

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE 3 M.P.L
MATIERE, MOLECULE, MATERIAUX EN PAYS DE LOIRE

Année 2012

Études de l'effet de TEL lors de la radiolyse de l'eau : rendements radiolytiques de l'hydrogène moléculaire

Comparaison du TEL « moyen » et du TEL « quasi constant »

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Chimie
Spécialité : Radiochimie

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Francis CRUMIERE

Le 16 Novembre 2012, devant le jury ci-dessous

Président M. Jacques BARBET, Directeur de recherche, CNRS

Rapporteurs M. Mehran MOSTAFAVI, Professeur, Université Paris-Sud XI
M. Gérard BALDACCHINO, Docteur, CEA Saclay

Examineurs M. Vincent COBUT, Maître de conférences, Université de Cergy-Pontoise
M. Philippe MOISY, Directeur de recherche, CEA Marcoule

Directeur de thèse : Massoud FATTAHI

Co-encadrant : Johan VANDENBORRE

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE 3 M.P.L
MATIERE, MOLECULE, MATERIAUX EN PAYS DE LOIRE

Année 2012

Études de l'effet de TEL lors de la radiolyse de l'eau : rendements radiolytiques de l'hydrogène moléculaire

Comparaison du TEL « moyen » et du TEL « quasi constant »

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Chimie
Spécialité : Radiochimie

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Francis CRUMIERE

Le 16 Novembre 2012, devant le jury ci-dessous

Président M. Jacques BARBET, Directeur de recherche, CNRS

Rapporteurs M. Mehran MOSTAFAVI, Professeur, Université Paris-Sud XI
M. Gérard BALDACCHINO, Docteur, CEA Saclay

Examineurs M. Vincent COBUT, Maître de conférences, Université de Cergy-Pontoise
M. Philippe MOISY, Directeur de recherche, CEA Marcoule

Directeur de thèse : Massoud FATTAHI

Co-encadrant : Johan VANDENBORRE

Remerciements

Il m'est difficile de commencer ces traditionnels remerciements. Trop de souvenirs et de rencontres s'entremêlent dans mon esprit mais je vais tâcher à travers ces quelques pages de n'oublier personne afin de retranscrire pour le mieux ces trois années de thèse passées à Nantes.

Je voudrais adresser mes remerciements à Jacques MARTINO, ex-directeur du laboratoire SUBATECH et actuellement à la tête de l'Institut National de Physique Nucléaire et de Physique des Particules (IN2P3) ainsi qu'à Christelle ROY, ex-directrice adjointe du laboratoire SUBATECH et également partie vers de nouveaux horizons, qui ont cru en ce projet de recherche et m'ont permis d'obtenir une bourse du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.

Je tiens à exprimer mon plus profond respect à Massoud FATTAHI, mon directeur de thèse, qui, suite à une première expérience professionnelle, m'a fait confiance et m'a proposé ce sujet de thèse. Tu as su grâce à nos nombreuses discussions me donner goût à la recherche et me faire réagir en ne pratiquant pas la « langue de bois » quand les choses ne tournaient pas rond. Cette reconnaissance vaut aussi pour toutes les opportunités que tu m'as données d'aller présenter mes travaux dans de nombreuses conférences internationales.

Merci également à Johan VANDENBORRE, mon encadrant, avec lequel j'ai partagé toutes les joies mais également toutes les galères de cette thèse. Je souligne également, ici, que j'étais « ton » premier thésard et que tu t'en es sorti remarquablement. Tu as toujours été à mes côtés lorsque j'avais besoin de ton aide pour les manipulations mais aussi lorsque, quelquefois, le doute m'envahissait. Enfin, un grand Merci pour le soutien apporté durant la longue période de rédaction.

Mes remerciements vont aussi aux membres de mon jury à commencer par le président de celui-ci, Jacques BARBET. Je remercie les deux rapporteurs de ce travail Mehran MOSTAFAVI et Gérard BALDACCHINO ainsi que les deux derniers examinateurs de ce travail, mais pas les moindre, Vincent COBUT et Philippe MOISY. Ce fut un honneur de présenter mes travaux en face de personnes aussi respectées dans notre communauté.

Comment oublier mes collègues du groupe de radiolyse. Sans vous rien n'aurait été possible....

Rachid et sa logique implacable (quoique ?), son esprit d'équipe, sa générosité, sa détermination, son envie d'apprendre toujours plus mais également nos fous rires du côté d'Orléans. Cédric qui est le premier d'entre nous à avoir sorti un papier grâce à l'utilisation du cyclotron ARRONAX. Ali, Maria et Aurélie, les autres post-docs, qui m'ont accompagné également pendant cette thèse.

Enfin, Guillaume, mon fidèle « lieutenant », terme loin d'être péjoratif à mes yeux. Tu as été de toutes les galères, tu m'as permis un gain de temps précieux en m'aidant dans la conception des cellules d'irradiations, dans les achats des différents matériels dont j'allais avoir besoin pour mes expériences, dans l'optimisation des protocoles d'irradiations et d'analyse. Finalement, nous nous sommes formés sur ces différents instruments simultanément en partageant nos points de vue. Cette thèse est un peu la tienne, je peux te l'assurer. Je garderai beaucoup de moments en ta compagnie, comme on peut en avoir avec ses amis, d'ailleurs tu en fais partie. Mais le plus marquant est ce fameux repas au restaurant joliment dénommé : « Le Bœuf a six pattes ». Je ne peux plus manger de crème brûlée sans penser à ce moment. J'aurais encore tant à dire mais il me faut faire court. Un énorme Merci....

Je remercie, désormais, tous les différents laboratoires qui m'ont permis de réaliser mes expériences d'irradiations et de mener mon sujet à son terme grâce aux équipements présents en leur sein.

Ainsi, les membres du Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay, dirigée par Mehran MOSTAFAVI qui a mis à notre disposition la source γ de ^{60}Co doivent être remerciés et plus particulièrement Michèle LOURSEAU, responsable des aspects de radioprotection, qui m'a permis d'être autonome pour utiliser la source d'irradiation.

J'adresse mes remerciements au personnel du cyclotron du CEMHTI d'Orléans, dirigé par Dominique MASSIOT, en particulier : à Thierry SAUVAGE, en charge du planning d'irradiation ; aux différents « pupitreurs » qui nous ont mis dans de très bonnes dispositions : Dominique BAUX, William HATE, Patrick HERAULT, Jean-Pascal RIVIERRE, Paul SIGOT ; à Rachelle OMNÉE pour son précieux support technique lors de nos différentes venues au laboratoire.

J'exprime aussi ma sincère reconnaissance à Vincent COBUT, de l'Université de Cergy-Pontoise grâce auquel j'ai pu me familiariser avec les bases sur lesquelles repose le principe d'une simulation Monte Carlo. Je suis réellement enthousiaste à l'idée de continuer de travailler avec toi sur nos travaux communs et j'espère qu'il y en aura beaucoup d'autres à venir.

Merci aux membres du laboratoire ARRONAX et notamment Jacques BARBET en charge de l'accélérateur, de nous avoir mis dans de bonnes dispositions lors de nos expériences. Je commence donc par Stéphane AUDUC, responsable du planning des irradiations ; le service SPR avec Laurent PERRIGAUD, Caroline ROUSTAN et Nicolas VARMENOT, responsables de la radioprotection ; Freddy POIRIER, responsable du bon déroulement des irradiations ainsi que les différents opérateurs : Christophe HUET, Erwan MACE, Francesco GOMEZ SERITO, Sébastien GIRAULT et Laurent LAMOURIC ; Ferid HADDAD et Charbel KOUMEIR pour les quelques discussions que nous avons eues sur les problématiques d'activation et d'énergie ; les chimistes pour leur bonne humeur et les bons moments passés en leur compagnie lors de nos brefs instants de répit : Johann LAIZE, Valérie BOSSE, Anne-Cécile BONRAISIN, Cyrille ALLIOT, Marcel MOKILI, Nadia AUDOUIN.

Je me tourne, maintenant, vers toutes les personnes avec qui j'ai travaillé au quotidien, de près ou de loin, lors des ces trois années de thèse au sein du laboratoire SUBATECH :

- le service mécanique qui a réalisé les prototypes de nos différentes cellules d'irradiations : Hervé CARDUNER, Jean-Michel BUHOUR, Meriadeg GUILLAMET, Sylvain FRESNEAU, Yann BORTOLI, Thierry MILETTO

- le service électronique : Didier ROY

- le service informatique qui a su faire face à tous les problèmes rencontrés sur mon ordinateur : Jean ANDRIANAVALY, Pierrick LECORRE, Jean-Michel BARBET, Jérôme PINOT et Khalil CHAWOSHI

Je garderai un très bon souvenir des collègues footeux, de ceux du basket et du badminton qui, de par leur présence dans le gymnase, m'ont permis de passer d'agréables moments et de parfaire ma condition physique.

Bien sûr je n'oublie pas mes collègues de radiochimie et de smart qui m'ont permis de m'épanouir et d'égayer, ou pas, mes journées pendant ces trois années. Ils sont nombreux et il ne serait pas raisonnable, ici, de leur dédier à chacun un paragraphe :

- les smarties : Micka, Muriel, Gaëlle, Gurvan, Patrick, Christine, Isabelle, Magali, Emmanuel, Anne, Simon, Aurélien, Angélique, Guy, Gérard, Élodie, Florian, Émilie, Maxime, Cécile

- la radioch' : Céline, Katy, Anne, Solange (merci de ton aide pour tous les soucis rencontrés avec Office), Andréa, Véro, Abdel, Catherine, Nico, Gilles, Ronald, Aurélien, Claire, Myriam, Tomo, Olivier, Julie, Ibtihel, Hicham, Paulo, Rachid (le petit), Brice, Naresh, Damien, Alicia, Andrey, Ali et Ali, Karine, Abdel (le postdoc), Yassine.

Cependant, il m'est impossible de ne pas réserver quelques lignes à certains dans ces remerciements :

- Gokhan, le petit nouveau, avec qui j'aime à discuter de tout et n'importe quoi.

- Ludivine qui est toujours de bonne humeur, qui a un talent certain pour animer ou préparer des sorties nocturnes et qui a gagné notre pari puisqu'elle aura réussi à soutenir avant moi. Qu'en sera-t-il de la rédaction finale?

- Delphine et son Loir-et-Cher, partie maintenant à Mole, en Belgique. Combien de fois n'ai-je pas entendu : « De toute façon ça marche pas mes manip's!! ». Et pourtant, tu mènes très bien ta barque ma « cocotte ». Toujours partante pour sortir ou passer un moment en ville, c'est ça une copine !

- Jim qui est maintenant rentré au bercail mais qui me tient une place au chaud chez lui à tout moment. Grâce à toi mes journées au laboratoire étaient toujours enjouées. Pas vrai Bonhomme!! J'ai apprécié toutes les soirées que nous avons passées avec Mariana et Émilie mais également toutes les autres avec Kasia, Alexis et consort. Le vide laissé à ton départ a été difficile à combler.

- Shaïbia, ma meilleure collègue de bureau qui a du faire avec Guillaume et moi pendant tout ce temps et j'imagine comme cela a pu être dur à certains moments quand nous partions en délire total. Tu es certainement la seule personne au laboratoire à qui je pouvais tout avouer sans hésitation. J'imagine également une certaine réciprocité, enfin, je me comprends ! Je garderai en mémoire ton abnégation, ton professionnalisme, ta gentillesse, ton léger côté rancunier (et oui, un peu quand même) et toutes nos discussions sur la vie du laboratoire (Grosses baskets, Zinzin de l'espace & Cie).

Je ne veux surtout pas oublier mes amis de Nantes ou d'ailleurs que j'essaie de fréquenter le plus possible et qui se reconnaîtront forcément. Je vous dis « À nos meilleurs moments et qu'il y en ait beaucoup d'autres ! »

Je suis également heureux de profiter de cet espace pour dire merci à ma famille : ma sœur et mes parents qui ont toujours cru en mes capacités et qui m'ont soutenu à chaque fois qu'il le fallait. Quelle chance j'ai eue de tomber dans votre nid.

Merci également à mes beaux-parents, mes belles-sœurs et beaux-frères ainsi que mes neveux et nièces avec qui j'aime à partager de bons moments.

Et enfin, je dédie ce travail à Émilie, mon guide de tous les jours depuis tant d'années, pour ce qu'elle m'apporte et supporte à longueur de temps. Comment pourrais-je oublier notre petite fille Elsa qui est arrivée pendant ces trois ans de thèse et qui m'a transformé en papa. Il s'agit de loin de notre plus belle réussite...

Table des Matières

Introduction Générale

7

Chapitre I - Radiolyse de l'eau et production d'hydrogène moléculaire H₂ 13

| | |
|---|-----------|
| A. Radiolyse de l'eau | 13 |
| 1. Interactions Rayonnement-Matière | 13 |
| 2. Schéma réactionnel de la radiolyse de l'eau | 14 |
| 2.1. Etape physique | 15 |
| 2.2. Etape physico-chimique | 16 |
| 2.3. Etape de chimie hétérogène | 18 |
| 2.4. Etape de chimie homogène | 19 |
| 3. Rendements radiolytiques | 20 |
| 3.1. Définitions et généralités | 20 |
| 3.2. Transfert d'Energie Linéique (TEL) | 21 |
| 3.2.1. Formule de Bethe | 21 |
| 3.2.2. Pic de Bragg | 22 |
| 3.2.3. Caractérisation du dépôt d'énergie | 23 |
| 3.2.4. Effet du TEL | 24 |
| 3.3. Rendements radiolytiques Vs. pH | 26 |
| 3.4. Rendements radiolytiques Vs. débit de dose | 27 |
| 3.5. Rendements radiolytiques Vs. capteurs chimiques | 28 |
| 3.6. Bilan | 28 |
| B. Production d'hydrogène moléculaire lors de la radiolyse de l'eau | 29 |
| 1. Généralités sur l'hydrogène moléculaire H ₂ | 29 |
| 2. Production d'hydrogène moléculaire H ₂ lors de la radiolyse de solutions aqueuses | 30 |
| Bibliographie | 37 |

| | |
|--|-----------|
| A. Sources d’irradiations | 48 |
| 1. Source de ^{60}Co (LCP) | 48 |
| 2. Cyclotrons | 49 |
| 2.1. Principe d’un cyclotron | 49 |
| 2.2. Cyclotron CEMHTI | 50 |
| 2.2.1. Caractéristiques de fonctionnement | 50 |
| 2.2.2. Dispositif expérimental | 51 |
| 2.2.3. Contrôle des énergies du faisceau de particules | 52 |
| 2.3. Cyclotron ARRONAX | 54 |
| 2.3.1. Caractéristiques de fonctionnement | 55 |
| 2.3.2. Dispositif expérimental | 56 |
| 2.3.3. Contrôle des énergies du faisceau de particules | 57 |
| 2.3.3.1. TEL « moyen » | 58 |
| 2.3.3.2. TEL « quasi constant » | 59 |
| B. Cellules d’irradiations | 61 |
| 1. Cellules d’irradiations γ | 61 |
| 2. Cellules d’irradiations protons et hélions | 62 |
| 3. Cellules pour irradiations à TEL « quasi constant » | 63 |
| C. Systèmes chimiques irradiés | 64 |
| 1. Dosimètre de Fricke et de « super » Fricke | 64 |
| 1.1. Solution | 64 |
| 1.2. Principe du dosimètre de Fricke | 65 |
| 2. Systèmes chimiques | 68 |
| 2.1. Eau ultrapure | 68 |
| 2.2. Solutions aqueuses | 68 |
| 2.2.1. Solution de Bromure de sodium (NaBr) | 69 |
| 2.2.2. Dosimètre au cérium (Ce) | 69 |
| 2.2.3. Solution de Nitrite de sodium (NaNO_2) | 70 |
| D. Techniques Analytiques | 70 |
| 1. Spectrophotométrie d’absorption UV-visible | 70 |
| 1.1. Principe | 70 |
| 1.2. Loi de Beer-Lambert | 71 |
| 1.3. Appareillages | 71 |

| | |
|---|-----------|
| 2. Chromatographie en phase gazeuse | 72 |
| 2.1. Principe | 72 |
| 2.2. Appareillage | 73 |
| 3. Incertitudes sur les mesures de rendements radiolytiques | 73 |
| 3.1. TEL « moyen » | 74 |
| 3.2. TEL « quasi constant » | 74 |
| Bibliographie | 75 |

Chapitre III - Evolution du rendement radiolytique de l'hydrogène moléculaire H₂ en fonction du TEL dit « moyen » lors de la radiolyse de l'eau

| | |
|--|-----------|
| A. Dosimétrie de Fricke | 82 |
| 1. Systèmes dosimétriques de Fricke | 82 |
| 1.1. Dosimétrie de Fricke | 82 |
| 1.1.1. Irradiations γ | 82 |
| 1.1.2. Irradiations au cyclotron CEMHTI | 83 |
| 1.2. Dosimétrie de Fricke <i>in situ</i> au cyclotron ARRONAX | 85 |
| B. Etalonnage du chromatographe en phase gazeuse | 87 |
| 1. Principe | 87 |
| 2. Mesure dans nos conditions expérimentales : Exemple de la cellule d'irradiations γ | 87 |
| C. Rendement primaire g(H₂) : choix d'un système chimique | 89 |
| D. Irradiations γ et particules chargées (protons et hélions): Résultats et discussions | 91 |
| 1. Comparaison de g(H ₂) et G(H ₂) sous irradiation γ | 91 |
| 2. Evolution de G(H ₂) en fonction du TEL « moyen » | 93 |
| 2.1. Irradiations au cyclotron CEMHTI | 93 |
| 2.2. Irradiations au cyclotron ARRONAX | 95 |
| 2.2.1. Faisceaux d'hélions | 95 |
| 2.2.2. Faisceau de protons | 96 |
| 2.3. Bilan | 97 |
| 3. Evolution de g(H ₂) en fonction du TEL « moyen » | 99 |
| 3.1. Irradiations au cyclotron CEMHTI | 99 |

| | |
|--|------------|
| 3.2. Irradiations au cyclotron ARRONAX | 101 |
| 3.2.1. Faisceaux d'hélions | 101 |
| 3.2.2. Faisceaux de protons | 102 |
| 3.3. Bilan | 103 |
| 4. Limites du piégeage des radicaux $\cdot\text{OH}$ | 105 |
| 5. Conclusion | 107 |
| Bibliographie | 109 |

Chapitre IV – Etudes des rendements radiolytiques primaires $g(\text{H}_2)$ et apparents $G(\text{H}_2)$ à TEL « quasi constant » : Mesures expérimentales et Simulations Monte Carlo

| | |
|---|------------|
| A. Dosimétrie physique | 116 |
| 1. Validation des mesures de courant | 116 |
| 2. Calculs des rendements $G(\text{Fe}^{3+})$ du dosimètre de Fricke à des valeurs de TEL « quasi constant » | 119 |
| B. Irradiations au cyclotron ARRONAX : Résultats et Discussions | 122 |
| 1. Evolution de $G(\text{H}_2)$ en fonction des valeurs de TEL «quasi constant » | 123 |
| 2. Evolution de $g(\text{H}_2)$ en fonction des valeurs de TEL « quasi constant » | 125 |
| 3. Comparaison entre les évolutions des rendements apparents $G(\text{H}_2)$ et primaires $g(\text{H}_2)$ en fonction du TEL « quasi constant » | 127 |
| 4. Comparaison des rendements $g(\text{H}_2)$ et $G(\text{H}_2)$ mesurés suite à des irradiations à TEL « moyen » et à TEL « quasi constant » | 130 |
| C. Apport de la simulation Monte Carlo à la radiolyse de l'eau | 131 |
| 1. Principe de la simulation | 131 |
| 1.1. L'étape physique | 131 |
| 1.2. L'étape physico-chimique | 133 |
| 1.3. L'étape de chimie hétérogène | 134 |
| 2. Résultats des simulations Monte Carlo | 135 |
| 2.1. Exemple des évolutions des rendements radiolytiques d'intérêt en fonction du temps | 135 |
| 2.1.1. Cas des espèces impliquées dans la formation de H_2 | 135 |
| 2.1.2. Cas de l'espèce impliquée dans la consommation de H_2 | 140 |
| 2.1.3. Cas de l'hydrogène moléculaire | 142 |
| 2.1.4. Evolution des espèces bromées | 145 |

| | |
|---|------------|
| D. Résultats expérimentaux Vs. Simulations Monte Carlo | 147 |
| Bibliographie | 153 |
| <u>Conclusion Générale</u> | 157 |

Introduction Générale

La chimie sous rayonnement est une discipline qui a émergé au début du XX^{ème} siècle. Elle consiste à étudier les transformations chimiques provoquées dans la matière suite à l'absorption d'une partie ou de la totalité de l'énergie d'un rayonnement ionisant. Un phénomène particulier, lié à l'action des rayonnements ionisants, se nomme la radiolyse et se traduit par la rupture de liaisons chimiques dans l'échantillon irradié. C'est en 1902 que Giesel réalise la première expérience de radiolyse de l'eau suite à l'observation d'un dégagement d'oxygène et de dihydrogène dans une solution aqueuse de bromure de radium.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'un travail de recherche fondamentale. Cependant, la radiolyse de l'eau est impliquée dans de nombreux domaines comme la radiothérapie, la radiobiologie, la radio-stérilisation, la radio-immunothérapie et bien évidemment dans différentes étapes du cycle du combustible nucléaire (réacteurs nucléaires, retraitement des déchets nucléaires, stockage des déchets radioactifs). Ainsi, la formation des différentes espèces lors de la radiolyse de l'eau se révèle importante en particulier, celle du dihydrogène qui engendre différents problèmes de sûreté. L'un d'eux est dû au caractère explosif de ce gaz à partir d'une certaine teneur dans l'atmosphère. Un autre danger est lié à d'éventuelles surpressions qui pourraient endommager les différentes installations liées au cycle du combustible nucléaire (notamment les alvéoles du stockage en couches géologiques profondes) suite à son accumulation. Ainsi, bon nombre d'études sur la radiolyse de l'eau sont répertoriées dans la littérature que ce soit en médecine nucléaire, en agroalimentaire ou en physique nucléaire. Cependant, la majeure partie de ces recherches est effectuée à l'aide de particules dont le Transfert d'Energie Linéique (TEL) est faible et il s'avère que les acquis de la radiolyse de l'eau par des particules à haut TEL restent encore à compléter.

Les espèces radiolytiques formées suite aux effets des rayonnements ionisants sur les liaisons chimiques des molécules d'eau peuvent être soit de nature radicalaire (e^-_{hyd} , HO^\bullet , H^\bullet et HO_2^\bullet), de nature ionique (H_3O^+ , OH^-) ou de nature moléculaire (H_2O_2 et H_2). Ces espèces sont quantifiées par leur rendement radiolytique qui est défini comme le rapport du nombre d'espèces formées sur la quantité d'énergie déposée par la particule ionisante. Ces rendements radiolytiques évoluent en fonction de plusieurs paramètres dont le temps, le type de la

particule ionisante, le Transfert d'Énergie Linéique, le débit de dose (surtout lorsque celui-ci est très élevé), la température, le pH et la concentration des solutés.

Le TEL, paramètre caractéristique d'un rayonnement ionisant, est défini comme la quantité d'énergie déposée dans le milieu par la particule incidente par unité de longueur. Les traces d'ionisation liées au type de rayonnement ionisant vont changer de structure et donner des rendements de produits de radiolyse différents selon le type de rayonnement (rayonnement γ , faisceau d'électrons, protons, hélions, ions lourds) utilisé lors de l'irradiation. Cependant, la trajectoire des ions dans la matière est très courte lorsque l'on utilise des faisceaux de particules de faible énergie, c'est-à-dire pour des valeurs de TEL élevées. Il en découle que le dépôt d'énergie le long du parcours de la particule n'est pas homogène, donc que le TEL n'est pas constant tout le long de la trajectoire dans l'échantillon irradié. Ainsi, dans le cas de particules chargées telles que les hélions dont la valeur de TEL est élevée, les rendements radiolytiques présentés en fonction du TEL sont sujets à discussion puisqu'il s'agit en fait d'une moyenne de rendements en espèces créées tout le long de la trajectoire de la particule.

Une des solutions pour remédier à ce problème est l'utilisation du nouveau cyclotron ARRONAX dont une partie du temps de faisceaux est dédiée à des études fondamentales de radiolyse. Cet accélérateur de particules délivre des faisceaux de particules chargées (hélions et protons) de haute énergie (68,4 MeV) qui, associés au développement d'une cellule d'irradiation dont le trajet interne est de 300 μm , permettent de travailler dans des conditions où le TEL peut être considéré comme quasi constant. L'intérêt de travailler dans de telles dispositions est triple. En effet, il devient possible, alors, de comparer les rendements obtenus dans ces conditions à ceux mesurés lors d'irradiations avec des particules de faibles TEL (particules γ dont le dépôt d'énergie est homogène). De plus, ces travaux permettent de préciser l'impact du dépôt du pic de Bragg dans les échantillons en comparant les rendements radiolytiques obtenus respectivement dans des conditions où le dépôt d'énergie est homogène ou hétérogène. Enfin, ce travail permet de confronter les résultats expérimentaux avec des modèles utilisés dans un programme employant un code de simulation Monte Carlo pour lequel le TEL est considéré comme constant puisque la longueur de la trace simulée ne permet pas de faire évoluer de façon significative ce paramètre.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, la présentation générale du phénomène de radiolyse, des facteurs influençant les valeurs des rendements radiolytiques primaires ainsi

qu'un travail bibliographique sur la production de dihydrogène suite au passage de rayonnements ionisants dans l'eau seront abordés.

Dans le deuxième chapitre, les différents systèmes expérimentaux (sources d'irradiation, cellules d'irradiation, techniques analytiques) utilisés pour la réalisation de ce travail seront présentés et détaillés.

Dans le troisième chapitre, nous validerons notre protocole expérimental en reproduisant des résultats de la littérature. Puis, nous montrerons les évolutions respectives du rendement en dihydrogène en faisant varier différents paramètres comme le TEL des particules incidentes, la présence ou non d'un agent protecteur vis-à-vis de la production d'hydrogène au sein de l'échantillon irradié et la présence d'air ou d'une atmosphère saturée en argon. Dans ce chapitre, nous qualifierons le TEL comme étant « moyen » puisque le dépôt d'énergie est hétérogène et donc moyenné sur la longueur de la trace de la particule (pic de Bragg compris).

Dans le quatrième chapitre seront reportées les études réalisées en utilisant une cellule de faible épaisseur et permettant le travail à TEL dit « quasi constant ». Le rendement du dihydrogène lors de la radiolyse de l'eau sera étudié pour différentes valeurs de TEL, différentes particules ionisantes (rayonnements γ , protons et hélions) et selon la présence ou non du capteur chimique permettant de déterminer le rendement radiolytique primaire de l'hydrogène. Cette étude de la production du dihydrogène dans des conditions où le TEL est considéré comme « quasi constant » est novatrice puisqu'aucune étude de ce genre n'existe dans la littérature. Ce chapitre permettra également de présenter brièvement le programme de simulation Monte Carlo utilisé ainsi que de détailler les résultats obtenus grâce à ce code de calcul. Enfin, les résultats expérimentaux seront confrontés à ceux obtenus par les simulations Monte-Carlo. Il sera ainsi possible de valoriser l'apport de chaque technique afin d'améliorer la compréhension des mécanismes de radiolyse de l'eau dans la production du dihydrogène.

Chapitre I - Radiolyse de l'eau et production d'hydrogène moléculaire H₂

| | |
|---|-----------|
| A. Radiolyse de l'eau | 13 |
| 1. Interactions Rayonnement-Matière | 13 |
| 2. Schéma réactionnel de la radiolyse de l'eau | 14 |
| 2.1. Etape physique | 15 |
| 2.2. Etape physico-chimique | 16 |
| 2.3. Etape de chimie hétérogène | 18 |
| 2.4. Etape de chimie homogène | 19 |
| 3. Rendements radiolytiques | 20 |
| 3.1. Définitions et généralités | 20 |
| 3.2. Transfert d'Energie Linéique (TEL) | 21 |
| 3.2.1. Formule de Bethe | 21 |
| 3.2.2. Pic de Bragg | 22 |
| 3.2.3. Caractérisation du dépôt d'énergie | 23 |
| 3.2.4. Effet du TEL | 24 |
| 3.3. Rendements radiolytiques Vs. pH | 26 |
| 3.4. Rendements radiolytiques Vs. débit de dose | 27 |
| 3.5. Rendements radiolytiques Vs. capteurs chimiques | 28 |
| 3.6. Bilan | 28 |
| B. Production d'hydrogène moléculaire lors de la radiolyse de l'eau | 29 |
| 1. Généralités sur l'hydrogène moléculaire H ₂ | 29 |
| 2. Production d'hydrogène moléculaire H ₂ lors de la radiolyse de solutions aqueuses | 30 |
| Bibliographie | 37 |

Chapitre I - Radiolyse de l'eau et production d'hydrogène moléculaire H₂

Dans ce chapitre, les différentes interactions du rayonnement avec la matière, les principales étapes du mécanisme de la radiolyse de l'eau ainsi que les différents paramètres influençant les conditions physico-chimiques lors de cette radiolyse seront exposés. Puis, nous nous focaliserons sur la production d'hydrogène moléculaire (H₂) lors de la radiolyse de l'eau et notamment sur l'évolution du rendement radiolytique de ce dernier en fonction des conditions d'irradiation.

A. Radiolyse de l'eau

1. Interactions Rayonnement-Matière

La radiolyse est définie comme l'ensemble des transformations chimiques dans la matière suite à l'absorption de l'énergie d'un rayonnement ionisant. Ce phénomène résulte de l'interaction coulombienne entre le champ électrostatique de la matière irradiée et celui des particules chargées qui constituent le rayonnement ionisant. Cela a pour effet, le ralentissement des particules incidentes ainsi qu'un effet radiolytique qui se traduit par des ionisations et/ou des excitations de la matière.

Cependant, il faut distinguer les différents types de particules ionisantes puisqu'elles n'interagissent pas de la même manière avec la matière.

Les rayons γ qui sont issus de la désintégration nucléaire d'éléments instables ont une gamme d'énergie allant de quelques keV à 2 ou 3 MeV. Le dépôt d'énergie de ces rayonnements se traduit par trois phénomènes majeurs qui sont l'effet photoélectrique, l'effet Compton et la création de paires. L'interaction de rayons X avec la matière repose sur le même principe que celui évoqué ci-dessus mais la gamme d'énergie (de 0 à 100 keV) des particules est bien plus limitée puisqu'elle provient du réarrangement du cortège électronique des atomes.

Les particules comme les protons, les hélions et les ions lourds sont particulièrement ionisantes de par leur très haute vitesse qui leur confère des énergies cinétiques très élevées. Généralement, ces particules sont amenées à des hautes célérités grâce à des accélérateurs de particules tels que des cyclotrons ou des synchrotrons. Les interactions de ces particules chargées avec la matière vont se traduire par un transfert d'énergie des particules vers le milieu irradié. Ce phénomène de transfert va principalement engendrer des ionisations ou des excitations des molécules le long de l'axe de la trajectoire des particules incidentes. Ce dépôt d'énergie se fait selon deux différents modes :

- Les collisions inélastiques avec des électrons du milieu :

Les particules chargées perdent une partie de leur énergie par interaction coulombienne avec les électrons des noyaux du milieu traversé, ce qui conduit à des ionisations et des excitations électroniques des molécules.

- Le rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung :

Lorsque des particules chargées possédant une énergie cinétique élevée passent près du noyau d'un atome, un rayonnement électromagnétique est émis, c'est le rayonnement de freinage. Les particules incidentes sont donc ralenties et perdent de l'énergie. Néanmoins, ce phénomène est assez rare pour des particules lourdes puisqu'il n'intervient que pour des énergies très élevées (environ 1000 MeV) alors qu'il est bien plus marqué pour des électrons dont l'énergie s'élève à quelques MeV.

2. Schéma réactionnel de la radiolyse de l'eau

L'eau est un système intéressant à étudier du fait de son abondance et des ses multiples applications. Dans le domaine de l'énergie, l'eau est présente dans les différentes étapes du cycle du combustible nucléaire (réacteurs, retraitement, stockage). Dans le domaine biomédical, le corps humain étant majoritairement composé d'eau, les effets de traitements tels que la radiothérapie (effets directs) et la radio-immunothérapie (effets indirects) sur l'eau doivent être connus afin de contrôler les possibles dommages causés aux patients traités.

A travers ces différentes applications, les molécules d'eau sont donc soumises à divers types de rayonnements γ , protons, hélions, ions lourds.... Il devient donc primordial de comprendre d'un point de vue fondamental les différents mécanismes impliqués lors de la radiolyse de l'eau.

Ce phénomène qui est présenté dans la Figure I.1, se décompose en quatre étapes : l'étape physique, l'étape physicochimique, l'étape de chimie hétérogène et l'étape de chimie homogène.

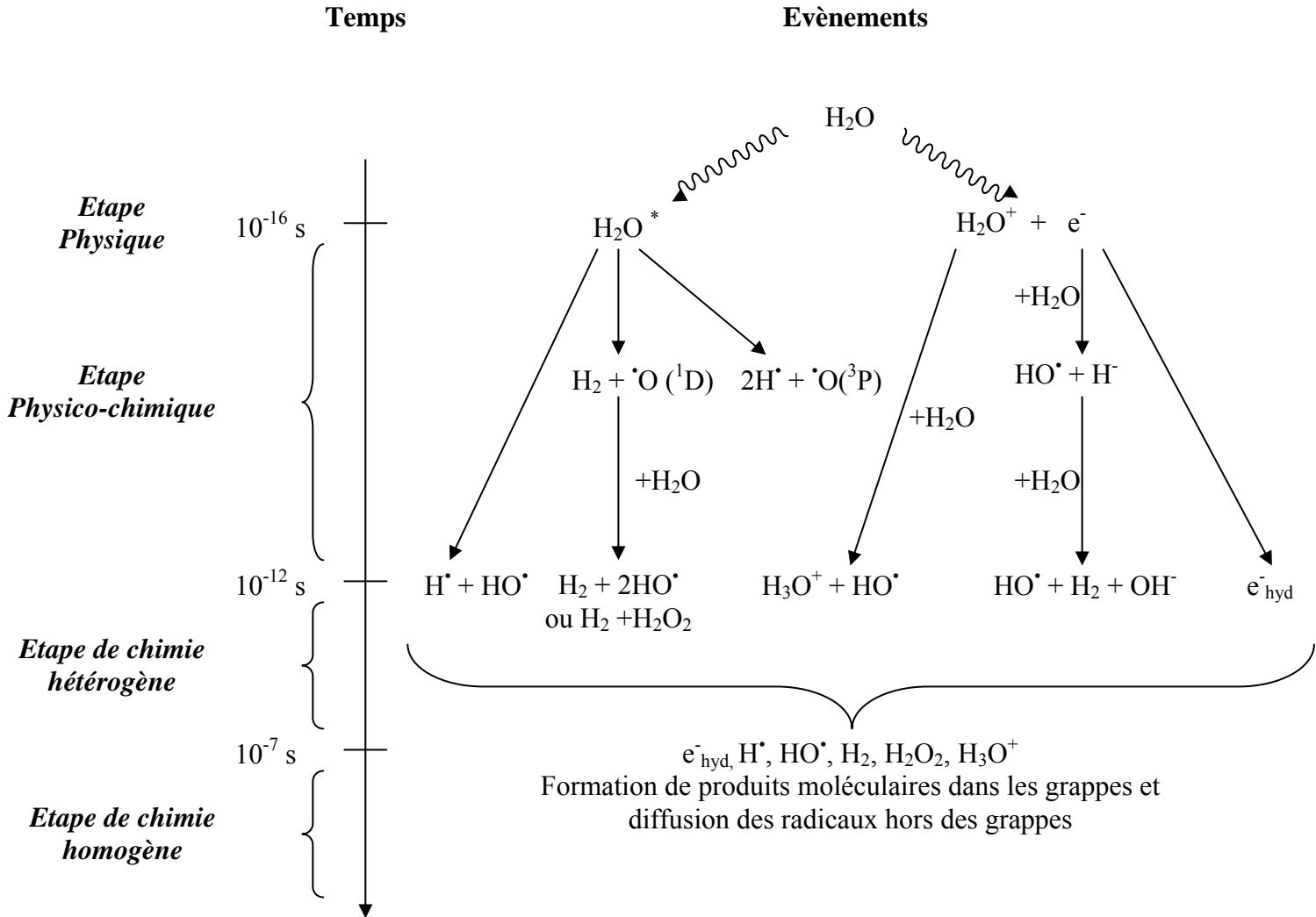


Figure I.1 - Schéma réactionnel de la radiolyse de l'eau [1]

2.1. Etape physique

L'action des rayonnements ionisants suppose le passage de particules chargées dans la matière concernée. L'interaction coulombienne entre le champ électrostatique de ces particules et celui des électrons de la matière produit le ralentissement des particules incidentes et l'effet radiolytique primaire. Si l'énergie échangée pendant cette interaction est grande alors l'électron est arraché à la molécule d'eau, il y a ionisation. Au contraire, si

l'énergie échangée est faible alors l'électron reste lié à la molécule d'eau mais est transféré à un niveau plus élevé, il y a donc excitation. On a donc initialement :

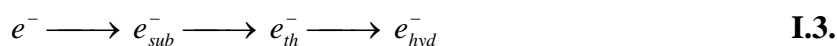


Il convient de noter ici, que l'électron éjecté au cours de l'ionisation d'une molécule d'eau possède parfois une énergie suffisamment élevée pour ioniser ou exciter des molécules d'eau voisines. Cet électron va donc être à l'origine de ce qui est couramment appelé le rayon δ que l'on retrouve dans la structure des traces d'ionisations notamment lorsque le dépôt d'énergie par unité de longueur de la trace est élevé.

2.2. Etape physico-chimique

Cette étape a lieu pendant une durée de l'ordre de la picoseconde. A ce stade, seul l'électron secondaire (ou éjecté) pourvu d'une certaine énergie cinétique est en mouvement. Cependant, les produits radiolytiques H₂O⁺, e⁻ et H₂O* vont se transformer pour devenir des espèces plus stables.

Les électrons éjectés (e⁻) vont céder leur énergie cinétique en ionisant ou excitant d'autres molécules d'eau. Ils sont désormais définis comme des électrons subexcités (e⁻_{s,e}) puisque leur énergie est devenue inférieure au potentiel d'excitation de l'eau. Ces espèces vont ensuite se thermaliser (e⁻_{th}) suite à de nombreux chocs élastiques et atteindre une énergie cinétique de 0,025eV. Ce processus est suivi par l'hydratation des électrons (e⁻_{hyd}) qui ont comme particularité d'orienter les molécules d'eau autour d'eux-mêmes.



Cette suite de réactions est très rapide puisqu'elle dure quelques picosecondes ^[2]. Durant cette période, les électrons éjectés parcourent environ 10 nm depuis l'endroit où ils ont été formés ^[3], ce qui correspond au rayon moyen d'une grappe lors des étapes préliminaires de leur développement.

Certains électrons ne vont pas réagir de façon identique à celle exposée ci-dessus. En effet, ils vont être capturés par une molécule d'eau pour former l'espèce anionique H₂O⁻. Cet anion est

très instable et va se dissocier pour donner H⁻ et [•]OH. L'ion hydrure H⁻ va, par la suite, réagir avec une nouvelle molécule d'eau pour former le dihydrogène H₂ et l'anion hydroxyle HO⁻.

La production de l'hydrogène moléculaire H₂ n'est dans ce cas pas contrôlée par la présence de capteurs ^[4, 5] puisqu'elle est indépendante de celle obtenue par recombinaison géminée de l'électron hydraté.



L'ion H₂O⁺ va réagir avec les molécules d'eau situées à son voisinage puisqu'aucune espèce (hors électrons) n'est en mouvement.



Le processus d'ionisation étant majoritaire par rapport à celui d'excitation des molécules d'eau, c'est cette voie de réaction qui implique la plus importante contribution en radicaux hydroxyles.

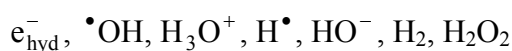
Les molécules d'eau excitées vont se stabiliser via une dissociation homolytique et donner des radicaux [•]H et OH[•]. Elles sont également susceptibles de conduire à la formation du dihydrogène H₂ et d'oxygène singulet O[•](¹D). Celui-ci est instable et va réagir avec l'eau pour former une molécule de peroxyde d'hydrogène H₂O₂ ou deux radicaux hydroxyles OH[•].



La formation d'atomes d'oxygène à l'état triplet O(³P) a été observée mais en très faible quantité si bien que la voie de désexcitation est souvent négligée .



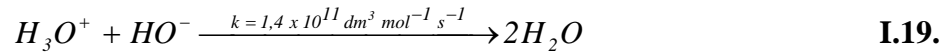
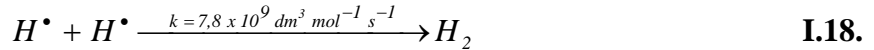
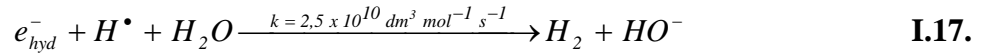
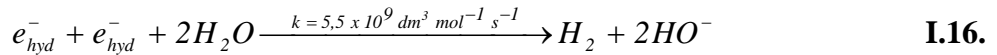
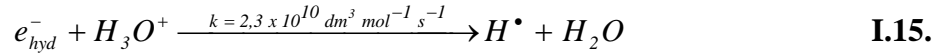
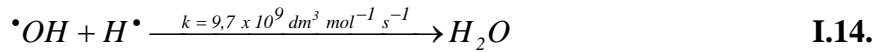
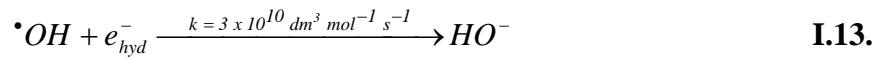
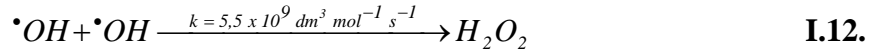
Les espèces radiolytiques présentes dans l'eau à la fin de l'étape physico-chimique sont donc :



2.3. Etape de chimie hétérogène

Pendant cette étape, qui se produit de la picoseconde jusqu'à la centaine de nanosecondes, deux phénomènes simultanés vont entraîner la diminution des concentrations des espèces radiolytiques contenues dans les grappes :

- Des réactions de recombinaison au sein des hétérogénéités qui sont favorisées grâce aux fortes concentrations locales en radicaux libres et aux constantes de vitesse des réactions élevées [6]:



- La diffusion, elle, tend à homogénéiser les concentrations des espèces radiolytiques de l'eau. Les valeurs des constantes de diffusion de ces espèces sont indiquées dans le Tableau I.1 :

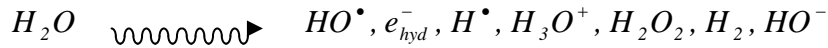
Tableau I.1 - Coefficients de diffusion des espèces intervenant dans la radiolyse de l'eau à 25°C [7]

| Espèces | e_{hyd}^- | H^+ | H^\bullet | $\cdot OH$ | H_2O_2 | H_2 | HO^\cdot | O_2 | $O_2^{\cdot -}$ | HO_2 | $HO_2^{\cdot -}$ |
|---|-------------|-------|-------------|------------|----------|-------|------------|-------|-----------------|--------|------------------|
| D (10⁻⁹ m² s⁻¹) | 4,9 | 9,5 | 7,0 | 2,2 | 2,3 | 4,8 | 5,3 | 2,4 | 1,8 | 2,3 | 1,4 |

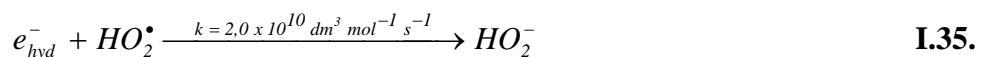
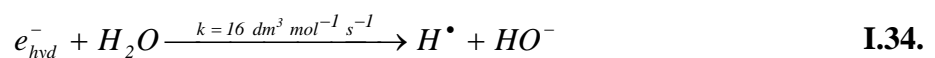
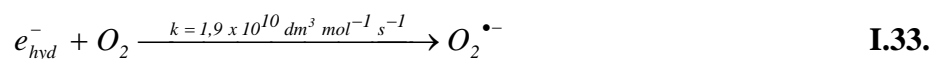
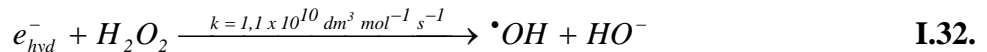
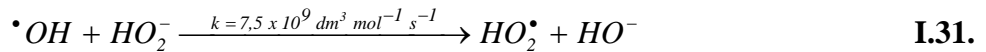
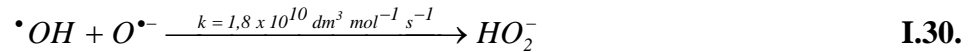
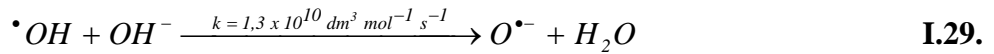
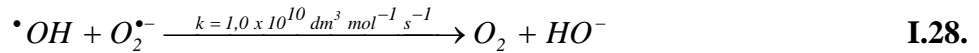
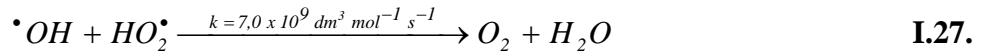
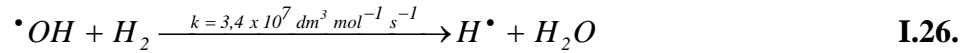
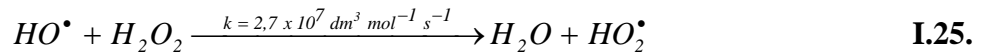
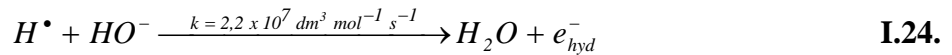
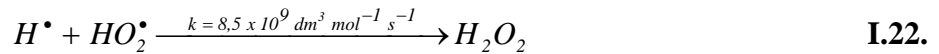
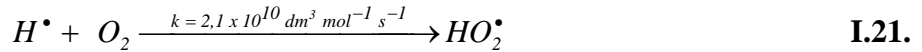
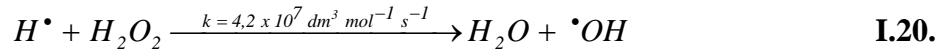
A cet instant, la compétition entre les réactions de recombinaison et la diffusion des espèces radiolytiques permet de déterminer les valeurs des rendements primaires des produits moléculaires et des radicaux libres.

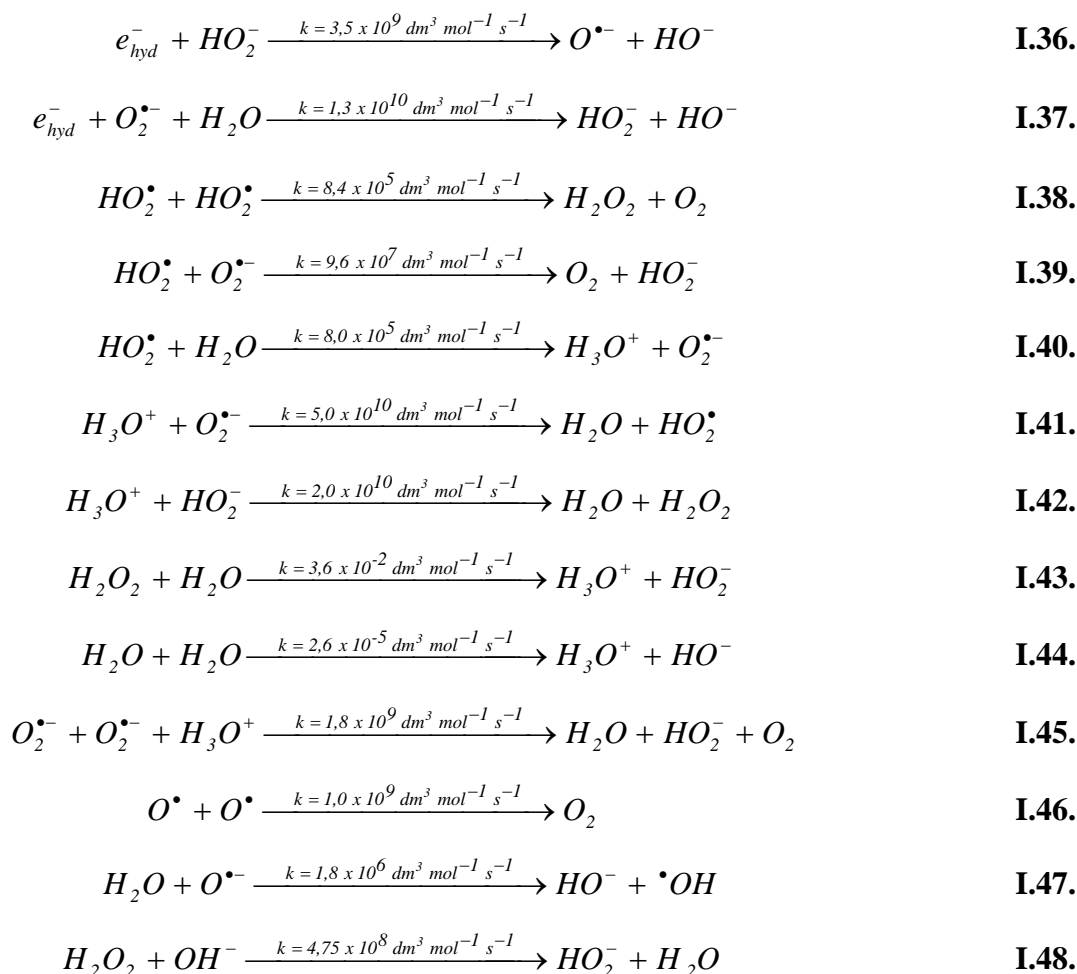
2.4. Etape de chimie homogène

Entre 10⁻⁷ s et 10⁻⁶ s après le passage du rayonnement, les espèces qui peuvent s'échapper des grappes sont appelées "produits primaires" de la radiolyse de l'eau. Ces produits radicalaires et moléculaires sont distribués de façon homogène dans l'ensemble du volume de la solution. Le schéma réactionnel simplifié de la radiolyse de l'eau est résumé par :



Lors de cette étape, les produits de la radiolyse peuvent réagir entre eux ou avec les molécules de solutés présents en solution. Pour l'eau pure, de nombreuses réactions ont été déterminées entre les différents produits primaires.





La plupart de ces réactions ont une cinétique très rapide. De plus, elles sont contrôlées par la diffusion des espèces ce qui explique la disparition des radicaux libres lorsque cesse l'irradiation.

3. Rendements radiolytiques

3.1. Définitions et généralités

Le rendement radiolytique $G_t(X)$ est défini comme le nombre d'espèces formées ou disparues par unité d'énergie déposée. Il est ainsi exprimé en $\mu\text{mol J}^{-1}$ qui est l'unité du système international mais aussi en molécules pour une énergie déposée de 100 eV. La conversion entre ces deux unités est : $1 \text{ molécule } (100 \text{ eV})^{-1} = 0,1036 \mu\text{mol J}^{-1}$.

Le rendement radiolytique est déterminé au temps t suite au passage du rayonnement ionisant par la relation :

$$G_t(X) = \frac{[X]_t}{\rho \times D} \quad \text{E.I.1.}$$

Où $[X]_t$ est la concentration de l'espèce X au temps t (en M dm⁻³), ρ est la masse volumique de la solution irradiée (en kg dm⁻³) et D la dose absorbée par le milieu (en J kg⁻¹).

Dans ce travail, deux différents types de rendements radiolytiques seront abordés :

- Les **rendements radiolytiques primaires**, notés **g(X)**, qui correspondent aux rendements radicalaires et moléculaires des espèces radiolytiques ayant échappés aux recombinaisons. Ces produits de radiolyse sont distribués de façon homogène dans le volume de la solution et n'ont pas commencé à réagir avec les solutés potentiellement présents. Ainsi, ces rendements radiolytiques primaires sont dépendants de l'action du rayonnement mais indépendants de la chimie faisant suite à l'irradiation par la présence des radicaux libres formés.
- Les **rendements radiolytiques globaux** ou **apparents**, notés **G(X)**, qui correspondent aux rendements radiolytiques mesurés à un temps long (plusieurs minutes) après le passage du rayonnement. Dans ce cas, la chimie initiée par la présence des radicaux formés lors de la radiolyse tient une place aussi importante que l'action directe du rayonnement ionisant sur les valeurs des rendements mesurées.

3.2. Transfert d'Énergie Linéique (TEL)

3.2.1. Formule de Bethe

Le Transfert d'Énergie Linéique ou TEL est défini comme la quantité d'énergie déposée par une particule chargée dans le milieu pour une unité de longueur de son trajet. Cette grandeur est exprimée en keV μm^{-1} et est défini par :

$$TEL = -\frac{dE}{dx} \quad \text{E.I.2.}$$

Les irradiations avec des particules incidentes sont caractérisées par différents paramètres physiques dont les plus notables sont l'énergie cinétique E , la célérité β et la charge effective Z_{eff} de la particule incidente^[8]. Ces paramètres sont reliés par les relations suivantes :

$$\beta = \sqrt{1 - \left(\frac{Mc^2}{Mc^2 + E}\right)^2} \quad \text{E.I.3.}$$

$$Z_{eff} = Z \left[1 - \exp\left(125 \beta Z^{(-2/3)}\right) \right] \quad \text{E.I.4.}$$

Où M et Z sont respectivement la masse et le numéro atomique de l'ion incident, et c est la vitesse de la lumière dans le vide.

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

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{ion} = \frac{4\pi e^4}{mc^2} (N_{cible} Z_{cible}) \left(\frac{Z_{eff}^2}{\beta^2}\right) \ln \frac{2mc^2 \beta^2}{I} \quad \text{E.I.5.}$$

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

3.2.2. Pic de Bragg

De l'équation E.I.5., on observe que le pouvoir d'arrêt est inversement proportionnel à β^2 pour une vitesse β suffisamment élevée. Ainsi, lorsque l'énergie d'une particule incidente est importante, la valeur du TEL est faible. Puis, au contact de la matière, son énergie va décroître et son pouvoir d'arrêt va augmenter. Ce phénomène est décrit dans la Figure I.2.

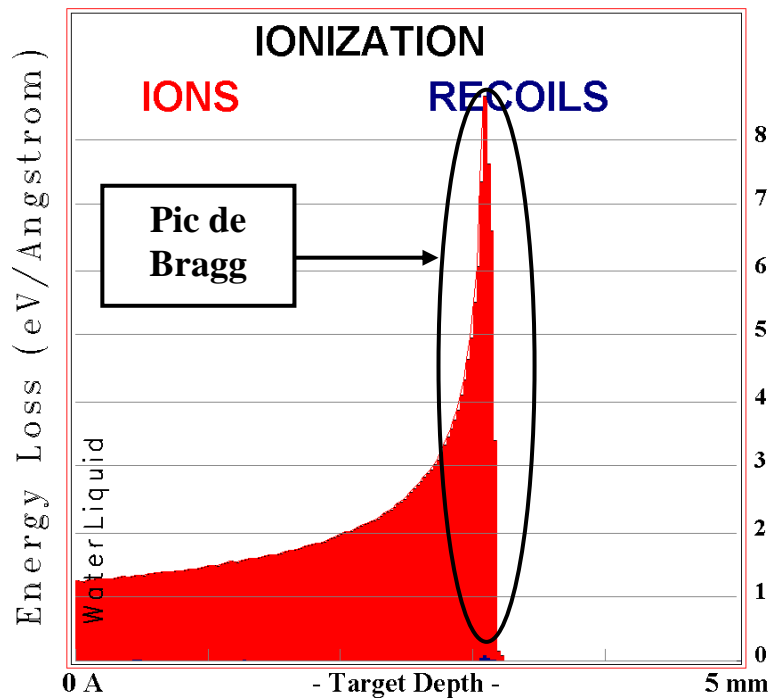


Figure I.2 – Simulation du dépôt d'énergie d'un hélium de 68 MeV dans l'eau pure par le code SRIM^[9, 10]

Sur cette figure, le TEL est présenté en fonction de la pénétration des ions ${}^4\text{He}^{2+}$ d'énergie de 68 MeV dans l'eau pure. Il apparaît clairement que le dépôt d'énergie en fonction de la

distance parcourue par les hélions dans la matière n'est pas constant. Ainsi, lorsque les particules incidentes ont parcouru 3,2 mm dans l'eau, leur vitesse diminue brutalement et le dépôt d'énergie augmente nettement pour atteindre un maximum qui est appelé le « pic de Bragg ».

3.2.3. Caractérisation du dépôt d'énergie

Comme nous venons de le montrer, le dépôt d'énergie d'une particule incidente est très hétérogène et donc, les concentrations des espèces issues de la radiolyse sont dépendantes de la distribution spatiale de l'énergie déposée dans l'eau.

L'interaction entre le rayonnement et les molécules d'eau produit une trace le long de la trajectoire des particules incidentes. Elle est constituée d'hétérogénéités contenant des espèces radiolytiques que l'on appelle des grappes et qui sont plus ou moins proches les unes des autres selon le TEL de l'ion incident.

Les zones hétérogènes sont classées selon quatre catégories qui diffèrent en fonction de l'énergie E déposée par les électrons (ou photons) des rayonnements :

- Si $E < 100 \text{ eV}$ alors il y a formation de grappes (ou "spurs") dont la géométrie est sphérique. Elles contiennent quelques molécules ionisées et autant de molécules excitées (de 1 à 3) dans un diamètre de 3 nm^[11].
- Si $100 \text{ eV} < E < 500 \text{ eV}$ alors il y a formation d'essaim (ou "blob") qui est un agrégat de plusieurs grappes. En effet, les électrons secondaires sont assez énergétiques pour former d'autres grappes très proches les unes des autres.
- Si $500 \text{ eV} < E < 5000 \text{ eV}$ alors il y a formation de trajectoires courtes (ou "short tracks") qui sont formées sur le même principe que les essaims mais les énergies des électrons secondaires étant encore plus élevées, le nombre de grappes formées est encore plus important sur une distance plus grande.
- Si $E > 5000 \text{ eV}$ alors il y a formation d'une branche d'ionisation (ou "branch track") qui a une trajectoire linéaire mais différente de la trajectoire principale.

Ces différentes entités sont représentées sur la Figure I.3.

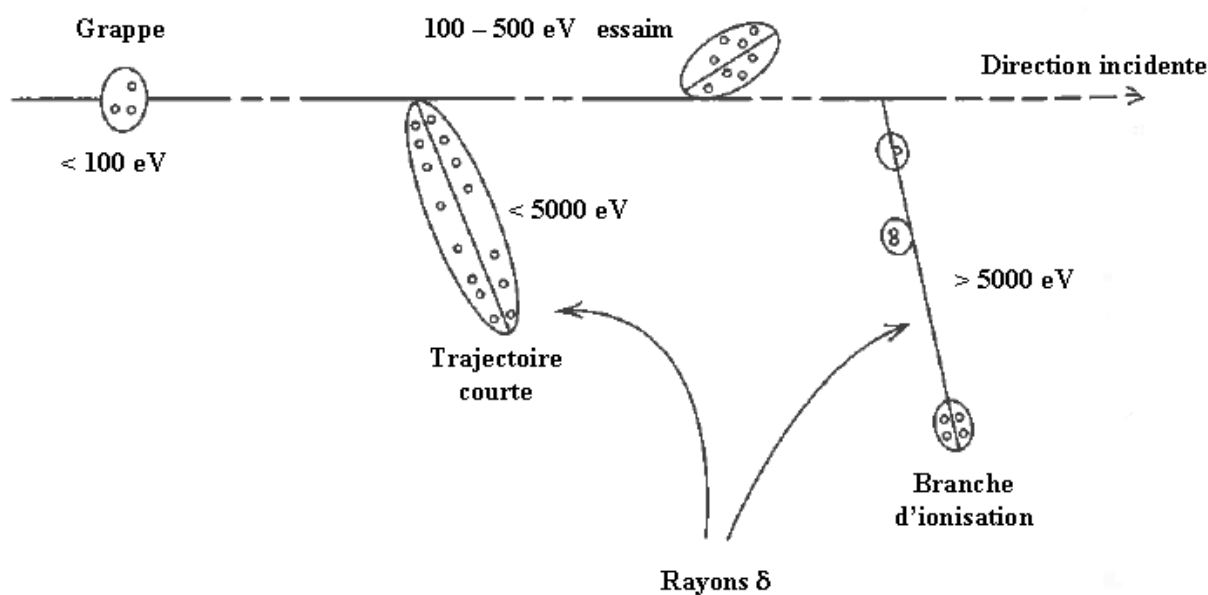


Figure I.3 – Classification des dépôts d'énergie dans l'eau ^[12]

3.2.4. Effet du TEL

Avec des rayonnements de type γ et électrons (quelques MeV d'énergie), la valeur du TEL est faible. Les dépôts d'énergie se font sous la forme de grappes qui ont une géométrie sphérique. La densité d'ionisation est faible et les espèces se séparent par la différence des vitesses de diffusion. Les réactions entre les produits de la radiolyse se font au cours de leur diffusion à partir de grappes différentes.

Les irradiations à TEL plus élevé sont obtenues avec des faisceaux d'ions. Elles entraînent la formation de grappes qui se superposent et forment un cylindre le long de l'axe du parcours de la particule, il s'agit du « cœur ». La densité d'ionisation est très élevée et les produits radiolytiques formés réagissent entre eux dans la zone du dépôt d'énergie. Lors de ce phénomène, il se forme également une deuxième zone de dépôt d'énergie appelée « pénombre ». Les ionisations y sont créées par les électrons secondaires éjectés au cours des ionisations qui s'effectuent dans le cœur.

Comme nous l'avons vu précédemment, la quantité d'énergie déposée sur une distance donnée (ou TEL) a une influence sur la distribution des grappes le long de la trajectoire de la particule ionisante. Ainsi, les grappes formées sont de plus en plus proches les unes des autres quand le transfert d'énergie linéique est de plus en plus élevé. Il en ressort que la probabilité de recombinaison entre radicaux augmente d'où une diminution des concentrations des

espèces radicalaires. Au contraire, les rendements des espèces moléculaires augmentent suite aux recombinaisons inter-radicalaires. Enfin, le rendement radiolytique du radical superoxyde HO₂[•] augmente lui aussi avec le TEL au contraire des autres radicaux comme cela a déjà été montré dans la littérature [13-18].

La notion de TEL est nécessaire mais non suffisante pour comprendre l'action du rayonnement sur la matière. En effet, deux particules différentes ayant la même valeur de TEL mais des vitesses différentes ne produisent pas de traces de même dimension et ceci influence les interactions entre les espèces. Ainsi, des études ont permis de démontrer que l'utilisation d'autres facteurs et, en particulier, les rapports Z^2/β^2 [19, 20] et Z_{eff}^2/β^2 [21-23] permettent d'obtenir une cohérence sur les rendements radiolytiques quelle que soit la nature de la particule incidente comme le montre la Figure I.4.a et I.4.b

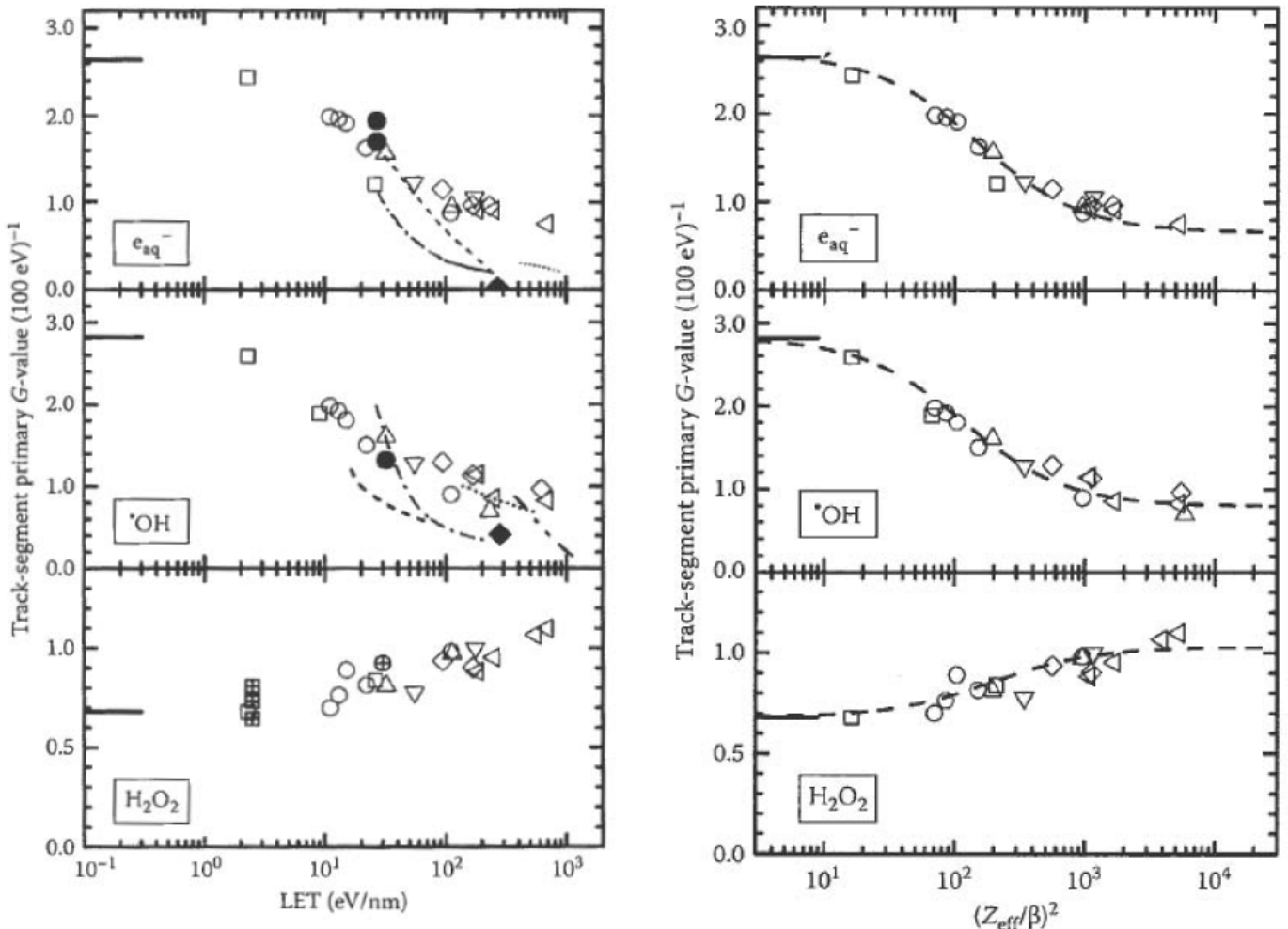


Figure I.4 – Evolution des rendements primaires de l'électron hydraté, du radical hydroxyle et du peroxyde d'hydrogène en fonction de : a) du TEL [14, 23-36] ; b) du rapport $(Z_{\text{eff}}/\beta)^2$ [23]

En dépit de ces observations, le TEL s'avère être le paramètre le plus communément utilisé lorsqu'il s'agit de décrire les particules incidentes de la chimie sous rayonnement.

3.3. Rendements radiolytiques Vs. pH

Selon les propriétés acido-basiques du milieu étudié et en particulier le pH de la solution, les valeurs des rendements radiolytiques vont varier lorsque le pH va évoluer. Les principaux couples acido-basiques de ces produits radiolytiques sont présentés avec leur constante d'acidité (pK_A) dans le Tableau I.2 :

Tableau I.2 - Valeurs des pK_A des principaux couples acido-basiques des entités radiolytiques^[37, 38]

| Couples acido-basiques | $\cdot\text{HO}_2 / \text{O}_2^{\cdot-}$ | $\text{H}^{\cdot} / \text{e}^{\cdot-}_{\text{aq}}$ | $\cdot\text{OH} / \text{O}^{\cdot-}$ | $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{HO}_2^{\cdot-}$ |
|------------------------|--|--|--------------------------------------|---|
| pK _A | 4,8 | 9,6 | 11,9 | 11,6 |

La Figure I.5. présente les variations des valeurs des rendements radiolytiques des espèces issues de la radiolyse de l'eau en fonction du pH du milieu.

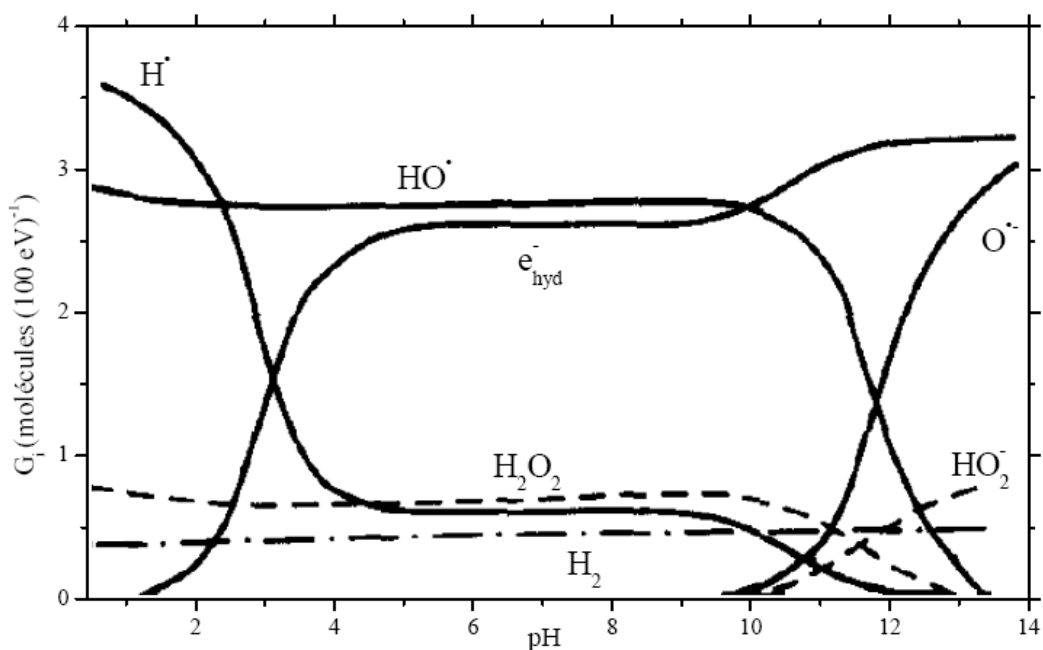
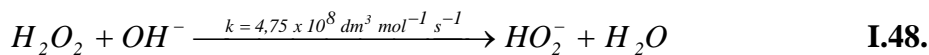
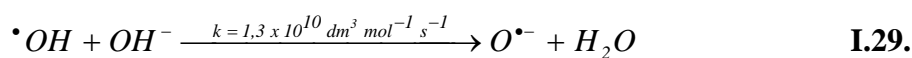
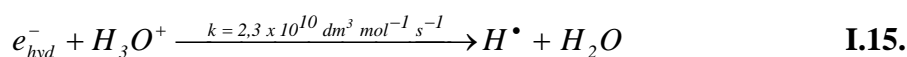
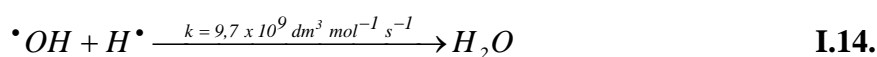
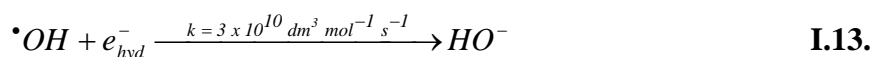


Figure I.5 - Valeurs des rendements radiolytiques des entités issues de la radiolyse de l'eau en fonction du pH^[39]

Sur cette figure, nous pouvons observer que les protons présents en solution vont capter les électrons hydratés au sein des grappes lorsque le pH est inférieur à 3 selon la réaction I.15. Etant donné le caractère acide de la solution, les protons formés pendant la radiolyse de l'eau vont se mêler avec ceux de la solution initialement présents. Ainsi lors de l'étape de chimie hétérogène, seules les espèces radiolytiques H[•] et [•]OH restent présentes. Les radicaux H[•], de par leur coefficient de diffusion beaucoup plus élevé que celui des électrons hydratés e⁻_{hyd} ainsi que de leur vitesse de réaction avec les radicaux [•]OH (I.13. et I.14.) plus lente, vont s'échapper des grappes plus rapidement d'où une augmentation du rendement radiolytique associé.

Lorsque le pH est supérieur à 12, les rendements radiolytiques de [•]OH et H₂O₂ vont nettement diminuer puisque ces entités radiolytiques se transforment en leur base conjuguée (I.29. et I.48.).



3.4. Rendements radiolytiques Vs. débit de dose

Le débit de dose est défini comme la dose délivrée à un échantillon par unité de temps. En règle générale, il est exprimé en Gy min⁻¹. L'augmentation de ce paramètre lors d'une irradiation va entraîner une plus grande densité d'hétérogénéités au sein du volume de la solution. L'effet qui en résulte est l'augmentation de la concentration des radicaux lors de la phase homogène. Cependant, pour une très haute intensité du faisceau incident, *i.e.* un débit de dose élevé, le nombre de grappes est tellement important que le recouvrement de celles-ci va favoriser les recombinaisons entre radicaux ce qui se traduit par l'augmentation des concentrations des produits moléculaires.

3.5. Rendements radiolytiques Vs. capteurs chimiques

Les **capteurs chimiques** (« scavengers ») sont des solutés présents en solution et susceptibles de capter les espèces radicalaires issues de la radiolyse de l'eau. Il est commun dans la littérature de décrire les réactions de capture chimique par les lettres R, S et P qui définissent respectivement le radical issu de la radiolyse de l'eau, le soluté utilisé comme capteur chimique et le produit de la réaction selon la réaction I.49. :



Les capteurs chimiques sont utilisés différemment selon les cas. En effet, la capture chimique permet, soit d'observer indirectement une espèce radicalaire grâce à la formation d'une espèce plus stable résultant de la réaction entre R et S, soit de bloquer les réactions chimiques qui perturbent les mesures de concentrations des espèces suivies en fonction du temps. Ils doivent aussi respecter certaines conditions comme celle d'affecter le moins possible les conditions chimiques du milieu à l'exception des modifications dues aux réactions de capture.

L'efficacité avec laquelle le soluté S réagit avec le radical R est caractérisée par le pouvoir de capture de S (E.I.6) exprimé en s⁻¹ et défini comme :

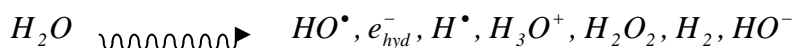
$$\text{Pouvoir de capture} = k_{rs} \times [S] \quad \text{E.I.6.}$$

L'inverse de cette expression donne une estimation du temps de vie du radical R en présence du soluté. Par conséquent, si la concentration de S augmente considérablement alors le radical est capté de plus en plus tôt dans les grappes. La réaction I.49. est donc favorisée vis-à-vis des réactions de recombinaison et le rendement radiolytique g(R) devient plus faible.

3.6. Bilan

Les rendements radiolytiques d'un système dépendent donc de divers paramètres tels que : le temps d'observation après le passage du rayonnement, la composition du milieu irradié (pH, concentrations en solutés) et surtout le type de rayonnement ionisant utilisé lors de l'irradiation de l'échantillon (TEL, énergie et nature du rayonnement ionisant). D'ailleurs, le rapport d'Elliot et Bartels^[40], qui fait référence en la matière, détaille l'évolution des rendements radiolytiques des différentes espèces issues de la radiolyse de l'eau en fonction de l'ensemble de ces paramètres mais certains points restent à préciser.

L'eau, qui est le milieu qui nous intéresse dans cette étude, se décompose comme suit :



Voici les principaux rendements radiolytiques primaires obtenus dans la littérature pour des transferts d'énergie linéique différents (Tableau I.3).

Tableau I.3 - Rendements radiolytiques primaires des produits de la radiolyse de l'eau pour différents TEL^[41] donnés en $\mu\text{mol J}^{-1}$

| Particules | $g(e_{\text{hyd}}^-)$ | $g(H^\bullet)$ | $g(HO^\bullet)$ | $g(H_2)$ | $g(H_2O_2)$ | $g(HO_2^\bullet)$ | $g(-H_2O)$ |
|---------------------------|-----------------------|----------------|-----------------|----------|-------------|-------------------|------------|
| e^- accélérés, γ | 0,26 | 0,06 | 0,26 | 0,05 | 0,07 | 0,01 | 0,41 |
| ^1H (1 MeV) | 0,05 | 0,03 | 0,07 | 0,10 | 0,09 | 0,01 | 0,27 |
| ^4He (5 MeV) | 0,03 | 0,01 | 0,04 | 0,12 | 0,10 | 0,01 | 0,26 |

B. Production d'hydrogène moléculaire lors de la radiolyse de l'eau

Dans une première partie, des généralités sur les propriétés physico-chimiques du dihydrogène ainsi que sur les principaux mécanismes menant à la formation de l'hydrogène moléculaire lors de la radiolyse de l'eau seront présentés.

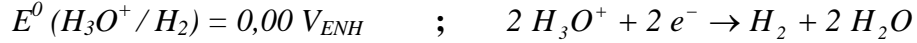
Puis, dans une deuxième partie, la production du dihydrogène lors de la radiolyse sera traitée en fonction de la nature des particules ionisantes et de la valeur du transfert d'énergie linéique pour des solutions aqueuses.

Enfin, même s'il ne s'agit pas de l'objet de cette thèse, nous aborderons, également, la production d'hydrogène au niveau de l'interface entre un solide et un liquide afin de donner un large aperçu de la production d'hydrogène lors de la radiolyse.

1. Généralités sur l'hydrogène moléculaire H₂

Cette molécule, H₂, se présente sous la forme d'un gaz dans les conditions normales de températures et de pressions. Celui-ci est inodore, incolore et très léger puisque sa masse molaire est de 2,0158 g mol⁻¹. Le dihydrogène possède une bonne capacité à diffuser dans l'eau ($D = 4,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) ce qui en fait l'une des espèces issues de la radiolyse de l'eau les

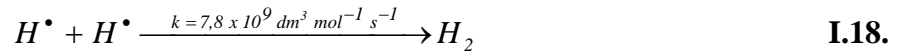
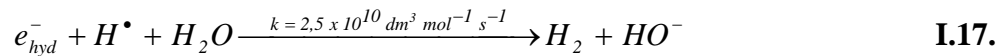
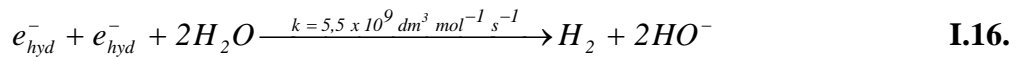
plus mobiles. Cette molécule est également l'une des espèces réductrices des produits de décomposition de l'eau mais son rôle de réducteur est limité par rapport à celui de l'électron hydraté. Le couple d'oxydoréduction dans lequel il est impliqué est mentionné ci-dessous :



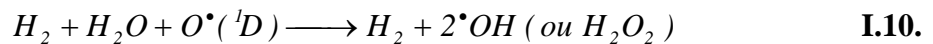
Ce gaz est très réactif en présence d'air puisqu'il réagit spontanément avec le dioxygène. L'hydrogène est ainsi extrêmement inflammable (4 % d'hydrogène dans de l'air ambiant suffisent à en faire un mélange inflammable) mais aussi très explosif puisque 13 % d'hydrogène dans de l'air ambiant peuvent produire un mélange explosif.

L'hydrogène moléculaire est une espèce produite lors de la radiolyse de l'eau qui ne peut être négligée pour décrire les mécanismes radiolytiques.

Ainsi, les trois réactions suivantes sont considérées comme les principales réactions conduisant à la formation de l'hydrogène moléculaire [6] :



Cependant, d'autres réactions sont impliquées dans la production de l'hydrogène moléculaire comme :



2. Production d'hydrogène moléculaire H₂ lors de la radiolyse de solutions aqueuses

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la production d'hydrogène lors de la radiolyse de l'eau est dépendante de la valeur du transfert d'énergie linéique. Il est donc nécessaire de faire l'état de l'art de l'évolution du rendement radiolytique de l'hydrogène moléculaire lors de la radiolyse de l'eau en fonction du TEL.

Dès 1952, les premiers travaux de quantification de l'hydrogène moléculaire dans des études de chimie sous rayonnement ont été menés avec des irradiations mixtes de neutrons et de rayonnements γ à l'aide du réacteur nucléaire de Oak Ridge ^[42]. Cependant, c'est en 1954 que la valeur du rendement primaire $g(\text{H}_2) = 0,046 \mu\text{mol J}^{-1}$ ^[43], obtenue sous rayonnement γ et admise par la suite par toute la communauté, a été mentionnée pour la première fois. Dans ces conditions expérimentales, le TEL des particules ionisantes est faible et sa valeur est de $0,23 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$.

Suite à ces travaux, de nombreuses études ^[37, 44-56] sur la production d'hydrogène lors de la radiolyse de l'eau sous rayonnement γ sont venues confirmer cette valeur qui est donc considérée comme une valeur de référence du rendement radiolytique primaire de l'hydrogène moléculaire.

En parallèle, les premières expériences réalisées à l'aide d'accélérateurs de particules de type cyclotron ont commencé à donner des résultats sur la production d'hydrogène moléculaire dès 1955 ^[57]. Cependant, ces résultats ont été obtenus en milieu organique et restent donc éloignés de ceux obtenus sous rayonnement γ cités plus haut.

Peu après, en 1959, des expériences d'irradiations internes ont été réalisées ^[58]. Elles consistaient à dissoudre dans l'eau un émetteur α , le ²¹⁰Po dont l'énergie de désintégration est de 5,4 MeV, soit un TEL « moyen » de $140 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$. Le rendement radiolytique $G(\text{H}_2)$ obtenu dans ces conditions était de $0,16 \mu\text{mol J}^{-1}$. Notons d'ailleurs que cette technique consistant à « doper » les solutions afin de les irradier a été délaissée au profit des irradiations externes puisqu'il s'avérait difficile de connaître la dose exacte délivrée par le radionucléide, celui-ci continuant d'émettre des rayonnements durant le dosage des espèces observées.

Au même moment, les premiers rendements radiolytiques primaires $g(\text{H}_2)$ obtenus à l'aide de particules plus énergétiques sont apparus dans la littérature ^[59]. Dans ce travail, les expériences étaient réalisées à l'aide de faisceaux délivrant des hélions de 35 MeV ou des deutons de 18 MeV. Les solutions irradiées étaient des solutions aqueuses acides et les rendements respectifs obtenus étaient respectivement de $0,10 \mu\text{mol J}^{-1}$ et de $0,065 \mu\text{mol J}^{-1}$.

D'autres travaux sur les rendements radiolytiques primaires de l'hydrogène moléculaire et utilisant des faisceaux de particules ionisantes délivrés par des cyclotrons ont suivis. Ces travaux ne mentionnent pas, pour la plupart, les incertitudes liées aux valeurs exposées. Les

résultats de ces études sont donc présentés sans incertitudes. Ils sont répertoriés dans le Tableau I.4 et représentés dans la Figure I.6.

Les études radiolytiques sur la production d'hydrogène ne se sont pas restreintes aux solutions aqueuses. En effet, on dénombre beaucoup de travaux dans la littérature sur la décomposition radiolytique de l'eau sorbée à la surface d'un solide, notamment des oxydes. Parmi ces résultats, de récentes études se sont focalisées sur la production d'hydrogène lors de la radiolyse de l'eau à l'interface solide-liquide ^[49-51, 60-83].

Le principal résultat de ces travaux est la détermination d'une augmentation du rendement radiolytique G(H₂) lorsque l'on irradie l'eau sorbée sur un oxyde. A titre d'exemples, le rendement en hydrogène moléculaire mesuré lors d'une irradiation γ de quelques couches d'eau adsorbées sur un oxyde de béryllium, BeO, est de 0,46 $\mu\text{mol J}^{-1}$ ^[64], si l'on considère que l'énergie a été absorbée par le système entier, ce qui est élevé si l'on compare cette valeur avec celle d'une eau irradiée sous rayonnement γ qui est de 0,046 $\mu\text{mol J}^{-1}$ ^[44]. De même, plus récemment, le rendement G(H₂) a été déterminé comme étant de 15,54 $\mu\text{mol J}^{-1}$ en considérant l'énergie directement absorbée par des couches d'eau adsorbées à la surface d'un oxyde de zirconium ^[51].

Il n'y a, à ce jour, encore aucun consensus concernant le mécanisme ^[49] qui pourrait justifier d'une telle augmentation de la production d'hydrogène lorsque l'eau est en présence d'oxydes. Cependant, plusieurs processus ont été proposés parmi lesquels : l'arrachement d'électrons de la surface des oxydes, la recombinaison de paires électron-trou, et la présence d'excitons ^[75, 84-87].

Tableau I.4 – Valeurs des rendements radiolytiques primaires g(H₂) issues de la littérature obtenus lors de la radiolyse de l'eau pour différents types de particules^[13, 43, 44, 48, 52, 56, 58, 77, 88-93]

| Type de particules | Auteurs | Année | Energie (MeV) | TEL (keV μm ⁻¹) | g(H ₂) (μmol J ⁻¹) |
|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|---------------|-----------------------------|--|
| Rayonnement γ | Schwarz et al. ^[43] | 1954 | / | 0,23 | 0,05 |
| ²¹⁰ Po : Emission α | Lefort et al. ^[58] | 1959 | | | 0,16 |
| | Pucheault et al. ^[92] | 1961 | 5,4 | 140 | 0,18 |
| | Allen et al. ^[44] | 1961 | | | 0,18 |
| Neutrons Rapides (n) | Burns et al. ^[90] | 1976 | | | 0,09 |
| | Gordon et al. ^[91] | 1983 | / | 60 | 0,09 |
| | Sunaryo et al. ^[56] | 1994 | | | 0,11 |
| Protons (H ⁺) | Anderson et al. ^[88] | 1961 | 5,4 | 13,5 | 0,06 |
| | | | 6,2 | 12,2 | 0,07 |
| | | | 8 | 10,0 | 0,06 |
| | | | 10,2 | 8,2 | 0,06 |
| | Pastina et al. ^[52] | 2001 | 2 | 34,8 | 0,09 |
| | | | 10 | 8,3 | 0,06 |
| Deutons (D ⁺) | Anderson et al. ^[88] | 1961 | 6,0 | 31,5 | 0,08 |
| | | | 14,2 | 6,2 | 0,07 |
| | | | 20,9 | 4,6 | 0,06 |
| | Appleby et al. ^[13] | 1969 | 18 | 5 | 0,07 |
| | Elliot et al. ^[89] | 1992 | 23 | 4,2 | 0,06 |
| | Hélions (He ²⁺) | Schuler et al. ^[93] | 1957 | 21,8 | 53,0 |
| | | | 34,5 | 37,3 | 0,11 |
| Anderson et al. ^[88] | | 1961 | 10 | 90,9 | 0,11 |
| | | | 13,5 | 75,0 | 0,10 |

| | | | | | |
|-----------------------------------|---------------------------------|------|------|-------|------|
| Hélions (He ²⁺) | Anderson et al. ^[88] | 1961 | 16,8 | 64,6 | 0,10 |
| | | | 23,8 | 50,6 | 0,09 |
| | | | 41,6 | 32,3 | 0,08 |
| | Appleby et al. ^[13] | 1969 | 12 | 85,7 | 0,11 |
| | | | 32 | 40,0 | 0,10 |
| | Pastina et al. ^[52] | 2001 | 5 | 151,5 | 0,12 |
| | Essehli et al. ^[77] | 2011 | 5 | 151,5 | 0,13 |
| Ions lourds (C ⁶⁺) | Laverne ^[48] | 1989 | 10 | 859,8 | 0,16 |
| | | | 12 | 778,3 | 0,16 |
| | | | 15 | 695,7 | 0,15 |
| | | | 20 | 595,3 | 0,15 |
| | | | 25 | 520,4 | 0,15 |
| | | | 30 | 460,3 | 0,15 |

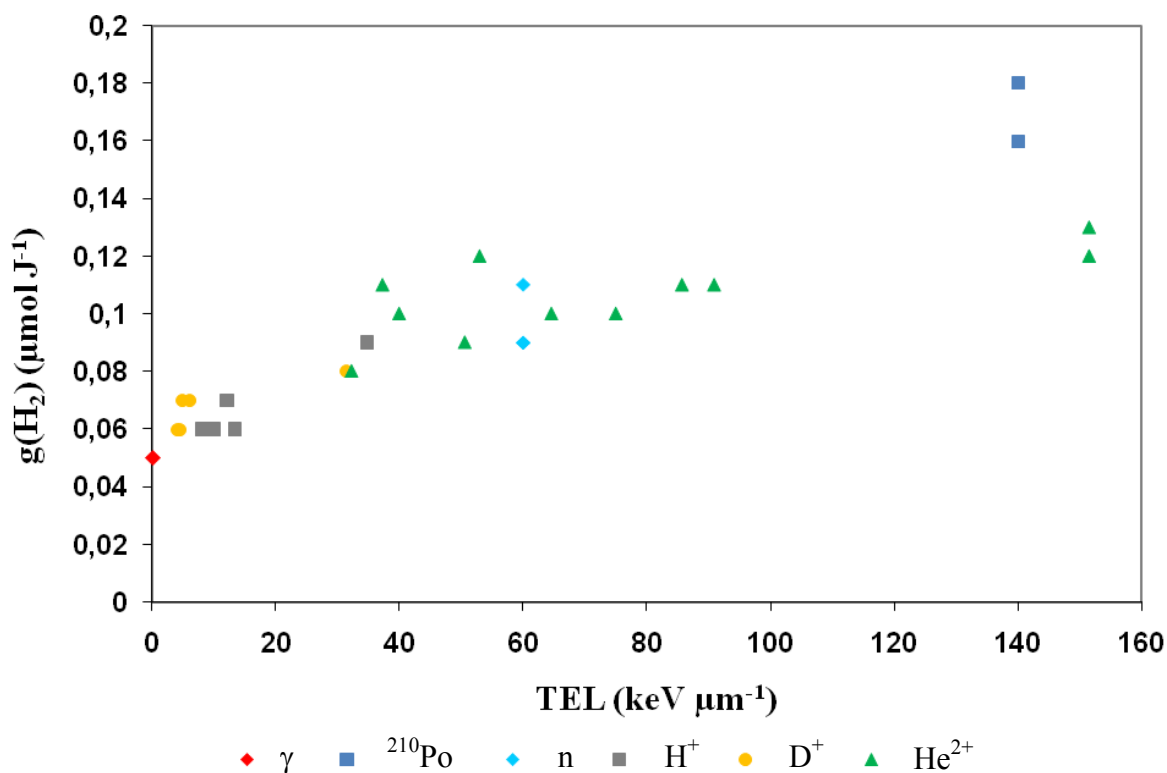


Figure I.6. – Evolution de g(H₂) en fonction du TEL des rayonnements ionisants (à l'exception des ions carbonés)

Nous observons que les résultats sur la production d'hydrogène en fonction du transfert d'énergie linéique sont nombreux. Cependant, il apparaît quand même quelques lacunes dans ce domaine et cette thèse a vocation à les combler.

En effet, l'évolution du rendement radiolytique primaire $g(\text{H}_2)$ en fonction des valeurs du TEL comparée à celle du rendement radiolytique apparent $G(\text{H}_2)$ n'ont que très peu été suivies dans la littérature. Or, il s'avère très intéressant d'observer les différents comportements de ces évolutions en fonction de la présence ou non d'un soluté dans l'eau qui influe sur la production ou la consommation d'hydrogène moléculaire.

De même, la comparaison entre des calculs obtenus par simulation Monte-Carlo et des résultats expérimentaux sur la production radiolytique en hydrogène moléculaire n'est possible que si le dépôt d'énergie au sein de l'échantillon est « quasi constant ». C'est pourquoi, l'utilisation de cellules permettant des irradiations avec des valeurs de TEL constantes apporte de nouvelles informations à celles trouvées dans la littérature. Ainsi, les résultats de ces travaux peuvent confirmer ou infirmer les modèles utilisés dans les programmes de simulation.

Dans ce travail, nous allons donc apporter des résultats complémentaires aux valeurs de rendements radiolytiques primaires en hydrogène moléculaire présentées dans la littérature.

Afin d'y parvenir, nous avons choisi, dans un premier temps de reproduire les résultats expérimentaux déjà existants dans la littérature dans l'optique de valider notre protocole analytique.

Dans un deuxième temps, l'utilisation du nouveau cyclotron ARRONAX (Nantes) a permis d'apporter des valeurs de rendements radiolytiques $g(\text{H}_2)$ pour des énergies (27 à 64 MeV) rarement utilisées pour des faisceaux de particules α . Aussi, les manipulations menées au cyclotron CEMHTI qui délivre des faisceaux de particules α dont l'énergie est plus faible (4 à 36 MeV) nous ont permis de suivre l'évolution du rendement radiolytique primaire $g(\text{H}_2)$ sur une plus large gamme de TEL (0,23 à 150 keV μm^{-1}).

De plus, nous avons étudié l'efficacité de la présence d'un soluté en solution en fonction de la valeur du transfert d'énergie linéique. Pour ce faire, nous avons donc choisi d'irradier de l'eau ultrapure avec ou sans la présence d'ions bromures, capteurs bien connus des radicaux hydroxyles ^[94].

Les études d'irradiations avec des valeurs de TEL constantes, *i.e.* des dépôts d'énergie homogène, restent peu nombreuses. A notre connaissance, seuls les travaux de Wasselin-Trupin et al.^[32] et Yamashita et al.^[23] ont présenté des résultats dans ces conditions expérimentales particulières. Cependant, ces auteurs ont travaillé avec des ions lourds (¹²C⁶⁺, ²⁰Ne¹⁰⁺, ²⁸Si¹⁴⁺, ⁴⁰Ar¹⁸⁺ et ⁵⁶Fe²⁶⁺) et observé des rendements différents de g(H₂).

C'est pourquoi, dans un troisième temps, nous déterminerons les valeurs de rendements radiolytiques de l'hydrogène moléculaire en fonction du TEL « quasi constant » des particules incidentes (de 0,23 à 26,3 keV μm⁻¹). Les données expérimentales obtenues à TEL « moyen » ou à TEL « quasi constant » seront comparées. Ces travaux démontreront l'influence de la géométrie du dépôt d'énergie (en particulier, la prise en compte ou non du pic de Bragg) sur la détermination des rendements radiolytiques. Finalement, nous confronterons nos résultats expérimentaux obtenus, pour des valeurs de TEL « quasi constant », à des résultats de calculs déterminés par simulation Monte-Carlo.

Bibliographie

- [1]. Buxton, G.V., "The radiation chemistry of liquid water : Principles and applications, in Charged particle and photon interactions with Matter - Chemical, Physicochemical and Biological Consequences with Applications", *Dekker, A. Mozumder and Y. Hatano*, 2004, pp. 331-363.
- [2]. Mozumder, A., "Fundamentals of Radiation Chemistry". 1999, San Diego, USA: Academic Press.
- [3]. Meesungnoen, J., et al., "Low-energy electron penetration range in liquid water", *Radiat. Res.*, Vol. 158, 2002, pp. 657-660.
- [4]. Laverne, J.A., S.M. Pimblott, "New Mechanism for H₂ Formation in Water", *J. Phys. Chem.*, Vol. 104, 2000, pp. 9820-9822.
- [5]. Pastina, B., LaVerne, J.A, Pimblott, S.M, "Dependance of molecular hydrogen formation in water on scavengers of the precursor to the hydrated electron", *J. Phys. Chem. A.*, Vol. 103, 1999, pp. 5841-5846.
- [6]. Buxton, G.V., et al., "Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O⁻) in aqueous solution ", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 17, 1988, pp. 513.
- [7]. Frongillo, Y., et al., "Monte Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water - II. Nonhomogeneous chemistry", *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 51, 1998, pp. 245-254.
- [8]. Hatano, Y., et al., "Charged Particle And Photon Interactions With Matter". CRC Press ed, 2011.
- [9]. Ziegler, J.F., et al., "Stopping power and ranges of ions in matter". ed. P. Press, 1985.
- [10]. Ziegler, J.F., et al., "SRIM - The stopping and range of ions in matter", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 268, 2010, pp. 1818-1823.
- [11]. Pimblott, S.M., et al., "Structure of electron tracks in water - Distribution of primary ionizations and excitations in water radiolysis", *J. Phys. Chem.*, Vol. 95, 1991, pp. 7291-7300.
- [12]. Burton, M., "Radiation Chemistry", *Chem. Eng. News*, Vol. 47, 1969, pp. 86-98.
- [13]. Appleby, A., et al., "Radical and molecular yields in water irradiated by gamma rays and heavy ions", *J. Phys. Chem.*, Vol. 73, 1969, pp. 1937 - 1941.

- [14]. Baldacchino, G., et al., "Direct observation of HO₂/O₂⁻ free radicals generated in water by a high-linear energy transfer pulsed heavy-ion beam", *Radiat. Res.*, Vol. 139, 1998, pp. 128-133.
- [15]. LaVerne, J.A., et al., "Track effects in radiation chemistry : production of hydroperoxo radical within the track core in the heavy-particle radiolysis of water", *J. Phys. Chem.*, Vol. 90, 1986, pp. 3238-3242.
- [16]. Burns, W.G., et al., "Effect of radiation type in water radiolysis", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol. 77, 1981, pp. 2803-2813.
- [17]. Ferradini, C., et al., "Does multiple ionization intervene for the production of [•]HO₂ radicals in high LET liquid water radiolysis ?" *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 51, 1998, pp. 263-267.
- [18]. Sauer, M.C., et al., "High LET pulse radiolysis : O₂⁻ and oxygen production in tracks", *Radiat. Res.*, Vol. 70, 1978, pp. 519-528.
- [19]. Appleby, A., et al., "Radiation chemistry of high-energy carbon, neon, and argon ions : hydroxyl radical yields", *Radiat. Res.*, Vol. 104, 1985, pp. 263-270.
- [20]. Katz, R., et al., "Formation of particle tracks", *Radiation Effects*, Vol. 3, 1970, pp. 169-174.
- [21]. Christman, E.A., et al., "Radiation-chemistry of high-energy carbon, neon, and argon ions - Integral yields from ferrous sulfate-solutions", *Radiat. Res.*, Vol. 85, 1981, pp. 443-457.
- [22]. Ohno, S., et al., "An ion-track structure model based on experimental measurements and its application to calculate radiolysis yields", *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 60, 2001, pp. 259-262.
- [23]. Yamashita, S., et al., "Water radiolysis with heavy ions of energies up to 28 GeV - 2: Extension of primary yield measurements to very high LET values", *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 77, pp. 1224-1229.
- [24]. Elliot, A.J., "Rate constants and G-values for the simulation of the radiolysis of light over the range 0-300 degree Celsius" *AECL-11073, COG-97-167*, 1994
- [25]. Baldacchino, G. et al., "LET effect on the radiolytic yield and the kinetics of the hydrated electron generated by 75 MeV/A C⁶⁺ pulses", *J. Chim. Phys.*, Vol 94, 1997, pp. 200-204
- [26]. Baldacchino, G. et al., "LET effects in water radiolysis. Pulse radiolysis experiments with heavy ions", *J. Chim. Phys.*, Vol 96, 1999, pp. 50-60

- [27] Baldacchino, G. et al., "A nanosecond pulse radiolysis study of hydrated electron with high energy carbon ions", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, Vol 209, 1999, pp. 219-223
- [28] Baldacchino, G. et al., "A nanosecond pulse radiolysis study of hydrated electron with high energy ions with a narrow velocity distribution", *Chem. Phys. Lett.*, Vol 385, 2004, pp. 66-71
- [29] Baldacchino, G. et al., "Hydrated electron decay measurements with picosecond pulse radiolysis at elevated temperatures up to 350 degrees C", *Chem. Phys. Lett.*, Vol 424, 2006, pp. 77-81
- [30] Baldacchino, G. et al., "Hydroxyl radical yields in the tracks of high energy ¹³C⁶⁺ and ³⁶Ar¹⁸⁺ ions liquid water", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, Vol 245, 2006, pp. 288-291
- [31] LaVerne, J.A., "The production of OH radicals in the radiolysis of water with ⁴He²⁺ ions", *Radiat. Res.*, Vol.118, 1989, pp. 201-210
- [32]. Wasselin-Trupin, V., et al., "Hydrogen peroxide yields in water radiolysis by high-energy ion beams at constant LET", *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 65, 2002, pp. 53-61.
- [33] LaVerne, J.A., et al., "Hydrated electron yields in the heavy ion radiolysis of water", *J. Phys. Chem. A*, Vol. 109, 2005, pp. 9393-9401
- [34] Taguchi, M. et Kojima, T., "Yield of OH radicals in water under high-density energy deposition by heavy-ion irradiation", *Radiat. Res.*, Vol.163, 2005, pp. 455-461
- [35] Taguchi, M. et Kojima, T., "Yield of OH radicals in water under heavy ion irradiation. Dependence on mass, specific energy, and elapsed time", *Nucl. Sci. Tech.*, Vol.18, 2007, pp. 35-38
- [36] Taguchi, M. et al., "Estimation of yields of hydroxyl radicals in water under various energy heavy ions", *Radiat. Res.*, Vol.171, 2009, pp. 254-263
- [37]. Ferradini, C., et al., "Biologie de l'action des rayonnements ionisants". 1983, Paris, France: Masson
- [38]. Sonntag, P.U., et al., "The OH radical-induced chain reactions of methanol with hydrogen peroxide and with peroxodisulfate", *Journal of Chemistry Society*, 1999, pp. p. 165-168.
- [39]. Getoff, N., "Radiation-induced degradation of water pollutants - state of the art", *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 47, 1996, pp. 581-593.

- [40] Elliot, A.J., Bartels, D.M., "The Reaction Set, Rate Constants and g-Values for the Simulation of the radiolysis of Light Water over the Range 20° - 350°C based on information available in 2008", *AECL report*, 2009, 153-127160-450-001
- [41]. Laverne, J.A., "Radiation chemical effects of heavy ions, in Charged particle and photon interactions - Chemical, Physicochemical and Biological Consequences with Applications", *Dekker, A. Mozumder and Y. Hatano*, 2004, pp. p. 403-429.
- [42]. Allen, A.O., et al., "Decomposition of Water and Aqueous Solutions under Mixed Fast Neutron and gamma-Radiation", *J. Phys. Chem.*, Vol. 56, 1952, pp. 575-586.
- [43]. Schwarz, H.A., et al., "Hydrogen yields in the radiolysis of aqueous solutions", *J. Phys. Chem.*, Vol. 76, 1954, pp. 4693 - 4694.
- [44]. Allen, A.O., "The radiation chemistry of water and aqueous solutions". 1961: D. Van Nostrand
- [45]. Draganic, I.G., et al., "Radiolysis of HCOOH + O₂ at pH 1,3-13 and the yields of primary products in gamma radiolysis of water", *J. Phys. Chem.*, Vol. 73, 1969, pp. 2564 - 2571.
- [46]. Faraggi, M., "On the molecular hydrogen formation in the gamma radiolysis of water and aqueous solutions", *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 5, 1973, pp. 197-206.
- [47]. Ishigure, K., et al., "Radiolysis of high temperature water", *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 46, 1995, pp. 557-560.
- [48]. Laverne, J.A., "Radical and molecular yields in the radiolysis of water with carbon ions", *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 34, 1989, pp. 135-143.
- [49]. Laverne, J.A., "Hydrogen Formation in the radiolysis of water on UO₂ and Other Oxides", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 107, 2003, pp. 13623 - 13628.
- [50]. Laverne, J.A., "Hydrogen Formation from the radiolysis of liquid water with zirconia", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, 2005, pp. 5395-5397.
- [51]. Laverne, J.A., et al., "Hydrogen Production in the radiolysis of water on CeO₂ and ZrO₂", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 106, 2002, pp. 380 - 386.
- [52]. Pastina, B., LaVerne, J.A., "Effect of molecular hydrogen on hydrogen peroxide in water radiolysis", *J. Phys. Chem. A*, Vol. 105, 2001, pp. 9316-9322.
- [53]. Pastina, B., et al., "Hydrogen Peroxide Production in the Radiolysis of Water with Heavy Ions", *J. Phys. Chem.*, Vol. 103, 1999, pp. 1592.
- [54]. Peled, E., Czapski, C., "Studies on the Molecular Hydrogen Formation G(H₂) in the Radiation Chemistry of Aqueous Solutions", *J. Phys. Chem.*, Vol. 74, 1969, pp. 2903.

- [55]. Schwarz, H.A., "The effect of solutes on the molecular yields in the radiolysis of aqueous solutions", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 77, 1955, pp. 4960.
- [56]. Sunaryo, G.R., et al., "Radiolysis of water at elevated temperatures - I. Irradiation with gamma-rays and fast neutrons at room temperature", *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 44, 1994, pp. 273-280.
- [57]. Schuler, R.H., et al., "Radiation-Chemical Studies With Cyclotron Beams", *J.A.C.S.*, Vol. 77, 1955, pp. 507-507.
- [58]. Lefort, M., et al., "Radiolysis of Water by Particles of High Linear Energy Transfer. The Primary Chemical Yields in Aqueous Acid Solutions of Ferrous Sulfate, and in Mixtures of Thallous and Ceric Ions", *J. Phys. Chem.*, Vol. 63, 1959, pp. 833-836.
- [59]. Barr, N.F., et al., "Hydrogen Atoms in the Radiolysis of Water", *J. Phys. Chem.*, Vol. 63, 1959, pp. 928-931.
- [60]. Nakashima, M., et al., "Radiolytic Gas Production from Tritiated Water Adsorbed on Molecular Sieve 5A", *J. Nucl. Sci. Technol*, Vol. 24, 1987, pp. 41.
- [61]. Aleksandrov, A.B., et al., *Russ. J. Phys. Chem.*, Vol. 61, 1987, pp. 102.
- [62]. Garibov, A.A., et al., "Effect of cations on the catalytic properties of silica gel in the radiolysis of adsorbed water", *High Energy Chem.*, Vol. 16, 1982, pp. 101.
- [63]. Rustamov, V.R., et al., "Energy-transfer performance in the heterogeneous radiolysis of water", *High Energy Chem.*, Vol. 16, 1982, pp. 148.
- [64]. Garibov, A.A., et al., "Radiolysis of adsorbed water molecules on the oxides", *High Energy Chem.*, Vol. 16, 1982, pp. 177.
- [65]. Garibov, A.A., "Water radiolysis in the presence of oxides", *Proceedings of the Fifth Symposium on Radiation Chemistry*, 1983, pp. 377.
- [66]. Garibov, A.A., et al., "Radiation catalytic properties of natural zeolite of the mordenite type in the radiolysis of water", *High Energy Chem.*, Vol. 18, 1984, pp. 398.
- [67]. Nechaev, A., "Radiation induced processes on solid surfaces: General approach and outlook", *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 28, 1986, pp. 433.
- [68]. Garibov, A.A., et al., "Heterogeneous radiolysis of water : Effect of the concentration of water in the adsorbed phase on the hydrogen yield", *High Energy Chem.*, Vol. 21, 1987, pp. 416.
- [69]. Gezalov, K.B., et al., "ESR studies of heterogeneous radiation processes in a B₂O₃ + H₂O system", *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 32, 1988, pp. 615.

- [70]. Garibov, A.A., et al., "Characteristics of energy transfer in heterogeneous radiolysis of water in the presence of amorphous aluminosilicate", *High Energy Chem.*, Vol. 24, 1990, pp. 174.
- [71]. Garibov, A.A., et al., "Influence of the polymorphous forms of the oxide and the temperature on the transfer of energy during radiation-induced heterogeneous processes in the Al₂O₃ + H₂O system", *High Energy Chem.*, Vol. 25, 1991, pp. 86
- [72]. Aleksandrov, A.B., et al., "Radiolysis of adsorbed substances on oxide surfaces", *Russ. J. Phys. Chem.*, Vol. 65, 1991, pp. 847.
- [73]. Nakashima, M., et al., "Radiolytic hydrogen gas formation from water adsorbed on type A zeolites", *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 41, 1993, pp. 461.
- [74]. Nakashima, M., et al., "Radiolytic hydrogen gas formation from water adsorbed on type Y zeolites", *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 47, 1996, pp. 241.
- [75]. Petrik, N.G., et al., "Interfacial energy transfer during gamma radiolysis of water on the surface of ZrO₂ and some other oxides", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 105, 2001, pp. 5935.
- [76]. Vladimirova, M.V., et al., "Formation of H₂ and O₂ in Radiolysis of Water Sorbed on PuO₂", *Radiokhimiya*, Vol. 44, 2002, pp. 86-90.
- [77]. Essehli, R., et al., "H₂ production by γ and He ions water radiolysis, effect of presence TiO₂ nanoparticles", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, 2011, pp. 14342-14348.
- [78]. Maeda, Y., et al., "Hydrogen Gas Evolution from Water Included in a Silica Gel Cavity and on Metal Oxides with γ -Ray Irradiation", *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, Vol. 6, 2005, pp. 131-134.
- [79]. Yamamoto, T.A., et al., "Hydrogen gas evolution from alumina nanoparticles dispersed in water irradiated with gamma ray", *Nanostruct. Mater.*, Vol. 12, 1999, pp. 1045.
- [80]. Cecal, A., et al., "Radiolytic splitting of water molecules in the presence of some supramolecular compounds", *J. Serb. Chem. Soc.*, Vol. 68, 2003, pp. 593-598.
- [81]. Rotureau, P., et al., "Radiolysis of confined water : molecular hydrogen formation", *Chem. Phys. Chem.*, Vol. 6, 2005, pp. 1346-1323.
- [82]. Yamada, R., et al., "Hydrogen production in the γ -radiolysis of aqueous sulfuric acid solutions containing Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ or ZrO₂ fine particles", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33, 2008, pp. 929-936.

- [83]. Le Caër, S., et al., "Radiolysis of Confined Water. 3. Hydrogen Production at High Dose Rate", *Chem. Phys. Chem.*, Vol. 6, 2005, pp. 2585-2596.
- [84]. Rowntree, P., et al., "Electron stimulated desorption via dissociative attachment in amorphous H₂O", *J. Chem. Phys.* Vol. 94, 1991, pp. 8570.
- [85]. Kimmel, G.A., et al., "Low-energy electron-stimulated production of molecular hydrogen from amorphous water ice", *J. Chem. Phys.* Vol. 101, 1994, pp. 3282.
- [86]. Cobut, V., et al., "On the dissociative electron attachment as a potential source of molecular hydrogen in irradiated liquid water", *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 47, 1996, pp. 247.
- [87]. Klyachko, D.V., et al., "Dynamics of surface reactions induced by low-energy electrons oxidation of hydrogen-passivated Si by H₂O", *Surf. Sci.*, Vol. 389, 1997, pp. 29.
- [88]. Anderson, A.R., et al., "Molecular Product and Free radical Yields in the Decomposition of Water by Protons, Deuterons, and Helium Ions", *Radiat. Res.*, Vol. 14, 1961, pp. 689.
- [89]. Elliot, A.J., et al., "Temperature dependence of the reactions OH + O₂⁻ and OH + HO₂ in water up to 200 °C", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol. 88, 1992, pp. 2465.
- [90]. Burns, W.G., et al., "Water radiolysis and its effect upon in-reactor zircaloy corrosion", *Radiat. Eff.*, Vol. 30, 1976, pp. 233.
- [91]. Gordon, S., et al., "An analysis of the hydrogen bubble concerns in the three-mile island unit-2 reactor vessel", *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 21, 1983, pp. 247.
- [92]. Pucheault, J., "Actions chimiques et biologiques des radiations". Masson et Cie ed, ed. Haissinsky, 1961, Paris.
- [93]. Schuler, R.H., et al., "Radiation Chemistry Studies with Cyclotron Beams of Variable Energy: Yields in Aerated Ferrous Sulfate Solution", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 79, 1957, pp. 1565-1572.
- [94]. LaVerne, J.A., et al., "Hydrogen production in the radiolysis of bromide solutions", *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 78, 2009, pp. 1148-1152.

Chapitre II – Sources d’irradiations et protocoles expérimentaux

| | |
|--|-----------|
| A. Sources d’irradiations | 48 |
| 1. Source de ^{60}Co (LCP) | 48 |
| 2. Cyclotrons | 49 |
| 2.1. Principe d’un cyclotron | 49 |
| 2.2. Cyclotron CEMHTI | 50 |
| 2.2.1. Caractéristiques de fonctionnement | 50 |
| 2.2.2. Dispositif expérimental | 51 |
| 2.2.3. Contrôle des énergies du faisceau de particules | 52 |
| 2.3. Cyclotron ARRONAX | 54 |
| 2.3.1. Caractéristiques de fonctionnement | 55 |
| 2.3.2. Dispositif expérimental | 56 |
| 2.3.3. Contrôle des énergies du faisceau de particules | 57 |
| 2.3.3.1. TEL « moyen » | 58 |
| 2.3.3.2. TEL « quasi constant » | 59 |
| B. Cellules d’irradiations | 61 |
| 1. Cellules d’irradiations γ | 61 |
| 2. Cellules d’irradiations protons et hélions | 62 |
| 3. Cellules pour irradiations à TEL « quasi constant » | 63 |
| C. Systèmes chimiques irradiés | 64 |
| 1. Dosimètre de Fricke et de « super » Fricke | 64 |
| 1.1. Solution | 64 |
| 1.2. Principe du dosimètre de Fricke | 65 |
| 2. Systèmes chimiques | 68 |
| 2.1. Eau ultrapure | 68 |
| 2.2. Solutions aqueuses | 68 |
| 2.2.1. Solution de Bromure de sodium (NaBr) | 69 |
| 2.2.2. Dosimètre au cérium (Ce) | 69 |
| 2.2.3. Solution de Nitrite de sodium (NaNO_2) | 70 |
| D. Techniques Analytiques | 70 |
| 1. Spectrophotométrie d’absorption UV-visible | 70 |
| 1.1. Principe | 70 |
| 1.2. Loi de Beer-Lambert | 71 |
| 1.3. Appareillages | 71 |
| | 45 |

| | |
|---|-----------|
| 2. Chromatographie en phase gazeuse | 72 |
| 2.1. Principe | 72 |
| 2.2. Appareillage | 73 |
| 3. Incertitudes sur les mesures de rendements radiolytiques | 73 |
| 3.1. TEL « moyen » | 74 |
| 3.2. TEL « quasi constant » | 74 |
| Bibliographie | 75 |

Chapitre II – Sources d’irradiations et protocoles expérimentaux

Ce chapitre décrit les différentes techniques expérimentales mises en œuvre afin d’étudier l’évolution du rendement de l’hydrogène moléculaire suite à la radiolyse de l’eau en fonction de la valeur du TEL.

En premier lieu, les sources d’irradiations employées lors des expériences de ce travail de thèse sont présentées. Il s’agit d’une source γ de ^{60}Co disponible au Laboratoire de Chimie-Physique (LCP) d’Orsay, d’un cyclotron délivrant des hélions de « faibles » énergies (de 5 à 45 MeV) qui appartient au laboratoire des Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CEMHTI) à Orléans et du nouvel Accélérateur pour la Recherche en Radiochimie et Oncologie à Nantes Atlantique (ARRONAX) qui permet l’irradiation de nos échantillons avec des protons et des hélions de plus hautes énergies (68 MeV).

L’une des difficultés majeures, lorsque l’on travaille avec ce type de faisceaux de particules, réside dans la géométrie des cellules d’irradiations qui seront donc présentées dans un second temps. Ce point devient primordial quand le dépôt d’énergie au sein de la cellule doit être contrôlé afin que le TEL puisse être considéré comme « quasi constant ».

Le but de ce travail de thèse étant de mesurer les rendements radiolytiques de l’hydrogène moléculaire (H_2) en fonction du TEL, le principe du calcul de ce paramètre ainsi que la géométrie du dépôt d’énergie associé sont détaillés lors de la description du programme de simulation SRIM.

Enfin, la composition des solutions irradiées ainsi que les techniques analytiques utilisées pour mesurer les rendements radiolytiques seront présentées dans la dernière partie de ce chapitre.

A. Sources d’irradiations

1. Source de ^{60}Co (LCP d’Orsay)

La source de rayonnement ionisant γ est une source de ^{60}Co appartenant au Laboratoire de Chimie Physique (LCP) de la faculté Paris-Sud XI d’Orsay. Elle se présente sous la forme d’un barreau cylindrique stocké dans un container de plomb dont l’escamotage est automatisé. Les échantillons sont placés sur un plateau dans la pièce où se situe le château de plomb qui englobe la source radioactive. Celle-ci est une source panoramique puisqu’elle irradie dans toutes les directions l’ensemble du volume de la pièce qui est délimitée par des murs radio-protecteurs en béton et une porte coulissante en plomb (Figure II.1.a). Grâce à cette technologie, il est possible d’irradier plusieurs échantillons en même temps avec des débits de doses variables comme le montre la Figure II.1.b. L’activité initiale de cette source était de 7000 Ci en 1995 mais du fait de sa décroissance radioactive ($T_{1/2} = 5,27$ ans), elle a été renouvelée en 2011.

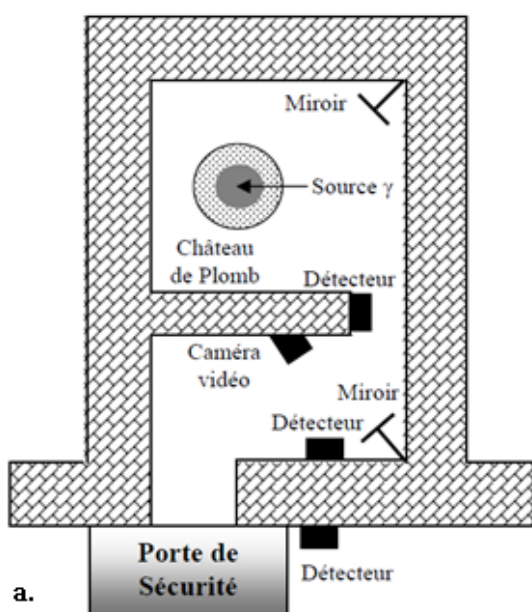


Figure II. 1 - a. Schéma de la source panoramique de ^{60}Co du Laboratoire de Chimie Physique ; b. Photographie de la géométrie d’irradiation de nos cellules autour de la source de ^{60}Co .

La technique pour obtenir une telle source de ^{60}Co , qui est un radioisotope artificiel, est l’activation neutronique du ^{59}Co , élément naturel stable, selon la réaction II.1.



Ce radionucléide est caractérisé par une période de 5,27 années. Lors de sa désexcitation, il se produit l’émission d’une particule β^- d’une énergie de 0,31 MeV et de deux raies γ de 1,17 et 1,33 MeV (cf. réaction II.2. et Figure II.2).



La particule β^- est absorbée par l’enveloppe étanche du barreau de ${}^{60}\text{Co}$ tandis que les rayonnements γ traversent et donc irradient les échantillons^[1, 2].

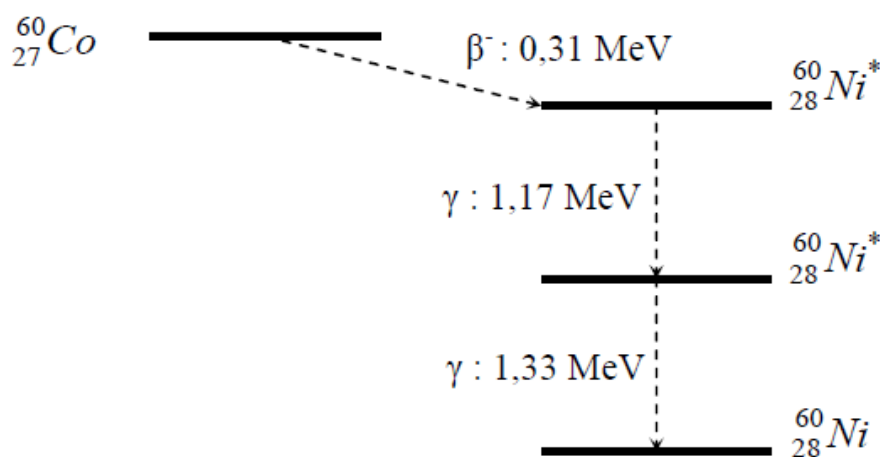


Figure II. 2 – Emissions radioactives β^- et γ du ${}^{60}\text{Co}$ ^[1]

2. Cyclotrons

2.1. Principe d'un cyclotron

C'est en 1931 que le principe du cyclotron a été mis en évidence par E. O. LAWRENCE. Cet appareillage est composé d'un électro-aimant à pôles circulaires, dans l'entrefer duquel se loge une chambre d'accélération, maintenue sous vide par un ensemble de pompes. Cette chambre contient en général deux électrodes creuses en forme de "D", les "DEES", entre lesquelles est appliquée une tension alternative haute fréquence.

L'utilisation d'un cyclotron peut être définie selon quatre étapes : la production d'ions, l'accélération de ces ions, l'extraction du faisceau d'ions produits et le transport de ce faisceau vers la cible. Celles-ci sont détaillées ci-dessous :

Au centre de la chambre accélératrice se trouve une source de gaz, qui soumis à un fort potentiel va fournir des ions : protons, deutons, hélions, ions lourds. Sous l'action combinée du champ magnétique et du champ électrique alternatif présent entre les "DEE", les ions décrivent une trajectoire en spirale se déroulant dans le plan médian, du centre jusqu'au bord

des pôles (*cf.* Figure II.3). Les ions tournent à vitesse angulaire constante, celle, correspondant à la fréquence du champ électrique, qui les accélère à leur passage entre les "DEE", soit deux fois par tour. Ils parcourent ainsi plusieurs centaines de tours, avant d'être extraits de l'accélérateur. L'extraction s'opère lors du passage des ions entre les électrodes à courbure variable, un peu avant la zone où le champ magnétique commence à décroître. Les ions sont ainsi défléchis vers l'extérieur de l'électro-aimant, à l'entrée des voies de faisceaux, qui permettent grâce à des éléments magnétiques (aimants, lentilles quadrupolaires) de les conduire jusqu'aux cibles situées à quelques dizaines de mètres de l'accélérateur.

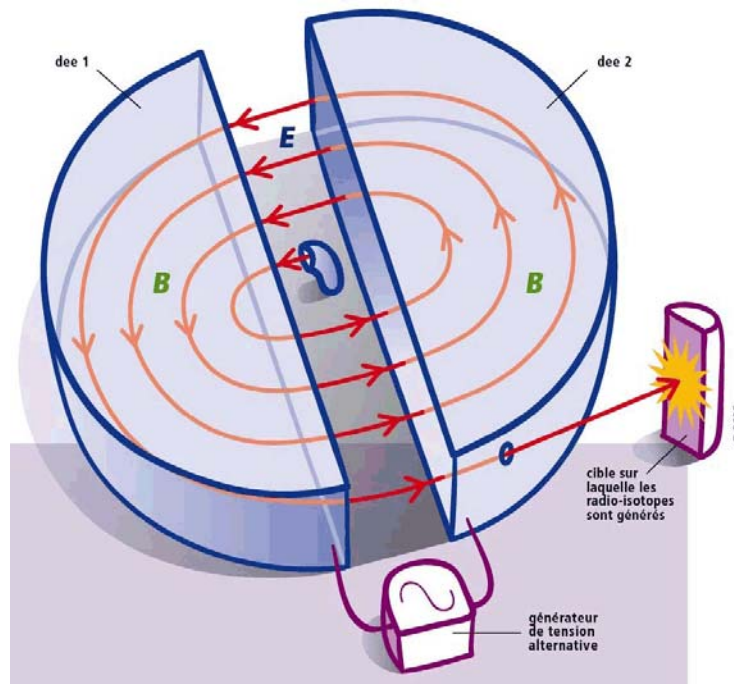


Figure II. 3 - Schéma simplifié du cœur d'un cyclotron pendant la production de particules chargées

2.2. Cyclotron CEMHTI

2.2.1. Caractéristiques de fonctionnement

Le cyclotron du laboratoire CEMHTI, situé à Orléans, fonctionne selon le principe exposé dans le paragraphe précédent. Néanmoins, sa technologie est plus complexe puisqu'il possède quatre "DEES" ce qui en fait une structure qui permet d'accélérer les ions quatre fois par tour. De plus quatre secteurs magnétiques spiralés, sont fixés sur les pôles de l'aimant, définissant azimuthalement des zones de champs forts et des zones de champs faibles. Cet ensemble magnétique, assure le maintien du faisceau dans le plan médian. Il est ainsi possible de faire croître légèrement le champ magnétique du centre vers le rayon d'extraction, pour compenser

en tout point l’augmentation de masse relativiste des ions, et maintenir, la vitesse angulaire (cf E.II.1) des ions constante tout au long de l’accélération.

$$\omega_0 = \frac{qB}{m} \quad \text{E.II.1.}$$

Où q et m sont respectivement la charge et la masse de l’ion et B est le champ magnétique dans l’entrefer.

Les ions sont donc régulièrement accélérés à chaque passage dans le champ électrique dont la fréquence F_0 est constante (cf. E.II.2.).

$$F_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} \quad \text{E.II.2.}$$

2.2.2. Dispositif expérimental

Ce cyclotron possède un réseau de quatre voies de faisceaux comme le montre la Figure II.4 et nous avons travaillé dans la casemate de la voie 2. En effet, celle-ci a l’avantage de ne pas dévier le faisceau une fois que celui-ci est extrait du cyclotron ce qui facilite son transport jusqu’aux échantillons.

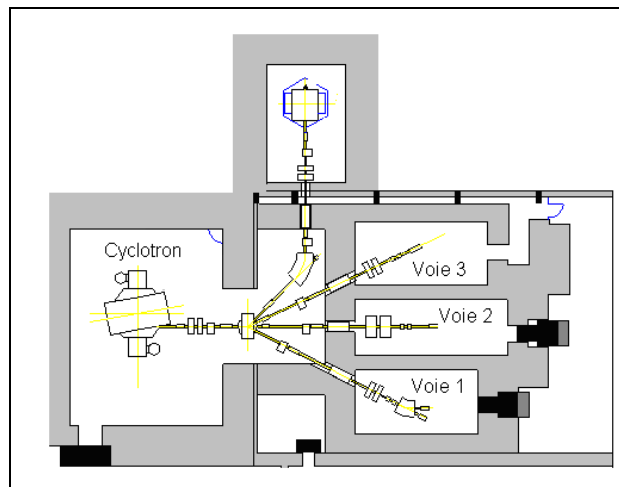


Figure II. 4 – Vue d’ensemble du cyclotron et des quatre voies de faisceaux différentes

Pour maîtriser au mieux les caractéristiques du faisceau de particules ionisantes, nous utilisons un contrôle faisceau fonctionnant sous vide qui est principalement composé de :

- La chambre d’ionisation qui va détecter les particules selon le principe suivant : la particule chargée He^{2+} ionise le gaz (l’azote) circulant dans la chambre entre les deux feuilles de titane de $15 \mu\text{m}$ d’épaisseur en créant des électrons et des ions. Les charges (électrons et ions) sont

déviées vers des électrodes induisant un courant dû à l'application d'un champ électrique (polarisation à + 400 V).

- La cage de Faraday qui est une enceinte, protégée des ondes électromagnétiques extérieures, permettant la mesure précise du courant traversé entre la chambre d'ionisation et la cible.

À la sortie du contrôle faisceau, l'énergie du faisceau est atténuée au moyen d'une feuille de titane de 25 μm . Nous accolons ensuite l'échantillon contenu dans une cellule cible derrière cette fenêtre en titane comme le montre le schéma proposé en Figure II.5.

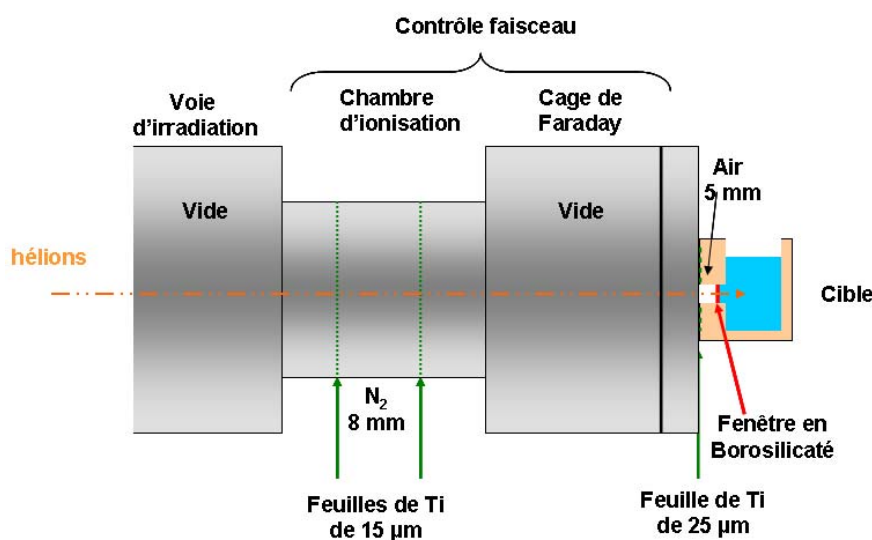


Figure II. 5 - Représentation schématique du contrôle faisceau et de la cellule d'irradiation utilisée dans le calcul de l'énergie des particules ${}^4\text{He}^{2+}$

Initialement, la feuille de titane située au bout de la ligne faisceau, juste avant notre cible avait une épaisseur de 25 μm . Cependant, lors de nos expériences au laboratoire CEMHTI, nous avons fait varier l'épaisseur de cette feuille à 75 μm ce qui explique les deux valeurs présentées dans le Tableau II.1.

2.2.3. Contrôle des énergies du faisceau de particules

Le cyclotron CEMHTI délivre des faisceaux d'hélions dont la variation d'énergie est comprise entre 5 et 45 MeV. Néanmoins, l'énergie de travail est obtenue par le rapport entre la période de rotation des particules et la période du potentiel appliqué aux DEES. Il est donc possible de travailler à quatre énergies différentes : une énergie maximale de 45 MeV lorsque la période de rotation coïncide avec le maximum de la tension sinusoïdale, une énergie minimale (dans le cas inverse) de 5 MeV et deux énergies intermédiaires de 20 et 28 MeV.

Dans notre étude, nous avons utilisé les deux énergies les plus élevées (28 et 45 MeV) puisque les deux autres n’étaient pas suffisantes pour atteindre nos échantillons. Cependant, dans le but d’avoir accès à plusieurs valeurs de TEL, ce qui nous permet de suivre l’évolution du rendement radiolytique de l’hydrogène moléculaire, nous avons dû dégrader nos faisceaux de particules. Le principe repose sur la variation de l’épaisseur de la fenêtre d’entrée en verre borosilicaté de la cellule d’irradiation α (150, 300 ou 400 μm).

Le parcours dans l’eau des hélions va donc être fonction de l’énergie incidente de ces derniers. Si celle-ci baisse alors le parcours dans l’eau des hélions diminuera et inversement, si l’énergie augmente alors le parcours moyen des ions dans la matière augmentera. Les valeurs de TEL ($= -dE/dx$) évolueront donc comme le montrent les simulations effectuées à l’aide du programme SRIM 2008^[3, 4] sur la Figure II.6.

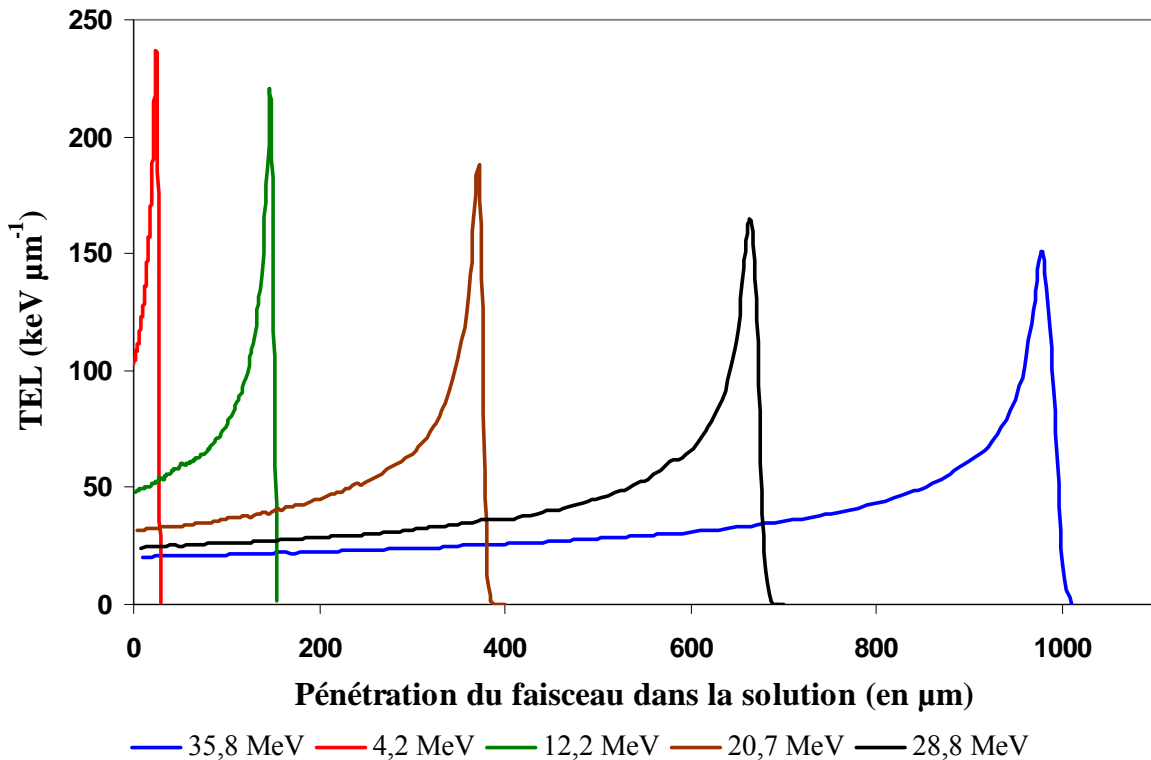


Figure II. 6 - Comparaison du parcours dans l’eau pour des hélions de différentes énergies obtenues à l’aide du programme SRIM 2008^[3, 4]

Nous observons, dans cette figure, que le dépôt d’énergie dans l’échantillon n’est pas constant en fonction de la longueur de la trace et que ce phénomène est amplifié au niveau du pic de Bragg. Ainsi, les valeurs de TEL vont être moyennées sur la longueur de la trace des particules incidentes, d’où l’appellation de TEL « moyen ».

Prenons, comme exemple, le cas des ions ${}^4\text{He}^{2+}$ de 35,8 MeV. Le code de simulation SRIM 2008 montre que ces ions vont s’arrêter sur une longueur de trace de 985 μm . Ainsi, la valeur de TEL « moyen » correspondant à ce rayonnement sera :

$$\text{TEL}_{\text{moyen}} = \frac{|-dE|}{dx} = \frac{35800}{985} = 36,3 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1} \quad \text{E.II.3}$$

Le Tableau II.1 suivant liste ainsi les différentes énergies de travail ainsi que les différentes valeurs de TEL « moyen » associées auxquelles nous avons pu travailler au cyclotron CEMHTI.

Tableau II.1 – Energies de travail utilisées au cyclotron du CEMHTI et leurs valeurs de TEL associées

| Energie incidente du faisceau (MeV) | Epaisseur totale de titane (μm) | Epaisseur de la fenêtre en verre borosilicaté (μm) | Energie déposée dans l’échantillon (MeV) | Longueur de la trace (μm) | TEL « moyen » ($\text{keV } \mu\text{m}^{-1}$) |
|--|--|---|---|--|--|
| 45 | 55 | 150 | 35,8 | 985 | 36,3 |
| 45 | 55 | 300 | 28,8 | 668 | 43,1 |
| 45 | 55 | 450 | 20,7 | 374 | 55,3 |
| 28 | 55 | 150 | 12,2 | 151 | 80,8 |
| 28 | 105 | 150 | 4,2 | 28 | 150,0 |

2.3. Cyclotron ARRONAX

Le cyclotron ARRONAX, situé à Saint-Herblain, près de Nantes, est un prototype conçu par la société IBA. Il s’agit d’un modèle appelé Cyclone[®]70 (C70) dont le diamètre (4 mètres) et le champ magnétique (1,6 Tesla au maximum) de la machine permettent de délivrer différentes particules dont les énergies et les intensités maximales sont données dans le Tableau II.2 :

Tableau II.2 – Caractéristiques des particules ionisantes délivrées par le cyclotron ARRONAX

| Type de particules ionisantes | Energie maximale (MeV) | Intensité maximale (μA) |
|--------------------------------------|------------------------|--------------------------------------|
| Hydrogènes « négatifs » H^- | 70 | 750 |
| Deutons D^- | 35 | 50 |
| Hélions He^{2+} | 68,4 | 35 |

2.3.1. Caractéristiques de fonctionnement

L’accélération des particules ionisantes délivrées par le cyclotron ARRONAX est assurée, comme au cyclotron du CEMHTI, par un réseau de quatre DEES. Cependant, l’extraction des ions diffère selon le signe de leur charge :

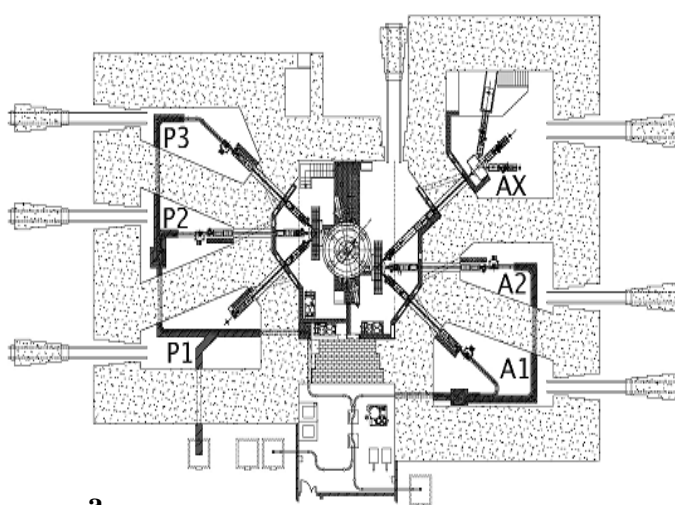
- Les particules à charge négative sont extraites du centre du cyclotron à l’aide d’un « stripper » (éplucheur) qui est une mince feuille de carbone. En la traversant, les particules perdent leurs électrons et changent de signe. Ainsi, le rayon de courbure s’inverse, ce qui a pour effet d’extraire les particules. Il est possible de déplacer le « stripper » à un rayon de courbure désiré, lors de l’accélération des particules, ce qui se traduit par l’obtention d’une énergie cinétique des particules qui peut varier de 30 à 70 MeV pour les protons et de 15 à 35 MeV pour les deutons. Il convient de signaler que l’utilisation de deux « strippers » permet l’irradiation simultanée de deux casemates opposées en divisant l’intensité du faisceau primaire par deux.
- Les particules à charge positive sont extraites du cyclotron par une méthode plus commune. En effet, l’extraction se fait à l’aide d’un déflecteur électrostatique qui est constitué de deux électrodes qui vont dévier le faisceau afin de délivrer des particules dont l’énergie est de 68,4 MeV. Ce déflecteur n’est pas mobile ce qui a comme conséquences l’impossibilité de faire varier l’énergie de sortie des hélions et l’incapacité d’irradier simultanément plusieurs casemates de l’installation.

Le transport des particules ionisantes est ensuite assuré par un ensemble de quadrupôles qui permettent de maintenir le faisceau de particules dans une géométrie adaptée aux lignes de transport. Sur ces dernières, deux cages de Faraday ainsi qu’un collimateur quatre doigts

renseignent les utilisateurs sur l’intensité du faisceau de particules utilisé ainsi que sur la position du faisceau vis-à-vis de l’axe de la ligne de transport du faisceau. Le faisceau de particules est ainsi dirigé vers l’une des six casemates du cyclotron. Afin de sélectionner la voie d’irradiation voulue dans la casemate AX, ces opérations de transport sont répétées, de nouveau, puisque cette pièce est constituée de 3 différentes lignes : deux qui délivrent des faisceaux horizontaux (AX3 et AX4) et une autre qui délivre un faisceau de particules vertical (AX5).

2.3.2. Dispositif expérimental

Le cyclotron ARRONAX est composé du cyclotron en lui-même et de six différentes casemates dont quatre (P1, P2, P3 et A2) sont consacrées à la production de radio-isotopes, une autre (A1) est dédiée à des tests d’activation neutronique et enfin, la dernière, AX, est la casemate réservée pour toutes les activités de recherche fondamentale (Figure II.7.a et Figure II.7.b).



a.



b.

Figure II. 7 – a. Plan du cyclotron ARRONAX : le cyclotron au centre et les six casemates P1, P2, P3, A1, A2 et AX ; b. Casemate de recherche AX et les trois lignes la constituant

Dans la casemate AX, nous avons travaillé sur la ligne de faisceau AX4 qui correspond à la ligne non-déviée (cf. Figure II.7.a.). Sur cette ligne, il a fallu développer un contrôle faisceau afin de déterminer et de maîtriser le dépôt d’énergie dans nos cellules d’irradiation. Ce contrôle du faisceau est assuré par l’ensemble d’une cage de Faraday qui a été conçue par le constructeur du cyclotron et qui est interne à la ligne de transport du faisceau et d’un dispositif de mesure de courant, que nous plaçons à l’endroit où la cible est irradiée afin de

mesurer l’intensité du faisceau reçue par nos échantillons. De plus, nous utilisons une plaque d’alumine (Al_2O_3) qui, par sa fluorescence lors de l’excitation par des particules ionisantes, permet de localiser de manière précise la position du faisceau de particules et de vérifier que l’intégralité de celui-ci va pénétrer dans nos échantillons.

2.3.3. Contrôle des énergies du faisceau de particules

Le cyclotron ARRONAX ne permet pas de travailler à différentes énergies en utilisant les faisceaux d’hélions. A contrario, l’énergie des faisceaux de protons est variable de 30 à 70 MeV mais cette gamme d’énergie n’est pas suffisante pour observer des différences significatives sur la valeur du TEL. Nous avons donc choisi d’irradier nos échantillons avec soit des faisceaux de protons dont l’énergie à la sortie de la ligne est de 30,0 MeV, soit des faisceaux d’hélions dont l’énergie est de 68,4 MeV en sortie de ligne.

De plus, la gamme d’énergies des faisceaux d’ions (protons et hélions) délivrés par ARRONAX nous a permis de travailler selon deux manières distinctes :

- Soit dans des conditions identiques à celles du cyclotron du CEMHTI, c’est-à-dire où le TEL est « moyenné » sur la longueur de la trace du dépôt des particules en utilisant les cellules d’irradiations à haut TEL (*cf.* Figure II.11).

- Soit dans des conditions où le dépôt d’énergie est « quasi constant » au sein de notre échantillon en utilisant les cellules adaptées (*cf.* Figure II.12)

Pour obtenir des énergies différentes de celles obtenues à la sortie des lignes de faisceaux, nous avons développé un système de dégradation « porte-diapositives » (*cf.* Figure II.8) dans lequel une large gamme d’épaisseur de feuilles de titane (de 100 à 2500 μm) a été utilisée.

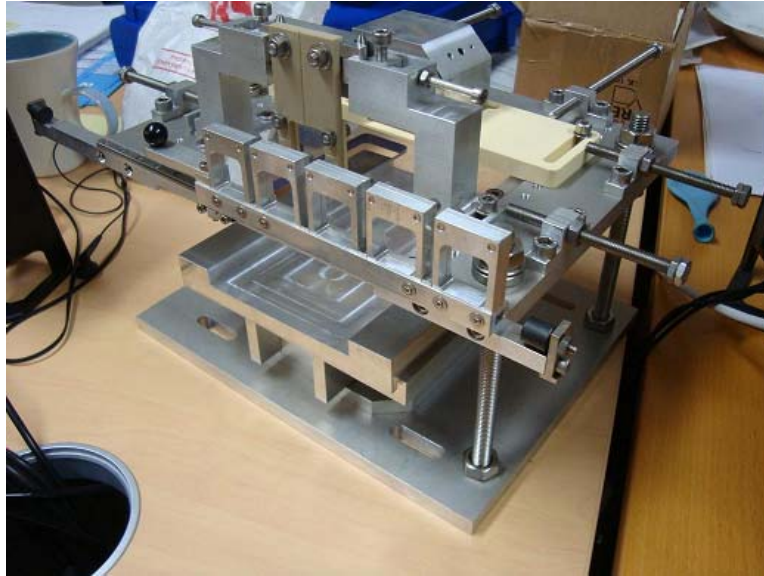


Figure II. 8 – Porte échantillon et système de dégradation « porte diapositives »

Les énergies de travail obtenues après dégradation du faisceau, ainsi que la valeur du TEL associée sont présentées dans les Tableaux II.3 et II.4 en fonction de l’épaisseur de la feuille de titane utilisée.

2.3.3.1. TEL « moyen »

Les valeurs de TEL « moyen » présentées dans le Tableau II.3 sont obtenues en reprenant le principe exposé plus tôt, *i.e.* en moyennant les valeurs de TEL sur la longueur de la trace des particules incidentes. Les simulations obtenues par le code SRIM sont exposées dans la Figure II.9.

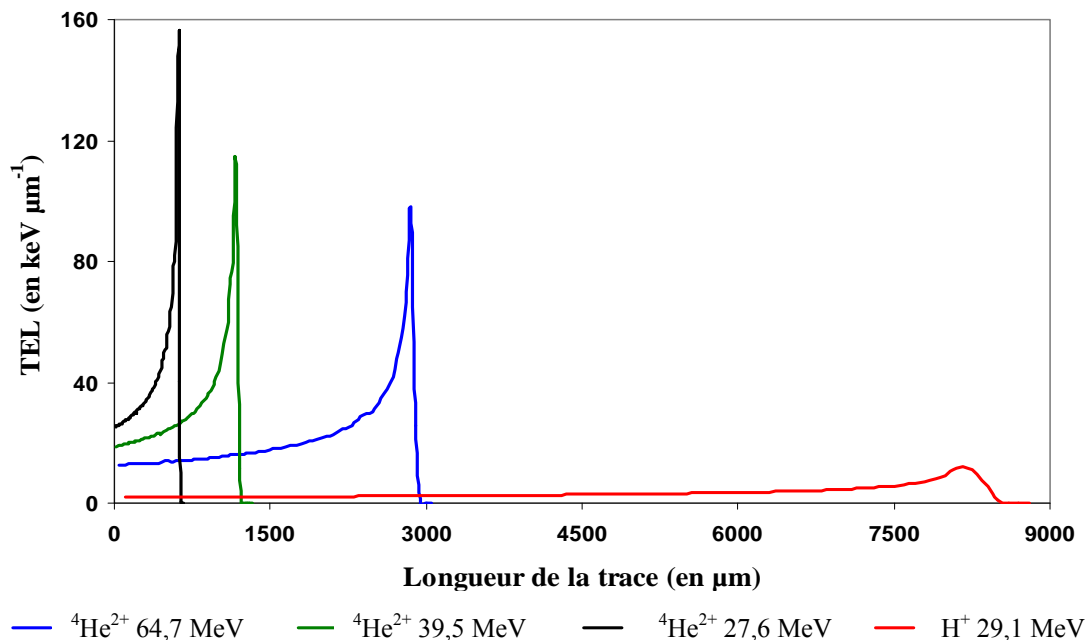


Figure II. 9 - Evolution de la longueur de la trace en fonction du type de particule et de son énergie associée

Nous remarquons sur cette figure que le parcours des protons (29,1 MeV en rouge) dans l’eau est bien plus important que celui des hélions (27,6 MeV en noir) pour une énergie similaire.

Tableau II.3 – Energies de faisceaux d’hélions et de protons utilisées au cyclotron ARRONAX et de leur valeur de TEL « moyen » associée

| Type de particules | Energie incidente du faisceau (MeV) | Epaisseur de la feuille de titane (μm) | Epaisseur de la fenêtre en verre borosilicaté (μm) | Energie déposée dans l’échantillon (MeV) | Longueur de la trace (μm) | TEL « moyen » ($\text{keV } \mu\text{m}^{-1}$) |
|----------------------|-------------------------------------|---|---|--|--|--|
| ${}^4\text{He}^{2+}$ | 68,4 | 0 | 150 | 64,7 | 2850 | 22,7 |
| ${}^4\text{He}^{2+}$ | 68,4 | 500 | 150 | 39,5 | 1170 | 33,8 |
| ${}^4\text{He}^{2+}$ | 68,4 | 700 | 150 | 27,6 | 620 | 44,5 |
| H^+ | 30 | 0 | 150 | 29,1 | 8230 | 3,5 |

2.3.3.2. TEL « quasi constant »

Dans ce paragraphe, nous avons simulé (avec le logiciel SRIM) le dépôt d’énergie des protons et des hélions sur une longueur de trace fixe de 300 μm ce qui correspond à l’épaisseur de notre solution irradiée lorsque nous utilisons notre cellule spécifique pour irradier à TEL « quasi constant ». Dans le cas des hélions, nous avons travaillé à trois énergies différentes dans nos échantillons et deux de celles-ci ont été obtenues en dégradant le faisceau à la sortie de la ligne accélératrice par des épaisseurs de titane de 400 et 600 μm . Dans celui des protons, nous avons irradié nos échantillons à deux énergies distinctes dont une a été obtenue en dégradant le faisceau avec une épaisseur de titane de 2200 μm . Les résultats obtenus grâce au code SRIM 2008^[3, 4] sont exposés dans la Figure II.10.

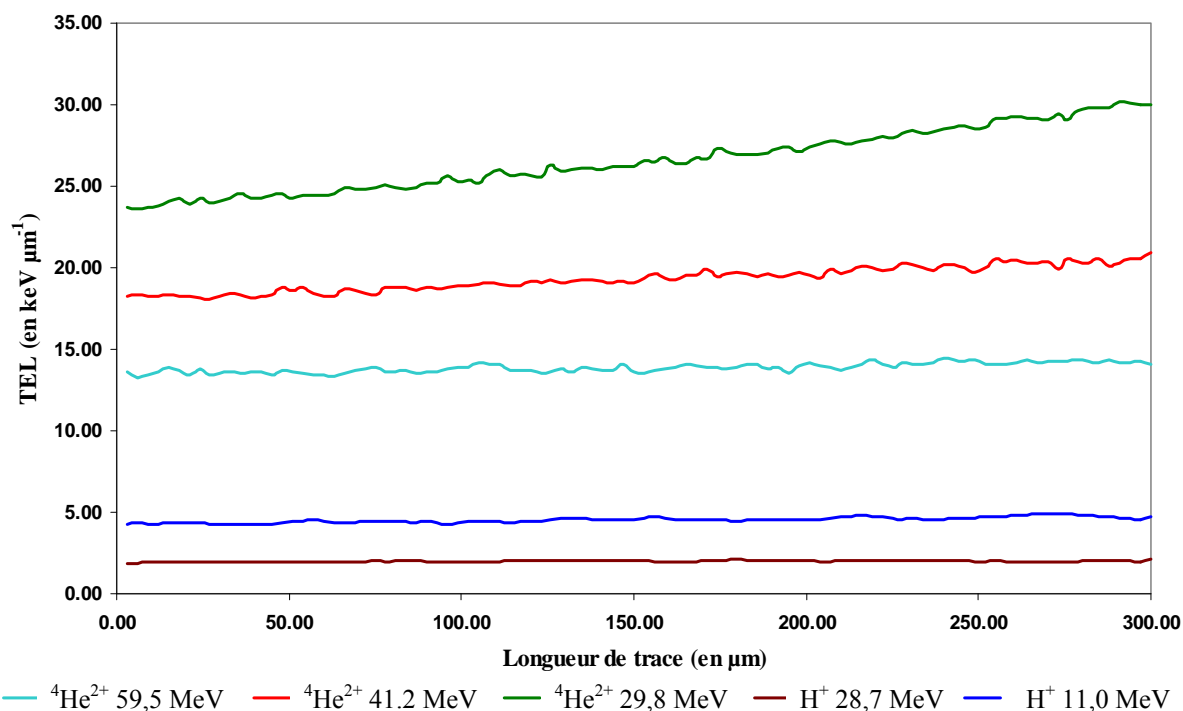


Figure II. 10 – Evolution du TEL sur une longueur de trace de 300 μm pour des faisceaux d’hélions et de protons de différentes énergies

Grâce à cette figure, nous pouvons ainsi confirmer le caractère homogène du dépôt d’énergie sur la totalité de l’épaisseur de nos échantillons. En effet, nous remarquons que l’évolution du TEL en fonction de la distance parcourue par les particules ionisantes dans notre cellule est quasiment constante pour les énergies utilisées. Notons, toutefois que pour l’énergie de 29,8 MeV, la valeur du TEL évolue légèrement passant de 24 à 29 keV μm⁻¹. Cependant, cette évolution n’est pas conséquente et nous avons donc choisi de considérer cette énergie comme permettant de travailler dans des conditions où le TEL est « quasi constant ». Ainsi, la gamme d’observation de l’évolution du rendement radiolytique de l’hydrogène moléculaire en fonction de la valeur du TEL est plus importante.

Les caractéristiques des particules ionisantes utilisées lors de nos expériences d’irradiation sont exposées dans le Tableau II.4. Nous mentionnons aussi les épaisseurs de titane et de quartz employées afin de dégrader nos faisceaux d’ions. Enfin, la valeur de TEL « quasi constant » correspondante à ces irradiations est exprimée dans ce tableau.

Tableau II. 4 – Energies de faisceaux d’hélions et de protons utilisées au cyclotron ARRONAX et de leur valeur de TEL « quasi constant » associée

| Type de particule | Energie initiale (MeV) | Epaisseur de titane (μm) | Epaisseur de quartz (μm) | Energie à l’entrée de l’échantillon (MeV) | Energie déposée dans l’échantillon (MeV) | Longueur de trace (μm) | TEL « quasi constant » ($\text{keV } \mu\text{m}^{-1}$) |
|----------------------|------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---|--|-------------------------------------|---|
| ${}^4\text{He}^{2+}$ | 68,4 | 0 | 300 | 59,5 | 4,3 | 300 | 14,3 |
| | 68,4 | 400 | 300 | 41,2 | 6,0 | 300 | 20,0 |
| | 68,4 | 600 | 300 | 29,8 | 7,9 | 300 | 26,3 |
| H^+ | 30,0 | 0 | 300 | 28,7 | 0,6 | 300 | 2,0 |
| | 30,0 | 2200 | 300 | 11,0 | 1,5 | 300 | 5,0 |

B. Cellules d’irradiations

Afin de mener à bien nos différentes expériences, nous avons développé différents types de cellules dont les matériaux et/ou les géométries choisis étaient spécifiques à chaque type d’expérience d’irradiation (rayonnement, dose, outil d’irradiation, énergie déposée,...).

1. Cellules d’irradiations γ

Les cellules retenues pour réaliser nos irradiations sous rayonnement γ sont celles présentées par la Figure II.10. Elles sont cylindriques et composées de différentes parties : un récipient et deux capots en polyétheréthercétone ou PEEK (Poly-Ether-Ether-Ketone), un tube rotulex 19/9 et une vanne verre-métal à soufflet métallique. L’étanchéité de cet assemblage qui a été testée sur une durée de 120 heures est assurée grâce à un jeu de trois joints toriques. Le volume total interne de ces cellules est de 41 cm^3 .

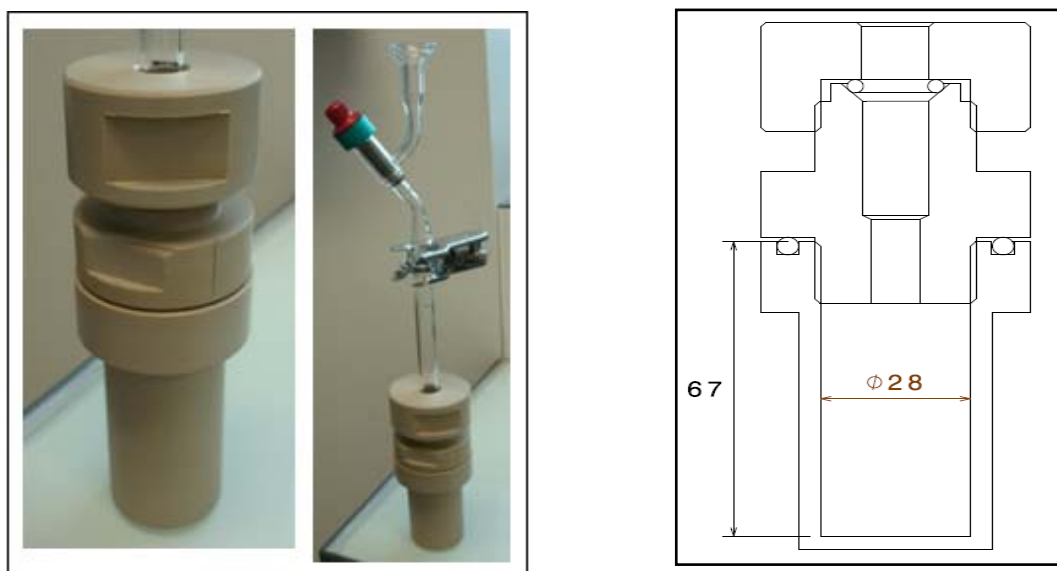


Figure II. 11 – Photographies et plan 2D d’une cellule d’irradiation utilisée sous rayonnement γ

2. Cellules d'irradiations protons et hélions

Cette cellule a des caractéristiques très proches de celles de la cellule γ présentée ci-dessus. Cependant, elle a une géométrie différente de part la complexité à irradier une solution avec un faisceau de particules ionisantes. En effet, nous pouvons remarquer sur la Figure II.12 que le récipient contenant l’échantillon à irradier n’est plus cylindrique mais parallélépipédique. Sur l’une de ses faces, la présence d’un collimateur d’un diamètre de 20 mm derrière lequel une fenêtre en verre borosilicaté (Marienfeld®) d’une épaisseur de 150 μm est placée, permet aux faisceaux de particules de pénétrer dans la cellule en déposant le moins d’énergie avant l’irradiation des échantillons. Dans ce cas, le volume de la solution irradiée est de 42 cm^3 .

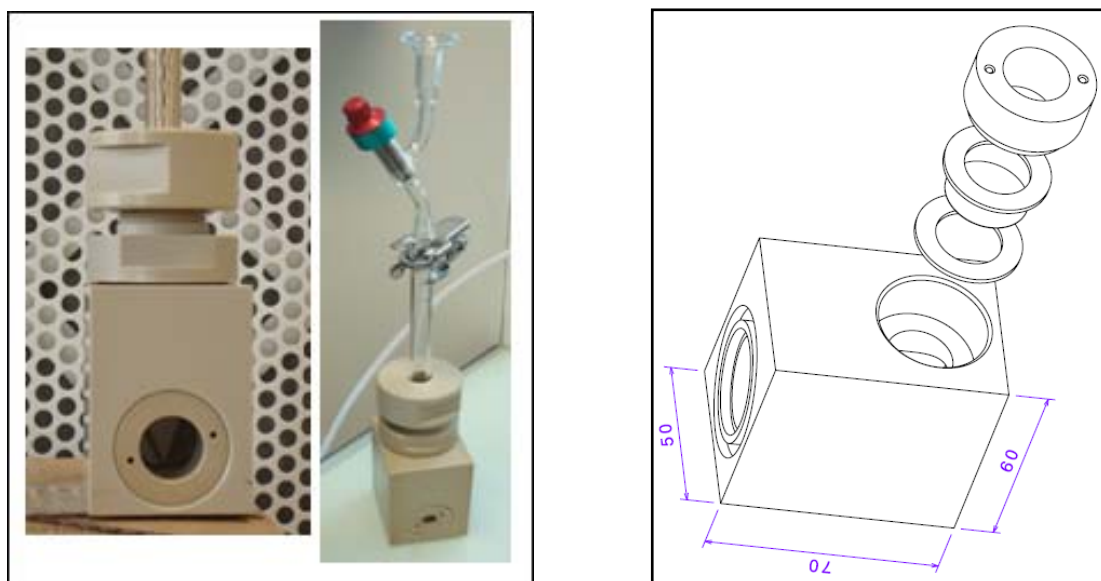


Figure II. 12 – Photographies et plan 3D d’une cellule d’irradiation utilisée lors d’irradiations avec des faisceaux d’ions

3. Cellules pour irradiations à TEL « quasi constant »

Une des difficultés majeures pour obtenir des rendements radiolytiques à TEL « quasi constant », en utilisant des faisceaux de particules suffisamment énergétiques, réside dans la conception de la cellule d’irradiation.

En effet, pour que le dépôt d’énergie au sein de la solution soit homogène, il faut que l’épaisseur de celle-ci soit très petite. Dans notre cas, il s’agit d’une cellule UV en quartz standard que nous avons modifiée sur plan et réalisée par la société HELLMA®. L’épaisseur du film de solution est de 300 μm et le diamètre d’entrée et de sortie du faisceau est de 8 mm. De plus, afin de pouvoir quantifier le nombre d’espèces formées, le volume de la solution doit être de l’ordre de quelques cm^3 , *i.e.* suffisant pour des mesures par spectrophotométrie UV, par exemple pour la dosimétrie de Fricke. La solution au sein de la cellule est agitée à l’aide d’une pompe péristaltique. Cette agitation permet d’irradier la majeure partie de la solution présente dans notre cellule afin de se rapprocher des conditions d’irradiation par des rayonnements γ qui irradient, eux, la totalité de l’échantillon.

Enfin, dans notre étude nous avons besoin d’un espace de tête suffisant (10 cm^3) afin de mesurer notre produit de radiolyse d’intérêt, le dihydrogène qui est sous forme gazeuse. Toutes ces caractéristiques sont réunies dans notre cellule, représentée dans la Figure II.13, et qui permet d’irradier nos échantillons à TEL « quasi constant ».

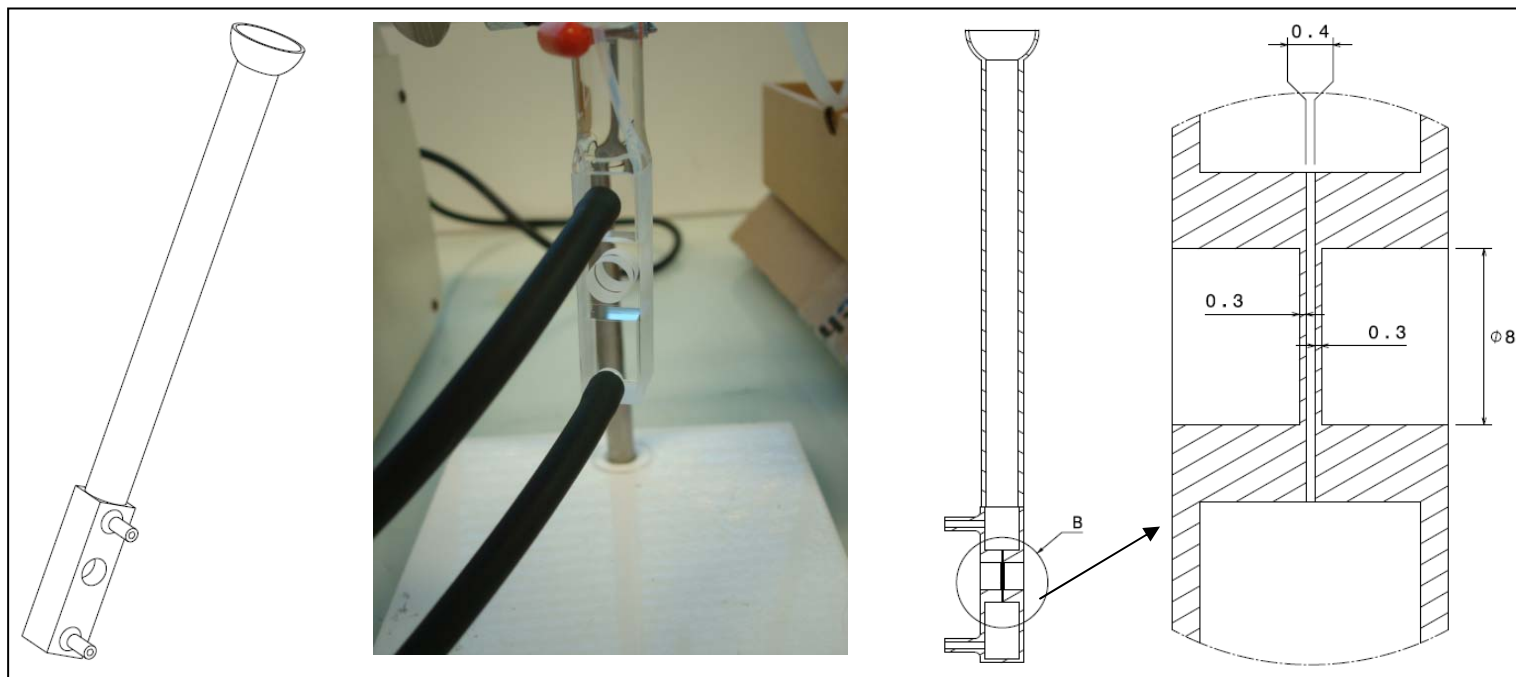


Figure II. 13 – Photographie, plan 3D et coupe transversale de la cellule d’irradiations à TEL « quasi constant »

C. Systèmes chimiques irradiés

1. Dosimètres de Fricke et « super » Fricke

1.1. Solution

Le dosimètre de Fricke est le système chimique le plus communément utilisé pour déterminer la dose déposée au sein d’un échantillon sous forme d’une solution aqueuse et son principe sera détaillé dans le Chapitre III. Il s’agit d’une solution aqueuse aérée qui est composée de $0,4 \text{ mol dm}^{-3}$ d’acide sulfurique (H_2SO_4) et de $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de sel de Mohr dont la formule chimique est $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$. Il est aussi recommandé d’ajouter $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de NaCl pour minimiser l’effet d’éventuelles impuretés. Cette solution est saturée en air d’où une concentration en oxygène dans le système de $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. La solution de Fricke est une solution acide afin d’éviter la précipitation de composés basiques à base de fer.

Le Tableau II.5 indique l’origine des produits chimiques utilisés ainsi que leur pureté chimique pour la solution du dosimètre de Fricke.

Tableau II. 5 – Réactifs de la solution aqueuse du dosimètre de Fricke

| Produits chimiques | Fournisseur | Pureté ou masse volumique |
|--------------------|---------------|---------------------------|
| Sel de Mohr | Sigma-Aldrich | 99,997 % |
| Chlorure de sodium | Sigma-Aldrich | 99,5 % |
| Acide sulfurique | Merck | 95 – 97 % |

La solution aqueuse du dosimètre « super » Fricke diffère par la concentration en sel de Mohr puisque, dans ce cas, celle-ci est de $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. La principale utilisation de cette solution est d’élargir la gamme de dose de travail pour réaliser notre dosimétrie. En effet, la dose déposée lorsque l’irradiation est réalisée avec des faisceaux d’hélium de hautes énergies est très élevée. Ainsi, la concentration en ions ferreux présente en solution s’épuise rapidement au profit de celle des ions ferriques. Il est donc nécessaire de travailler avec des concentrations en sel de Mohr plus élevées. Aussi, afin d’éviter le manque d’oxygène dissous

en solution lorsque la dose devient élevée, la solution de « super » Fricke est saturée en dioxygène par un bullage réalisé au préalable de l’irradiation [5, 6].

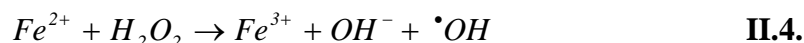
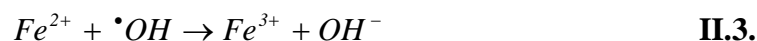
1.2. Principe du dosimètre de Fricke

Cette dosimétrie chimique, développée par H.FRICKE^[7], permet de déterminer la dose absorbée par l’échantillon en suivant les modifications chimiques dues au rayonnement ionisant.

En effet, le principe de cette dosimétrie est basé sur l’oxydation de l’ion ferreux Fe^{2+} en ion ferrique Fe^{3+} par les espèces formées lors de la radiolyse de l’eau. La méthode de choix pour mesurer les concentrations en ions ferriques est la spectrophotométrie d’absorption UV-visible puisque ces ions Fe^{3+} absorbent dans l’UV à une longueur d’onde de 304 nm. Le coefficient d’absorption molaire ϵ a été déterminé dans ce travail et est égal à $2160 \text{ dm mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à une température de 25°C ce qui est cohérent avec la littérature^[8].

Le schéma réactionnel qui implique les différentes espèces radiolytiques lors de l’oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} est obtenu par les réactions suivantes :

- Les radicaux $\cdot OH$ ainsi que les molécules de peroxyde d’hydrogène formées vont réagir avec les ions Fe^{2+} pour donner :

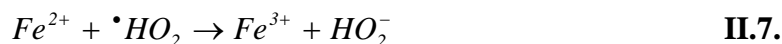


Ainsi, le peroxyde d’hydrogène va oxyder deux ions Fe^{2+} puisque la réaction III.2 produit des radicaux $\cdot OH$ qui vont à leur tour oxyder Fe^{2+} (cf. II.3).

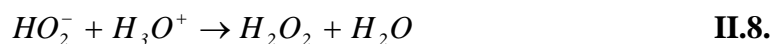
- L’électron hydraté va se transformer en son acide conjugué H^\bullet puisque le pH de la solution de Fricke est bien plus acide que le pK_A (égal à 9,6) de ce couple (cf. Chapitre I) :



- Le radical H^\bullet va alors réagir avec l’oxygène de l’air dissous en solution et former le radical perhydroxyle $\cdot HO_2$ (cf. II.6) qui va réagir avec les ions ferreux (cf. II.7) :



- L’anion formé suite à la réaction II.7 est très peu stable et va réagir avec les ions H_3O^+ :



De ces réactions, nous pouvons exprimer le rendement mesuré pour l’apparition des ions ferriques, Fe^{3+} , par la relation :

$$G(Fe^{3+}) = G(\bullet OH) + 2 G(H_2O_2) + 3 \left(G(e_{hyd}^-) + G(H\bullet) \right) + 3 G(\bullet HO_2) \quad \text{E.II.4.}$$

Nous avons évoqué dans le premier chapitre l’évolution des rendements radiolytiques des espèces issues de la décomposition de l’eau avec le transfert d’énergie linéique (TEL). Ainsi, le rendement radiolytique des ions ferriques mesuré suite à l’irradiation d’une solution de Fricke va, lui aussi, évoluer avec la valeur du TEL puisqu’il dépend des rendements des espèces radiolytiques de l’eau (*cf.* E.II.4).

Afin de contrôler la dose déposée au sein de nos échantillons, les rendements radiolytiques $G(Fe^{3+})$ ont été extraits de la littérature pour un rayonnement ionisant γ et pour des irradiations réalisées avec des hélions ou des protons délivrés par les différents cyclotrons. Cependant, certaines des énergies des faisceaux d’hélions délivrés par le cyclotron ARRONAX sont trop élevées et la littérature n’apporte aucune donnée pour de telles valeurs. En effet, l’évolution du rendement $G(Fe^{3+})$ est linéaire en fonction de l’énergie des hélions mais les données de la littérature nous renseignent seulement jusqu’à des énergies de l’ordre de 40 MeV. L’évolution du rendement $G(Fe^{3+})$ a été extrapolée^[9] linéairement en fonction de l’énergie des hélions afin de définir une valeur de $G(Fe^{3+})$ pour des irradiations effectuées avec des hélions de 64,7 MeV.

Le Tableau II.6 ci-dessous synthétise les différents rendements radiolytiques en ions ferriques utilisés pour réaliser nos dosimétries chimiques. Ceux-ci sont extraits de la littérature^[9-16] à l’exception de celui mentionné pour un faisceau d’hélions de 64,7 MeV.

Tableau II. 6 – Rendements $G(\text{Fe}^{3+})$ utilisés pour nos dosimétries chimiques en fonction du type de rayonnement, de la valeur du TEL « moyen » et de l’énergie de celui-ci

| Nature du rayonnement | Energie (en MeV) | TEL « moyen » (keV μm^{-1}) | $G(\text{Fe}^{3+})$ (en $\mu\text{mol J}^{-1}$) |
|----------------------------|---------------------|--|--|
| $\gamma, {}^{60}\text{Co}$ | -- | 0,23 | 1,62 ^[12] |
| Protons H^+ | 29,1 | 3,5 | 1,42 ^[16] |
| Hélions He^{2+} | 64,7 | 22,7 | $1,16 \pm 0,12^* \supset [9]$ |
| | 39,5 | 33,8 | 0,89 ^[14] |
| | 35,8 | 36,3 | 0,83 ^[14] |
| | 28,8 | 43,1 | 0,75 ^[14] |
| | 27,6 | 44,5 | 0,74 ^[14] |
| | 20,7 | 55,3 | 0,68 ^[11] |
| | 12,2 | 80,8 | 0,57 ^[15] |
| | 4,2 | 150,0 | 0,50 ^[11] |

* : Valeur extrapolée

La Figure II.14 ci-dessous montre l’évolution des rendements de formation $G(\text{Fe}^{3+})$ en fonction de la valeur de TEL des particules ionisantes. On remarque, comme nous l’avons mentionné auparavant, que la valeur du rendement radiolytique $G(\text{Fe}^{3+})$ varie avec le TEL. Nous pouvons même ajouter que, pour une particule donnée, le rendement $G(\text{Fe}^{3+})$ va diminuer quand le TEL de la particule incidente va augmenter. C’est en effet ce que la Figure II.14 montre pour le cas des hélions.

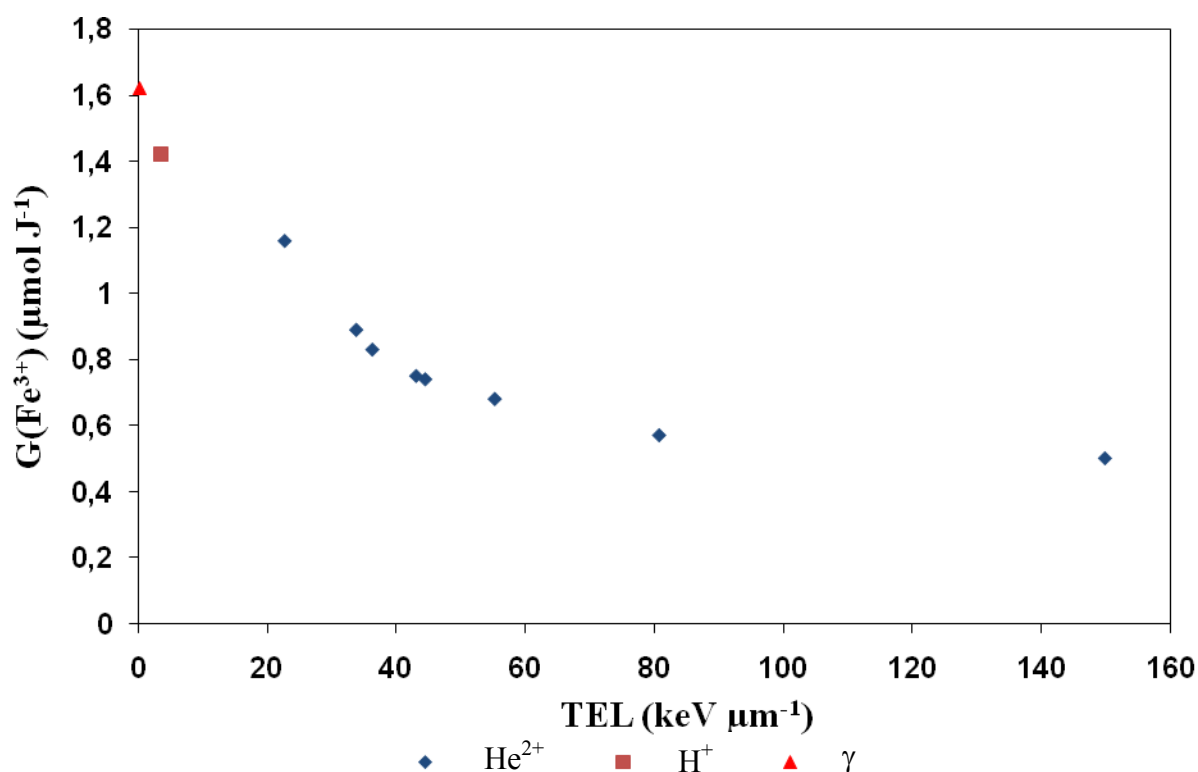


Figure II. 14 – Evolution du rendement radiolytique de formation $G(\text{Fe}^{3+})$ en fonction de la valeur de TEL des particules incidentes

2. Systèmes chimiques

2.1. Eau ultrapure

L'eau ultrapure que nous utilisons au laboratoire est produite par un appareillage Millipore simplicity 185. Ce système est équipé d'une lampe UV qui émet à 185 et 254 nm ce qui permet d'obtenir une eau à faible teneur en carbone organique total. La résistivité de l'eau produite est de 18,2 M Ω cm à une température de travail de 25°C. De nombreuses techniques (ICP-MS, chromatographie ionique, mesure des carbones organiques par COT-mètre) sont utilisées au laboratoire pour s'assurer de la pureté de l'eau de façon régulière.

2.2. Solutions aqueuses

Les différentes solutions aqueuses qui sont présentées dans ce paragraphe sont celles que nous avons choisies suivant la littérature afin de déduire la valeur du rendement radiolytique

primaire de l’hydrogène moléculaire obtenu sous rayonnement γ , à savoir : $g(\text{H}_2) = 0,045 \mu\text{mol J}^{-1}$ [17].

2.2.1. Solution de Bromure de sodium (NaBr)

Il s’agit d’une solution de concentration $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de bromure de sodium. Cette solution a été citée à plusieurs reprises comme permettant de déterminer le rendement radiolytique $g(\text{H}_2)$ lorsque celle-ci est irradiée sous une atmosphère neutre telle que l’argon [17, 18].

Le produit chimique, NaBr, d’une pureté de 99,999 % a été fourni par Sigma-Aldrich et a été dissout dans l’eau ultrapure.

2.2.2. Dosimètre au cérium (Ce)

Cette solution permet au même titre que le dosimètre de Fricke de réaliser une dosimétrie chimique. Cependant, ce dosimètre est beaucoup plus sensible aux impuretés organiques et son utilisation a été mise de côté au profit de la solution de Fricke.

Néanmoins, il peut être intéressant puisqu’il permet de déterminer le rendement radiolytique primaire $g(\text{H}_2)$ comme cela est mentionné dans la littérature [17, 19, 20].

En effet, il a été montré que l’hydrogène moléculaire ne va pas réagir avec les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ puisque ces derniers vont oxyder préférentiellement les ions Ce^{3+} :



La composition de cette solution est donnée dans le Tableau II.7 suivant :

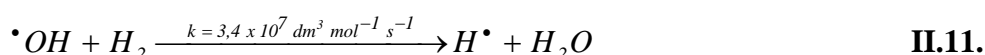
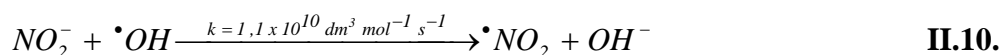
Tableau II. 7 – Composition chimique de la solution aqueuse du dosimètre au Cérium

| Produits chimiques | Pureté ou masse volumique | Concentration (mol dm^{-3}) |
|--|---------------------------|--|
| Sulfate de cérium (IV), $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ | 97 % | $3 \cdot 10^{-5}$ |
| Sulfate de cérium (III), $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ | 99,99 % | $5 \cdot 10^{-6}$ |
| Acide sulfurique | 95 – 97 % | $4 \cdot 10^{-1}$ |

2.2.3. Solution de Nitrite de sodium (NaNO₂)

Ce système chimique contenant 10⁻³ mol dm⁻³ de nitrite de sodium et irradié dans des conditions saturées en argon a déjà été cité dans la littérature^[21, 22] afin d’obtenir la valeur du rendement primaire en hydrogène moléculaire.

En effet, les radicaux hydroxyles, principales entités radiolytiques consommant le dihydrogène, vont réagir préférentiellement avec les ions nitrites comme le montrent les réactions II.10 et II.11 :



Ainsi, l’utilisation d’une solution à 10⁻³ mol dm⁻³ permet de mesurer le rendement radiolytique primaire g(H₂) puisque l’inverse du pouvoir de capture donne un temps de l’ordre de 100 ns.

Le produit chimique, NaNO₂ dont la pureté est de 99,999 % a été fourni par Sigma-Aldrich. Ce composé a ensuite été dissous dans de l’eau ultrapure.

D. Techniques Analytiques

1. Spectrophotométrie d’absorption UV-visible

Cette technique analytique est indispensable lorsque l’on souhaite mesurer des rendements radiolytiques. En effet, la dosimétrie de Fricke, travail préliminaire aux expériences de radiolyse afin de connaître la dose déposée dans nos échantillons en fonction du temps, nécessite l’utilisation d’un spectrophotomètre UV-visible.

1.1. Principe

La spectrophotométrie UV-visible repose sur la transition d’un électron de la matière d’un état fondamental (E₀), défini comme étant l’état électronique le plus stable, vers un état excité (E*), suite à un apport d’énergie initié par une onde électromagnétique. La fréquence de cette transition suit l’équation E.II.5 suivante :

$$\Delta E = E^* - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{E.II.5.}$$

Où E^* et E_0 sont respectivement les énergies des états excité et fondamental (en J), h est la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s), ν est la fréquence du rayonnement (en s^{-1}), c est la célérité de la lumière (en $m s^{-1}$) et λ la longueur d’onde du rayonnement (en m).

Les transitions entre les différents niveaux énergétiques au sein d’une structure donnée nécessitent l’absorption de photons d’énergie spécifique dépendant de la fréquence ou de la longueur d’onde dont l’ensemble est appelé spectre d’absorption.

1.2. Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert permet de relier l’intensité incidente d’un rayonnement à l’intensité transmise pour des études quantitatives spectroscopiques. Cette relation repose sur le fait que l’intensité I_0 d’une lumière monochromatique, lorsque celle-ci traverse un milieu homogène, décroît de façon exponentielle lorsque l’épaisseur, l , du milieu absorbant augmente. L’intensité de la lumière transmise est alors notée I . Grâce à cette loi, il est alors possible de corréler la concentration d’une espèce à l’absorbance selon l’équation E.II.6.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \times l \times C \quad \text{E.II.6.}$$

Où ε est le coefficient d’absorption molaire ($dm \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et C la concentration de l’espèce chimique observée (mol dm^{-3}).

1.3. Appareillages

Nos mesures d’absorption UV ont été réalisées soit de manière *ex situ* à l’aide d’un spectrophotomètre Varian Cary 60 (gamme spectrale de 190 à 1100 nm) pour nos manipulations menées au laboratoire CEMHTI d’Orléans. La lampe délivrant la lumière nécessaire à la mesure est une lampe au Xénon.

Au cyclotron ARRONAX, nous avons utilisé un autre spectromètre, le Varian Cary 4000 (gamme spectrale de 175 à 900 nm) qui nous a permis de mesurer *in situ*, *i.e.* durant l’irradiation la formation des espèces observées dans nos cellules d’irradiation. Les mesures *in situ* sont assurées grâce à un jeu de fibre optique HELLMA d’une longueur de 20 m et d’un diamètre interne de 600 μm . Celles-ci sont traitées contre la solarisation ce qui permet d’éviter les différents phénomènes induits par la lumière UV lors de nos mesures. Ces deux

fibres viennent s’emboîter dans une sonde dont le trajet optique est de 1 cm. Cependant, pour réaliser la dosimétrie dans nos cellules à TEL constant nous n’avons pas pu utiliser ce montage et avons donc travaillé de façon *ex situ*. Ce spectrophotomètre est constitué d’un jeu de lampes. Ainsi, la lumière d’analyse est assurée par une lampe au deutérium pour l’analyse dans l’ultraviolet (jusqu’à 350 nm) puis d’une lampe au tungstène dans le domaine du visible et proche infrarouge.

Enfin, les deux appareils fonctionnent sur le principe d’un montage double faisceau et les cuves UV que nous avons utilisées avaient un trajet optique de 1 cm.

2. Chromatographie en phase gazeuse

2.1. Principe

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une technique analytique séparative. Un appareil de chromatographie en phase gazeuse comprend trois modules : l’injecteur, la colonne et le détecteur qui sont réunis dans un bâti unique. La phase mobile qui va entraîner l’échantillon dans la colonne est un gaz que l’on appelle gaz vecteur. Les débits de ce gaz sont contrôlés avec une grande précision ce qui permet une grande répétabilité des temps de rétention des espèces analysées^[23].

L’analyse nécessite une très petite quantité de l’échantillon qui va être introduit au niveau de l’injecteur. Ce dernier va amener l’échantillon dans un flux gazeux au niveau d’une colonne qui se présente comme un long tube (de 1 à 100 m) de faible section enroulé sur lui-même. Cette colonne est placée dans une enceinte dont la température est régulée. La phase gazeuse en aval de la colonne arrive au niveau d’un détecteur avant de sortir à l’air libre. Les signaux du détecteur sont ensuite amplifiés puis intégrés vers un ordinateur. Ce principe d’analyse est schématisé dans la Figure II.15 suivante :

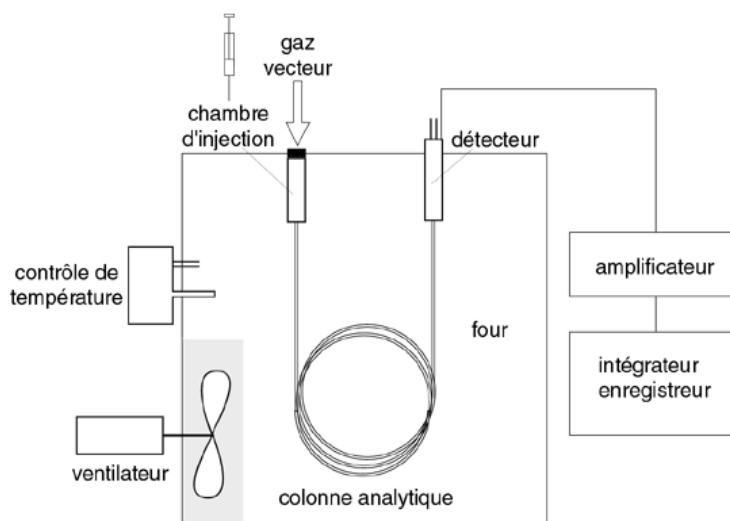


Figure II. 15 – Schéma d’un chromatographe en phase gazeuse

2.2. Appareillage

Le chromatographe utilisé pour nos mesures d’hydrogène moléculaire est un 490 Micro GC de chez AGILENT. Cet appareil présente l’avantage d’être très compact ce qui nous permet de le déplacer lors de nos différentes campagnes d’irradiations. Il est muni de trois différents modules pour lesquels la phase stationnaire (colonne) et la phase mobile (gaz vecteurs) vont varier afin d’analyser le gaz de notre choix.

Ainsi, pour optimiser la sensibilité de la mesure en dihydrogène, le gaz vecteur utilisé est de l’argon de très haute pureté (99,9999%) et la colonne séparative est une colonne capillaire, CP-Molsieve 5A, qui a un diamètre interne de 0,32 mm et une longueur de 10 m. Les paramètres de températures sont fixés à 180°C au niveau de l’injecteur et à 60°C au niveau du four. Enfin, la détection est assurée par un détecteur à conductibilité thermique (TCD). Son principe repose sur le changement de conductibilité thermique de la composition du mélange gazeux par rapport à celle du gaz vecteur lorsqu’un soluté est élué. La sensibilité obtenue sur la mesure de l’hydrogène est de l’ordre de 700 ppb et il est donc possible de quantifier le dihydrogène de l’air.

3. Incertitudes sur les mesures de rendements radiolytiques

Les principales incertitudes de mesure lors de ces travaux de thèse reposent sur plusieurs paramètres qu’il convient de différencier si nous travaillons dans des conditions pour lesquelles le TEL est considéré comme « moyenné » ou « quasi constant ».

3.1. TEL « moyen »

La principale incertitude sur la mesure des rendements radiolytiques de l’hydrogène moléculaire est la mesure du dihydrogène par la μ -chromatographie gazeuse, présentée dans ce chapitre, est précise à $\pm 10 \%$ (incertitude donnée par le constructeur).

Les incertitudes liées à la mesure de la dose, elles, sont considérées comme négligeables puisque les rendements $G(\text{Fe}^{3+})$ obtenus suite à l’irradiation du dosimètre de Fricke et présentés dans la littérature n’en mentionnent aucune. Les seules sources d’incertitudes sur la mesure de la dose sont donc liées à la mesure de l’absorbance à la longueur d’onde pour laquelle l’absorption de Fe^{3+} est maximale ($\lambda_{\text{max}} = 304 \text{ nm}$). Cependant, la mesure de l’absorbance est très précise (0,01 D.O.) ce qui réduit considérablement les incertitudes de cette technique.

3.2. TEL « quasi constant »

Dans ces conditions, l’incertitude sur la mesure de l’hydrogène est également à prendre en considération et demeure égale à $\pm 10 \%$.

De plus, la mesure de la dose qui repose sur un calcul physique lié à la mesure du courant du faisceau d’ions (*cf.* chapitre IV) est également une source d’erreur. En effet, nous avons constaté que lors de nos irradiations, les variations des valeurs de courant ont été mesurées à $\pm 10 \%$.

Compte tenu de ces incertitudes, nous avons choisi, dans ce travail, de présenter nos valeurs de rendements radiolytiques avec une précision de $\pm 10 \%$.

Bibliographie

- [1]. Delacroix, D., et al., "Guide pratique radionucléides & radioprotection". ed. CEA, 2006.
- [2]. "CEA, Direction des technologies avancées - Département des applications et de la métrologie des rayonnements ionisants Radionucléides". 1991.
- [3]. Ziegler, J.F., et al., "Stopping power and ranges of ions in matter". ed. P. Press, 1985.
- [4]. Ziegler, J.F., et al., "SRIM - The stopping and range of ions in matter", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 268, N^o(11 -12), 2010, pp. 1818-1823.
- [5]. Razem, D., et al., "Ionizing Radiation: Protection and Dosimetry", 1988, CRC Press
- [6]. Waselin, V., "Processus primaires en chimie sous rayonnement. Influence du Transfert d'Énergie Linéique sur la radiolyse de l'eau" Thèse de l'Université Paris XI, 2000
- [7]. Fricke, H., et al., "Chemical dosimetry, Radiation Dosimetry". ed. A. Press, 1966, New York, USA: Attix F.H. et Roesch W.C.
- [8]. Schuler, R.H., et al., "Yield of the Ferrous Sulfate Radiation Dosimeter: An Improved Cathode-Ray Determination", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 24, N^o(1), 1956, pp. 56-59.
- [9]. Costa, C., et al., "Chemical Dosimetry during Alpha Irradiation: A Specific System for UV-Vis in Situ Measurement", *American Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 3, 2012, pp. 6-11.
- [10]. LaVerne, J.A., et al., "Decomposition of water by very high linear energy transfer radiations", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 87, N^o(23), 1983, pp. 4564-4565.
- [11]. LaVerne, J.A., et al., "Radiation chemical studies with heavy ions: oxidation of ferrous ion in the Fricke dosimeter", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 91, N^o(22), 1987, pp. 5770-5776.
- [12]. Allen, A.O., "The radiation chemistry of water and aqueous solutions". 1961: D. Van Nostrand
- [13]. Anderson, A.R., et al., "Molecular Product and Free radical Yields in the Decomposition of Water by Protons, Deuterons, and Helium Ions", *Radiat. Res.*, Vol. 14, 1961, pp. 689.

- [14]. Schuler, R.H., et al., "Radiation Chemistry Studies with Cyclotron Beams of Variable Energy: Yields in Aerated Ferrous Sulfate Solution", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 79, N^o(7), 1957, pp. 1565-1572.
- [15]. Matsui, M., et al., "Radiation Chemical Studies with Cyclotron Beams, (I)", *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 7, N^o(2), 1970, pp. 97-104.
- [16]. Saini, R.D., et al., "Radiolytic oxidation of U(IV) sulphate in aqueous solution by alpha particles from cyclotron", *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 29, N^o(5), 1987, pp. 375-379.
- [17]. Allen, A.O., "The radiation chemistry of water and aqueous solutions". 1961: D. Van Nostrand
- [18]. LaVerne, J.A., et al., "Hydrogen production in the radiolysis of bromide solutions", *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 78, N^o(12), 2009, pp. 1148-1152.
- [19]. Ferradini, C., et al., "Biologie de l'action des rayonnements ionisants". 1983, Paris, France: Masson, 224.
- [20]. Johnson, E.R., et al., "The Molecular Yield in the Decomposition of Water by Hard X-Rays¹", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 74, N^o(16), 1952, pp. 4147-4150.
- [21]. Ishigure, K., et al., "Radiolysis of high temperature water", *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 46, N^o(4-6, Part 1), 1995, pp. 557-560.
- [22]. Sunaryo, G.R., et al., "Radiolysis of water at elevated temperatures--I. Irradiation with gamma-rays and fast neutrons at room temperature", *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 44, N^o(3), 1994, pp. 273-280.
- [23]. Rouessac, F., et al., "Analyse Chimique - Méthodes et techniques instrumentales modernes." ed. DUNOD, 2000.

Chapitre III - Evolution du rendement radiolytique de l'hydrogène moléculaire H₂ en fonction du TEL dit « moyen » lors de la radiolyse de l'eau

| | |
|--|------------|
| A. Dosimétrie de Fricke | 82 |
| 1. Systèmes dosimétriques de Fricke | 82 |
| 1.1. <i>Dosimétrie de Fricke</i> | 82 |
| 1.1.1. Irradiations γ | 82 |
| 1.1.2. Irradiations au cyclotron CEMHTI | 83 |
| 1.2. <i>Dosimétrie de Fricke in situ au cyclotron ARRONAX</i> | 85 |
| B. Etalonnage du chromatographe en phase gazeuse | 87 |
| 1. Principe | 87 |
| 2. Mesure dans nos conditions expérimentales : Exemple de la cellule d'irradiations γ | 87 |
| C. Rendement primaire g(H₂) : choix d'un système chimique | 89 |
| D. Irradiations γ et particules chargées (protons et hélions): Résultats et discussions | 91 |
| 1. Comparaison de g(H ₂) et G(H ₂) sous irradiation γ | 91 |
| 2. Evolution de G(H ₂) en fonction du TEL « moyen » | 93 |
| 2.1. <i>Irradiations au cyclotron CEMHTI</i> | 93 |
| 2.2. <i>Irradiations au cyclotron ARRONAX</i> | 95 |
| 2.2.1. Faisceaux d'hélions | 95 |
| 2.2.2. Faisceau de protons | 96 |
| 2.3. <i>Bilan</i> | 97 |
| 3. Evolution de g(H ₂) en fonction du TEL « moyen » | 99 |
| 3.1. <i>Irradiations au cyclotron CEMHTI</i> | 99 |
| 3.2. <i>Irradiations au cyclotron ARRONAX</i> | 101 |
| 3.2.1. Faisceaux d'hélions | 101 |
| 3.2.2. Faisceaux de protons | 102 |
| 3.3. <i>Bilan</i> | 103 |
| 4. Limites du piégeage des radicaux $\cdot\text{OH}$ | 105 |
| 5. Conclusion | 107 |
| Bibliographie | 109 |

Chapitre III - Evolution du rendement radiolytique de l'hydrogène moléculaire H₂ en fonction du TEL dit « moyen » lors de la radiolyse de l'eau

Ce chapitre regroupe les résultats portant sur l'étude de l'évolution de la valeur du rendement radiolytique de l'hydrogène moléculaire en fonction de la valeur du TEL « moyen » sur la longueur de la trace résultant de l'interaction des rayonnements avec le milieu.

Dans un premier temps, le principe sur lequel repose la dosimétrie de Fricke, qui est utilisée pour connaître précisément la dose déposée dans les échantillons en fonction du temps sera exposé. Les résultats de ces dosimétries effectuées lors des irradiations γ mais aussi lors des irradiations avec des hélions seront présentés et discutés.

Dans un deuxième temps, le dispositif expérimental complet ainsi que la technique pour mesurer les concentrations en hydrogène moléculaire seront détaillés. Il s'agit d'un étalonnage effectué à l'aide de mélanges gazeux contenant des teneurs connues en dihydrogène qui sont mesurées par chromatographie gazeuse.

Dans un troisième temps, nous présenterons le système chimique que nous avons retenu et qui nous permet d'obtenir la valeur de référence du rendement radiolytique primaire $g(\text{H}_2)$ sous irradiations γ .

Enfin, les résultats expérimentaux obtenus sur l'évolution du rendement primaire et du rendement apparent, respectivement $g(\text{H}_2)$ et $G(\text{H}_2)$, en fonction des valeurs de TEL « moyen » seront présentés. Les valeurs des rendements apparents obtenues sous deux atmosphères distinctes (l'air ambiant et l'argon pur) seront discutées. Puis, nous montrerons l'impact de la présence d'un soluté dans l'eau sur la production en hydrogène moléculaire en fonction du TEL « moyen ».

A. Dosimétrie de Fricke

1. Systèmes dosimétriques de Fricke

1.1. Dosimétrie de Fricke

1.1.1. Irradiations γ

La source de ⁶⁰Co du Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay permet d'irradier plusieurs échantillons au même moment à des débits de dose différents. L'exemple présenté ci-dessous représente donc l'une des positions auxquelles nous avons travaillé.

Une cellule d'irradiation γ (cf. chapitre II), de même géométrie que celle de nos échantillons est irradiée pendant des temps de 3, 6, 12 et 24 min.

Nous suivons ensuite la formation des ions Fe³⁺ par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde pour laquelle l'absorption est maximale ($\lambda_{\text{max}} = 304 \text{ nm}$) pour chaque temps d'irradiation comme le montre la Figure III. 1.

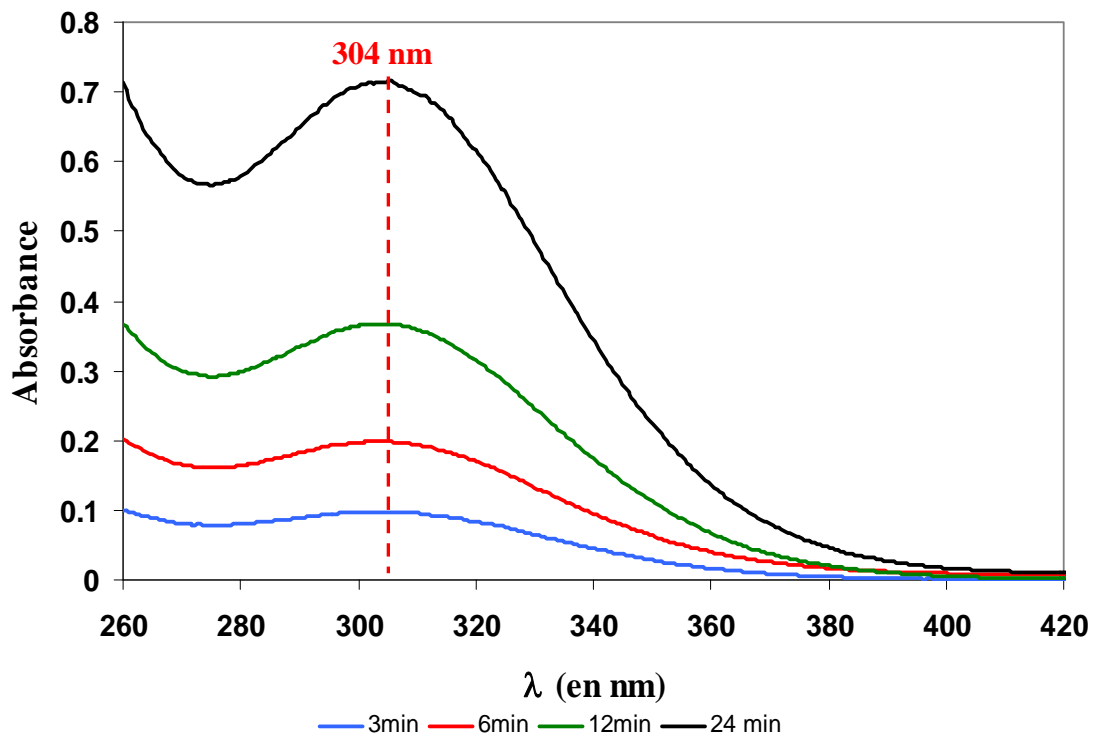


Figure III. 1 – Suivi spectrophotométrique UV de la solution de Fricke irradiée par un rayonnement γ pour différents temps

La concentration [Fe³⁺] peut ensuite être déterminée en utilisant la loi de Beer-Lambert (cf. chapitre II). La détermination de la dose, D, déposée dans l'échantillon par unité de temps, s'effectue alors par le calcul du rapport de la concentration en ions ferriques, [Fe³⁺], par le produit du rendement radiolytique G(Fe³⁺) et de la masse volumique, ρ, de la solution de Fricke (cf. E.III.1.).

$$D = \frac{[Fe^{3+}]}{\rho \times G(Fe^{3+})} \quad \text{E.III.1.}$$

La valeur du débit de dose utilisé lors de l'expérience d'irradiation est égale à la pente de la droite obtenue lorsque l'on trace l'évolution de la dose absorbée par l'échantillon en fonction du temps d'irradiation comme le montre la Figure III.2.

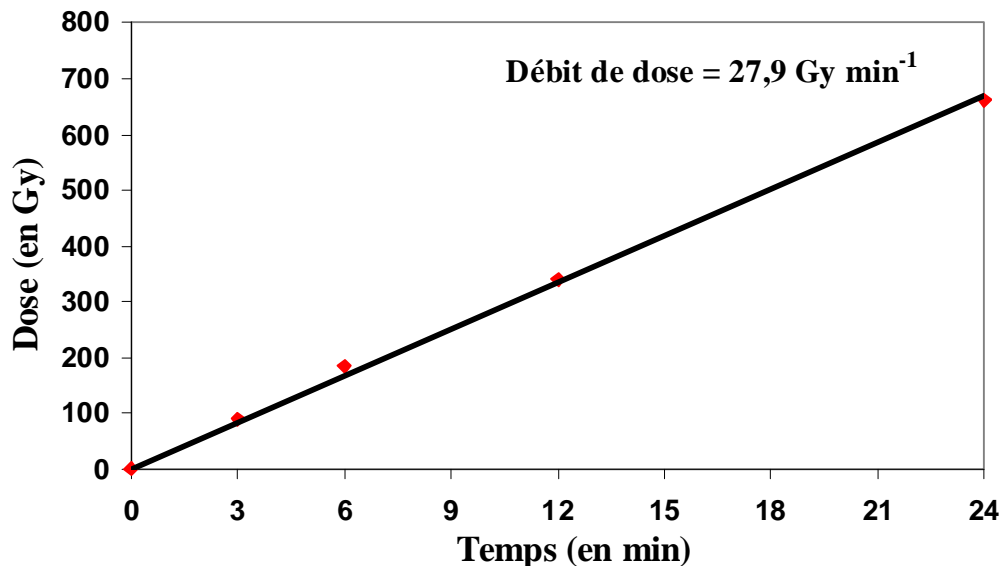


Figure III. 2 – Détermination du débit de dose lors de la radiolyse γ d'une solution de Fricke

1.1.2. Irradiations au cyclotron CEMHTI

Les doses présentées dans le Tableau III.1 correspondent à celles déterminées après l'irradiation d'une solution de « super » Fricke ([Fe²⁺] = 10⁻² mol dm⁻³) avec un faisceau d'hélium d'une énergie de 12,2 MeV dans l'échantillon. Pour un faisceau de particules de cette nature, la littérature mentionne un rendement radiolytique G(Fe³⁺) égal à environ 0,57 μmol J⁻¹ [1].

Tableau III. 1 - Calcul des doses déposées lors de l'irradiation d'une solution de « super » Fricke par des hélions de 12,2 MeV au CEMHTI

| Temps d'irradiation (min) | Absorbance (D.O) | Concentration [Fe ³⁺] (mol dm ⁻³) | Dose déposée (Gy) |
|---------------------------|------------------|---|-------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 3,4 | 1,57 10 ⁻³ | 2800 |
| 4 | 6,7 | 3,10 10 ⁻³ | 5510 |
| 6 | 9,1 | 4,21 10 ⁻³ | 7480 |
| 8 | 12,8 | 5,93 10 ⁻³ | 10520 |

La Figure III.3. permet de déterminer le débit de dose auquel nous avons travaillé lors des irradiations avec ce type de particules.

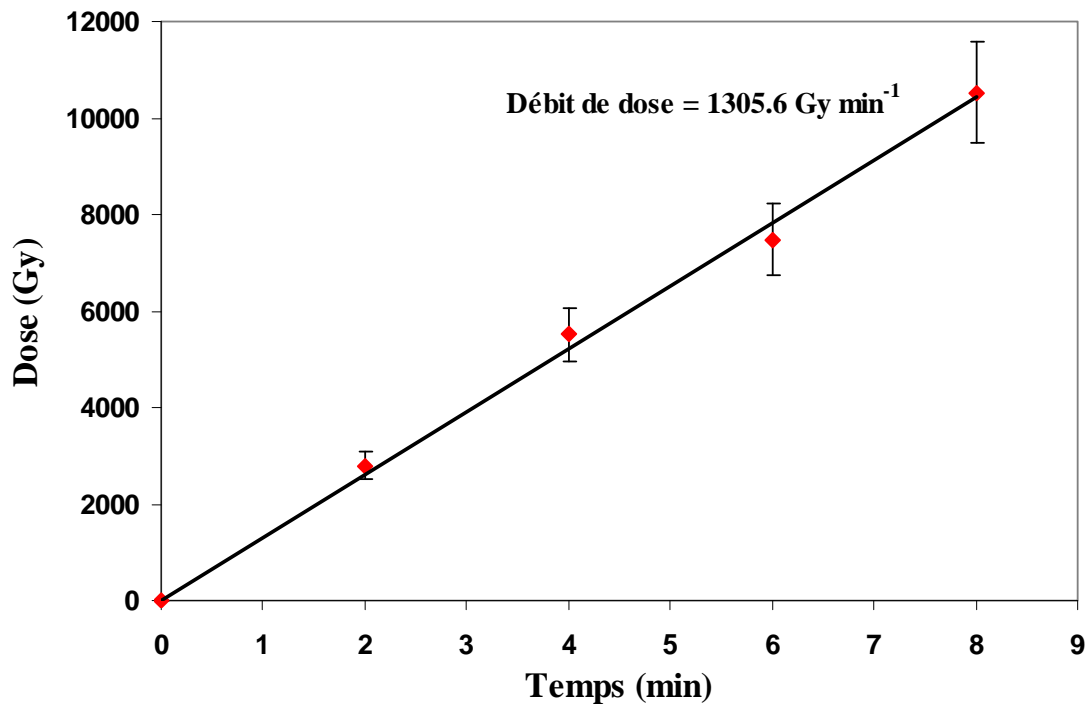


Figure III. 3 - Détermination du débit de dose lors de la radiolyse d'une solution de « super » Fricke par des hélions de 12,2 MeV

On remarque que les débits de dose que nous avons utilisés lors de ces irradiations sont plus élevés d'un à deux ordres de grandeurs que dans le cas des irradiations γ .

Comme nous venons de l'observer, la dosimétrie de Fricke *ex situ* est une technique fiable et reproductible dans nos conditions expérimentales. Cependant, cette technique a un inconvénient majeur : le temps de faisceau utilisé pour la réaliser est grand.

C'est pourquoi, le système de suivi dosimétrique à ARRONAX permet la mesure de spectrophotométrie UV-visible de façon *in situ*.

1.2. Dosimétrie de Fricke *in situ* au cyclotron ARRONAX

La dosimétrie de Fricke réalisée au cyclotron ARRONAX repose sur le même principe que celui exposé précédemment. Cependant, elle diffère quant à la mise en oeuvre. En effet, la formation des ions ferriques suite à la radiolyse de la solution de Fricke est suivie *in situ*, *i.e.* pendant l'irradiation. La solution utilisée est également le dosimètre « super » Fricke pour lequel la concentration en ions ferreux est de 10⁻² mol dm⁻³.

La géométrie de la cellule imposant un volume de solution irradiée important (20 cm³), l'agitation de la solution est nécessaire lors de l'irradiation afin de permettre une répartition homogène de l'oxydation du Fe²⁺ en Fe³⁺ puisque les hélions pour lesquels l'énergie est maximale possèdent un parcours moyen dans l'eau d'environ trois millimètres (simulation avec le code SRIM^[2, 3]). Dans les cas où l'énergie des faisceaux d'hélions est plus faible, la pénétration des particules est encore moins importante et l'agitation demeure nécessaire.

Sur la Figure III.4, l'absorbance des ions Fe³⁺ à la longueur d'onde de 304 nm est suivie en fonction du temps pour un faisceau d'hélions dont l'énergie est de 64,7 MeV et l'intensité de 70 nA.

Lorsque l'irradiation commence, dix secondes après le début de l'enregistrement du spectre d'absorption, le suivi de la formation des ions Fe³⁺ est effectué. Cette mesure montre une évolution linéaire en fonction du temps d'irradiation. Elle permet donc de vérifier les caractéristiques du faisceau d'hélions telles que l'homogénéité, la reproductibilité et la fiabilité durant le temps d'irradiation.

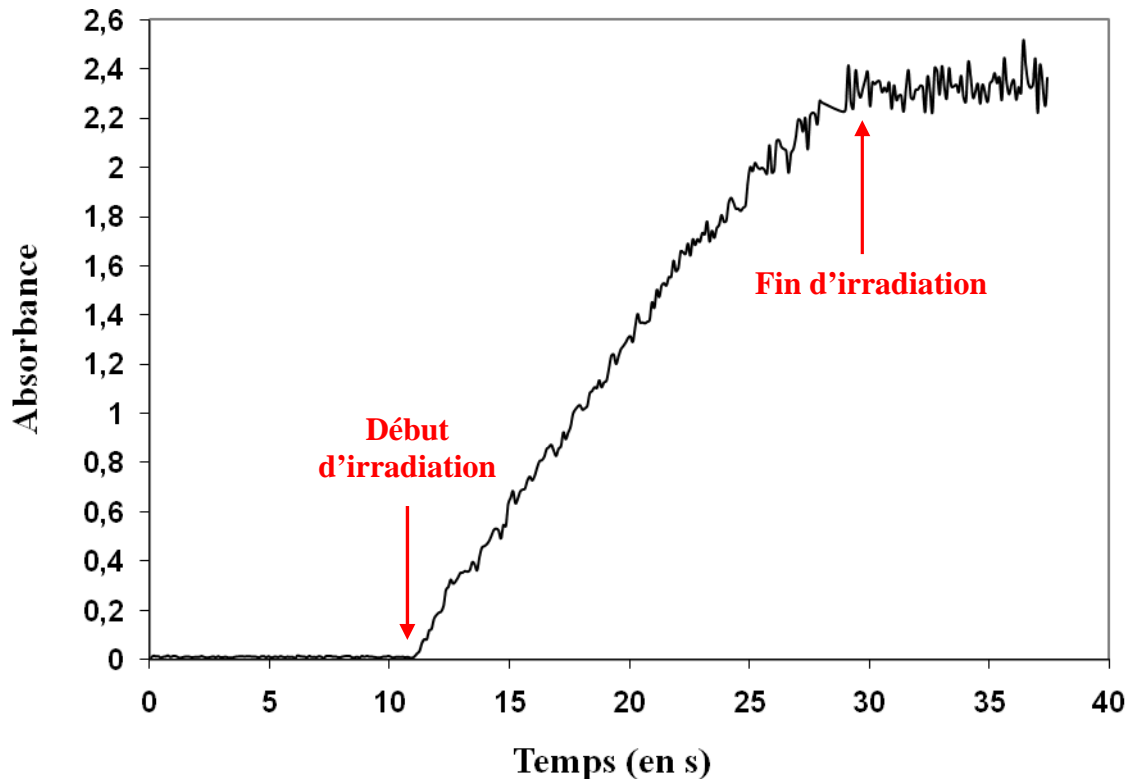


Figure III.4 – Suivi de l'absorbance des ions Fe³⁺ (à $\lambda_{\max} = 304$ nm) lors de la radiolyse d'une solution de « super » Fricke de 20 cm³ par des hélions de 64,7 MeV ($I = 70$ nA) en fonction du temps d'irradiation

Au bout de dix secondes d'irradiation, l'absorbance à 304 nm est égale à environ 1,5. Nous pouvons donc calculer la concentration [Fe³⁺] obtenue après une minute de tir par la loi de Beer-Lambert (cf. E.III.2) :

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{A}{\varepsilon \times l} = \frac{9}{2160 \times 1} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \quad \text{E.III.2.}$$

Où A est l'absorbance mesurée suite à une minute d'irradiation, ε est le coefficient d'extinction molaire (dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) de la solution et l est l'épaisseur du milieu traversé (cm) par la lumière

Nous connaissons la valeur extrapolée du rendement radiolytique $G(\text{Fe}^{3+})$ pour ce type de particule ce qui nous permet de calculer le débit de dose lors de nos expériences (cf. E.III.3.)

$$\text{Débit de dose} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{\rho \times G(\text{Fe}^{3+})} = \frac{4,2 \cdot 10^{-3}}{1,024 \times 1,16 \cdot 10^{-6}} = 3510 \text{ Gy min}^{-1} \quad \text{E.III.3.}$$

Où $[\text{Fe}^{3+}]$ est la concentration en ions ferriques suite à une minute d'irradiation, ρ est la masse volumique de la solution de Fricke et $G(\text{Fe}^{3+})$ est la valeur du rendement de Fricke extrapolée dans les conditions d'irradiation.

Ainsi, dans le cas particulier d'un faisceau d'hélions de 64,7 MeV à une intensité de 70 nA, le débit de dose mesuré lors de l'irradiation a été calculé égal à 3510 (\pm 350) Gy min⁻¹.

Tous les débits de dose définis lors des expériences d'irradiation effectuées au cyclotron ARRONAX l'ont été en suivant la même démarche expérimentale.

B. Etalonnage du chromatographe en phase gazeuse

1. Principe

L'étalonnage d'un outil analytique est une étape indispensable avant de pouvoir quantifier les espèces chimiques d'intérêt.

L'appareil de chromatographie en phase gazeuse (*cf.* chapitre II) nous permet de quantifier la production d'hydrogène moléculaire, H₂, suite à la radiolyse de l'eau.

Pour nos études, nous réalisons un étalonnage externe avant chaque session d'irradiations. Ce processus est initié par la préparation de plusieurs échantillons références qui contiennent une concentration connue en dihydrogène. Ces concentrations sont obtenues auprès de la société Air Liquide qui nous prépare des gaz étalons dont les concentrations en hydrogène moléculaire dans l'argon varient de 10 à 2000 ppm. Un volume fixe de ces gaz est ensuite analysé par la μ -chromatographie gazeuse et nous mesurons l'aire du pic correspondant sur le chromatogramme.

Après l'analyse de tous nos étalons, nous pouvons tracer la courbe d'étalonnage qui relie l'aire d'un pic à sa concentration en dihydrogène. Pour mesurer la concentration d'hydrogène moléculaire dans nos échantillons, il suffit d'utiliser cette droite d'étalonnage à partir de l'aire mesurée correspondante à H₂.

2. Mesure dans nos conditions expérimentales : Exemple de la cellule d'irradiations γ

L'étalonnage, que nous allons détailler ici, a été réalisé en utilisant des cellules d'irradiation γ . Le protocole est identique pour les cellules d'irradiations protons et hélions. Le volume total de la cellule est de 41 cm³ et le volume de solution introduit dans celle-ci est de 20 cm³ ce qui se traduit par un volume de gaz V_{gaz} de 21 cm³.

Dans les conditions auxquelles nous travaillons, *i.e.* une pression atmosphérique de 1,2 bar et une température de 25°C, le volume molaire d'un gaz parfait est égal à :

$$V_{mol} = \frac{n \times R \times T}{P} = 20,6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad \text{E.III.4.}$$

Où n , R et T sont respectivement le nombre de mole de gaz (ici, une mole), la constante des gaz parfaits (égale à 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹) et la température (en K) ; P est la pression exercée au sein de la cellule (en Pa).

Le nombre de mole de gaz au sein de la cellule d'irradiation γ est donc de :

$$n_{gaz} = \frac{V_{gaz}}{V_{mol}} = \frac{21 \cdot 10^{-3}}{20,6} = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ mole} \quad \text{E.III.5.}$$

Les concentrations de gaz produits par Air Liquide étant exprimées en ppm, nous devons les convertir en mol dm⁻³ afin de pouvoir exprimer les rendements radiolytiques g(H₂) en $\mu\text{mol J}^{-1}$. Cette conversion est assurée par la relation E.III.6 suivante :

$$[H_2]_{(mol \text{ dm}^{-3})} = \frac{[H_2]_{(ppm)} \times n_{gaz} \times 10^3}{V} \times 10^{-6} \quad \text{E.III.6.}$$

Ainsi, le Tableau III. 2 résume les conversions d'unité entre les concentrations données en ppm et celles exprimées en mol dm⁻³. De plus, les aires des pics chromatographiques qui correspondent à ces concentrations sont présentées dans ce tableau.

Tableau III. 2 – Evolution de l'aire du pic chromatographique correspondant à H₂ en fonction de sa concentration

| Concentration [H ₂] (en ppm) | Concentration [H ₂] (en mol dm ⁻³) | Aire du pic chromatographique de H ₂ |
|---|---|--|
| 0 | 0 | 0 |
| 50 | 2,67 10 ⁻⁶ | 66000 |
| 100 | 5,34 10 ⁻⁶ | 130000 |
| 200 | 1,07 10 ⁻⁵ | 260000 |
| 500 | 2,67 10 ⁻⁵ | 645000 |
| 700 | 3,74 10 ⁻⁵ | 880000 |
| 1000 | 5,34 10 ⁻⁵ | 1300000 |

Nous obtenons donc une droite d'étalonnage (cf. Figure III.5) qui relie l'aire du pic chromatographique à sa concentration en dihydrogène dans le surnageant gazeux.

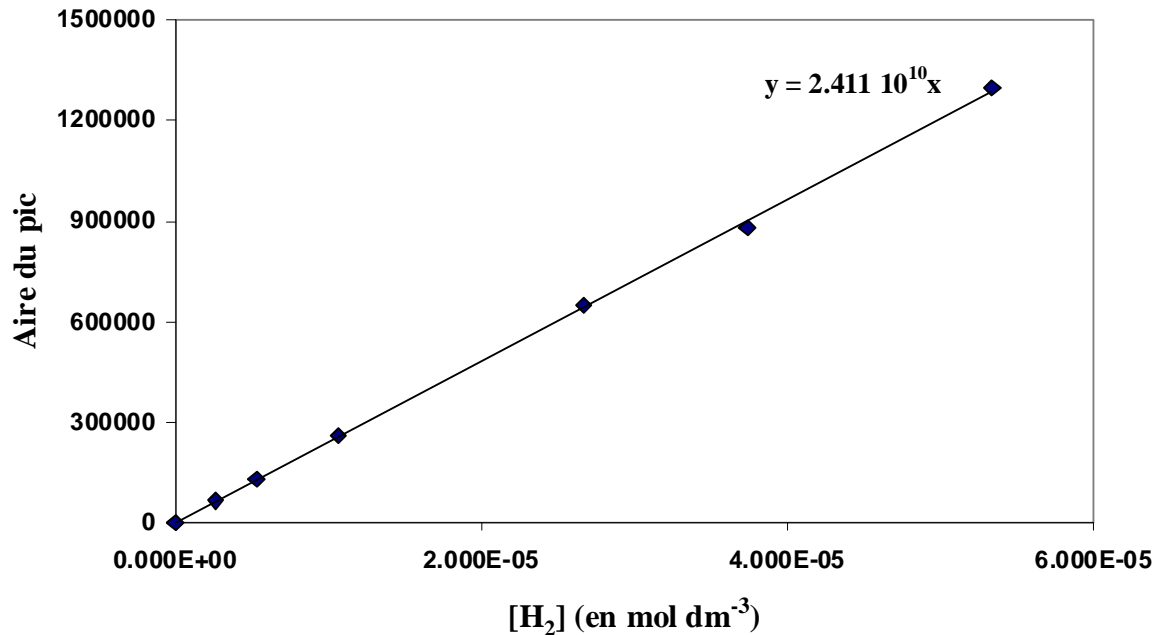


Figure III. 5 – Courbe d'étalonnage de l'appareil de μ -chromatographie gazeuse pour le dihydrogène dans nos conditions de mesure

Ce type d'étalonnage a été réalisé lors des différentes manipulations d'irradiations et pour les différentes géométries de cellules utilisées.

C. Rendement primaire $g(\text{H}_2)$: choix d'un système chimique

Selon la littérature, différents systèmes chimiques, placés sous conditions saturées en argon, permettent d'obtenir le rendement radiolytique primaire $g(\text{H}_2)$ sous rayonnement γ :

- Une solution contenant 10^{-3} mol dm⁻³ de nitrite de sodium, NaNO₂^[4, 5].
- Le dosimètre au cérium^[6].
- Une solution contenant 10^{-3} mol dm⁻³ de bromure de sodium, NaBr^[7, 8].

Nous avons ainsi irradié ces trois différents systèmes chimiques sous des rayonnements γ dans le but de vérifier s'ils permettaient de retrouver la valeur du rendement radiolytique primaire de l'hydrogène moléculaire : $g(\text{H}_2) = 0,046 \mu\text{mol J}^{-1}$ donnée communément par la littérature mais difficile à reproduire.

Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III.6 :

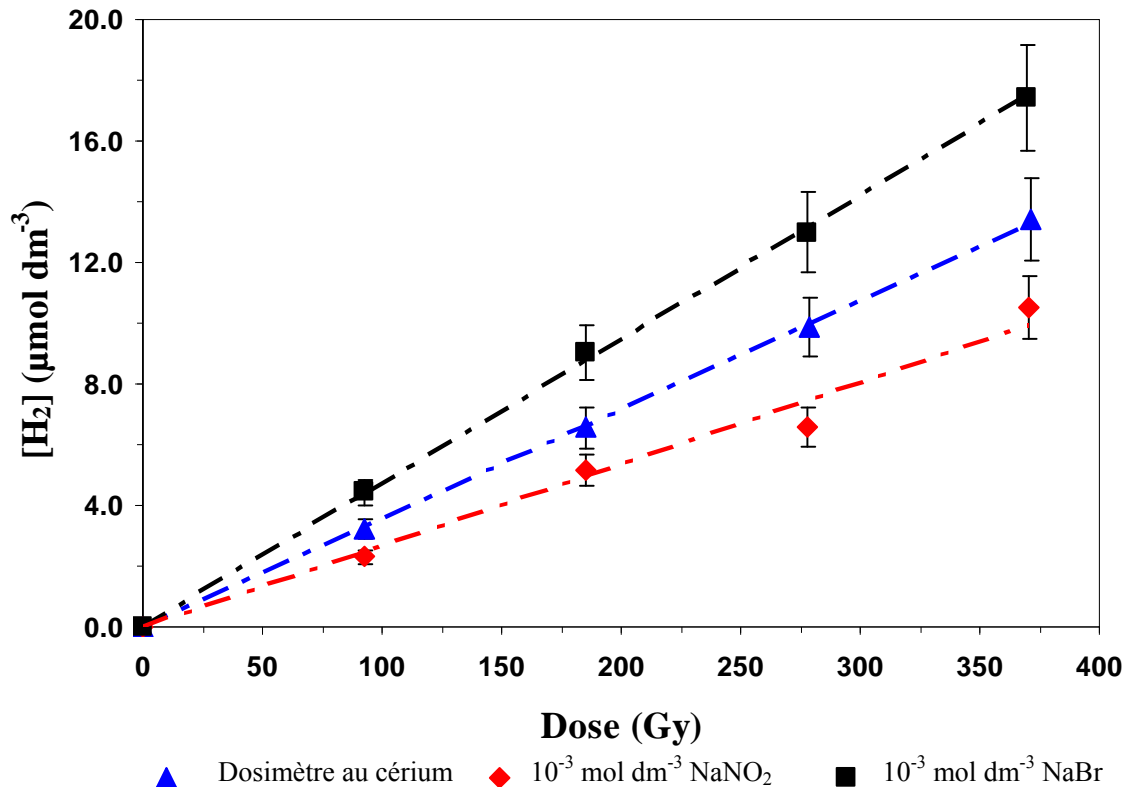


Figure III. 6 – Concentration en H₂ en fonction de la dose pour : le dosimètre au cérium, une solution à 10⁻³ mol dm⁻³ de NaBr et une solution à 10⁻³ mol dm⁻³ de NaNO₂

Ces trois systèmes chimiques permettent, comme le mentionne la littérature, d'accéder au rendement radiolytique primaire de l'hydrogène moléculaire. Sur la Figure III.6, nous ne devrions observer qu'une seule et même courbe si l'efficacité du piégeage des radicaux [•]OH était identique mais ce n'est pas le cas. Les valeurs de rendements radiolytiques en dihydrogène sont regroupées dans le Tableau III. 3.

Tableau III. 3 – Rendements de l'hydrogène moléculaire mesurés pour : le dosimètre au cérium, une solution à 10⁻³ mol dm⁻³ de NaBr et une solution à 10⁻³ mol dm⁻³ de NaNO₂

| Systèmes chimiques irradiés sous Ar | Rendement de l'hydrogène moléculaire (µmol J ⁻¹) |
|---|--|
| Solution à 10 ⁻³ mol dm ⁻³ de NaNO ₂ | 0,027 ± 0,003 |
| Solution à 10 ⁻³ mol dm ⁻³ de NaBr | 0,043 ± 0,004 |
| Dosimètre au cérium | 0,036 ± 0,004 |

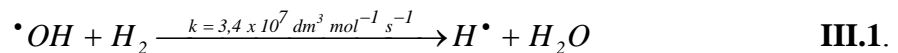
Le seul système chimique qui nous a permis d'obtenir une valeur de rendement radiolytique pour le dihydrogène proche de la valeur du rendement radiolytique primaire g(H₂) acceptée dans la littérature est la solution à 10⁻³ mol dm⁻³ de NaBr irradiée sous argon.

Les deux autres systèmes donnent des rendements radiolytiques G(H₂) plus faibles car ceux-là sont certainement trop sensibles vis-à-vis des impuretés présentes en solution pour obtenir la valeur de g(H₂) dans nos conditions expérimentales. Afin de mesurer les rendements radiolytiques primaires g(H₂) en fonction des valeurs de TEL « moyen », nous avons donc choisi de retenir la solution à 10⁻³ mol dm⁻³ de NaBr.

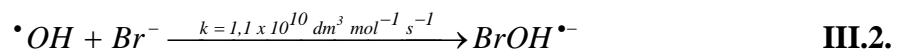
D. Irradiations γ et particules chargées (protons et hélions): Résultats et discussions

1. Comparaison de g(H₂) et G(H₂) sous irradiation γ

Dans cette étude, nous avons observé l'impact de la présence d'un piègeur de radicaux $\cdot\text{OH}$ sur la production en hydrogène moléculaire. En effet, les radicaux hydroxyles sont les principales espèces chimiques issues de la radiolyse de l'eau qui vont consommer le dihydrogène produit suite à l'action des rayonnements décrit par la réaction III.1.



Nous avons donc irradié de l'eau ultrapure en présence et en absence de l'anion bromure dont la concentration est égale à 10⁻³ mol dm⁻³. La réaction III.2 qui assure la préservation du dihydrogène par la capture du radical hydroxyle est :



La réaction III.2 va être prédominante vis-à-vis de la réaction III.1 eu égard :

- A la différence entre les concentrations des ions bromures et celle de l'hydrogène moléculaire.
- A la différence des vitesses de réaction des ions bromures et du dihydrogène avec les radicaux $\cdot\text{OH}$.

Les résultats sont présentés dans la Figure III.7.

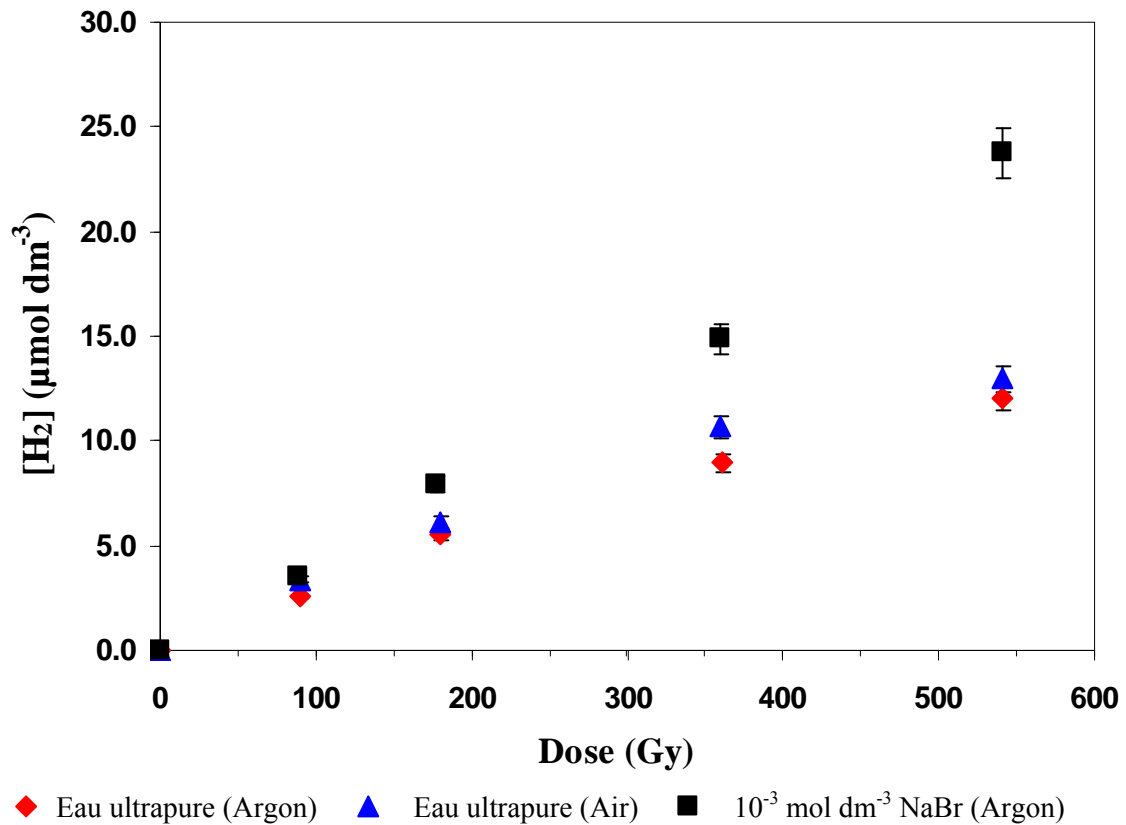


Figure III. 7 – Production d'hydrogène lors de la radiolyse γ de l'eau ultrapure, sous air et sous argon, et celle d'une solution à 10^{-3} mol dm⁻³ de NaBr sous argon

Sur ce graphique, nous observons que le rendement radiolytique du dihydrogène obtenu après irradiation avec des rayonnements γ est supérieur pour une solution de NaBr à celui obtenu pour de l'eau pure. Nous observons ainsi que le rendement primaire $g(\text{H}_2)$ est supérieur au rendement apparent $G(\text{H}_2)$. De plus, nous avons irradié de l'eau pure sous deux atmosphères différentes : l'air et l'argon. Les rendements radiolytiques obtenus pour ces deux différents systèmes sont égaux et en accord avec ceux donnés dans la littérature^[9].

Les valeurs des rendements radiolytiques en hydrogène moléculaire pour ces trois systèmes sont présentées dans le Tableau III. 4.

Tableau III. 4 - Rendements de l'hydrogène moléculaire mesurés pour de l'eau pure irradiée sous air ou sous conditions saturées en argon et pour une solution à 10⁻³ mol dm⁻³ de NaBr

| Systèmes chimiques irradiés | Rendement de l'hydrogène moléculaire ($\mu\text{mol J}^{-1}$) |
|---|---|
| Eau ultrapure irradiée sous argon | 0,025 \pm 0,003 |
| Eau ultrapure irradiée sous air | 0,026 \pm 0,003 |
| Solution à 10 ⁻³ mol dm ⁻³ de NaBr irradiée sous argon | 0,043 \pm 0,004 |

2. Evolution de G(H₂) en fonction du TEL « moyen »

Dans cette partie, nous allons détailler l'évolution du rendement apparent en hydrogène moléculaire, G(H₂), en fonction du TEL « moyen » des particules incidentes. Ces rendements sont obtenus en irradiant l'eau pure soit sous conditions aérées soit sous conditions saturées en argon.

2.1. Irradiations au cyclotron CEMHTI

Comme nous l'avons détaillé précédemment (*cf.* chapitre II), le cyclotron CEMHTI nous a permis de travailler avec cinq valeurs de TEL « moyen » différentes qui couvrent une gamme allant de 36,3 à 150,0 keV μm^{-1} .

L'exemple que nous présentons correspond à une irradiation de l'eau pure avec des hélions dont l'énergie déposée dans l'échantillon est de 20,7 MeV à une intensité de 70 nA. Les résultats obtenus sont présentés dans les Figures III.8.a et III.8.b qui représentent respectivement la quantité de dihydrogène produite en fonction de la dose absorbée lorsque le système est irradié sous air ou sous argon.

Les valeurs des rendements G(H₂) mesurés sont respectivement 0,078 \pm 0,008 $\mu\text{mol J}^{-1}$ et 0,085 \pm 0,009 $\mu\text{mol J}^{-1}$ pour le système aéré et le système désaéré.

Les barres d'erreurs calculées sur les deux figures sont dues :

- en ordonnée : à l'incertitude relative de $\pm 10 \%$ sur la mesure de l'hydrogène
- en abscisse : à l'incertitude sur la dose liée aux fluctuations du courant mesuré lors de l'irradiation que nous avons estimée à $\pm 10 \%$

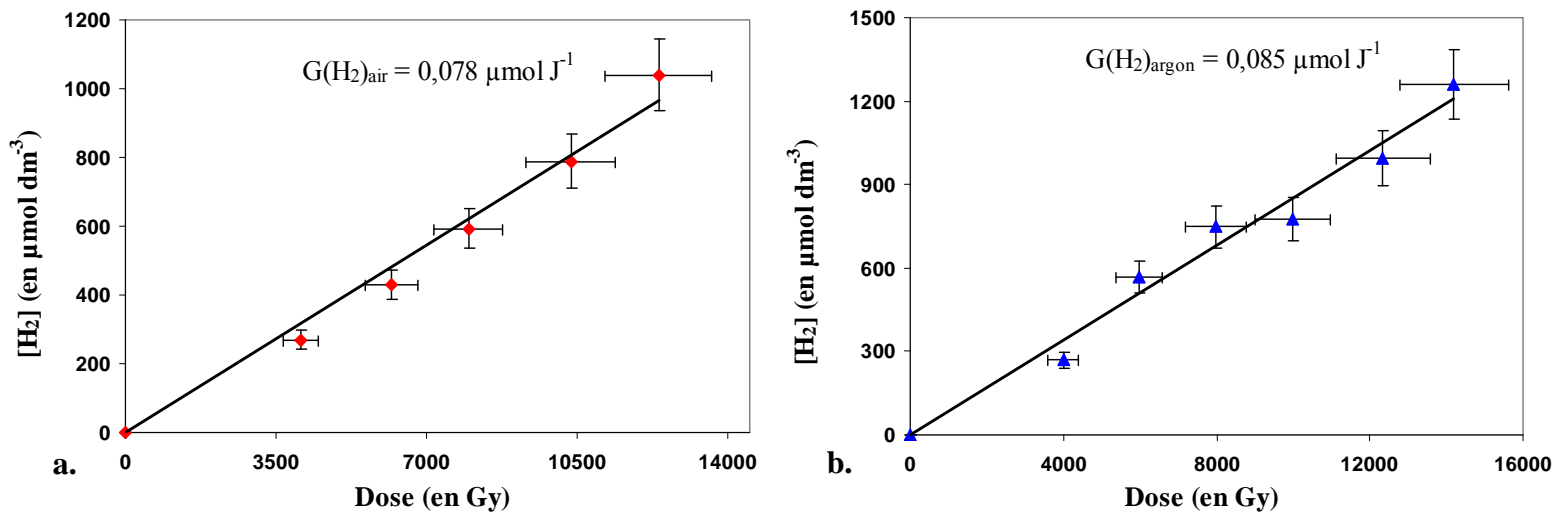


Figure III. 8 - Production d'hydrogène lors de la radiolyse de l'eau pure par un faisceau d'hélions de 20,7 MeV à une intensité de 70 nA : a) sous conditions aérées ; b) sous conditions saturées en argon

Les rendements radiolytiques en dihydrogène obtenus lorsque nous irradiions l'eau ultrapure sous ces deux atmosphères avec les différentes énergies des faisceaux d'hélions utilisées au cyclotron CEMHTI sont répertoriés dans le Tableau III. 5 suivant :

Tableau III. 5 - Rendements radiolytiques en hydrogène moléculaire lors de la radiolyse de l'eau pure sous deux conditions atmosphériques différentes au CEMHTI

| Energie déposée dans l'échantillon (MeV) | TEL « moyen » (keV μm ⁻¹) | G(H ₂) sous conditions aérées (μmol J ⁻¹) | G(H ₂) sous conditions saturées en argon (μmol J ⁻¹) |
|--|---------------------------------------|---|--|
| 35,8 | 36,3 | 0,062 ± 0,006 | 0,066 ± 0,007 |
| 28,8 | 43,1 | 0,068 ± 0,007 | 0,072 ± 0,007 |
| 20,7 | 55,3 | 0,078 ± 0,007 | 0,085 ± 0,009 |
| 12,2 | 80,8 | 0,10 ± 0,01 | 0,11 ± 0,01 |
| 4,2 | 150,0 | 0,13 ± 0,01 | 0,13 ± 0,01 |

Ce tableau nous permet d'observer que les rendements radiolytiques du dihydrogène sont relativement semblables lorsque l'eau est irradiée sous conditions aérées ou sous conditions désaérées en tenant compte des incertitudes de mesures. De plus, la valeur des rendements en hydrogène moléculaire augmente lorsque la valeur du TEL « moyen » croît. Cela est en accord avec ce que nous avons présenté dans le chapitre I. En effet, lorsque le TEL augmente, la proximité entre les grappes formées s'accroît. Ce phénomène favorise les recombinaisons inter-radicalaires et donc, l'augmentation de la concentration en produits moléculaires.

2.2. Irradiations au cyclotron ARRONAX

2.2.1. Faisceaux d'hélions

Les différents faisceaux d'hélions que nous avons utilisés au cyclotron ARRONAX ont permis de travailler avec des énergies allant de 27,6 à 64,7 MeV, correspondant à des valeurs de TEL « moyen » comprises entre 22,7 à 44,5 keV μm^{-1} .

Nous présentons ici, les valeurs des rendements radiolytiques du dihydrogène obtenus après l'irradiation de l'eau ultrapure par un faisceau d'hélions dont l'énergie est de 64,7 MeV et l'intensité de 70 nA.

Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III.9.a et la Figure III.9.b qui représentent la quantité de dihydrogène produite en fonction de la dose absorbée lorsque le système est irradié respectivement sous air ou sous argon.

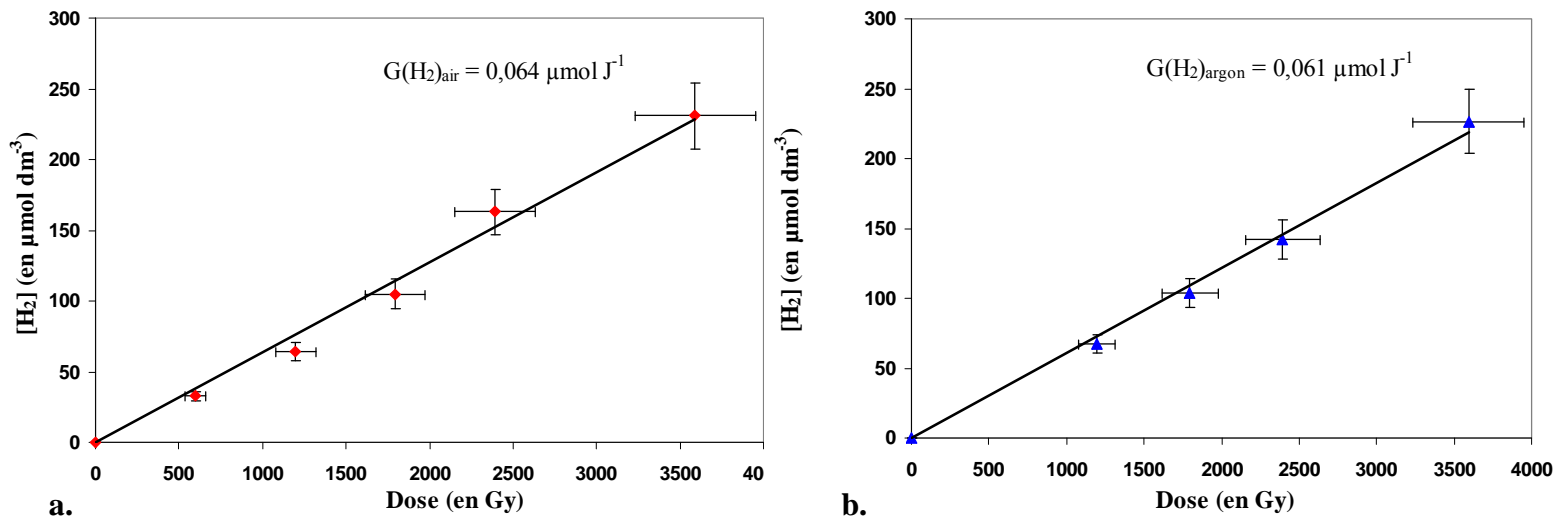


Figure III. 9 - Production d'hydrogène lors de la radiolyse de l'eau pure par un faisceau d'hélions de 64,7 MeV à une intensité de 70 nA : a) sous conditions aérées ; b) sous conditions saturées en argon

Les rendements en hydrogène moléculaire sont similaires que l'on irradie l'eau ultrapure sous conditions aérées ou saturées en argon comme nous pouvons l'observer sur la Figure III.9.a et la Figure III.9.b.

D'autres énergies de faisceaux délivrés par le cyclotron ARRONAX, nous ont permis de mesurer la valeur du rendement radiolytique en hydrogène moléculaire lors de la radiolyse de l'eau ultrapure sous air ou en conditions désaérées. Ces résultats sont présentés dans le Tableau III. 6.

Tableau III. 6 - Rendements radiolytiques en hydrogène moléculaire lors de la radiolyse de l'eau pure par des faisceaux d'hélions sous deux conditions atmosphériques différentes à ARRONAX

| Energie déposée dans l'échantillon (MeV) | TEL « moyen » (keV μm ⁻¹) | G(H ₂) sous conditions aérées (μmol J ⁻¹) | G(H ₂) sous conditions saturées en argon (μmol J ⁻¹) |
|--|---------------------------------------|---|--|
| 64,7 | 22,7 | 0,064 ± 0,006 | 0,061 ± 0,006 |
| 27,6 | 44,5 | 0,071 ± 0,007 | 0,074 ± 0,007 |

Dans le but de compléter le suivi de l'évolution du rendement radiolytique de l'hydrogène moléculaire en fonction des valeurs de TEL « moyen », nous avons irradié nos différentes solutions avec un faisceau de protons.

2.2.2. Faisceau de protons

Le cyclotron ARRONAX nous a aussi permis d'irradier de l'eau pure par d'autres particules chargées : les protons. Ce type de particule a été utilisé dans le but de travailler à des valeurs de TEL intermédiaires entre celles obtenues lors des irradiations par des hélions et des rayonnements γ. Ainsi, nous avons utilisé un faisceau de protons dont l'énergie déposée au sein de l'échantillon est de 29,1 MeV, soit une valeur de TEL « moyen » de 3,5 keV μm⁻¹. Pour cette expérience, nous avons irradié l'eau sous conditions aérées.

La valeur du rendement radiolytique dans ces conditions est présentée dans la Figure III.10.

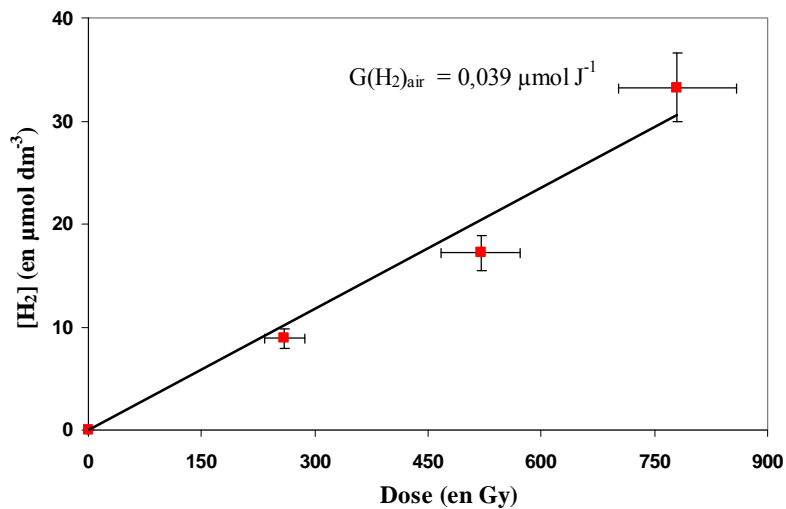


Figure III.10 - Production d'hydrogène lors de la radiolyse de l'eau pure sous air par un faisceau de protons de 29,1 MeV à une intensité de 70 nA

Le rendement G(H₂) mesuré dans ces conditions d'irradiations est égal à 0,039 (± 4 10⁻³) μmol J⁻¹.

2.3. Bilan

Ici, le Tableau III.7 présentant les rendements radiolytiques apparents G(H₂), permet de rappeler les différents types de rayonnement utilisés ainsi que leur valeur de TEL « moyen » associé lors des irradiations de l'eau pure sous des conditions aérées ou saturées en argon. La gamme de TEL « moyen » observée s'étend de 0,23 à 150,0 keV μm⁻¹.

Tableau III. 7 - Bilan des rendements radiolytiques apparents de l'hydrogène moléculaire sous conditions aérées ou saturées en argon

| Type de rayonnement | TEL (keV μm ⁻¹) | G(H ₂) sous conditions aérées (μmol J ⁻¹) | G(H ₂) sous conditions saturées en argon (μmol J ⁻¹) |
|-------------------------------|-----------------------------|---|--|
| γ | 0,23 | 0,026 ± 0,003 | 0,025 ± 0,003 |
| H ⁺ | 3,50 | 0,039 ± 0,004 | -- |
| ⁴ He ²⁺ | 22,70 | 0,064 ± 0,006 | 0,061 ± ,006 |
| | 36,30 | 0,062 ± 0,006 | 0,066 ± 0,007 |
| | 43,10 | 0,068 ± 0,007 | 0,072 ± 0,007 |
| | 44,50 | 0,071 ± 0,007 | 0,074 ± 0,007 |
| | 55,30 | 0,078 ± 0,008 | 0,085 ± 0,009 |
| | 80,80 | 0,11 ± 0,01 | 0,11 ± 0,01 |
| | 150,00 | 0,13 ± 0,01 | 0,13 ± 0,01 |

La Figure III.11 présente l'évolution des rendements radiolytiques apparents en hydrogène moléculaire en fonction du TEL « moyen » des particules ionisantes lors de l'irradiation de l'eau pure aérée (en rouge) et saturée en argon (en bleu).

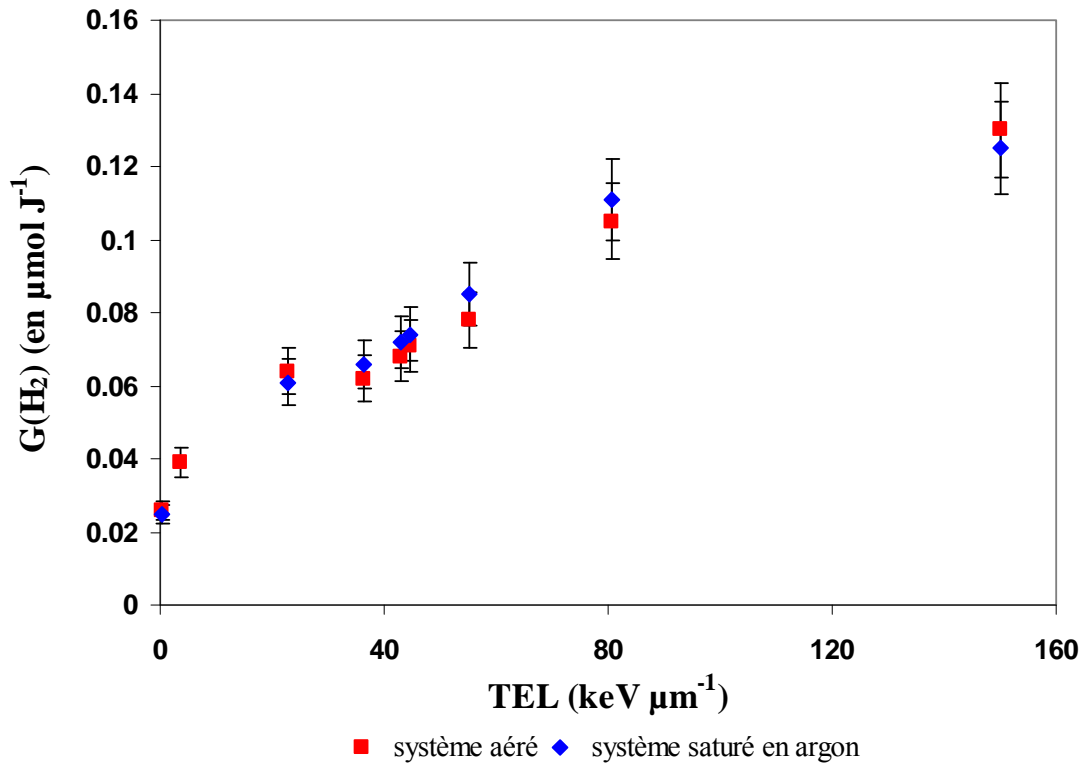
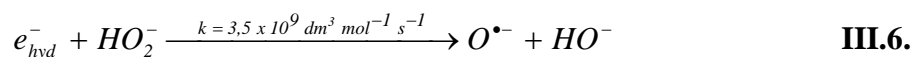
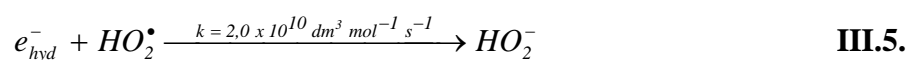
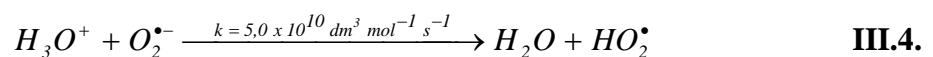
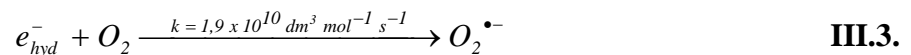


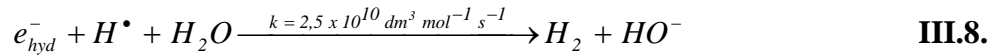
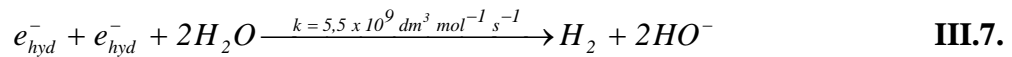
Figure III. 11 – Evolution des rendements G(H₂)_{air} et G(H₂)_{argon} en fonction du TEL « moyen » des rayonnements ionisants

Nous observons que les valeurs des rendements G(H₂)_{air} et G(H₂)_{argon} augmentent lorsque la valeur de TEL des rayonnements ionisants croît. Ce phénomène a déjà été expliqué dans ce chapitre (*cf.* partie 2.1.) et repose sur le principe de la « théorie des grappes » énoncée par Magee et Chatterjee^[10].

D'autre part, nous observons que les rendements obtenus en utilisant soit l'air, soit l'argon comme atmosphère au sein de nos cellules d'irradiations, sont similaires aux incertitudes de mesures près. Ce résultat peut paraître surprenant puisque l'on sait que le dioxygène, présent dans l'air, est un très bon piègeur de l'électron hydraté comme cela est montré dans la réaction III.3.



En effet, nous savons que l'électron hydraté est responsable, en grande partie, de la formation de l'hydrogène moléculaire (cf. III.7 et III.8).



Ainsi, s'il est piégé par l'oxygène moléculaire, la production radiolytique en dihydrogène dans un système aéré devrait en être affectée par rapport à celle mesurée dans un système saturé en argon.

Cependant, ce n'est pas le cas dans notre étude et ce résultat s'explique par la faible concentration de dioxygène dissout en solution qui est de $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ à une température de travail de 20°C comme le mentionnent les tables du dosage de Winkler. Dans ces conditions, le piégeage de l'électron hydraté par le dioxygène est trop lent pour être efficace puisqu'il intervient après que l'étape de chimie homogène ait déjà commencé.

Enfin, les faibles concentrations en radical superoxyde^[11, 12] (le rendement $G(\text{HO}_2^\bullet)$ étant égal à $0,006 \mu\text{mol J}^{-1}$ pour une valeur de TEL de $250 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$) confirment que la réaction III.5 peut être considérée comme négligeable dans nos conditions de travail car le rendement $G(\text{HO}_2^\bullet)$ augmente avec les valeurs de TEL.

3. Evolution de $g(\text{H}_2)$ en fonction du TEL « moyen »

Dans cette partie, nous allons détailler l'évolution du rendement radiolytique primaire $g(\text{H}_2)$ en fonction de la valeur du TEL « moyen » des particules incidentes. Ces rendements sont obtenus en irradiant une solution à $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de NaBr dans des conditions saturées en argon.

3.1. Irradiations au cyclotron CEMHTI

L'exemple présenté correspond à une irradiation d'une solution bromée à $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ avec des hélions d'énergie égale à 20,7 MeV et à une intensité de 70 nA. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III.12.

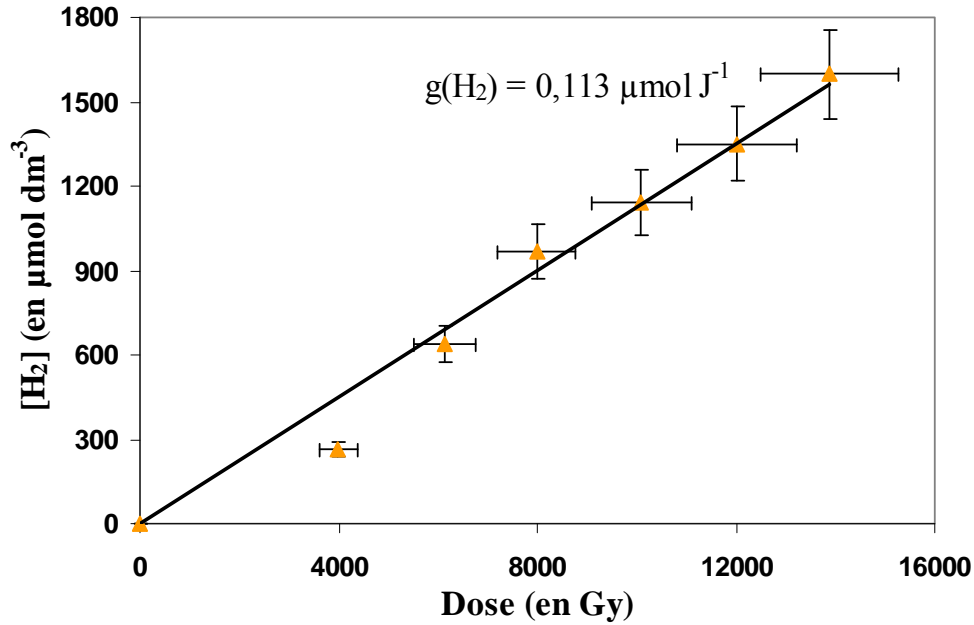


Figure III. 12 - Production de H₂ lors de la radiolyse d'une solution de 10⁻³ mol dm⁻³ de NaBr par un faisceau d'hélions de 20,7 MeV à une intensité de 70 nA

Le rendement radiolytique primaire en dihydrogène mesuré dans ces conditions est de 0,113 µmol J⁻¹.

Le Tableau III. 8 répertorie les rendements radiolytiques primaires en hydrogène moléculaire obtenus au cyclotron CEMHTI lorsque l'on irradie des solutions bromées à 10⁻³ mol dm⁻³ avec des faisceaux d'hélions de différentes énergies.

Tableau III. 8 - Rendement radiolytique primaire en hydrogène moléculaire lors de la radiolyse de 10⁻³ mol dm⁻³ de NaBr irradiée sous argon au laboratoire des CEMHTI

| Energie déposée dans l'échantillon (MeV) | TEL « moyen » (keV µm ⁻¹) | g(H ₂) sous conditions aérées (µmol J ⁻¹) |
|--|---------------------------------------|---|
| 35,8 | 36,3 | 0,10 ± 0,01 |
| 28,8 | 43,1 | 0,11 ± 0,01 |
| 20,7 | 55,3 | 0,11 ± 0,01 |
| 12,2 | 80,8 | 0,12 ± 0,01 |
| 4,2 | 150,0 | 0,12 ± 0,01 |

On observe dans ce tableau que les valeurs de g(H₂) augmentent lorsque le TEL des hélions augmente.

3.2. Irradiations au cyclotron ARRONAX

3.2.1. Faisceaux d'hélions

L'exemple ci-dessous présenté dans la Figure III.13 correspond au rendement radiolytique primaire du dihydrogène obtenu après l'irradiation d'une solution bromée par un faisceau d'hélions dont l'énergie est de 64,7 MeV et l'intensité de 70 nA.

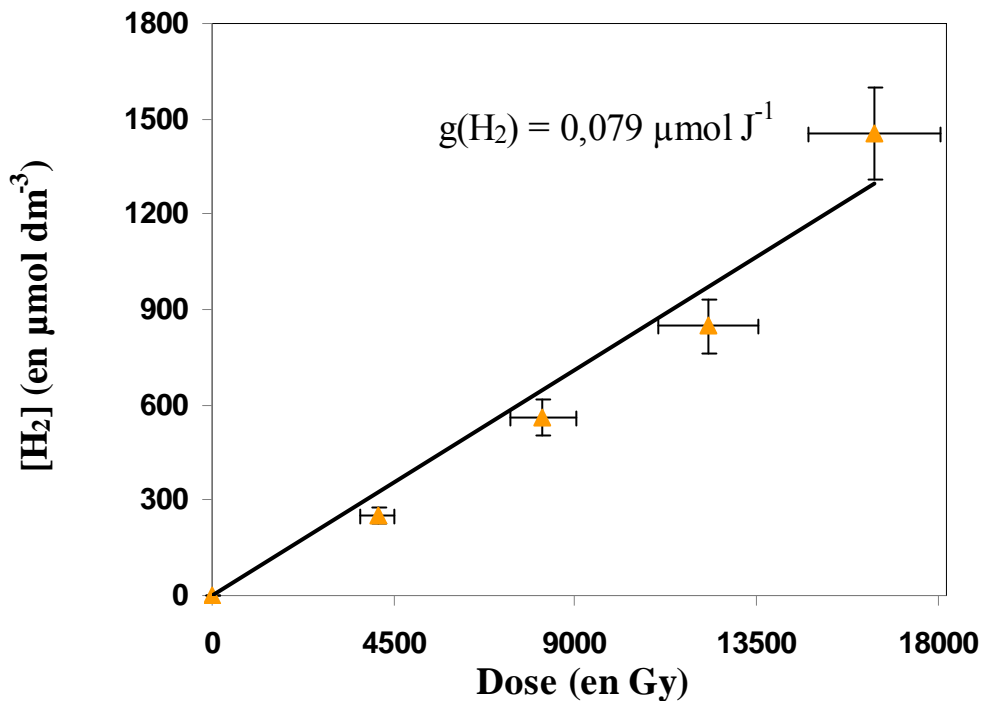


Figure III. 13 - Production de H₂ lors de la radiolyse d'une solution de 10⁻³ mol dm⁻³ de NaBr par un faisceau d'hélions de 64,7 MeV à une intensité de 70 nA

La valeur du rendement radiolytique primaire de l'hydrogène moléculaire est égale à 0,079 µmol J⁻¹ dans ces conditions d'irradiations.

Le cyclotron ARRONAX nous a également permis d'irradier cette solution de NaBr avec des faisceaux d'hélions dont les énergies étaient différentes de celle présentée dans l'exemple. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau III. 9.

Tableau III. 9 - Rendements radiolytiques primaires g(H₂) lors de la radiolyse d'une solution à 10⁻³ mol dm⁻³ de NaBr par des faisceaux d'hélions de différentes énergies à ARRONAX

| Energie déposée dans l'échantillon (MeV) | TEL « moyen » (keV μm ⁻¹) | g(H ₂) sous conditions aérées (μmol J ⁻¹) |
|--|---------------------------------------|---|
| 64,7 | 22,7 | 0,079 ± 0,008 |
| 39,5 | 33,8 | 0,083 ± 0,008 |
| 27,6 | 44,5 | 0,10 ± 0,01 |

3.2.2. Faisceaux de protons

A l'aide du cyclotron ARRONAX, nous avons irradié avec un faisceau de protons la solution bromée nous permettant de mesurer le rendement radiolytique primaire g(H₂). L'énergie déposée au sein de l'échantillon est de 29,1 MeV, soit une valeur de TEL de 3,5 keV μm⁻¹.

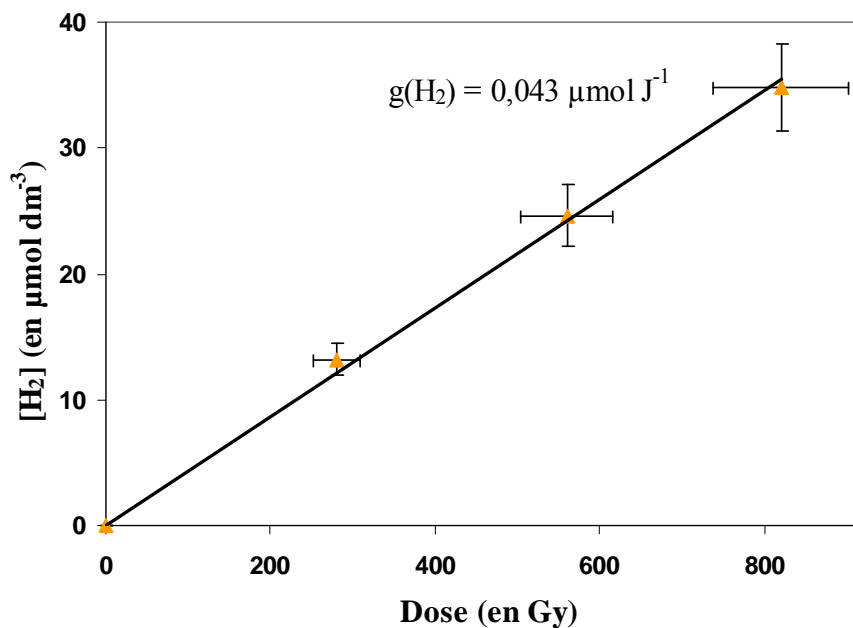


Figure III. 14 - Production de H₂ lors de la radiolyse d'une solution de 10⁻³ mol dm⁻³ de NaBr par un faisceau de protons de 29,1 MeV à une intensité de 70 nA

Le rendement primaire g(H₂) mesuré dans ces conditions d'irradiations est égal à 0,043 μmol J⁻¹.

3.3. Bilan

Le Tableau III.10 présenté ci-dessous rappelle les différents types de rayonnement utilisés ainsi que leur valeur de TEL « moyen » associé lors des irradiations d'une solution à 10⁻³ mol dm⁻³ de NaBr sous des conditions saturées en argon. La gamme de TEL « moyen » observée couvre donc de 0,23 à 150,0 keV μm⁻¹.

Tableau III. 10- Bilan des rendements radiolytiques primaires de l'hydrogène moléculaire sous conditions aérées ou saturées en argon

| Type de rayonnement | TEL « moyen » (keV μm ⁻¹) | g(H ₂) sous conditions aérées (μmol J ⁻¹) |
|-------------------------------|---------------------------------------|---|
| γ | 0,23 | 0,043 ± 0,004 |
| H ⁺ | 3,50 | 0,043 ± 0,004 |
| ⁴ He ²⁺ | 22,70 | 0,079 ± 0,008 |
| | 33,80 | 0,083 ± 0,008 |
| | 36,30 | 0,10 ± 0,01 |
| | 43,10 | 0,11 ± 0,01 |
| | 44,50 | 0,10 ± 0,01 |
| | 55,30 | 0,11 ± 0,01 |
| | 80,80 | 0,12 ± 0,01 |
| | 150,00 | 0,12 ± 0,01 |

Les valeurs de ce tableau sont présentées dans la Figure III.15, qui montre l'évolution des rendements radiolytiques primaires en hydrogène moléculaire en fonction du TEL « moyen » des particules ionisantes. Les points oranges correspondent à nos valeurs expérimentales et les points en bleu représentent les valeurs expérimentales déterminées dans la littérature^[5, 7-9, 13-23] et déjà présentées dans le chapitre I.

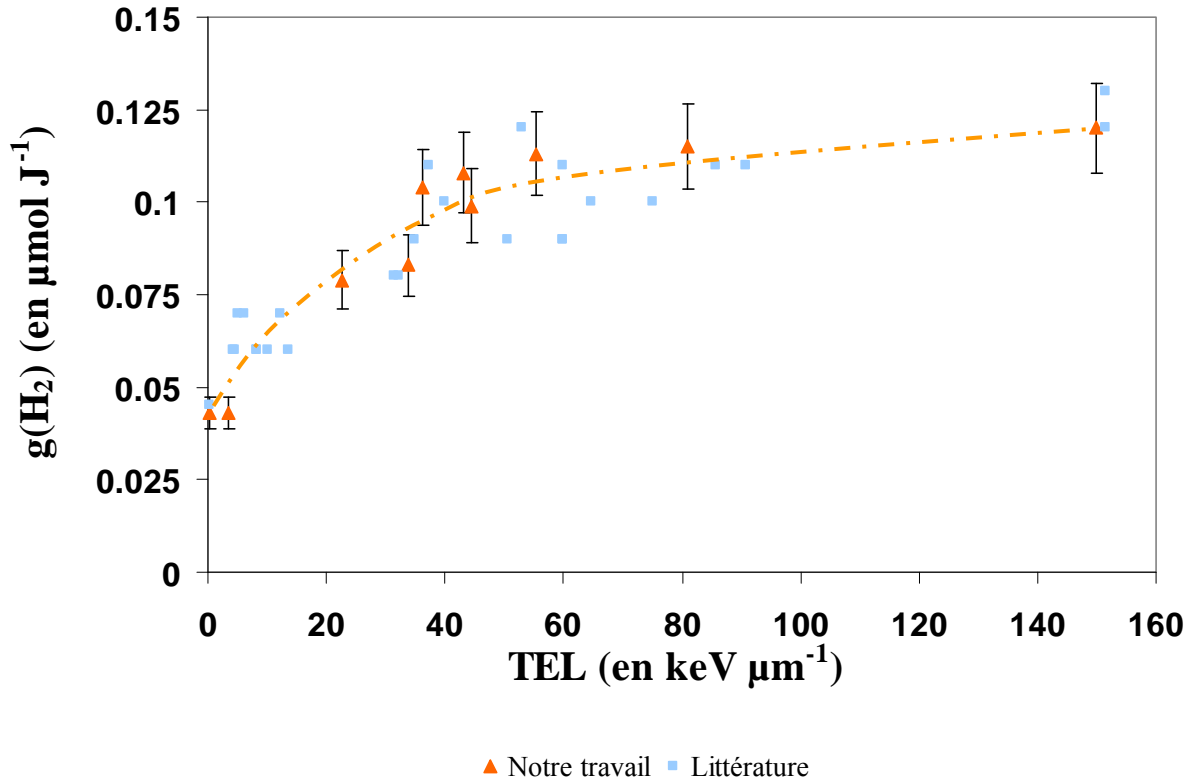


Figure III. 15 - Evolution du rendement radiolytique primaire de l'hydrogène moléculaire g(H₂) en fonction du TEL « moyen »

Les valeurs numériques du rendement radiolytique primaire g(H₂) obtenues lors de l'irradiation d'une solution à 10⁻³ mol dm⁻³ de NaBr pendant ce travail de thèse varient de 0,043 à 0,120 μmol J⁻¹. Nous observons sur la Figure III.15 que le rendement en dihydrogène augmente avec le TEL des rayonnements ionisants. Comme nous l'avons déjà évoqué, la densité de radicaux produits dans la trace va être plus élevée quand le TEL va croître. Il en résulte que les réactions inter-radicalaires vont être favorisées ce qui se traduit par une augmentation des rendements radiolytiques en produits moléculaires.

Aussi, nous constatons que nos résultats expérimentaux sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature (représentés en bleu dans la Figure III.15). De plus, nous avons obtenu des valeurs de g(H₂) complémentaires à celles de la littérature avec des faisceaux d'hélions en utilisant le cyclotron ARRONAX. En effet, les caractéristiques de cet accélérateur (jusqu'à 64,7 MeV déposé dans l'échantillon pour des hélions) nous ont permis de travailler à des valeurs de TEL « moyen » relativement faible pour des hélions (22,7 keV μm⁻¹).

4. Limites du piégeage des radicaux $\cdot\text{OH}$

Dans cette partie, nous allons discuter de l'efficacité des ions bromures sur le piégeage des radicaux $\cdot\text{OH}$ en fonction de la valeur du TEL. La Figure III.16 présente la variation des rendements radiolytiques primaires et apparents en fonction de la valeur du TEL des rayonnements ionisants.

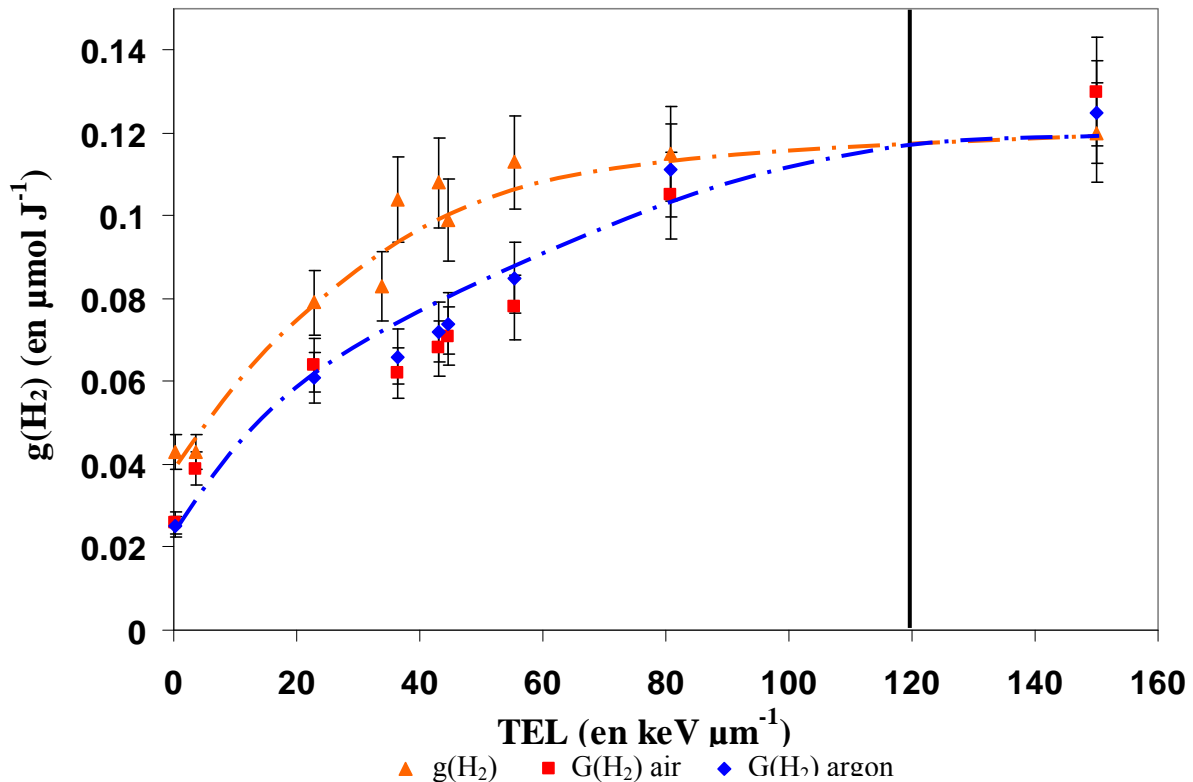
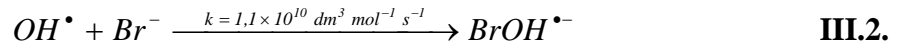
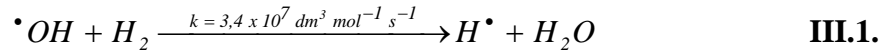


Figure III. 16 – Comparaison de l'évolution des rendements primaires et apparents en fonction du TEL « moyen » des particules ionisantes

Sur cette figure, nous observons que la production d'hydrogène en fonction des valeurs de TEL « moyen » des particules ionisantes est différente si nous irradiions de l'eau pure ou une solution bromée. Ce résultat est mis en évidence par les courbes de l'évolution de ces rendements (bleue pour les rendements apparents et orange pour les rendements primaires).

En effet, nous remarquons, ici, que pour une valeur de TEL inférieure à $120 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$, les rendements radiolytiques primaires de l'hydrogène moléculaire, $g(\text{H}_2)$, sont plus élevés que ceux obtenus lors de l'irradiation de l'eau ultrapure, correspondant au rendement apparent $G(\text{H}_2)$. Ce résultat s'explique, comme nous l'avons décrit précédemment, par la suppression de la réaction III.1 au profit de la réaction III.2.



Dans ce cas, la formation du dihydrogène est favorisée puisque les ions bromures vont piéger les radicaux hydroxyles qui sont les seules espèces issues de la radiolyse de l'eau à pouvoir consommer le H₂.

Cependant, lorsque la valeur de TEL « moyen » devient supérieure à 120 keV μm⁻¹, nous pouvons distinguer un comportement différent de l'évolution de ces deux courbes. En effet, dans ces conditions de TEL, les valeurs des rendements radiolytiques apparents G(H₂) sont égales, aux incertitudes près, à celles des rendements primaires g(H₂). Ce résultat signifie que la présence du soluté bromé dans nos échantillons n'affecte pas la production d'hydrogène moléculaire. Par conséquent, le piégeage des radicaux hydroxyles par les ions bromures est inefficace dans ces conditions. Il n'y a donc pas de différences significatives sur les rendements radiolytiques de l'hydrogène moléculaire entre une solution contenant des ions bromures et de l'eau ultrapure.

Ce phénomène peut s'expliquer par la distribution dans l'espace des hétérogénéités résultant de l'interaction rayonnement-matière dans la solution. Si la valeur de TEL augmente alors les grappes tendent à se rapprocher les unes des autres. Dans ce cas, la probabilité de recombinaisons inter-radicalaires est largement supérieure à celle de la diffusion des radicaux hors des grappes dans lesquelles ils sont formés. La concentration en radicaux dans l'eau s'en trouve donc affectée et devient plus faible comme cela a déjà été montré dans la littérature^[19]. En effet, la valeur du rendement G(·OH) est égale à 0,036 μmol J⁻¹ en utilisant un faisceau d'ions ⁴He²⁺ de 5 MeV (150,0 keV μm⁻¹) alors qu'elle est égale à 0,270 μmol J⁻¹ lors de la radiolyse sous rayonnement γ.

Les réactions III.1 et III.2 sont donc moins favorisées à haut TEL car les concentrations en radicaux hydroxyles sont bien plus faibles dans ces conditions d'irradiation par rapport à celles déterminées à faible TEL.

Ces résultats mettent donc clairement en évidence que la présence d'un piègeur permettant la mesure d'un rendement radiolytique primaire g(H₂) lors d'irradiations à haut TEL n'est pas nécessaire puisque la concentration en radicaux hydroxyles est trop faible pour avoir un impact quantifiable sur la production en hydrogène moléculaire.

D'autres études, présentes dans la littérature confirment cette observation. C'est le cas d'un travail de recherche de notre équipe sur l'impact de la présence de particules d'oxyde de titane TiO₂ dans l'eau ultrapure sous rayonnement^[9]. Dans ce travail, les particules de TiO₂ sont considérées comme des piègeurs de radicaux $\cdot\text{OH}$ au même titre que les ions bromures dans notre cas. Les rendements radiolytiques en hydrogène moléculaire obtenus à faible TEL (rayonnement γ) pour une suspension de TiO₂ dans l'eau pure et pour de l'eau pure irradiée seule sont respectivement de 0,042 $\mu\text{mol J}^{-1}$ et 0,030 $\mu\text{mol J}^{-1}$. Cependant, lorsque ces deux systèmes sont irradiés avec un faisceau d'hélium de 5 MeV, les rendements mesurés sont identiques et ont une valeur bien supérieure égale à 0,126 $\mu\text{mol J}^{-1}$.

Ce résultat atteste que la concentration en radicaux $\cdot\text{OH}$ qui s'échappent de la trace formée suite à l'interaction rayonnement-matière, est trop faible, lorsque la valeur de TEL est élevée pour que ces radicaux soient impliqués dans la consommation du dihydrogène.

De même, une étude^[19] sur l'efficacité du piégeage des radicaux $\cdot\text{OH}$ par l'addition de dihydrogène a montré que le « captage » était seulement efficace pour des ions (protons de 10 et 2 MeV) dont le TEL était faible (13,8 et 33,8 keV μm^{-1}). Les auteurs ont montré que dans ces conditions, la production de peroxyde d'hydrogène était plus faible en présence de H₂ par rapport à celle mesurée dans les mêmes conditions mais sans ajout de dihydrogène. Toutefois, quand la même expérience a été réalisée en utilisant des hélium de 5 MeV, l'ajout de dihydrogène s'est avéré inefficace puisque la production de H₂O₂ était identique en présence ou en absence de H₂. Ce résultat est donc en accord avec ce qui a été démontré dans notre travail : à savoir, que la concentration en radicaux hydroxyles est trop faible à haut TEL (supérieur à 120 keV μm^{-1}) pour que le piégeage de cette espèce radiolytique par le dihydrogène soit observable d'un point de vue quantitatif.

5. Conclusion

Ce travail a mis en évidence que la radiolyse d'une solution contenant des ions bromures comme piègeurs de radicaux hydroxyles montre des différences sur la production de l'hydrogène moléculaire lorsque le TEL « moyen » est inférieur à 120 keV μm^{-1} par rapport aux résultats obtenus pour la radiolyse de l'eau pure. Le rendement radiolytique primaire $g(\text{H}_2)$ est plus élevé que le rendement radiolytique apparent $G(\text{H}_2)$ obtenu sans espèce chimique « protectrice » comme cela a déjà été montré dans la littérature.

De plus, il n'y a pas de différence observable sur la production de H₂ entre des irradiations de l'eau pure sous conditions saturées en argon ou aérées ce qui confirme que la concentration

d'oxygène, issu de l'air et dissous en solution, est trop faible pour avoir un impact sur le piégeage des électrons hydratés, principales espèces impliquées dans la production de H₂.

Enfin, les rendements G(H₂) et g(H₂) augmentent avec la valeur du TEL des particules ionisantes pour chaque solution. Cependant, les irradiations par des particules dont la valeur du transfert d'énergie linéique est supérieure ou égal à environ 120 keV μm⁻¹ ne montrent aucune différence entre un système contenant un piègeur de [•]OH ou un système n'en contenant pas. Ce phénomène s'explique par les faibles concentrations de [•]OH présentes en solution dans ces conditions d'irradiations.

Le travail de ce chapitre a fait l'objet d'une publication dans le journal Radiation Physics and Chemistry^[24].

Bibliographie

- [1]. Costa, C., et al., "Chemical Dosimetry during Alpha Irradiation: A Specific System for UV-Vis in Situ Measurement", *American Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 3, 2012, pp. 6-11.
- [2]. Ziegler, J.F., et al., "Stopping power and ranges of ions in matter". ed. P. Press, 1985.
- [3]. Ziegler, J.F., et al., "SRIM - The stopping and range of ions in matter", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 268, N_o(11 -12), 2010, pp. 1818-1823.
- [4]. Ishigure, K., et al., "Radiolysis of high temperature water", *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 46, N_o(4-6, Part 1), 1995, pp. 557-560.
- [5]. Sunaryo, G.R., et al., "Radiolysis of water at elevated temperatures--I. Irradiation with gamma-rays and fast neutrons at room temperature", *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 44, N_o(3), 1994, pp. 273-280.
- [6]. Ferradini, C., et al., "Biologie de l'action des rayonnements ionisants". 1983, Paris, France: Masson, 224.
- [7]. Allen, A.O., "The radiation chemistry of water and aqueous solutions". 1961: D. Van Nostrand
- [8]. LaVerne, J.A., et al., "Hydrogen production in the radiolysis of bromide solutions", *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 78, N_o(12), 2009, pp. 1148-1152.
- [9]. Essehli, R., et al., "H₂ production by γ and He ions water radiolysis, effect of presence TiO₂ nanoparticles", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, N_o(22), 2011, pp. 14342-14348.
- [10]. Magee, J.L., et al., "Track reactions of radiation chemistry". 1987, New York: Freeman, G.R.
- [11]. Baldacchino, G., et al., "Direct observation of HO₂/O₂⁻ free radicals generated in water by a high-linear energy transfer pulsed heavy-ion beam", *Radiat. Res.*, Vol. 139, 1998, pp. 128-133.
- [12]. Baldacchino, G., et al., "Production of superoxide radicals by linear-energy-transfer pulse radiolysis of water", *Can. J. Physiol. Pharm.*, Vol. 79, 2001, pp. 180-183.
- [13]. Appleby, A., et al., "Radical and molecular yields in water irradiated by gamma rays and heavy ions", *J. Phys. Chem.*, Vol. 73, N_o(6), 1969, pp. 1937 - 1941.
- [14]. Burns, W.G., et al., "Water radiolysis and its effect upon in-reactor zircaloy corrosion", *Radiat. Eff.*, Vol. 30, 1976, pp. 233.

- [15]. Elliot, A.J., et al., "Temperature dependence of the reactions OH + O₂⁻ and OH + HO₂ in water up to 200 °C", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol. 88, 1992, pp. 2465.
- [16]. Gordon, S., et al., "An analysis of the hydrogen bubble concerns in the three-mile island unit-2 reactor vessel", *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 21, 1983, pp. 247.
- [17]. La Verne, J.A., "Radical and molecular yields in the radiolysis of water with carbon ions", *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 34, N_o(1), 1989, pp. 135-143.
- [18]. Lefort, M., et al., "Radiolysis of Water by Particles of High Linear Energy Transfer. The Primary Chemical Yields in Aqueous Acid Solutions of Ferrous Sulfate, and in Mixtures of Thallous and Ceric Ions", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 63, N_o(6), 1959, pp. 833-836.
- [19]. Pastina, B., LaVerne, J.A., "Effect of molecular hydrogen on hydrogen peroxide in water radiolysis", *J. Phys. Chem. A*, Vol. 105, 2001, pp. 9316-9322.
- [20]. Pucheault, J., "Actions chimiques et biologiques des radiations". Masson et Cie ed, ed. Haissinsky, 1961, Paris.
- [21]. Schwarz, H.A., et al., "Hydrogen yields in the radiolysis of aqueous solutions", *J. Phys. Chem.*, Vol. 76, 1954, pp. 4693 - 4694.
- [22]. Anderson, A.R., et al., "Molecular Product and Free radical Yields in the Decomposition of Water by Protons, Deuterons, and Helium Ions", *Radiat. Res.*, Vol. 14, 1961, pp. 689.
- [23]. Schuler, R.H., et al., "Radiation Chemistry Studies with Cyclotron Beams of Variable Energy: Yields in Aerated Ferrous Sulfate Solution", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 79, N_o(7), 1957, pp. 1565-1572.
- [24]. Crumière, F., et al., "LET effects on the hydrogen production induced by the radiolysis of pure water", *Radiation Physics and Chemistry*, N_o(0), 2012.

Chapitre IV – Etudes des rendements radiolytiques primaires $g(\text{H}_2)$ et apparents $G(\text{H}_2)$ à TEL « quasi constant » : Mesures expérimentales et Simulations Monte Carlo

| | |
|---|------------|
| A. Dosimétrie physique | 116 |
| 1. Validation des mesures de courant | 116 |
| 2. Calculs des rendements $G(\text{Fe}^{3+})$ du dosimètre de Fricke à des valeurs de TEL « quasi constant » | 119 |
| B. Irradiations au cyclotron ARRONAX : Résultats et Discussions | 122 |
| 1. Evolution de $G(\text{H}_2)$ en fonction des valeurs de TEL « quasi constant » | 123 |
| 2. Evolution de $g(\text{H}_2)$ en fonction des valeurs de TEL « quasi constant » | 125 |
| 3. Comparaison entre les évolutions des rendements apparents $G(\text{H}_2)$ et primaires $g(\text{H}_2)$ en fonction du TEL « quasi constant » | 127 |
| 4. Comparaison des rendements $g(\text{H}_2)$ et $G(\text{H}_2)$ mesurés suite à des irradiations à TEL « moyen » et à TEL « quasi constant » | 130 |
| C. Apport de la simulation Monte Carlo à la radiolyse de l'eau | 131 |
| 1. Principe de la simulation | 131 |
| 1.1. L'étape physique | 131 |
| 1.2. L'étape physico-chimique | 133 |
| 1.3. L'étape de chimie hétérogène | 134 |
| 2. Résultats des simulations Monte Carlo | 135 |
| 2.1. Exemple des évolutions des rendements radiolytiques d'intérêt en fonction du temps | 135 |
| 2.1.1. Cas des espèces impliquées dans la formation de H_2 | 135 |
| 2.1.2. Cas de l'espèce impliquée dans la consommation de H_2 | 140 |
| 2.1.3. Cas de l'hydrogène moléculaire | 142 |
| 2.1.4. Evolution des espèces bromées | 145 |
| D. Résultats expérimentaux Vs. Simulations Monte Carlo | 147 |
| Bibliographie | 153 |

Chapitre IV – Etudes des rendements radiolytiques primaires $g(\text{H}_2)$ et apparents $G(\text{H}_2)$ à TEL « quasi constant » : Mesures expérimentales et Simulations Monte Carlo

Dans ce chapitre, nous allons déterminer les rendements radiolytiques primaires et apparents de l'hydrogène moléculaire, respectivement $g(\text{H}_2)$ et $G(\text{H}_2)$, en fonction de la valeur du TEL « quasi constant » des particules ionisantes.

Dans un premier temps, la dosimétrie employée, différente de celle présentée dans le chapitre précédent et qui permet d'obtenir les rendements radiolytiques à TEL « quasi constant » sera détaillée.

Puis, dans un deuxième temps, nous présenterons les valeurs des rendements radiolytiques du dihydrogène obtenues lors des expériences d'irradiation au cyclotron ARRONAX. Cet accélérateur nous a permis d'irradier nos échantillons avec des faisceaux de protons et d'hélium de différentes énergies.

Dans un troisième temps, le code de simulation Monte-Carlo développé par V. Cobut (Université de Cergy-Pontoise) qui permet la détermination des rendements radiolytiques de l'hydrogène moléculaire de façon théorique sera présenté.

Enfin, les résultats obtenus par ce code de calculs seront détaillés puis comparés avec nos valeurs expérimentales. Ainsi, nous pourrions discuter des points de convergences et de divergences observés entre les résultats obtenus expérimentalement et ceux obtenus par le calcul.

A. Dosimétrie physique

1. Validation des mesures de courant

Contrairement aux irradiations dites à TEL « moyen », pour lesquelles les rendements de formation $G(Fe^{3+})$ du dosimètre de Fricke sont connus dans la littérature, il nous faut ici les déterminer pour des expériences à TEL dit « quasi constant ». Il convient donc de réaliser la dosimétrie différemment, à l'aide de la mesure du courant délivré par les faisceaux de particules ionisantes dans nos échantillons.

Pour réaliser cette dernière, une cage de Faraday intégrée à la ligne AX4 du cyclotron ARRONAX ainsi qu'un dispositif de mesure de courant nous ont permis de mesurer les valeurs du courant des faisceaux de particules, respectivement, en amont et en aval de la cellule d'irradiation.

Le dispositif de mesure de courant permet de quantifier le courant électrique apporté par le faisceau de particules et de déterminer, ainsi, la dose déposée dans les échantillons. Nous mesurons le courant de particules en aval de la cellule grâce à un cylindre en aluminium d'un diamètre de 25 mm qui intercepte l'intégralité du faisceau sortant de la cellule d'irradiation dite à TEL « quasi constant » et qui est placé juste derrière l'échantillon.. Ce dispositif de mesure de courant est relié à un amplificateur d'un gain de facteur dix. Ce dernier renvoie la mesure de courant amplifiée directement à l'interface informatique de pilotage du cyclotron pour lecture.

La première étape de cette dosimétrie spécifique consiste à s'assurer que le dispositif de mesure de courant est adapté à nos irradiations. Nous avons donc choisi de valider ce dispositif en travaillant dans des conditions où la valeur de TEL est « moyennée ». En effet, la littérature donne de nombreuses informations dans ces conditions et nous permet ainsi de confronter les valeurs de rendements radiolytiques de $G(Fe^{3+})$ déterminées à l'aide du dispositif de mesure de courant à celles déjà présentes dans la littérature.

Nous nous sommes donc placés dans des conditions pour lesquelles la valeur de courant mesuré par notre dispositif est égale à 70 nA afin d'être homogène avec les travaux réalisés à TEL « moyen ». Cependant, cette valeur demande à être confirmée car nous ignorons si les courants indiqués par notre dispositif de mesure de courant sont réalistes.

La dose qui correspond à la valeur du courant donnée par le dispositif de mesure de courant est calculée par la relation E.IV.1 suivante :

$$D = k \times \frac{Q \times E}{2 \times q \times V \times \rho} \quad \text{E.IV.1.}$$

Où D est la dose reçue par l'échantillon (en Gy) ; k est une constante égale au produit du facteur de conversion (1 MeV = $1,602 \cdot 10^{-13}$ J) par 10^3 (pour rapporter la masse de solution irradiée à 1 kg) ; Q est la charge mesurée lors de la durée de l'irradiation (en C) ; E est l'énergie déposée dans la cellule (en MeV) ; q est la charge de l'électron : $1,6 \cdot 10^{-19}$ C ; V est le volume de solution irradiée (en cm^3) ; ρ est la masse volumique de la solution irradiée (en $g \cdot cm^{-3}$).

La charge totale, Q , reçue par notre échantillon est obtenue en multipliant la valeur du courant, I (dans notre cas, 70 nA), par le temps d'irradiation t (en s) (cf. E.IV.2).

$$Q = I \times t \quad \text{E.IV.2.}$$

Connaissant l'énergie des hélions incidents, le temps d'irradiation (donc la charge) et le volume de solution irradiée (20 cm^3), il est possible de calculer la dose déposée dans nos échantillons pendant l'irradiation. Le Tableau II.1. résume les valeurs de doses déterminées à partir de notre dispositif de mesure de courant pour des irradiations de soixante secondes avec trois faisceaux d'hélions d'énergie différente (27,6 ; 39,5 et 64,7 MeV).

Tableau IV.1 – Doses déterminées par le dispositif de mesure de courant lors des irradiations d'une solution de « super » Fricke par des faisceaux d'hélions de différentes énergies

| Energies des Hélions (MeV) | Courant mesuré sur la cage de Faraday interne (nA) | Courant mesuré sur dispositif de mesure (nA) | Temps d'irradiation (s) | Charge (μC) | Dose (Gy) |
|----------------------------------|--|--|-------------------------------|--------------------------|----------------|
| 27,6 | 120 ± 20 | 70 ± 7 | 60 | 4,2 | 2830 ± 280 |
| 39,5 | 120 ± 20 | 70 ± 7 | 60 | 4,2 | 4050 ± 400 |
| 64,7 | 120 ± 20 | 70 ± 7 | 60 | 4,2 | 6630 ± 660 |

La formation des ions ferriques suite à la radiolyse de la solution de « super » Fricke est suivie *in situ* (cf. chapitre III) pendant l'irradiation. Les absorbances mesurées (pour $\lambda_{\text{max}} = 304 \text{ nm}$) ainsi que les concentrations en ions Fe^{3+} qui en résultent sont présentées en fonction de la dose dans le Tableau II.2.

Tableau IV.2 – Concentrations $[Fe^{3+}]$ formées lors de l’irradiation du dosimètre de « super » Fricke par des faisceaux d’hélions de différentes énergies

| Energies des hélions (MeV) | Dose (Gy) | Absorbance (D.O.) | $[Fe^{3+}]$ (mol dm ⁻³) |
|-------------------------------|--------------|----------------------|--|
| 27,6 | 2830 ± 280 | 4,8 | 2,2 10 ⁻³ |
| 39,5 | 4050 ± 400 | 7,6 | 3,5 10 ⁻³ |
| 64,7 | 6630 ± 660 | 15,6 | 7,2 10 ⁻³ |

Connaissant les valeurs des doses déposées lors des irradiations ainsi que les concentrations d’ions ferriques formés durant celles-ci, il est alors possible de calculer les rendements $G(Fe^{3+})$ pour chaque énergie de faisceaux d’hélions. Ces valeurs déterminées grâce à notre dispositif de mesure de courant sont comparées avec celles trouvées dans la littérature pour des conditions d’irradiations similaires dans le Tableau III. 3.

Tableau IV. 3 – Comparaison des rendements $G(Fe^{3+})$ déterminés grâce à notre dispositif de mesure de courant avec les rendements $G(Fe^{3+})$ de la littérature pour différentes valeurs de TEL « moyen »

| Energies des hélions (MeV) | TEL « moyen » (keV μm^{-1}) | Rendements $G(Fe^{3+})$ expérimentaux ($\mu mol J^{-1}$) | Rendements $G(Fe^{3+})$ de la littérature ($\mu mol J^{-1}$) |
|-------------------------------|--------------------------------------|---|---|
| 27,6 | 44,5 | 0,78 ± 0,08 | 0,74 ± 0,07 |
| 39,5 | 33,8 | 0,86 ± 0,09 | 0,83 ± 0,08 |
| 64,7 | 22,7 | 1,09 ± 0,11 | 1,16 ± 0,12 |

Nous constatons que les valeurs de rendements radiolytiques $G(Fe^{3+})$ déterminés par le dispositif de mesure de courant sont en très bon accord avec les rendements $G(Fe^{3+})$ donnés dans la littérature. Ces résultats montrent donc que la mesure du courant par notre dispositif est fiable. De plus, nous avons déterminé une incertitude sur cette mesure de courant égale à ± 10 % correspondant principalement à l’erreur sur la mesure de courant par le dispositif de mesure de courant.

Grâce à cette méthode de dosimétrie, nous pouvons donc avoir accès à une valeur de débit de dose fiable qui servira de référence pour la dosimétrie chimique. C’est pourquoi, les données du rendement de formation $G(Fe^{3+})$ du dosimètre de Fricke pour des valeurs de TEL « quasi constant » n’existait pas dans la littérature, la seconde étape de ce travail a été de déterminer les valeurs de ces rendements dans nos conditions expérimentales à TEL « quasi constant ».

2. Calculs des rendements $G(Fe^{3+})$ du dosimètre de Fricke à des valeurs de TEL « quasi constant »

Pour obtenir, les rendements radiolytiques de formation $G(Fe^{3+})$ du dosimètre de Fricke pour différentes valeurs de TEL « quasi constant », nous avons irradié nos échantillons à des valeurs de courant, mesurées par notre dispositif, égales à 70 nA.

L'énergie, E , déposée dans notre cellule d'irradiation est égale à la valeur du TEL « quasi constant » donnée par le code SRIM 2008^[1, 2] multipliée par l'épaisseur, l , de la solution irradiée par le faisceau de particules, soit 300 μm .

$$E = TEL \times l \quad \text{E.IV.3.}$$

Ainsi les énergies déposées dans notre cellule varient selon le type et l'énergie du faisceau de particules utilisés. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau IV.4.

Tableau IV. 4 – Type de particules et énergies déposées dans nos échantillons lors des irradiations à TEL « quasi constant »

| Type de particules ionisantes | TEL « quasi constant » ($\text{keV } \mu\text{m}^{-1}$) | Epaisseur de solution (μm) | Energie déposée (MeV) |
|-------------------------------|---|---|-----------------------|
| $^4\text{He}^{2+}$ | $14,3 \pm 0,2$ | 300 | 4,3 |
| $^4\text{He}^{2+}$ | $20,0 \pm 0,6$ | 300 | 6,0 |
| $^4\text{He}^{2+}$ | $26,3 \pm 2,5$ | 300 | 7,9 |
| H^+ | $2,00 \pm 0,05$ | 300 | 0,6 |
| H^+ | $5,0 \pm 0,1$ | 300 | 1,5 |

Le volume d'irradiation dans nos cellules à TEL « quasi constant » est de 10 cm^3 . Nous avons vérifié que l'agitation de la solution à l'aide d'une pompe péristaltique est suffisante pour irradier la totalité de l'échantillon, soit un volume de 10 cm^3 .

Nous connaissons donc la valeur de la charge totale Q lors de la durée de l'irradiation, l'énergie E déposée dans la cellule en fonction du type de rayonnement et le volume V de solution irradiée. De plus, la masse volumique ρ de la solution de « super » Fricke est égale à 1,024 g cm^{-3} . Nous pouvons donc calculer la dose déposée D dans l'échantillon lors d'une irradiation grâce à la relation E.IV.1.

Dans le Tableau IV.5 sont présentées les valeurs de doses reçues par une solution de 10 cm³ de « super » Fricke lors de différents temps d'irradiations par des hélions dont le TEL « quasi constant » est égal à 14,3 keV μm^{-1} .

Tableau IV. 5 – Doses reçues par une solution de Fricke irradiée par un faisceau d'hélions à un TEL « quasi constant » de 14,3 keV μm^{-1} pour différents temps d'irradiation

| Temps d'irradiation | Intensité du courant | Charge | Dose |
|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-------------|
| (s) | moyenne (nA) | (μC) | (Gy) |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 30 | 67 ± 7 | 2,01 ± 0,2 | 422 ± 40 |
| 60 | 76 ± 8 | 4,56 ± 0,5 | 957 ± 100 |
| 90 | 75 ± 8 | 6,75 ± 0,7 | 1417 ± 140 |
| 120 | 75 ± 8 | 9,00 ± 0,9 | 1890 ± 190 |

Nous calculons également la concentration en ions ferriques formés lors de ces irradiations à l'aide de la mesure de l'absorbance A au maximum d'absorption du Fe^{3+} ($\lambda_{\text{max}} = 304 \text{ nm}$) par spectrophotométrie UV-visible. La longueur du trajet optique de la cuve UV est de 1 cm et le coefficient d'extinction molaire $\epsilon = 2160 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à une température de 25°C.

Les concentrations obtenues en fonction du temps d'irradiation sont synthétisées dans le Tableau IV.6.

Tableau IV. 6 – Concentrations $[\text{Fe}^{3+}]$ formées lors de l'irradiation du dosimètre de « super » Fricke par un faisceau d'hélions dont le TEL « quasi constant » est égal à 14,3 keV μm^{-1}

| Temps d'irradiation | Dose | Absorbance | Concentration $[\text{Fe}^{3+}]$ |
|----------------------------|-------------|---|--|
| (s) | (Gy) | à $\lambda_{\text{max}} = 304 \text{ nm}$ | (en mol dm^{-3}) |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 30 | 422 ± 40 | 1,3 | 5,79 10^{-4} |
| 60 | 957 ± 100 | 2,6 | 1,19 10^{-3} |
| 90 | 1417 ± 140 | 3,4 | 1,56 10^{-3} |
| 120 | 1890 ± 190 | 4,4 | 2,06 10^{-3} |

Connaissant les doses délivrées et les concentrations de $[\text{Fe}^{3+}]$ formées en fonction du temps d'irradiation, nous pouvons obtenir le rendement $G(\text{Fe}^{3+})$ correspondant à une irradiation par

un faisceau d'hélions dont la valeur de TEL « quasi constant » est égale à $14,3 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$ (cf. Figure IV.1).

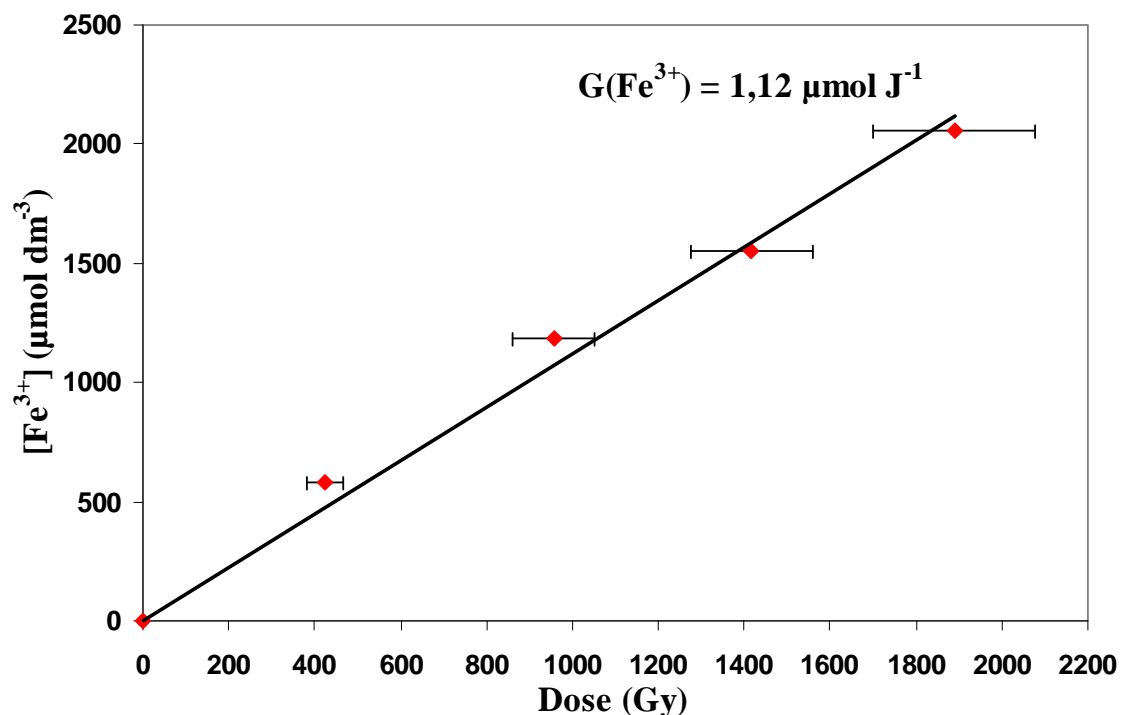


Figure IV. 1 - Rendement de formation $G(\text{Fe}^{3+})$ lors de l'irradiation par un faisceau d'hélions dont la valeur de TEL « quasi constant » est égale à $14,3 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$

Le rendement de formation en ions ferriques, $G(\text{Fe}^{3+})$ est égal à $1,12 \pm 0,11 \mu\text{mol J}^{-1}$ lorsque le dosimètre de « super » Fricke est irradié par un faisceau d'hélions dont la valeur de TEL est « quasi constante » et égale à $14,3 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$.

Les rendements radiolytiques $G(\text{Fe}^{3+})$ obtenus avec les autres valeurs de TEL « quasi constant » sont présentés dans le Tableau IV.7.

Tableau IV. 7 – Rendements radiolytiques $G(\text{Fe}^{3+})$ obtenus à TEL « quasi constant » lors de l'irradiation d'une solution du dosimètre de « super » Fricke

| Type de particules ionisantes | Energie initiale du faisceau (MeV) | TEL « quasi constant » ($\text{keV } \mu\text{m}^{-1}$) | Rendement $G(\text{Fe}^{3+})$ ($\mu\text{mol J}^{-1}$) |
|-------------------------------|------------------------------------|---|--|
| $^4\text{He}^{2+}$ | 59,5 | $14,3 \pm 0,2$ | $1,12 \pm 0,11$ |
| $^4\text{He}^{2+}$ | 41,2 | $20,0 \pm 0,6$ | $1,00 \pm 0,10$ |
| $^4\text{He}^{2+}$ | 29,8 | $26,3 \pm 2,5$ | $0,88 \pm 0,09$ |
| H^+ | 28,7 | $2,00 \pm 0,05$ | $1,60 \pm 0,16$ |
| H^+ | 11,0 | $5,0 \pm 0,1$ | $1,24 \pm 0,12$ |

La Figure IV.2 montre l'évolution des rendements $G(\text{Fe}^{3+})$ obtenus suite à l'irradiation d'une solution de « super » Fricke en fonction des valeurs de TEL « quasi constant » des particules ionisantes.

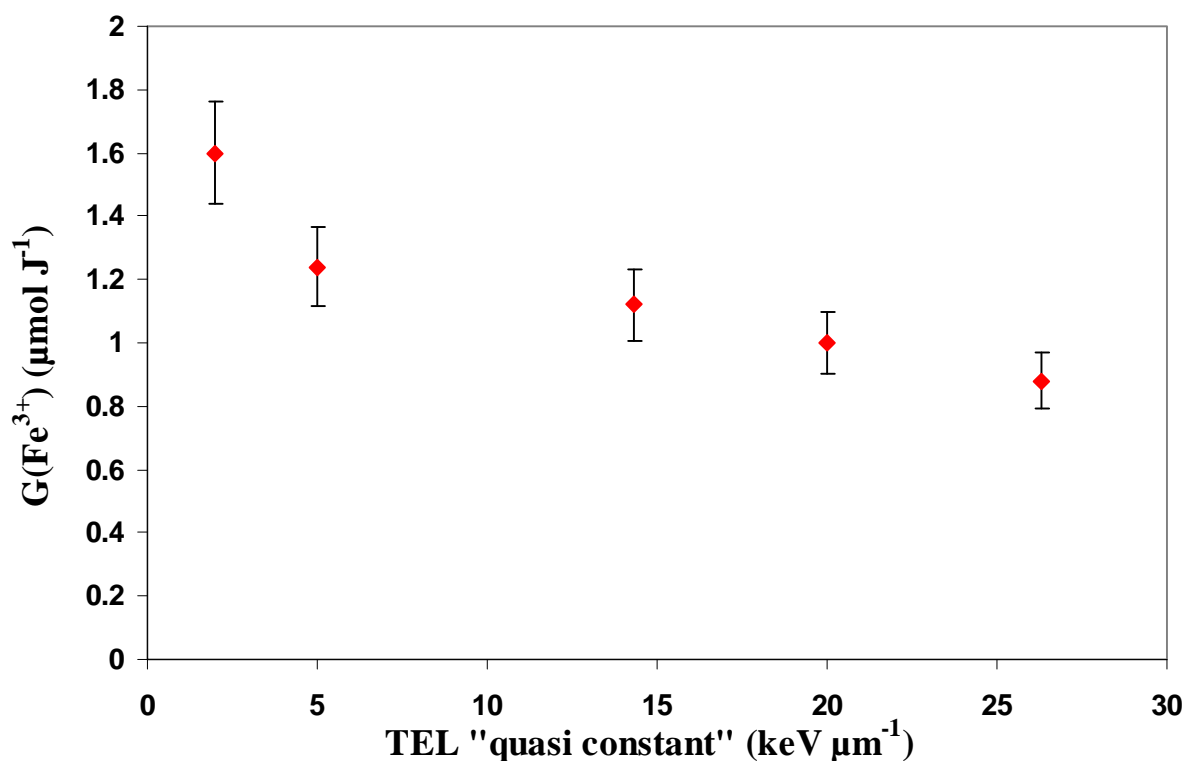


Figure IV. 2 - Evolution de $G(\text{Fe}^{3+})$ en fonction des valeurs de TEL « quasi constant » des particules ionisantes

Ces valeurs de $G(\text{Fe}^{3+})$ obtenues lors de l'irradiation d'une solution de « super » Fricke à des valeurs de TEL « quasi constant » sont inédites et indispensables pour la suite de notre étude.

Nous avons déterminé les valeurs des rendements radiolytiques $G(\text{Fe}^{3+})$ pour des faisceaux d'hélium et de protons de différentes énergies, donc pour des valeurs différentes de TEL « quasi constant ». Nous pouvons donc mesurer les rendements radiolytiques primaires $g(\text{H}_2)$ et apparents $G(\text{H}_2)$ de l'hydrogène moléculaire dans ces conditions de travail.

B. Irradiations au cyclotron ARRONAX : Résultats et Discussions

Dans cette partie, nous allons détailler l'évolution du rendement apparent $G(\text{H}_2)$ et du rendement primaire $g(\text{H}_2)$ en fonction des valeurs de TEL « quasi constant ». Puis, nous

comparerons les résultats obtenus entre les deux systèmes chimiques permettant de mesurer soit le rendement apparent, soit le rendement primaire du dihydrogène.

1. Evolution de $G(\text{H}_2)$ en fonction des valeurs de TEL «quasi constant »

Les rendements apparents $G(\text{H}_2)$ que nous allons présenter dans cette section ont été obtenus en irradiant de l'eau ultrapure dans des conditions saturées en argon. La cellule conçue afin de travailler dans des conditions où le dépôt d'énergie est homogène (TEL « quasi constant ») ne permettant pas d'utiliser les faisceaux délivrés par le cyclotron CEMHTI, toutes les irradiations ont été effectuées au cyclotron ARRONAX. Ainsi, les valeurs des rendements radiolytiques $G(\text{H}_2)$ sont obtenues par des irradiations avec des protons ou des hélions. La gamme de valeurs de TEL « quasi constant » couverte par ces types de particules s'étend de $2,0 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$ (protons de 28,7 MeV) à $26,3 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$ (hélions de 29,8 MeV).

L'exemple que nous présentons (*cf.* Figure IV.3) correspond au rendement radiolytique apparent $G(\text{H}_2)$ obtenu après l'irradiation de l'eau ultrapure avec des protons de 28,7 MeV, soit un TEL « quasi constant » de $2,0 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$. L'intensité pendant l'irradiation est fixée à environ 70 nA.

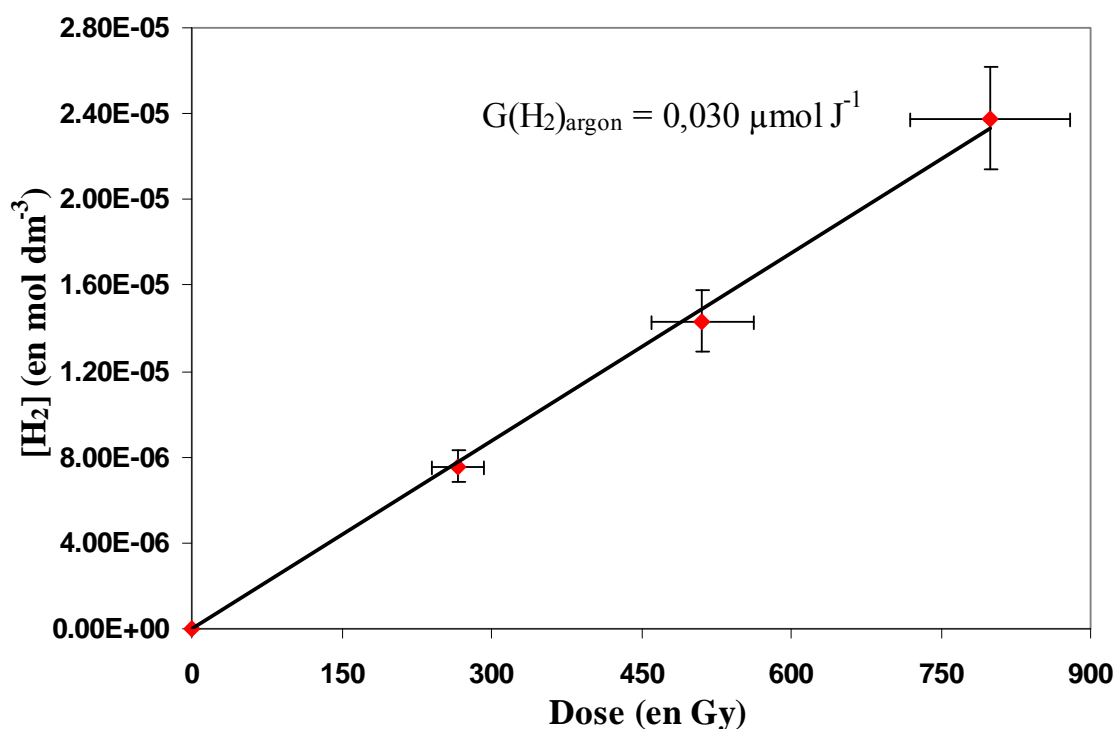


Figure IV. 3 - Production d'hydrogène moléculaire lors de la radiolyse de l'eau ultrapure par un faisceau de protons de 28,7 MeV à une intensité de 70 nA

Le rendement $G(\text{H}_2)$ obtenu suite à l'irradiation de l'eau ultrapure dans les conditions décrites ci-dessus est égal à $0,030 \pm 0,003 \mu\text{mol J}^{-1}$.

Plusieurs autres énergies de faisceaux de particules délivrés par le cyclotron ARRONAX nous ont permis de déterminer les valeurs du rendement radiolytique de l'hydrogène moléculaire en fonction des valeurs de TEL « quasi constant ». Ces données sont présentées en fonction du type de particules incidentes et de leurs énergies associées dans le Tableau IV.8.

Tableau IV.8 – Rendements radiolytiques apparents $G(\text{H}_2)$ lors de la radiolyse, à TEL « quasi constant », de l'eau pure par des faisceaux de particules chargées

| Type de particules ionisantes | Energie du faisceau à l'entrée de l'échantillon (MeV) | TEL ($\text{keV } \mu\text{m}^{-1}$) | Energie déposée (MeV) | Rendements $G(\text{H}_2)$ ($\mu\text{mol J}^{-1}$) |
|-------------------------------|---|--|-----------------------|---|
| $^4\text{He}^{2+}$ | 59,5 | $14,3 \pm 0,2$ | 4,3 | $0,039 \pm 0,004$ |
| $^4\text{He}^{2+}$ | 41,2 | $20,0 \pm 0,6$ | 6,0 | $0,043 \pm 0,004$ |
| $^4\text{He}^{2+}$ | 29,8 | $26,3 \pm 2,5$ | 7,9 | $0,046 \pm 0,005$ |
| H^+ | 28,7 | $2,00 \pm 0,05$ | 0,6 | $0,030 \pm 0,003$ |
| H^+ | 11,0 | $5,0 \pm 0,1$ | 1,5 | $0,033 \pm 0,003$ |

La Figure IV.4 présentée ci-dessous permet de montrer l'évolution du rendement radiolytique apparent de l'hydrogène moléculaire, $G(\text{H}_2)$, en fonction des valeurs de TEL « quasi constant ».

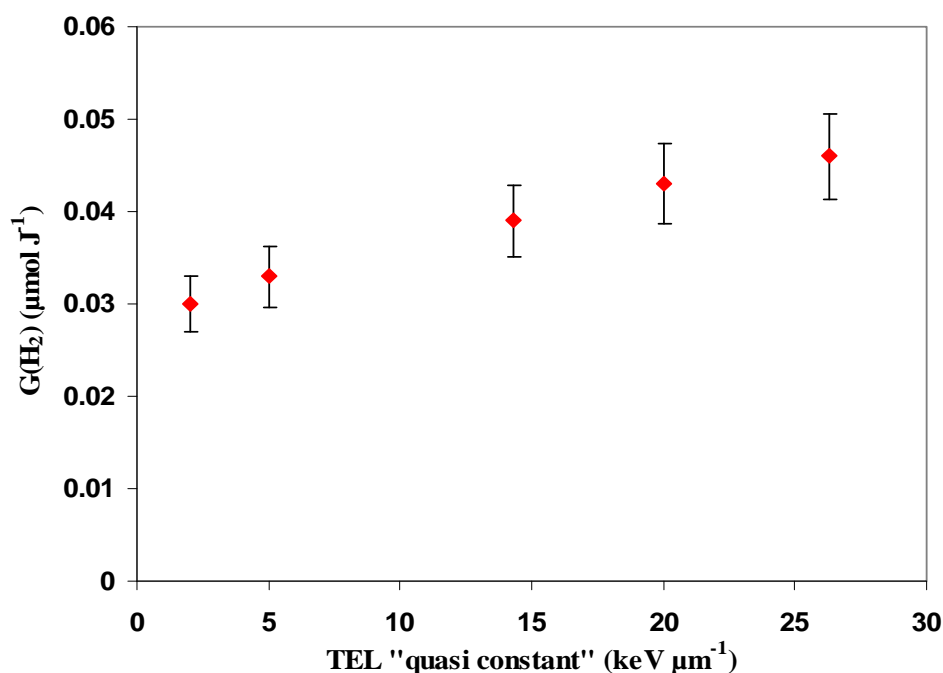


Figure IV. 4 - Evolution des valeurs du rendement radiolytique apparent $G(\text{H}_2)$ obtenues lors de la radiolyse de l'eau pure en fonction des valeurs de TEL « quasi constant »

On constate sur cette figure que la valeur du rendement radiolytique apparent $G(\text{H}_2)$ augmente lorsque la valeur du TEL augmente. Cela est en accord avec les résultats obtenus à TEL « moyen » (cf. Chapitre III). En effet, lorsque le TEL des particules croît, les hétérogénéités créées dans la matière deviennent plus proches les unes des autres ce qui favorise les recombinaisons inter-radicalaires lors de la diffusion des espèces radiolytiques. Ainsi, le nombre de produits radicalaires diminue tandis que celui des entités moléculaires augmente. Ainsi, nous constatons que malgré l'absence du pic de Bragg ce phénomène est toujours observé.

Nous venons de suivre l'évolution de $G(\text{H}_2)$ en fonction des valeurs de TEL « quasi constant ». Afin d'améliorer la compréhension des mécanismes de la production de dihydrogène, nous allons suivre, maintenant, l'évolution du rendement primaire $g(\text{H}_2)$ en fonction de ce même paramètre.

2. Evolution de $g(\text{H}_2)$ en fonction des valeurs de TEL « quasi constant »

Les rendements primaires $g(\text{H}_2)$, présentés dans cette partie, ont été obtenus en irradiant une solution à 10^{-3} mol dm^{-3} de NaBr dans des conditions saturées en argon. Pour la même raison que celle évoquée précédemment (cellule d'irradiation non adaptée pour travailler à TEL « quasi constant » au CEMHTI), toutes les irradiations ont été effectuées au cyclotron ARRONAX.

Les valeurs des rendements radiolytiques primaires $g(\text{H}_2)$ sont obtenues suite à des irradiations (protons ou hélions) qui couvrent une gamme de valeurs de TEL « quasi constant » allant de $2,0 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$ (protons de 28,7 MeV) à $26,3 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$ (hélions de 29,8 MeV).

L'exemple présenté dans la Figure IV.5 correspond à l'irradiation de la solution à 10^{-3} mol dm^{-3} de NaBr par un faisceau d'hélions dont l'énergie à l'entrée de l'échantillon est égale à 29,8 MeV. La valeur du TEL « quasi constant » au sein de notre échantillon dans ces conditions est égale à $26,3 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$. L'intensité du faisceau de particules pendant les irradiations est fixée à 70 nA.

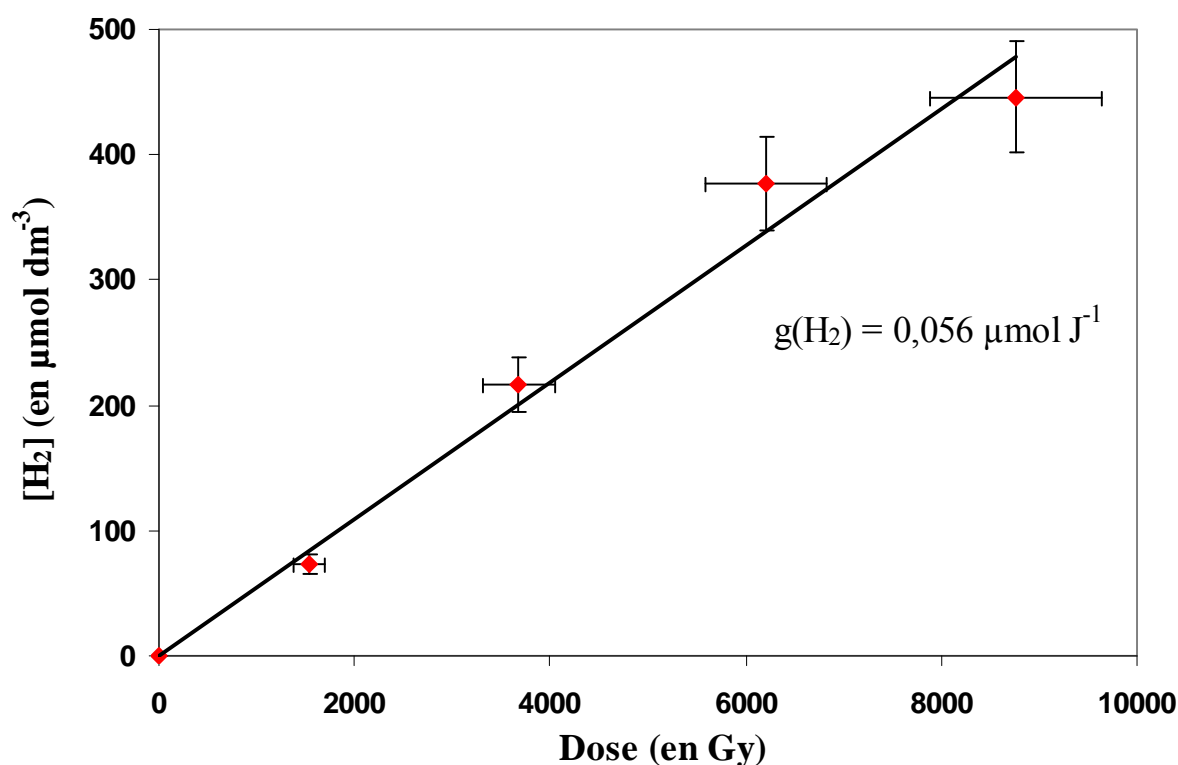


Figure IV. 5 - Production d'hydrogène moléculaire lors de la radiolyse d'une solution à $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de NaBr par un faisceau d'hélions de 29,8 MeV à une intensité de 70 nA

Dans ces conditions d'irradiation, la valeur du rendement primaire $g(\text{H}_2)$ est égale à $0,056 \pm 0,006 \mu\text{mol J}^{-1}$.

Les différents rendements radiolytiques primaires $g(\text{H}_2)$ obtenus avec les différents types de rayonnement sont présentés dans le Tableau IV.9.

Tableau IV.9 – Rendements radiolytiques primaires $g(\text{H}_2)$ lors de la radiolyse, à TEL « quasi constant », d'une solution à $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de NaBr par des faisceaux de particules chargées (protons, hélions)

| Type de particules ionisantes | Energie du faisceau à l'entrée de l'échantillon (MeV) | TEL ($\text{keV } \mu\text{m}^{-1}$) | Energie déposée (MeV) | Rendements $g(\text{H}_2)$ ($\mu\text{mol J}^{-1}$) |
|-------------------------------|---|--|-----------------------|---|
| $^4\text{He}^{2+}$ | 59,5 | $14,3 \pm 0,2$ | 4,3 | $0,046 \pm 0,005$ |
| $^4\text{He}^{2+}$ | 41,2 | $20,0 \pm 0,6$ | 6,0 | $0,052 \pm 0,005$ |
| $^4\text{He}^{2+}$ | 29,8 | $26,3 \pm 2,5$ | 7,9 | $0,056 \pm 0,006$ |
| H^+ | 28,7 | $2,00 \pm 0,05$ | 0,6 | $0,038 \pm 0,004$ |
| H^+ | 11,0 | $5,0 \pm 0,1$ | 1,5 | $0,040 \pm 0,004$ |

La Figure IV.6 présentée ci-dessous permet de montrer l'évolution du rendement radiolytique primaire de l'hydrogène moléculaire, $g(\text{H}_2)$, en fonction des valeurs de TEL « quasi constant ».

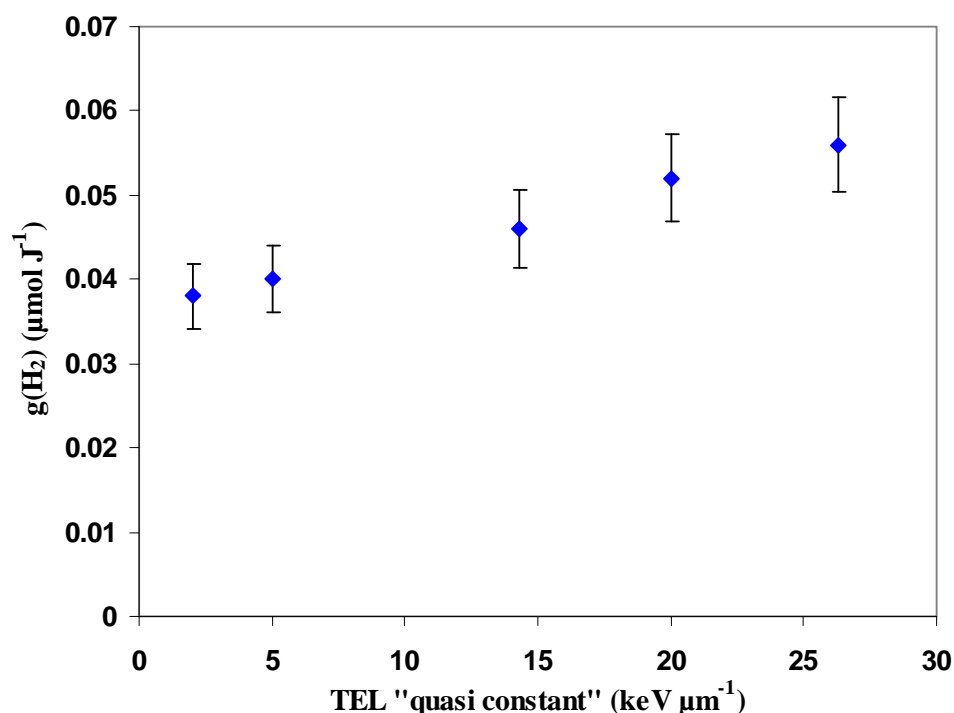


Figure IV. 6 - Evolution des valeurs du rendement radiolytique primaire $g(\text{H}_2)$ obtenues lors de la radiolyse d'une solution de NaBr à $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ en fonction des valeurs de TEL « quasi constant »

Sur cette Figure, nous constatons, de la même façon que dans le cas où le TEL est « moyen », que la valeur du rendement radiolytique primaire $g(\text{H}_2)$ augmente lorsque la valeur du TEL des particules ionisantes augmentent. Cela est dû à la « théorie des grappes » qui montre que la production de produit moléculaire est favorisée lorsque le TEL croît.

3. Comparaison entre les évolutions des rendements apparents $G(\text{H}_2)$ et primaires $g(\text{H}_2)$ en fonction du TEL « quasi constant »

Dans cette partie, nous allons comparer les évolutions des valeurs du rendement radiolytique de l'hydrogène moléculaire, déterminées expérimentalement, en fonction des valeurs de TEL « quasi constant » pour une solution à $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de NaBr et pour de l'eau ultrapure, toutes deux irradiées sous conditions saturées en argon.

Les résultats obtenus ont déjà été présentés dans les parties précédentes et sont synthétisés dans le Tableau IV.10 puis regroupés dans la Figure IV.7.

Tableau IV.10 - Valeurs expérimentales des rendements radiolytiques apparents $G(\text{H}_2)$ et primaires $g(\text{H}_2)$ mesurées après des irradiations à TEL « quasi constant »

| Type de particules ionisantes | TEL « quasi constant » (keV μm^{-1}) | Rendements radiolytiques apparents $G(\text{H}_2)$ ($\mu\text{mol J}^{-1}$) | Rendements radiolytiques primaires $g(\text{H}_2)$ ($\mu\text{mol J}^{-1}$) |
|-------------------------------|---|--|--|
| $^4\text{He}^{2+}$ | $14,3 \pm 0,2$ | $0,039 \pm 0,004$ | $0,046 \pm 0,005$ |
| $^4\text{He}^{2+}$ | $20,0 \pm 0,6$ | $0,043 \pm 0,004$ | $0,052 \pm 0,005$ |
| $^4\text{He}^{2+}$ | $26,3 \pm 2,5$ | $0,046 \pm 0,005$ | $0,056 \pm 0,006$ |
| H^+ | $2,00 \pm 0,05$ | $0,030 \pm 0,003$ | $0,038 \pm 0,004$ |
| H^+ | $5,0 \pm 0,1$ | $0,033 \pm 0,003$ | $0,040 \pm 0,004$ |

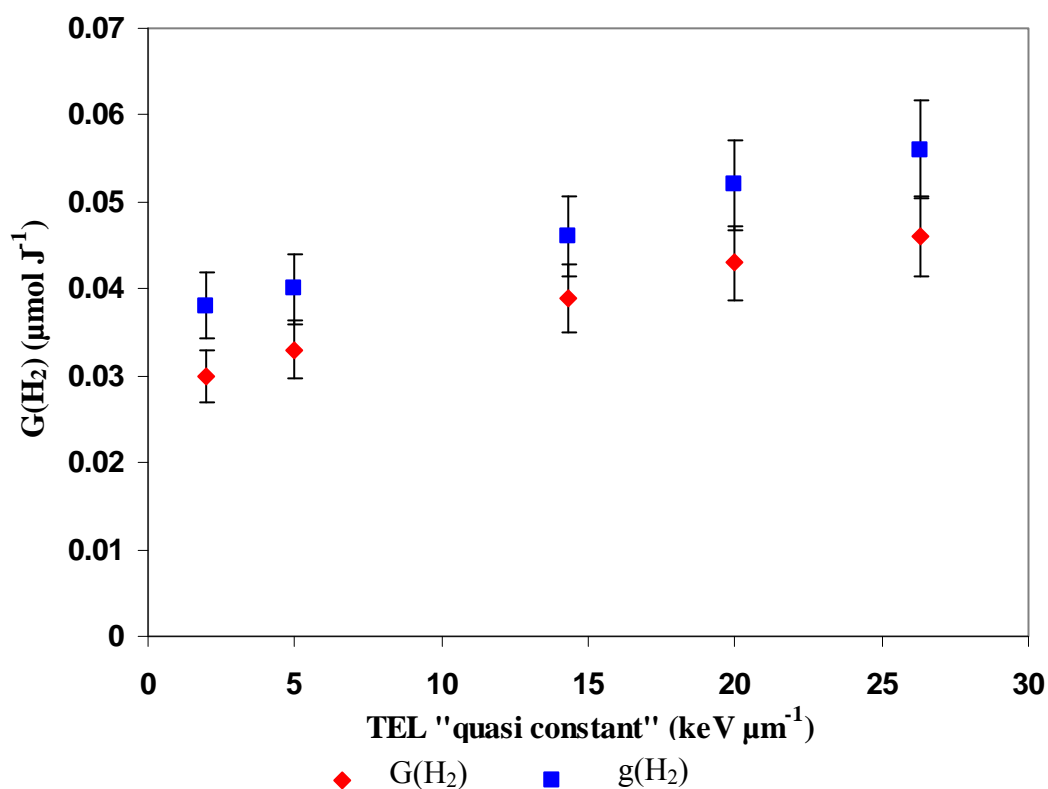
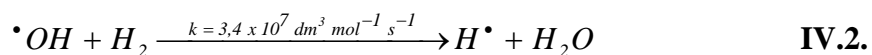
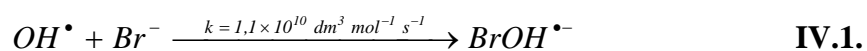


Figure IV. 7 - Evolution des valeurs du rendement radiolytique apparent $G(\text{H}_2)$ et primaire $g(\text{H}_2)$ obtenues lors des irradiations respectives de l'eau pure et d'une solution à 10^{-3} mol dm^{-3} de NaBr en fonction des valeurs de TEL « quasi constant »

Nous constatons que lorsque nous irradiions une solution contenant $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de NaBr, les valeurs des rendements radiolytiques primaires $g(H_2)$ sont supérieures à celles obtenues lors de l'irradiation de l'eau ultrapure dans les mêmes conditions.

Nous avons déjà expliqué, dans le Chapitre III, le principe qui permet de justifier ce résultat. Nous rappelons ici, qu'il s'agit du piégeage des radicaux hydroxyles $\cdot OH$ par les ions bromures qui protège la consommation de l'hydrogène moléculaire. En effet, les radicaux hydroxyles étant piégés, il ne peuvent plus réagir avec le dihydrogène formé ce qui conduit à une valeur de rendement primaire $g(H_2)$ supérieure à celle du rendement apparent $G(H_2)$ comme le montre les réactions suivantes (cf. IV.1. et IV.2.) :



Cela se traduit par une concentration en hydrogène moléculaire qui est plus élevée lorsque l'on irradie une solution contenant des ions bromures par rapport à celle que l'on mesure suite à l'irradiation de l'eau pure.

Malgré tout, il s'avère dommageable de ne pas avoir pu travailler à des valeurs de TEL « quasi constant » plus élevées. En effet, comme nous l'avons vu dans la chapitre III, lorsque la valeur de TEL « moyen » est supérieure ou égale à $120 (\pm 20) \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$, le piégeage des radicaux hydroxyles par les ions bromures s'avère inefficace. Il aurait été intéressant d'observer ce qu'il se passe dans des conditions pour lesquelles la valeur de TEL « quasi constant » est supérieure à $120 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$. Cette étude aurait permis de déterminer si l'impossibilité de capter les radicaux OH^\bullet par les ions bromures était à imputer au pic de Bragg ou non.

Cependant, nous pouvons comparer l'effet de la présence du pic de Bragg dans nos échantillons à des valeurs de TEL plus faibles. Ainsi, dans la partie suivante, nous allons confronter les résultats obtenus par des irradiations où le TEL était soit « moyen », soit « quasi constant ».

4. Comparaison des rendements $g(H_2)$ et $G(H_2)$ mesurés suite à des irradiations à TEL « moyen » et à TEL « quasi constant »

Afin de comparer les rendements radiolytiques de l'hydrogène moléculaire obtenus à TEL « quasi constant » et à TEL « moyen », nous avons retenu des faisceaux de particules dont les valeurs de TEL, qu'elles soient « moyennées » ou « quasi constantes », sont similaires. Ainsi, les faisceaux de particules nous permettant cette étude, leur valeur de TEL associée et les rendements radiolytiques $g(H_2)$ et $G(H_2)$ sont regroupés dans le Tableau IV. 11.

Tableau IV. 11 – Rendements radiolytiques du dihydrogène pour différentes valeurs de TEL « quasi constant » et de TEL « moyen »

| Type de TEL | Type de particules ionisantes | Energie du faisceau initiale (MeV) | TEL ($keV \mu m^{-1}$) | Rendements $g(H_2)$ ($\mu mol J^{-1}$) | Rendements $G(H_2)$ ($\mu mol J^{-1}$) |
|--------------------|-------------------------------|------------------------------------|--------------------------|--|--|
| « Moyen » | $^4He^{2+}$ | 64,7 | 22,7 | $0,079 \pm 0,008$ | $0,064 \pm 0,006$ |
| « Quasi constant » | $^4He^{2+}$ | 41,2 | $20,0 \pm 0,6$ | $0,052 \pm 0,005$ | $0,043 \pm 0,004$ |
| « Moyen » | H^+ | 29,1 | 3,5 | $0,043 \pm 0,004$ | $0,039 \pm 0,004$ |
| « Quasi constant » | H^+ | 11,0 | $5,0 \pm 0,1$ | $0,040 \pm 0,004$ | $0,033 \pm 0,003$ |

Sur ce tableau, nous observons des différences sur les valeurs de rendements radiolytiques du dihydrogène lorsque la valeur de TEL est située autour de $20 keV \mu m^{-1}$. En effet, l'écart observé entre les irradiations effectuées à TEL « quasi constant » et TEL « moyen » est relativement conséquent. Les valeurs des rendements obtenues à TEL « moyen » sont 50 % plus élevées que celles obtenues à TEL « quasi constant ». Ce résultat démontre bien l'importance de s'affranchir de la présence du pic de Bragg lors des irradiations avec des particules chargées dont la valeur de TEL est de $20 keV \mu m^{-1}$.

Cependant, dans le cas des irradiations effectuées avec des protons, *i.e.* à des valeurs de TEL plus faibles, il n'y a pratiquement pas de différence entre les valeurs de rendements radiolytiques de l'hydrogène moléculaire obtenues à TEL « quasi constant » et à TEL « moyen ». En effet, lorsque la valeur de TEL « moyen » est faible, l'hétérogénéité du dépôt d'énergie est bien moins marquée qu'à haut TEL puisque le pic de Bragg est bien moins important. Ainsi, à faible TEL, le dépôt du pic de Bragg dans les échantillons ne conduit pas à des différences significatives sur les valeurs des rendements mesurées dans des conditions

pour lesquelles la valeur de TEL serait « quasi constante ». Donc, lorsque les irradiations s'effectuent à des faibles valeurs de TEL, il n'est pas nécessaire de travailler à TEL « quasi constant » pour mesurer les rendements radiolytiques de l'hydrogène moléculaire.

Dans l'optique de mieux appréhender les espèces chimiques prépondérantes lors de la radiolyse de l'eau en fonction du TEL, l'apport de résultats obtenus grâce à des simulations Monte Carlo s'avère essentiel. Cette étude est l'objet du chapitre suivant.

C. Apport de la simulation Monte Carlo à la radiolyse de l'eau

Dans cette partie, le principe sur lequel repose le programme de simulation Monte Carlo que nous avons utilisé et qui a été développé à l'Université de Sherbrooke puis à l'Université de Cergy-Pontoise [3-7] sera brièvement expliqué.

Les résultats obtenus suite aux calculs de simulation seront ensuite présentés et discutés. Ils seront également confrontés aux valeurs expérimentales des rendements radiolytiques de l'hydrogène moléculaire obtenues lors des expériences dites à TEL « quasi constant ».

1. Principe de la simulation

Les simulations réalisées à l'aide de cette méthode Monte Carlo se décomposent en trois parties distinctes qui sont associées aux trois étapes temporelles à simuler : l'étape physique, l'étape physico-chimique et l'étape de chimie hétérogène.

1.1. L'étape physique

Cette période, de l'ordre de 10^{-15} s, décrit comment la particule primaire et tous les électrons, générés par celle-ci ou par les électrons secondaires éjectés, se ralentissent via diverses excitations et ionisations des molécules du milieu. Les interactions rayonnement-matière sont de plusieurs sortes dont les principales sont, aux énergies nous intéressant (protons de 10 à 30 MeV et hélions de 30 à 65 MeV), les collisions élastiques (la particule est déviée par le noyau des atomes mais non ralentie) et les collisions inélastiques : excitation des niveaux électroniques des atomes de la molécule cible, ionisation avec éjection d'un électron secondaire des atomes de la molécule cible, excitation d'un plasmon (en phase condensée), excitation de niveaux vibrationnels et rotationnels.

Afin de simuler cette étape, une bonne connaissance des sections efficaces d'excitation et d'ionisation utilisées lors de la simulation est requise. De plus, il est nécessaire de connaître, pour tous les mécanismes d'interaction, les sections efficaces de déflexion angulaire. Ceci permet d'obtenir la carte tridimensionnelle des espèces radiolytiques formées dans la trace de l'ion incident. Les valeurs de sections efficaces retenues dans ce programme de simulation sont présentées dans l'article de Cobut et al.^[4].

Le ralentissement des particules ionisantes est simulé à l'aide des techniques Monte Carlo et se déroule selon les différents points suivants.

La simulation des effets d'une particule dans un milieu irradié débute en tenant compte des conditions initiales que sont sa position d'origine, sa direction ainsi que son énergie. Puis, en considérant que le milieu irradié est homogène, il est possible de montrer que la probabilité $P_E(\lambda)$ d'effectuer un libre parcours λ à une énergie E est déterminée par la relation E.IV.4 :

$$P_E(\lambda) \propto \exp\left(-\frac{\lambda}{\bar{\lambda}(E)}\right) \quad \text{E.IV.4.}$$

Où $\bar{\lambda}(E)$ est le libre parcours moyen relié à la section efficace totale d'interaction.

Ainsi, la particule se déplace linéairement sur une distance qui est échantillonnée dans la distribution construite à partir de l'équation E.IV.4. Au bout de cette distance la particule peut être ralentie suite à une collision inélastique ou subir une collision élastique. Dans les deux cas elle est défléchie de sa trajectoire. A l'endroit de l'interaction, le type d'interaction, la perte éventuelle d'énergie, l'angle de déflexion et éventuellement les caractéristiques de l'électron éjecté sont échantillonnés dans des distributions de probabilités qui reposent sur les sections efficaces évoquées précédemment.

Si un électron secondaire est éjecté, celui-ci sera traité, plus tard, de la même manière que la particule primaire, en fonction de ses caractéristiques (position, direction et énergie).

La simulation de l'étape physique s'achève lorsque la particule a parcouru le segment de trace (de quelques μm à quelques dizaines de μm selon ce que l'utilisateur a défini) et que les électrons éjectés soient devenus des électrons de subexcitation ayant une énergie inférieure au seuil d'excitation électronique d'une molécule d'eau, à savoir 7,34 eV en phase liquide^[4].

Enfin, dans le but de reproduire le caractère aléatoire de l'interaction rayonnement-matière, un grand nombre de trajectoires est simulé ce qui permet d'obtenir une statistique sur les résultats.

A cet instant, nous avons donc accès à une carte tridimensionnelle dans laquelle sont présentes les entités radiolytiques H_2O^* , H_2O^+ et les électrons de subexcitation e^-_{sub} .

1.2. L'étape physico-chimique

A ce stade, le milieu irradié se réarrange rapidement en fonction de différents paramètres dont tient compte le programme de simulation Monte Carlo.

Les molécules d'eau se dés excitent comme le montre le Tableau IV.12 proposé par Cobut et al.^[4]. Les probabilités mentionnées sont issues de la littérature^[8-10] hormis celles correspondant aux dés excitations non dissociatives qui ont été fixées arbitrairement. Cependant, les valeurs de paramètres proposées permettent d'obtenir lors de la fin de l'étape de chimie hétérogène (à environ 10^{-7}s), les rendements $g(\text{H}_2) = 0,046 \mu\text{mol J}^{-1}$ et $G(\text{H}^\bullet) = 0,062 \mu\text{mol J}^{-1}$, acceptés dans la littérature pour des irradiations de faibles TEL^[11, 12].

Tableau IV.12 – Réarrangement des molécules d'eau excitées durant la phase physico-chimique

| Niveaux d'excitation | Types de dés excitation | Probabilités associées | Entités radiolytiques |
|---|---------------------------------|------------------------|---|
| $\text{H}_2\text{O}^* (\tilde{\text{A}}^1\text{B}_1)$ | Dés excitation non dissociative | 35 % | H_2O |
| | Dés excitation dissociative | 65 % | $\text{H}^\bullet + \cdot\text{OH}$ |
| $\text{H}_2\text{O}^* (\tilde{\text{B}}^1\text{A}_1)$ | Autoionisation | 50 % | $\text{H}_2\text{O}^+ + e^-$ |
| | Dés excitation non dissociative | 17,5 % | H_2O |
| | Dés excitation dissociative | 32,5 % | $\text{H}^\bullet + \cdot\text{OH}$ (55 %) |
| | | | $2\text{H}^\bullet + \text{O}(^3\text{P})$ (24 %) |
| | | | $\text{H}_2 + \text{O}(^1\text{D})$ (21 %) |

Lors de cette étape, les électrons de subexcitation (e^-_{sub}) vont se thermaliser à une distance échantillonnée dans des distributions de distances^[13, 14]. Celles-ci ont été calculées à partir des mesures expérimentales de Michaud et Sanche^[15] de sections efficaces d'excitations vibrationnelles et rotationnelles dans la glace.

Dans la modélisation du programme, les électrons thermalisés vont ensuite se solvater sur place.

Cependant, les électrons de subexcitation vont également pouvoir se recombiner avec l'ion parent H_2O^+ pour former une nouvelle molécule d'eau excitée H_2O^* qui se désexcitera de manière dissociative ou non.

De même, ces électrons e^-_{sub} vont pouvoir réagir avec de molécules d'eau pour former l'ion H_2O^- . Cet anion va rapidement se dissocier, comme le montre la littérature^[16], pour donner :



L'ion hydrure ainsi obtenu va réagir avec une molécule d'eau pour former l'hydrogène moléculaire « non-captable », qui est donc indifférent à la présence de capteurs^[17].

Enfin, certains ions H_2O^+ ne vont pas participer à la recombinaison géminée et vont parcourir une distance moyenne de 1,7 nm avant de réagir avec une autre molécule d'eau (cf IV.4) pour donner :



1.3. L'étape de chimie hétérogène

Lors de cette étape, les espèces vont diffuser et réagir entre elles. En termes de simulations Monte Carlo deux approches peuvent être envisagées.

Les simulations Monte Carlo pas à pas décrivent les mouvements des différentes espèces ainsi que les réactions les impliquant^[3, 7]. Grâce à cette méthode, il est possible de déterminer la position de toutes les espèces créées dans le milieu en fonction du temps. Cette méthode efficace possède un inconvénient majeur à son utilisation qui est le temps de calcul nécessaire (celui-ci augmentant considérablement avec le nombre d'espèces qui réagissent dans le milieu).

A cette technique onéreuse en temps CPU on peut préférer la méthode IRT^[18-20] (Independent Reaction Times) qui est bien plus rapide (de l'ordre de plusieurs centaines de fois). Le programme que nous utilisons dans ce cadre est décrit dans l'article de Frongillo et al.^[5]. Le principe de la méthode IRT repose sur le fait que les paires de réactifs sont traitées de manière isolée en omettant ce qui se passe entre les autres couples de réactifs. Puis, ces paires de réactifs sont listées, dans l'ordre croissant de leurs temps de réaction (propres à chaque couple de réactifs). Cela à l'avantage de tenir compte de la compétition entre plusieurs réactions se produisant dans le milieu irradié. Les produits formés, résultant des réactions entre deux réactifs, sont ensuite intégrés à la liste des temps de réaction qui est donc aussitôt réactualisée.

Le temps de simulation est bien plus bref mais l'on perd cependant, par rapport à la méthode pas à pas, les informations quant aux positions des particules en fonction du temps.

Dans ces simulations, le nombre de réactions prises en compte (de l'ordre de 60 pour l'eau pure) ainsi que leurs caractéristiques associées sont présentées dans la littérature^[5].

Enfin les réactions impliquant une espèce solutée en faible concentration dans l'eau sont traitées dans le cadre d'une cinétique de pseudo premier ordre.

Grâce à ce programme, nous avons simulé les conditions particulières (pH du milieu, particule incidente et son énergie associée, présence ou non d'un soluté) qui sont semblables à celles de nos expériences d'irradiations.

2. Résultats des simulations Monte Carlo

Le programme de simulation Monte Carlo développé par V.Cobut et al.^[3-5], nous permet d'obtenir de nombreuses données sur l'évolution des espèces radiolytiques qui tiennent un rôle majeur dans la production ou la consommation de l'hydrogène moléculaire.

Ainsi, dans cette partie, nous allons présenter l'évolution des rendements radiolytiques des espèces impliquées dans la formation ou la disparition de l'hydrogène moléculaire en fonction du temps pour un type de particule donnée, des hélions de 59 MeV, irradiant soit de l'eau, soit une solution à 10^{-3} mol L⁻¹ de NaBr.

Puis, nous montrerons l'évolution du rendement radiolytique de l'hydrogène moléculaire en fonction des valeurs de TEL des particules ionisantes.

2.1. Exemple des évolutions des rendements radiolytiques d'intérêt en fonction du temps

Nous allons détailler, dans cette partie, l'évolution des rendements radiolytiques des espèces chimiques qui interviennent dans la production ou la consommation de l'hydrogène moléculaire lors de l'étape de chimie hétérogène. Nous présentons ici, la différence de ces évolutions entre une solution à 10^{-3} mol dm⁻³ de NaBr et de l'eau pure.

2.1.1. Cas des espèces impliquées dans la formation de H₂

Dans ce paragraphe, l'évolution des rendements radiolytiques de l'électron hydraté et de l'hydrogène radicalaire en fonction du temps sont décrits.

• Cas de l'électron hydraté

La Figure IV.8 montre l'évolution du rendement de l'électron hydraté, l'une des principales espèces impliquées dans la formation de l'hydrogène moléculaire, pour une solution à 10^{-3} mol dm^{-3} de NaBr (en rouge) et de l'eau pure (en vert).

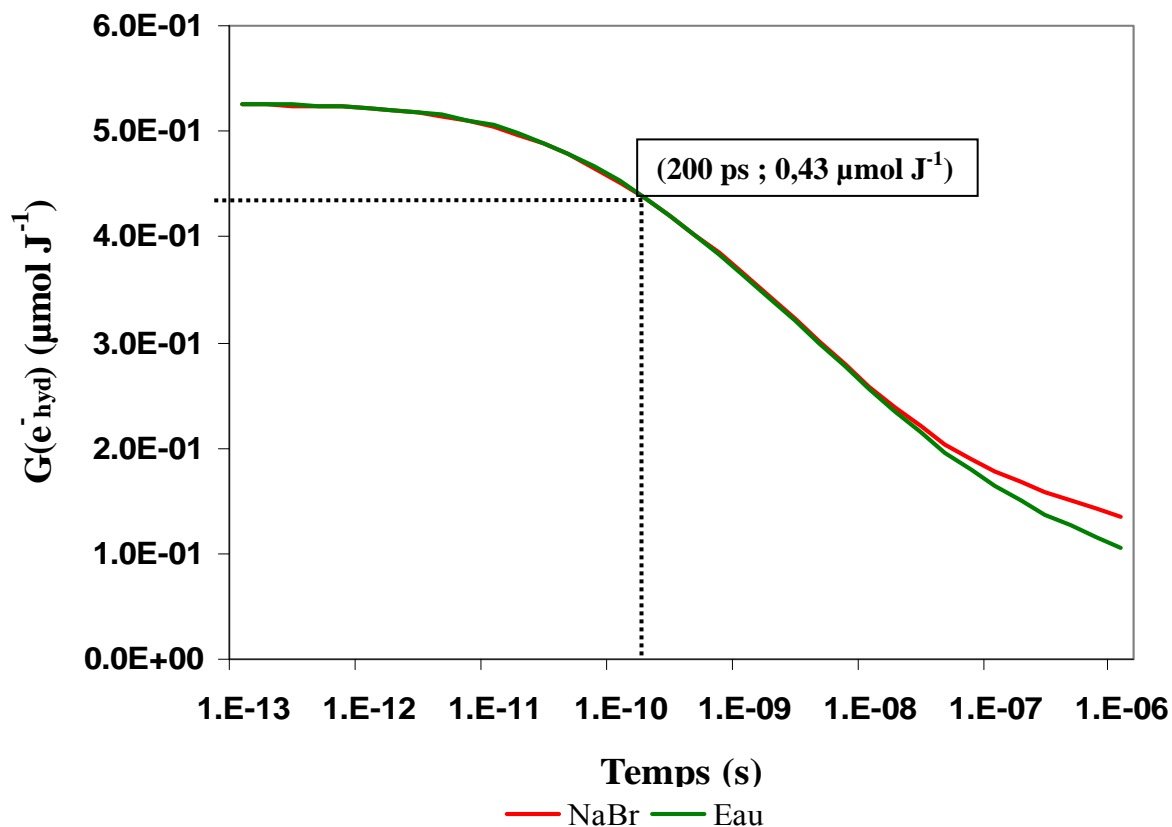
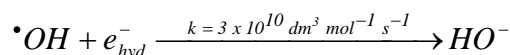


Figure IV. 8 - Evolution de rendements $G(e_{hyd}^-)$ calculés en fonction du temps lors de la simulation de l'irradiation de l'eau pure et d'une solution de NaBr (10^{-3} mol dm^{-3}) par des hélium de 59 MeV

Sur cette Figure, l'évolution du rendement radiolytique de l'électron hydraté est identique pour les deux systèmes jusqu'à environ 10^{-8} s. Puis, la courbe rouge, représentant l'évolution de $G(e_{hyd}^-)$ pour le système contenant des ions bromure décroît moins vite que celle représentant $G(e_{hyd}^-)$ pour l'eau pure.

Nous pouvons expliquer ce phénomène en observant comment interagit l'électron hydraté avec les autres espèces du milieu grâce à un suivi temporel de toutes les réactions impliquant l'électron hydraté. Pour la plupart de celles-ci, il n'y a pas de différence marquée entre l'eau pure et la solution contenant des ions bromures. Cependant, la réaction IV.5, présentée ci-dessous, est bien moins importante dans le cas de la solution de NaBr que dans l'eau pure comme le montre la Figure IV.9.



IV.5.

Ce résultat s'explique par le fait que la solution contenant des ions bromures va piéger les radicaux hydroxyles. Ainsi, la réaction IV.5 va être défavorisée et le rendement des électrons hydratés dans le cas de la solution à $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de NaBr va augmenter.

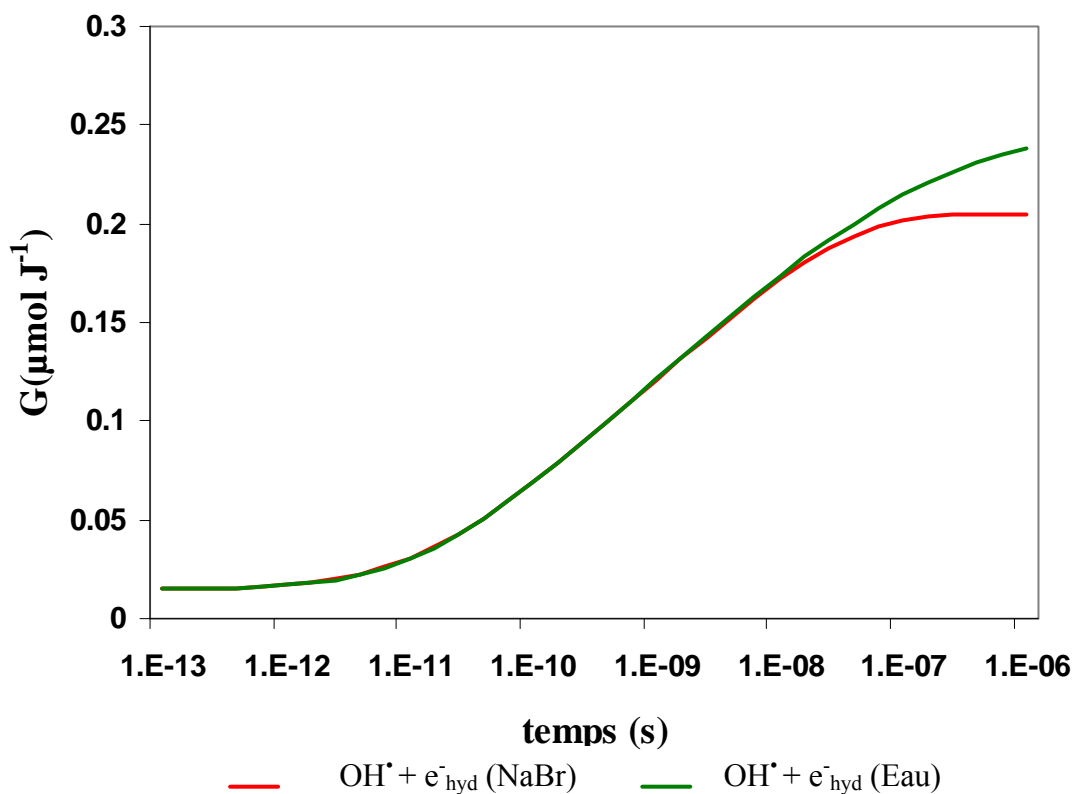


Figure IV. 9 - Suivi de la réaction entre le radical hydroxyle et l'électron hydraté en fonction du temps pour l'eau pure (en vert) et la solution à $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de NaBr (en rouge)

De plus, nous pouvons remarquer que le rendement de l'électron hydraté calculé à 200 ps (*cf.* Figure IV.8) est en accord avec les travaux expérimentaux de la littérature^[21, 22]. En effet, les auteurs ont montré que le rendement $G(e_{hyd}^-)_{200 \text{ ps}}$ est égal à $0,43 \text{ µmol J}^{-1}$ ce qui est la valeur donnée à cette échelle de temps par les simulations.

Cependant, des récents travaux publiés dans la littérature^[23] ont permis de déterminer une valeur de $G(e_{hyd}^-)_{20 \text{ ps}}$ égale à $0,41 \text{ µmol J}^{-1}$ bien inférieure à celle proposée par les simulations Monte Carlo à cette échelle de temps ($0,52 \text{ µmol J}^{-1}$). À temps longs, ces différences peuvent être à l'origine d'écarts non-négligeables entre les rendements radiolytiques obtenus par calculs ou expérimentalement. Nous verrons par la suite que tel est le cas.

Enfin, nous noterons sur cette Figure que l'électron hydraté, qui a un temps de vie très court, a déjà été consommé en grande partie à l'échelle de la microseconde.

• Cas de l'hydrogène radicalaire

L'évolution en fonction du temps du rendement radiolytique de l'hydrogène radicalaire est donnée, pour les deux systèmes différents, dans la Figure IV.10.

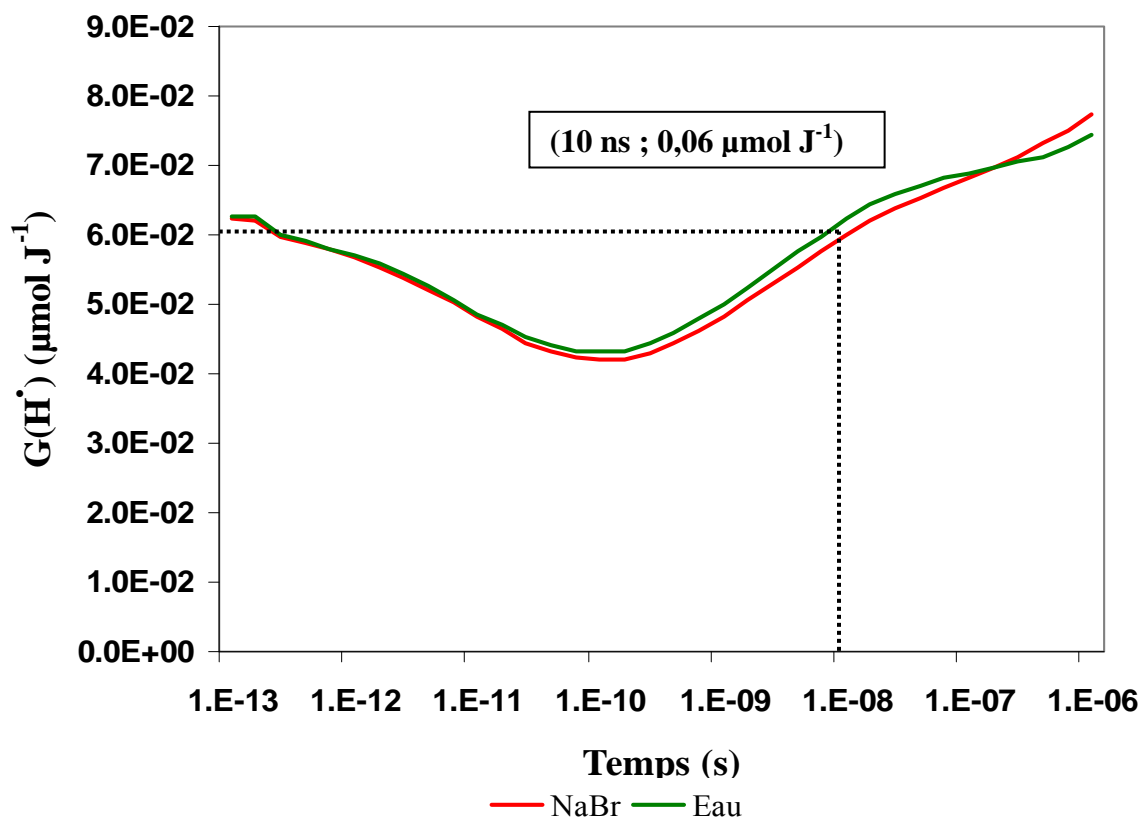
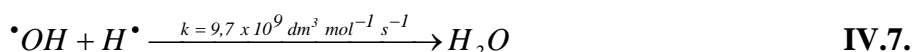
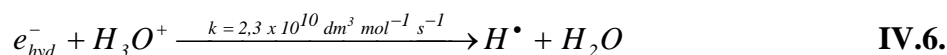


Figure IV. 10 - Evolution des rendements $G(H^\bullet)$ calculés en fonction du temps lors de la simulation de l'irradiation de l'eau pure et d'une solution de NaBr ($10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) par des hélium de 59 MeV

Nous remarquons, ici, que le comportement de l'évolution du rendement radiolytique de l'hydrogène radicalaire est sensiblement le même pour les deux systèmes que sont l'eau pure et la solution contenant $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ d'ions bromures. Cependant, les légères différences observées peuvent s'expliquer. La Figure IV.11 présentée ci-dessous montre l'évolution des deux principales réactions (cf. IV.6 et IV.7) qui permettent d'expliquer ce phénomène.



A partir de 10^{-11} s jusqu'à environ 10^{-7} s, le rendement $G(H^\bullet)$ est supérieur dans le cas de l'eau pure par rapport à celui observé pour la solution bromée. Cela s'explique par la légère différence de pH mesurée entre ces deux systèmes. En effet, pour l'eau pure, la valeur du pH est de 5,6 contrairement au pH de la solution à $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de NaBr qui est égal à 5,8. Cet

écart est très faible mais est suffisant au programme de simulation pour laisser apparaître une différence de l'évolution de la réaction IV.6 entre les deux systèmes. Le pH de l'eau pure étant plus faible, la concentration en protons est donc plus élevée que dans la solution de NaBr. Il en résulte que la production de radical hydrogène augmente.

Puis, à 10^{-7} s, le rendement $G(H^\bullet)$ correspondant à la solution de NaBr devient plus élevé que celui rencontré pour l'eau pure. Cela est dû à la suppression de la réaction IV.7 puisque les ions hydroxyles sont tous piégés par les ions bromures au bout de quelques centaines de nanosecondes. Ainsi, le radical hydrogène n'est plus consommé et son rendement s'en trouve augmenté. C'est ce que montre la courbe rouge (en pointillé) qui correspond à l'évolution de la réaction IV.7 avec le temps dans le cas d'une solution de NaBr à 10^{-3} mol dm^{-3} .

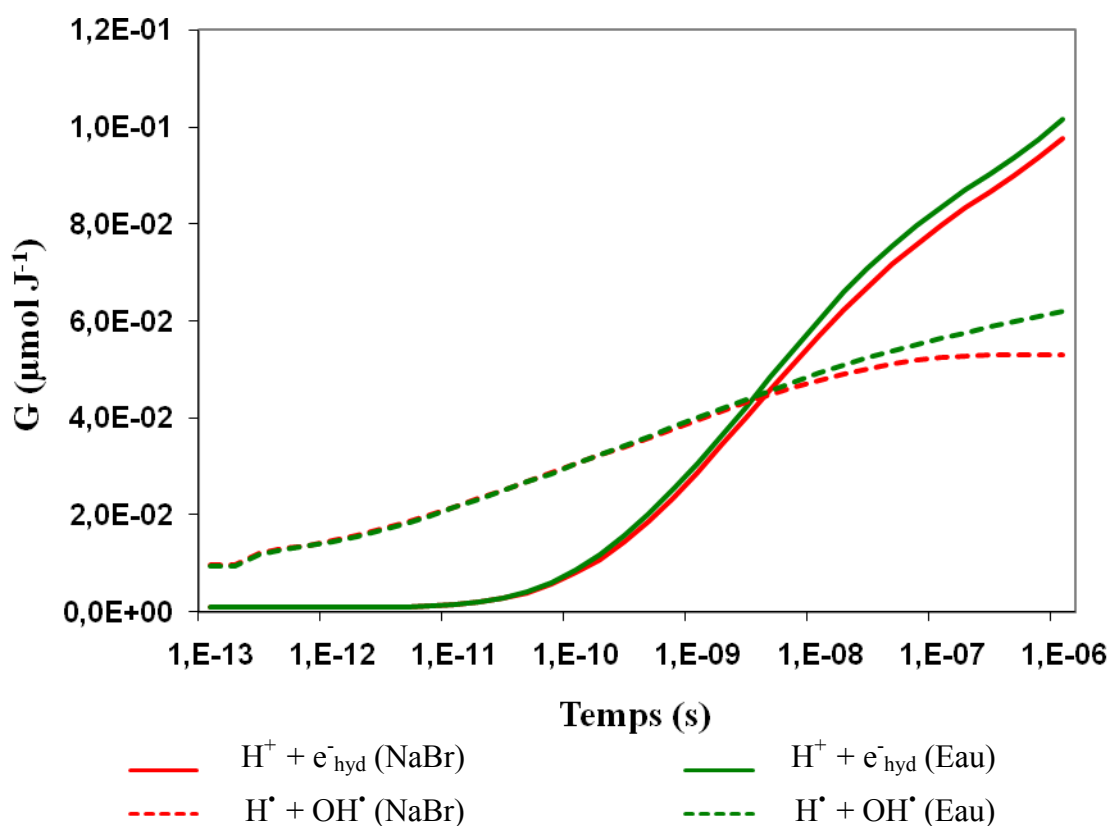


Figure IV.11 - Suivi des réactions impliquées dans la formation et la consommation du radical hydrogène. Les courbes vertes représentent les évolutions pour l'eau pure et les courbes rouges représentent celles de la solution de NaBr

Enfin, il n'y a pour le moment aucune méthode efficace permettant d'observer directement l'hydrogène radicalaire à des temps très brefs puisque celui-ci absorbe dans l'UV profond ($\lambda_{max} = 188$ nm) avec un faible coefficient d'extinction molaire ($\epsilon_{max} = 1620$ L mol^{-1} cm^{-1}). Toutefois, Huerta et al.^[24] ont proposé une méthode de mesure indirecte de l'hydrogène radicalaire. Ce travail a abouti à une valeur de $G(H^\bullet)$ égale à $0,06$ $\mu mol J^{-1}$ après une dizaine

de nanosecondes. On constate donc que la simulation est en accord avec la littérature (cf. Figure IV.10).

2.1.2. Cas de l'espèce impliquée dans la consommation de H_2

Comme nous l'avons déjà évoqué à plusieurs reprises, la principale espèce issue de la radiolyse de l'eau qui consomme le dihydrogène est le radical hydroxyle. Nous avons également expliqué que la présence d'ions bromure dans l'eau permettait le piégeage de cette espèce dans certaines conditions de TEL.

La Figure IV.12 montre l'évolution de $G(\text{OH}^\bullet)$ en fonction du temps pour les deux systèmes observés que sont l'eau pure, en vert, et la solution à $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de NaBr, en rouge.

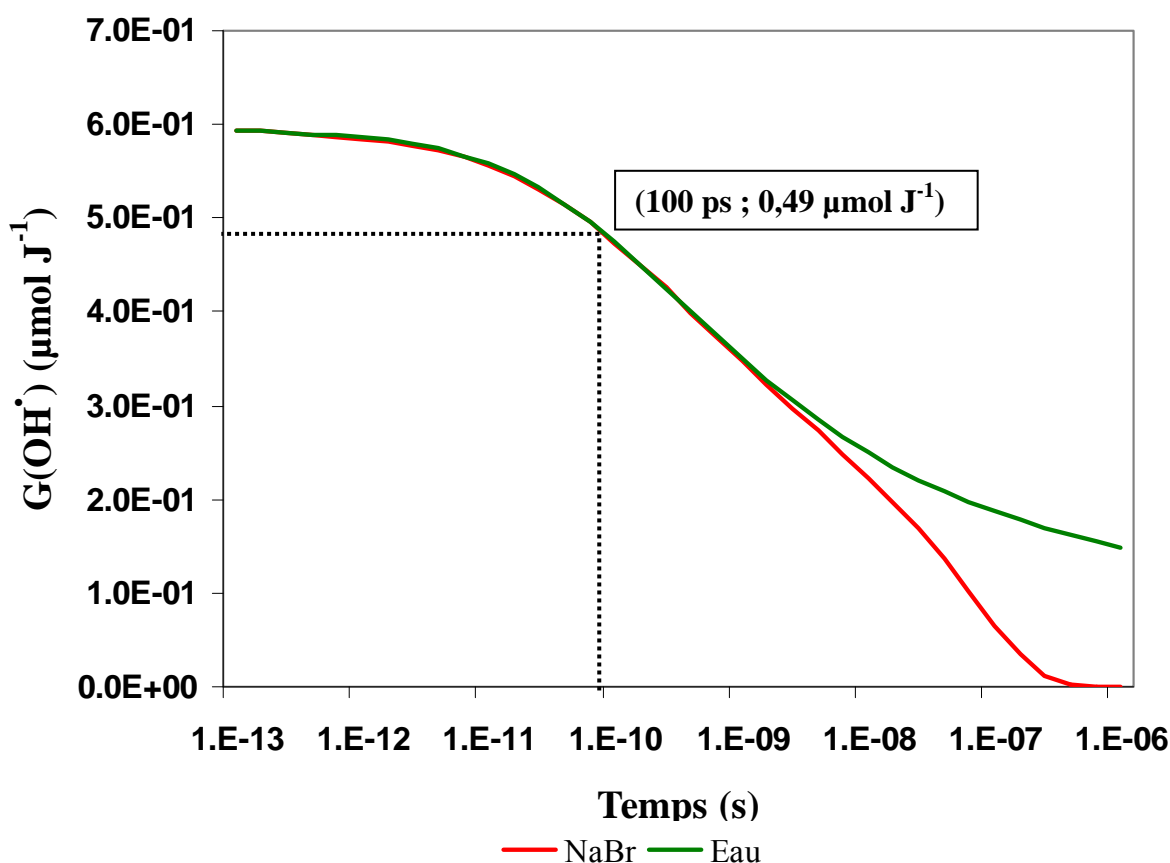
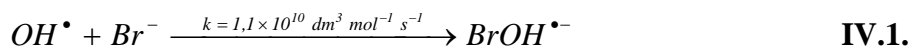


Figure IV. 12 - Evolution des rendements $G(\text{OH}^\bullet)$ calculés en fonction du temps lors de la simulation de l'irradiation de l'eau pure et d'une solution de NaBr ($10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) par des hélions de 59 MeV

L'évolution de $G(\text{OH}^\bullet)$ pour les deux systèmes est identique de 10^{-13} s à 10^{-9} s. Puis, la courbe rouge, représentant l'évolution du rendement radiolytique $G(\text{OH}^\bullet)$ lors de la radiolyse de la solution de NaBr décroît rapidement pour atteindre une valeur nulle au bout de quelques

centaines de nanosecondes. Quant à la courbe verte qui représente l'évolution de $G(OH^\bullet)$ en fonction du temps pour l'eau pure, elle diminue également mais de façon bien plus modérée. La différence entre ces deux évolutions incombe en majeure partie à la présence des ions bromures qui vont piéger les radicaux OH^\bullet comme le montre la réaction IV.1.



Ce phénomène est d'ailleurs exposé dans la Figure IV.13 sur laquelle on voit que la totalité des ions hydroxyles sont consommés au bout de quelques centaines de nanosecondes (arrêt soudain de la réaction IV.1) comme le montre la courbe rouge.

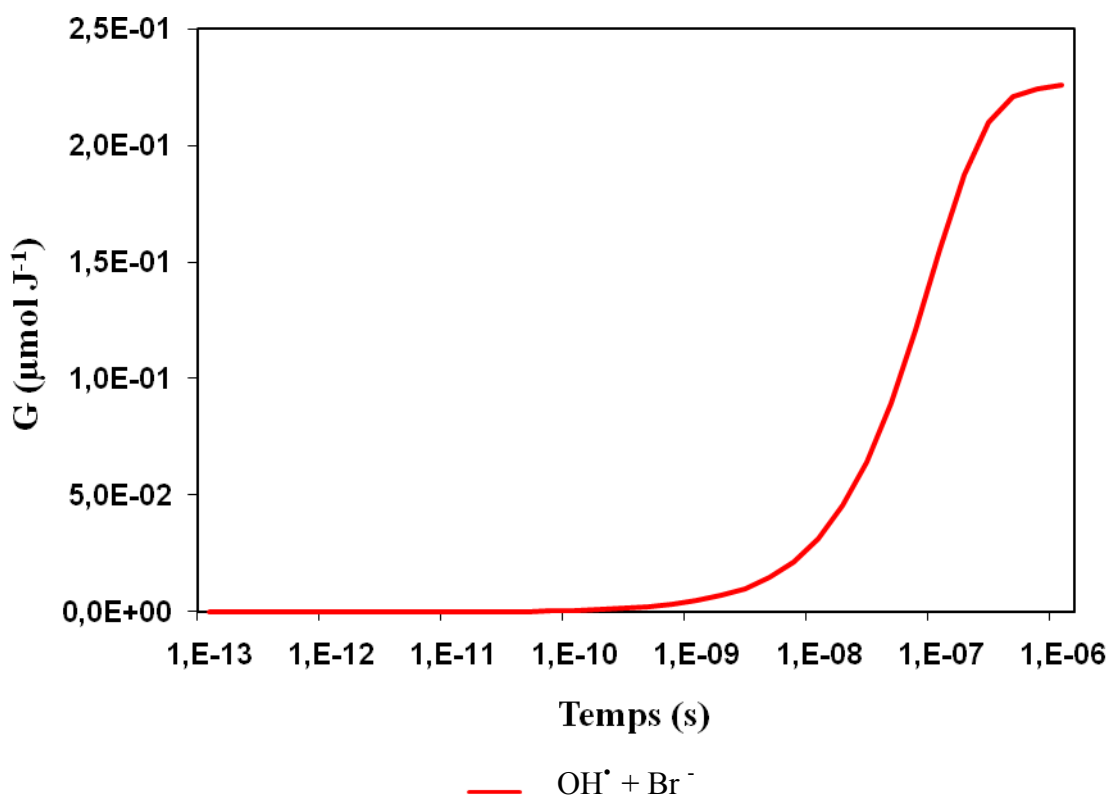


Figure IV. 13 - Evolution de la réaction impliquant les radicaux OH^\bullet et les ions Br^- en fonction du temps lors de la simulation de l'irradiation d'une solution de $NaBr$ ($10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) par des hélions de 59 MeV

De plus, dans la littérature, Atinault et al.^[25] ont mesuré le rendement $G(OH^\bullet)_{100 \text{ ps}}$ dans des conditions acide, neutre et basique et ont déterminé une valeur égale à $0,52 \mu\text{mol J}^{-1}$ ce qui est en très bon accord avec les résultats obtenus par simulation Monte-Carlo ($0,49 \mu\text{mol J}^{-1}$) présentés sur la Figure IV.12.

Cependant, la récente littérature^[26] a permis de déterminer une valeur de $G(OH^\bullet)_{10 \text{ ps}}$ égale à $0,48 \mu\text{mol J}^{-1}$ bien inférieure à celle proposée par les simulations Monte Carlo à cette échelle de temps ($0,58 \mu\text{mol J}^{-1}$). Ainsi, la même observation que celle donnée pour l'évolution de

$G(e^-_{\text{hyd}})$ peut être avancée. À savoir, que ces différences entre les rendements radiolytiques obtenus par calculs ou expérimentalement peuvent être à l'origine d'écart non-négligeables à des échelles de temps plus longues.

2.1.3. Cas de l'hydrogène moléculaire

La Figure IV.14 montre l'évolution du rendement radiolytique apparent $G(\text{H}_2)$ et primaire $g(\text{H}_2)$ en fonction du temps pour une étude qui simule, respectivement, l'irradiation de l'eau pure et celle d'une solution à $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de NaBr par des hélions dont l'énergie est égale à 59 MeV.

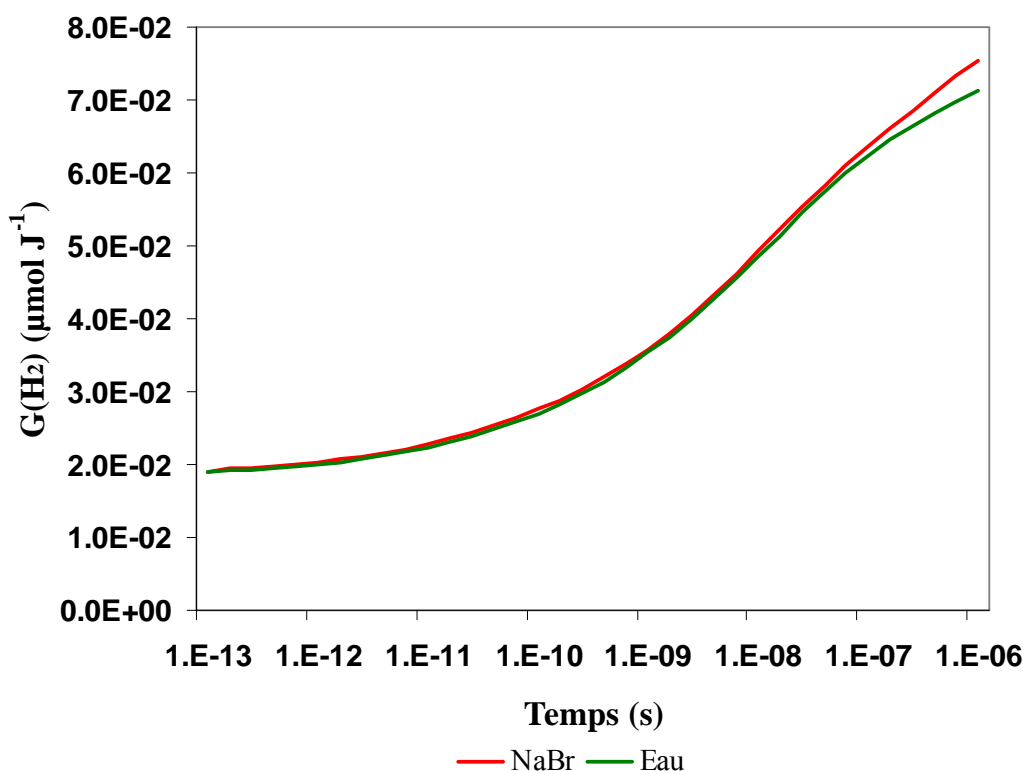


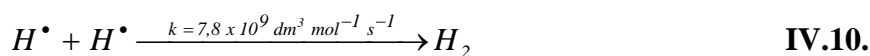
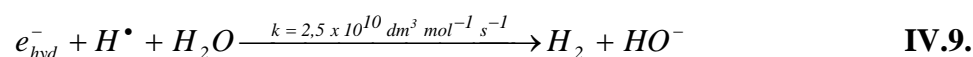
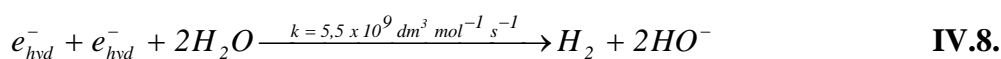
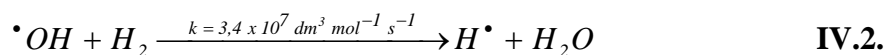
Figure IV. 14 – Evolution des rendements $G(\text{H}_2)$ et $g(\text{H}_2)$ calculés en fonction du temps lors de la simulation de l'irradiation de l'eau pure et d'une solution de NaBr ($10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) par des hélions de 59 MeV

Nous constatons, sur cette figure, que les rendements radiolytiques $G(\text{H}_2)$ en vert et $g(\text{H}_2)$ en rouge ont une évolution similaire de 10^{-13} s à $5 \cdot 10^{-8} \text{ s}$. Puis, les deux courbes commencent à diverger et montrent que le rendement primaire $g(\text{H}_2)$ devient supérieur au rendement apparent $G(\text{H}_2)$.

Ce résultat est conforme aux précédents concernant l'évolution des rendements des principales espèces radiolytiques qui jouent un rôle dans la production ou la consommation de l'hydrogène moléculaire. Dans chaque cas, nous avons vu que l'utilisation du NaBr augmente

ou préserve la concentration de dihydrogène. En effet, au terme de l'étape de chimie hétérogène, les concentrations en électrons hydratés et en radicaux hydrogène sont plus élevées dans le cas de la solution de NaBr que dans l'eau. De même, la présence des ions Br^- va permettre le piégeage des radicaux OH^\bullet qui ne pourront donc plus consommer l'hydrogène moléculaire H_2 à l'échelle de l'étape de chimie homogène. Cela se traduit par une augmentation de la concentration en dihydrogène et la valeur du rendement radiolytique primaire $g(H_2)$, mesuré lors de la radiolyse d'une solution de NaBr, sera supérieure à celle du rendement radiolytique apparent $G(H_2)$ mesuré suite à la radiolyse de l'eau pure.

La Figure IV.15 montre l'évolution dans le temps des principales réactions (cf. IV.2, IV.8, IV.9, IV.10) qui forment ou consomment de l'hydrogène moléculaire lors de l'étape de chimie hétérogène pour les deux différents systèmes chimiques.



Sur cette Figure, nous remarquons que la réaction de consommation du dihydrogène par les radicaux OH^\bullet (IV.2), pour les deux systèmes, est négligeable vis-à-vis des réactions de formation du H_2 . De plus, nous ne notons pas de différence de l'évolution de cette réaction entre le système contenant des ions bromures et l'eau pure.

De même, la réaction IV.10 qui implique deux hydrogènes radicalaires dans la formation de l'hydrogène moléculaire est relativement faible vis-à-vis des réactions dans lesquelles participe l'électron hydraté. Nous n'observons pas de différence de comportement de cette réaction entre les deux systèmes chimiques.

En revanche, les comportements des réactions qui impliquent l'électron hydraté dans la formation de H_2 sont nettement différents entre l'eau pure et la solution de NaBr. En effet, nous remarquons que la production de dihydrogène grâce aux réactions IV.8 et IV.9 est plus importante dans le cas de la solution contenant les ions bromures (courbes rouges) que dans celui de l'eau pure (courbes vertes).

Il devient donc évident, grâce à cette figure, que la principale espèce qui influe sur la production de l'hydrogène moléculaire n'est autre que l'électron hydraté. Ainsi, l'apport de la simulation Monte Carlo nous permet de comprendre que le piégeage des radicaux OH^\bullet par les ions bromures est largement majoritaire, non pas pour éviter la réaction IV.2, qui, nous l'avons vu est minoritaire, mais bien plus, pour préserver la concentration en électron hydraté, qui, dans ces conditions, est la principale espèce impliquée dans la formation de l'hydrogène moléculaire.

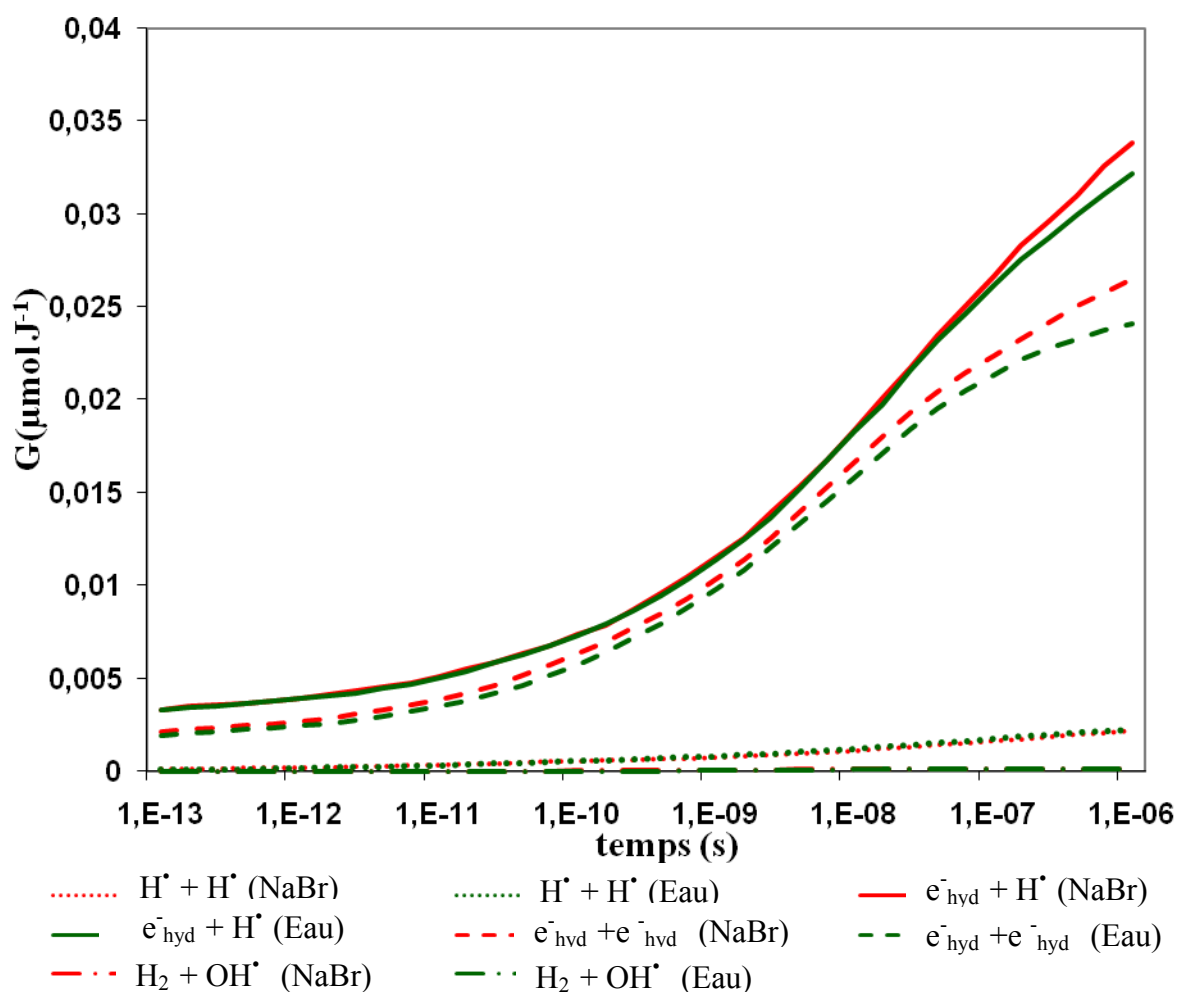


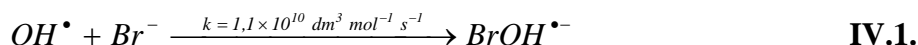
Figure IV.15 – Evolution des réactions qui produisent ou consomment le dihydrogène en fonction du temps lors de la simulation de l'irradiation d'une solution de NaBr ($10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) par des hélions de 59 MeV

Enfin, la Figure IV.15, permet de montrer un résultat cohérent avec le travail de Cobut et al.^[6]. En effet, nous remarquons que la réaction prépondérante dans la formation de H_2 dans ces conditions de pH est la réaction IV.9 puis la réaction IV.8 et enfin la réaction IV.10. C'est exactement ce qu'ont proposés les auteurs pour un pH égal à 7.

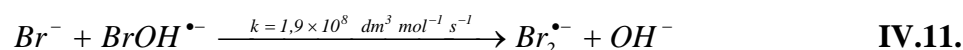
Nous venons de montrer l'effet des ions bromures lors de la radiolyse de l'eau. Cependant, il reste à déterminer quel est le devenir de ces ions.

2.1.4. Evolution des espèces bromées

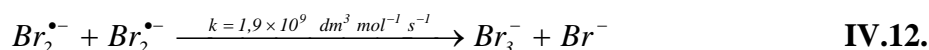
Nous l'avons vu, les ions bromures qui vont réagir avec les radicaux hydroxyles vont alors former un « complexe » $BrOH^{\bullet-}$ comme le montre la réaction IV.1.



Ce « complexe » va ensuite réagir avec les ions bromures et donner $Br_2^{\bullet-}$:



Enfin, l'espèce $Br_2^{\bullet-}$ formée va réagir avec elle-même ce qui entraîne la formation de Br_3^- (cf. IV.12) :



La Figure IV.16 représente l'évolution des rendements de ces espèces bromées en fonction du temps pour une simulation de la radiolyse d'une solution de NaBr par des hélions de 59 MeV.

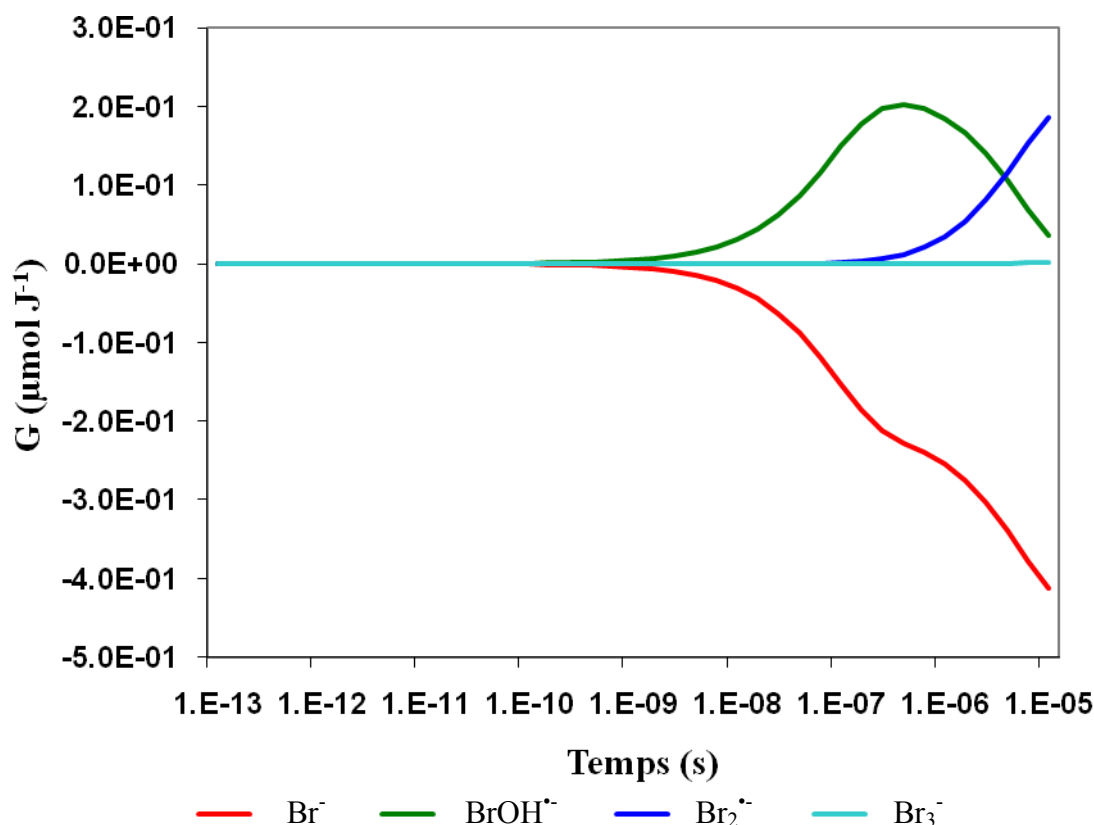


Figure IV. 16 – Evolution des rendements des espèces bromées calculés en fonction du temps lors de la simulation de l'irradiation d'une solution de NaBr ($10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) par des hélions de 59 MeV

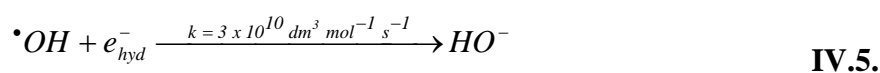
Cette Figure permet de montrer que le rendement des ions bromures (en rouge) commence à décroître dès 10^{-10} s et ce jusqu'à environ quelques centaines de nanosecondes. Dans le même temps, le rendement de formation du « complexe » $BrOH^{\bullet-}$ (courbe verte) augmente. Ce résultat est la conséquence de la réaction IV.1.

Puis, à partir de quelques centaines de nanosecondes, le rendement radiolytique du « complexe » $BrOH^{\bullet-}$ commence à baisser. Au même instant, le rendement $G(Br^{\bullet-})$ va également diminuer et ce phénomène est caractérisé par une seconde décroissance de la courbe rouge. En effet, les ions bromures réagissent avec $BrOH^{\bullet-}$ et forment l'espèce $Br_2^{\bullet-}$ (cf. IV.11). Pour confirmer ceci, la courbe bleue caractérisant l'évolution de cette dernière espèce montre que le $Br_2^{\bullet-}$ commence à être formé au moment où le « complexe » bromé réagit avec les ions bromures.

Enfin, cette Figure nous montre que la réaction IV.12 ne forme que très peu d'ions $Br_3^{\bullet-}$ dont l'évolution est caractérisée par la courbe de couleur cyan.

Nous avons observé les différences entre les évolutions des rendements des espèces radiolytiques impliquées dans la production ou la consommation de l'hydrogène moléculaire pour les deux systèmes chimiques que sont l'eau pure et la solution à 10^{-3} mol dm^{-3} de NaBr lors des simulations Monte Carlo.

Ainsi, ces résultats nous ont permis de démontrer que la présence des ions bromures va piéger rapidement la totalité des radicaux hydroxyles formés suite à la radiolyse de l'eau. Cette capture chimique va totalement changer les mécanismes radiolytiques de l'eau pure et le rendement radiolytique de l'hydrogène moléculaire va augmenter. Ce résultat est la conséquence de la suppression de la réaction IV.5 :



La concentration en électrons hydratés présent en solution est donc supérieure dans le cas de la solution à 10^{-3} mol dm^{-3} de NaBr que dans l'eau pure. Ces électrons hydratés, présents en plus grands nombres, favorisent la production de l'hydrogène moléculaire suite à des recombinaisons inter-radicalaires avec eux-mêmes et avec les radicaux H^{\bullet} .

Cependant, il nous reste à confronter les rendements radiolytiques du dihydrogène obtenus lors des simulations Monte Carlo à ceux que nous avons déterminé expérimentalement lors des irradiations effectuées au cyclotron ARRONAX.

D. Résultats expérimentaux Vs. Simulations Monte Carlo

Dans cette partie, nous allons confronter les rendements radiolytiques de l'hydrogène moléculaire obtenus expérimentalement à ceux déterminés par les calculs. Nous présentons ainsi les évolutions des valeurs des rendements primaires $g(\text{H}_2)$ expérimentaux et de $g(\text{H}_2)$ obtenus par calculs dans la Figure IV.17. Quant aux évolutions des valeurs des rendements radiolytiques apparents $G(\text{H}_2)$ expérimentaux et $G(\text{H}_2)$ calculés, elles sont détaillées dans la Figure IV.18.

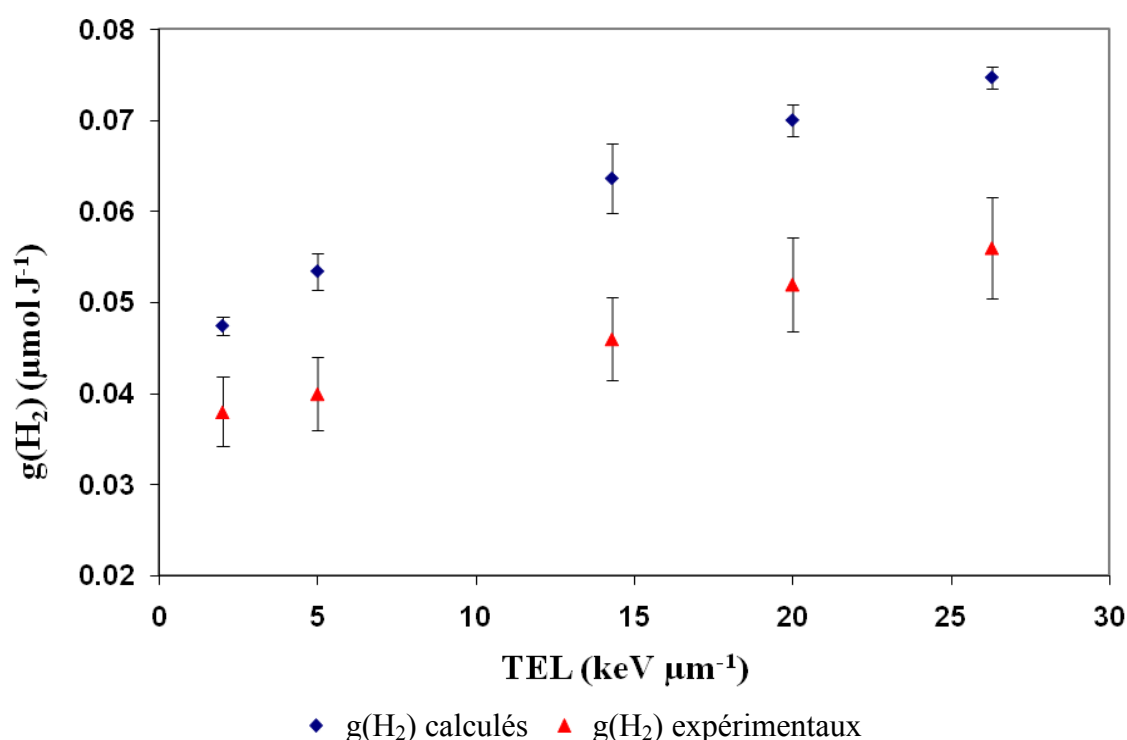


Figure IV. 17 – Evolution des valeurs des rendements primaires $g(\text{H}_2)$ expérimentaux (en rouge) et calculés (en bleu) en fonction du TEL des particules ionisantes (protons et hélions)

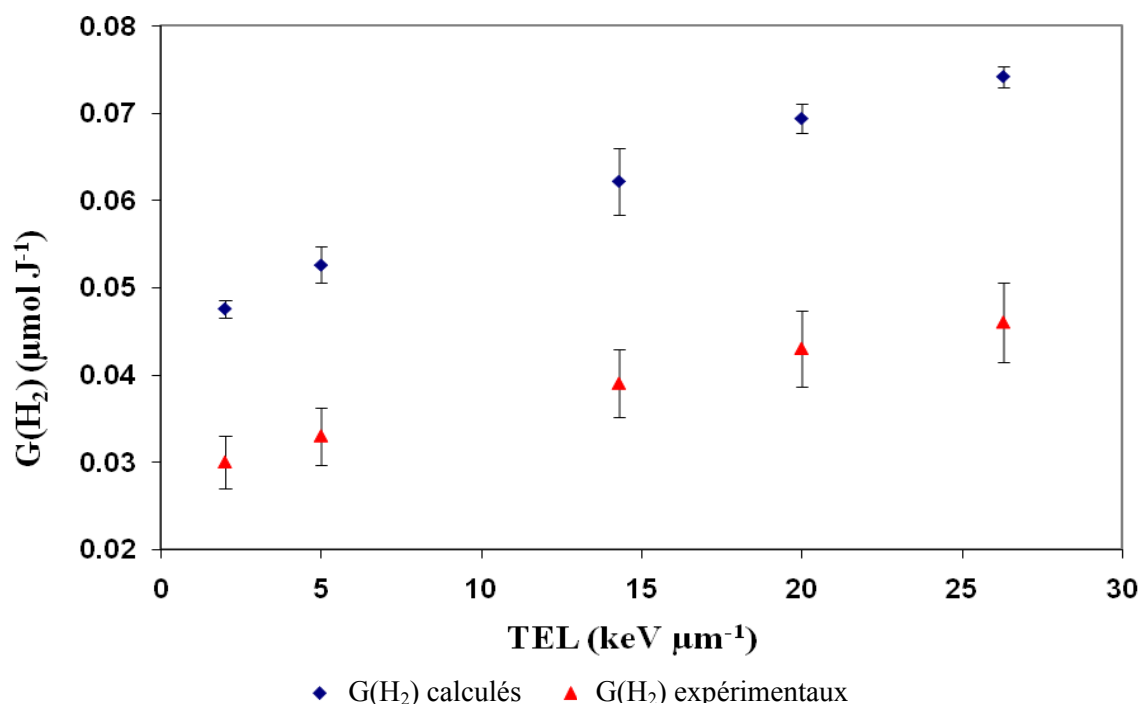


Figure IV. 18 – Evolution des valeurs des rendements apparents $G(\text{H}_2)$ expérimentaux (en rouge) et calculés (en bleu) en fonction du TEL des particules ionisantes (protons et hélions)

Les Figure IV.17 et Figure IV.18 montrent que les évolutions des valeurs des rendements radiolytiques de l'hydrogène moléculaire obtenues par calculs (en bleu) et celles obtenues expérimentalement (en rouge) suivent une même tendance. Cependant, nous remarquons également que les valeurs obtenues par calculs sont systématiquement supérieures à celles mesurées suite aux irradiations. Cela suggère que plusieurs points doivent être discutés.

Le code de simulation Monte Carlo utilisé, et plus particulièrement les mécanismes réactionnels retenus sont une possible explication dans les différences constatées entre l'expérience et le calcul.

En effet, même si l'ensemble des réactions entre les espèces issues de la radiolyse qui sont prises en compte dans le programme de simulation est très complet, il y a quelques points à améliorer pour les simulations de la solution de NaBr. Par exemple, certaines données relatives aux constantes de diffusion des espèces radicalaires bromées (telles que $\text{Br}_2^{\cdot-}$, Br_3^- et $\text{BrOH}^{\cdot-}$) ne sont pas connues dans la littérature et ont donc été attribuées de façon arbitraire mais réfléchi. De même, la littérature ne nous permet pas de connaître précisément les énergies d'activation liées aux réactions qui impliquent ces espèces bromées.

D'autre part, nous avons évoqué les différentes interactions entre les particules et la matière qui sont traitées par le programme de simulation Monte Carlo. Pour rappel, il s'agit :

- de collisions élastiques entre les électrons primaires ou secondaires et le noyau des atomes des molécules d'eau
- de collisions inélastiques :
 - o excitation des niveaux électroniques des atomes de la molécule cible
 - o ionisation avec éjection d'un électron secondaire des atomes de la molécule cible
 - o excitation d'un plasmon (en phase condensée)
 - o excitation de niveaux vibrationnels et rotationnels.

Cependant, le programme de simulation ne tient pas compte des possibles chocs inélastiques entre les électrons primaires ou secondaires et les noyaux des atomes constituant les molécules d'eau. Or, les probabilités de rencontrer de tels phénomènes physiques, lorsque l'énergie des particules incidentes augmente, deviennent non-nulles.

D'ailleurs, suite à nos expériences d'irradiations, nous avons détecté une faible activité radiologique dans nos solutions. Les analyses de ces échantillons par spectrométrie γ ont montré des pics énergétiques à 511 keV correspondant à des pics d'annihilation de positron émis par des émetteurs β^+ . Après une déconvolution, nous avons pu déterminer l'origine de cette activité radiologique qui émane du ^{11}C ($T_{1/2} = 20,38$ minutes) et du ^{18}F ($T_{1/2} = 1,83$ heures). Ainsi, une partie de l'énergie des particules ionisantes va être consommée pour transmuter les atomes des molécules d'eau lors des réactions nucléaires.

Comme nous l'avons indiqué, le programme n'intègre pas ce phénomène physique ; ce qui peut se traduire par des incohérences entre les rendements calculés et ceux mesurés expérimentalement. Il reste cependant à quantifier l'énergie des particules ionisantes consommée pour réaliser ces réactions nucléaires.

Enfin, le principal point, relatif à la simulation Monte Carlo, qu'il convient de souligner est les valeurs des rendements initiaux (quelques picosecondes) de l'électron hydraté, $G(e^-_{hyd})_{20\text{ ps}}$ et du radical hydroxyle, $G(OH^{\bullet})_{10\text{ ps}}$ qui diffèrent entre les données expérimentales^[23, 26] et les données obtenues par calculs. En effet, ces deux espèces radiolytiques interviennent dans la production ou la consommation de l'hydrogène moléculaire. Ainsi, si les valeurs calculées des rendements radiolytiques initiaux sont erronées, il en résulte que l'évolution du rendement radiolytique du dihydrogène en fonction du temps l'est également.

Ces éléments apportent un début d'explication à notre problème. Cependant, les différences observées entre les valeurs calculées et expérimentales des rendements radiolytiques ne peuvent être imputées en totalité au programme de simulation Monte Carlo.

Ainsi, la cellule d'irradiation dite à TEL « quasi constant » est peut-être à optimiser. En effet, nous remarquons que la différence entre les rendements radiolytiques expérimentaux et ceux calculés par le programme de simulation Monte Carlo augmente lorsque la valeur du TEL des particules ionisantes s'élève. Ce résultat peut s'expliquer du fait de la géométrie de la cellule à TEL « quasi constant ». En effet, lorsque la valeur de TEL est faible, le dépôt d'énergie au sein de l'échantillon est homogène et nous travaillons dans des conditions proches de celles considérées par le programme de simulation. Au contraire, lorsque le TEL des particules augmente, nous considérons que le TEL est « quasi constant » dans nos échantillons or ce n'est plus vraiment le cas. En effet, pour des hélions dont l'énergie est égale à 29,8 MeV, la valeur du TEL évolue de 24 à 29 keV μm^{-1} tandis que pour le programme de simulation, la valeur de TEL est considérée comme fixe et égale à 26,3 keV μm^{-1} . Il en résulte des incertitudes entre les résultats simulés et expérimentaux. C'est pourquoi, à faible valeur de TEL, nos résultats expérimentaux sont davantage en adéquation avec les résultats obtenus par simulation Monte Carlo qu'à haute valeur de TEL.

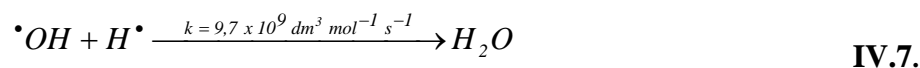
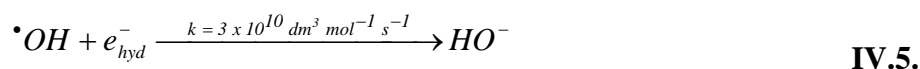
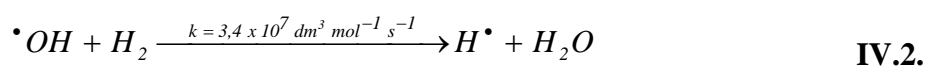
De plus, même si nous avons démontré que notre protocole de mesure de dihydrogène est performant (obtention de valeurs de $g(H_2)$ cohérentes à celles de la littérature), il est possible qu'une quantité du gaz produit ne puisse être extraite de la cellule d'irradiation dite à TEL « quasi constant ». En effet, la géométrie de la cellule à TEL « quasi constant » étant relativement particulière (épaisseur d'eau de 300 μm), certaines bulles de dihydrogène peuvent, malgré l'agitation, rester en solution même si nous n'en observons pas *de visu*. Cette agitation est assurée par une pompe péristaltique et les tuyaux permettant de faire circuler la solution sont peut-être, eux aussi, à l'origine d'une diminution de la concentration de dihydrogène détecté. Effectivement, la longueur de tuyau est relativement élevée (environ 80 cm) et l'hydrogène moléculaire formé en solution, éprouve éventuellement des difficultés à s'en extraire. Ce phénomène se traduirait donc par des valeurs de rendements radiolytiques sous estimées par rapport aux valeurs absolues que nous devrions observer.

Egalement, la dosimétrie réalisée à l'aide de notre dispositif de mesure de courant est sûrement à affiner. En effet, nous avons détaillé, dans ce chapitre, le calcul d'une dose

physique obtenue grâce à la détermination de la charge totale reçue par l'échantillon pendant l'irradiation mais aussi de l'énergie déposée dans nos solutions. Il s'avère que l'incertitude sur la charge est liée à celle déterminée pour notre dispositif de mesure de courant qui est de $\pm 10\%$. Cependant, ce dispositif de mesure de courant a été validé grâce à des reproductions de travaux existants dans la littérature mais pour lesquels peu d'informations sur les conditions expérimentales et, notamment, sur les intensités des faisceaux de particules sont mentionnées. Ce paramètre est non négligeable et ajoute probablement des incertitudes sur notre dosimétrie. Quant aux incertitudes liées aux énergies déposées dans les échantillons, elles sont négligeables puisque celles-ci ont été calculées grâce aux valeurs de TEL « quasi constant » déterminées par le code de simulation SRIM.

Toutes ces hypothèses permettent de proposer une justification de l'écart, de l'ordre de 50 % entre les valeurs des rendements primaires $g(H_2)$ expérimentaux et calculés. Mais pour ce qui est des différences observées pour les rendements apparents $G(H_2)$, il convient de prendre en compte un autre paramètre, l'échelle temporelle.

En effet, dans le cas d'une solution à $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de NaBr, l'échelle de temps d'observation est clairement définie. Nous savons qu'il suffit d'observer le rendement indiqué à 10^{-7} s par les simulations Monte Carlo puisque, comme nous l'avons vu, à ce stade, les radicaux hydroxyles OH^\bullet sont en grande partie piégés par les ions bromures (*cf.* Figure IV.12 et IV.13). De ce fait les réactions IV.2, IV.5, IV.7 ne se réalisent plus et le rendement de formation de l'hydrogène moléculaire est préservé.



En revanche, dans le cas de l'eau pure, nous n'avons aucune information concernant le temps d'observation. En effet, lors de l'irradiation de l'eau pure, les réactions IV.2, IV.5, IV.7 qui impliquent les radicaux hydroxyles continuent de se produire bien après le temps maximal que nous permet de suivre le programme de simulation Monte Carlo. Nous ne pouvons donc pas comparer de façon évidente les rendements calculés par simulation Monte Carlo et ceux obtenus expérimentalement.

Nous avons donc choisi, par défaut, de comparer nos résultats expérimentaux à ceux donnés par la simulation Monte Carlo à un temps d'observation de 10^{-7} s tout en étant conscient de l'erreur initialement commise. Nous observons, tout de même, une tendance répétable des évolutions des valeurs de rendements du dihydrogène en fonction du TEL que celles-ci soient obtenues expérimentalement ou par le calcul. Ce résultat permet de valider la démarche consistant à utiliser le code de simulation Monte Carlo pour la détermination des réactions prédominantes de la radiolyse de l'eau pour les conditions de TEL observées.

Bibliographie

- [1]. Ziegler, J.F., et al., "Stopping power and ranges of ions in matter". ed. P. Press, 1985.
- [2]. Ziegler, J.F., et al., "SRIM - The stopping and range of ions in matter", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 268, N_o(11 -12), 2010, pp. 1818-1823.
- [3]. Cobut, V., *Simulation Monte Carlo du transport d'électrons non relativistes dans l'eau liquide pure et de l'évolution du milieu irradié : rendements des espèces créées de $10^{-15}s$ à $10^{-7}s$* , in *Département de Médecine Nucléaire et de Radiobiologie*. 1993, Université de Sherbrooke: Sherbrooke.
- [4]. Cobut, V., et al., "Monte Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water - I. Physical and physicochemical aspects", *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 51, 1998, pp. 229-243.
- [5]. Frongillo, Y., et al., "Monte Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water - II. Nonhomogeneous chemistry", *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 51, N_o(3), 1998, pp. 245-254.
- [6]. Cobut, V., et al., "Influence of the pH on molecular hydrogen primary yields in He^{2+} ion tracks in liquid water. A Monte Carlo study", *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 72, N_o(2-3), 2005, pp. 207-215.
- [7]. Cobut, V., et al., "Calculs des rendements des produits de la radiolyse de l'eau en fonction du temps par une méthode Monte Carlo", *J. Chim. Phys.*, Vol. 91, 1994, pp. 1018.
- [8]. Claydon, C.R., et al., "Theoretical interpretation of the optical and electron scattering spectra of H_2O ", *J. Chem. Phys.* Vol. 51, 1971, pp. 3799.
- [9]. Dutuit, O., et al., "Photodissociation processes of water vapor below and above the ionization potential", *J. Chem. Phys.* Vol. 83, 1985, pp. 584.
- [10]. Slanger, T.G., et al., "Photodissociative channels at 1216 Å for H_2O , NH_3 , and CH_4 ", *J. Chem. Phys.* Vol. 77, 1982, pp. 2432.
- [11]. Buxton, G.V., et al., "Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O^-) in aqueous solution ", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 17, 1988, pp. 513.
- [12]. Elliot, A.J., Chenier M. P. and Ouellette D. C., "Temperature dependence of g values of H_2O and D_2O irradiated with low linear energy transfer radiation", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol. 89, 1993, pp. 1193-1197.

- [13]. Goulet, T., et al., "Thermalization distances and times for subexcitation electrons in solid water", *J. Phys. Chem.*, Vol. 92, 1988, pp. 6871.
- [14]. Goulet, T., et al., "Rôle des distances de thermalisation des électrons dans la radiolyse de l'eau liquide", *J. Chim. Phys.*, Vol. 93, 1996, pp. 111.
- [15]. Michaud, M., et al., "Absolute vibrational excitation cross sections for slow-electron (1-18 eV) scattering in solid H_2O ", *Phys. Rev. A*, Vol. 36, 1987, pp. 4684.
- [16]. Rowntree, P., et al., "Electron stimulated desorption via dissociative attachment in amorphous H_2O ", *J. Chem. Phys.* Vol. 94, 1991, pp. 8570.
- [17]. Cobut, V., et al., "On the dissociative electron attachment as a potential source of molecular hydrogen in irradiated liquid water", *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 47, 1996, pp. 247.
- [18]. Clifford, P., et al., "Stochastic model based on pair distribution functions for reaction in a radiation-induced spur containing one type of radical", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 86, N_o(8), 1982, pp. 1318-1321.
- [19]. Clifford, P., et al., "Monte Carlo simulation of diffusion and reaction in radiation-induced spurs. Comparisons with analytic models", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 86, N_o(8), 1982, pp. 1322-1327.
- [20]. Green, N.J.B., et al., "Diffusion-controlled ion recombination in multipair clusters in low-permittivity solvents", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 94, N_o(7), 1990, pp. 2922-2926.
- [21]. Muroya, Y., et al., "A re-evaluation of the initial yield of the hydrated electron in the picosecond time range", *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 72, N_o(2-3), 2005, pp. 169-172.
- [22]. De Waele, V., et al., "Time-Resolved Study on Nonhomogeneous Chemistry Induced by Ionizing Radiation with Low linear Energy Transfer in Water and Polar Solvents at Room Temperature, in Charged Particle and Photon Interactions with Matter -Recent Advances, Applications, and Interfaces". CRC Press ed, 2011.
- [23]. Muroya, Y. et al., "A re-evaluation of the initial yield of the hydrated electron in the picosecond time range", *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 72, 2005, pp. 169-172.
- [24]. Huerta Parajon, M., et al., "H atom yields in the radiolysis of water", *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 77, N_o(10-12), 2008, pp. 1203-1207.
- [25]. Atinault, E., et al., "Scavenging of e^- and OH radicals in concentrated HCl and NaCl aqueous solutions", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 460, 2008, pp. 461-465.

- [26]. El Omar, A. K., et al., "Time-Dependant radiolytic yield of OH radical studied by picosecond pulse radiolysis", *J. Phys. Chem. A.*, Vol. 115, 2011, pp. 12212-12216.

Conclusion Générale

Le but de cette étude était d'étudier l'influence du Transfert d'Energie Linéique (TEL) sur la production de l'hydrogène moléculaire lors de la radiolyse de l'eau. En effet, même si les réactions ainsi que les constantes de vitesses des mécanismes de décomposition de l'eau sous rayonnement sont bien connues, certains points comme la présence de soluté à faible concentration dans l'eau ou l'impact du dépôt du pic de Bragg dans l'échantillon lors de l'irradiation restent à élucider.

Afin d'atteindre ces objectifs, nous avons suivi une démarche consistant à travailler dans des conditions d'irradiations bien particulières. Dans un premier temps, nous avons validé notre protocole expérimental par des travaux d'irradiations réalisés à faible TEL ($0,23 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$). Puis dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés aux conséquences provoquées par la présence d'un soluté dans l'eau sur la quantité d'hydrogène moléculaire produit lors de la radiolyse en fonction de la valeur de TEL « moyen ». Dans un troisième temps, nous avons réalisé la même étude mais en travaillant, cette fois, dans des conditions pour lesquelles le dépôt d'énergie était « quasi constant » au sein des échantillons afin de s'affranchir de la présence du pic de Bragg. Cette dernière étude nous a également permis de confronter nos résultats expérimentaux à des résultats issus de simulation Monte Carlo. Ainsi, les mécanismes mis en jeu lors de la radiolyse de l'eau contenant un soluté, le NaBr, ont été déterminés et précisés.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous avons décrit le mécanisme de la radiolyse de l'eau qui se décompose en quatre étapes : la phase physique, la phase physico-chimique, la phase de chimie hétérogène et celle de chimie homogène. Ainsi, l'eau se décompose en différents produits radicalaires et produits moléculaires parmi lesquels on trouve le dihydrogène. Cependant, nous avons souligné, à l'aide d'une étude bibliographique approfondie, qu'en fonction du type de particules ionisantes employées, et plus particulièrement, de la valeur du Transfert d'Energie Linéique (TEL), le rendement radiolytique de l'hydrogène moléculaire évolue. Enfin, c'est ici que les notions de rendements radiolytiques « primaires », $g(\text{H}_2)$, et « apparents », $G(\text{H}_2)$, ont été explicitées.

Dans le deuxième chapitre, les différentes sources d'irradiation utilisées pour réaliser notre étude ont été présentées. Il s'agit d'une source γ de ^{60}Co du LCP d'Orsay et des deux cyclotrons du CEMHTI et ARRONAX délivrant des protons et/ou des hélions. Nous avons également détaillé les différents moyens techniques mis en œuvre afin de couvrir une gamme d'énergie et donc une gamme de TEL (de 0,2 à 150 keV μm^{-1}) la plus large possible. De plus, à la suite de ces précisions, les termes de TEL « moyen » et de TEL « quasi constant » ont été explicités. La principale différence entre ces deux notions est l'hétérogénéité du dépôt d'énergie due à la présence du pic de Bragg dans le cas des irradiations à TEL « moyen ». Enfin, les cellules d'irradiations dédiées à nos différentes activités ont été présentées.

Après les deux premiers chapitres, l'étude de l'évolution des rendements radiolytiques de l'hydrogène moléculaire en fonction des valeurs de TEL « moyen » des particules ionisantes a fait l'objet du troisième chapitre. Dans un premier temps, nous avons retenu, parmi plusieurs, l'un des systèmes chimiques proposés dans la littérature qui nous a permis d'obtenir le rendement radiolytique « primaire » du dihydrogène $g(\text{H}_2)$. Il s'agit d'une solution contenant 10^{-3} mol dm^{-3} de NaBr et irradiée sous conditions saturées en argon. En effet, lors d'irradiations avec des rayonnements γ , nous avons obtenu un rendement radiolytique $g(\text{H}_2)$ d'une valeur de 0,043 $\mu\text{mol J}^{-1}$ comparable à de très nombreux travaux antérieurs issus de la littérature. Puis, nous avons pu comparer l'évolution des rendements radiolytiques « apparents » $G(\text{H}_2)$ obtenus suite à l'irradiation de l'eau pure sous conditions aérées ou saturées en argon avec celle des rendements radiolytiques primaires $g(\text{H}_2)$ en fonction des valeurs de TEL « moyen ». Cette étude a montré que pour une gamme de TEL allant de 0,23 à 150,0 keV μm^{-1} , le rendement radiolytique primaire $g(\text{H}_2)$ variait de 0,043 à 0,120 $\mu\text{mol J}^{-1}$. De plus, les expériences suivant l'évolution des rendements radiolytiques apparents $G(\text{H}_2)$ obtenus en irradiant de l'eau pure sous conditions aérées ou saturées en argon n'ont pas conduit à des différences significatives puisque, pour la même gamme de TEL que celle citée précédemment, les rendements variaient, respectivement, de 0,026 à 0,130 $\mu\text{mol J}^{-1}$ et de 0,025 à 0,125 $\mu\text{mol J}^{-1}$. Ainsi, le dioxygène présent dans l'air et donc dissous dans l'eau ne perturbe pas la production de l'hydrogène moléculaire. Cela signifie que le piégeage des électrons hydratés, l'une des principales espèces impliquées dans la formation du dihydrogène, par le dioxygène de l'air reste limité. Enfin, cette étude a permis de montrer que l'utilisation d'ions bromures comme piègeurs de radicaux hydroxyles (principale espèce qui consomme le dihydrogène) s'avère inefficace lorsque la valeur du TEL « moyen » devient supérieure ou égale à 120 (± 20) keV μm^{-1} . La conséquence de cette observation est qu'à TEL

élevé, les rendements radiolytiques mesurés suite à l'irradiation de l'eau pure sont égaux aux rendements radiolytiques primaires $g(\text{H}_2)$.

Après une description détaillée de la méthode de dosimétrie employée pour déterminer les doses déposées au sein des échantillons, le quatrième chapitre montre l'évolution des rendements radiolytiques « apparents » et « primaires » de l'hydrogène moléculaire en fonction des valeurs de TEL « quasi constant ». Nous constatons que les valeurs des rendements radiolytiques primaires sont supérieures à celles obtenues lors de l'irradiation de l'eau pure. Ainsi, la présence des ions bromures permet de préserver la quantité de dihydrogène moléculaire formée. Toutefois, comme il est expliqué ci-après, cette observation doit être nuancée.

Les simulations par méthode Monte Carlo de l'interaction des hélions et des protons avec l'eau nous ont permis de mieux comprendre les mécanismes radiolytiques impliqués à temps court. En effet, elles permettent de visualiser les variations des espèces radiolytiques de l'eau jusqu'à la fin de l'étape de chimie hétérogène et d'en déduire les réactions chimiques prépondérantes.

En comparant les simulations de l'eau pure avec celles obtenues lorsque l'on considère une solution à $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de NaBr, nous constatons que la différence observée sur la production d'hydrogène moléculaire entre ces deux systèmes est principalement due à la suppression de la réaction entre les radicaux hydroxyles (piégés par les ions bromures) et les électrons hydratés. Ainsi, la concentration en électrons hydratés est plus élevée dans le cas de la solution bromée que dans celui de l'eau pure ; ce qui favorise la production d'hydrogène moléculaire dans les conditions de TEL observées.

Enfin, la confrontation des résultats expérimentaux avec ceux déterminés par le programme de simulation Monte Carlo montre une évolution similaire des rendements radiolytiques de l'hydrogène moléculaire en fonction des valeurs de TEL « quasi constant ». Cependant, il apparaît un écart constant entre les données expérimentales et calculées ce qui souligne que des améliorations sont à apporter au programme de simulation Monte Carlo. Différentes hypothèses peuvent l'expliquer parmi lesquelles nous pouvons mentionner :

- La non prise en compte par le programme de simulation Monte Carlo de l'énergie cédée aux noyaux des atomes des molécules d'eau (réactions nucléaires, activation neutronique) qui entraîne une différence non négligeable sur la dose réellement déposée dans les échantillons et donc sur les valeurs de rendements radiolytiques déterminés par le calcul.

- Des différences entre les valeurs des rendements initiaux ($G(e^-_{\text{hyd}})$ et $G(OH^\bullet)$) obtenus expérimentalement ou par calculs qui ne sont pas négligeables.
- Des lacunes dans les informations apportées aux programmes de simulation concernant, en particulier, les espèces bromées.
- Une extraction incomplète du dihydrogène produit lors de la radiolyse de l'eau insuffisante en raison de la géométrie de la cellule d'irradiation et du système d'agitation.

Ainsi, afin de corriger l'écart observé entre les résultats expérimentaux et les résultats obtenus par simulation Monte Carlo, des améliorations devront être apportées au protocole expérimental mais également à la méthode Monte Carlo employée. D'un point de vue expérimental, le développement d'une nouvelle cellule d'irradiations à TEL « quasi constant » n'est pas à exclure avec notamment une géométrie plus adaptée au transfert du gaz produit en solution vers l'espace de tête de la cellule. Quant au programme de simulation Monte Carlo, il devra prendre en compte les pertes d'énergie imputées aux réactions nucléaires qui se produisent avec les atomes des molécules d'eau. Pour cela, les valeurs de sections efficaces de production des résidus formés suite aux réactions nucléaires devront être établies au préalable ; puisque ces études n'ont encore jamais été réalisées pour de telles énergies d'hélium et de protons.

Enfin, une autre démarche expérimentale s'avérerait intéressante pour déterminer les valeurs de rendements radiolytiques du dihydrogène à temps courts. En effet, un dispositif de radiolyse pulsée est actuellement en cours d'optimisation et sera adapté aux caractéristiques du cyclotron ARRONAX. Il conviendrait, donc, de développer une nouvelle méthode permettant une capture chimique rapide des molécules de dihydrogène produites suite à la radiolyse de l'eau. Cependant, cette technique s'avérerait très compliquée à mettre en œuvre puisque nous savons que le dihydrogène est très peu complexant et qu'il réagit assez lentement. Néanmoins, si une espèce chimique permettait de capter l'hydrogène moléculaire à des temps courts, le produit formé devrait, alors, pouvoir être analysé par une mesure optique résolue en temps ce qui permettrait de s'affranchir des mécanismes liés à l'étape de chimie homogène. Ainsi, la compréhension des mécanismes radiolytiques se produisant très rapidement s'en trouverait améliorée.

Les résultats obtenus pendant ce travail de thèse s'inscrivent dans une étude fondamentale et le milieu qui est observé est l'eau pure. Cependant, ce travail préliminaire pourrait très bien servir de référence à des travaux à caractère plus appliqué comme ceux de la médecine nucléaire (α -immunothérapie) et ceux liés au cycle du combustible (réacteurs nucléaires, retraits et stockage des déchets radioactifs) pour lesquels, les connaissances sur la dégradation de l'eau en contact des rayonnements ionisants est indispensable.

Études de l'effet de TEL lors de la radiolyse de l'eau : rendements radiolytiques de l'hydrogène moléculaire. Comparaison du TEL « moyen » et du TEL « quasi constant »

L'effet des rayonnements ionisants sur les molécules d'eau entraîne l'ionisation et/ou l'excitation de celles-ci, puis, conduit à la formation de produits radicalaires (H^\bullet , $^{\bullet}OH$, $^{\bullet}HO_2$, e^-_{hyd}) et moléculaires (H_2 et H_2O_2). Le Transfert d'Énergie Linéique (TEL), caractérisant le dépôt d'énergie, est différent selon la nature des particules incidentes. Ainsi, les valeurs des rendements radiolytiques, définis comme le nombre d'espèces formées ou disparues par unité d'énergie déposée, vont évoluer en fonction de ce paramètre.

Ce travail consiste à suivre l'évolution du rendement radiolytique de l'hydrogène moléculaire, qui est impliqué dans plusieurs études et en particulier dans celles liées au cycle du combustible nucléaire, en fonction du TEL des particules ionisantes (rayons γ , protons et hélions).

Dans un premier temps, des études ont permis de suivre les évolutions des rendements radiolytiques apparents $G(H_2)$ et primaires $g(H_2)$ pour une gamme de TEL intégré variant de 0,2 à 150 keV μm^{-1} . Les résultats montrent que l'utilisation d'un capteur chimique devient inefficace lorsque le TEL devient trop important (>120 keV μm^{-1}).

Dans un second temps, une cellule permettant d'avoir un dépôt d'énergie homogène dans les échantillons a été mise au point. Les expériences, menées à TEL constant, ont permis d'obtenir des résultats directement comparables avec ceux d'un code de simulations Monte Carlo. Ainsi, la compréhension des mécanismes radiolytiques responsables de la formation de l'hydrogène moléculaire a été permise par l'ensemble de ce travail.

Mots-Clés : radiolyse de l'eau, hydrogène moléculaire, Transfert d'Énergie Linéique, dosimétrie, capteurs chimiques, simulation Monte Carlo

LET effects on the radiolysis of pure water : radiation chemical yields of molecular hydrogen. A comparison between constant LET and track-averaged LET

Ionizing radiation's effects onto water molecules lead to the ionization and/or the excitation of them. Then, these phenomena are followed by the formation of radicals (H^\bullet , $^{\bullet}OH$, $^{\bullet}HO_2$, e^-_{hyd}) and molecular products (H_2 et H_2O_2). The Linear Energy Transfer (LET), which defines the energy deposition density along the radiation length, is different according to the nature of ionizing particles. Thus, the values of radiation chemical yields, defined as the number of radical and molecular products formed or consumed by unit of deposited energy, evolve according to this parameter.

This work consists in following the evolution of radiation chemical yield of molecular hydrogen, which is involved in several studies and particularly in the nuclear fuel cycle, according to the LET of ionizing particles (γ -rays, protons, helions).

First, studies allowed to follow global radiation chemical yields $G(H_2)$ and primary radiation chemical yields $g(H_2)$ for a large range of integral LET values from 0.2 to 150 keV μm^{-1} . Results show that the using of scavenger becomes ineffective when the LET value is higher than 120 keV μm^{-1} .

Then, an irradiation's cell allowing having a homogeneous deposit of energy in the samples had been developed. Experiments, with a "constant" LET value, give results which can be compare with those of a Monte Carlo simulations program. Therefore, the understanding of radiation chemical mechanisms involved in the formation of molecular hydrogen was allowed by this work.

Key words: radiolysis of water, molecular hydrogen, Linear Energy Transfer, dosimetry, chemical scavengers, Monte Carlo simulation