

Réactions de Transferts d'Electrons Etudiées par Radiolyse Impulsionnelle Picoseconde

Abdel-Karim EL-OMAR

Laboratoire de Chimie Physique – Université d'Orsay

Après la découverte des rayonnements ionisants ainsi que leurs effets chimiques, il était important d'étudier et de comprendre les mécanismes de formations des radicaux libres et des produits moléculaires. La difficulté dans ces études venait du fait que ces espèces sont très réactives et de très courtes durées de vie. Ceci a poussé les groupes de recherches à développer leurs outils pour qu'ils puissent réaliser ce genre d'études. De nos jours la radiolyse impulsionnelle se manifeste comme outil fondamental permettant de sonder les effets chimiques ainsi que les mécanismes réactionnels dans le milieu étudié.

Le laboratoire de Chimie Physique d'Orsay « LCP » est un laboratoire interdisciplinaire regroupant la plateforme « ELYSE » qui est un centre de cinétiques rapides. Grâce à leur laser femtoseconde et leur accélérateur d'électron picoseconde, les chercheurs ont la possibilité, dans le domaine de la radiolyse, de remonter en temps, en étudiant les effets chimiques dans un milieu réactionnel, jusqu'à ~ 5 ps.^{1,2} Durant ma thèse, Je me suis intéressé par les réactions de transferts d'électrons dans différents milieux réactionnels et ELYSE représentait l'outil principal dans mes études.

Le radical hydroxyle HO[•] est une espèce transitoire bien connue dans la radiolyse de l'eau absorbant dans le domaine de l'ultraviolet. Pourtant sa détection est très difficile vu ses faibles coefficients d'absorptions et en conséquence nous n'avons pas de valeur précise concernant son rendement radiolytique « G (HO[•]) » à l'échelle de la sub-nanoseconde. Des mesures du rendement radiolytique du radical HO[•] dans l'eau à l'échelle de la picoseconde ont été effectuées sur ELYSE, en utilisant la méthode de détection pompe-sonde. L'absorbance transitoire du radical OH[•] à 263 nm ainsi que son rendement radiolytique à 15 ps sont déduits du signal observé.^{3,4} Cette valeur est fondamentale surtout pour les codes de simulations des réactions de ce radical à de très courtes échelles de temps, notamment en présence de capteurs tels que les capteurs halogénés. Différentes solutions de chlorures / bromures de sodium à de concentrations variantes entre 0.5 M et 8 M (pour les solutions de Cl⁻) ainsi que des solutions d'acide nitrique très concentrées (entre 1 et 7 M) ont été étudiées par la radiolyse impulsionnelle picoseconde afin de comprendre l'effet direct du rayonnement ionisant quand la concentration du soluté est élevée. Nous avons pu donc montrer que :

1. La chimie déclenchée par la radiolyse est différente de celle dans l'eau pure ou dans les solutions diluées ;
2. L'effet direct seul ne peut pas expliquer la formation très précoce des radicaux Cl[•], Br[•] ou NO₃[•] ;
3. Une compétition a lieu entre la réaction ultrarapide de transfert de proton entre le trou positif H₂O^{•+} avec les molécules d'eau et la réaction de transfert d'électron entre ce trou et les molécules du soluté.⁵⁻⁸

Le changement du solvant vers un autre plus visqueux que l'eau (dans notre cas l'éthylène glycol), en présence de capteurs organiques dont la concentration varie entre 0.1 et 0.4 M, a des conséquences sur le déclin de l'électron. La viscosité du solvant limite les réactions contrôlées par diffusion et donc le transfert d'électron peut être étudié de près. Selon la nature du capteur, nous avons pu montrer que le déclin de l'électron, en échelle logarithmique, dévie parfois d'un déclin linéaire. Ceci reflète la présence d'un effet transitoire, de quelques centaines de picoseconde, mettant en évidence le fait que le transfert d'électron avec le capteur organique peut avoir lieu à distance et non seulement au contact du capteur avec l'électron.^{9,10}

¹ Belloni, J.; Monard, H.; Gobert, F.; Larbre, J.-P.; Demarque, A.; De Waele, V.; Lampre, I.; Marignier, J.-L.; Mostafavi, M.; Bourdon, J. C. et al. *Nucl. Instrum. Meth. A*, **2005**, 539, pp. 527 – 539.

² Marignier, J.-L.; De Waele, V.; Monard, H.; Gobert, F.; Larbre, J.-P.; Demarque, A.; Mostafavi, M.; Belloni, J. *Radiat. Phys. Chem.*, **2006**, 75, pp. 1024 – 1033.

³ El Omar, A. K.; Schmidhammer, U.; Jeunesse, P.; Larbre, J.-P.; Lin, M.; Muroya, Y.; Katsumura, Y.; Pernot, P.; Mostafavi, M. *J. Phys. Chem. A*, **2011**, 115, pp 12212–12216.

⁴ Schmidhammer, U.; El Omar, A. K.; Balcerzyk, A.; Mostafavi, M. *Radiat. Phys. Chem.*, **2012**, 81, pp 1715-1719.

⁵ Balcerzyk, A.; Schmidhammer, U.; El Omar, A. K.; Jeunesse, P.; Larbre, J.-P.; Mostafavi, M. *J. Phys. Chem. A*, **2011**, 115, pp 9151–9159.

⁶ Balcerzyk, A.; El Omar, A. K.; Schmidhammer, U.; Pernot, P.; Mostafavi, M. *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116, pp 7302-7307.

⁷ El Omar, A. K.; Schmidhammer, U.; Rousseau, B.; LaVerne, J.; Mostafavi, M. *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116, pp 11509-11518.

⁸ El Omar, A. K.; Schmidhammer, U.; Balcerzyk, A.; LaVerne, J.; Mostafavi, M. *J. Phys. Chem. A*, **2013**, soumis.

⁹ Schmidhammer, U.; Pernot, P.; De Waele, V.; Jeunesse, P.; Demarque, A.; Murata, S.; Mostafavi, M. *J. Phys. Chem. A*, **2010**, 114, pp 12042-12051.

¹⁰ El Omar, A. K.; Schmidhammer, U.; Pernot, P.; Murata, S.; Mostafavi, M. *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116, pp 11989-11996.