IRAMIS

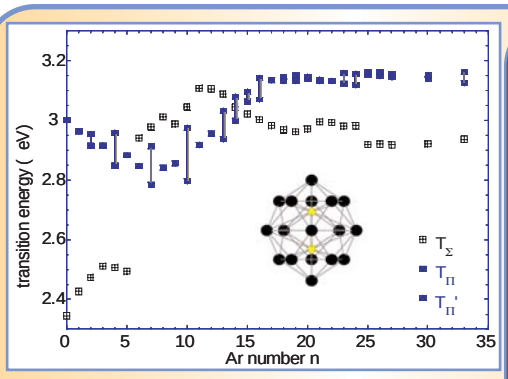
Brèves de l'IRAMIS

Institut Rayonnement Matière de Saclay

numéro 175 février 2009

CiMap

Solvatation de Na_2+ dans des agrégats d'argon



Energie d'absorption optique du dimère Na_2^+ immergé dans un agrégat d'argon en fonction du nombre d'atomes d'argon. La structure représente l'agrégat $Na_2^+Ar_{17}$ de symétrie D_{5h}.

La solvatation d'un ion ou d'une molécule dans un solvant conduit à la formation d'un agrégat ion/solvant. En faisant varier par modélisation, le nombre d'atomes de solvant, on peut comprendre l'influence du solvant sur les propriétés statiques et dynamiques de l'ion ou de la molécule qui y est immergé. Toutefois, compte tenu du nombre important de degrés de liberté électronique et ionique, des d'approximations sont nécessaires. Nous avons ainsi développé une simulation de dynamique moléculaire non-adiabatique permettant d'étudier l'ion moléculaire Na_2^+ immergé dans un agrégat d'argon. Contrairement à ce qui se passe avec les anions, et en se limitant aux isomères de basse énergie, la structuration se fait par agrégation aux extrémités de Na_2^+. Il existe trois domaines d'agrégation en fonction du nombre d'atomes de solvant n: à une seule extrémité de la molécule pour n<5, aux 2 extrémités pour n compris entre 5 et 12 et dans le plan médiateur de la molécule au-delà, jusqu'à compléter la première couche de solvatation. Nous avons montré que cette dernière est constituée de 17 atomes d'argon présentant une symétrie dite D_{5h}. Cette organisation structurale a des conséquences profondes sur le spectre d'absorption optique du système. Ainsi, lorsque n passe de 5 à 6, la transition de l'état fondamental vers l'état $A(^2\Sigma_u)$ présente un décalage vers le bleu extrêmement prononcé, et pour n compris entre 6 et 15, les états Σ et Π sont inversés. Ces effets proviennent essentiellement du confinement du nuage électronique de l'état excité par les atomes d'argon situés aux deux extrémités de Na_2^+. Ce travail se poursuit et a été généralisé à différents ions moléculaires d'alcalins immergés dans des agrégats de néon. L'enjeu est de mieux comprendre l'effet des excitations électroniques, plus généralement d'un rayonnement ionisant, sur la matière et sa réorganisation, par exemple par solvatation, suite à ce type d'événements.

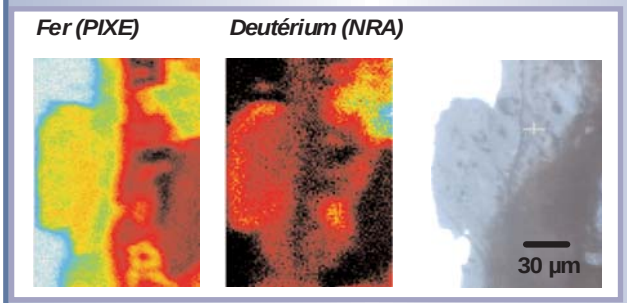
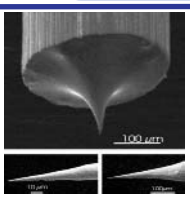
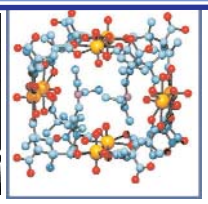
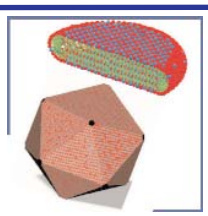
B.Gervais
02 31 45 47 93

SIS2M

Validation des modèles de corrosion par les analogues archéologiques

La compréhension des mécanismes de dégradation des analogues archéologiques contribue à la validation à long terme des matrices de stockage des déchets radioactifs. Ainsi, le nouveau Laboratoire Archéomatériaux et Prévision de l'Altération (LAPA) du SIS2M (Service Interdisciplinaire des Systèmes Moléculaires et Matériaux) étudie des objets archéologiques ferreux provenant du site de Glinet (16ème siècle Normandie) où l'acier était en contact avec son milieu d'enfouissement. Des mesures sur le milieu ont montré qu'ils se sont corrodés dans un milieu anoxique saturé en eau calco-carbonatée. La caractérisation des objets au moyen de techniques d'analyses microfaisceaux a révélé principalement des couches formées de carbonates de fer ($FeCO_3$ et $Fe_2(OH)_2CO_3$) et de magnétite (Fe_3O_4). Ces profils de corrosion sont en bon accord avec ceux déduits des modélisations menées en collaboration avec des laboratoires de la DEN. Afin de mettre en évidence les zones réactives, les objets ont été remis en corrosion dans un milieu synthétique représentatif de l'eau du site contenant du deutérium (D_2O). A l'aide d'analyse élémentaire sur la microsonde nucléaire et d'analyse structurale par microspectrométrie Raman, les zones de précipitation ont été localisées à l'interface métal/produits de corrosion. L'ajout dans le milieu synthétique de sels de cuivre(+II) a confirmé que les zones de consommation des électrons produits lors de la réaction cathodique de corrosion seraient localisées à l'interface produits de corrosion/milieu. L'ensemble de ces résultats servira à valider les modèles prédictifs de corrosion en cours d'élaboration.

M. Saheb 23 05
D. Neff 33 40
P. Dillmann 14 69



Analyses par microsonde nucléaire des zones enrichies en deutérium ; à gauche : localisation du fer, au centre : localisation du deutérium, à droite : image en microscopie optique