



HAL
open science

Matériaux organiques irradiés à très basse température et à différents pouvoirs d'arrêt : cas du polyéthylène et des molécules de cyclohexane isolées en matrice

Mickaël Mélot

► **To cite this version:**

Mickaël Mélot. Matériaux organiques irradiés à très basse température et à différents pouvoirs d'arrêt : cas du polyéthylène et des molécules de cyclohexane isolées en matrice. Matériaux. Université de Caen, 2003. Français. NNT : . tel-00003940

HAL Id: tel-00003940

<https://theses.hal.science/tel-00003940>

Submitted on 9 Dec 2003

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE de CAEN/BASSE-NORMANDIE

U.F.R des Sciences

Ecole doctorale : SIMEM

THESE

Présentée par

Mickaël MÉLOT

Et soutenue le 17 octobre 2003 en vue de l'obtention du

DOCTORAT de l'UNIVERSITE de CAEN

Spécialité : Milieux denses et matériaux

(Arrêté du 25 avril 2002)

*Matériaux organiques irradiés à très basse température
et à différents pouvoirs d'arrêt : cas du polyéthylène et
des molécules de cyclohexane isolées en matrice.*

Jury composé de :

Mme Marie-France Vallat	Chargée de Recherche CNRS, Mulhouse	(rapporteur)
Mr Michel Fromm	Professeur à l'Université de Franche-Comté	(rapporteur)
Mr Emmanuel Balanzat	Directeur de Recherche CNRS, Caen	(directeur de thèse)
Mme Natacha Betz	Ingénieur de Recherche CEA, Gif-sur-Yvette	
Mr Pierre-Jean Madec	Professeur à l'Université de Caen	
Mme Pascale Roubin	Professeur à l'Université de Marseille	

Je dédicace cette thèse à ma famille

Ce travail a été réalisé au Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers (CIRIL). Je tiens tout d'abord à remercier Bernard Raveau de m'avoir permis d'obtenir le financement de cette thèse. Je remercie également Jean-Pierre Grandin de m'avoir accueilli au sein du laboratoire puis Serge Bouffard de m'y avoir gardé.

Je remercie tout particulièrement Emmanuel Balanzat de m'avoir proposé ce sujet de thèse très captivant. Je lui suis reconnaissant pour la confiance qu'il m'a accordé. Je tiens à mettre en avant sa pédagogie, ses multiples compétences et son humilité. Durant ces trois années, il m'a permis d'appréhender pleinement le travail lié à la recherche. Enfin, sa rigueur scientifique a permis aux articles et à ce manuscrit d'acquérir la clarté désirée.

Je remercie également Yvette Ngonon-Ravache (la « polymériste » du groupe) pour ses interventions enrichissantes ainsi que pour sa participation aux expériences et à la correction de ce manuscrit.

Je remercie Marie-France Vallat d'avoir analysé les échantillons de polyéthylène par DSC et d'avoir rapporté mon travail de thèse. Pour cette tâche de rapporteur, je remercie également Michel Fromm. Merci à Pierre-Jean Madec d'avoir été le président du jury et à Pascale Roubin et Natacha Betz d'avoir accepté d'être membre de mon jury de thèse.

Ce serait un outrage de ne pas remercier Jean-Marc Ramillon sans qui le dispositif expérimental CASIMIR n'aurait pas vu le jour. Je le remercie de m'avoir expliqué son fonctionnement puis de m'avoir confié les clés de cette fabuleuse « machine ».

Merci au staff technique (Patrick, Vincent, Daniel, Francis, Thierry, Frédéric et Chantal) et aux secrétaires successives (Sylviane et Linda) pour l'aide qu'ils m'ont apporté durant ces trois années.

Un remerciement particulier pour mes deux colocataires de bureau (Guillaume et Nassima). Bien que cette colocation n'ait pas toujours été facile, elle nous a permis d'échanger nos différents points de vue sur tous les sujets. J'espère que Nassima n'a pas eue trop de mal à supporter les deux énergumènes du bureau. Concernant Guillaume, je ne peux que lui reconnaître le talent qu'il a, pour rendre fou une personne saine d'esprit.

Je remercie également tous mes amis thésards (Fabien, Przemek, Cristina, Nicolas, Sébastien, Medhi) ou post-doctorants devenus chercheurs au laboratoire (Eric et Bruno) pour les discussions enrichissantes que nous avons pu échanger que ce soit au laboratoire ou non.

Pour clore cette page, je remercie tous mes amis extra-labo (Christophe, David, Yann, Fannie, Guillaume, Céline, Michaël, Jeff, Coralie et tous ceux que j'ai malencontreusement oubliés) pour toutes les soirées que nous avons passées ensemble, avec une pensée particulière pour Magalie.

TABLE
DES
MATIERES

Chapitre I. Interaction Ion-Matière

Introduction	7
I.1 Perte d'énergie de l'ion incident	9
I.1.1 Définition du pouvoir d'arrêt	9
I.1.2 Perte d'énergie par collisions élastiques	10
I.1.3 Perte d'énergie par collisions inélastiques	12
<i>I.1.3.a Domaine des hautes vitesses</i>	<i>13</i>
<i>I.1.3.b Domaine des vitesses intermédiaires</i>	<i>14</i>
<i>I.1.3.c Domaine des basses vitesses</i>	<i>14</i>
I.2 Structure spatiale et temporelle du dépôt d'énergie	16
I.3 Défauts induits par irradiation aux ions lourds	19
I.3.1 Défauts créés par chocs électroniques	19
I.3.2 Les matériaux sensibles à la radiolyse	20
I.3.3 Les irradiations aux ions lourds rapides	20
I.4 Terminologie de l'irradiation	21
I.4.1 Parcours projeté de l'ion dans la cible	21
I.4.2 Flux et Fluence	21
I.4.3 Dose et débit de dose	22
I.4.4 Rendement	22
Bibliographie du chapitre I	23

*Chapitre II. Modifications de la matière organique sous
rayonnement : rappels*

Introduction	25
A. Polyéthylène	27
Introduction	27
A.I Faible (dE/dx)_e	28
<i>A.I.1 Température ambiante</i>	28
A.I.1.1 Réticulation.....	28
A.I.1.2 Trans-vinylène.....	29
A.I.1.3 Trans-trans-diène.....	30
A.I.1.4 Effet de la cristallinité.....	31
A.I.1.5 Emission moléculaire.....	31
<i>A.I.2 Basse température</i>	32
A.I.2.2 Trans-vinylène.....	33
A.I.2.3 Trans-trans-diène.....	33
A.I.2.4 Espèces instables.....	35
A.II Fort (dE/dx)_e	36
<i>A.II.1 Destruction globale</i>	36
<i>A.II.2 Création d'insaturations</i>	37
<i>A.II.3 Défauts spécifiques</i>	38
A.II.3.1 Vinyl.....	38
A.II.3.2 Alcynes et Allènes.....	39
<i>A.II.4 Effet de dose locale et du débit de dose locale</i>	40
B. Molécules en matrice	41
Introduction	41
B.I Les gaz rares solides	41
<i>B.I.1 Structure Cristalline</i>	41

<i>B.I.2 Rigidité</i>	43
<i>B.I.3 Propriétés thermiques</i>	44
<i>B.I.4 Propriétés électroniques</i>	45
B.II Radiolyse des gaz rares	47
<i>B.II.1 Excitons</i>	47
B.II.1.1 Description.....	47
B.II.1.2 Barrières de potentiel.....	49
B.II.1.3 Désexcitation radiative.....	51
<i>B.II.2 Le phénomène de pulvérisation</i>	52
B.II.2.1 Atomes excités.....	53
B.II.2.2 Atomes neutres.....	53
B.II.2.3 Désorption d'excimères.....	54
B.III Molécules isolées en matrice	56
<i>B.III.1 Techniques pour isoler des molécules en matrice</i>	56
<i>B.III.2 Interactions molécules-matrice</i>	57
B.III.2.1 Dérives en fréquence.....	57
B.III.2.2 Sites de piégeage.....	58
<i>B.III.3 Formation d'agrégats</i>	58
B.IV Radiolyse de molécules organiques isolées	61
<i>B.IV.1 Dissociation moléculaire</i>	61
B.IV.1.1 Effet de cage.....	61
B.IV.1.2 Transfert d'énergie.....	62
<i>B.IV.2 Mobilité</i>	63
<i>B.IV.3 Exemple de la radiolyse de l'heptane</i>	63
B.IV.3.1 Dans une matrice d'Ar.....	63
<i>B.IV.3.1.a Dégradation de l'heptane</i>	63
<i>B.IV.2.1.b Produits de la radiolyse</i>	64
B.IV.3.2 Dans une matrice de Xe.....	65
Bibliographie du chapitre II	66

Chapitre III. Techniques expérimentales

Introduction	71
III.1 C.A.S.I.M.I.R	72
III.1.1 Cryostat	72
III.1.2 Thermométrie	74
III.1.3 Chambre d'irradiation et d'analyse	75
III.1.4 Différentes orientations du porte échantillon	78
III.1.5 Spectroscopie infrarouge	79
<i>III.1.5.a Principe du Spectromètre</i>	79
<i>III.1.5.b Résolution</i>	80
<i>III.1.5.c Ligne de base et bruit</i>	82
<i>III.1.5.d Pollutions</i>	83
<i>III.1.5.e Artéfacts</i>	84
III.1.6 Rampe de mélange et d'injection	86
III.1.7 Problème d'homogénéité du mélange	88
III.2 Elaboration et analyse de la matrice	91
III.2.1 Protocole	91
III.2.2 Quantification de la matrice	92
<i>III.2.2.a Epaisseur</i>	92
<i>III.2.2.b Concentration</i>	93
III.2.3 Spectre du cyclohexane en matrice	95
III.2.4 Paramètres influençant l'allure du spectre infrarouge	97
<i>III.2.4.a Température dépôt</i>	97
<i>III.2.4.b Concentration</i>	98
III.2.5 Les pollutions	99
<i>III.2.5.a H₂O en matrice</i>	100
<i>III.2.5.b CO₂ en matrice</i>	101

<i>III.2.5.c Glace</i>	102
III.3 Irradiations	103
III.3.1 Rayons X	103
<i>III.3.1.a Spectre en énergie</i>	103
<i>III.3.1.b Dosimétrie</i>	107
<i>III.3.1.c Conditions d'irradiation</i>	109
III.3.2 Ions lourds	110
<i>III.3.2.a Dosimétrie</i>	110
<i>III.3.2.b Conditions d'irradiation</i>	110
III.3.2.b.1 Les films de PE 	111
III.3.2.b.2 Les matrices 	112
<i>III.3.2.c Les recuits</i>	117
Bibliographie du chapitre III	119

*Chapitre IV. Etude du polyéthylène irradié aux ions S et O à
basse température*

Introduction	121
IV.1 Spectre du polyéthylène vierge	123
IV.1.1 Identification	123
IV.1.2 Comparaison spectrale entre mesure à 8 K et à 298 K	125
IV.2 Analyse des spectres	127
IV.2.1 Trans-vinylène	129
IV.2.2 Trans-trans-diène	129
IV.2.3 Vinyle	129
IV.2.4 Alcyne	130
IV.2.5 Espèces instables	130
IV.2.6 Coefficient d'absorption molaire à 8 K	130
IV.3 Défauts communs à tous types de rayonnement ionisant	133
IV.3.1 Trans-vinylène	133
IV.3.1.a Irradiations aux ions O	133
IV.3.1.b Effets du $(dE/dx)_e$	135
IV.3.1.c Recuits	136
IV.3.2 Trans-trans-diène	138
IV.3.2.a Irradiations aux ions O	138
IV.3.2.b Effets du $(dE/dx)_e$	139
IV.3.2.c Recuits	141
IV.3.3 Bande de vibration à 942 cm^{-1}	143
IV.3.3.a Irradiations aux ions O	145
IV.3.3.b Effets du $(dE/dx)_e$	146
IV.3.3.c Recuits	147

IV.3.4 Bande de vibration à 3017 cm ⁻¹	149
<i>IV.3.4.a Effets du (dE/dx)_e</i>	149
<i>IV.3.4.b Recuits</i>	150
IV.4 Défauts spécifiques aux ions lourds	152
IV.4.1 Vinyle	152
<i>IV.4.1.a Irradiations aux ions O</i>	152
<i>IV.4.1.b Irradiations aux ions S</i>	153
<i>IV.4.1.c Recuits</i>	155
IV.4.1.c.1 Ions O	155
IV.4.1.c.2 Ions S	156
IV.4.2 Alcynes	158
<i>IV.4.2.a Irradiations aux ions S</i>	158
<i>IV.4.2.b Irradiations aux ions O</i>	159
<i>IV.4.2.c Recuits</i>	160
IV.5 Discussion	162
IV.5.1 Les défauts « classiques » des rayonnements ionisants	163
<i>IV.5.1.a Les groupements stables</i>	163
<i>IV.5.1.b Les radicaux</i>	164
<i>IV.5.1.c L'effet de la dose</i>	169
<i>IV.5.1.d L'effet du pouvoir d'arrêt</i>	170
IV.5.2 Les défauts spécifiques aux irradiations avec des ions	171
Bibliographie du chapitre IV	173

*Chapitre V. Radiolyse du cyclohexane isolée dans une matrice
solide d'argon*

Introduction	175
V.1 Rendement de destruction du cyclohexane	177
V.1.1 Irradiations aux ions Ne, Ca et S	177
V.1.2 Irradiations aux rayons X	181
V.1.3 Discussion et conclusion	184
V.2 Description des modifications induites	187
V.2.1 Effets du pouvoir d'arrêt	190
V.2.2 Effets de la concentration	195
<i>V.2.2.a Irradiations aux rayons X</i>	<i>196</i>
<i>V.2.2.b Irradiations aux ions</i>	<i>196</i>
V.3 Analyse des modifications induites	203
V.3.1 Modifications communes aux X et aux ions	214
V.3.2 Modifications spécifiques aux irradiations aux ions	215
V.4 Discussion et conclusion	217
V.4.1 Irradiations peu ionisantes : les rayons X	217
<i>V.4.1.a Nature des produits formés</i>	<i>217</i>
<i>V.4.1.b Effets de la concentration</i>	<i>218</i>
V.4.2 Les irradiations aux ions	220
<i>V.4.2.a Nature des produits formés</i>	<i>220</i>
V.4.2.a.1 Modifications communes à tout type de rayonnement	220
V.4.2.a.2 Modifications spécifiques aux ions	221
<i>V.4.2.b Effets de la concentration</i>	<i>223</i>
V.4.2.b.1 Modifications communes à tout type de	

rayonnement	223
V.4.2.b.2 Modifications spécifiques aux ions						...	224

Bibliographie du chapitre V _____ **227**

CONCLUSION _____ **229**

<i>Annexe 1. Variation de l'énergie absorbée dans des matrices de différentes épaisseurs, irradiées aux rayons X : calcul à partir de données expérimentales</i>	233
<i>Annexe 2. Calcul du rendement radiochimique de destruction du cyclohexane à partir des mesures infrarouges</i>	235
<i>Annexe 3. Molécules stables, isolées dans une matrice d'argon</i>	237
<i>Annexe 4. Attribution des bandes du cyclohexane irradié dans une matrice d'argon</i>	241
Introduction	241
A.1 Groupements stables	243
A.1.a Groupements saturés	243
A.1.b Groupements insaturés	246
<i>A.1.b.1 Avec une double liaison</i>	246
<i>A.1.b.2 Diènes</i>	251
<i>A.1.b.3 Avec une triple liaison</i>	255
A.1.c Comparaisons avec l'hexane irradié en matrice	258
A.2 Groupements instables	262
Bibliographie de l'annexe 4	277

INTRODUCTION

Irradier des polymères à basse température avec des rayonnements peu ionisants et mesurer les spectres infrarouge (IR) à cette même température, n'est pas une démarche habituelle. A quelques exceptions près, les expériences à basse température publiées dans la littérature concernent des mesures par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) des radicaux formés. La création et l'évolution des espèces stables, qui ne donnent pas de signal RPE, ont été très peu étudiées. Dans ce contexte, nos analyses par spectroscopie infrarouge en ligne, de polymères irradiés à basse température avec des ions lourds, sont complètement originales.

Deux motivations distinctes nous ont fait entreprendre une étude sur le polyéthylène (PE) irradié par des ions lourds.

Notre première intention était de mieux comprendre la formation des groupements spécifiques aux ions lourds, en particulier les alcynes. Il était clairement établi que l'on n'aboutit pas à la formation de ces défauts par une succession d'évènements distincts, espacés dans le temps. Il faut une densité locale critique de radicaux pour induire ces défauts. Les réarrangements complexes impliqués dans la formation de tels défauts sont-ils « instantanés » ou se produisent-ils sur une échelle de temps où, à température ordinaire, les radicaux peuvent migrer ? C'est la question à laquelle nous voulions répondre en gelant la migration des radicaux lors des irradiations à 8 K. Pour ce faire, nous avons effectué des irradiations avec des ions S de la sortie moyenne énergie du GANIL

Notre seconde intention était de mieux comprendre la formation des défauts « classiques » des rayonnements ionisants en étudiant le rôle de la migration radicalaire sur leur création et leur évolution. Il s'agit de l'étude de la formation des groupements trans-vinylène et trans-trans-diène à 8 K et à l'ambiante. Les résultats disponibles dans la littérature, sur l'effet de la température d'irradiation sur la formation de ces groupements, sont très fragmentaires. Nous nous sommes attachés à les compléter en suivant, lors d'études soignées et systématiques, l'évolution de ces groupements en fonction de la dose et de la température de recuit. Les échantillons irradiés à 8 K ont été progressivement recuits de 8 K à l'ambiante. Ces études ont été essentiellement menées en irradiant avec des ions oxygène.

Lors des irradiations du PE à 8 K, d'éventuelles réactions entre les radicaux de chaînes voisines ne sont pas empêchées. Aussi, lors des irradiations du PE à 8 K, nous ne pouvons pas contrôler l'apport respectif des réactions intra-moléculaires et inter-moléculaires. Pour acquérir des informations sur ces contributions respectives, nous avons étudié le

comportement sous rayonnement de molécules isolées dans une matrice solide d'argon. La matrice permet d'assurer un environnement caractéristique du solide tout en restant chimiquement inerte. Lorsque la concentration du soluté est faible, les molécules sont isolées les unes des autres. Ainsi, les réactions inter-moléculaires sont interdites et les réactions intra-moléculaires favorisées. A basse température ($\sim 8\text{K}$), la mobilité de tous les produits radicalaires est suffisamment faible pour éviter que des radicaux produits sur une molécule réagissent avec les molécules environnantes. De cette façon, les réactions chimiques secondaires sont évitées et on accède aux étapes initiales de l'endommagement.

La technique d'isolation en matrice a été développée, en premier lieu, comme un moyen d'étude d'espèces moléculaires réactives tels que les radicaux libres. Cette technique permet d'obtenir la signature spectroscopique de ces molécules, très réactives, qui ont une durée de vie courte en phase gazeuse. Peu d'équipes se sont intéressées à la radiolyse des molécules en matrice. De même que pour les polymères, la plupart des études menées concernent le suivi d'espèces instables par des analyses RPE. A notre connaissance, l'équipe de V. I. Feldman est la seule à avoir entrepris des études de radiolyse sur des molécules organiques en matrices, en s'intéressant également aux molécules stables. Pour ces dernières, la méthode d'analyse mise en œuvre est la spectroscopie IR. Les travaux de cette équipe font notamment référence à l'irradiation aux électrons de la molécule d'heptane, isolée dans une matrice solide d'Ar ou de Kr. Jusqu'à présent, à notre connaissance, aucune étude sur l'irradiation de molécules hydrocarbonées, isolées en matrice, n'a été réalisée avec des ions. Nous avons donc entrepris une étude originale en irradiant la molécule de cyclohexane, isolée dans une matrice d'argon solide, avec des ions lourds et des rayons X et en suivant la formation des produits stables lors de ces irradiations.

Pour ces deux études, PE et cyclohexane en matrice d'argon, nous avons conçu le dispositif CASIMIR (Chambre d'Analyse par Spectroscopie Infrarouge de Molécules IRradiées). Ce dernier permet l'irradiation à 8 K et la mesure des spectres IR en ligne à cette même température. Il permet également de mener des recuits jusqu'à la température ambiante sans avoir à déplacer l'échantillon. Dans un souci de comparaison, tous les spectres ont été enregistrés à 8 K. Il existe plusieurs techniques d'isolation en matrice. La nôtre consiste à condenser lentement un mélange gazeux et homogène sur un substrat porté à basse température. Le système est par la suite irradié pour modifier la molécule isolée. Pour la

réalisation de ce type d'échantillon, nous avons adapté le dispositif CASIMIR utilisé dans l'étude du polyéthylène.

La présentation de cette thèse a été organisée en 5 chapitres.

Le premier chapitre consiste en un bref rappel sur les généralités de l'interaction ion-matière. Dans notre cas, l'énergie incidente des ions du GANIL impose une perte d'énergie essentiellement électronique *i. e.* par des processus de chocs inélastiques. Nous donnerons, dans ce chapitre, l'expression du pouvoir d'arrêt électronique ainsi qu'une description de la structure spatiale et temporelle du dépôt d'énergie d'un ion dans la matière. Un aperçu des défauts induits lors des irradiations avec les ions sera également donné. Ce chapitre sera clôturé par la définition de la terminologie utilisée pour décrire une irradiation.

Le deuxième chapitre constitue une synthèse bibliographique qui se divise en deux parties. La première partie concerne l'étude du PE soumis aux rayonnements ionisants et la deuxième partie est relative à la technique d'isolation en matrice.

Pour le PE, nous avons traité séparément les effets des faibles pouvoirs d'arrêt électronique $(dE/dx)_e$ de ceux des forts $(dE/dx)_e$. Par irradiation aux faibles pouvoirs d'arrêt, nous entendons les irradiations avec des particules ayant un $(dE/dx)_e$ inférieur à la valeur seuil de création d'alcyne dans le PE : cette valeur est comprise entre 3.80 et 5.32 MeV.mg⁻¹.cm². Puis, dans chaque cas, nous nous sommes intéressés aux analyses IR réalisées après des irradiations à température ambiante et à basse température. Nous verrons que seules les modifications communes à tous les types de rayonnements ont été étudiées à basse température. Malheureusement, les mesures spectroscopiques ont parfois été effectuées après un recuit de l'échantillon jusqu'à la température ambiante. Aucun article concernant le polyéthylène irradié aux ions lourds, à basse température, n'a été publié.

La partie relative aux molécules isolées en matrice aborde deux thèmes. Nous présenterons en premier les gaz rares solides en donnant leurs caractéristiques physiques essentielles et en décrivant les processus excitoniques qui interviennent lors de la radiolyse de ces solides. La seconde thématique fait référence à la molécule isolée en matrice. Nous exposerons les effets induits par la matrice puis nous tenterons de décrire le transfert d'énergie qui intervient lors de l'irradiation.

Le chapitre III présente les techniques expérimentales mises en œuvre dans notre étude. Les différents composants du notre dispositif expérimental CASIMIR y sont détaillés. Ce chapitre permet de mettre en évidence les problèmes rencontrés dans l'élaboration des matrices et lors de leur analyse par spectroscopie infrarouge. Le spectre IR d'une molécule en matrice dépend essentiellement de trois paramètres : la concentration du mélange soluté-solvant, la vitesse de dépôt et la température du substrat. Nous déterminerons, dans ce chapitre, la vitesse de dépôt et la température de substrat optimales pour l'élaboration des matrices échantillons. Nous identifierons les bandes de vibrations IR relatives aux sources de pollution (H₂O, CO₂ ...) et mentionnerons les quelques artéfacts qui perturbent la mesure IR. La dernière partie de ce chapitre donne les caractéristiques et les conditions d'irradiation de chaque échantillon traité.

Dans le chapitre IV sont présentés les résultats expérimentaux obtenus lors de l'irradiation du PE à 8 K et à température ambiante. Nous mettrons en évidence, dans un premier temps, les différences spectrales observées entre les spectres mesurés à 8 K et ceux obtenus à température ambiante. Nous présenterons, ensuite, les régions spectrales que nous avons analysées, en donnant la fréquence de vibration des groupements considérés. Nous déterminerons, également les coefficients d'absorption molaire à 8 K nécessaire à la quantification des groupements stables. Les modifications communes à tous les types de rayonnements (trans-vinylène, trans-trans-diène et les bandes relatives à des radicaux, situées à ~ 942 cm⁻¹ et 3017 cm⁻¹) et celles spécifiques aux ions lourds (vinyles et alcynes) seront traitées séparément. Dans chaque catégorie de défauts, nous présenterons, selon la température d'irradiation et le pouvoir d'arrêt, l'évolution des groupements en fonction de la dose d'irradiation. D'une manière générale, les faibles doses correspondent aux doses pour lesquelles l'évolution des groupements est linéaire. Dans le cas contraire on parle des effets à forte dose. Dans ce chapitre, nous avons également exposée l'évolution de chaque groupement en fonction de la température de recuit.

Le chapitre V, est dédié à l'irradiation des molécules de cyclohexane isolées dans une matrice d'argon. Les résultats fournis, dans ce chapitre, ont été obtenus après irradiation avec les ions Ne, Ca et S ainsi qu'aux rayons X. Nous verrons également que les modifications induites par l'irradiation de molécules en matrice dépendent du pouvoir d'arrêt. Les irradiations aux rayons X engendrent globalement moins de défauts que celles réalisées avec les ions. Comme dans le cas du PE, il est donc possible de dissocier les modifications

communes à tout type de rayonnement de celles spécifiques aux ions. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous attribuerons certaines bandes du cyclohexane irradié aux vibrations de molécules stables et instables. Dans une annexe importante de ce chapitre, nous détaillons l'analyse de l'attribution des bandes IR. Pour l'attribution de bandes à des molécules stables, nous comparerons les spectres IR de 20 molécules, que nous avons isolées dans une matrice d'argon, avec le spectre du cyclohexane irradié en matrice. L'attribution des bandes à des molécules instables sera réalisée à l'aide de données bibliographiques.

CHAPITRE I

Interaction Ion-Matière

Introduction	7
I.1 Perte d'énergie de l'ion incident	9
I.1.1 Définition du pouvoir d'arrêt	9
I.1.2 Perte d'énergie par collisions élastiques	10
I.1.3 Perte d'énergie par collisions inélastiques	12
<i>I.1.3.a Domaine des hautes vitesses</i>	<i>13</i>
<i>I.1.3.b Domaine des vitesses intermédiaires</i>	<i>14</i>
<i>I.1.3.c Domaine des basses vitesses</i>	<i>14</i>
I.2 Structure spatiale et temporelle du dépôt d'énergie	16
I.3 Défauts induits par irradiation aux ions lourds	19
I.3.1 Défauts créés par chocs électroniques	19
I.3.2 Les matériaux sensibles à la radiolyse	20
I.3.3 Les irradiations aux ions lourds rapides	20
I.4 Terminologie de l'irradiation	21
I.4.1 Parcours projeté de l'ion dans la cible	21
I.4.2 Flux et Fluence	21
I.4.3 Dose et débit de dose	22
I.4.4 Rendement	22
Bibliographie du chapitre I	23

Introduction

Un projectile pénétrant dans un matériau peut interagir soit avec les électrons de ce matériau, soit avec les noyaux des atomes cibles. Les mécanismes d'interaction rayonnement-matière dépendent essentiellement de l'énergie et de la nature du projectile. Les mécanismes prépondérants pour les neutrons thermiques sont la diffusion élastique, l'excitation et les réactions nucléaires. La perte d'énergie des électrons dans la matière est fonction de leur énergie. Les particules chargées interagissent soit avec le noyau soit avec les électrons des atomes cibles. Les électrons de faible énergie sont ralentis lors des collisions avec les électrons du système, on assiste alors à un phénomène d'ionisation excitation. Pour les électrons très rapides, une part sensible de la perte d'énergie doit être attribuée à l'émission Bremsstrahlung (rayonnement de freinage) [DRE.55][SOM.60] ou, à plus haute énergie, à l'effet Cerenkov [BIR.58] (particule chargée qui se déplace dans un milieu matériel à une vitesse supérieure à celle de la lumière dans ce milieu).

Dans le cas des ions, l'ion incident dissipe son énergie dans la cible principalement selon deux mécanismes :

- 1) Les excitations électroniques qui résultent des collisions inélastiques entre le projectile et les électrons de la cible et qui donnent lieu au pouvoir d'arrêt électronique $(dE/dx)_e$.
- 2) Les collisions nucléaires qui sont des chocs élastiques entre le projectile et les atomes cibles et qui donnent lieu au pouvoir d'arrêt nucléaire $(dE/dx)_n$.

A haute énergie, les collisions nucléaires ne contribuent pas de façon prépondérante à la perte d'énergie de l'ion, en revanche, pour des vitesses faibles, ces collisions ne sont plus négligeables (cf. figure I.1).

Ce chapitre constitue un rappel général sur les interactions ions-matière. L'énergie des ions incidents, utilisés dans ce travail, est telle que les processus à considérer lors de l'interaction avec la matrice sont exclusivement électroniques. La perte d'énergie par collisions élastiques ne sera traitée que très brièvement. Nous présenterons plus en détail le processus de perte d'énergie par collisions inélastiques. Nous finirons ce chapitre par un très bref récapitulatif des mécanismes résultant du dépôt d'énergie par collision avec les électrons

de la cible. Nous reprendrons plus en détail, dans le chapitre II, la présentation de l'endommagement induit par les rayonnements ionisants dans la matière organique.

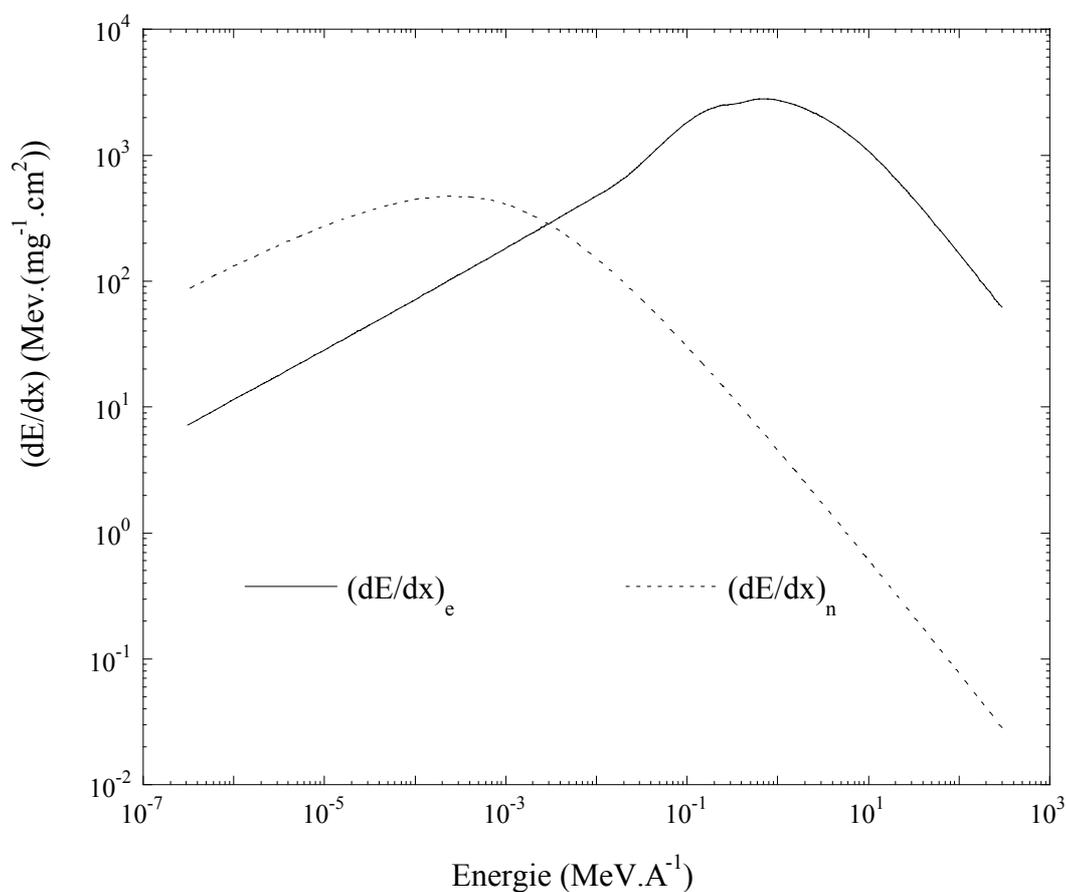


Figure I.1 Pertes d'énergie par chocs électroniques $(dE/dx)_e$ et nucléaires $(dE/dx)_n$ en fonction de l'énergie : cas d'un ion ^{32}S dans une cible de polyéthylène

I.1 Perte d'énergie de l'ion incident

L'énergie déposée par une particule dans un matériau peut être suivie grâce à l'introduction de la notion de pouvoir d'arrêt ou perte linéique d'énergie.

I.1.1 Définition du pouvoir d'arrêt

Le pouvoir d'arrêt reflète la perte d'énergie du projectile par unité de longueur parcourue dans la cible. Si au cours d'une collision, la particule incidente peut transmettre une énergie T au noyau ou à un électron de la cible, l'énergie moyenne transférée par interaction dans la cible est [LHO.99]:

$$\bar{T} = \frac{1}{\sigma_{tot}} \int_{T_{min}}^{T_{max}} T d\sigma_{(E,T)} \quad (1)$$

σ_{tot} représente la section efficace totale et $d\sigma_{(E,T)}$ la section efficace différentielle de transfert d'énergie (la probabilité de transférer une énergie $T \pm dT$ à la cible).

L'énergie moyenne, $\overline{\Delta E}$, perdue par une particule sur une épaisseur Δx , est donc égale à :

$$\overline{\Delta E} = \bar{N} \bar{T}$$

Où \bar{N} ($\bar{N} = N_A \cdot \Delta x \cdot \sigma_{tot}$ avec N_A le nombre d'Avogadro) est le nombre d'interactions induites par la particule incidente sur la distance Δx .

On en déduit:

$$\overline{\Delta E} = N_A \Delta x \int_{T_{min}}^{T_{max}} T d\sigma_{(E,T)} \quad (2)$$

Le pouvoir d'arrêt de la particule étant défini comme la perte d'énergie par unité de parcours, il s'écrit :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{\overline{\Delta E}}{\Delta x} = N_A \int_{T_{min}}^{T_{max}} T d\sigma_{(E,T)} \quad (3)$$

Le pouvoir d'arrêt total de la particule est la somme du pouvoir d'arrêt nucléaire et du pouvoir d'arrêt électronique :

$$\left(\frac{dE}{dx} \right)_{total} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_n + \left(\frac{dE}{dx} \right)_e$$

Diverses formules permettent de calculer les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire, elles varient selon le domaine de vitesse considéré et le processus de perte d'énergie de l'ion. Les valeurs de pouvoir d'arrêt apparaissant dans la suite de ce document ont été déterminées à partir du programme de calcul PIM (Parcours des Ions dans la Matière), développé au laboratoire par S. Bouffard et basé sur les estimations de Ziegler et al. [ZIE.85]. Dans ce programme, le pouvoir d'arrêt des ions est déduit d'expressions ajustant les pouvoirs d'arrêt expérimentaux des protons, corrigés de la charge effective de l'ion.

Il est également usuel de parler de pouvoir d'arrêt massique, exprimé en $\text{MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. Dans le cas des cibles polyatomiques, il y a additivité des pouvoirs d'arrêt massiques (règle de Bragg) :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right) = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^n N_k A_k \left(\frac{dE}{dx}\right)_k \quad (4)$$

où k est relatif à un atome, n est le nombre de constituants, N_k est la densité atomique de l'atome k , A_k est la

masse molaire de l'atome k et M la masse molaire de la cible ($M = \sum_{k=1}^n N_k A_k$).

En pratique, le pouvoir d'arrêt massique est obtenu en divisant le pouvoir d'arrêt linéique par la masse volumique du matériau.

I.1.2 Pertes d'énergie par collisions élastiques

Lorsqu'un ion (de masse M_1 , de numéro atomique Z_1 , de vitesse v_1 dans le repère du laboratoire) passe au voisinage d'un atome de la cible (M_2 , Z_2 , v_2), ils interagissent avec un potentiel $U(R)$ qui dépend de la distance R entre les deux noyaux. Au cours de la collision, l'ion incident, d'énergie cinétique E , déplace l'atome cible de son site et lui communique une certaine énergie cinétique T . Il y a conservation de l'énergie cinétique totale (E_c) du système. L'ion incident est dévié de sa trajectoire initiale d'un angle φ (cf figure I.2) et ralenti par la perte de l'énergie cinétique T .

L'énergie cinétique transmise à l'atome a pour expression $T = T_{\max} \cos^2 \psi$; avec ψ l'angle de déflexion de l'atome cible et T_{\max} l'énergie maximale pouvant être transmise. Cette énergie

T_{\max} est transmise lors d'un choc frontal entre la particule incidente et l'atome cible. Elle est alors égale à [LHO.99] :

$$T_{\max} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \quad (5)$$

T_{\max} est indépendant du potentiel d'interaction. Si $M_1=M_2$, on a $T_{\max}=E$

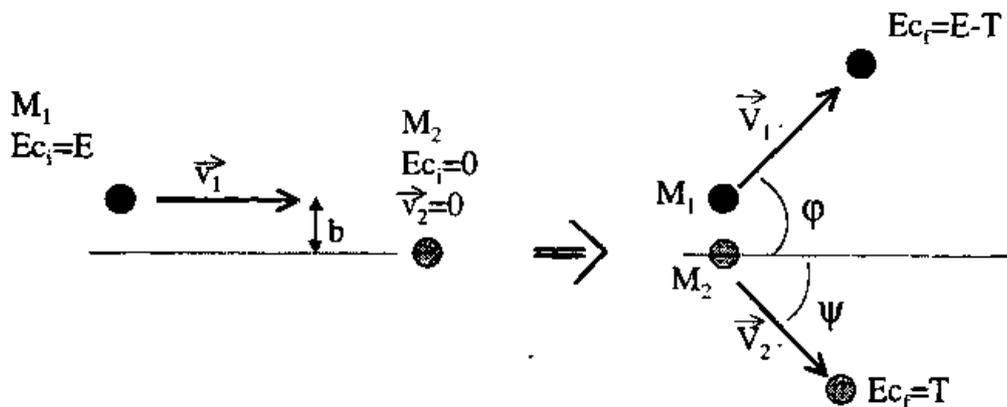


Figure I.2 : Schéma d'une collision élastique (repère du laboratoire) entre un ion de masse M_1 , de vitesse v_1 et d'énergie cinétique $E_{ci}=E$ et un atome cible de masse M_2 et d'énergie cinétique nulle. Les angles φ et ψ sont respectivement les angles de déflexion de l'ion et de l'atome cible. Le paramètre b est le paramètre d'impact (distance d'approche entre les noyaux du projectile et de la cible). Les énergies E_{ci} et E_{cf} sont respectivement les énergies cinétiques initiales et finales des deux partenaires de collision.

L'expression du pouvoir d'arrêt est déterminée à partir du calcul du potentiel d'interaction $U(R)$. Le calcul du potentiel d'interaction est généralement basé sur le modèle statistique de Thomas-Fermi de l'atome. Dans ce modèle, les électrons situés à une distance R du noyau se comportent comme un gaz de Fermi (de densité électronique $\rho(R)$) et l'énergie totale du système est minimisée. Selon la distance d'approche des deux noyaux ion-atome cible, on utilisera un potentiel écranté ou non.

La forme générale d'un potentiel Coulombien écranté est la suivante :

$$U(R) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \Phi(x) \quad (6)$$

Où e est la charge de l'électron et $\Phi(x)$ est une fonction d'écran ($x=R/a$, a étant le rayon d'écrantage).

Le premier terme de l'expression (6) correspond à l'interaction entre les charges des noyaux et le second à l'écrantage dû aux nuages électroniques. La fonction d'écran $\Phi(x)$ dépend, a priori, de la vitesse de l'ion dans la mesure où l'écrantage dépend de l'état de charge de l'ion et des atomes cibles. De nombreuses expressions du rayon d'écran existent, toutes donnent des valeurs très comparables [BOH.40], [FIR.57], [LIN.61]. L'expression analytique du pouvoir d'arrêt nucléaire, à partir du potentiel écranté de Thomas-Fermi est donnée par Biersack [BIE.68]:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = 4\pi N_A a^2 \left(\frac{M_1}{M_1 + M_2}\right) Z_1 Z_2 e^2 \frac{\ln \varepsilon}{2\varepsilon(1 - \varepsilon^{-1.49})} \quad (7)$$

avec e la charge élémentaire ($1.6 \cdot 10^{-19}C$), a est le rayon d'écrantage et $\varepsilon = \frac{a}{r_m^0} = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \times \frac{E a}{Z_1 Z_2 e^2}$, avec r_m^0

$$\text{le diamètre de collision } r_m^0 = \frac{2Z_1 Z_2 e^2}{M v_1^2} \text{ et } M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

Lorsque la distance minimale d'approche des noyaux est très petite à l'échelle atomique (très petit paramètre d'impact, b), les collisions élastiques sont bien décrites par un potentiel purement Coulombien. Le pouvoir d'arrêt nucléaire prend alors la forme [BAL.93] :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = N_A \frac{4\pi Z_1^2 Z_2^2 e^4}{M_2 v_1^2} \ln \left[\frac{2\sqrt{a^2 + \left(\frac{r_m^0}{2}\right)^2}}{r_m^0} \right] \quad (8)$$

I.1.3 Pertes d'énergie par collisions inélastiques

L'ion incident de masse M_1 et d'énergie E transmet aux électrons de l'atome cible (masse M_e) une énergie T dont la valeur maximale T_{\max} reste très inférieure à E . L'angle de déflexion de la particule incidente est faible et généralement négligeable. Ce qui signifie que la trajectoire de l'ion incident n'est pas modifiée par ce processus auquel peuvent venir s'ajouter

d'autres phénomènes physiques qui contribuent à la perte d'énergie. La capture électronique par l'ion incident, conduisant à la variation de la charge du projectile, est un de ces phénomènes. Même s'il est possible de décrire schématiquement les effets des interactions entre un ion multi-chargé et les électrons d'une cible, cette description est beaucoup plus complexe que celle des interactions élastiques. Il faut non seulement faire intervenir la charge du projectile mais aussi considérer un calcul quantique des sections efficaces d'ionisation et de capture.

Le dépôt d'énergie inélastique dépend de la vitesse v_1 de l'ion. Pour simplifier les descriptions, on distingue trois domaines de vitesses différents, définis par rapport à la quantité $Z_1^{2/3}v_0$. v_0 est la vitesse orbitale de l'électron 1s de l'atome d'hydrogène, c'est à dire

la vitesse de Bohr : $v_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e^2}{\hbar} = \frac{c}{137}$ (c correspond à la vitesse de la lumière).

Les ions utilisés au cours de nos irradiations se situent dans un domaine de vitesse frontière entre le domaine dit des hautes vitesses et celui des vitesses intermédiaires.

1.1.3.a Domaine des hautes vitesses

Ce domaine correspond au cas où $v_1 \gg Z_1^{2/3}v_0$. L'ion entre dans le matériau, il est complètement épluché: sa charge effective est donc égale à Z_1e . L'approximation la plus simple consiste à considérer que l'ion incident, privé de tous ses électrons, interagit avec les électrons de la cible dans un potentiel Coulombien pur (Rutherford). L'énergie transférée par l'ion s'écrit [BAL.93] :

$$T = \frac{2Z_1^2 e^4}{M_e v_1^2} \times \frac{1}{b^2 + \left(\frac{r_m^0}{2}\right)^2} \quad (9)$$

avec M_e la masse de l'électron et b le paramètre d'impact

Pour une cible de numéro atomique Z_2 et de densité atomique n_2 , la perte d'énergie par interaction électronique d'un ion animé d'une vitesse v_1 est alors :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = \frac{4\pi Z_1^2 e^4}{M_e v_1^2} n_2 \frac{Z_2}{2} \ln\left(\frac{2M_e v_1^2}{I}\right) \quad (10)$$

avec I le potentiel d'ionisation de l'électron considéré

Cette description balistique simple néglige tous les phénomènes d'excitation. Pour tenir compte de ces excitations électroniques, Bethe a développé des calculs de mécanique quantique dans le cadre de la première approximation de Born [BET.30], [BET.68]. Le pouvoir d'arrêt électronique devient :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = \frac{4\pi Z_1^2 e^4}{M_e v_1^2} n_2 Z_2 \ln\left(\frac{2M_e v_1^2}{\hat{I}}\right) \quad (11)$$

\hat{I} correspond au potentiel moyen d'ionisation, il est relatif aux propriétés de la cible ($\hat{I}(eV) \sim 10 \cdot Z_2$).

En, résumé, dans le domaine des hautes vitesses, le $(dE/dx)_e$ est proportionnel à $1/v_1^2$ ($\sim 1/E$) et Z_2 .

1.1.3.b Domaine des vitesses intermédiaires

Ce domaine est atteint lorsque la vitesse de l'ion est de l'ordre de $Z_1^{2/3} v_0$. Dans ce domaine de vitesse, l'ion se rhabille : il capture des électrons de la cible et son état de charge diminue. On s'écarte de la loi de dépendance en $1/E$ du dépôt d'énergie ; celui-ci passe par un maximum (le pic de Bragg) puis décroît en \sqrt{E} lorsque l'ion rentre dans le domaine des basses vitesses. Il y a de moins en moins d'ionisations des atomes cibles. Dans ce domaine de vitesse, il n'existe aucune formulation simple du pouvoir d'arrêt électronique.

1.1.3.c Domaine des basses vitesses

A faible vitesse, l'ion possède la plus grande partie de ses électrons. Au cours de la collision entre l'ion et un atome cible, les nuages électroniques des deux partenaires se recouvrent, pour former une quasi-molécule possédant ses propres états moléculaires. Le calcul du potentiel d'interaction devient alors plus compliqué. Néanmoins, des approches simples ont permis de montrer que, dans ce domaine, le pouvoir d'arrêt électronique est

proportionnel à la vitesse de l'ion. Lindhard [LIN.63] et Firsov [FIR.59] ont chacun proposé une expression du $(dE/dx)_e$ à faible vitesse.

$$\text{Firsov} \quad -\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = N_A \cdot (Z_1 \cdot Z_2) \cdot \frac{v_1}{v_0} \cdot 5,15 \cdot 10^{-15} \quad (\text{eV} \cdot \text{cm}^{-1}) \quad (12)$$

$$\text{Lindhard} \quad -\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = N_A \cdot Z_1^{1/6} \cdot 8\pi \cdot e^2 \cdot r_B \cdot \frac{Z_1 \cdot Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \cdot \frac{v_1}{v_2} \quad (13)$$

r_B correspond au rayon de Bohr ($r_B = 0.53 \text{ \AA}$).

Les expressions (12) et (13) ci-dessus conduisent, malheureusement, à des valeurs de pouvoir d'arrêt électronique assez éloignées des résultats expérimentaux.

I.2 Structure spatiale et temporelle du dépôt d'énergie

L'énergie cinétique des ions que nous utilisons impose des processus électroniques qui conduisent à la création de paires électron-trou (e-h) ainsi qu'au transfert d'énergie sous forme de chaleur (interaction électron-phonon). Dans cette partie nous, nous intéressons uniquement à ces interactions électroniques.

La caractéristique principale du dépôt d'énergie par des ions lourds rapides est la très forte valeur du pouvoir d'arrêt électronique. Ceci conduit à un dépôt d'énergie dans la cible extrêmement intense le long du parcours de l'ion. Dans les isolants, le nombre N de paires (e-h) créées par un rayonnement ionisant, est donné par : $N \sim E_i / (2.5 E_g)$ où E_g est l'énergie de la bande interdite et E_i l'énergie déposée dans le matériau. Si l'on effectue le calcul dans le cas des matrices solides d'Ar ($E_g \sim 14.16$ eV) irradiées avec des ions C et Ca (ayant une énergie incidente de 9 et 5 MeV/A respectivement et un pouvoir d'arrêt 1.2 et 14.4 MeV.mg⁻¹.cm² respectivement) le nombre de paires électron-trou formées par ion et par nanomètre parcouru dans l'échantillon est respectivement égal à ~ 6 et ~ 72 .

L'autre caractéristique importante est la création d'ions multichargés de la cible. Des expériences [HEN.89] et des calculs [LES.89] effectués sur ce thème montrent que pour un ion Krypton de 35 MeV/u.m.a, de pouvoir d'arrêt voisin de 13.5 MeV.mg⁻¹.cm² (valeur proche de celles intervenant dans les irradiations avec les ions les plus lourds utilisés pendant cette thèse (cf tableaux III.3.2.b.2 et 2')), la probabilité d'ioniser plus de deux fois un même atome d'argon est supérieure à 50 %.

Les ionisations sont la résultante d'ionisations directes, induites par le projectile et d'ionisations secondaires, induites par les électrons émis lors de l'interaction primaire de la particule avec la cible. La section efficace différentielle de production d'électrons varie approximativement comme l'inverse du carré de l'énergie de ces électrons [STO.87]. Les électrons vont diffuser dans la matière et perdre leur énergie au cours de diverses interactions, formant une cascade électronique. Le libre parcours moyen dépend de l'énergie des électrons. Pour des énergies supérieures à la dizaine d'eV, les interactions entre électrons dominant ; on dénombre l'excitation d'autres électrons de la cible et des interactions collectives entre électrons (plasmons). Puis à des énergies plus basses, les interactions avec le réseau

(interaction électron-phonon) vont finalement transférer cette énergie aux atomes de la cible. Lors des irradiations aux ions, la quantité d'énergie déposée dans la cible est donc spatialement très hétérogène. Près de la trajectoire de l'ion, la dose locale est très forte, puis elle diminue rapidement quand on s'en éloigne.

La figure I.2.A montre le résultat du calcul de la dose déposée dans du polyéthylène en fonction du rayon autour de la trajectoire de l'ion [WAL.86]. La moitié de la dose est déposée à l'intérieur d'un rayon de 10 nm (figure I.2.B) : tout près du voisinage de la trajectoire de l'ion (≈ 1 nm), les doses sont supérieures à 1 et 10 MGy respectivement pour l'irradiation avec les ions oxygène et soufre. L'autre moitié est transportée à des distances importantes par les électrons les plus rapides et constitue ce qui est souvent appelé le « halo ».

Le dernier point essentiel est le fait que l'énergie soit déposée dans un temps très bref (10^{-15} s), bien plus court que tous les temps caractéristiques des processus physiques donnant lieu à la création de défauts. On peut donc considérer que localement le débit de dose est virtuellement infini. Le tableau I.2 donne quelques ordres de grandeurs pour les temps et les dimensions caractéristiques intervenant dans les collisions inélastiques.

Temps caractéristiques	
Durée de l'interaction ion-électron de la cible	$\sim 10^{-17}$ s
Temps de vie de la cascade électronique	$\sim 10^{-14}$ s
Vibration atomique	$\sim 10^{-13}$ s
Piégeage des excitons	$\sim 10^{-11}$ à 10^{-10} s
Durée de vie des excitons auto-piégés	$\sim 10^{-9}$ à 10^{-3} s
Dimensions caractéristiques	
Paramètre d'impact maximum pour les multi-ionisations	1 nm
Rayon du dépôt d'énergie (50% de l'énergie déposée)	≈ 10 nm

Tableau I.2 Ordre de grandeur des temps et dimensions caractéristiques intervenant lors des collisions inélastiques.

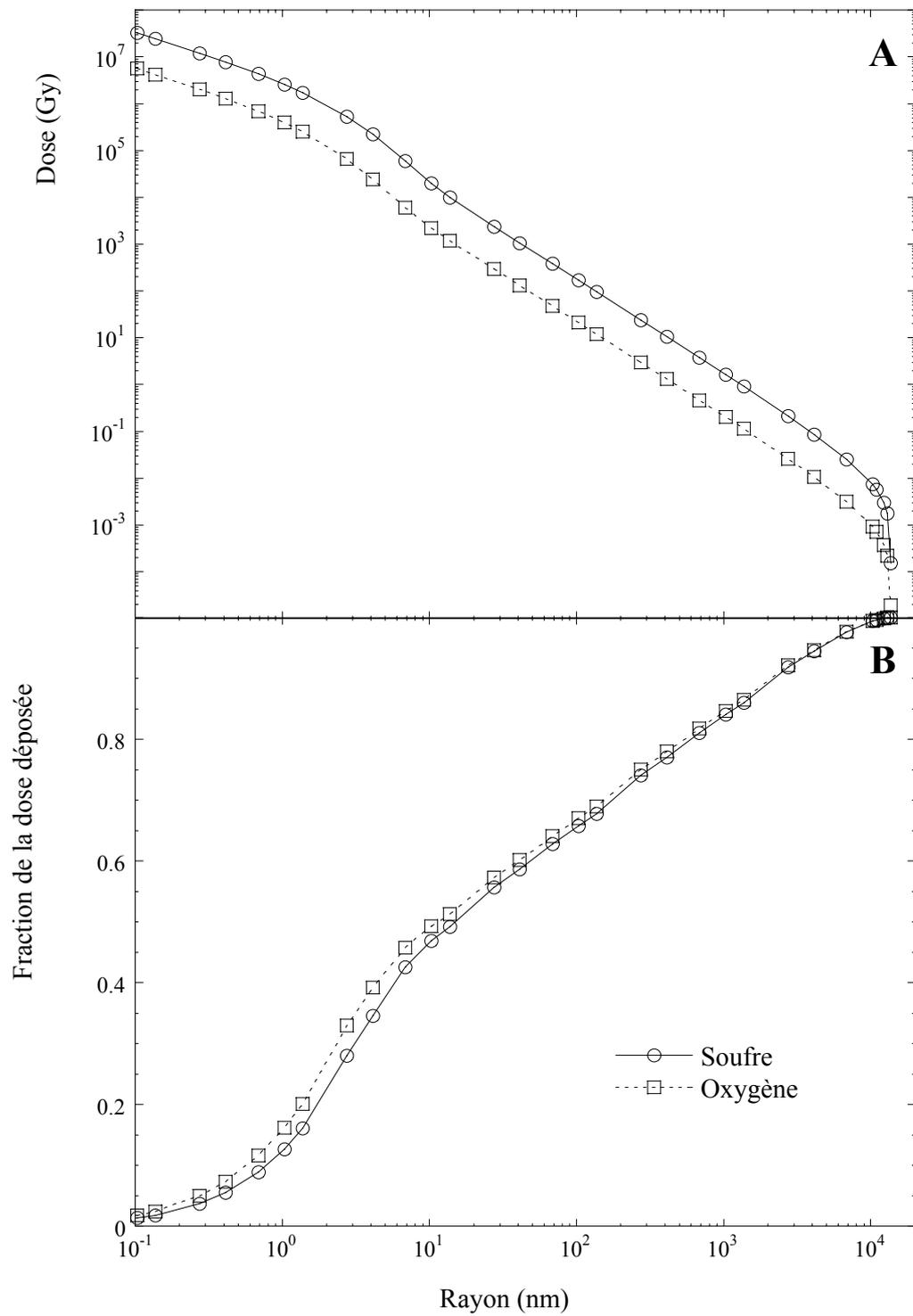


Figure 1.2 Evolution de la dose et de la fraction de dose déposée en fonction du rayon autour du passage de l'ion.

I.3 Défauts induits par irradiation aux ions lourds.

Précédemment, nous avons particulièrement abordé le devenir du projectile lorsqu'il pénètre dans la matière. A présent, nous nous intéressons au devenir de la cible, c'est à dire à son endommagement. D'une façon générale, aux deux types d'interaction projectile-matière (projectile-atome cible et projectile-électrons de la cible), on associe deux voies distinctes de formation de défauts.

Dans le premier cas (projectile-atome cible), on assiste à un transfert direct d'énergie cinétique du projectile vers l'atome. Si l'énergie est suffisante, ce dernier peut être déplacé de son site originel et donner lieu à la création d'un défaut. Ce mécanisme est universel : il existe dans tous les solides. Ceci dit, il peut être négligeable quand le dépôt d'énergie électronique induit efficacement l'endommagement du matériau. C'est le cas dans les matériaux organiques qui nous intéressent ici.

Dans le second cas (projectile-électrons de la cible), l'énergie nécessaire à la formation d'un défaut est fournie par la perturbation électronique du système qui déstabilise localement la structure atomique. Ce mécanisme est donc sensible à la structure électronique de la cible et n'est efficace que dans certains isolants.

I.3.1 Défauts créés par chocs électroniques

Contrairement aux défauts créés par collisions élastiques qui font intervenir des processus directs et sont faciles à dénombrer, les défauts induits par les chocs inélastiques font intervenir des processus indirects et complexes. On se réfère directement à des concentrations en défaut. Le nombre de défauts dépend du rendement radiochimique et de la quantité d'énergie absorbée par la cible sous forme d'excitation électronique et d'ionisation (cf § I.4.4).

Dans la suite, selon leur comportement face aux rayonnements ionisants, nous distinguerons les matériaux sensibles à la radiolyse des matériaux insensibles. Les matériaux sensibles à la radiolyse (ou non) sont des matériaux qui s'endommagent (ou pas) lorsqu'ils sont soumis à une irradiation peu ionisante (rayons X, électrons, γ ...).

I.3.2 Les matériaux sensibles à la radiolyse

Le groupe des matériaux sensibles à la radiolyse regroupe les cristaux ioniques, les gaz rares solides, les matériaux organiques, l'eau, certains oxydes (silice) et le selenium vitreux. C'est dans les halogénures d'alcalins que les mécanismes de transfert d'énergie entre les états électroniques excités et le réseau ont été le mieux compris. Le processus d'endommagement démarre par l'auto-piégeage des porteurs (excitons). La formation de défauts dans le réseau est causée par certaines voies de recombinaison non-radiatives de ces excitons auto-piégés.

Dans le chapitre II, nous détaillerons la radiolyse des gaz rares solides ainsi que les principaux effets observés dans les polymères. La radiolyse des gaz rares solides présente de grandes similitudes avec celle des halogénures d'alcalins. Par contre, dans les matériaux organiques, le détail des mécanismes qui conduisent d'un état excité ou ionisé à la rupture de la liaison covalente est moins bien connu.

I.3.3 Les irradiations aux ions lourds rapides

Dans les solides insensibles à la radiolyse, des mécanismes nouveaux d'endommagement peuvent apparaître quand le pouvoir d'arrêt électronique croît. Dans de nombreux matériaux de cette catégorie, une transition de phase apparaît (généralement, mais pas toujours, une transition cristal-amorphe) au-dessus d'une valeur seuil de $(dE/dx)_e$. On observe alors l'apparition d'une trace latente : c'est un cylindre de matière modifiée, de quelques nanomètres de diamètre, provoqué par le passage d'un seul projectile [TOU.93].

Dans les matériaux sensibles à la radiolyse, tels que les cristaux ioniques et les polymères, il n'existe évidemment pas de seuil de $(dE/dx)_e$ qui occasionne l'endommagement, celui-ci se produisant même avec des rayonnements peu ionisants. Il faut alors faire la distinction entre la radiolyse classique et les éventuels effets liés aux forts $(dE/dx)_e$. Si l'on considère la structure spatiale du dépôt d'énergie, de nouveaux mécanismes d'endommagement sont attendus à cœur de trace alors qu'une radiolyse plus classique est conservée dans le halo. L'état des connaissances sur les effets des ions lourds rapides dans polyéthylène sera détaillé dans le chapitre II

I.4 Terminologie de l'irradiation

I.4.1 Parcours projeté de l'ion dans la cible

La distance totale réelle parcourue (R_r) par un ion incident d'énergie E dans une cible, peut être évaluée en intégrant l'inverse de la perte d'énergie :

$$R_r = \int_0^E \left(-\frac{dE}{dx} \right)^{-1} .dE$$

Toutefois, lors de son trajet dans le matériau, la particule présente une trajectoire non rectiligne du fait des multiples collisions avec les noyaux de la cible (diffusion). Ceci conduit à une distribution des parcours. Le paramètre important habituellement utilisé est le parcours projeté suivant la direction du faisceau incident : R_p .

De même que pour les calculs de perte d'énergie, les valeurs de R_p tabulées par Ziegler [ZIE.85] permettent, pour le large domaine d'énergie qui nous intéresse, de calculer la profondeur de pénétration d'un ion d'énergie donnée dans une cible. La règle d'additivité de Bragg relative aux pouvoirs d'arrêt, utilisée pour le calcul du parcours projeté dans une cible polyatomique, est encore de rigueur. L'utilisation du logiciel PIM permet d'obtenir la perte d'énergie de l'ion incident en fonction de la distance parcourue dans la cible.

I.4.2 Flux et fluence

Le flux ϕ_p est le nombre de particules qui pénètrent dans la cible, par unité de surface et par unité de temps. Il est exprimé en $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Connaissant, l'énergie incidente des ions, on peut aussi exprimer le flux d'énergie ϕ_E donné en $\text{eV}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

La fluence ϕ_t (ϕ_{tE}) est l'intégration dans le temps du flux; c'est le nombre de particules (la quantité d'énergie) envoyées sur la cible pendant l'irradiation, par unité de surface. La fluence s'exprime généralement en nombre de particules par cm^2 (énergie, eV, par cm^2).

I.4.3 Dose et débit de dose

La dose est la quantité d'énergie absorbée par unité de masse ; l'unité SI est le Gray (1Gy = 1 J/kg). La dose dépend évidemment de la fluence mais également de la façon dont le projectile dépose son énergie le long de la trajectoire, c'est-à-dire de son pouvoir d'arrêt électronique. Dose et fluence sont reliées par la relation (14) ci-dessous.

$$D = 1,602 \cdot 10^{-13} \cdot \phi_p \cdot \left(\frac{dE}{dx} \right)_e \quad (14)$$

D est exprimé en MGy, ϕ_p en cm^{-2} et $(dE/dx)_e$ est exprimé en $MeV \cdot cm^2 \cdot mg^{-1}$.

Comme pour la fluence et le flux, le débit de dose dD/dt est relié à la dose par le facteur de temps ; il s'exprime en $Gy \cdot s^{-1}$.

I.4.4 Rendement

La grandeur généralement utilisée dans l'étude de la radiolyse des matériaux organiques est le rendement radiochimique (G). Historiquement, le rendement de création de défauts dans les composés organiques est exprimé en nombre de défauts pour 100 eV déposés. L'unité SI du rendement radiochimique est le $mol \cdot J^{-1}$. La relation entre les deux unités est la suivante :

$$G \left(\frac{mol}{J} \right) = \frac{G (100 eV^{-1})}{9,63 \cdot 10^6}$$

Dans les polymères, G représente soit le rendement d'un type de défaut créé dans le polymère (trans-vinylène, diène, alcyne, scission de chaîne et réticulation), soit le rendement de disparition d'un groupement chimique initialement présent dans le polymère ou encore le rendement d'un gaz émis par le polymère sous rayonnement.

Généralement, le rendement G n'est pas constant avec la dose. Si la courbe d'endommagement n'est pas linéaire dans tout le domaine de dose, il est d'usage de donner le rendement initial G_0 , défini pour une dose nulle. Il est donné par la pente initiale de la courbe représentant l'évolution de la concentration (en mol/kg) du groupement considéré en fonction de la dose (en Gy).

Bibliographie du Chapitre I

- BAL.93** E. Balanzat, S. Bouffard, Basic phenomena of the particle-matter interaction, in : Materials under Irradiation, A. Dunlop, F. Rullier-Albenque, C. Jaouen, C. Templier, J. Davenas (Eds.), Solid State Phenomena, vol. 30 & 31, p.7-74, (1993).
- BET.30** H. Bethe, Ann-Physik, 5, 325, (1930).
- BET.68** H. Bethe, J. Askin, The passage of heavy particles through matter, in E. Segré (ed) – Passage of radiation through matter experimental, Nuclear Physics, Vol.1, (John Wiley and Sons, New York) p.166-252, (1953).
- BIE.68** J.P. Biersack, Z. Phys., 211, p.495, (1968).
- BIR.58** R.D. Birkhoff, The passage of fast electrons through matter, in Flugge. S (ed.) Encyclopedia of physics 1958, vol 34 (Springer Verlag ; Berlin, Gottingen, Heidelberg) p 53, (1958).
- BOH.40** N. Bohr, Phys. Rev., 58, p. 654, (1940).
- DRE.55** S.D. Drell, K. Huang, Phys. Rev., 99, 686, (1955).
- FIR.57** O.B. Firsov, Zh. Eksp. Teor. Fiz., 32, p. 1464 (1957).
- FIR.59** O.B. Firsov, Sov. Phys. JETP, 9, p.1076, (1959).
- HEN.89** D. Hennecart, X. Husson, D. Lecler, I. Lestenen-Vaisse, J.P. Grandin, Rad. Effects and Defects in Solids, vol 10, p.141, (1989).
- LES.89** I. Lestenen-Vaisse, D. Hennecart, R. Gayet, J. Phys., 49, 1529, (1989).
- LHO.99** A. L'Hoir, Processus de création de défauts sous irradiation, Ecole « Comprendre et utiliser les irradiations », la Londe les Maures, (1999).
- LIN.61** J. Lindhard, M. Scharff, Phys. Rev., 124, p.128, (1961).
- LIN.63** J. Lindhard, M. Scharff, H.E. Schiott, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk, 33, n°14, (1963).
- SOM.60** A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Vol. 2, 2nd ed., (Vieweg Son, Braunschweig), pp. 495-567, (1960).
- STO.87** N. Stolterfoht, D. Scheinder, J. Tanis, H. Altevogt, A. Salin, J.P. Grandin, J.N. Scheuer, S. Andriamonje, D. Bertoult, J.F. Chemin, Europhysics Lett., 4, 899, (1987).
- TOU.93** M. Toulemonde and F. Studer, Latent Track in the Electronic Stopping Power Regime, in : Materials under Irradiation, A. Dunlop, F. Rullier-Albenque, C. Jaouen, C. Templier, J. Davenas (Eds.), Solid State Phenomena, vol. 30 & 31, p.477-488, (1993).

WAL.86 M.R.P Waligorski, R.N. Hamm and R. Katz, Nucl. Track. Rad. Meas., 11, 309 (1986).

ZIE.85 J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, Transport of ions in matter – The stopping and range of ions in solids, pergamon press, New York, 1985.

CHAPITRE II

*Modification de la matière
organique
sous rayonnement : rappels*

Introduction	25
A. Polyéthylène	27
Introduction	27
A.I Faible (dE/dx)_e	28
<i>A.I.1 Température ambiante</i>	28
A.I.1.1 Réticulation.....	28
A.I.1.2 Trans-vinylène.....	29
A.I.1.3 Trans-trans-diène.....	30
A.I.1.4 Effet de la cristallinité.....	31
A.I.1.5 Emission moléculaire.....	31
<i>A.I.2 Basse température</i>	32
A.I.2.2 Trans-vinylène.....	33
A.I.2.3 Trans-trans-diène.....	33
A.I.2.4 Espèces instables.....	35
A.II Fort (dE/dx)_e	36
<i>A.II.1 Destruction globale</i>	36
<i>A.II.2 Création d'insaturations</i>	37
<i>A.II.3 Défauts spécifiques</i>	38
A.II.3.1 Vinyl.....	38
A.II.3.2 Alcynes et Allènes.....	39
<i>A.II.4 Effet de dose locale et du débit de dose locale</i>	40
B. Molécules en matrice	41
Introduction	41
B.I Les gaz rares solides	41
<i>B.I.1 Structure Cristalline</i>	41
<i>B.I.2 Rigidité</i>	43
<i>B.I.3 Propriétés thermiques</i>	44
<i>B.I.4 Propriétés électroniques</i>	45

B.II Radiolyse des gaz rares	47
<i>B.II.1 Excitons</i>	47
B.II.1.1 Description.....	47
B.II.1.2 Barrières de potentiel.....	49
B.II.1.3 Désexcitation radiative.....	51
<i>B.II.2 Le phénomène de pulvérisation</i>	52
B.II.2.1 Atomes excités.....	53
B.II.2.2 Atomes neutres.....	53
B.II.2.3 Désorption d'excimères.....	53
B.III Molécules isolées en matrice	56
<i>B.III.1 Techniques pour isoler des molécules en matrice</i>	56
<i>B.III.2 Interactions molécules-matrice</i>	57
B.III.2.1 Dérives en fréquence.....	57
B.III.2.2 Sites de piégeage.....	58
<i>B.III.3 Formation d'agrégats</i>	58
B.IV Radiolyse de molécules organiques isolées	61
<i>B.IV.1 Dissociation moléculaire</i>	61
B.IV.1.1 Effet de cage.....	61
B.IV.1.2 Transfert d'énergie.....	62
<i>B.IV.2 Mobilité</i>	63
<i>B.IV.3 Exemple de la radiolyse de l'heptane</i>	63
B.IV.3.1 Dans une matrice d'Ar.....	63
<i>B.IV.3.1.a Dégradation de l'heptane</i>	63
<i>B.IV.2.1.b Produits de la radiolyse</i>	64
B.IV.3.2 Dans une matrice de Xe.....	65
Bibliographie du chapitre II	66

Introduction

D'une façon générale, l'irradiation d'un polymère engendre des événements primaires d'ionisation et/ou d'excitation des atomes. Des liaisons covalentes du polymère sont ensuite rompues, créant ainsi des paires de radicaux du type : R°/R° et R°/H° (R° représente un macro-radical) [TAB.91].

Etant donné que l'énergie mise en jeu lors de l'irradiation est supérieure aux énergies de liaison dans le polymère, toute liaison peut être brisée. Cependant, vue leur faible mobilité, les macro-radicaux R°/R° ont une forte probabilité de se recombinaison dans la cage, laissant les ruptures des liaisons R-H globalement majoritaires. Le radical H° , très mobile, est à la base de nombreuses réactions. Il peut, soit arracher un atome d'hydrogène voisin pour former une molécule de dihydrogène (H_2) et un macro-radical R° , soit arracher un atome d'hydrogène en α d'un macro-radical R° pour former une molécule H_2 et une liaison insaturée. Une des principales réactions du macro-radical R° , outre sa recombinaison avec le radical H° , est sa recombinaison avec un autre macro-radical R° de la chaîne voisine: c'est la réticulation. Les macro-radicaux peuvent également subir une réaction de dismutation pour donner naissance à une insaturation en fin de chaîne.

Dans le cas de l'irradiation avec les ions lourds, contrairement aux rayonnements classiques, l'énergie déposée par un seul ion est importante et localisée le long du parcours du projectile (cf Chapitre I). Cette augmentation de la densité d'ionisation accroît la probabilité d'ioniser deux molécules proches l'une de l'autre et rend possible la recombinaison directe des macro-radicaux formés. Néanmoins, à température ambiante, la diffusion des espèces réactives et la propagation du site radicalaire le long de la chaîne autorisent des recombinaisons dans un volume généralement plus grand que celui de la trace.

Les transformations chimiques induites par les rayonnements sont clairement observées par diverses techniques d'analyses : la spectroscopie infrarouge, Raman, UV. Les macro-radicaux dans les polymères sont quasiment toujours révélés par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) à basse température [KLO.84]. Cette méthode permet de déterminer leur concentration, leur nature et leur cinétique de décroissance. D'une manière générale, en ce qui concerne les radicaux, on peut se référer au livre de J. Fossey [FOS.93].

Lors des irradiations à basse température, la diffusion de radicaux et la propagation du site radicalaire le long de la chaîne sont figées. Une analyse des échantillons irradiés, à basse température, permet de recueillir des informations sur les espèces instables. De plus, en effectuant des recuits jusqu'à la température ambiante, on peut étudier le rôle de la migration des radicaux sur la formation des composés stables. Ce protocole dissocie les effets de l'irradiation directe de ceux de l'attaque radicalaire et de la recombinaison des radicaux. L'irradiation à basse température n'affecte probablement pas le processus primaire d'ionisation et d'excitation, suivi de la rupture des liaisons covalentes, mais elle influence notablement le devenir de nombreux radicaux et par ce biais celui des composés chimiques finaux. Cette technique apporte de nouvelles informations sur le processus d'endommagement.

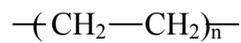
Dans les polymères, l'interaction entre les molécules est également un paramètre très important qui influe sur les transformations chimiques finales. Comme nous l'avons vu précédemment, des macro-radicaux peuvent interagir avec les chaînes voisines, c'est le procédé de réticulation. On rencontre également les radicaux H° , très mobiles, qui peuvent interagir avec des molécules dont ils ne sont pas issus. La question qui n'est pas encore résolue est de savoir quelle est la part du mécanisme intra-moléculaire et inter-moléculaire lors de la migration des radicaux. Isoler des molécules dans des matrices de gaz rare inerte est une approche expérimentale possible pour aborder ce problème.

Dans ce chapitre, nous présenterons, dans une première partie, une synthèse des résultats obtenus sur le polymère le plus connu du point de vue de l'irradiation: le polyéthylène. Nous ne traiterons que le cas des irradiations en anoxie, i.e. en l'absence d'oxygène. Les irradiations des polymères sous oxygène (ou air) diffèrent sensiblement des irradiations en anoxie à cause de réactions en chaîne d'oxydation du polymère [CLO.91], [GIL.91]. D'une manière générale, l'irradiation en présence d'oxygène réduit considérablement la radiorésistance du polymère. Dans la seconde partie, nous nous pencherons sur l'étude des molécules isolées dans une matrice de gaz rare. Nous donnerons, dans un premier temps, les caractéristiques physiques des gaz rares solides puis nous décrirons les phénomènes intervenant lors de leur radiolyse. Nous décrirons ensuite les phénomènes intervenant lorsque l'on isole une molécule dans une matrice solide de gaz rare puis lorsqu'on l'irradie.

A. Polyéthylène

Introduction

La formule chimique du polyéthylène est la suivante :



Dans le polyéthylène, la description la plus complète des modifications induites par les particules ionisantes est, de loin, réalisée par spectroscopie infrarouge. Le spectre infrarouge du polyéthylène vierge est très simple et la plupart des défauts créés induisent des nouvelles bandes dans des régions inoccupées du spectre. L'attribution des différentes bandes est presque sûre et la connaissance des coefficients d'absorption molaires autorise une analyse quantitative.

Néanmoins, l'attribution des bandes d'absorption infrarouge des espèces instables n'est pas toujours aisée. Pour suivre la création de radicaux et analyser leur comportement lors des recuits, l'outil le plus communément utilisé est la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). Du fait de l'instabilité des radicaux, cette technique est principalement utilisée à basse température.

Les analyses par absorption des ultra-violets permettent aussi de caractériser le polyéthylène irradié. Ce type d'analyse permet, non seulement de révéler les composés stables contenant une ou plusieurs doubles liaisons (les polyènes), mais aussi de suivre le radical alkyle et les radicaux polyényles [FAL.64], [BOD.66].

Les processus d'endommagement induits par les ions lourds peuvent être très différents de ceux induits par les particules classiques peu ionisantes [VEN.87]. Ceci est dû à la différence de pouvoir d'arrêt des particules dans la matière. Dans le PE, en plus des défauts induits par les particules peu ionisantes, on observe des défauts spécifiques aux ions lourds.

A.I Faibles (dE/dx)_e

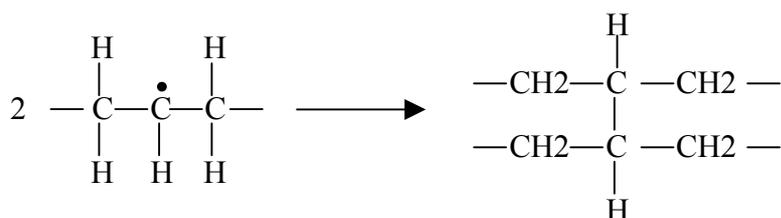
Les effets des particules peu ionisantes (électrons, rayonnement gamma) sur les substances organiques ont été largement étudiés. Il existe un grand nombre de références relatives aux travaux réalisés sur les polymères [CHA.91], [REI.93]. En ce qui concerne le polyéthylène, Ungar [UNG.81] a notamment passé en revue les effets induits, sous vide, par ce type de particules classiques.

A.I.1 Température ambiante

Il est désormais bien connu que lorsque le polyéthylène est soumis aux rayonnements ionisants, il y a une prédominance de la réticulation et la formation de doubles liaisons du type trans-vinylene et trans-trans-diène [CHA.60], [CHA.62], [DOL.72].

A.I.1.1 Réticulation

Le polyéthylène est classé dans le groupe de polymères qui réticulent sous irradiation. Les rendements de réticulation (G(X)) relevés dans la littérature sont largement supérieurs aux rendements de scission de chaîne (G(S)).



Ce phénomène se produit préférentiellement dans la phase amorphe [HAN.99]. Quand la réticulation domine, la masse moléculaire augmente jusqu'à ce qu'une dose critique (« dose gel ») soit atteinte. Au delà de cette dose, une fraction insoluble est formée.

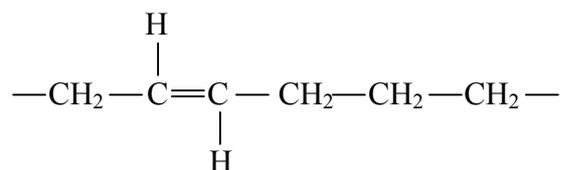
En général, la quantification du taux de réticulation passe par la mesure de la dose requise pour l'apparition d'insoluble (« point de gel »). Cependant, cette méthode suppose une

réticulation homogène dans tout le matériau. Ceci est relativement vrai lors des irradiations aux électrons mais dans le cas des ions la réticulation est éminemment hétérogène.

La réticulation modifie les propriétés mécaniques du polymère, diminue sa solubilité et augmente la masse moléculaire moyenne. Elle peut donc être détectée par des mesures directes de solubilité ou par spectrométrie de masse : mais elle est difficilement détectable par spectroscopie infrarouge.

A.I.1.2 Trans-vinylène

Le groupement trans-vinylène représente la formation d'une double liaison dans la chaîne.



La chimie sous rayonnement de la double liaison du trans-vinylène dans le polyéthylène a été étudiée par de nombreux chercheurs. L'analyse de ce groupement est réalisée à partir de la bande infrarouge caractéristique, située à 966 cm^{-1} . Il s'agit de la bande de vibration de déformation angulaire (« wagging ») de la liaison C-H.

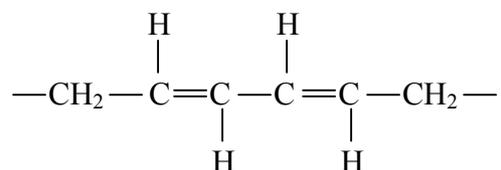
La cinétique d'évolution de ce groupement, avec la dose, a été étudiée en détail par Dole et al. [DOL.58]. Ils ont établi une croissance d'ordre zéro suivie d'une décroissance d'ordre un. Tout au long de l'irradiation, deux phénomènes rentrent en compétition : la création et la destruction du groupement. L'interprétation du phénomène de destruction à forte dose a été proposée par Partridge [PAR.70]. Il émet, tout d'abord, l'hypothèse de la ré-addition d'hydrogène atomique sur la double liaison suivant la réaction suivante :



Cependant, ses calculs de rendement de destruction et de création de H° montrent que ce mécanisme n'est pas suffisant. Selon lui, la destruction serait due à un phénomène d'excitation ou d'ionisation de la double liaison lors de l'irradiation.

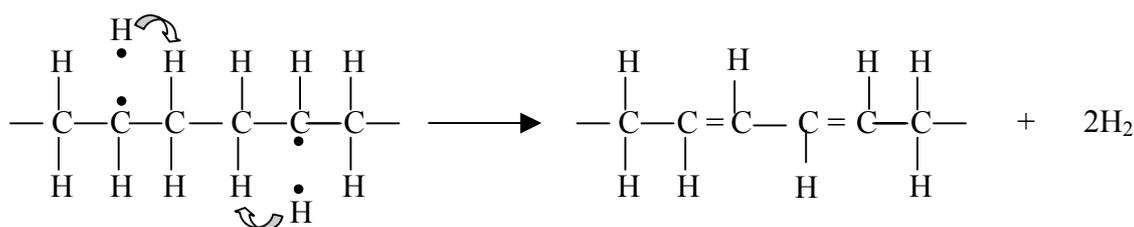
A.I.1.3 Trans-trans-diène

Le groupement trans-trans-diène est issu de la conjugaison de deux doubles liaisons dans la chaîne.



Le suivi de ce groupement est réalisé à partir de la bande infrarouge, située à 986 cm^{-1} , attribuée à la vibration de déformation angulaire des liaisons C-H proches des doubles liaisons. Pour suivre l'évolution de la trans-trans-diène, Fallgatter et Dole [FAL.64] et Slovokhotova et al. [SLO.58] ont mesuré la concentration de ce même groupement en utilisant la bande située vers 988 cm^{-1} .

Fallgatter et Dole [FAL.64] ainsi que Bodily et Dole [BOD.66] ont affirmé qu'il n'y avait aucune preuve de la nécessité de former une double liaison vinylique pour pourvoir créer deux doubles liaisons conjuguées. Fallgatter et Dole [FAL.64] ont suggéré un mécanisme de formation de la diène. Selon eux, les deux atomes d'hydrogène, issus de l'événement primaire d'ionisation et d'excitation, se recombineraient avec un atome d'hydrogène, issu d'un carbone proche des sites de rupture :



Selon eux, il est nécessaire de passer par une molécule instable à l'ambiante pour former le groupement diène. Nous parlerons de cette molécule dans la partie basse température (§ A.I.2.2). Ceci dit, ils ont pu calculer le rendement radiochimique initial du groupement diène (se référer à l'équation (7) de Fallgatter et Dole [FAL.64]) :

$$G_0(\text{diène})=G_0(\text{trans})/6 \quad (4)$$

La destruction des groupements trans-vinylène et trans-trans-diène est due à la contribution de deux composantes : l'irradiation et l'attaque radicalaire. Selon Patel et al [PAT.75], pour chaque dose, le rapport de la concentration de la trans-vinylène sur celle de la trans-trans-diène est constant.

A.I.1.4 Effet de la cristallinité

L'état cristallin du polyéthylène joue un rôle très important dans son comportement sous rayonnement. Pour une dose donnée, il a été montré que les concentrations du trans-vinylène [DOL.58] et du trans-trans-diène [FAL.64], [BOD.66] sont plus importantes dans le polyéthylène linéaire haute densité que dans le polyéthylène ramifié. La concentration de doubles liaisons est, donc, plus faible dans les régions amorphes du polyéthylène. Les études de Patel et al [PAT.75], sur les effets de la cristallinité, ont confirmé ce point. Selon eux, la conformation trans est à l'origine de ce phénomène : elle est beaucoup plus facile à obtenir dans un réseau cristallin. Patel et al ont, également, constaté que la destruction du groupement trans-vinylène ne se fait pas au profit de la réticulation du polymère.

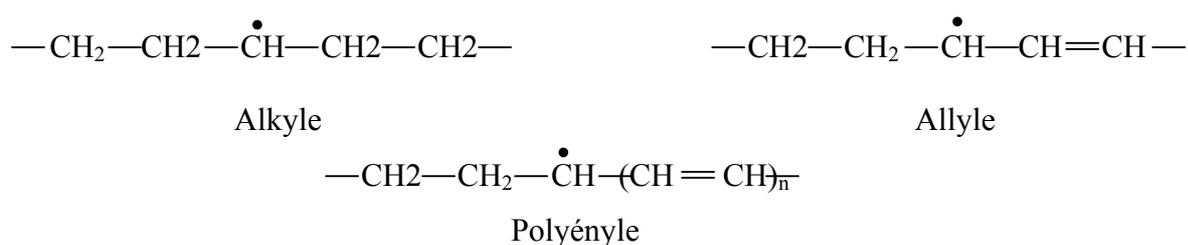
A.I.1.5 Emission moléculaire

Lors de la formation des défauts, on assiste aussi à l'émission de petites molécules. L'analyse des gaz émis donne des précisions sur le mécanisme de formation des groupements créés sous irradiation. Selon Chapiro [CHA.88], le gaz principalement émis par le polyéthylène, irradié aux électrons, est le H₂. Son rendement est égal à ~ 3.3 [GUI.85]. L'émission de H₂ est directement associée à la formation de réticulations et d'insaturations.

A.I.2 Basses Températures

On doit prêter une attention particulière aux articles qui rapportent des résultats concernant des irradiations à basse température. Parfois, ces articles font référence à des échantillons irradiés à basse température mais analysés après avoir effectué un recuit. A priori, recuire l'échantillon autorise la migration des radicaux. On n'accède, donc, plus aux seuls effets de l'irradiation et le calcul du rendement de tel ou tel groupement est faussé par des recombinaisons ou des attaques radicalaires.

La plupart des expériences à basse température ont été réalisées pour des études par résonance paramagnétique électronique (RPE). Parmi les radicaux produits en irradiant le polyéthylène, l'alkyle, l'allyle et les polyényles ont été détectés de cette façon [LAW.60], [CHA.61] :



Très peu d'études du polyéthylène irradié à basse température ont été réalisées par spectroscopie infrarouge [DOLE.58], [WAT.71]. En 1971, Waterman et Dole [WAT.71] furent les premiers à conjuguer les analyses aux ultraviolets et aux infrarouges, pour étudier le polyéthylène irradié aux électrons, à la température de l'hélium liquide.

Waterman et Dole ont utilisé la spectroscopie UV pour suivre l'évolution des radicaux allyle et alkyle. Pour l'étude de ces espèces instables, ils ont irradié le PE à la température de 4 K jusqu'à 50 kGy. Un premier enregistrement des spectres a été réalisé après l'irradiation du PE puis un second après un recuit jusqu'à 77 K. Les deux enregistrements ont été effectués à la température de 4 K. Les résultats de cette étude ont été reportés dans la partie A.I.2.3.

La spectroscopie IR n'a été utilisée que pour l'étude des groupements stables : trans-vinylène et diènes. Pour l'étude des groupements diènes, le PE a été irradié à la température de 4 K jusqu'à 400 kGy. Les spectres ont été enregistrés selon le même protocole que celui suivi dans le cas des radicaux ci-dessus. Les résultats concernant ce groupement ont été reportés dans la partie A.I.2.2. Pour l'étude du groupement trans-vinylène, le PE a été irradié à 77 K jusqu'à la dose de 2.25 MGy. Les enregistrements, quant à eux, ont été effectués à la température ambiante, après le recuit. Les résultats relatifs à ce groupement ont été reportés dans la partie A.I.2.1.

A.I.2.1 Trans-vinylène

Waterman et Dole [WAT.71] ont analysé le groupement trans-vinylène après avoir recuit le film jusqu'à la température ambiante. Selon eux, le recuit n'engendre aucun changement significatif de la bande infrarouge située à 966 cm^{-1} , observation confirmée par Slovokhotova et al [SLO.63].

Dans la gamme de doses explorées (0 à 2.25 MGy), Waterman et Dole [WAT.71] ont constaté que l'absorbance du trans-vinylène croît linéairement avec la dose. De plus, le rendement initial de création de l'insaturation est considérablement plus faible lorsque l'on irradie à 77 K plutôt qu'à la température ambiante. Le calcul du rendement donne une valeur de 1,03 alors que celle trouvée à 308 K par Kang, Saito, et Dole [KAN.67] est de 2.4.

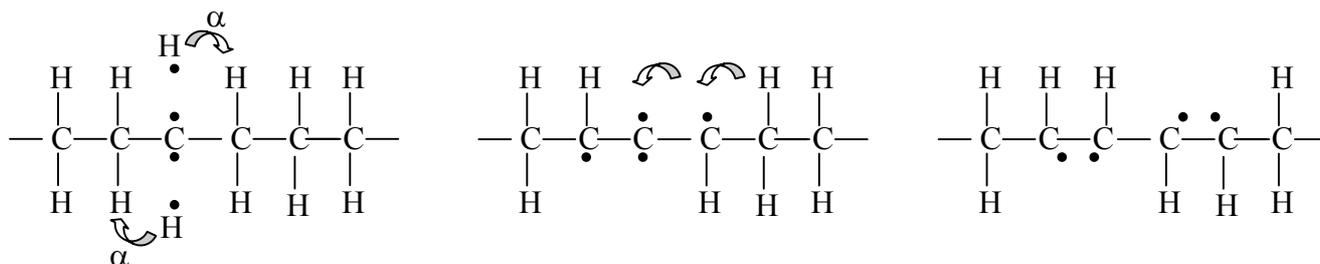
Du fait de l'évolution linéaire avec la dose, Waterman et Dole [WAT.71] ont conclu à une absence de destruction du groupement trans-vinylène lors des irradiations à 77 K avec des électrons. De plus, compte-tenu du rendement de création, supérieur à l'ambiante, Partridge [PAR.70a] a ajouté que la destruction du trans-vinylène n'était pas due à un effet de la température.

A.I.2.2 Trans-trans-diène

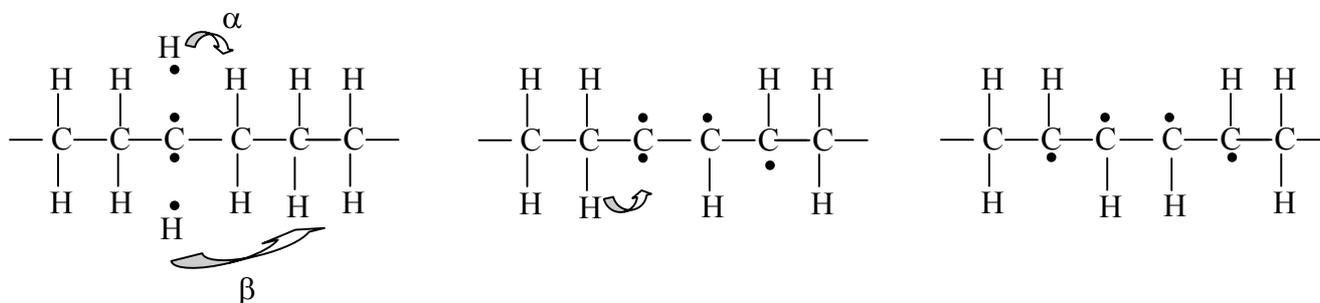
Waterman et Dole [WAT.71] ont révélé l'absence du groupement diène lorsqu'ils ont irradié à 4 K. Ce groupement n'est formé que lors du recuit de 77 K à la température ambiante.

Partridge [PAR.70b] explique la formation du groupement diène de deux façons :

- 1) Chacun des deux atomes d'hydrogène, issus de la rupture de deux liaisons C-H, réagirait avec un des deux carbones adjacents en α par rapport au radical initialement formé. Le processus s'achèverait par la migration d'un atome d'hydrogène, de deux positions le long de la chaîne:



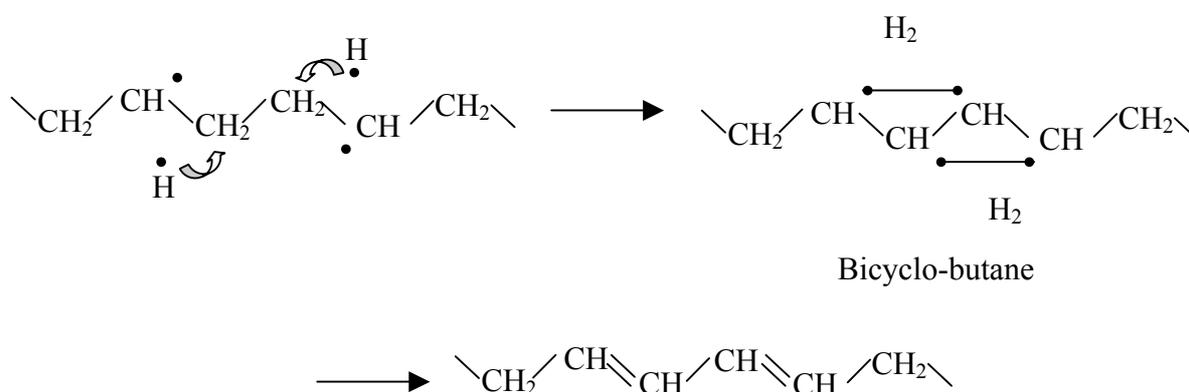
- 2) Un des deux atomes d'hydrogène réagirait avec un carbone en α par rapport au radical initialement formé, l'autre réagirait avec un carbone en β . Le processus s'achèverait par la migration d'un atome d'hydrogène, d'une position le long de la chaîne :



Cependant, d'après les calculs de Dole, Böhm et Waterman [DOL.69], à moins que le groupement $-\text{CH}_2-$ n'existe dans un état excité, la migration de l'atome d'hydrogène le long de la chaîne est improbable même à température ambiante.

Pour Fallgater et Dole [FAL.64], l'absence du groupement trans-trans-diène à basse température serait due à l'émission de deux molécules d'hydrogène et la formation simultanée du bicyclo-[1.1.0]butane. Ce groupement est instable à l'ambiante mais pour des températures inférieures à 77 K, le bicyclo-butane pourrait être suffisamment stable pour ne pas former le groupement diène. Bien que cela expliquerait pourquoi Waterman et Dole [WAT.71] n'ont

pas observé la formation du groupement diène entre 4 K et 77 K, aucune preuve de l'existence du bicyclo-butane, à basse température, ne fût établie.



A.I.2.3 Espèces instables

L'analyse UV de Waterman et Dole [WAT.71] a permis de montrer, que le radical alkyle est formé lors d'une irradiation à 4 K et que sa concentration ne varie pas lorsque l'on chauffe jusqu'à 77 K. En revanche, le radical allyle n'est pas formé à 4 K mais ils ont constaté une faible formation pendant le recuit jusqu'à 77 K. Environ 4 % de la totalité d'allyle observé à la température ambiante est formé pendant ce recuit.

A température ambiante, tous les radicaux alkyles disparaissent. Selon Waterman et Dole [WAT.70], l'allyle est probablement formé par la rencontre d'un alkyle avec la double liaison d'un groupement vinyène.

Koritskii et al [KOR.59] puis Dole et Böhm [DOL.68] ont attribué la bande d'absorption infrarouge située à 943 cm^{-1} au radical allyle. Cette attribution a été effectuée à partir des comparaisons RPE-IR pour Koritskii et UV(258 nm)-IR pour Dole.

A.II Forts (dE/dx)_e

Les ions lourds interagissent principalement avec les atomes par des processus de collisions inélastiques qui mènent à l'ionisation des atomes et à l'excitation des électrons. Une des conséquences des forts pouvoirs d'arrêt est l'hétérogénéité de la distribution spatiale en énergie; l'énergie est déposée dans un petit volume, à symétrie de révolution, le long du parcours de l'ion (cf. Chapitre I § I.2)

De même que dans le cas des faibles (dE/dx)_e, nous ne considérerons que les irradiations en l'absence d'oxygène. Les modifications spécifiques aux ions lourds ont été étudiées au laboratoire notamment dans le cas du polyéthylène PE et du polystyrène PS [GAT.97], [BAL.94], [BAL.95], [BOU.97], [STE.97]. Notons que les études du PE irradié aux ions ont principalement été réalisées par spectroscopie infrarouge.

Cette partie ne fait référence qu'aux travaux réalisés à température ambiante. A notre connaissance, aucun article concernant le polyéthylène irradié à basse température avec des ions lourds n'a été publié.

L'irradiation aux ions lourds induit :

- La destruction globale du polymère : la destruction des groupements méthylène et l'amorphisation des régions cristallines.
- La création des insaturations dans la chaîne : le trans-vinylène et le trans-trans-diène.
- Les défauts spécifiques (les scissions de chaîne avec des insaturations en fin de chaîne) : les vinyles, les alcynes et les allènes.

A.II.1 Destruction globale

La destruction des groupements méthylène engendre la décroissance de l'intensité des bandes de vibrations IR présentes dans le polyéthylène vierge. La destruction des groupements méthylène lors des irradiations aux électrons ou aux ions, est très similaire. La densité du dépôt d'énergie a donc peu d'influence sur la destruction de ce groupement.

En revanche, les cinétiques d'amorphisation sont légèrement différentes à faible et à fort $(dE/dx)_e$. A faible $(dE/dx)_e$, l'amorphisation commence après une dose d'incubation alors qu'elle se produit directement dans la trace de l'ion à fort $(dE/dx)_e$ [GAT.97], [CHA.95].

A.II.2.Création d'insaturations

Comme dans le cas des électrons, l'étude de la formation de la trans-vinylène a été effectuée à partir de la raie de vibration de « wagging » de la liaison C-H située à 966 cm^{-1} [DOL.58]. Pour l'étude du groupement trans-trans-diène, la bande spécifique utilisée est située à 986 cm^{-1} [PAT.75].

Les cinétiques de formation de la trans-vinylène et de la trans-trans-diène aux ions lourds sont identiques. Elles sont régies par une croissance d'ordre 1 et une décroissance d'ordre 0. Il a été constaté que les rendements initiaux de formation de ces deux groupements restent quasiment inchangés quel que soit le $(dE/dx)_e$. Toutefois, leur concentration à saturation est plus importante dans le cas des ions que dans celui des électrons [BAL.95]. Comme le phénomène de saturation provient de l'équilibre entre la création et la destruction des défauts, l'augmentation du pouvoir d'arrêt ne change pas le taux de création de la trans-vinylène et de la trans-trans-diène mais diminue leur taux de destruction.

Si l'on croit en l'interprétation du phénomène de destruction énoncé par Partridge [PAR.70] dans la partie A.I.1.2, le comportement observé pour les forts pouvoirs d'arrêt est compréhensible. Du fait de l'hétérogénéité du dépôt d'énergie dans le cas des ions lourds, la probabilité de ré-exciter une double liaison existante est plus faible que celle obtenue dans le cas des électrons. Le devenir du groupement activé par ce processus n'est pas expliqué de façon définitive. Il peut conduire à la réticulation, à la cyclisation inter-moléculaire ou à la formation de radicaux.

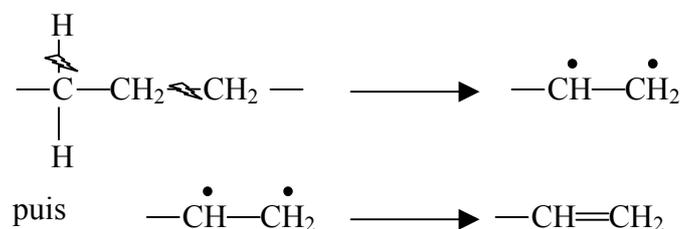
A.II.3 Défauts spécifiques

A.II.3.1 Vinyle

Le groupement vinyle donne naissance, en spectroscopie infrarouge, à trois bandes de vibration majeures. Son analyse infrarouge est, généralement réalisée à partir des deux bandes isolées et intenses, situées à 910 cm^{-1} et 1641 cm^{-1} . Pour des irradiations peu ionisantes (électrons, γ), si le PE contient de part sa synthèse une concentration de vinyles importante, l'irradiation conduit à une destruction du groupement. Si le PE vierge est exempt de vinyles, une très légère formation est observée. Il y a donc un rendement de formation très faible et un rendement de destruction fort. L'effet de création est si marginal que nous avons classé ce groupement dans la catégorie des défauts spécifiques aux ions lourds.

L'effet du pouvoir d'arrêt sur la formation du vinyle est indiscutable. Son rendement de création augmente considérablement avec le pouvoir d'arrêt. Il augmente d'un facteur ~ 20 lorsqu'on passe d'une irradiation aux électrons à une irradiation aux ions [BAL.95], [GAT.97]. Pour un pouvoir d'arrêt donné, l'évolution du vinyle est quasi linéaire pour des doses comprises entre 0 et 10 MGy [GAT.97]. Le phénomène de saturation lié à l'équilibre entre la création et la destruction intervient pour des doses très importantes. Le vinyle est donc obligatoirement créé très près du passage de l'ion.

La création du groupement vinyle est certainement la conséquence d'une double ionisation d'un seul monomère, conduisant à la rupture simultanée d'une liaison C-C et d'une C-H puis à la formation d'une double liaison, suivant la réaction suivante :

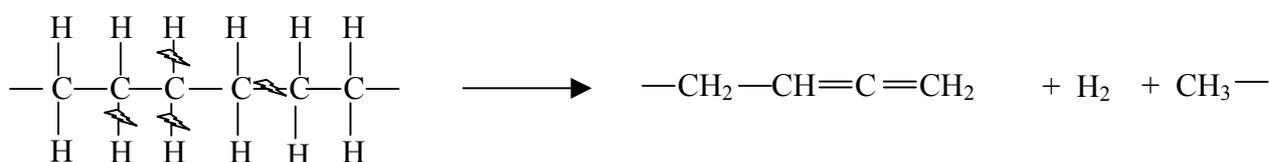
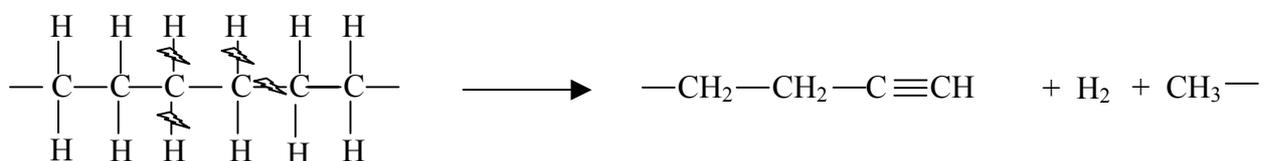


A.II.3.2 Alcynes et Allènes

Deux types d'alcynes peuvent être formés sous irradiation aux ions lourds : les alcynes mono-substitués ($-C\equiv C-H$) et les alcynes di-substitués ($-C\equiv C-$). Ces derniers ne peuvent donner une signature infrarouge que par la vibration de stretching de leur triple liaison $-C\equiv C-$. La faible intensité de la bande liée à cette dernière vibration, situé entre 2190 et 2260 cm^{-1} rend difficile la détection des alcynes di-substitués. Seuls les alcynes mono-substitués peuvent être analysés sans ambiguïté grâce à la bande de vibration d'élongation, relativement intense, de la liaison C-H située à 3312 cm^{-1} .

Bouquerel [BOU.94] a estimé un seuil de pouvoir d'arrêt, compris entre 3.80 et 5.32 $\text{MeV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$, en dessous duquel les alcynes ne peuvent être formés. Lorsque les alcynes sont formés, la concentration de ce groupement croît linéairement avec la dose et cela jusqu'à des doses relativement élevées. Le rayon de formation d'un tel groupement est donc inférieur à celui du trans-vinylène ainsi qu'à celui du vinyle. Par conséquent, les alcynes sont formés à proximité du passage de l'ion.

Le comportement du groupement allène $-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$, révélé par les deux raies à 1950 et 845 cm^{-1} , semble très analogue à celui des alcynes. Ces deux groupements alcyne et allène requièrent une réorganisation importante des liaisons moléculaires. D'un point de vue mécanistique, les réactions qui mènent à la formation d'allènes sont très proches de celles qui conduisent aux alcynes ; elles nécessitent la rupture d'au moins quatre liaisons [BOU.94]:



A.II.4 Effet de dose locale et du débit de dose local

Pour comprendre les effets spécifiques induits par les ions, une façon de procéder est de comparer l'irradiation aux ions à celle aux électrons pour une dose locale équivalente. Autrement dit, en comparant les effets obtenus pour une dose d'irradiation aux électrons qui est du même ordre de grandeur que celle prédite en cœur de trace dans le cas des ions (cf. Chapitre I, figure I.2).

Balanzat et al [BAL.94] ont comparé une irradiation de 10 MGy, aux ions Ar, avec celle de 105 MGy aux électrons. Avec des ions Ar, la dose à cœur de trace ne dépasse pas 100 MGy. Bien que la dose aux électrons soit supérieure à celle obtenue à cœur de trace dans le cas des ions Ar, l'irradiation aux électrons n'engendre pas la création d'alcyne. Cela signifie que ce n'est pas uniquement la dose à cœur de trace qui est responsable de la formation de ce groupement. En fait, dans le cas des ions, le processus d'endommagement est relativement rapide et ne peut être considéré comme une série de processus différents, espacés dans le temps. Les défauts spécifiques aux ions lourds requièrent, donc, un dépôt de dose locale important et instantané. Le fait que, dans la trace, la dose soit déposée dans un temps très court est une donnée cruciale du mécanisme. Les auteurs sont arrivés à la même conclusion pour la formation du vinyle.

B. Molécules en matrice

Introduction

Depuis la première description de la technique permettant d'isoler des molécules en matrice, dans les années 50, une grande variété d'applications a été publiée [AND.89]. La méthode des molécules en matrice a, notamment, été développée comme un moyen d'étude de la spectroscopie d'espèces moléculaires réactives telles que les radicaux libres. Ces espèces ont une durée de vie extrêmement courte en phase gazeuse.

Dans sa forme la plus communément employée, l'isolement en matrice implique la préparation d'un échantillon solide dans lequel les espèces moléculaires sont isolées et immobilisées dans le réseau de la matrice. Il existe trois méthodes pour élaborer une matrice. La technique la plus employée est la technique de vaporisation lente dans laquelle l'échantillon est lentement déposé sur un substrat à basse température. Une autre technique consiste à réaliser la matrice d'une façon plus rapide, en déposant l'échantillon par une série d'impulsions. La troisième méthode utilisée est le gel progressif d'une solution gazeuse grâce à un système de régulation, très précis, de la température.

La matrice prévient de façon significative la diffusion et donc les réactions entre espèces piégées. De plus, le caractère inerte de la matrice empêchera toutes réactions chimiques avec les espèces piégées. Très peu de matériaux sont suffisamment chimiquement inertes pour être utilisés comme matrice. Les meilleurs candidats pour cet usage sont de loin les gaz rares ou la molécule d'azote (N_2) dont nous ne parlerons pas ici.

B.I Les gaz rares solides

B.I.1 Structure cristalline

Les structures cristallines des gaz rares solides pour différentes températures ont été minutieusement étudiées et passées en revue par Pollack [POL.64]. En dehors de l'hélium, tous les gaz rares cristallisent dans une structure cubique faces centrées (CFC). En présence

d'impuretés telles que la molécule d'azote, la molécule d'oxygène et le monoxyde de carbone, il a été montré que l'argon peut cristalliser dans une structure hexagonale [BAR.65].

Dans un cristal parfait de structure CFC, trois sites peuvent accueillir des espèces. Dans l'ordre décroissant de leur taille : le site substitutionnel, le site octaédrique et le site tétraédrique.

- Le site substitutionnel est formé lorsque qu'un atome de la matrice est déplacé et remplacé par une espèce différente. En supposant le paramètre de maille du cristal égal à a_0 , le site substitutionnel peut accueillir, sans contrainte notable, un atome ou une molécule ayant un diamètre égal à $a_0 / 2^{1/2}$.
- Le site octaédrique est un site interstitiel entouré par 6 atomes de la matrice formant ainsi un octaédron. Celui est situé au centre de la structure CFC comme indiqué sur la figure B.I.1.a [MOS.76]. La sphère la plus grosse pouvant être accueillie dans ce site, sans distorsion notable du réseau, doit être d'un diamètre maximal de $0.293 a_0$.
- Le site tétraédrique, comme son nom l'indique, est un site interstitiel entouré de 4 atomes, formant ainsi un tétraédron. Ces derniers, aux nombres de 8, sont situés sur les pourtours de la structure CFC comme indiqué sur la figure B.I.1.b [MOS.76]. Pour pouvoir être accueilli dans ce site, sans distorsion du réseau, une sphère doit avoir un diamètre inférieur à $0.159 a_0$.

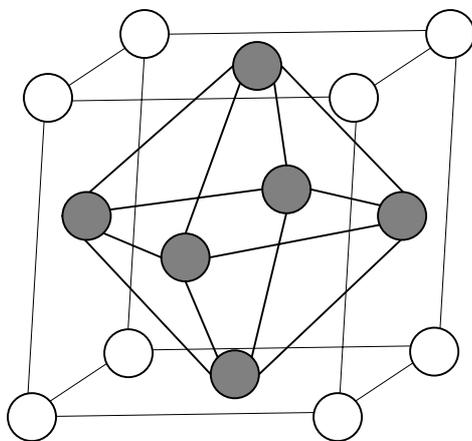


Figure B.I.1.a : site octaédrique

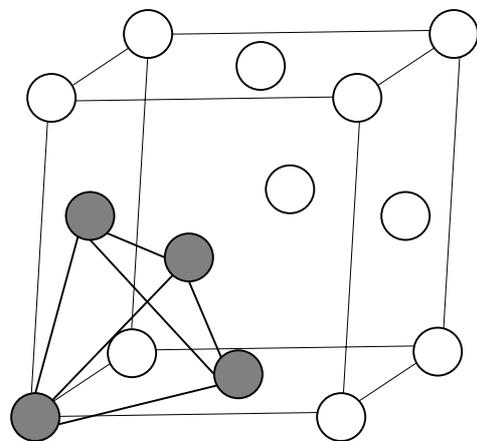


Figure B.I.1.b : site tétraédrique

Bien entendu, les molécules plus grandes que ces sites d'accueil peuvent être piégées. Dans ce cas, elles introduisent un étirement dans le cristal, forment de multiples lacunes ou forcent la matrice à adopter une structure amorphe [MOS.76].

Le tableau B.I.1 ci-dessous donne les dimensions du paramètre de maille et des trois sites d'accueil de quatre gaz rares [AND.89] :

Solide (4 K)	Paramètre de maille a_0 (Å)	Site substitutionnel (Å)	Site octaédrique (Å)	Site tétraédrique (Å)
Ne	4.47	3.16	1.31	0.71
Ar	5.31	3.75	1.56	0.85
Kr	5.65	3.99	1.65	0.90
Xe	6.13	4.34	1.80	0.97

Tableau B.I.1 : Paramètres de maille et diamètres des sites pour différents gaz rares solides à 4 K.

Les trois caractéristiques importantes des matrices sont leur rigidité à la température de dépôt voulue, leurs propriétés thermiques et leur transparence dans la région spectrale explorée. Pour ce qui est de la transparence des matrices, les gaz rares solides remplissent cette condition d'une façon plus adéquate que n'importe quel autre constituant. Ils sont tous transparents sur la gamme comprise entre l'infrarouge lointain et les UV durs.

B.I.2 Rigidité

On entend par rigidité une diminution appréciable de la diffusion des espèces piégées. Le meilleur critère de la rigidité est généralement le point triple du matériau. D'après la règle de Tamman [MOS.76] la diffusion est négligeable en dessous de la température correspondante à la moitié du point triple. Cette règle est à utiliser avec prudence dans la mesure où la diffusion d'atomes de Cu et d'espèces plus grosses comme $\text{Ag}(\text{CO})_3$ a été observée à 30 K, dans une matrice d'argon dont le point triple est situé à 83.3 K. Des observations similaires ont été reportées dans d'autres articles [MIL.68].

Le gaz rare doit posséder une pression de vapeur suffisamment faible, à température cryogénique, pour empêcher sa sublimation. Le tableau B.I.2 suivant rassemble les points triples et la température pour laquelle les gaz rares ont une pression de vapeur de $1.33 \cdot 10^{-3}$ mbar [MOS.76]:

Gaz rare	Point triple (K)	Pression de vapeur $1.33 \cdot 10^{-3}$ mbar à (K)
Ne	24.6	11
Ar	83.3	39
Kr	119.8	54
Xe	165.0	74

Tableau B.I.2 : Données thermodynamiques de quelques gaz rares

B.I.3 Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des matrices sont également importantes. Lorsqu'une matrice est condensée, sa chaleur latente de fusion doit être absorbée par le cryostat. Comme cette énergie doit traverser les différentes couches de la matrice avant d'atteindre le cryostat, la chaleur latente de fusion et la conductivité thermique du matériau sont des paramètres importants. Ils déterminent, en quelque sorte, la rapidité de solidification de la matrice. Plus cette solidification est rapide, moins les espèces isolées ont le temps de se rapprocher les unes des autres pour s'agréger ou se recombinaison.

La difficulté rencontrée dans les gaz rares est la forte dépendance de la conductivité thermique avec la température. Pour l'Ar [POL.64], par exemple, elle augmente fortement lorsque l'on passe de 2 à 8 K puis elle décroît en $1/T$.

Moskovitz et Ozin [MOS.76] ont calculé la différence de température entre la surface et le volume de la matrice, grâce à la relation suivante :

$$T - T_0 = \frac{enL_f}{A\lambda}$$

Où « e » est l'épaisseur de la matrice déposée, « A » l'aire du substrat sur lequel est déposée la matrice, « n » le nombre de moles déposées par seconde, « L_f » la chaleur latente de fusion en ($J.mol^{-1}$), « λ » la conductivité thermique en ($W.m^{-1}.K^{-1}$) et T et T_0 sont, respectivement, la température de surface et de l'intérieur de la matrice.

Par conséquent, pour réaliser une matrice, un matériau est d'autant plus intéressant que sa chaleur latente de fusion est faible et que sa conductivité thermique est importante. La chaleur latente de fusion et la conductivité thermique de divers gaz rares sont rassemblés dans le tableau B.I.3 ci-dessous[MOS.76].

Gaz rare	L_f ($J.mol^{-1}$)	λ (20 K) ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	λ (5 K) ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
Ne	335	0.4	–
Ar	1190	1.3	2.0
Kr	1640	1.2	0.7
Xe	2295	2	–

Tableau B.I.3 : Chaleur latente de fusion (L_f) et conductivité thermique (λ) de gaz rares

B.I.4 Propriétés électroniques

Dans tous les gaz rares condensés, excepté l'hélium, la bande de valence provient des orbitales atomiques p les plus occupées. Cette bande de valence est relativement étroite. Les bandes de conduction, quant à elles, sont larges. Dans les gaz rares solides, l'énergie de la bande interdite est très importante. L'argon, le néon et l'hélium ont une bande interdite plus importante que celle du LiF. Ces solides ont le titre de matériaux ayant la plus large bande interdite.

Le tableau B.I.4 rassemble les caractéristiques électroniques de quelques gaz rares dans l'état solide. Ces caractéristiques comprennent le potentiel d'ionisation I (eV), l'énergie

de la bande interdite E_g (eV), la largeur de la bande valence E_{vb} (eV) et l'affinité électronique χ (eV).

	I (eV)	E_g (eV)	E_{vb} (eV)	χ (eV)
Ne	21.559	21.58	1.3	-1.3
Ar	15.755	14.16	1.7	-0.4
Kr	13.996	11.01	2.3	0.3
Xe	12.127	9.33	3.0	0.5

Tableau B.I.4 caractéristiques électroniques de quelques gaz rares solides.

Les propriétés de l'état solide des gaz rares sont bien connues. Elles ont été étudiées plus en détail par Coufal et al. (1984) [COU.84].

B.II Radiolyse des gaz rares solides

Dans cette partie, nous nous intéressons au comportement des gaz rares solides lorsqu'ils sont soumis aux irradiations. Il a été montré que le comportement des gaz rares solides soumis aux rayonnements ionisants était sensiblement identique à celui des halogénures d'alcalins [SON.93].

Dans ces derniers, les mécanismes excitoniques de création de défauts par excitation électronique ont été longuement étudiés et globalement bien compris. La formation d'une paire de Frenkel (F+H) est générée par la désexcitation non-radiative d'un exciton auto-piégé (STE). La désexcitation radiative conduit, à basse température ($T < 50\text{K}$), à l'émission de photons de luminescence π ou σ . Les excitations électroniques conduisent également à la pulvérisation du matériau.

B.II.1 Excitons

B.II.1.1 Description

L'irradiation ionisante, dans les matériaux, crée des paires électrons-trous (e-h). Le trou et l'électron peuvent être liés par leur interaction électrostatique mutuelle. Le couple (e-h) est alors appelé exciton libre (FE). Cependant ces excitons peuvent s'auto-piéger (i.e se localiser sur une déformation du réseau qu'ils ont eux-mêmes créée), l'interaction entre les porteurs et le réseau est à l'origine de ce phénomène. Dans les solides de gaz rares purs, il existe deux catégories d'excitons auto-piégés (STE) : STE atomique (a-STE) ou moléculaire (m-STE).

Pour la formation de l'exciton atomique auto-piégé (a-STE), le trou est piégé sur un atome de gaz rare puis l'électron vient se fixer sur ce système par interaction coulombienne. La formation de cet exciton est schématisée sur la figure B.II.1.1.a.

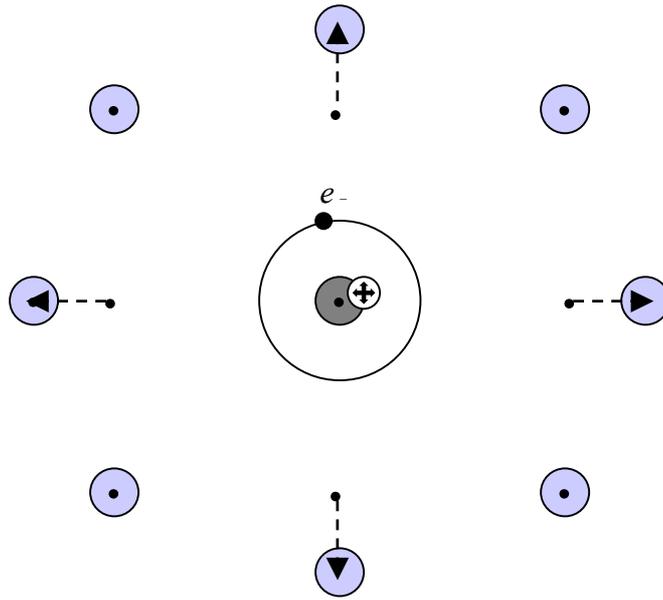


Figure B.II.1.1.a : Représentation de l'exciton atomique.

L'exciton moléculaire auto-piégé (m-STE) est du même type que l'exciton auto-piégé $V_K + e^-$ rencontré dans les halogénures d'alcalins. Dans les gaz rares, le trou est piégé entre deux atomes de gaz rares (GR h^+ GR) et l'électron excité est lié au système par interaction coulombienne. La distance entre les atomes constituant l'exciton m-STE est environ 1.5 fois plus petite que l'espace interatomique dans le cristal parfait. La création de l'exciton m-STE est représentée sur la figure B.II.1.1.b. Notons qu'il arrive parfois que cet exciton moléculaire soit auto piégé dans un état excité.

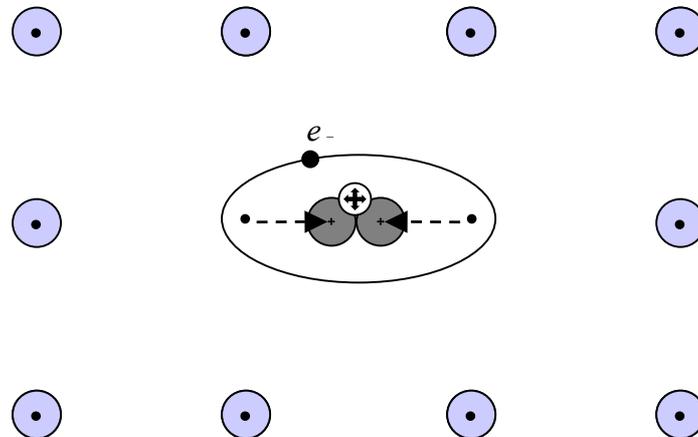


Figure B.II.1.1.b : Représentation de l'exciton moléculaire.

B.II.1.2 Barrière de potentiel

Pour qu'il puisse s'auto-piéger, l'exciton libre doit franchir une barrière de potentiel. La hauteur des barrières de potentiel dépend du couplage porteurs de charges – réseau cristallin : chaque solide de gaz rare possède sa propre barrière de potentiel. L'estimation de la hauteur de ces deux barrières a été réalisée par Fugol' et Tarasova [FUG.77]. Selon eux, les barrières de potentiel sont d'autant plus difficiles à franchir que le numéro atomique du gaz rare est grand.

La hauteur des barrières de potentiel peut être estimée à partir de la température d'extinction de la fluorescence des excitons libres FE. En exemple, la figure B.II.1.2.a [KIN.78] montre l'évolution de la luminescence des excitons (libres, auto piégés et piégés sur les défauts du réseau) en fonction de la température, dans une matrice de Xe.

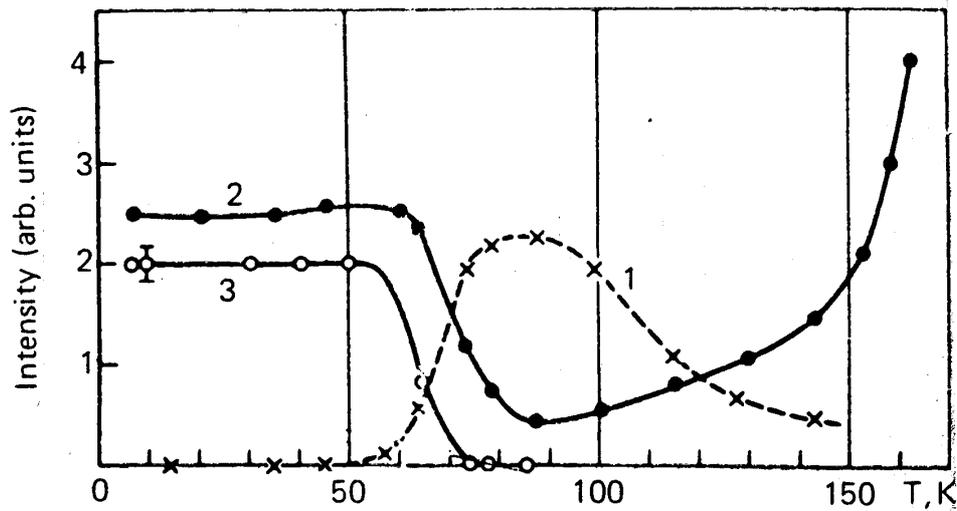


Figure B.II.1.2.a : Intensité de la fluorescence du Xe solide en fonction de la température (Kink et al. 1978) : (1) excitons m-STE, (2) excitons m-STE piégés sur les défauts du réseau, (3) excitons libres FE.

- Pour une température inférieure à 60 K, l'auto piégeage dans un réseau parfait est supposé être complètement empêché par la barrière de potentiel. Le piégeage d'excitons ne peut avoir lieu que sur les défauts du réseau, où la barrière est plus faible.

- A des températures plus importantes, l'activation thermique permet de surmonter cette barrière et autorise l'auto piégeage des excitons. La fluorescence intrinsèque des excitons m-STE et a-STE est renforcée alors que celle des excitons libre FE et des excitons de défauts est amoindrie.
- Lorsque la température est supérieure à 100 K, l'augmentation de l'émission des excitons de défauts est due à un processus différent : la création thermique de défauts.

Ce même type d'expérience peut être réalisé avec le Ne, l'Ar et le Kr. Le tableau B.II.1.2.b [FUG.78], [ZIM.87] regroupe les hauteurs de la barrière de potentielle pour passer, respectivement, du FE au m-STE ($H_{\max}^{(m)}$) et du FE au a-STE ($H_{\max}^{(a)}$).

	$H_{\max}^{(m)}$ (meV)	$H_{\max}^{(a)}$ (meV)
Ne	0.3	1
Ar	2	10
Kr	10	30
Xe	20	(5600)

Tableau B.II.1.2.b : barrière de potentiel pour l'auto-piégeage d'excitons moléculaires et atomiques dans différents gaz rares

Les valeurs de la hauteur des deux barrières de potentiel montre que les excitons majoritairement rencontrés dans les gaz rares solides, sont des excitons m-STE. Il existe, cependant, une exception pour le Ne. Bien qu'il soit, à priori, plus facile de passer de FE à m-STE (tableau 2), l'émission prédominante dans le Ne solide est attribuée à l'exciton quasi-atomique auto-piégré (a-STE). La faible efficacité de formation du m-STE, dans le Ne, peut être attribuée à l'ensemble des effets moléculaires et des effets de l'état solide étudiés par Cohen et Schneider [SON.93].

B.II.1.3 Désexcitation radiative

La désexcitation radiative des excitons libres ou auto-piégés conduit à l'émission de photons UV durs. Les spectres d'émission des gaz rares solides ont été passés en revue par Jortner (1974) [JOR.74] et Fugol' (1978) [FUG.78].

Les énergies mises en jeu, lors de la luminescence des excitons dans les gaz rares solides [ZIM.87] sont regroupées dans le tableau B.II.1.3.a. Les bandes d'émissions des excitons libres (FE), atomiques auto piégés (a-STE), moléculaires auto piégés (m-STE) et moléculaires auto piégés dans un état excité sont exprimées en eV.

	FE	a-STE	m-STE	
			excité	relaxé
Ne		16.7	16.5	
Ar	12.1	11.62	11.38	9.72
Kr	10.1	9.7	9	8.41
Xe	8.3	8.2	8.2	7.14

Tableau B.II.1.3.a : bandes d'émission (eV) des excitons FE, a-STE et m-STE pour différents gaz rares.

La courbe de potentiel (figure B.II.1.3.b) illustre bien le processus excitonique rencontré dans les gaz rares solides. Après leur formation, les excitons libres (FE) peuvent se recombiner en émettant un photon, ou franchir l'une des deux barrières de potentiel pour s'auto piéger. Les excitons a-STE ou m-STE, ainsi formés, peuvent se recombiner de façon non radiative pour créer une paire de Frenkel voire retourner dans l'état fondamental ou bien émettre leur photon caractéristique.

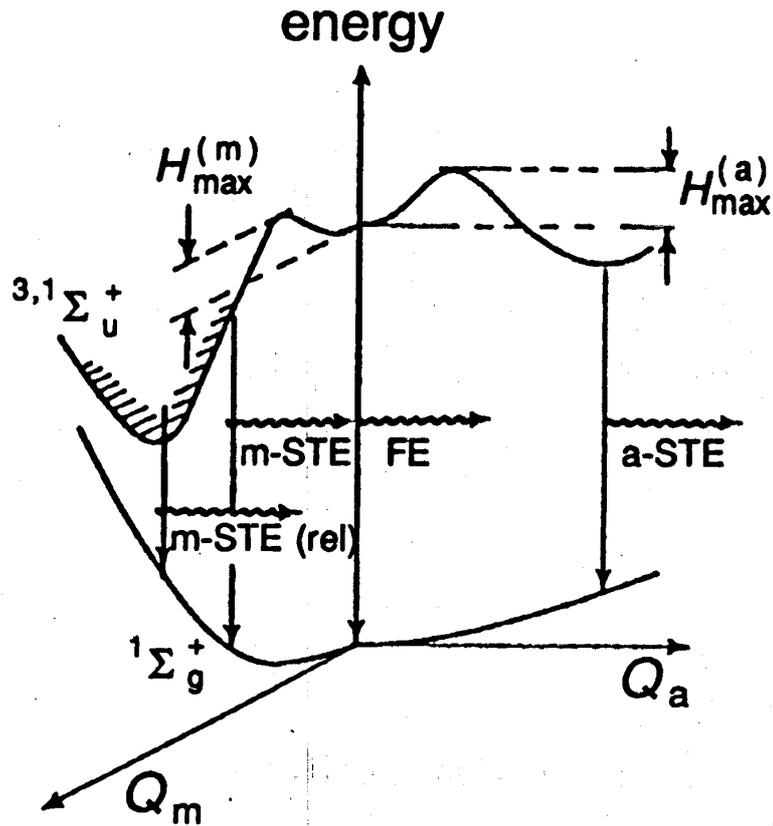


Figure B.II.1.3.b : Courbes de potentiel des excitations m-STE et a-STE dans un solide de gaz rare. Les transitions de luminescence et les hauteurs de barrières sont également représentées [SON.93].

B.II.2 Le phénomène de pulvérisation

Les gaz condensés en phase solide sont des systèmes d'atomes liés par des forces de type Van der Waals. Dans ce type de matériau, le déplacement nucléaire peut être, à la fois, généré par collisions nucléaires et par l'énergie stockée dans les excitations et les ionisations des atomes cibles (collisions électroniques). De multiples expériences ont notamment montré que le passage des ions aux travers des gaz condensés provoque un phénomène d'érosion. Dans la suite, nous ne traiterons que les effets du dépôt d'énergie électronique.

Dans les gaz rares soumis aux rayonnements ionisants, la pulvérisation est principalement attribuée à la formation d'excitons, leur transport et leur recombinaison vers

un état répulsif proche de la surface, [JOH.83]. Trois types d'espèces peuvent être éjectés de la surface de la matrice : les atomes neutres, les atomes excités ainsi que les excimères.

B.II.2.1 Atomes excités

Debever et Coletti [SON.93] ont suivi la désorption d'atomes de gaz rare excité suite à une irradiation d'échantillons d'Ar et de Ne, avec des électrons d'une centaine d'eV. Cette expérience a été analysée en considérant la désorption des excitons a-STE située près de la surface. L'exciton éjecté (atome excité) se désexcite, ensuite, en émettant un photon dont la fréquence correspond à celle de l'atome libre.

Pour expliquer ce phénomène, Coletti et al [SON.93] ont proposé un mécanisme faisant intervenir le concept de formation de cavité, typique dans les gaz rares les plus légers (He, Ne, Ar). Ces gaz rares possèdent une affinité électronique négative qui engendre des forces répulsives entre les espèces excitées et les atomes neutres, ce qui favorise l'éjection.

Les simulations de Johnson et al [JOH.83] ont montré que l'énergie cinétique de l'atome éjecté dépend du nombre de voisins : l'énergie d'éjection augmente lorsque le nombre de voisins augmente.

B.II.2.2 Atomes neutres

Reimann, Brown et Johnson [REI.88] ont étudié l'irradiation d'un solide d'Ar par un faisceau de He^+ de 1.5 MeV. Au cours de leurs expériences, ils ont constaté, à la fois, l'éjection d'un atome neutre et l'émission de lumière dans l'UV. Reimann et al [REI.88] ont expliqué et illustré ce phénomène par la figure B.II.2.2.

La première étape du processus consiste en la formation d'un exciton moléculaire Ar_2^* . Lorsqu'il atteint son état relaxé, l'exciton se désexcite, de façon radiative, en créant efficacement une luminescence à 9.72 eV (cf tableau B.II.1.3.a). Suite à cette émission radiative, deux atomes d'Ar très proches, l'un de l'autre, sont créés. L'étape finale de désexcitation génère une énergie répulsive entre ces deux atomes (1.6 eV) pour retrouver l'état fondamental du solide [JOH.83]. Chaque atome part avec une énergie de 0.8 eV et si

l'un deux se trouve près de la surface, il est éjecté. Pedrys et al [PED.85] ont aussi observé la pulvérisation d'atomes neutres lors de l'irradiation d'un solide d'Ar avec des ions H^+ de 6 KeV.

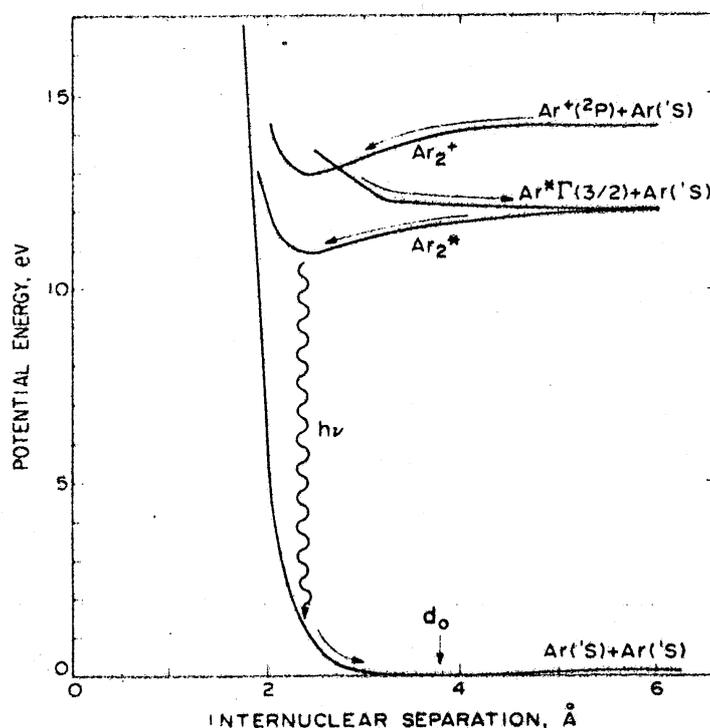


Figure B.II.2.2 : Diagramme d'énergie potentielle de l'Ar solide (d'après Reimann et al. [REI.88]) illustrant le mécanisme d'éjection d'atomes neutres. d_0 est la distance interatomique dans l'état fondamental.

B.II.2.3 Désorption d'excimères

La désorption d'excimères Ar_2^* est due, soit au mécanisme d'éjection par cavité précédemment énoncé (§ B.II.2.1), soit à la recombinaison dissociative d'un électron (e^-) avec un ion moléculaire (Ar_2^+) près de la surface. Les premières étapes de la recombinaison dissociative sont identiques à celles rencontrées dans le cas de l'éjection d'atomes neutres (cf. figure B.II.2.2): elles conduisent à la formation de l'excimère Ar_2^* . La différence ne provient que de l'endroit où il se forme. Si cette formation a lieu à la surface, l'excimère Ar_2^* aura de forte chance d'être éjecté.

Le spectre de luminescence d'un solide d'Ar, à 15 K, excité par un photon d'énergie 13.57 eV est illustré sur la figure B.II.2.3 [GRI. 97].

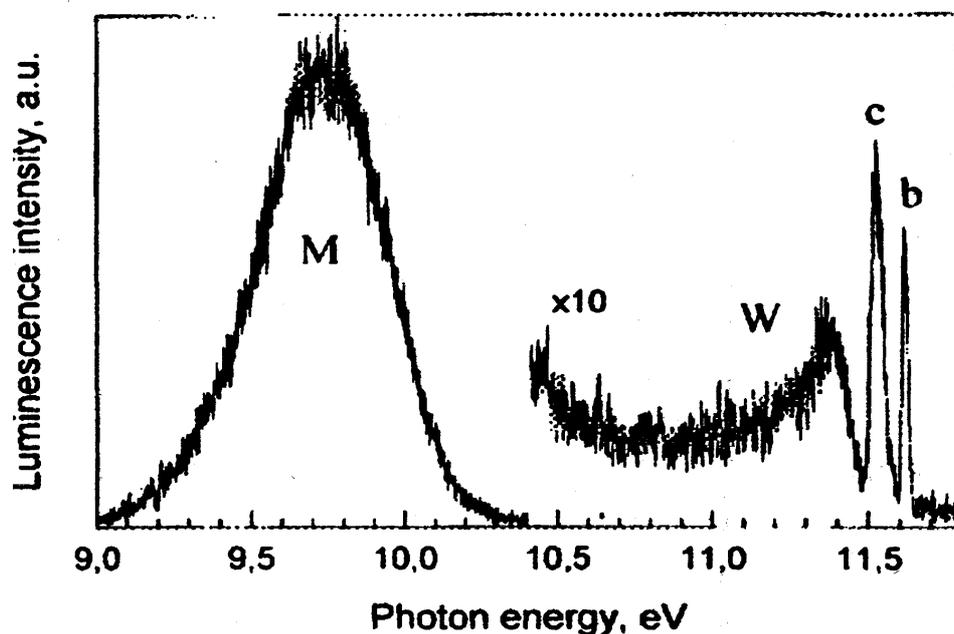


Figure B.II.2.3 : Spectre de luminescence de l'Ar solide à 15 K pour une énergie d'excitation photonique $E_{ex}=13.57$ eV [GRI.97].

La bande la plus intense est issue de la désexcitation radiative des excitons moléculaires auto piégés. Cette bande M, bien connue, est localisée à une énergie de 9.72 eV. Une partie de la bande est probablement associée à la désorption d'atomes neutres.

La bande « b » est émise par les atomes pulvérisés dans un état excité 3P_1 [SON.93].

La bande « c » est, elle aussi, bien connue. Elle est attribuée à la désexcitation radiative des excitons atomiques auto piégés (cf tableau B.II.1.3.a).

La bande « W » reflète principalement la désorption d'excimères.

B.III Molécules isolées en matrice

A la base, les techniques pour isoler des molécules en matrice ont été développées comme moyen de piégeage de molécules instables dans un environnement cryogénique inerte. Dans la matrice, la diffusion moléculaire est supprimée et les effets compliqués liés aux interactions inter-moléculaires présentes dans le solide pur sont empêchés. Les basses températures utilisées génèrent un environnement rigide qui élimine la structure rotationnelle et les bandes chaudes présentes dans les gaz. C'est la raison pour laquelle les bandes spectrales de molécules isolées en matrice sont plutôt étroites.

Lewis [LEW.41] fût le premier à utiliser cette technique pour l'étude de molécules aromatiques isolées dans une matrice amorphe. Porter [POR.54] et Pimentel [PIM.54] développèrent cette technique en utilisant des solides de gaz rare et de N₂ pour stabiliser des espèces instables.

B.III.1 Techniques pour isoler des molécules en matrice

Les techniques utilisées pour stabiliser des radicaux en matrice sont classées en deux catégories. Dans la première catégorie, les radicaux sont formés en phase gaz par la vaporisation de polymères, par réaction à haute température, par pyrolyse de molécules organiques voire par décharge électrique [JAC.89]. Les produits formés sont ensuite mélangés à un gaz porteur puis l'ensemble est déposé sur un substrat à basse température. Dans la seconde catégorie, un mélange de molécules et de gaz porteur est directement déposé sur le substrat, les radicaux sont ensuite formés dans la matrice par la photolyse des molécules piégées [JAC.89].

En ce qui concerne l'isolement de molécules stables en matrice, la technique principalement utilisée se rapproche de celle utilisée pour former les radicaux par photolyse. L'échantillon est élaboré par le dépôt d'un mélange gazeux sur un substrat porté à basse température. Un manomètre permet de déterminer la quantité de gaz déposée ainsi que la concentration du mélange.

Le dépôt est une étape importante de l'élaboration de la matrice. Les caractéristiques de la matrice vont dépendre de sa vitesse. Un dépôt rapide tend à fêler la matrice voire à la décoller du substrat. De plus, une matrice déposée rapidement possède une qualité optique médiocre : elle engendre une diffusion importante du faisceau IR. Un dépôt trop lent d'un échantillon engendre de bonnes qualités optiques mais augmente la concentration d'impuretés dans la matrice. Cela est dramatique dans le cas des échantillons qui subissent une radiolyse puisque l'analyse peut être gênée par la présence de composés issus de la radiolyse de ces impuretés. Selon une équipe de recherche [GIL], un dépôt réalisé avec une vitesse de 10 mmol/h permet d'obtenir de bonnes qualités optiques et de limiter la présence d'impuretés.

B.III.2 Interactions molécules-matrice

Bien que les interactions molécules-matrices soient faibles, elles perturbent les espèces piégées de multiples façons. Par exemple, les fréquences vibrationnelles d'une molécule isolée en matrice sont rarement les mêmes que celles de molécules en phase gazeuse. Les dérives en fréquence des vibrations moléculaires peuvent être assez importantes même pour certaines espèces stables tels que les halogénures d'hydrogène [BAR.73]. Un effet plus subtil de la matrice est la présence de multiples sites de piégeage, ayant chacun son propre spectre moléculaire. Turner [TUR.77] a montré que la molécule $\text{Fe}(\text{CO})_4$ occupe plusieurs sites distincts.

B.III.2.1 Dérives des fréquences

Lorsqu'une molécule est piégée en matrice, l'effet de cage modifie sa vibration moléculaire. Pimentel et Charles [PIM.63] ont expliqué ce phénomène par une compétition entre la distance moyenne matrice-molécule (R_{cm}) et la distance d'équilibre de Van der Waals (R_e). Lorsque $R_{cm} < R_e$, un potentiel répulsif sera dominant et une dérive vers les hautes fréquences sera observée (« red shift »). Lorsque $R_{cm} > R_e$, un potentiel attractif engendrera une dérive vers les basses fréquences (« blue shift »). Notons que la structure de la cage est complexe, elle génère un potentiel attractif ou répulsif selon l'endroit où l'on se place sur la molécule [SWA.83].

Pour la plupart des molécules dans leur état fondamental, les bandes d'absorption obtenues en matrice sont fortement liées à la position des centres des bandes de la phase

gazeuse. Jacox [JAC.85c] a comparé la valeur des bandes de vibration de molécules diatomiques en matrice à celle obtenue dans la phase gazeuse. Une comparaison similaire pour les vibrations fondamentales de petits radicaux poly-atomiques, composés d'atomes des deux premières lignes du tableau périodique, a également été faite [JAC.84d]. Elle a constaté que la dérive de fréquence la plus faible est générée par la matrice de Ne et qu'elle augmente lorsque que la masse du gaz rare utilisé augmente.

B.III.2.2 Sites de piégeage

La structure du site occupé par une molécule est déterminée par la composition de forces à courte et à longue portée dans la matrice. Les potentiels de courte portée (matrice-molécule et matrice-matrice) déterminent la structure géométrique de la cage de piégeage et sont responsables des dérives en fréquence et de la levée de dégénérescence de modes. Les effets des interactions à longue portée (molécule-molécule ; molécule-défaut, etc) sont beaucoup plus subtils. Globalement, les forces de courte et de longue portée contribuent à la stabilité d'un site et à la distribution relative des molécules dans tous les sites de piéage possibles.

L'étude des sites de piégeage est réalisée grâce à la spectroscopie infrarouge à haute résolution. Cet outil permet d'atteindre des résolutions de l'ordre de 0.035 cm^{-1} et révèle la structure fine des bandes de vibration infrarouges. La structure fine est, non seulement, caractéristique des sites de piégeage, elle donne également des informations sur le groupe de symétrie auquel appartient chaque site. Swanson et Jones [SWA.81], [JON.81], ont réalisé de nombreuses études à haute résolution sur de petites molécules fluorées isolées en matrice et notamment sur les molécules de SF_6 dans une matrice d'Ar. Lors de leurs expériences, Swanson et al [SWA.81a] ont constaté que la structure fine des bandes d'absorption dépendait des conditions de dépôt. Le site de piégeage d'une molécule dépend donc non seulement de la température mais aussi de la vitesse du dépôt.

B.III.3 Formation d'agrégats.

En général, dans le cas de molécules peu polaires comme le SF_6 , la formation de dimères et d'agrégats est exclue pour des concentrations inférieures à 1% molaire. Cependant,

lors d'études par spectroscopie infrarouge à haute résolution, Hallamasek et al. [HAL.97] et Swanson et al. [SWA.81a] ont révélé la présence de bandes liées au piégeage de dimères.

Hallamasek et al [HAL.97], se sont particulièrement intéressés aux effets de la concentration sur les spectres infrarouges. La figure B.III.3.a présente les spectres du SF₆ isolé dans une matrice d'Ar pour différentes concentrations. Les deux situations extrêmes ont été reportées :

- La molécule de SF₆ en phase gaz (948 cm⁻¹)
- La molécule de SF₆ dans sa phase cristalline (900 cm⁻¹)

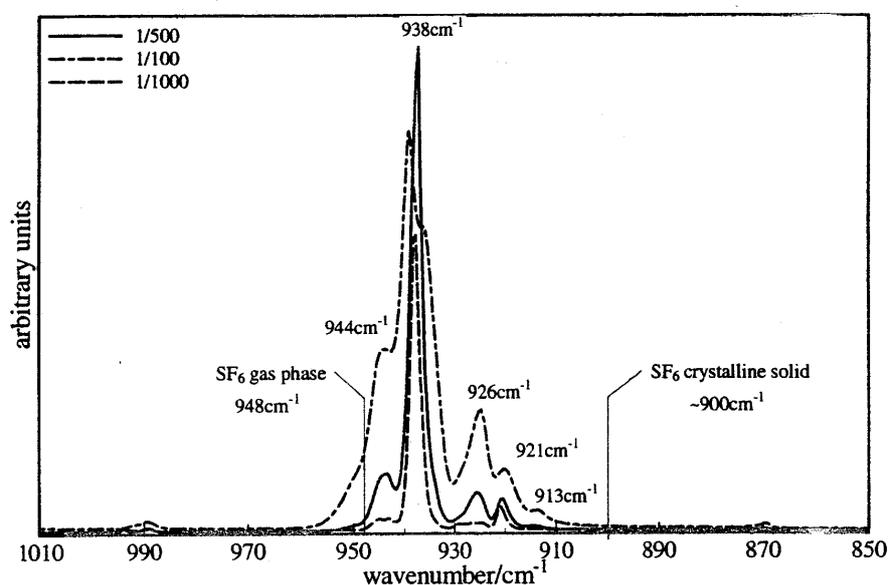


Figure B.III.3.a : Spectre du SF₆ isolé dans l'Ar, dans la gamme 1010-850, pour différentes concentrations (spectres issus de l'article de Hallamasek et al.[HAL.97])

Le pic situé à 938 cm⁻¹ correspond aux molécules parfaitement isolées et complètement co-ordonnées. Lorsque la concentration augmente, ce pic s'élargit et se disymétrise. On observe, également, une augmentation de l'intensité des bandes situées de part et d'autre du pic principal.

Les bandes comprises entre 948 et 938 cm⁻¹ ont été attribuées aux molécules partiellement co-ordonnées, situées sur la surface, dans les pores ou sur les joints de grains.

Les bandes comprises entre 938 et 900 cm^{-1} correspondent à l'isolement d'agrégats de tailles différentes. L'analyse d'un faisceau d'agrégats de SF_6 par laser infrarouge a permis d'attribuer les bandes comprises entre 936 et 934 cm^{-1} à des dimères [GOU.86].

La figure 8 reprend le schéma de Hallamasek et al. [HAL.97] illustrant les différents sites de piégeage d'une molécule de SF_6 dans l'Ar en fonction de la gamme spectrale considérée.

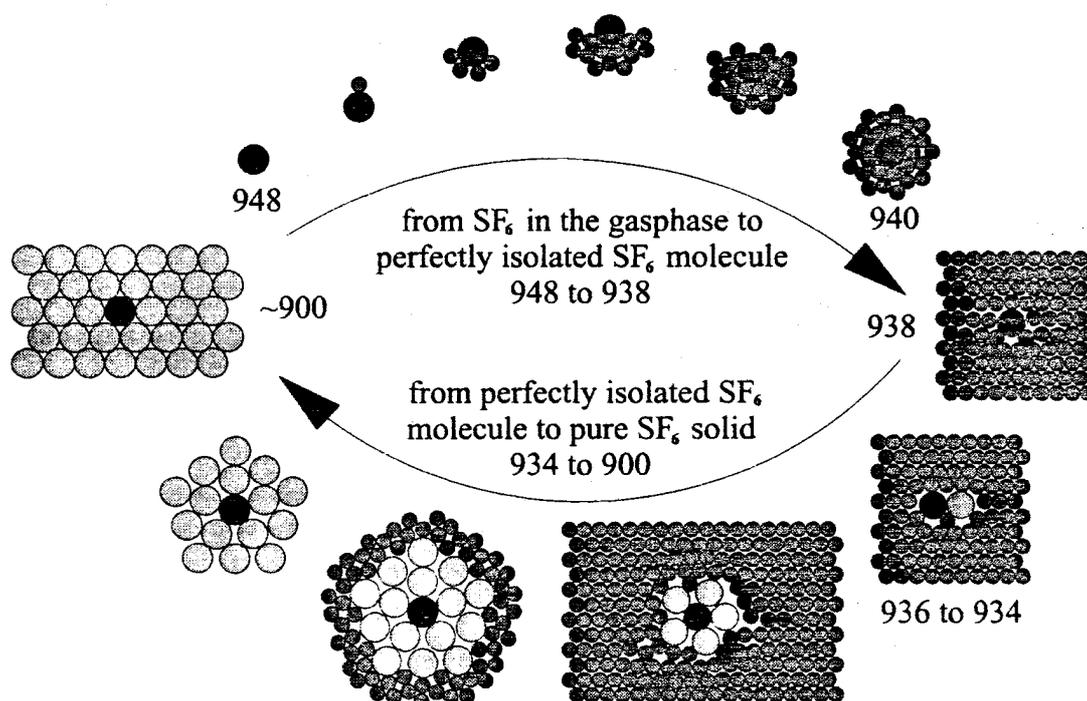


Figure B.III.3.3 : Illustration des différents sites de piégeage du SF_6 dans l'Ar, relatifs aux gammes spectrales présentées précédemment (schéma issu de l'article de Hallasamek et al.)

[HAL.97].

Lorsque la molécule est polaire, la formation d'agrégats est favorisée et cela même pour des concentrations faibles. Bentwood et al. [BEN.80] ont étudié les interactions intermoléculaires en isolant des molécules de H_2O dans une matrice d'Ar et de N_2 . Cette étude leur a permis d'identifier les bandes de vibration des monomères, dimères et trimères. Ces identifications sont d'une grande importance puisque la molécule de H_2O est une des impuretés communément rencontrée lorsqu'on pratique l'isolement en matrice.

B.IV Radiolyse de molécules piégées

La communauté qui s'intéresse à la spectroscopie des molécules isolées en matrice est relativement importante. La photolyse de petites molécules a été étudiée en détail [APK.99]. La radiolyse de molécules a été moins abordée et la plupart de ces études avait pour but d'analyser des molécules instables par RPE [WIL.87].

V.I. Feldman est l'une des rares personnes à s'être intéressée aux composés stables formés lors de l'irradiation, avec des électrons, de molécules organiques isolées en matrice. Il a notamment analysé, par spectroscopie IR, la dégradation de molécules d'heptane isolées dans une matrice solide d'Ar et de Xe, à 15 K [FEL.96]. A notre connaissance, aucun article ne parle d'irradiation aux ions.

B.IV.1. Dissociation moléculaire

B.IV.1.1 Effet de cage

Le comportement des molécules irradiées en matrice diffère de celui obtenu en phase gazeuse. Lorsqu'une molécule en phase gazeuse est excitée dans un état électronique répulsif, elle se dissocie en quelques périodes vibrationnelles. En matrice, la cage rigide entourant la molécule empêche la séparation des fragments atomiques ou moléculaires [BON.76a]. L'excès d'énergie est rapidement dissipée dans le réseau et les fragments peuvent se recombiner. La recombinaison des fragments ne donne pas nécessairement l'état électronique excité de départ. Elle peut conduire à la formation de n'importe quel autre état, même ceux qui ne peuvent pas être atteints de façon optique. Dans un sens, la matrice est donc un outil qui permet de peupler, de façon non-radiative, des états électroniques inaccessibles.

Ceci dit, la barrière d'énergie générée par la cage est assez faible [BON.76b] et il arrive, parfois, que la fragmentation ait lieu. La fragmentation d'une molécule en matrice se décompose en deux étapes. Dans la première, la molécule est excitée dans un état dissociatif. Dans la seconde, le fragment le plus léger est extrait de la cage. Etant donné que le fragment doit traverser la barrière d'énergie pour sortir, la probabilité de fragmentation dépend, alors,

de l'énergie cinétique initiale du fragment. Par voie de conséquence, la fragmentation dépend nécessairement du processus primaire d'excitation de la molécule.

B.IV.1.2 Transfert d'énergie

L'excitation primaire d'une molécule en matrice peut être due au transfert d'énergie de la matrice vers la molécule. Nous avons vu dans la partie B.II que l'irradiation engendre la création d'excitons libres qui se piègent plus facilement sur les défauts du réseau. Lorsqu'on isole des molécules en matrice, les différents sites d'accueil sont autant de défauts, susceptibles de piéger les excitons.

Le piégeage des excitons sur la molécule résulte du transfert de trous de la matrice vers la molécule. L'électron vient ensuite se lier au trou par interaction électrostatique donnant naissance à un état moléculaire excité voire à un ion moléculaire. La dégradation de molécules organiques isolées en matrice est, principalement, due à ce processus de transfert de trou. Dans les systèmes alcane-gaz rare solide, ce processus est très exothermique.

Lorsque l'on change le gaz rare, on modifie le transfert d'énergie et l'on obtient des concentrations relatives différentes pour les ions moléculaires excités et ceux dans l'état fondamental. Dans les systèmes alcane-Ar et alcane-Kr irradiés aux électrons, Gotoh et al. [GOT.87] ont expliqué la rupture de liaison C-C par la réaction des ions moléculaires excités. Dans le cas du Xe, l'énergie transférée à l'ion hydrocarboné n'est pas suffisante pour traverser la barrière générée par l'effet de cage et engendrer la rupture de la liaison C-C [GOT.87], [QIN.90].

En fait, le transfert d'énergie est lié au potentiel d'ionisation du gaz rare utilisé. Plus il est faible, plus il est difficile de peupler un état excité de l'ion moléculaire. Dans le cas des gaz rares solides, on prend généralement l'énergie de la bande interdite comme paramètre. La largeur de la bande interdite est d'autant plus importante que le gaz rare est léger [ZIM.87], (cf. Tableau B.I.4).

B.IV. 2 Mobilité

A très basse température, la diffusion de molécules est très peu probable. Bien que la diffusion des atomes d'hydrogène soit très importante lorsque la température est proche de 20 K, Willard [WIL.82] a montré qu'elle devient limitée à très basse température.

Plusieurs auteurs [WIT.93] [LAB.93] ont analysé la mobilité des atomes d'hydrogène, sous l'effet de la température. Eberlein et Creuzburg [EBE.97] ont expliqué ce phénomène en utilisant le modèle CRW (continuous random walk) [PLO.79]. Dans le modèle CRW, la diffusion d'un atome d'hydrogène peut être vue comme un déplacement d'un site octaédrique à un autre.

Lorsque la dissociation moléculaire conduit à la rupture C-H, l'énergie transférée à l'atome d'hydrogène est suffisante pour autoriser son déplacement et son isolement. Généralement, cet atome se piège dans un site interstitiel octaédrique de la matrice et forme la pseudo-molécule GR₆H. Des études théoriques [TOE.92], basées sur les potentiels du couple GR-H [THE.90], ont confirmé ce type de piégeage.

B.IV.3 Exemple de la radiolyse de l'heptane

Dans cette partie, nous nous sommes, particulièrement, penchés sur les travaux de V.I. Feldman. Ces derniers sont relatifs à l'irradiation aux électrons de molécules d'heptane isolées dans une matrice à 15 K [FEL.96].

B.IV.3.1 Dans une matrice d'Ar

B.IV.3.1.a Dégradation de l'heptane

Lors de leur expérience, Feldman et son équipe ont isolé des molécules d'heptane dans une matrice d'argon. Deux matrices furent réalisées : l'une d'un rapport molaire (heptane/Ar) égal à $2 \cdot 10^{-3}$ et l'autre d'un rapport molaire égal à $2 \cdot 10^{-2}$. Pour évaluer la consommation globale d'heptane, Feldman et al. utilisèrent la bande caractéristique des séquences de

groupements méthylène $(\text{CH}_2)_n$ située à 728.5 cm^{-1} . Ainsi, ils ont pu estimer le rendement radiochimique de dégradation de la molécule d'heptane. Leurs résultats montrent que le transfert d'énergie, de la matrice vers la molécule, est très efficace. Dans le cas de la matrice de concentration égale à $2 \cdot 10^{-2}$, le pourcentage de dégradation est plus faible que dans le cas de la matrice à $2 \cdot 10^{-3}$. Pour ce qui est de l'irradiation de l'heptane pur dans les mêmes conditions, la fraction de molécules détruites est négligeable.

B.IV.3.1.b Produits de la radiolyse

Le spectre de la matrice diluée, montre, clairement, que la radiolyse de l'heptane engendre la formation d'alcane plus courts et même des alcènes. Les groupements chimiques principalement formés, lors de l'irradiation de l'heptane isolé dans une matrice d'Ar, à très basse température, sont le méthane, le vinyle, le trans-vinylène et les radicaux allyle. Les attributions des bandes d'absorption infrarouge sont les suivantes :

- ✓ La bande située à 1304 cm^{-1} est attribuée au méthane CH_4 .
- ✓ Les bandes situées à 1436 cm^{-1} , 995 et 912 cm^{-1} sont caractéristiques du groupement vinyle $-\text{C}=\text{CH}_2$. La bande à 1436 cm^{-1} correspond au « scissoring » du groupement $=\text{CH}_2$, celle à 995 cm^{-1} à la vibration de « wagging » de la liaison C-H et celle à 912 est attribuée à la vibration de « wagging » des C-H du groupement $=\text{CH}_2$.
- ✓ La bande à 971 cm^{-1} est caractéristique de la vibration hors du plan de la liaison C-H du trans-vinylène.
- ✓ La bande à 949 cm^{-1} est attribuée aux radicaux allyle dans la chaîne $\text{RCH}^\circ-\text{CH}=\text{CHR}'$.
- ✓ La bande à 905 cm^{-1} est caractéristique des radicaux allyle en fin de chaîne $\text{RCH}^\circ-\text{CH}=\text{CH}_2$.

B.IV.3.2 Dans une matrice de Xe

L'étude, des effets d'irradiation dans une matrice de Xe, fut réalisée sur un mélange heptane-xénon de concentration égale à $2.5 \cdot 10^{-3}$. En comparant les spectres obtenus dans l'Ar et dans le Xe, on constate que l'interaction molécule-Xe engendre une dérive globale du spectre infrarouge vers les basses fréquences.

Comme dans le cas de l'Ar, les principaux groupements stables formés sous irradiation sont le vinyle, le trans-vinylène et le méthane. Néanmoins, l'abondance relative de ces composés dépend de la nature de la matrice. Dans le cas de la matrice de Xe, la bande d'absorption la plus intense appartient au trans-vinylène. La quantité de vinyle et de méthane présente dans la matrice de Xe est beaucoup plus faible. Selon V.I. Feldman, comme les alcènes proviennent de l'élimination de molécules de H_2 et que la formation du vinyle et du méthane requiert nécessairement la rupture de liaison C-C, la rupture de la liaison C-H est majoritaire dans une matrice de Xe. Ainsi, les trans-vinylène formés dans la matrice de Xe correspondent principalement aux trans-2-heptène et trans-3-heptène. De fait, contrairement aux radicaux allyle dans la chaîne, les radicaux allyle terminaux ne sont pas observés dans la matrice de Xe. Ceci reflète une fragmentation plus faible et une rigidité de la matrice plus importante.

Bibliographie du Chapitre II

- AND.89** L. Andrews and M. Moskovitz, *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated-Species*, North-Holland, Amsterdam, (1989).
- APK.99** V.A. Apkarian and N. Schwentner, *Chem. Rev.*, 99, 1481, (1999).
- BAL.94** E. Balanzat, S. Bouffard, A. Le Moël, N. Betz, *Nucl. Instr. Meth. B* 91, pp. 140-145, (1994).
- BAL.95** E. Balanzat, N. Betz, S. Bouffard,, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B*, 105, 46-54, (1995).
- BAR.65** C.S Barret and L. Meyer, *J. Chem. Phys.*, 42(1), 107, (1965).
- BAR.73** A.J. Barnes in *Vibrational Spectroscopy of Trapped Species*, Chap. 3 (H.E. Hallam, ed.) Wiley and sons, New York, (1973).
- BEN.80** R.M. Bentwood, A.J. Barnes and W.J. Orville-Thomas, *J. Mol. Spectr.*, 84, 391-404, (1980).
- BOD.66** D.M. Bodily and M. Dole, *J. Chem. Phys.*, 45, 1433, (1966)
- BON.76a** V.E. Bondybey and L.E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 64, 3724, (1976).
- BON.76b** V.E. Bondybey and C. Fletcher, *J. Chem. Phys.*, 64, 3615, (1976).
- BOU.94** A. Bouquerel, *Rapport de stage*, CIRIL, 1994.
- BOU.97** S. Bouffard, E. Balanzat, C. Leroy, J.P. Busnel, G. Guevelou, *Nucl. Instr. Meth. B* 131, pp. 79-84, (1997).
- CHA.60** A. Charlesby, *Atomic Radiation and Polymers*, Pergamon Press, London, (1960).
- CHA.61** A. Charlesby, D. Libby, and M.G. Ormerod, *Proc. Roy. Soc.*, A262, 207, (1961).
- CHA.62** A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric System*, Interscience, New York, (1962).
- CHA.88** A. Chapiro, *Nucl. Instr. Meth. B* 32, pp. 111-114, (1988).
- CHA.91** A. Charlesby, *Irradiation Effects on Polymers*, D.W. Clegg & A.A. Collyer (Eds.), Elsevier, Chap. 2, (1991).
- CHA.95** V. Chailley, E. Balanzat and E. Dooryhee, *Nucl. Instr. and Methods. B*105, 110, (1995).
- CLO.91** R.L. Clough, K.T. Gillen, *Irradiation Effects on Polymers*, D.W. Clegg & A.A. Collyer (Eds.), Elsevier, Chap. 3, (1991).
- COU.84** H. Coufal, E. Lüscher, H. Micklitz and R.E. Norberg, *Rare Gase Solid*, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 103, ed. G. Höhler (Springer, Berlin) (1984).
- DOL.58** M. Dole, D.C. Milner, and T.F. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1580, (1958).

- DOL.68** M. Dole and G.G.A Böhm, *Advances in Chemistry Series*, N°. 82 American Chemical Society, Washington, D.C., p 525, (1968).
- DOL.69** M. Dole, G.G.A. Böhm, and D.C. Waterman, *Eur. Polym. J. Suppl.*, 93, (1969).
- DOL.72** M. Dole, *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, Academic Press, Vol. I, Chap. 14, (1972).
- EBE.97** J. Eberlein and M. Creuzburg, *J. Chem. Phys.* 106, 6, (1997).
- FAL.64** M.B. Fallgatter, *J. Phys. Chem.*, 68, 1988, (1964)
- FEL.96** V.I. Feldman, F.F. Sukov, N.A. Slovokhotova and V.P. Basov, *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 48, No. 3, pp. 261-269, (1996).
- FOS.93** J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba, *Les Radicaux Libres en Chimie Organique*, Masson, (1993).
- FUG.77** I.Ya. Fugol' and E.I. Tarasova, *Fiz. Nizk. Temp.* 3, 336 (1977, *Sov. J. Low Temp. Phys.* 3, 176) (1977).
- FUG.78** I. Ya. Fugol': *Adv. Phys.* 27, 1, (1978).
- GAT.97** C. Gaté, *Thèse de l'université de Caen*, (1997).
- GIL** C. Gilbert-Crépin et N. Legay-Sommaire, *Communication personnelle*.
- GIL.91** K.T. Gillen, R.L Clough, *Irradiation Effects on Polymers*, D.W. Clegg & A.A. Collyer (Eds.), Elsevier, Chap. 4, (1991).
- GOT.87** K. Gotoh, T. Miyasaki, K. Fueki and K.P. Lee, *Radiat. Phys. Chem.*, 30, 89, (1987).
- GOU.86** T.E. Gough, D.C. Knight, P.A.A. Rowntree and G. Scoles, *J. Phys. Chem.*, 90, 4026-4032, (1986).
- GRI. 97** O.N. Grigoraschenko, A.N. Ogurtsov, E.V. Savchenko, J. Becker, M. Runne and G. Zimmerer, *Surface Science* 390 277-281, (1997).
- GUI.85** J. Guillet, *Polymer Photophysics and Photochemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, Chap. 14, (1985).
- HAL.97** D. Hallamasek, E. Babka and E. Knözinger, *J. Mol. Struc.*, 408/409, 125-132, (1997).
- HAN.99** S.O. Han, D.W. Lee, O.H. Han, *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, 63, 237-243, (1991).
- JAC.84d** M.E. Jacox, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 13, 945, (1984).
- JAC.85c** M.E. Jacox, *J. Mol. Spectrosc.*, 113, 286, (1985)
- JAC.89** M.E. Jacox in: *Chemistry and Physics of Matrix-isolated species*, eds L. Andrews and M. Moskovits, Elsevier Science Publishers B.V., pp.76-104, (1989).
- JOH.83** R.E. Johnson and M. Inokuti, *Nucl. Instr. Meth.* 206, 289, (1983).

- JON.81** L.H. Jones and B.I. Swanson, *J. Chem. Phys.*, 74, 3216, (1981).
- JOR.74** J. Jortner in: *Vakuum Ultraviolet Radiation Physics*, eds., E.E. Koch, R. Haensel and C. Kunz (Pergamon, Braunschweig) p.263, (1974).
- KAN.67** H.Y. Kang, O. Saito, and M. Dole, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1980, (1967).
- KIN.78** R. Kink, A.E. Löhmus and M.V. Selg, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 28, 505 (1978, *Sov. Phys. – JETP Lett.* 28 469) (1978).
- KLO.84** W. Klöpffer, *Introduction to Polymer Spectroscopy*, Springer-Verlag, (1984).
- KOR.59** A.T. Koritskii, Y.N. Molin, V.N. Shamshev, N.Y. Bulen, and V.V. Voevodskii, *Vysokomol. Soedin.*, 1, 1182, (1959).
- LAB.93** D. LaBrake and E. Weitz, *Chem. Phys. Lett.*, 211, 430, (1993).
- LAW.60** E.J. Lawton, J.S. Balwit, and R.S. Powell, *J. Chem. Phys.*, 30, 345, (1960).
- LEW.41** G.N. Lewis, D. Lipkin and T.T. Magel, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 3005, (1941).
- MIL.68** B. Miles, *Angew. Chem.*, 7, 507, (1968).
- MOS.76** M. Moskovitz and G.A. Ozin, *Cryochemistry*, Wiley, (1976).
- PAR.70** R.H. Partridge, *J. Chem. Phys.*, 45, 2501, (1970).
- PAR.70a** R.H. Partridge, *J. Chem. Phys.*, 52 2501, (1970).
- PAR.70b** R.H. Partridge, *J. Chem. Phys.*, 52, 1277, (1970).
- PAT.75** G.N. Patel, H.H. Wills *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, Vol. 13, 351-359, (1975)
- PAT.75** G.N. Patel, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, Ed. 13, 351, (1975).
- PED.85** R. Pedrys, D.J. Oostra and A.E. de Vries, in : *Desorption Induced by Electronic Transitions DIET II*, eds W. Brenig and D. Menzel, Springer-Verlag, Part VI, p. 190, (1985).
- PIM.54** G.C. Pimentel, E. Whittle and Dows, *J. Chem. Phys.*, 22, 1943, (1954).
- PIM.63** G.C.Pimentel and S.W. Charles, *Pure Appl. Chem.*, 7, 111, (1963).
- PLO.79** A. Plonka, J. Kroh, W. Lefik and W. Bogus, *J. Phys. Chem.*, 83, 1807, (1979).
- POL.64** G.L. Pollack, *Rev. Mod. Phys.*, 36, 748, (1964).
- POR.54** G. Porter and I. Norman, *Nature, London*, 174, 508, (1954).
- QIN.90** X.Z. Qin and A.D. Trifunac, *J. Phys. Chem.*, 94, 3188, (1990).
- REI.88** C.T. Reimann, W.L. Brown and R.E. Johnson, *Phys. Rev. B*, Vol. 37, N° 4, (1988).
- REI.93** E. Reichmanis, C.W. Franck, J.H.O'Donnell, David J.T. Hill, *Irradiation of Polymeric Materials*, E. Reichmanis, C.W. Franck, J.H.O'Donnell (Eds.), ACS Symposium Series 527, Chap. 1, (1993).
- SLO.58** N.A. Slovkhotova, A.T. Koritskii, and N.Ya. Buben, *Dokl. Akad. Nauk. USSR*, 119, 117, (1963)

- SLO.63** N.A. Slovokhotova, A.T. Koritskii, V.A. Kargin, N.Ya. Buben, and Z.F. Ilicheva, *Polym. Sci. USSR*, 4, 1251, (1963)
- SON.93** K.S. Song and R.T. Williams, *Self-Trapped Excitons*, chap. 3, Springer-Verlag, (1993).
- STE.97** T. Steckenreiter, E. Balanzat, H. Fuess, C. Trautmann, *Nucl. Instr. And Meth. B* 131, pp. 159-166, (1997).
- SWA.81** B.I. Swanson and L.H. Jones, *J. Chem. Phys.*, 74, 3205, (1981).
- SWA.81a** B.I. Sawanson and L.H. Jones, *J. Chem. Phys.*, 74, 3205, (1981).
- SWA.83** B.I. Swanson and L.H. Jones in: *Vibrational Spectra and Structure*, vol. 12, Chap.1 (J.R. Durig ed.), Elsevier (1983).
- TAB.91** Y. Tabata, *Radiation Effects on Polymers*, R.L. Clough & S.W. Shalaby (Eds.), ACS Symposium Series 475, Chap. 2, (1991).
- THE.90** G. Theodorakopoulos, I.D. Petsalakis and R.J. Buenker, *Mol. Phys.* 71, 1055, (1990).
- TOE.92** J.P. Toennies, W. Welz and G. Wolf, *J. Chem. Phys.*, 71, 614, (1979); V. Grünberg, *Diplomarbeit FU Berlin*, 1991; v. Grünberg and H. Gabriel, *Verhdl. DPG, Regensburg*, (1992).
- TUR.77** J.J. Turner and R.N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 4791 and 4800, (1975).
- UNG.81** G. Ungar, *J. Mater. Sci. Let.*, 16, 2635-2656, (1981).
- VEN.87** T. Venkatesen, L. Calcagno, B.S. Elman, G. Foti, *Ion Beam Modification of Insulators*, P. Mazzoldi & G. Arnold (Eds.), Elsevier, Amsterdam, Chap. 8, p. 301, (1987).
- WAT.70** D.C. Waterman and M. Dole, *ibid.*, 74, 1913, (1970).
- WAT.71** D.C. Waterman and M. Dole *J. Phys. Chem.*, Vol. 75, N°. 26, (1971).
- WIL.82** J.E. Willard, *Cryogenics*, 22, 359, (1982).
- WIL.87** J.E. Willard, in: *Radiation Chemistry*, eds. Farhataziz and Michael A.J. Rodgers, Chap. 13, p. 395-434, (1987).
- WIT.93** F. Wittl, J. Eberlein, Th. Epple, M. Dechant and M. Creuzburg, *J. Chem. Phys.*, 98, 9554, (1993).
- ZIM.87** G. Zimmerer: *Creation, motion and decay of excitons in rare-gaz solids*, in *Excited-State Spectroscopy in Solids*, XCVI Corso (Societa Italiana di Fisica, Bologna p.37) (1987).

CHAPITRE III

Techniques expérimentales

Introduction	71
III.1 C.A.S.I.M.I.R	72
III.1.1 Cryostat	72
III.1.2 Thermométrie	74
III.1.3 Chambre d'irradiation et d'analyse	75
III.1.4 Différentes orientations du porte échantillon	78
III.1.5 Spectroscopie infrarouge	79
<i>III.1.5.a Principe du Spectromètre</i>	<i>79</i>
<i>III.1.5.b Résolution</i>	<i>80</i>
<i>III.1.5.c Ligne de base et bruit</i>	<i>82</i>
<i>III.1.5.d Pollutions</i>	<i>83</i>
<i>III.1.5.e Artéfacts</i>	<i>84</i>
III.1.6 Rampe de mélange et d'injection	86
III.1.7 Problème d'homogénéité du mélange	88
III.2 Elaboration et analyse de la matrice	91
III.2.1 Protocole	91
III.2.2 Quantification de la matrice	92
<i>III.2.2.a Epaisseur</i>	<i>92</i>
<i>III.2.2.b Concentration</i>	<i>93</i>
III.2.3 Spectre du cyclohexane en matrice	95
III.2.4 Paramètres influençant l'allure du spectre infrarouge	97
<i>III.2.4.a Température dépôt</i>	<i>97</i>
<i>III.2.4.b Concentration</i>	<i>98</i>
III.2.5 Les pollutions	99
<i>III.2.5.a H₂O en matrice</i>	<i>100</i>
<i>III.2.5.b CO₂ en matrice</i>	<i>101</i>
<i>III.2.5.c Glace</i>	<i>102</i>

III.3 Irradiations	103
III.3.1 Rayons X	103
<i>III.3.1.a Spectre en énergie</i>	<i>103</i>
<i>III.3.1.b Dosimétrie</i>	<i>104</i>
<i>III.3.1.c Conditions d'irradiation</i>	<i>109</i>
III.3.2 Ions lourds	110
<i>III.3.2.a Dosimétrie</i>	<i>110</i>
<i>III.3.2.b Conditions d'irradiation</i>	<i>110</i>
III.3.2.b.1 Les films de PE	111
III.3.2.b.2 Les matrices	112
<i>III.3.2.c Les recuits</i>	<i>117</i>
Bibliographie du chapitre III	119

Introduction

Que ce soit pour l'étude du PE à basse température ou pour l'étude de molécules isolées en matrice, notre analyse a été exclusivement réalisée par spectroscopie infrarouge. La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse qui, depuis l'avènement des spectromètres à transformée de Fourier, s'avère être très sensible et permet de quantifier des composés en faible concentration.

Pour mener à bien ces deux thèmes de recherche, un nouveau dispositif expérimental a été conçu et réalisé au laboratoire. Ce dispositif est baptisé C.A.S.I.M.I.R pour **C**hambre d'**A**nalyse par **S**pectroscopie **I**nfrarouge des **M**olécules **I**Rradiées. Il permet de réguler la température de l'échantillon entre 8 K et l'ambiante, d'irradier aux ions lourds ou aux rayons X et d'effectuer des mesures d'absorption infrarouge en transmission. Le niveau de rayonnement induit par les irradiations aux ions lourds rapides ne permet pas de séjourner dans la salle d'irradiation pendant la présence du faisceau. On ne peut séjourner dans la salle qu'après une période courte (< 10 mn) nécessaire à l'activation des systèmes de sécurité. Le dispositif CASIMIR permet le contrôle à distance de la température de la cible, de l'irradiation et de la mesure infrarouge. Par contre, la réalisation des matrices se fait manuellement, et donc, sans faisceau dans la salle d'irradiation.

Quel que soit le système étudié, PE ou molécules isolées en matrice, le dispositif utilisé est sensiblement le même. Pour l'isolement de molécules en matrice, un mélange gazeux est déposé sur un substrat, fixé à l'extrémité d'un « doigt froid ». Ce substrat est remplacé par un film dans l'étude du PE à basse température.

Dans ce chapitre, nous détaillerons le dispositif expérimental et nous décrirons la méthode d'élaboration et d'analyse des matrices. Nous identifierons également les bandes de vibration attribuées aux différentes sources de pollution rencontrées dans l'étude des molécules de gaz rares isolées en matrice. Enfin, nous donnerons les conditions d'irradiation en précisant la façon dont nous avons effectué la dosimétrie.

III.1 C.A.S.I.M.I.R

III.1.1 Cryogénérateur

Il fonctionne en cycle fermé et permet la détente de l'hélium issu d'un compresseur. Des cycles successifs compression-détente amènent, progressivement, l'échantillon à une température minimale d'environ 8 K. Le cryogénérateur utilisé est de type APD CS 320.

Un porte-échantillon est thermiquement lié à la tête cryogénique et peut accueillir soit un substrat de CsI soit un film de polyéthylène. Le substrat de CsI se présente sous la forme d'une rondelle de 13 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. Il est transparent aux rayonnements infrarouges et sert de support aux matrices. Il possède également de bonnes propriétés mécaniques à basse température et est relativement résistant à l'irradiation.

La figure III.1 illustre la tête cryogénique sur laquelle est fixé le porte échantillon en cuivre.

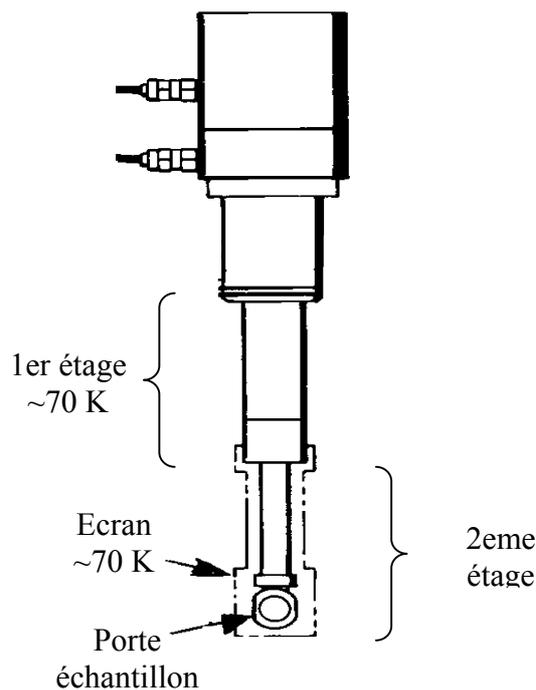


Figure III.1.1 représentation schématique de la tête cryogénique et du porte échantillon

Les contacts thermiques avec le porte-échantillon doivent être maintenus tant dans le cas du substrat de CsI que du polymère. Pour ce faire, on utilise des joints en indium qui

possèdent de bonnes propriétés thermiques à basse température. Pour l'étude des molécules isolées en matrice, on insère l'assemblage indium – substrat – indium dans le porte échantillon. L'ensemble est maintenu dans son logement grâce à la bride de serrage. Pour l'étude du PE, l'assemblage précédent est remplacé par l'assemblage indium – bague de cuivre – PE – indium. La bague de cuivre, qui est un bon conducteur thermique, a pour rôle de compenser l'épaisseur du substrat de CsI.

Pour diminuer les effets du rayonnement des surfaces à 300 K sur le porte-échantillon à ~ 8 K, nous avons mis en place un écran autour du porte-échantillon. Cet écran est relié au premier étage du cryogénérateur qui lui confère une température d'environ 70 K. La figure III.1.1.b. donne une illustration plus détaillée du porte-échantillon utilisé lors de nos expériences.

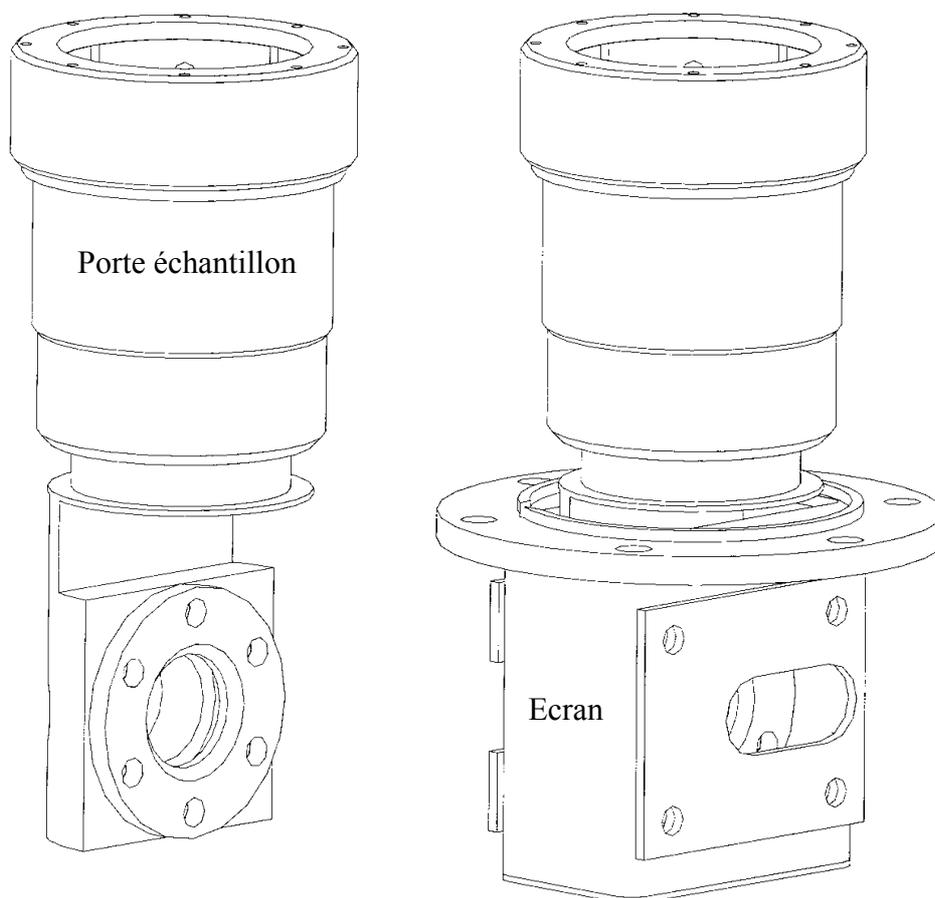


Figure 1.1.b. Porte échantillon avant et après mise en place de l'écran

III.1.2 Thermométrie

Le contrôle de la température est assuré par deux sondes (résistance de carbone et CLTS pour « Compound Linear Thermal Sensor ») préalablement étalonnées et fixées sur le porte-échantillon. L'étalonnage de ces deux sondes a été réalisé au laboratoire CRISMAT de l'ENSICAEN. La CLTS a un comportement assez linéaire sur toute la gamme de température exploitée. La sensibilité d'une telle sonde est insuffisante à basse température. La sonde en carbone quant à elle a un comportement semi-conducteur : sa résistance varie exponentiellement sur toute la gamme de température exploitée. A basse température, la résistance de cette sonde varie fortement, lui procurant une bonne sensibilité.

Outre l'étalonnage réalisé au CRISMAT, nous avons essayé de vérifier la température réelle de notre échantillon en utilisant des points thermométriques physiques. Nous avons utilisé la température de sublimation du néon et la température de changement de phase α - β de l'azote solide (35.61 K). La température de sublimation n'est pas une valeur thermodynamique bien définie, mais l'expérience montre qu'il est difficile de conserver une matrice fine de néon au-dessus de 11 K [MOS.76] (cf tableau B.I.2 du chapitre II). A la transition de phase α - β de l'azote est associé un changement de tension de vapeur a priori détectable. Nous avons tenté de déterminer la température de changement de phase de chacun de ces composés en mesurant la pression dans la chambre à vide quand la température augmente. Une élévation de pression a bien été observée dans les domaines de température attendus mais la transition n'était pas assez franche pour servir de calibration thermométrique.

Dans le cas du néon, nous avons suivi l'épaisseur de la matrice (cf. § III.2.2.a) en fonction de la température. La figure III.1.2 regroupe les spectres d'une matrice de Ne de $117 \mu\text{m}$ à différentes températures. Les bandes vers 1600 cm^{-1} correspondent à de l'eau piégée dans la matrice (cf. § III.2.5.a).

La mesure de l'interfrange pour chaque spectre ne révèle aucune modification de l'épaisseur de la matrice de néon pour des températures comprises entre 9.8 K et 11.5 K. A 11.9 K les interférences ont disparu, indiquant la sublimation partielle ou totale de la matrice. Si cette expérience ne nous a pas permis de faire une comparaison très précise entre la température réelle de l'échantillon et celle indiquée par nos sondes, elle nous a toutefois montré que, toute éventuelle différence entre ces deux températures n'est guère supérieure au degré, environ.

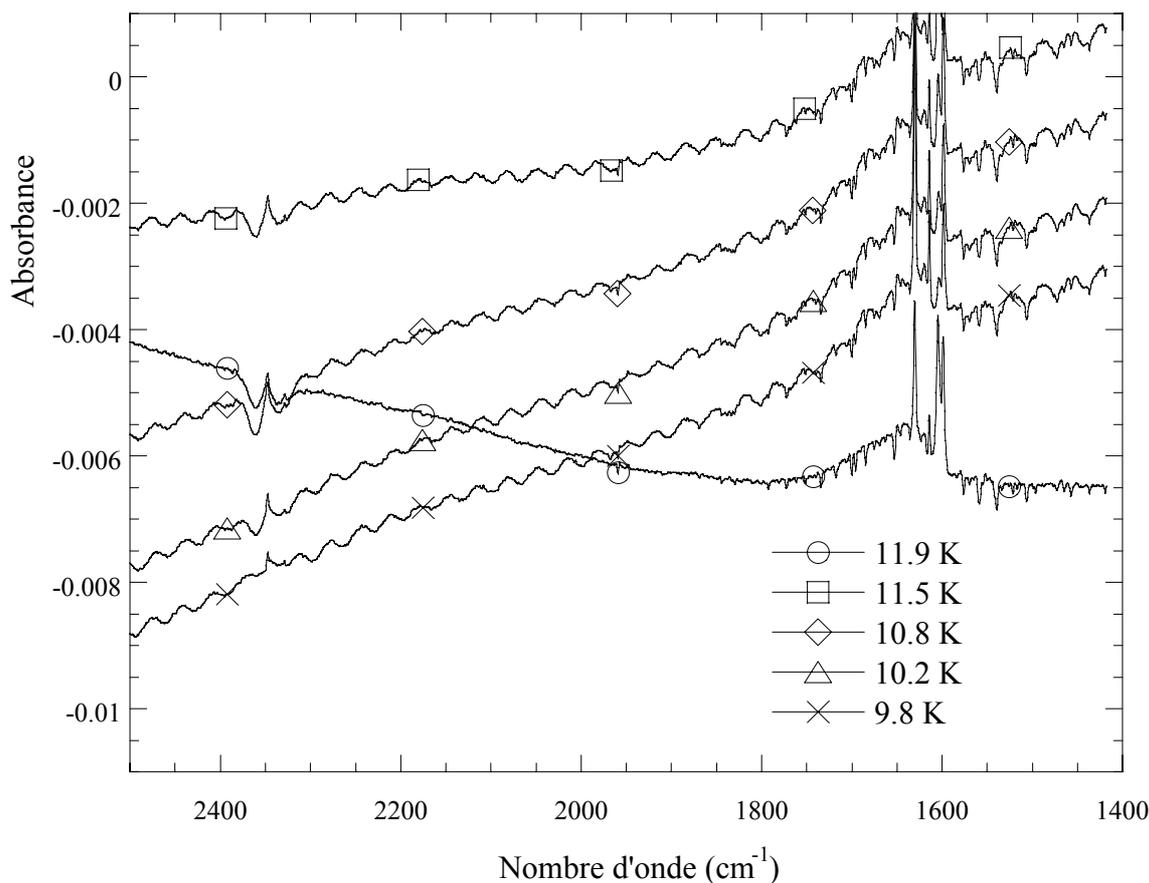


Figure III.1.2 Spectre d'une matrice de Ne à différentes températures : évolution des interférences en fonction de la température.

III.1.3 Chambre d'irradiation et d'analyse

Le cryostat est inséré dans une chambre à vide. L'ensemble chambre et tête cryogénique est placé dans la cuve du spectromètre à transformée de Fourier comme indiqué sur le schéma III.1.3. Le pompage est assuré par une pompe turbo-moléculaire, pré-pompée par une pompe sèche à membrane. La pression finale est de l'ordre de 10^{-7} mbar, à la température ambiante, et de $5 \cdot 10^{-9}$ mbar, à basse température. La partie inférieure consiste en une chambre de géométrie octogonale. Elle comporte des hublots transparents au rayonnement infrarouge (ZnSe), une buse de dépôt mobile utilisée pour la réalisation de matrice et une ouverture permettant l'irradiation.

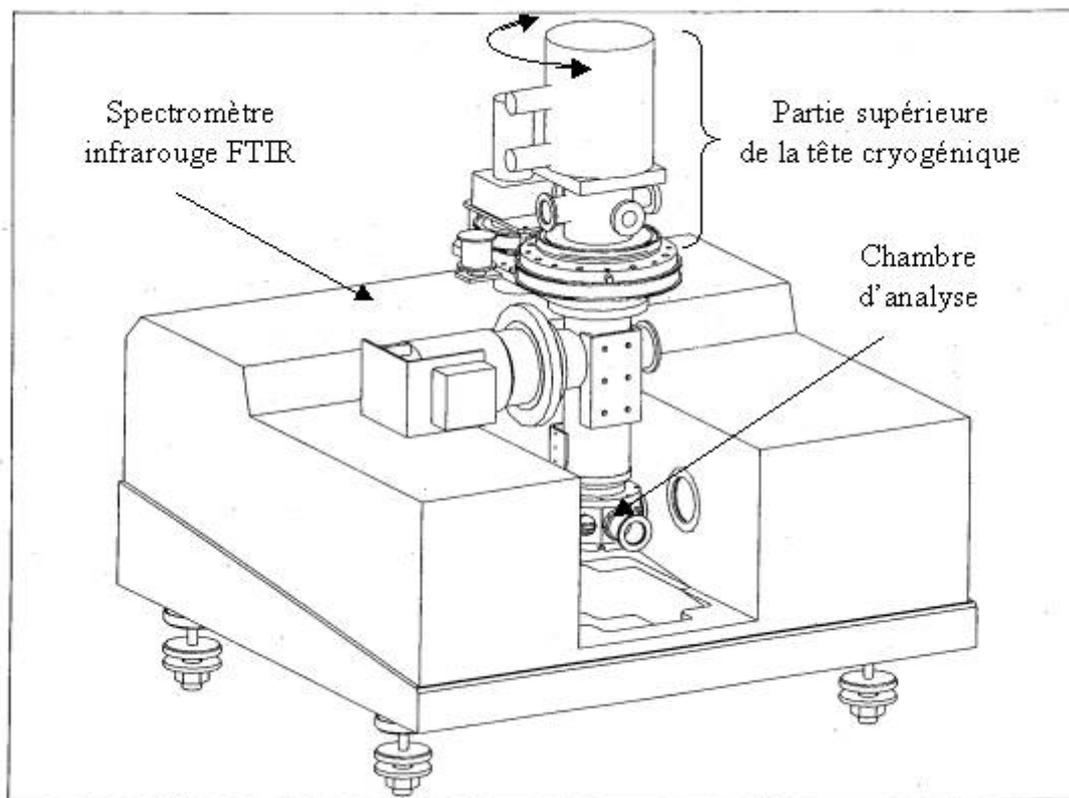


Schéma III.1.3 vue d'ensemble de C.A.S.I.M.I.R

Figure III.1.3 Illustration de l'ensemble chambre et tête cryogénique inséré dans la cuve du spectromètre à transformée de Fourier.

Le porte-échantillon est positionné de façon à ce que son centre coïncide avec l'intersection entre l'axe de la buse et l'axe du faisceau infrarouge. La tête cryogénique repose sur un support permettant une rotation du porte échantillon de 0 à 180 degrés. Ce système de rotation est motorisé et peut être télécommandé. La figure III.1.3' donne une représentation simplifiée du système.

La buse, d'un diamètre de 4 mm, peut être approchée ou éloignée du substrat de CsI grâce à un système coulissant. Lors du dépôt, elle est positionnée à 9 mm du substrat. Avant d'orienter l'échantillon pour les analyses ou les irradiations, il est nécessaire de s'assurer que la buse est préalablement éloignée de l'échantillon.

Le spectromètre utilisé est un NICOLET MAGNA 550, équipé d'un détecteur MCT A refroidi à l'azote liquide. Ce dispositif permet de réaliser des analyses en ligne.

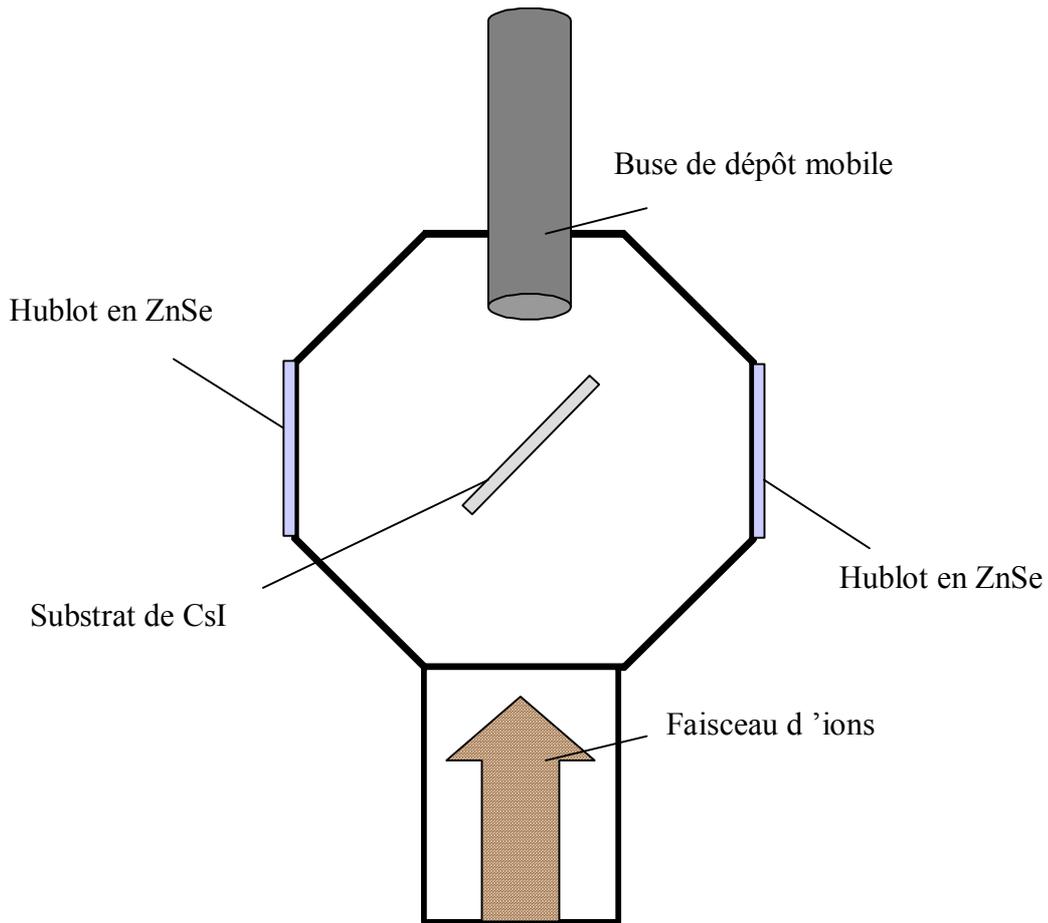


Figure III.1.3' : représentation simplifiée de la chambre d'irradiation et d'analyse.

Lors des irradiations aux ions, le dispositif est relié à la ligne moyenne énergie du GANIL (IRASME). Une vanne permet d'isoler le dispositif expérimental lors de l'étuvage ou lors de l'élaboration de la matrice, elle n'est ouverte que pendant les périodes d'irradiation. Nous verrons dans la partie III.2.5.c que la mise en communication du vide de la chambre avec celui d'IRASME a tendance à polluer les échantillons. Pour pallier ce problème, nous avons mis en place un diaphragme entre IRASME et notre chambre d'analyse. Ce diaphragme n'éradique pas complètement ce problème de pollution mais le diminue sensiblement.

Pour les irradiations aux rayons X, la chambre d'analyse est complètement isolée grâce à une fenêtre de Be. La distance entre la source de rayons X et l'échantillon est sensiblement égale à 25 cm. Notons que les irradiations par rayons X requièrent parfois un temps relativement important, l'automatisation du dispositif expérimental permet de mesurer le spectre infrarouge après chaque intervalle de temps imparti à l'irradiation.

III.1.4 Orientations du porte échantillon

Le porte échantillon peut être orienté dans trois positions particulières, illustrées sur la figure III.1.4 ci-dessous.

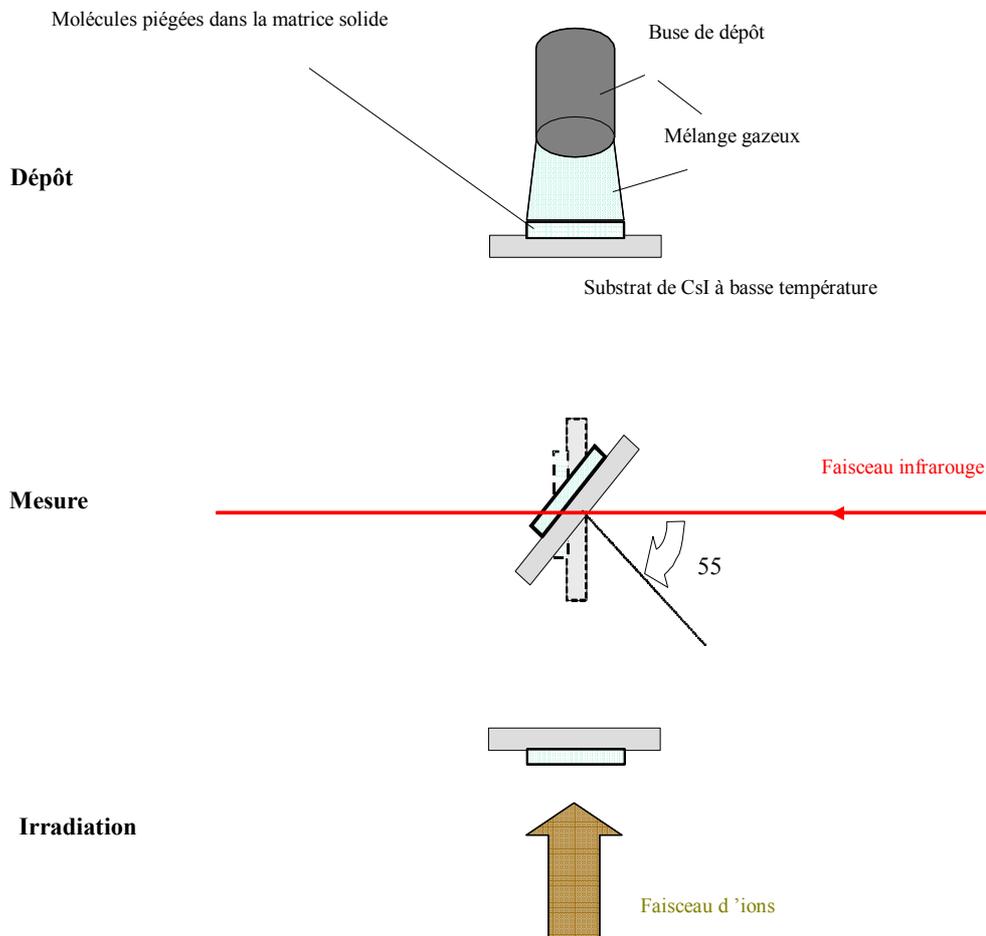


Figure III.1.4 Trois orientations de l'ensemble tête cryogénique-échantillon. Le schéma illustre ici le cas de l'isolement en matrice.

- La position de dépôt n'est utilisée que lorsque l'on isole des molécules en matrice. La température doit être préalablement réglée avant d'orienter le substrat de CsI face à la buse.
- Tous les spectres IR sont enregistrés à une température d'environ 8 K. L'échantillon peut être orienté à 0 degré ou 55 degrés par rapport au faisceau infrarouge polarisé dans le plan de réflexion. La position en incidence normale n'est utilisée que pour la mesure de l'épaisseur de la matrice. Le positionnement à 55 degrés (proche de l'incidence de Brewster) est exclusivement utilisé pour l'analyse des échantillons. Ce positionnement à l'angle de Brewster empêche les interférences de lames parallèles.
- Pour l'irradiation, il suffit de positionner le substrat vers la ligne moyenne énergie du GANIL ou vers le tube à rayon X.

III.1.5 Spectroscopie infrarouge

III.1.5.a Spectromètre

Tous les spectromètres infrarouge possèdent une structure comparable: une source lumineuse, un ensemble optique permettant l'analyse du faisceau, un détecteur et l'électronique associée. Dans le cas du spectromètre à transformée de Fourier, l'analyse des différentes longueurs d'onde repose sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson illustré sur la figure III.1.5.a. ci-dessous.

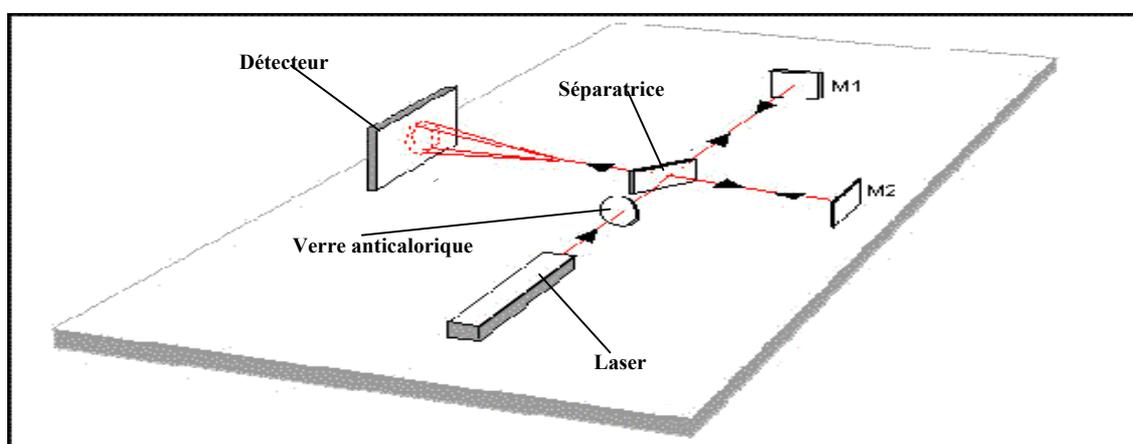


Figure III.1.5.a : principe de l'interféromètre de Michelson. L'un des deux miroirs M_1 ou M_2 est mobile.

Ce dispositif traite toutes les longueurs d'onde en même temps. Le déplacement du miroir mobile génère l'interférogramme du faisceau IR et le calcul de sa transformée de Fourier donne le spectre IR.

Le spectre caractéristique d'un échantillon est obtenu en prenant le logarithme décimal du quotient entre le spectre sans et avec échantillon. Pour améliorer le rapport signal/bruit, les spectres enregistrés lors de plusieurs «balayages» sont moyennés (un balayage correspondant à un cycle de déplacement du miroir). Tous nos spectres ont été obtenus après 512 balayages ce qui signifie que le spectre final résulte de la moyenne de 512 spectres. Ainsi, le bruit est typiquement de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$ et le temps d'acquisition de 5 minutes.

III.1.5.b Résolution

La résolution du spectromètre est inversement proportionnelle à l'amplitude de déplacement du miroir mobile de l'interféromètre. La résolution que l'on choisit dépend, entre autre, de la largeur intrinsèque des bandes. Nous avons choisi de travailler à une résolution de 2 cm^{-1} . Cette résolution est suffisante pour ne pas élargir les bandes dans le cas du polyéthylène irradié. Dans le cas des molécules isolées en matrice les largeurs de bande peuvent être très petites. A titre d'exemple, la figure III.1.5.b montre le spectre IR du cyclohexane isolé en matrice obtenu avec des résolutions de 2 cm^{-1} et 1 cm^{-1} . On constate que la résolution de 2 cm^{-1} conduit à un élargissement des bandes, certains doublets ne sont plus résolus. Augmenter la résolution entraîne, à temps d'acquisition constant, une baisse du rapport signal sur bruit. Nous avons estimé que la résolution de 2 cm^{-1} était un compromis raisonnable entre le gain de sensibilité et la perte de résolution spectrale.

Pour le type de spectromètre utilisé, le choix de la résolution impose le nombre de points permettant de décrire le spectre. Dans le cas d'une résolution de 2 cm^{-1} , le spectre sera décrit par un point par cm^{-1} . Ce faible nombre de points a pour conséquence d'engendrer un mauvais lissage des bandes IR. Pour améliorer cela, nous avons doublé le nombre de points en ajoutant, en fin d'interférogramme, un nombre de zéros égal au nombre de points acquis. On parle alors de niveau 1 de «zéro filling». Cette procédure mathématique lisse les courbes sans, bien évidemment, améliorer la résolution.

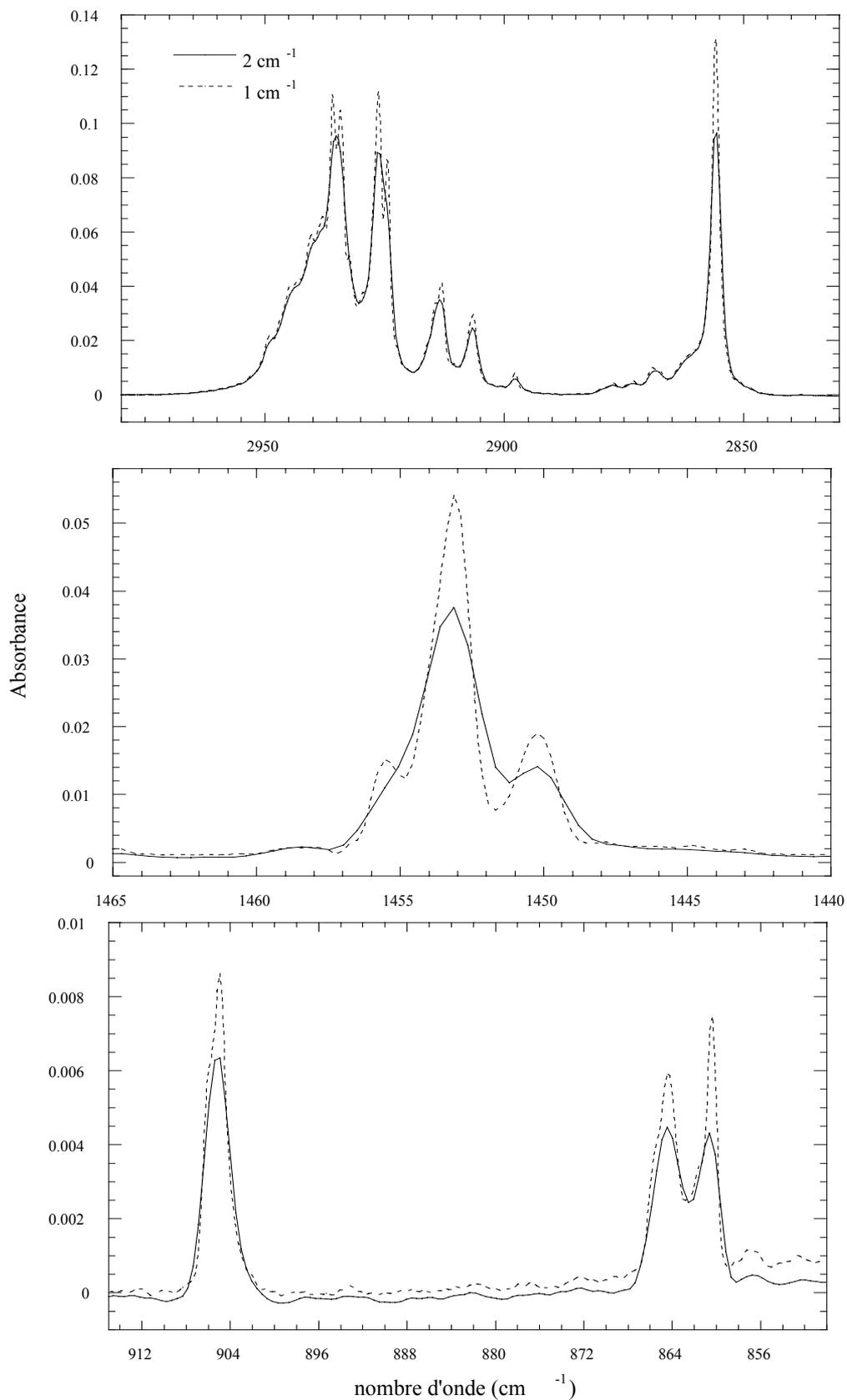


Figure III.1.5.b Spectre IR du cyclohexane isolé en matrice à des résolutions de 2 et 1 cm⁻¹. La concentration de la matrice est égale à 4.1 10⁻⁴ et l'épaisseur est de 60 μm. Les deux spectres ont subi une correction de ligne de base.

III.1.5.c Ligne de base et bruit

Lorsque la matrice est diluée, le signal devient très faible et en plus de la dégradation du rapport signal sur bruit, les problèmes de ligne de base deviennent délicats. La figure III.1.5.c montre les spectres obtenus pour des matrices de cyclohexane à différentes concentrations. Par souci de comparaison, chaque spectre a été normalisé par l'épaisseur et la concentration de la matrice considérée. Dans le cas de la matrice la plus diluée, le rapport signal sur bruit a été estimé à ~ 10 ; ce qui reste acceptable. Néanmoins, les fluctuations de la ligne de base sont, quant à elles, du même ordre de grandeur que l'absorbance des bandes IR. Dans le cas des matrices diluées, on notera que l'on peut, également, être gêné par les bandes d'absorption des molécules H_2O et CO_2 isolées en matrice. Nous parlerons de ces bandes d'absorption plus en détail dans la partie III.2.5.

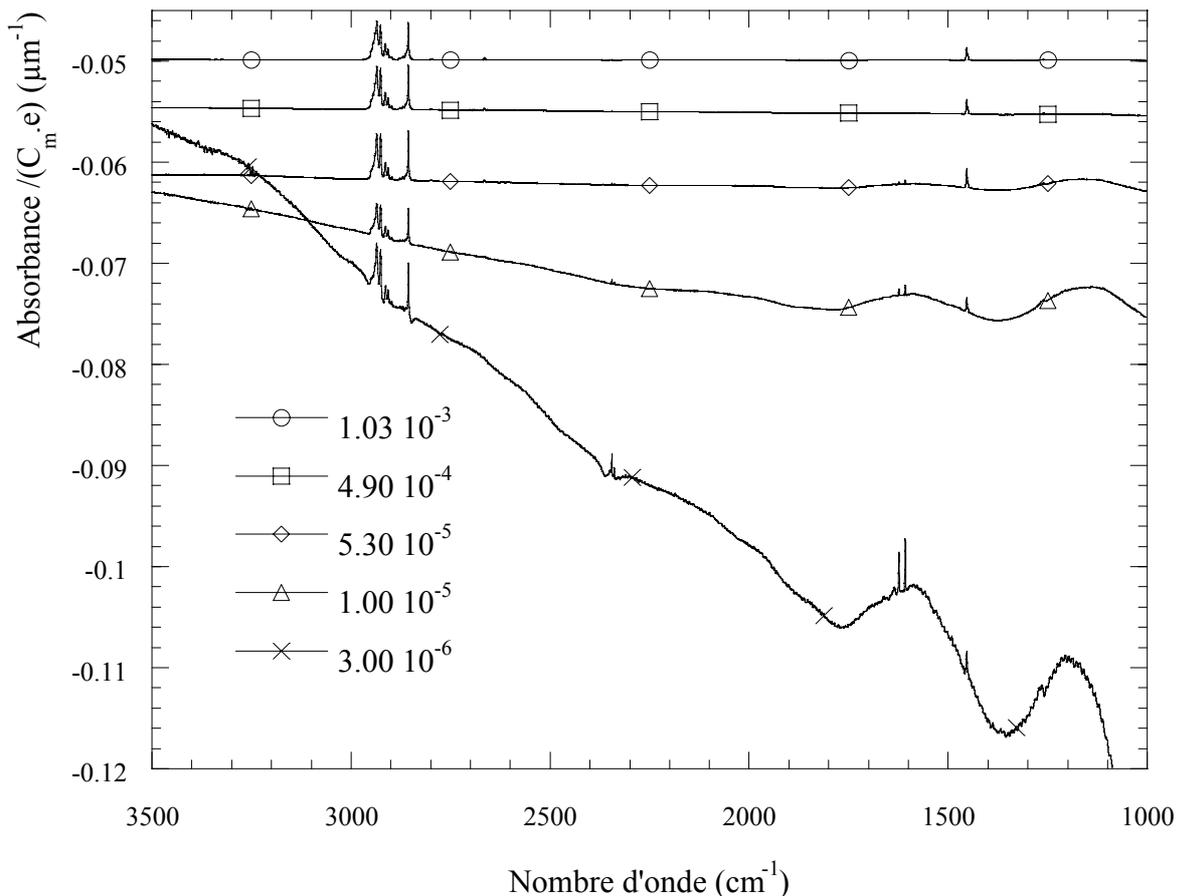


Figure III.1.5.c Mise en évidence de la fluctuation de la ligne de base pour des matrices diluées. Les spectres ont été normalisés par l'épaisseur et la concentration nominale de la matrice (C_m) (cf. Partie III.1.6).

III.1.5.d Pollutions

Les pollutions rencontrées en spectroscopie IR sont généralement dues à l'absorption du rayonnement par les molécules de H₂O et CO₂ se trouvant sur le chemin optique du faisceau infrarouge. Ces molécules engendrent l'apparition de bandes caractéristiques de la phase gazeuse : les bandes de vibration-rotation.

Le spectre de l'H₂O en phase gazeuse présente des bandes de vibration-rotation entre 4000 et 3500 cm⁻¹ (correspondant aux vibrations d'élongation ν_{O-H}) puis entre 2000 et 1200 cm⁻¹ (vibrations de déformation δ_{H-O-H}). Les bandes caractéristiques du CO₂ en phase gazeuse se situent dans la gamme 2425-2275 cm⁻¹ et 710-625 cm⁻¹. Les figures III.1.5.d et d' montrent, respectivement, le spectre typique des molécules H₂O et CO₂ en phase vapeur. Le spectre des molécules de H₂O présente la structure constituée des branches P et R. Le spectre des molécules de CO₂, dans la gamme 710-625 cm⁻¹, présente une structure P Q R. Avec dans la gamme 710-625 cm⁻¹, la présence de la branche Q centrale située à ~ 668 cm⁻¹.

Pour éviter ce type de pollution, le spectromètre est équipé d'un sécheur d'air qui absorbe les molécules de H₂O et de CO₂. Notre dispositif expérimental est également équipé de soufflets, pour rendre étanche le chemin optique entre le spectromètre et la chambre d'analyse. En outre, un logiciel de traitement permet, le cas échéant, de soustraire les spectres caractéristiques de ce type de pollution.

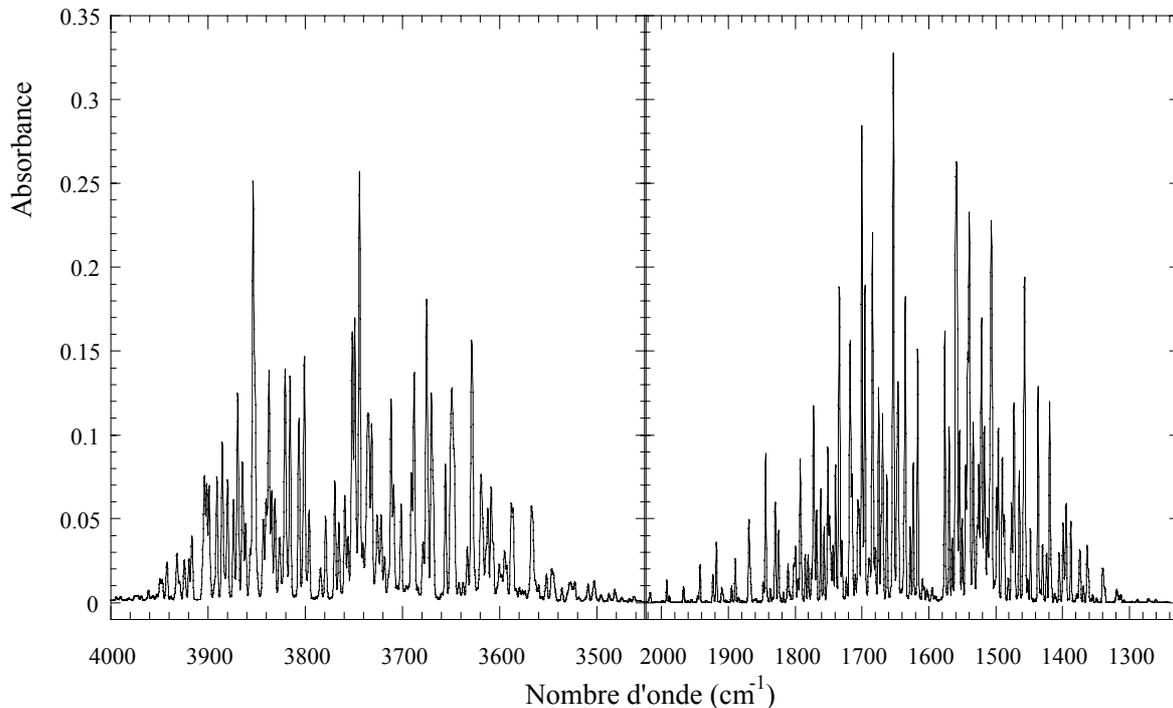


Figure III.1.5.d spectre de la molécule de H₂O obtenu avec une résolution de 2cm⁻¹

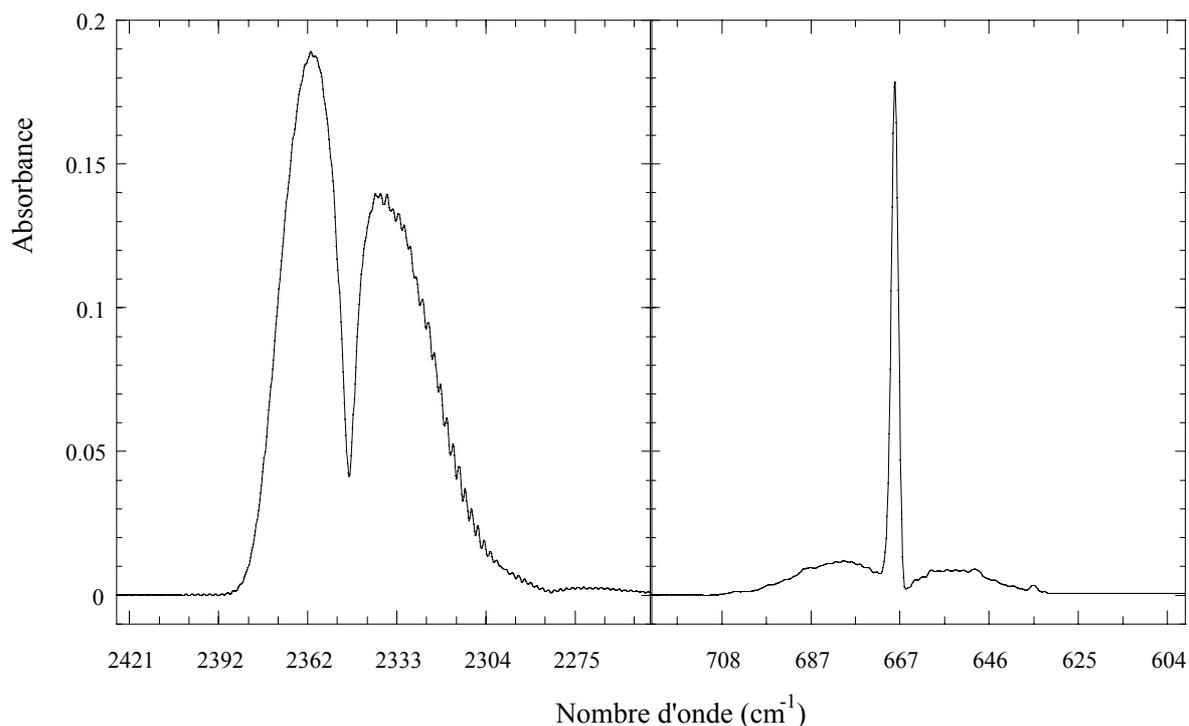


Figure III.1.5.d' Spectre de la molécule de CO₂ obtenu avec une résolution de 2 cm⁻¹

III.1.5.e Artéfacts

Les défauts du spectromètre, les impuretés, les contaminations et les défauts sur les différentes fenêtres peuvent générer des accidents sur le signal obtenu sans échantillon, que nous nommerons selon la terminologie anglaise « background ». L'évolution de ce signal peut créer des artéfacts sur le spectre IR. Nous avons tenté d'identifier les différentes bandes liées à un artéfact. Pour ce faire nous avons élaboré et irradié des matrices d'Ar pur. La figure III.1.5.e montre des spectres sur lesquels des artéfacts sont présents.

L'analyse des spectres révèle la présence, dans les spectres irradiés, de bandes initialement absentes dans le spectre vierge. Ces bandes situées à 1234 cm⁻¹ et 1344 cm⁻¹ ne sont aucunement liées au phénomène d'irradiation de la matrice, ce sont des bandes initialement présentes dans le « background ». Les modifications observées dans l'intensité de ces bandes proviennent peut-être de la modification du substrat sous rayonnement. Par ailleurs, nous n'avons identifié aucune bande provenant de l'irradiation de l'argon.

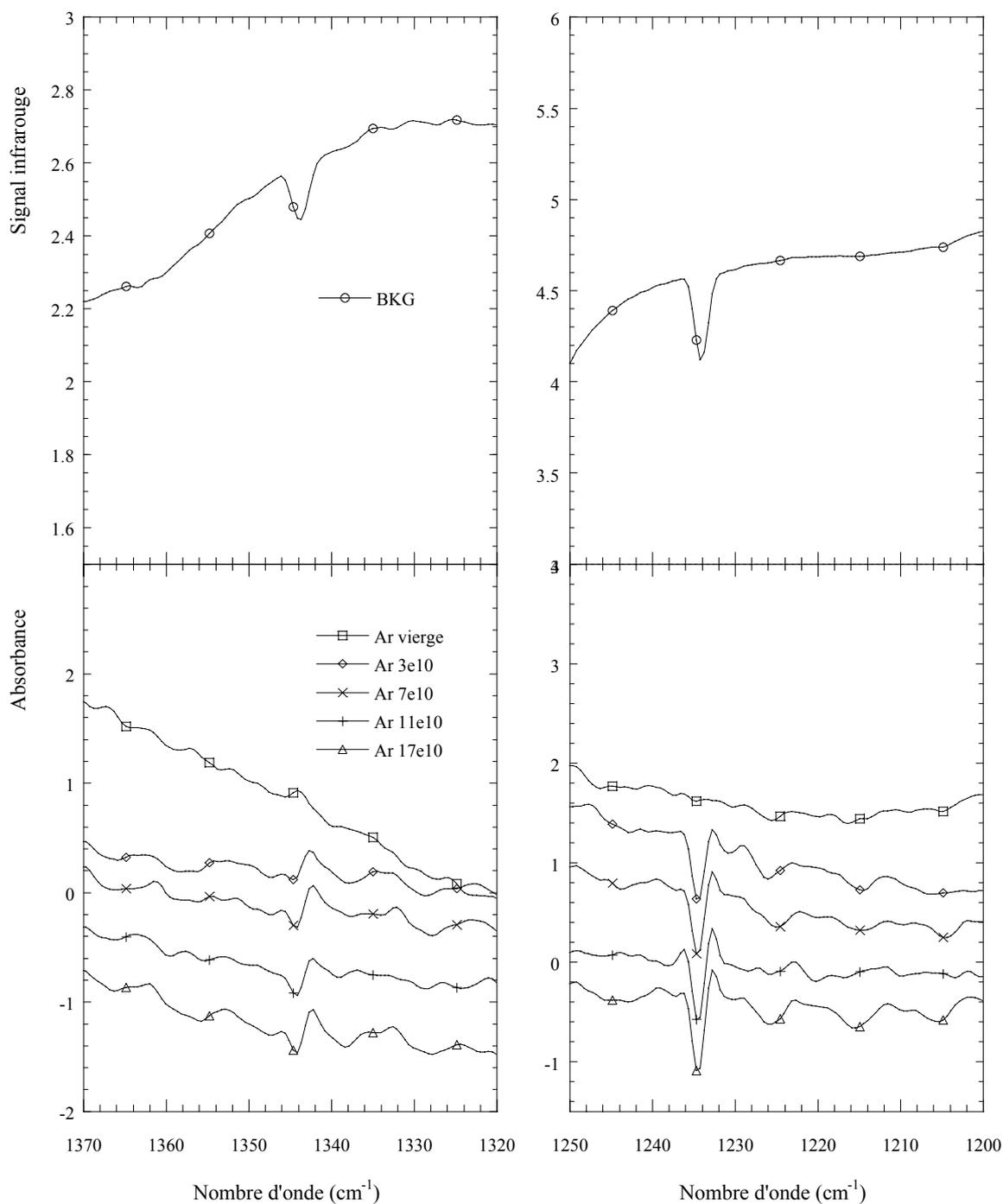


Figure III.1.5.e Mise en évidence d'artéfacts liés aux accidents de BKG (background). Les spectres d'argon ont été multipliés par un facteur 1000. Les irradiations ont été réalisées avec des ions Ne à différentes fluences. La ligne de base du BKG a été corrigée. Les spectres ont été décalés pour une meilleure visualisation. Les échelles sont arbitraires.

III.1.6 Rampe de mélange et d'injection

La rampe de mélange et d'injection est utilisée pour fabriquer le mélange gazeux. La fonction principale de cette rampe consiste à élaborer un mélange $c\text{-C}_6\text{H}_{12}/\text{Ar}$ pur et homogène. La photo III.1.6 illustre la rampe. En arrière plan, apparaissent C.A.S.I.M.I.R. et le tube à rayons X.

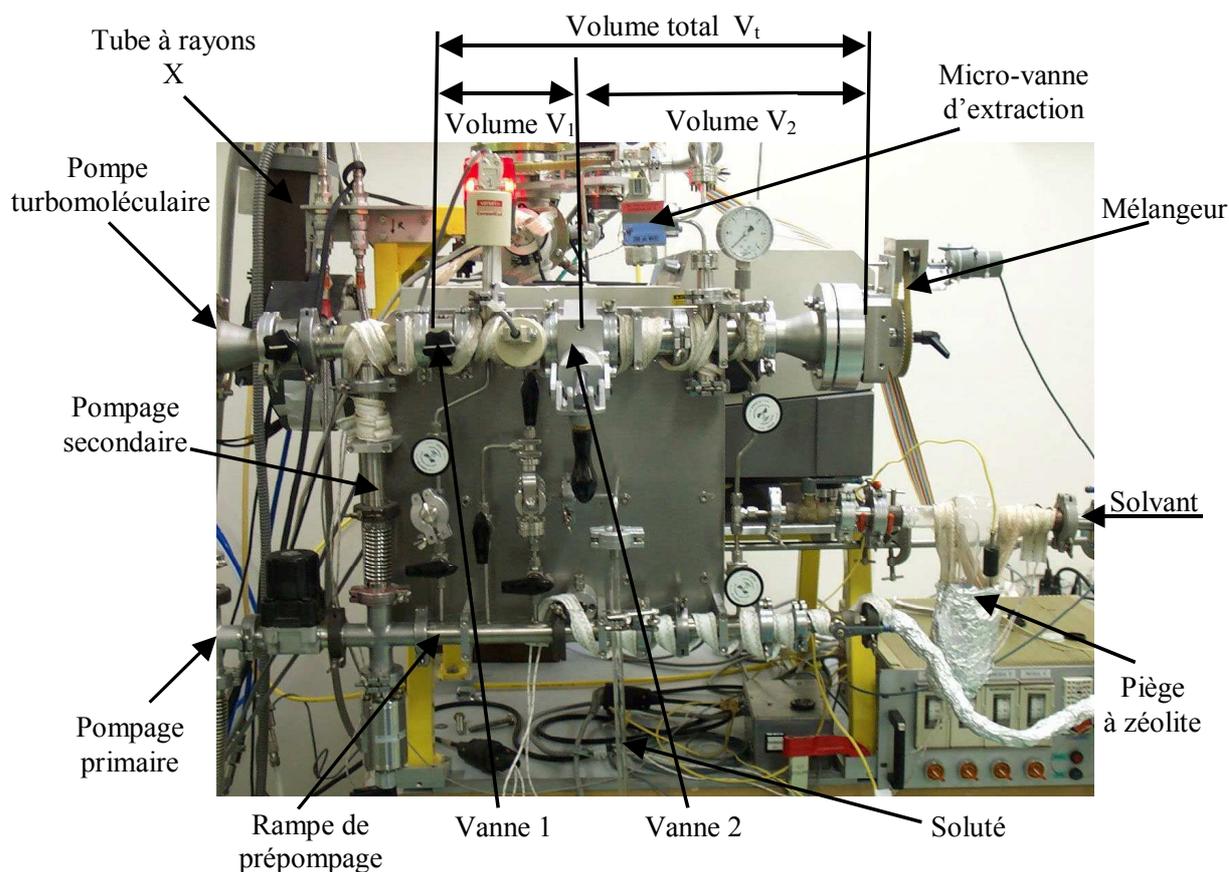


Photo III.1.6 Rampe de mélange et d'injection

La rampe est constituée de deux tubulures parallèles reliées entre elles via diverses ramifications. Un système de vannes permet d'effectuer un prépompage primaire puis un pompage secondaire. La tubulure dans laquelle le mélange est effectué se situe dans la partie supérieure de la photo. Elle se divise en deux parties de volumes préalablement déterminés. Le compartiment de volume V_1 , est destiné à accueillir le soluté alors que le compartiment de volume V_2 est destiné au solvant. Les volumes V_1 et V_2 sont respectivement égaux à 189.4 cm^3 et 593.4 cm^3 . La somme de ces deux volumes donne le volume total V_t .

La mesure de la pression dans les compartiments de volume V_1 et V_t est faite à l'aide de capteurs absolus capacitifs « barocells ». La pression dans le compartiment de volume V_2 est donnée par un manomètre à aiguille. La quantité de solvant généralement injectée dans le compartiment 2 est de l'ordre de 970.9 mbar. La quantité de soluté varie, quant à elle, de 0.008 mbar pour les matrices les plus diluées à 14 mbar pour les plus concentrées.

L'ouverture de la vanne 2 autorise le mélange des deux gaz. L'utilisation d'un système tournant permet une homogénéisation plus rapide. Nous justifierons l'emploi de ce système tournant dans la partie III.1.7. La rampe est reliée à la buse mobile, débouchant dans la chambre, via la micro-vanne d'extraction PHILLIPS. L'ouverture de cette vanne va dépendre de la pression dans la rampe ; elle fixe la vitesse de dépôt. Les volumes V_1 et V_t étant connus, la simple mesure des pressions P_1 et P_t permet d'estimer la concentration théorique nominale (C_m) de la matrice grâce à la relation suivante :

$$\frac{P_1 V_1}{P_t V_t} = C_m \quad (1)$$

La concentration nominale correspond au rapport entre la concentration molaire de cyclohexane et celle de l'argon.

Pour éviter de polluer la matrice, un certain nombre de précautions (étuvage du dispositif sous vide, purge de la buse et piégeage des polluants) sont à prendre avant et pendant la réalisation du mélange.

La première étape consiste à bien étuver le dispositif sous vide. Des rubans chauffants, reliés à un régulateur de température, permettent d'étuver le système pendant toute une journée voire plus. Le vide généralement atteint dans la rampe est de l'ordre de 10^{-6} mbar à la température ambiante.

Par la suite, la buse de dépôt mobile est purgée. Après remplissage du compartiment de volume V_t , avec de l'azote chaud, la micro-vanne est légèrement ouverte pour permettre d'atteindre une pression de l'ordre de 10^{-4} mbar, dans la chambre d'analyse. On laisse le système évoluer durant la nuit qui précède la réalisation du mélange.

Nous avons, également, mis en place un piège à zéolithe entre la rampe et la bouteille contenant le solvant. Ce système piège les molécules de H_2O et de CO_2 , ce qui minimise leur présence dans notre matrice. Les spectres de molécules de H_2O et de CO_2 en matrice seront présentés dans la partie III.2.5.

La dernière précaution concerne le soluté. Dans notre cas, le soluté est liquide et il est placé dans une éprouvette connectée à la rampe. Pour le dégazer, le soluté est solidifié en plongeant l'éprouvette dans un Dewar d'azote liquide puis il s'ensuit un pompage de l'air contenu dans le reste du réceptacle. Ce premier pompage à la température de l'azote liquide est suivi par un second pompage de l'éprouvette placée hors du Dewar. Lorsque le vide atteint environ 10^{-3} mbar, le système est isolé puis on le laisse revenir à la température ambiante. En général, cette procédure est répétée 2 fois entre chaque mélange. Lorsque l'éprouvette est connectée à la rampe pour la première fois, la procédure est répétée jusqu'à 5 fois.

III.1.7 Problème d'homogénéité du mélange

Bien que le calcul de la concentration nominale de cyclohexane dans le mélange soit aisé, la concentration effective dans la matrice n'est pas connue de façon absolue. Au début de l'étude, nous avons observé des différences notables d'absorbances sur les spectres de nombreuses matrices réalisées à partir de mélanges de même concentration nominale en cyclohexane. Une étude plus approfondie nous a révélé que l'absorbance du cyclohexane dans la matrice croît, avec le temps de mélange dans la rampe, puis sature. L'homogénéisation du mélange n'est pas instantanée, elle dépend du coefficient de diffusion de chacun des gaz du mélange.

La figure III.1.7 illustre bien le phénomène décrit ci-dessus. Nous avons réalisé un mélange CH_4/Ar puis $\text{c-C}_6\text{H}_{12}/\text{Ar}$ que nous avons déposé sur le substrat de CsI, après un certain temps de mélange. Nous avons constaté un temps d'homogénéisation de 1 heure 30 minutes dans le cas du cyclohexane et seulement de 30 minutes dans le cas du méthane. Ce dernier ayant une masse molaire plus petite, il diffuse plus rapidement.

Pour accélérer l'homogénéisation, une façon de procéder consiste à augmenter la mobilité des constituants du mélange en élevant la température du mélange. Bien que cette méthode s'avère relativement efficace, l'augmentation de la température engendre également le dégazage des parois et des joints, ce qui détériore assurément la pureté de la matrice. Nous avons donc envisagé une autre méthode. Nous avons opté pour la mise en place d'un système de brassage du mélange.

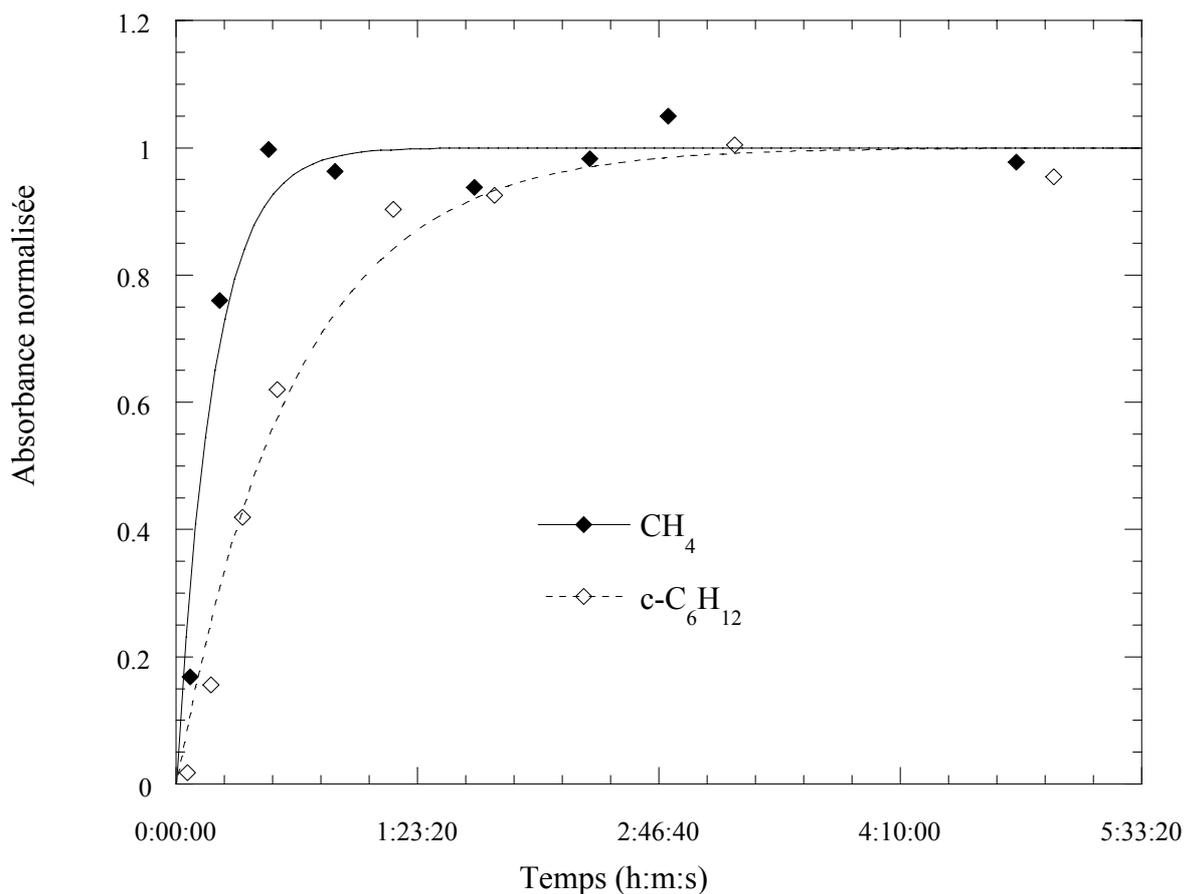


Figure III.1.7 Evolution des mélanges CH₄/Ar et c-C₆H₁₂/Ar en fonction du temps de mélange dans la rampe. Nous avons normalisé l'absorbance par la valeur déterminée par l'ajustement au temps infini.

La figure III.1.7' montre l'évolution du mélange avec et sans le système de brassage. L'agitation du mélange accélère fortement son homogénéisation. On gagne un facteur 7 sur le temps d'homogénéisation lorsque l'on utilise le système rotatif. Le temps nécessaire pour homogénéiser le mélange est de 20 minutes lorsque le mélange est agité contre 2 heures 20 minutes quand il ne l'est pas.

Notons que le temps d'homogénéisation du mélange c-C₆H₁₂/Ar, obtenu à partir de la figure II.1.7, est différent de celui obtenu à partir du graphe de la figure III.1.7'. Cette différence est certainement due au fait que le système rotatif, lorsqu'il n'est pas en fonctionnement, gêne la diffusion des deux gaz.

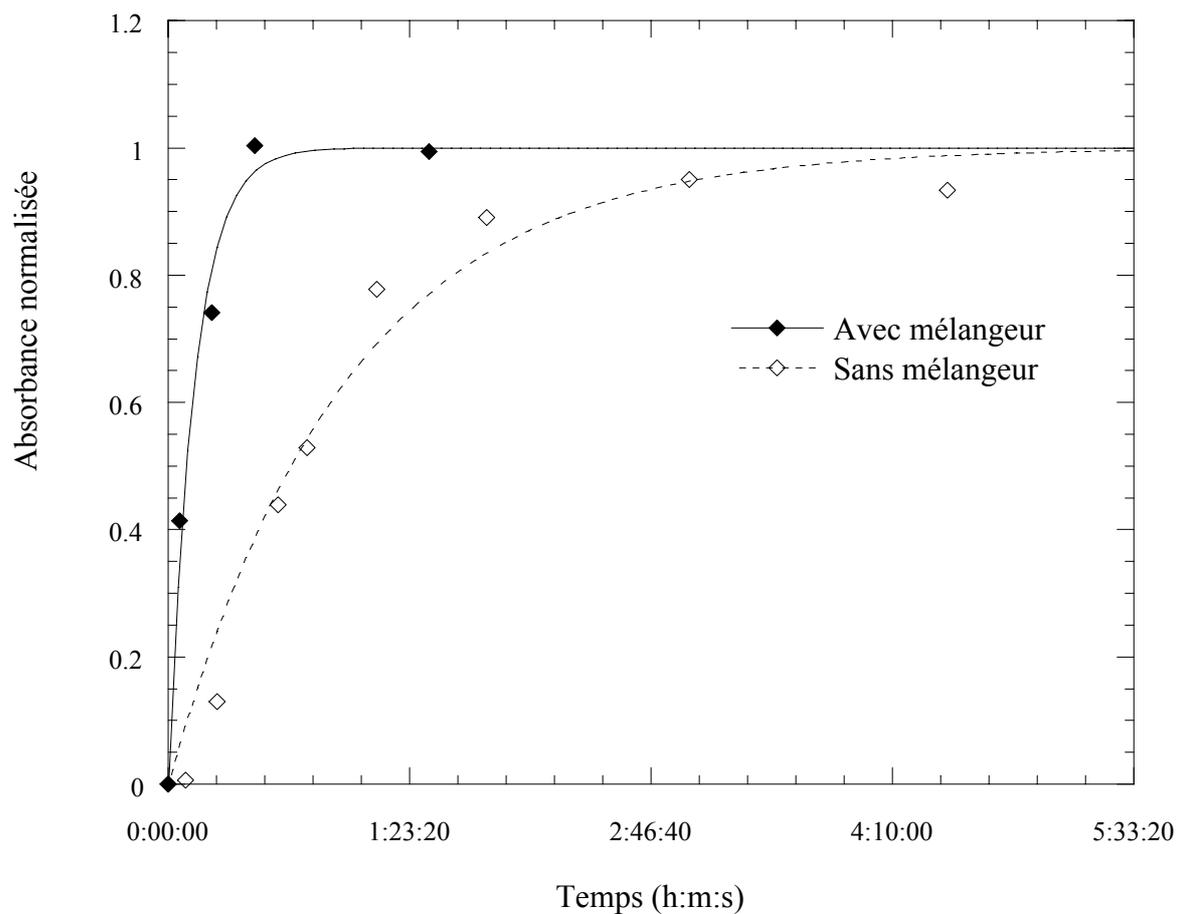


Figure III.1.7' Evolution du mélange $c\text{-C}_6\text{H}_{12}/\text{Ar}$ avec ou sans mélangeur. Nous avons normalisé l'absorbance par la valeur déterminée par l'ajustement au temps infini.

III. 2 Elaboration et analyse de la matrice

III.2. 1 Protocole

Dans cette partie, nous nous penchons sur la méthode utilisée pour piéger des molécules en matrice. Nous avons vu, plus haut, que la réalisation d'une matrice commence par l'élaboration d'un mélange. Dès que l'homogénéité du mélange est atteinte, nous sommes en mesure de réaliser le dépôt.

La technique que nous utilisons est la technique de vaporisation lente où le mélange gazeux est lentement déposé sur un substrat à basse température. Les étapes concernant le dépôt du mélange gazeux sur le substrat sont les suivantes :

1. La température du substrat est régulée.
2. Le substrat est orienté face à la buse.
3. La buse est rapprochée à 9 mm du substrat.
4. La micro-vanne est ouverte pour déposer la quantité de gaz désirée.

De nombreux paramètres peuvent influencer sur la matrice : le diamètre de la buse, la distance buse-échantillon, la température de dépôt et la vitesse de dépôt. Les deux premiers paramètres agissent certainement sur le rapport entre l'épaisseur obtenue et le nombre de moles injectées dans l'enceinte du cryostat et sur la planéité de la couche déposée. Par contre, il est peu probable qu'ils jouent de manière décisive sur la nature de la matrice elle-même : taille des cristallites et configuration de piégeage.

Concernant ces derniers points, la température du substrat et l'ouverture de la micro-vanne (i.e. la vitesse de dépôt) sont des paramètres plus importants. Swanson et al [SWA.81] ont montré que le site de piégeage dépendait des conditions de dépôt. La température de dépôt influence l'orientation de la molécule lors de la cristallisation de la matrice. La vitesse de dépôt, quant à elle, reflète principalement les qualités optiques de la matrice. Lorsque le dépôt est rapide, on forme des microcristaux et le rayonnement infrarouge diffuse.

Pour la détermination de la vitesse de dépôt, nous nous sommes inspirés des valeurs données par des expérimentateurs [GIL] travaillant sur les dépôts. Selon eux, un dépôt est d'autant meilleur qu'il est lent et ils ont estimé qu'un dépôt réalisé avec une vitesse de

10 mmol/h peut être considéré comme tel. En ce qui nous concerne, le choix de la vitesse a été fait à partir de considérations spectrales : nous avons estimé que la vitesse est correcte lorsque les interférences sont clairement observées sur le spectre. Ces interférences font foi d'une bonne qualité optique de la matrice. Les spectres modulés par les interférences sont montrés dans la partie III.2.2 (figure III.2.2.a). Ces dernières sont utilisées dans le calcul de l'épaisseur de la matrice. La vitesse de dépôt utilisée dans toutes nos expériences est proche de 15 mmol/h.

Le choix de la température de dépôt a été réalisé en comparant les spectres de matrices déposées à différentes températures. La température que nous avons choisie a été déterminée dans la partie III.2.4.a.

III.2.2 Quantification de la matrice

III.2.2.a Epaisseur

En incidence normale, la matrice se comporte comme un système interférentiel de Fabry-Pérot. Les fractions du faisceau infrarouge réfléchies par l'interface matrice-vide et matrice-substrat subissent une différence de marche et interfèrent. La différence de marche entre deux fractions de faisceau, issus de la matrice, est égale à $2ne$. La valeur de l'interfrange (i) est donnée par la relation suivante :

$$i = \frac{1}{2ne} \quad (2)$$

avec n l'indice de l'argon (1.29 à 60K d'après Moskowitz [MOS.76]) et e l'épaisseur de la matrice.

Comme le montre la figure III.2.2.a, le spectre infrarouge, obtenu en incidence normale, est modulé par les interférences. L'observation de ces modulations garantit le bon parallélisme des interfaces substrat-matrice et vide-matrice. Notons que la planéité de la matrice n'est garantie que sur la surface explorée par le faisceau IR. Ce dernier possède une section de 0.5 cm^2 au niveau de l'échantillon. Notons, également, qu'il arrive que ces interférences ne puissent pas être observées. Cela se produit lorsque le substrat a été déformé lors du serrage dans le porte échantillon ou lorsqu'il a été soumis à une fluence trop

importante. Comme l'indique la relation (2) ci-dessus et la figure III.2.2.a ci-dessous, la valeur de l'interfrange est d'autant plus petite que la lame est épaisse. L'interfrange dû au substrat de CsI n'est pas visible avec notre résolution de 2 cm^{-1} .

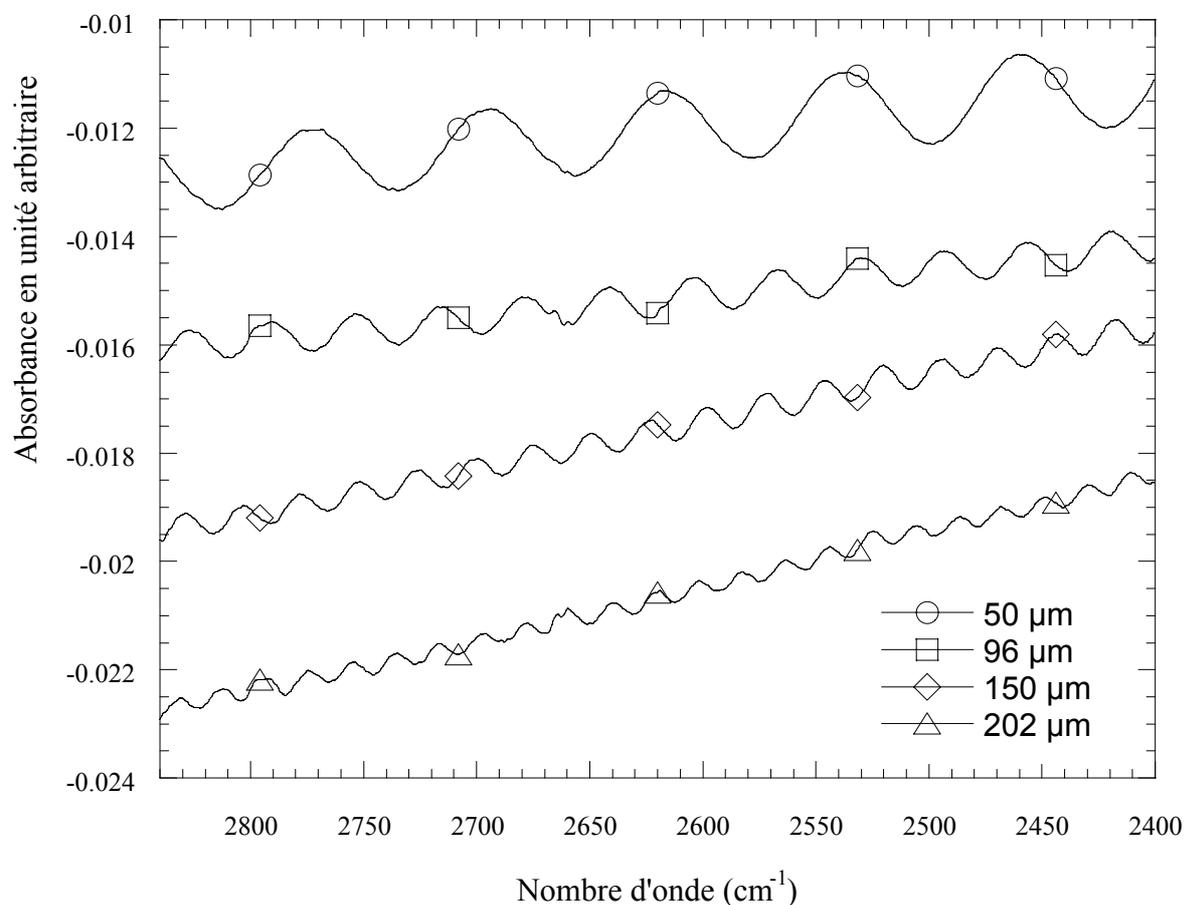


Figure III.2.2.a. Portion de spectres illustrant les interférences obtenues pour des matrices d'argon de différentes épaisseurs

III.2.2.b Concentration

Nous avons vu que la concentration nominale est calculée lors de l'étape du mélange. Nous n'avons pas de réels moyens de contrôler la concentration réelle dans la matrice. Les écoulements gazeux dépendent, en général, des masses des molécules. Si le rapport des masses soluté solvant est différent de 1 (dans notre cas il est égal à 2), on est en droit de suspecter une concentration de la matrice légèrement différente de celle calculée dans le mélange. Si différence il y a, le soluté étant toujours en très faible quantité, le rapport entre la concentration vraie et nominale ne devrait pas dépendre de la concentration.

Idéalement, l'absorbance est directement liée à la concentration du groupement absorbant par la loi de Beer-Lambert:

$$A = \varepsilon e C \quad (3)$$

A est l'absorbance, e l'épaisseur de l'échantillon (cm), C la concentration du groupement absorbant (mol.l^{-1}) et ε le coefficient d'absorption molaire ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) caractéristique de la vibration considérée.

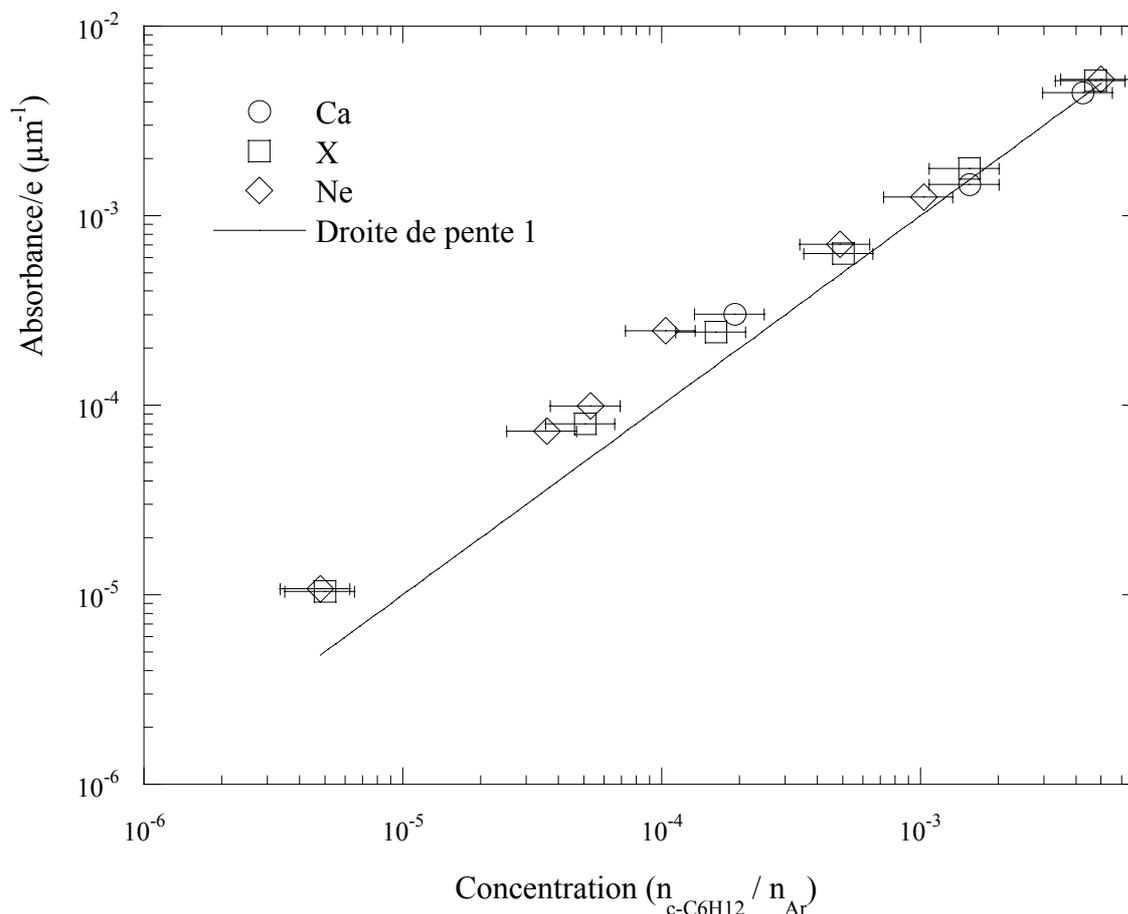


Figure III.2.2.b. Absorbance de la bande située à 1453 cm^{-1} , normalisée sur l'épaisseur, en fonction de la concentration. Les barres d'erreurs représentent + ou - 30 % de la valeur de la concentration nominale. La ligne continue correspond à une droite de pente 1.

La figure III.2.2.b. montre l'évolution de l'absorbance normalisée sur l'épaisseur en fonction de la concentration calculée. Ce graphe montre qu'à faible concentration, le rapport Abs/e s'écarte de la droite de pente 1. Ce phénomène peut être interprété de deux façons. Soit le coefficient d'absorption molaire est constant, auquel cas la concentration calculée ne correspond pas à la concentration réelle de la matrice pour une raison qui nous échappe. Soit la concentration est vraie, et dans ce cas le coefficient d'absorption dépend de la concentration. Ce qui est fort possible compte-tenu des effets d'interaction sur les spectres

infrarouge (voir § III.2.4.b). Toutefois, l'écart à la loi de Beer Lambert reste faible puisqu'il est d'un facteur deux pour une variation de concentration de plus de trois ordres de grandeur.

III.2.3 Spectre du cyclohexane en matrice

La figure III.2.3 donne le spectre caractéristique du cyclohexane isolé dans une matrice d'Ar mesuré à 8 K. Nous avons attribué chaque bande à partir des données issues du NIST (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>). L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau III.2.3. Le coefficient d'absorption molaire de la bande la plus intense a été calculé à partir de la relation (3).

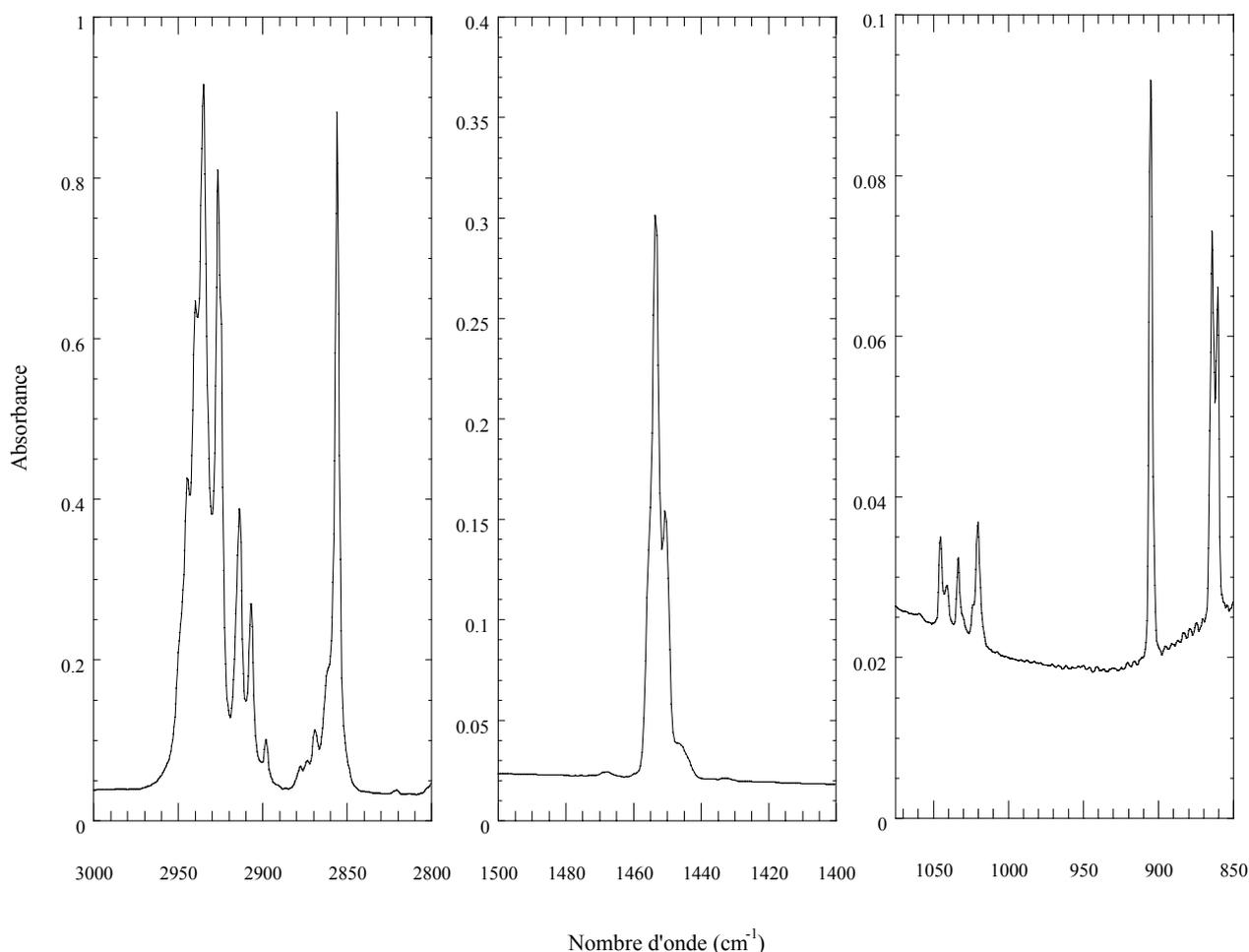


Figure III.2.3. spectre du cyclohexane isolé dans une matrice d'Ar. La concentration nominale de la matrice (C_m) est égale à $1.03 \cdot 10^{-3}$ et son épaisseur est de $223 \mu\text{m}$

Phase gaz (NIST)	Matrice	Absorbance relative	ϵ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Attribution
2933 ti 2915 m	2944.6	0.442	738	CH ₂ a-stretching
	2939.9	0.692		
	2935.1	1		
	2926.6	0.881		
	2913.8	0.400		
	2906.9	0.268		
	2898.1	0.073		
2863 ti	2869.1	0.087		CH ₂ s-stretching
	2856.0	0.968		
1457 ti 1437 m	1453.4	0.322		CH ₂ scissoring
	1450.6	0.152		
1261 i	1260.1	0.036		CH ₂ twisting
1040 m 1016 m	1045.3	0.012		CH ₂ rocking
	1033.3	0.011		
	1020.3	0.017		
907 i	905.2	0.083		CH ₂ rocking
863 i	864.3	0.054		CC stretching
	860.6	0.046		
<i>ti très intense i intense m moyen</i>				

Tableau III.2.3 attribution des bandes de vibration du cyclohexane

III.2.4 Paramètres influençant le spectre infrarouge

III.2.4.a Température de dépôt

Pour rendre compte de l'effet de la température de dépôt, nous avons décidé de déposer plusieurs mélanges de même concentration, en faisant varier la température du substrat. Les différents mélanges gazeux ont été déposés avec la même vitesse de dépôt (15 mmol/h). Etant donné que la concentration et l'épaisseur de la matrice ne sont pas rigoureusement identiques, nous avons normalisé chacun des spectres par ces deux grandeurs. La figure III.2.4.a montre les spectres normalisés pour différentes températures de dépôt.

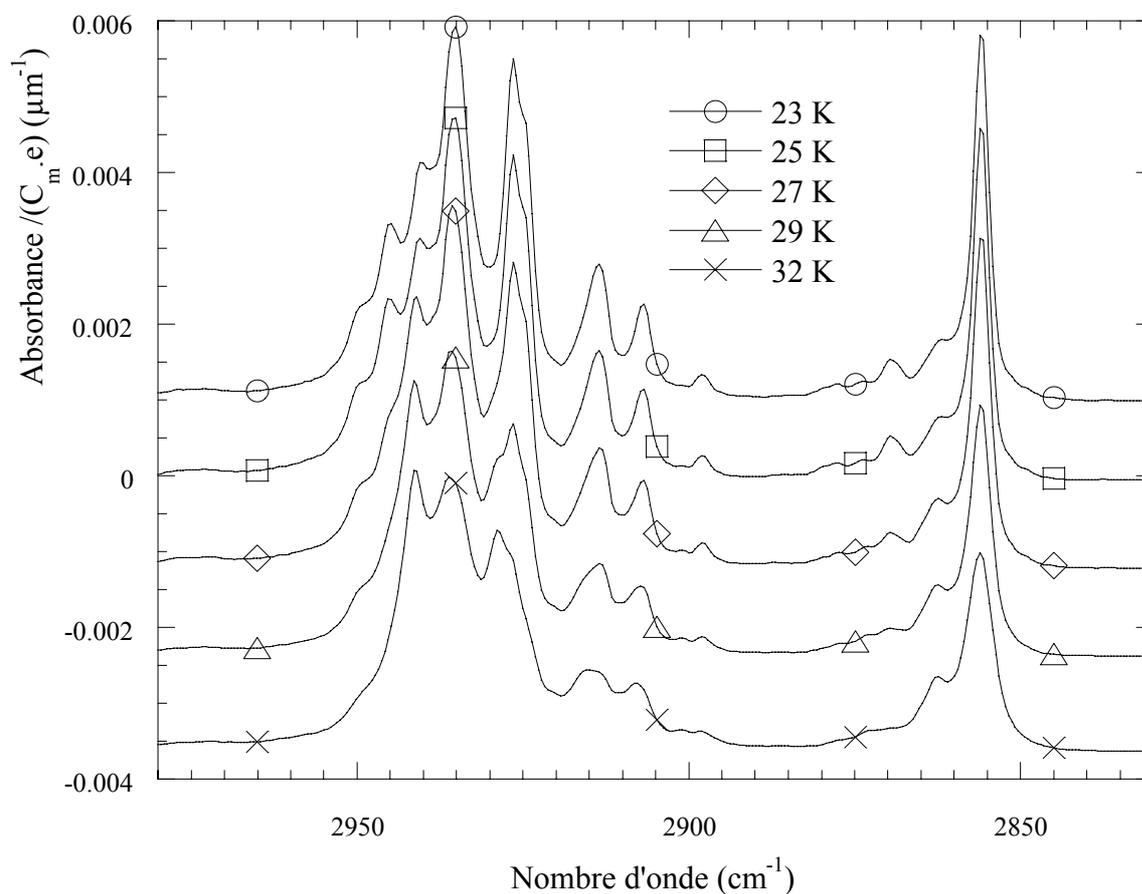


Figure III.2.4.a Spectres infrarouges du cyclohexane isolé dans une matrice d'argon à différentes températures de dépôt. Seule la zone des vibrations d'élongation C-H est illustrée. Toutes les mesures ont été effectuées à une température de 8 K puis normalisées par la concentration et l'épaisseur. La ligne de base de chaque spectre a été décalée

On constate que la température de dépôt affecte le rapport entre les bandes en plus d'une diminution globale de la hauteur des bandes quand la température de dépôt augmente. A des températures de dépôt trop élevées, les molécules de $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ se condensent très probablement pour former des agrégats. Eventuellement on peut penser que l'augmentation de la mobilité, due à l'augmentation de la température de dépôt, affecte les sites de piégeage, avec par exemple un piégeage préférentiel aux joints de grains. Le spectre le mieux résolu est celui obtenu lors du dépôt à 23 K. Toutes les matrices fabriquées par la suite, seront élaborées en maintenant la température du substrat à 23 K et la vitesse de dépôt à environ 15 mmol/h.

III.2.4.b Concentration (rapport molaire)

L'augmentation de la concentration induit naturellement une augmentation de la probabilité d'interaction entre les molécules. La température et la vitesse de dépôt étant préalablement déterminées, la figure III.2.4.b montre l'allure du spectre du cyclohexane lorsqu'on augmente la concentration du mélange gazeux. Tous les spectres ont été normalisés par l'épaisseur et la concentration des matrices respectives. Le spectre du cyclohexane pur a été multiplié par un facteur dans le seul but de pouvoir le comparer aux autres spectres.

En deçà d'un rapport molaire de $2.4 \cdot 10^{-3}$, le spectre reste bien structuré. Au-delà, on assiste, dans un premier temps, à une perte en résolution puis le spectre se rapproche, au fur et mesure, du spectre du cyclohexane pur. Cette perte de la résolution est due à l'élargissement des bandes. Plus la matrice est concentrée, plus la probabilité d'avoir des interactions intermoléculaires augmente. Notons que le spectre du cyclohexane pur est déplacé vers les basses fréquences et ne peut être comparé, directement, aux autres spectres.

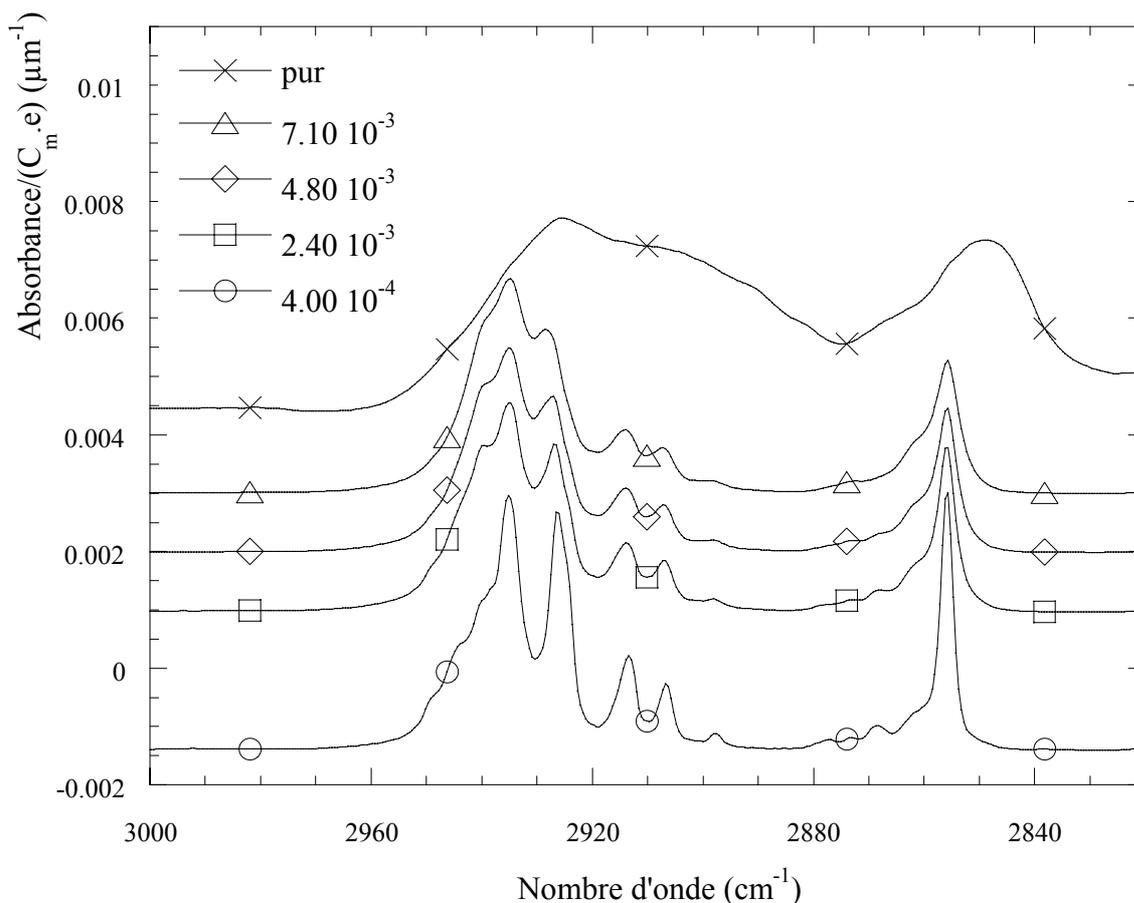


Figure III.2.4.b Spectres infrarouges du cyclohexane isolé dans une matrice d'argon pour différentes concentrations nominales (C_m). Chaque spectre a été mesuré à 8 K. Hormis le spectre du cyclohexane pur, tous les spectres ont été normalisés par l'épaisseur et la concentration nominale. Le spectre du cyclohexane pur a été multiplié par un facteur dans un but de comparaison. La ligne de base de chaque spectre a été décalée.

III.2.5 Les pollutions

Lorsque l'on isole des molécules en matrice, les pollutions les plus fréquemment rencontrées sur les spectres IR sont celles liées aux molécules de H_2O et de CO_2 . Ces molécules peuvent gêner l'analyse spectrale. Leur piégeage en matrice reflète généralement un problème de pureté des gaz utilisés. Notons que des molécules N_2 et O_2 sont certainement piégées. Ceci dit, la vibration de ces molécules n'engendre pas de variation du moment dipolaire, si bien qu'elles sont invisibles en spectroscopie IR. Néanmoins elles peuvent jouer un rôle dans les mécanismes d'irradiation. Donc, le fait qu'elles ne puissent pas être détectées

par spectroscopie infrarouge est plus un inconvénient qu'un avantage. Car ceci ôte toute possibilité de contrôler le taux de ces impuretés.

III.2.5.a H₂O en matrice

Etant donnée la forte polarité des molécules de H₂O, on observe, lors du dépôt, la formation d'agrégats et cela même à de faibles concentrations. Bentwood et al. [BEN.80] ont étudié les interactions entre les molécules de H₂O en les isolant dans une matrice d'Ar et de N₂. Cette étude leur a permis d'identifier les bandes de vibration des monomères, dimères et trimères.

La figure III.2.5.a montre le spectre de H₂O que nous avons obtenu à partir d'une de nos matrices, quelques bandes ont été attribuées. La mise en place d'un piège à zéolithe diminue, notablement, la concentration de molécules de H₂O piégées. Le spectre se résume à l'apparition de quelques bandes de monomères piégés.

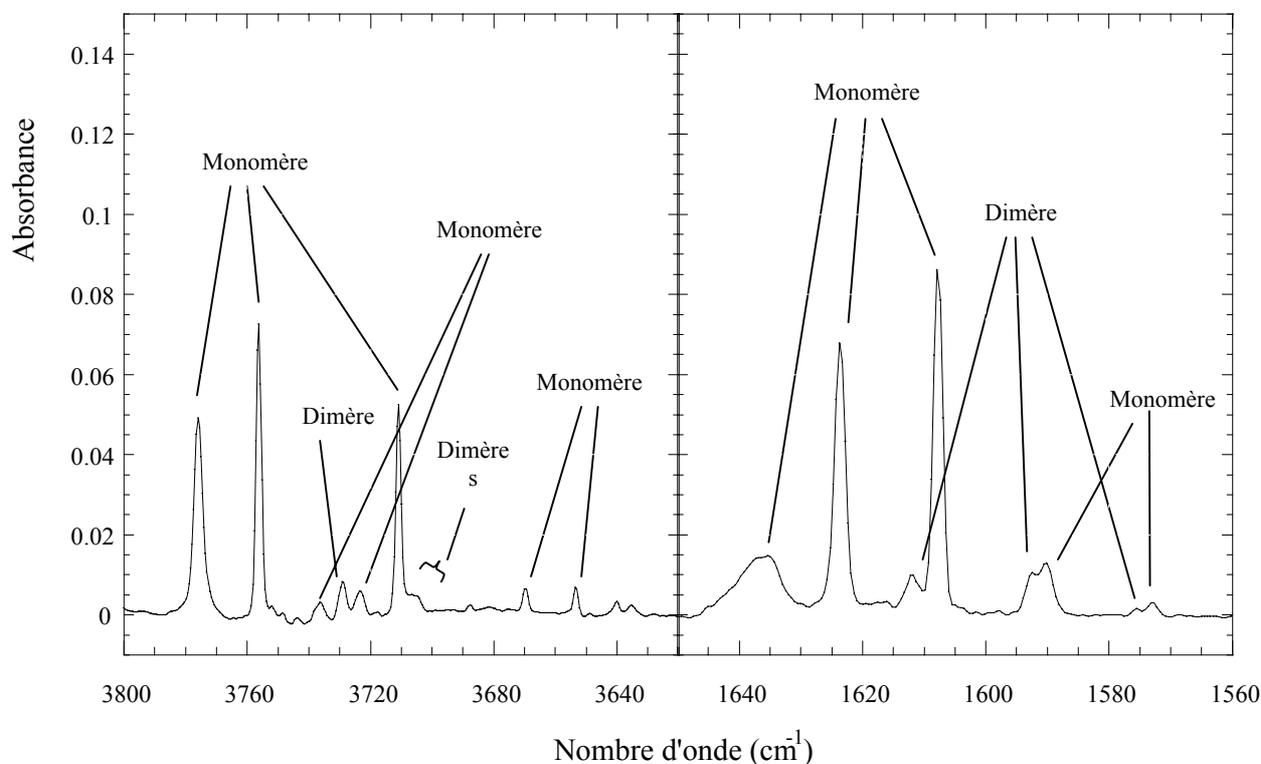


Figure III.2.5.a Deux régions du spectre de molécules d'eau isolées dans deux régions. Les attributions ont été réalisées à partir de l'article de Bentwood et al. [BEN.80].

III.2.5.b CO₂ en matrice

Lorsque les molécules de CO₂ sont piégées en matrice, elles engendrent l'apparition des bandes situées à 2345 cm⁻¹ et 2339 cm⁻¹. En fait, ces deux bandes proviennent du dédoublement d'une bande unique. Ce phénomène, comme nous l'avons vu dans la partie II, est dû au fait que la symétrie du site de piégeage est inférieure à celle de la molécule piégée. On peut également déceler deux bandes situées à 667 cm⁻¹ et 662 cm⁻¹. Ces bandes relativement faibles correspondent au dédoublement de la bande caractéristique de la vibration de déformation angulaire. La figure III.2.5.b montre le spectre du CO₂ isolé dans une matrice d'argon.

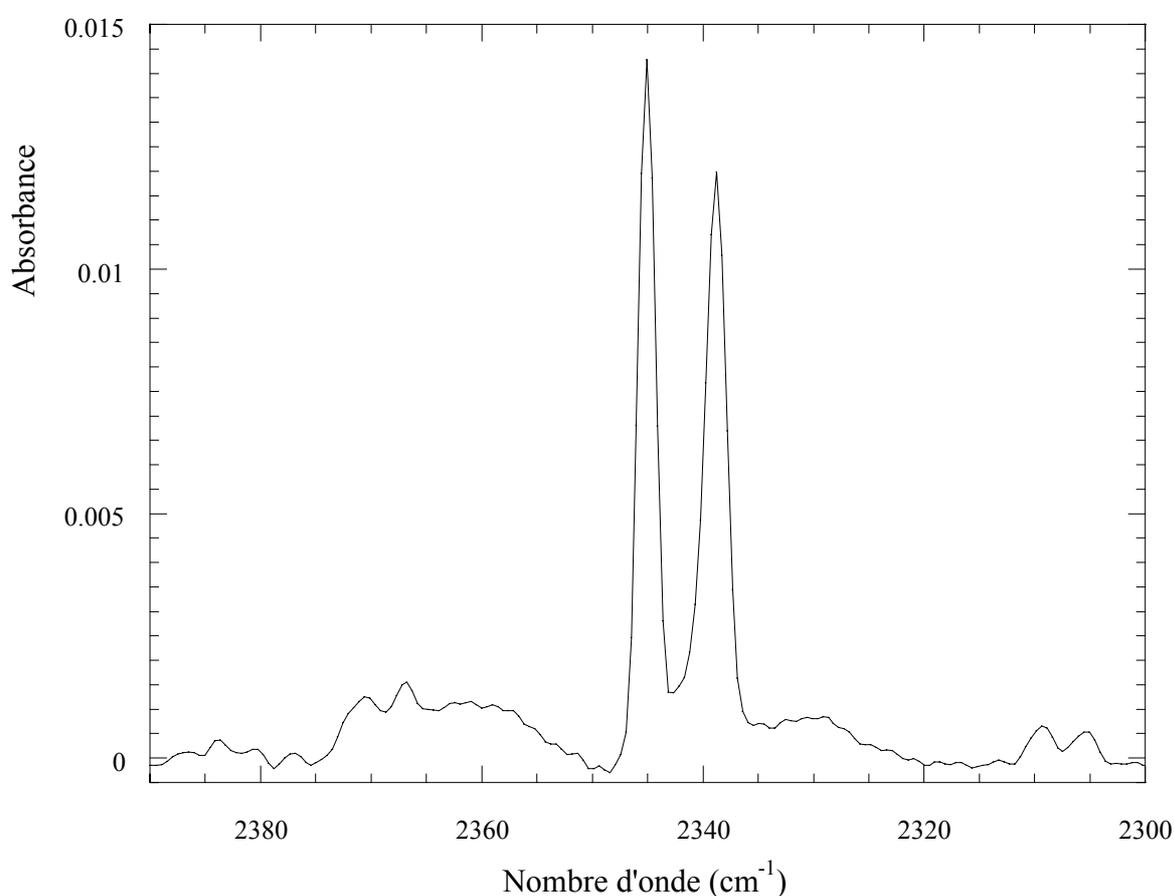


Figure III.2.5.b. Région principale du spectre du CO₂ piégé dans une matrice d'argon

III.2.5.c Glace

Les échantillons étant portés à très basse température, ils peuvent piéger une fraction des gaz résiduels (azote, eau...) présents dans la chambre. Malgré un vide relativement bon ($< 10^{-8}$ mbar) et la présence d'un écran autour des échantillons, l'échantillon se pollue au fil du temps. Ce phénomène est amplifié lorsque la chambre est mise en communication avec la ligne moyenne énergie du GANIL.

La figure III.2.5.c. montre la bande très large caractéristique de la formation de glace sur l'échantillon. Nous pouvons notamment constater que la formation de cette glace est accentuée lors de l'irradiation. La section du faisceau étant nettement supérieure à la taille des orifices des écrans, une partie de l'écran est irradiée. Cette interaction avec l'écran engendre probablement la désorption des molécules d'eau qui finissent par se déposer sur l'échantillon. La mise en place d'un diaphragme atténue ce phénomène de dépôt de glace.

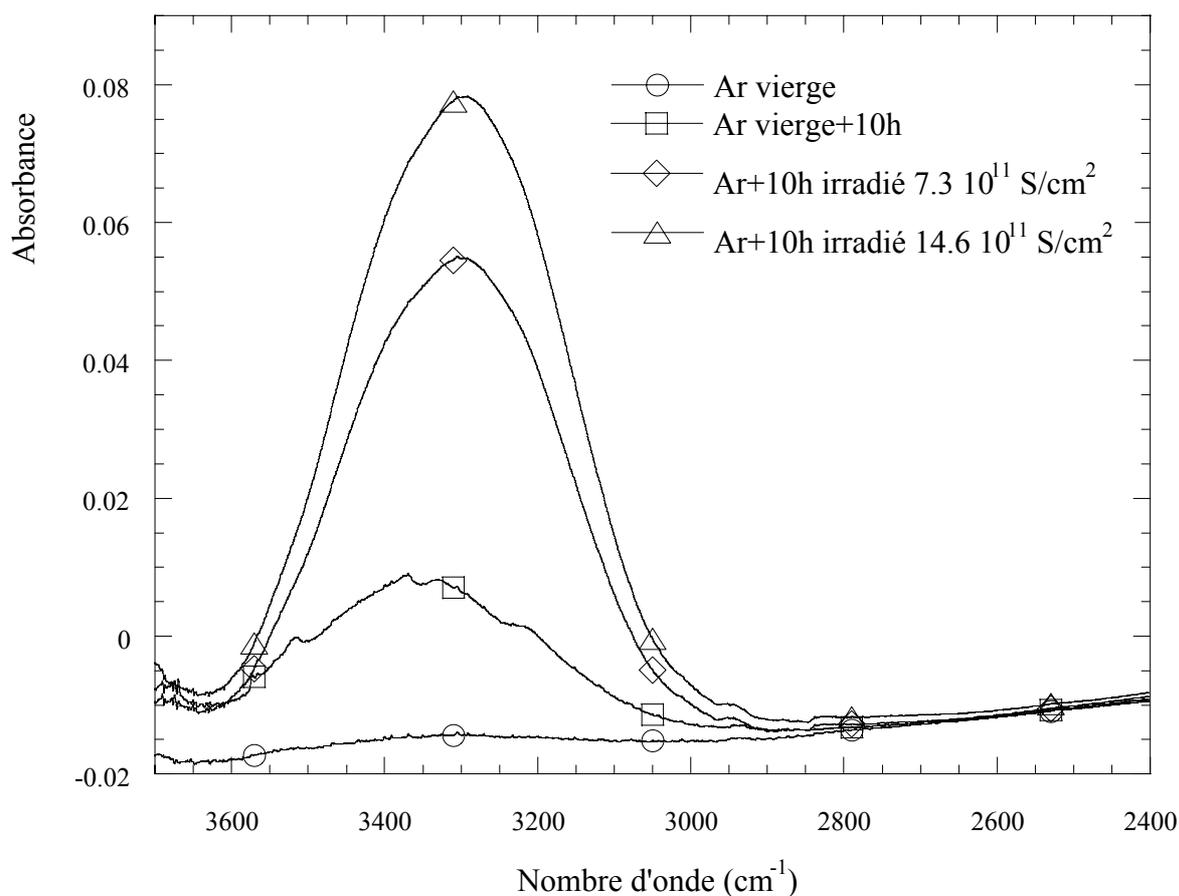


Figure III.2.5.c Mise en évidence du dépôt de glace sur la matrice. Il s'agit des spectres de l'Ar pur vierge, obtenu après 10 heures d'attente puis après deux irradiations

III. 3 Irradiations

III.3.1 Rayons X

III.3.1.a Spectre en énergie

Le rayonnement X est généralement produit par le bombardement d'une anticathode avec des électrons fortement accélérés. Le rayonnement X que nous utilisons est émis d'un tube à anticathode de Mo. Une tension de 50 kV accélère les électrons issus d'un filament. Le courant d'électrons est de 30 mA. Le spectre du rayonnement émis par l'anticathode présente la superposition d'un spectre continu blanc (rayonnement de freinage) et d'un spectre de raies de fluorescence. Alors que la forme du spectre continu est indépendante de la nature de l'anticathode, le spectre de raies en dépend essentiellement. L'intensité relative du spectre continu et des raies dépend de la tension d'accélération. La figure III.3.1.a reproduit le spectre issu de notre tube X tel qu'il est obtenu par une analyse avec un spectromètre à cristal.

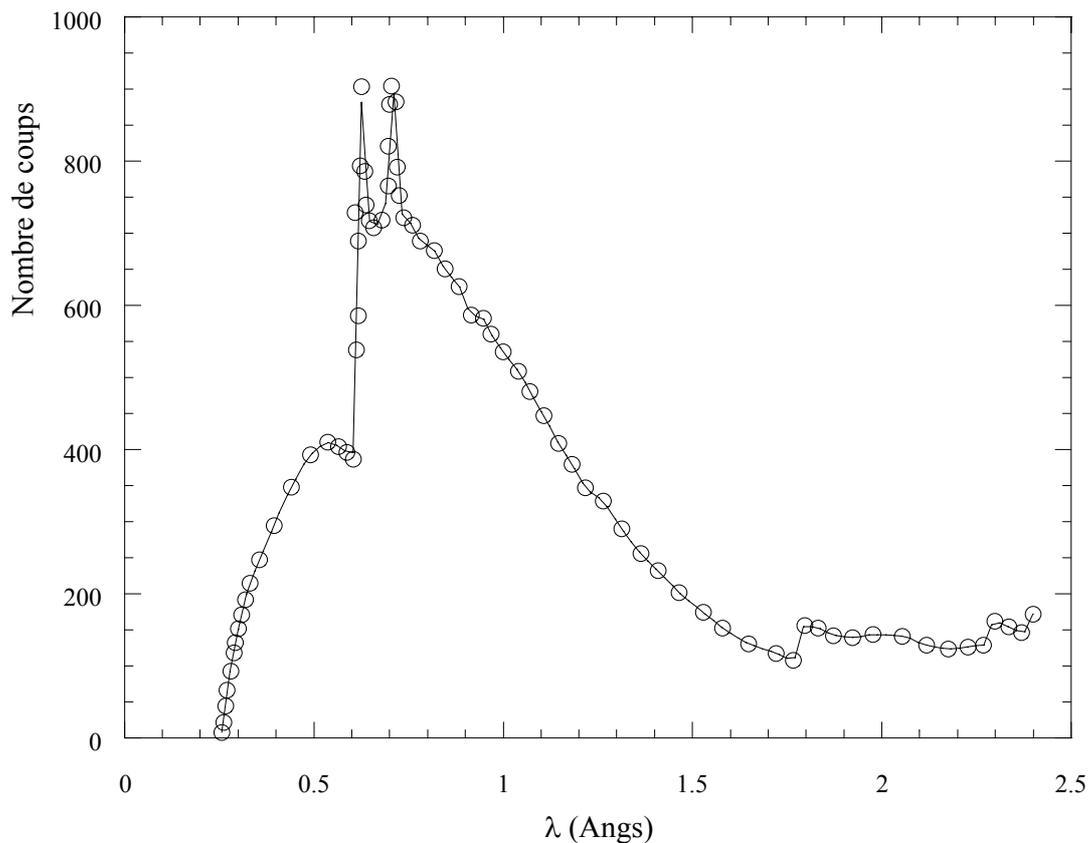


Figure III.3.1.a Spectre du rayonnement « blanc » émis par un tube X à anticathode de Mo (30 mA-50 KV). Le nombre de photons est reporté en fonction de la longueur d'onde du rayonnement X [PRO.94].

Nous avons reporté le nombre de photons par unité de longueur d'onde en fonction de la longueur d'onde du rayonnement X. La position des raies $K\alpha$ et $K\beta$ est respectivement 0.70433 Å et 0.62578 Å. Notons que l'énergie de ces raies ne représente qu'un faible pourcentage de l'énergie du spectre « blanc ».

III.3.1.b Dosimétrie

La dosimétrie des rayons X est réalisée au moyen d'une chambre d'ionisation fabriquée au laboratoire. Cette dernière repose sur l'ionisation des atomes de gaz sous l'action des photons incidents. Elle est directement placée derrière le tube X, à environ 9 cm de la source. La chambre d'ionisation utilisée est constituée de deux feuilles d'aluminium circulaires de 6 µm d'épaisseur et de 18 mm de diamètre, distantes de 6 mm. Dans notre cas, le gaz qui remplit l'espace entre les feuilles est l'air.

Les charges issues de l'ionisation sont recueillies lorsqu'une tension (300 V dans notre cas) est appliquée entre les feuilles d'Al. La chambre travaille en régime de séparation complète des charges pour avoir un courant proportionnel au nombre de paires électron-ion créées. Un pico-ampèremètre mesure la valeur du courant induit (I_{ioni}) qui est d'environ 200 nA. Pour calculer la fraction d'énergie absorbée par la chambre d'ionisation, nous avons tout d'abord calculé l'influence, sur le spectre des rayons X, des différents matériaux interposés entre la source et la chambre. Nous avons ensuite divisé l'aire du spectre ainsi obtenu par l'aire du spectre obtenu après la traversée de la couche d'air de la chambre d'ionisation. Le calcul nous donne une fraction d'énergie absorbée (F_{abs}) de $1.1 \cdot 10^{-3}$ de l'énergie totale du tube X.

La connaissance du courant d'ionisation (I_{ioni}) et de la quantité d'énergie (E_{CP}) nécessaire pour créer une paire (e-h) dans l'air (34 eV) [BLA.90] permet de calculer l'énergie absorbée (E_{abs}) par seconde dans la chambre d'ionisation.

$$E_{\text{abs}} = \frac{I_{\text{ioni}} \cdot E_{\text{CP}}}{q} \quad (\text{eV} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (4)$$

avec $q = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

En divisant l'équation (4) par la fraction d'énergie absorbée par la chambre d'ionisation (F_{abs}) et par la surface de sa face d'entrée (S), on obtient le débit d'énergie (Φ_E) généré par le tube à rayons X.

$$\Phi_E = \frac{E_{abs}}{F_{abs} \cdot S} \quad (\text{eV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (5)$$

La valeur obtenue est égale à $3.8 \cdot 10^{15} \text{ eV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Notons que ce calcul du débit d'énergie n'est valable qu'au niveau de la chambre d'ionisation (i.e à 9 cm de la source). Or, notre échantillon se situe à environ 25 cm de la source de rayons X. Il faut donc tenir compte de la divergence du tube. Pour ce faire, nous avons divisé le résultat du débit d'énergie, obtenu par l'équation (5), par un facteur représentant le rapport des angles solides vu par l'échantillon et par la chambre d'ionisation : il est égal à $(25/9)^2 = 7.72$.

Précisons que ce calcul n'est pas très rigoureux puisqu'il ne tient pas compte de la géométrie du faisceau X. Bien qu'il ne nous permette pas de donner une valeur exacte du débit d'énergie, ce calcul permet d'en dégager un ordre de grandeur.

Dans le domaine de longueur d'onde utilisé, le coefficient d'absorption massique dépend considérablement du numéro atomique de la cible. La figure III.3.1.b reporte les coefficients d'absorption massique pour des cibles de composition chimique CH_2 et Ar.

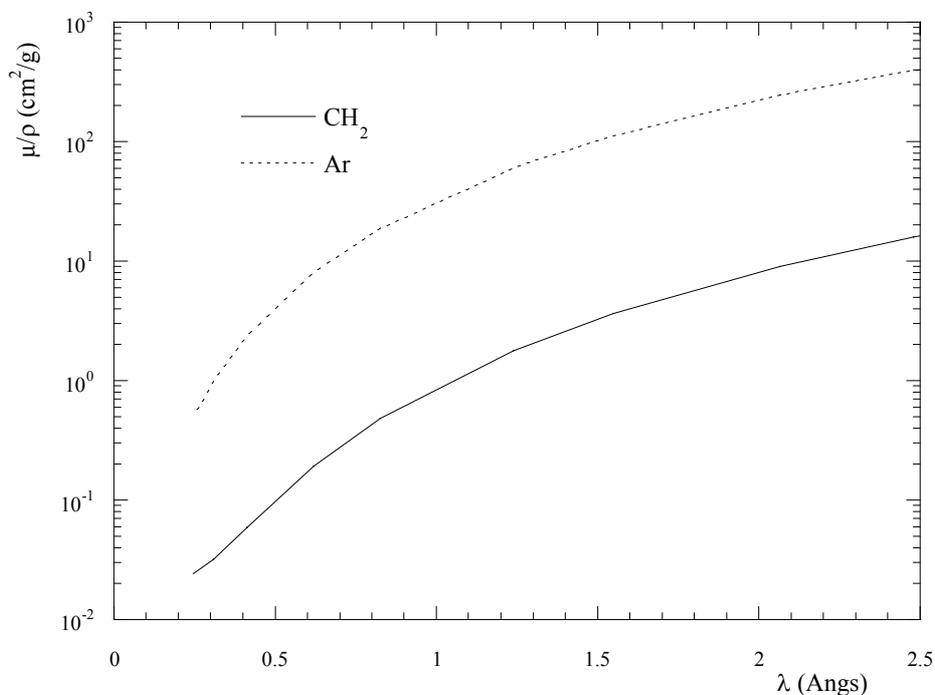


Figure III.3.1.b coefficients d'absorption massique en fonction de la longueur d'onde du rayonnement X, pour des cibles de composition chimique CH_2 et Ar.

L'absorption par le cyclohexane, donc la dose déposée dans le cyclohexane, est inférieure de plus d'un ordre de grandeur à celle de l'argon. Il faut cependant moduler ce résultat puisque nous n'avons considéré jusqu'à présent que le phénomène primaire de dépôt d'énergie. En fait, les photoélectrons produits dans l'argon ioniseront tout aussi bien l'argon que le cyclohexane et ceci avec une efficacité pas très différente pour les deux cibles (le rapport des efficacités sera le rapport des pouvoirs d'arrêt massique des photoélectrons). Compte-tenu des effets de transfert d'énergie que nous analyserons dans le chapitre V, le dépôt d'énergie, qu'il est pertinent de considérer, est celui dans une cible d'argon.

Pour calculer le débit de dose dans nos matrices, il faut déterminer la fraction d'énergie absorbée par la cible d'argon $F(e)$. Pour cela, nous avons procédé de la même manière que pour déterminer la fraction absorbée par l'air contenu dans la chambre d'ionisation. Nous avons calculé le rapport des aires du spectre X obtenues avant et après la traversée d'un échantillon. Bien entendu, nous avons tenu compte des différentes absorptions du rayonnement X, liées aux diverses fenêtres rencontrées et à l'air traversé. La fraction d'énergie absorbée va naturellement dépendre de l'épaisseur de la matrice.

Les résultats de notre calcul nous permettent de tracer la courbe de la figure III.3.1.b'. Sur cette figure nous avons également reporté les mesures de la vitesse de variation de la concentration du cyclohexane en fonction du temps d'irradiation pour quatre matrices d'épaisseur différentes (64, 116, 166 et 230 μm). Cette vitesse dépend du rendement radiochimique de destruction, qui n'a aucune raison de dépendre de l'épaisseur de l'échantillon, et de l'énergie déposée qui dépend, comme nous venons de le voir, de l'épaisseur de l'échantillon. La mesure de la vitesse de variation de la concentration nous a permis d'extraire expérimentalement l'évolution de la fraction d'énergie absorbée avec l'épaisseur de la matrice (annexe 1) et de la confronter avec les prédictions théoriques. La figure III.3.1.b' montre que l'accord est très bon.

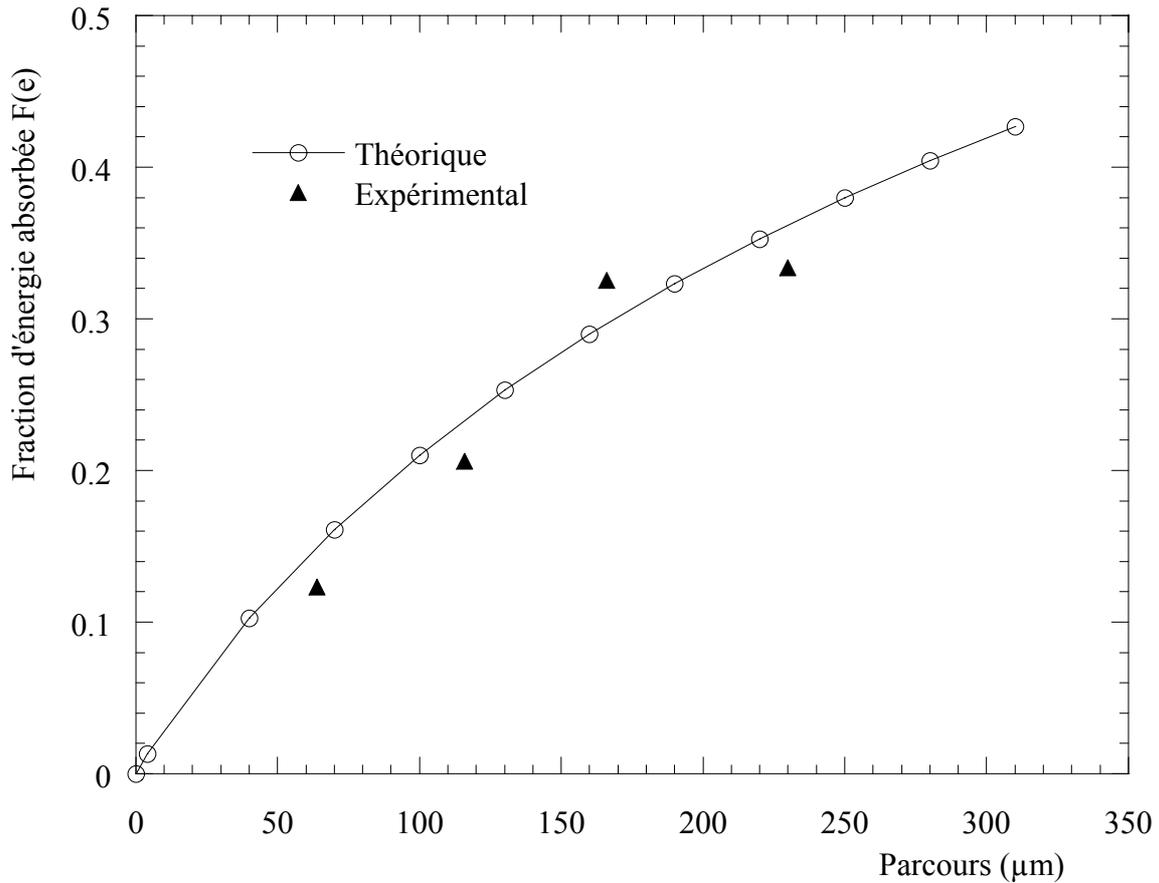


Figure III.3.1.b' Evolution de la fraction d'énergie absorbée en fonction de l'épaisseur de la matrice

Finalement, nous arrivons à l'estimation du débit de dose moyen dans nos échantillons qui est donné par la relation (6) ci-dessous.

$$D_i = \frac{\Phi_e \cdot F(e) \cdot S}{7.72 \rho \cdot e \cdot S} 1.6 \cdot 10^{-16} \quad (\text{Gy} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (6)$$

ρ étant la densité de l'argon à l'état solide (1.77 g/cm^3), e étant l'épaisseur de la matrice en cm et S la surface de notre échantillon

La figure III.3.1.b'' donne le profil de dose dans une matrice irradiée aux rayons X. Les échantillons étudiés ont des épaisseurs comprises entre 200 et 300 μm (tableau III.3.1.c). Le dépôt d'énergie est loin d'être homogène. Pour avoir des irradiations plus homogènes il faut diminuer l'épaisseur des échantillons ce qui a pour conséquence évidente de diminuer le signal infrarouge, choix que nous n'avons pas fait.

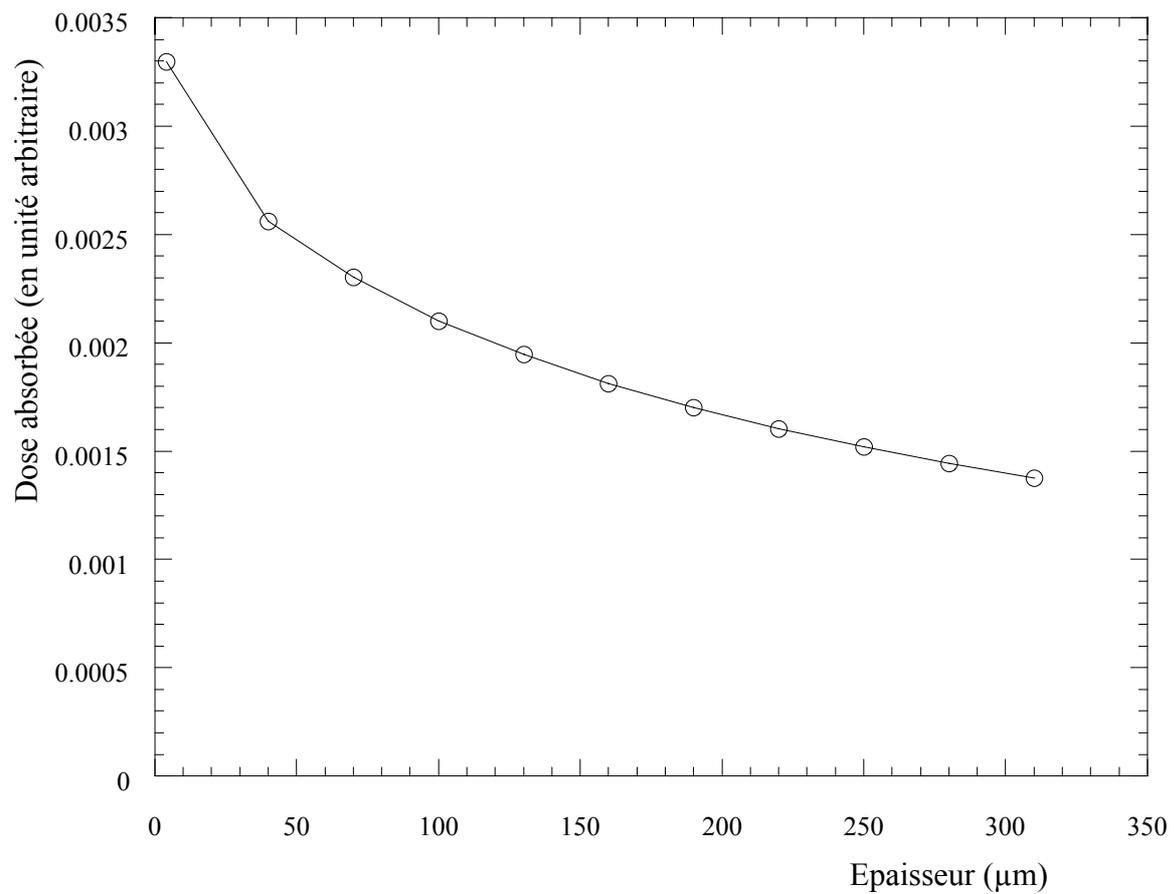


Figure III.3.1.b'' Profil de dose dans une matrice de 300 μm d'épaisseur, irradiée aux rayons X

III.3.1.c Conditions d'irradiation

Afin d'étudier les effets de la concentration lorsque l'on irradie aux rayons X, neuf matrices de concentrations différentes ont été élaborées puis irradiées. Le tableau III.3.1.c reprend les caractéristiques et les conditions d'irradiation des 9 matrices étudiées.

Rayons X									
Concentration nominale (C_m) (10^{-3})	4.98	1.03	0.49	0.104	0.0532	0.0360	0.0105	0.0048	0.0028
Epaisseur (μm)	236	223	218	206	205	205	290	204	214
Distance moyenne entre les molécules (nm)	2.0	3.4	4.3	7.1	8.9	10.1	15.3	19.8	23.8
Fraction du rayonnement absorbée (%)	~36.7	~35.6	~35.1	~33.9	~33.8	~33.8	~41.2	~33.7	~34.7
Temps irradiation (mn)	2160	660	600	480	150	120	60	24	19
Dose maximale (kGy)	89.6	28.1	25.8	21.1	6.6	5.3	2.3	1.1	0.8

Tableau III.3.1.c caractéristiques et conditions d'irradiation des 9 matrices élaborées

La gamme de concentration nominale étudiée s'étale de $2.8 \cdot 10^{-6}$ à $4.98 \cdot 10^{-3}$ et l'épaisseur de chaque matrice est comprise entre 200 et 300 μm . Chaque matrice est irradiée par intervalle de temps successif (ou pas de dose). La dose totale, reçue par chacune des matrices, est obtenue en multipliant la relation (6) par le temps global d'irradiation, exprimé en seconde.

III.3.2 Ions lourds

III.3.2.a Dosimétrie

Toutes les irradiations aux ions lourds ont été effectuées sur la ligne moyenne énergie du GANIL. Cet outil nous permet de réaliser la dosimétrie, au moyen d'une cage de Faraday et d'un détecteur à électrons secondaires.

La cage de Faraday permet de mesurer le courant d'ions et, la charge de l'ion étant connue, le nombre d'ions par seconde. La cage de Faraday est escamotable, elle n'est insérée dans le faisceau que pour les étalonnages.

Le détecteur à électrons secondaires est constitué de deux feuilles d'aluminium de 0.8 μm et d'une feuille de titane de 1 μm d'épaisseur. La feuille de titane est insérée entre les deux feuilles d'aluminium. Les feuilles d'Al, polarisées positivement, créent un champ électrique qui permet d'extraire efficacement les électrons secondaires émis par la feuille de titane. Contrairement à la cage de Faraday, le détecteur à électrons secondaires n'arrête pas le faisceau d'ions. Durant toute l'irradiation, il est inséré dans le faisceau et le courant d'électrons secondaires est mesuré en continu. Le facteur de proportionnalité entre le courant ionique et le courant d'émission électronique secondaire est calculé en faisant le rapport du courant détecté par la cage de Faraday et par le détecteur à émission secondaire.

Le faisceau d'ions est balayé pour obtenir une irradiation homogène. La surface est définie par l'interposition de fentes. La connaissance du courant ionique et de la surface permet de mesurer le flux ; l'intégration temporelle du flux donne la fluence. Pour le calcul de la dose, nous utilisons la formule (14) donnée au § I.4.3 du chapitre I.

III.3.2.b Conditions d'irradiation

Deux types d'expériences ont été réalisés en irradiant avec les ions lourds. Le premier concerne l'étude du PE, l'autre l'étude du cyclohexane isolé en matrice. Les caractéristiques des matériaux utilisés sont décrites ci-après.

III.3.2.b.1 Les films de polyéthylène

Les films ont été fournis par Elf-Atochem, l'analyse thermique différentielle [VAL.03] donne un pic de fusion à 130.0 C (pour une vitesse de montée de 10 K/mn) et une enthalpie de fusion de 174.4 J/g ce qui donne un taux de cristallinité de 60% si l'on considère que l'enthalpie de fusion du PE cristallin est de 290 J/g. Cinq films ont été irradiés aux ions O et S : deux pour les irradiations aux O et trois pour les irradiations aux S. Ces cinq films ont une épaisseur beaucoup plus petite que le parcours de l'ion incident. Ainsi, la variation du pouvoir d'arrêt électronique $(dE/dx)_e$ dans le matériau ne dépasse pas 3 %. Les caractéristiques des matériaux et les conditions d'irradiation sont reportées dans le tableau III.3.2.b.1. E_0 est l'énergie de l'ion à l'entrée du film, E_f l'énergie à la sortie et $(dE/dx)_e$ représente le pouvoir d'arrêt électronique moyen lors de la traversée du film.

	^{16}O		^{36}S		
Température irradiation (K)	8	298	8	8	298
Épaisseur (μm)	26.6	27.0	27.0	27.4	28.8
E_0 (MeV/A)	13.62	13.62	11.22	11.22	11.22
E_f (MeV/A)	13.23	13.24	10.44	10.43	10.39
$(dE/dx)_e$ ($\text{MeV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$)	2.50	2.50	10.77	10.77	10.79
Fluence max (cm^{-2})	$7.5 \cdot 10^{12}$	$7.5 \cdot 10^{12}$	$2.9 \cdot 10^{12}$	$7.2 \cdot 10^{12}$	$7.2 \cdot 10^{12}$
Dose max (MGy)	3	3	5	12.5	12.5
Recuit	oui	X	oui	non	X

Tableau III.3.2.b.1 Paramètres d'irradiation des films de PE

Pour ne pas élever la température du film, nous avons choisi d'effectuer les irradiations avec un débit de dose sensiblement égal à 1 MGy par heure ($7.0 \cdot 10^8$ et $1.6 \cdot 10^8$ ions.cm⁻².s⁻¹ respectivement dans le cas des ions O et S). Lors des irradiations du PE, un pas de dose (~ 250 kGy) dure approximativement 15 minutes.

Au cours des irradiations aux ions ¹⁶O, les échantillons ont été irradiés jusqu'à la dose relativement faible de 3 MGy. Nous verrons que, dans ce domaine de dose, la concentration des différents groupements créés n'atteint pas franchement le palier de saturation (cf. Chapitre IV § IV.3 et IV.4). Au cours des irradiations aux ³⁶S, nous sommes allés plus loin en dose (12.5 MGy) pour étudier les effets non-linéaires avec la dose. Nous ne présenterons ces résultats que dans le cas des modifications spécifiques des ions. Pour les modifications communes à tous les types de rayonnements ionisants, nous nous limiterons aux résultats dans le domaine des faibles doses (≤ 5 MGy). Un autre échantillon a été irradié jusqu'à 5 MGy pour pouvoir étudier le recuit après une irradiation à une dose plus modérée.

III.3.2.b.2 Les matrices

Pour l'étude du cyclohexane isolé en matrice, nous avons élaboré et irradié de nombreuses matrices. Une première série a été irradiée aux ions Ne, une autre aux ions Ca et une dernière aux ions S. Pour ces irradiations aux ions Ne, Ca et S nous avons procédé comme pour les irradiations aux rayons X. Les matrices réalisées ont une concentration comprise entre $5 \cdot 10^{-3}$ et $1 \cdot 10^{-6}$.

Les tableaux III.3.2.b.2 et 2' regroupent les caractéristiques des matrices et les conditions d'irradiation aux ions Ne, Ca et S.

^{20}Ne						
Concentration nominale (C_m) (10^{-3})	4.76	1.55	0.506	0.162	0.0509	0.00502
Epaisseur (μm)	383	334	364	370	391	413
Distance moyenne entre les molécules (nm)	2.0	2.9	4.2	6.1	9.0	19.6
Parcours de l'ion (μm)	405					
E_0 (MeV/A)	13.59	13.59	13.59	13.59	13.59	13.59
E_F (MeV/A)	1.25	3.94	2.43	2.08	0.68	0
$(dE/dx)_e$ (MeV.mg $^{-1}$.cm 2)	4.05	3.43	3.74	3.83	4.23	4.39
Fluence max (cm $^{-2}$)	$5.5 \cdot 10^{11}$	$2.7 \cdot 10^{11}$	$1.6 \cdot 10^{11}$	$3.7 \cdot 10^{10}$	$2.0 \cdot 10^{10}$	$4.0 \cdot 10^9$
Dose max (kGy)	356.8	148.3	96.0	22.8	12.3	2.8

Tableau III.3.2.b.2 Caractéristiques des différentes matrices irradiées aux ions Ne et conditions d'irradiation

	⁴⁸ Ca			³⁶ S	
Concentration nominale (C _m) (10 ⁻³)	4.25	1.56	0.192	5.8	0.49
Epaisseur (μm)	95	150	127	326	310
Distance moyenne entre les molécules (nm)	2.1	2.9	5.8	1.9	4.2
Parcours de l'ion (μm)		168		245	
E ₀ (MeV/A)	8.85	8.85	8.85	11.22	11.22
E _F (MeV/A)	4.38	0.90	2.47	0	0
(dE/dx) _e (MeV.mg ⁻¹ .cm ²)	12.86	14.78	13.86	9.99	9.99
Fluence max (cm ⁻²)	1.7 10 ¹¹	6.5 10 ¹⁰	3.2 10 ¹⁰	3.7 10 ¹¹	7.4 10 ¹⁰
Dose max (kGy)	360.3	152.9	71.0	588.21	82.79

Tableau III.3.2.b.2' Caractéristiques des différentes matrices irradiées aux ions Ca et S ainsi que les conditions d'irradiation

Dans le cas des irradiations de matrices, le pas de dose est fonction de la concentration de la matrice. En général, lorsque la matrice est diluée, ce pas est relativement faible. Aussi, pour que l'irradiation ne soit pas trop rapide, le débit de dose est abaissé en conséquence. Le tableau III.3.2.b.2'' donne le débit de dose et la durée du premier pas de dose que nous avons utilisés lors des irradiations des différentes matrices.

^{20}Ne						
Concentration nominale (C_m) (10^{-3})	4.76	1.55	0.506	0.162	0.0509	0.00502
Epaisseur (μm)	383	334	364	370	391	413
Débit de dose (MGy/h)	~ 0.691	~ 0.272	~ 0.680	~ 0.120	~ 0.085	~ 0.022
Durée du 1 ^{er} pas de dose (s)	~ 172	~ 146	~ 64	~ 57	~ 25	~ 21
^{48}Ca ^{36}S						
Concentration nominale (C_m) (10^{-3})	4.25	1.56	0.192		5.8	0.49
Epaisseur (μm)	95	150	127		326	310
Débit de dose (MGy/h)	~ 0.740	~ 0.680	~ 0.128		~ 0.330	~ 0.300
Durée du 1 ^{er} pas de dose (s)	~ 120	~ 76	~ 76		~ 273	~ 300

Tableau III.3.2.b.2'' Débit de dose et durée du 1^{er} pas de dose pour chaque matrice irradiée.

La figure III.3.2.b.2 montre l'évolution du pouvoir d'arrêt massique en fonction du parcours des ions Ne de 13.6 MeV/A. A cause du contenu en hydrogène du cyclohexane, son pouvoir d'arrêt massique, et donc la dose absorbée, est supérieur à celui de l'argon. L'écart se situe entre 60 % au début de parcours et 115 % au maximum du pouvoir d'arrêt (pic de Bragg). Cette différence ne concerne que le phénomène primaire de dépôt d'énergie. Les électrons secondaires produits dans l'argon ioniseront tout aussi bien l'argon que le cyclohexane. Pour les raisons évoquées dans le cas des rayons X, les pouvoirs d'arrêt que nous

utilisons sont ceux de l'argon. La figure III.3.2.b.2' regroupe les courbes obtenues pour une irradiation au soufre.

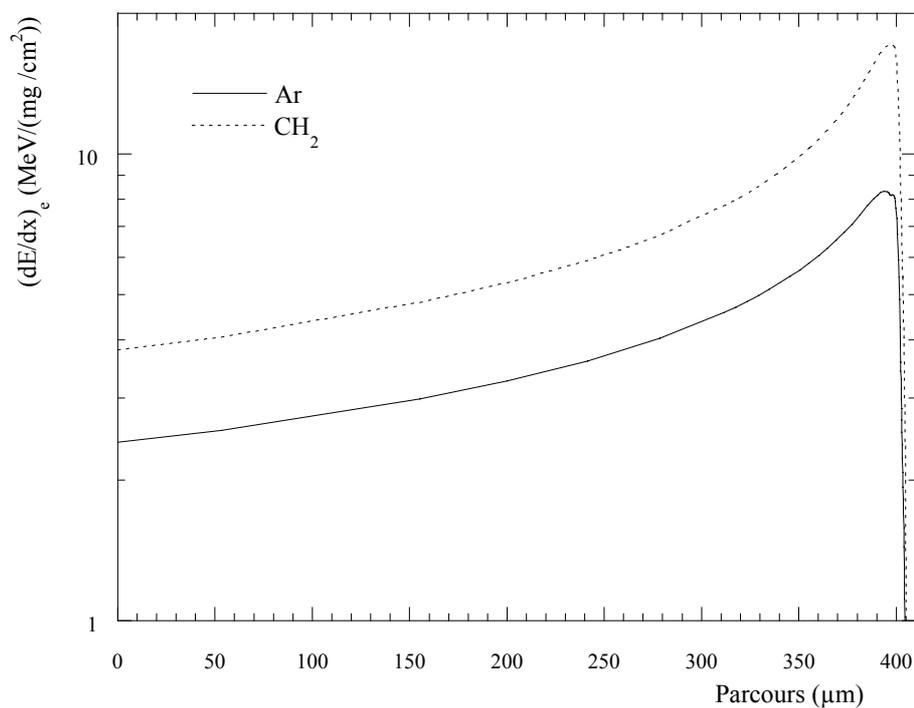


Figure III.3.2.b.2 Evolution du pouvoir d'arrêt massique en fonction du parcours des ions Ne de 13.6 MeV/A

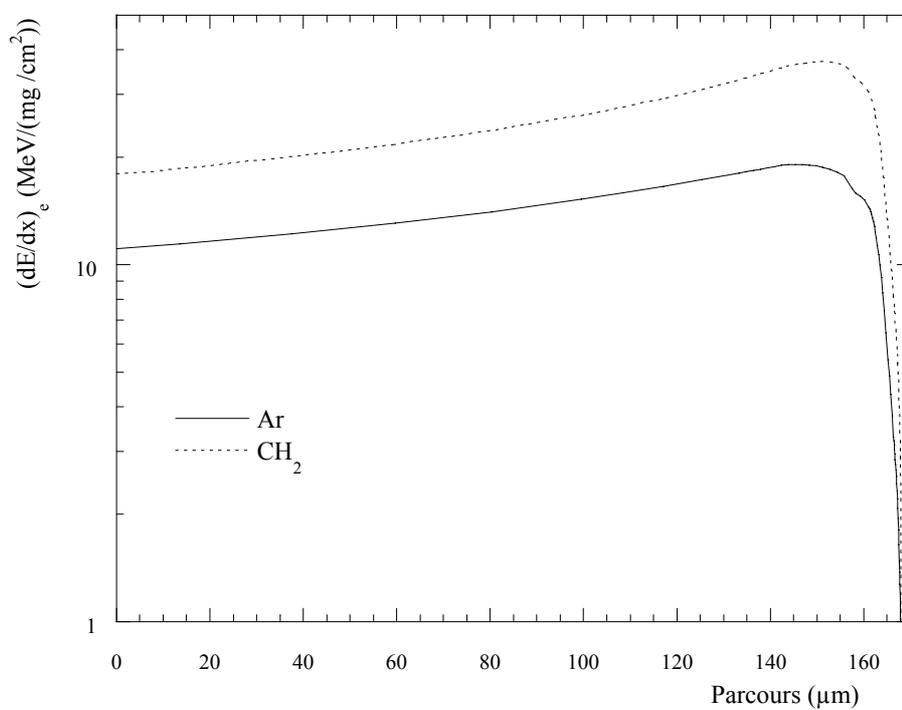


Figure III.3.2.b.2' Evolution du pouvoir d'arrêt massique en fonction du parcours des ions Ca de 8.85 MeV/A

L'analyse des tableaux et figures précédents montre que la dose est loin d'être homogène dans l'épaisseur des échantillons, surtout pour les irradiations aux Ne. En général, nous avons essayé d'éviter la présence du pic de Bragg dans la matrice. Cela n'a pas été le cas pour les deux matrices les plus diluées irradiées au néon. L'épaisseur réelle obtenue a été plus importante que celle prévue. De manière générale, nous avons privilégié un signal IR important, donc une matrice épaisse, à un pouvoir d'arrêt constant dans l'échantillon. Lors des irradiations aux ions S, les ions ont été volontairement implantés dans la matrice. Ces irradiations sont les premiers essais que nous avons faits et, dans ce document, nous ne mentionnerons que très rapidement les résultats obtenus.

III.3.2.c Les recuits

Les recuits ont été effectués sur les échantillons de PE irradiés à basse température (8 K). Ils permettent d'étudier le comportement des différentes modifications lorsque la température varie de 8 K à 290 K. Nous comparerons aussi les concentrations en défauts obtenues après une irradiation à 8 K suivie d'un recuit, à celles obtenues en irradiant à la température ambiante.

Pour cette étude, nous avons choisi de réaliser des recuits isochrones : l'échantillon est maintenu 5 minutes à chaque pas de température. Cette mesure permet d'accorder un temps identique à la migration des radicaux, quelle que soit la température considérée. Au bout des 5 minutes imparties, l'échantillon est refroidi jusqu'à la température de 8 K pour l'enregistrement du spectre IR.

Notre dispositif ne permet pas des montées et descentes rapides de température. L'allure de la courbe de recuit est illustrée sur la figure III.3.2.c. Cette figure montre que les expériences de recuit sont longues.

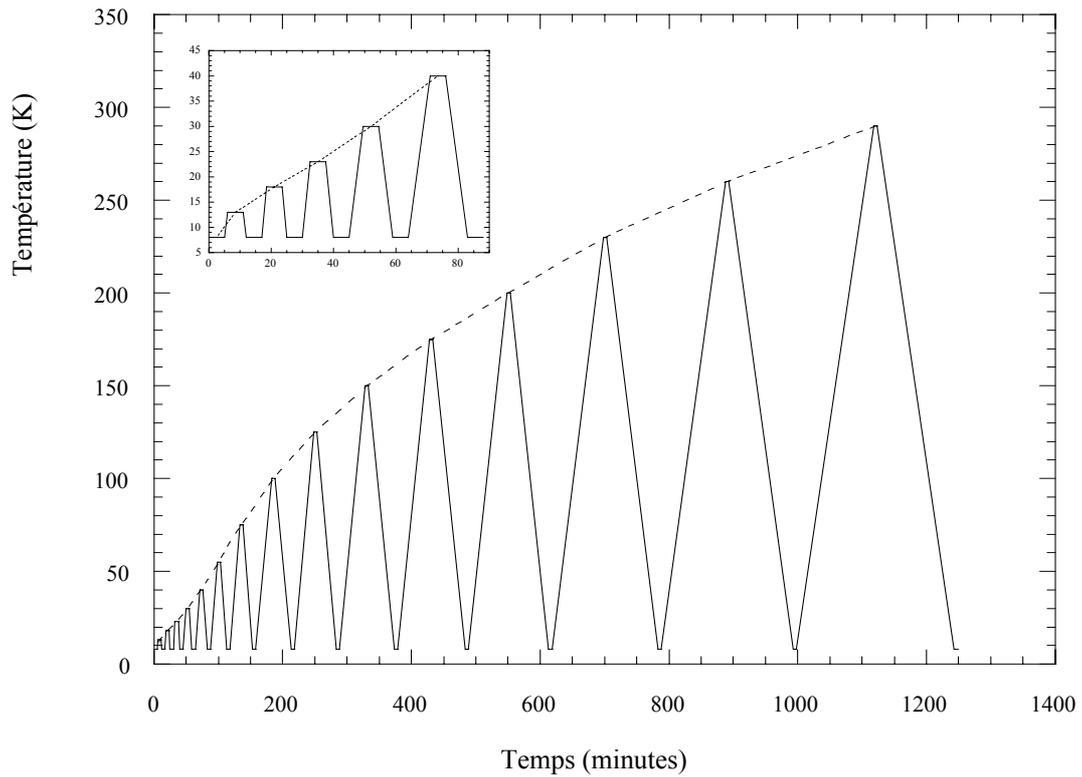


Figure III.3.2.c Allure de la courbe de recuit. L'insert présente l'évolution entre 8 K et 40 K. Le palier à chaque température de recuit dure 5 minutes. Le temps de mesure a été estimé à 5 minutes. Les temps de montée et de descente en température sont approximatifs. Le temps de montée de 8 K à 290 K est environ égal à 2 heures.

Bibliographie du Chapitre III

BEN.80 R.M. Bentwood, A.J. Barnes and W.J. Orville-thomas, J. Molecular Spect., 84, 391-404, (1980).

BLA.90 D. Blanc, « Les rayonnements ionisants », détection-spectrométrie-dosimétrie, Ed. Masson, p53, (1990).

GIL C. Gilbert-Crépin et N. Legay-Sommaire, Communication personnelle.

MOS.76 M. Moskovitz and G.A. Ozin, Cryochemistry, Wiley, (1976).

PRO.94 L. Protin, Thèse de l'université de Caen, (1994).

VAL.03 M.F. Vallat, Résultats obtenus à l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces de Mulhouse

SWA.81 B.I. Swanson and L .H. Jones, J. Chem.Phys., 74, 3205, (1981).

CHAPITRE IV

Etude du polyéthylène irradié aux ions S et O à basse température

Introduction	121
IV.1 Spectre du polyéthylène vierge	123
IV.1.1 Identification	123
IV.1.2 Comparaison spectrale entre mesure à 8 K et à 298 K	125
IV.2 Analyse des spectres	127
IV.2.1 Trans-vinylène	129
IV.2.2 Trans-trans-diène	129
IV.2.3 Vinyle	129
IV.2.4 Alcyne	130
IV.2.5 Espèces instables	130
IV.2.6 Coefficient d'absorption molaire à 8 K	130
IV.3 Défauts communs à tous types de rayonnement ionisant	133
IV.3.1 Trans-vinylène	133
<i>IV.3.1.a Irradiations aux ions O</i>	<i>133</i>
<i>IV.3.1.b Effets du $(dE/dx)_e$</i>	<i>135</i>
<i>IV.3.1.c Recuits</i>	<i>136</i>
IV.3.2 Trans-trans-diène	138
<i>IV.3.2.a Irradiations aux ions O</i>	<i>138</i>
<i>IV.3.2.b Effets du $(dE/dx)_e$</i>	<i>139</i>
<i>IV.3.2.c Recuits</i>	<i>141</i>
IV.3.3 Bande de vibration à 942 cm ⁻¹	143
<i>IV.3.3.a Irradiations aux ions O</i>	<i>145</i>
<i>IV.3.3.b Effets du $(dE/dx)_e$</i>	<i>146</i>
<i>IV.3.3.c Recuits</i>	<i>147</i>
IV.3.4 Bande de vibration à 3017 cm ⁻¹	149
<i>IV.3.4.a Effets du $(dE/dx)_e$</i>	<i>149</i>
<i>IV.3.4.b Recuits</i>	<i>150</i>

IV.4 Défauts spécifiques aux ions lourds	152
IV.4.1 Vinyle	152
<i>IV.4.1.a Irradiations aux ions O</i>	<i>152</i>
<i>IV.4.1.b Irradiations aux ions S</i>	<i>153</i>
<i>IV.4.1.c Recuits</i>	<i>155</i>
IV.4.1.c.1 Ions O	155
IV.4.1.c.2 Ions S	156
IV.4.2 Alcynes	158
<i>IV.4.2.a Irradiations aux ions S</i>	<i>158</i>
<i>IV.4.2.b Irradiations aux ions O</i>	<i>159</i>
<i>IV.4.2.c Recuits</i>	<i>160</i>
IV.5 Discussion	162
IV.5.1 Les défauts « classiques » des rayonnements ionisants	163
<i>IV.5.1.a Les groupements stables</i>	<i>163</i>
<i>IV.5.1.b Les radicaux</i>	<i>164</i>
<i>IV.5.1.c L'effet de la dose</i>	<i>169</i>
<i>IV.5.1.d L'effet du pouvoir d'arrêt</i>	<i>170</i>
IV.5.2 Les défauts spécifiques aux irradiations avec des ions	171
Bibliographie du chapitre IV	173

Introduction

Ce chapitre a pour but d'analyser l'influence de la mobilité radicalaire sur la création et la destruction des défauts formés lors de l'irradiation du polyéthylène. Pour ce faire, nous avons étudié l'influence des températures d'irradiation (T_{irr}) et de recuit (T_{rec}) sur ces défauts. La température d'irradiation n'affecte probablement pas la première étape du processus d'irradiation (celle commençant par l'excitation-ionisation et se poursuivant par la formation des radicaux) mais elle affecte sûrement la mobilité des radicaux.

L'influence de la température sur les défauts d'irradiation a été suivie en irradiant le PE à 8 K et 298 K. Dans le cas des irradiations à 8 K, les échantillons, ayant reçu une dose de 3 MGy avec les ions O et 5 MGy avec les ions S, ont subi des recuits par palier isochrone jusqu'à 290 K. Pour pouvoir comparer l'ensemble des spectres, tous les enregistrements ont été effectués systématiquement à 8 K.

Lors des irradiations à 8 K, la mobilité radicalaire est négligeable. La littérature sur les matrices solides de gaz rares, semble indiquer qu'à cette température la mobilité du radical le plus mobile, H° , est suffisamment faible pour éviter des migrations sur de longues distances. A cette température, seuls les effets directs des rayonnements ionisants interviennent dans l'évolution des défauts.

En irradiant à 298 K, la migration radicalaire à longue distance est autorisée, on est donc en présence des effets combinés des rayonnements ionisants et de la mobilité radicalaire. Enfin, nous avons dissocié les effets de la migration des radicaux de ceux des rayonnements, en effectuant des recuits après les irradiations à 8 K. Cette étape permet de déterminer l'effet de la migration radicalaire sur le comportement des groupements stables et instables.

Dans le cadre de ce travail, nous avons irradié le PE avec des ions de la sortie moyenne énergie du GANIL. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, le pouvoir d'arrêt électronique $(dE/dx)_e$ influence le processus d'endommagement de diverses façons, selon les modifications chimiques considérées. Les défauts chimiques induits par les rayonnements ionisants sont de deux types : les défauts communs à tout type de rayonnements ionisants et ceux spécifiques aux ions lourds. Dans ce chapitre, nous traiterons séparément ces deux types de défauts. Hélas nous n'avons pas eu l'opportunité de faire des irradiations aux électrons qui

est le rayonnement peu ionisant de référence. Nous considérerons que les irradiations à l'oxygène sont caractéristiques des rayonnements peu ionisants. Ceci est relativement justifié puisque, pour ces irradiations, le $(dE/dx)_e$ est bien inférieur aux valeurs seuil d'apparition des défauts spécifiques aux ions lourds. C'est un peu abusif dans le sens où le rendement de création de vinyle est nettement plus élevé qu'aux électrons et que le dépôt d'énergie est évidemment plus hétérogène.

Parmi les défauts communs à tous les types de rayonnements ionisants, on peut citer :

- Les insaturations dans la chaîne : il s'agit des groupements trans-vinylène et trans-trans-diène.
- Les espèces instables dont les bandes de vibration sont observées dans nos spectres à 940 cm^{-1} , 3017 cm^{-1} et vers 2800 cm^{-1}
- La réticulation.

Dans cette étude, nous ne nous intéresserons pas à ce dernier groupe de défauts, ni à la variation de la cristallinité du polymère.

Les défauts spécifiques aux ions lourds nécessitent des ionisations multiples et simultanées pour être formées. Dans ce groupe de défauts, on peut citer les groupements vinyle et alcyne. Bien que le vinyle soit formé lors d'irradiations aux électrons, son rendement n'est significatif qu'aux ions. Le groupement alcyne, quant à lui, est exclusivement formé au-delà d'un seuil de pouvoir d'arrêt. L'instantanéité du dépôt d'énergie est d'une importance capitale dans la création d'alcynes et de vinyles. Cela indique que le processus d'endommagement est relativement rapide et ne peut pas être considéré comme une série de processus différents, séparés dans le temps.

Chaque groupement a été suivi à partir de la ou des bandes IR caractéristiques. Une étude quantitative de chaque groupement a été effectuée en calculant les rendements initiaux de création. Nous avons comparé les rendements obtenus lors des irradiations à 8 K et à 298 K. Pour chaque groupement, nous avons également comparé la concentration obtenue après une irradiation à 8 K, suivie d'un recuit, à celle obtenue après une irradiation à 298 K. Les calculs de rendements impliquent, bien entendu, la détermination des coefficients d'absorption molaire à 8 K pour les différents groupements. Ces coefficients ont été calculés à partir des coefficients donnés, à 298 K, dans la littérature.

IV.1 Spectre du polyéthylène vierge

IV.1.1 Identification

La figure IV.1 illustre le spectre IR d'un film de polyéthylène vierge, mesuré à température ambiante, avec une résolution de 2 cm^{-1} . Etant donnée l'épaisseur du film utilisé, la majorité des bandes caractéristiques du polyéthylène saturent, ce qui rend difficile, voire impossible, leur analyse quantitative.

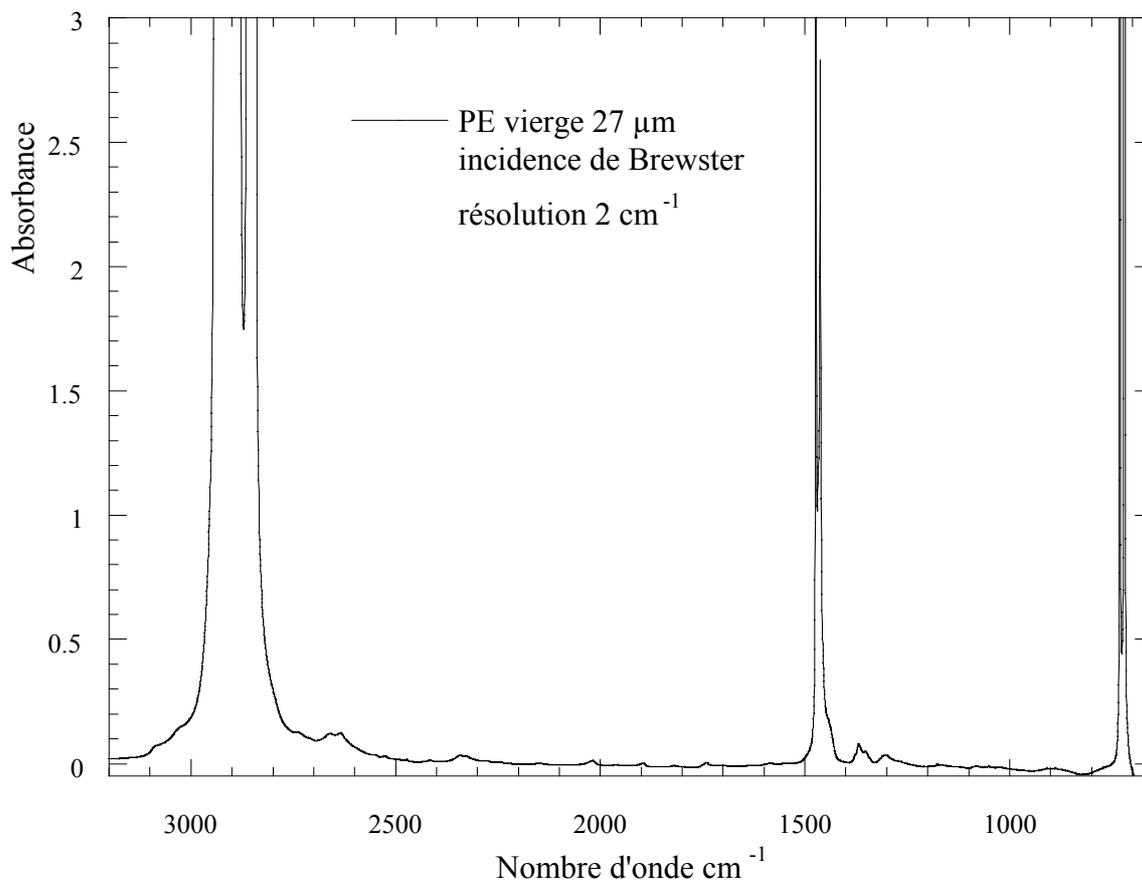


Figure IV.1.1 Spectre IR du PE vierge mesuré à la température ambiante.

Les bandes situées entre 3100 et 2700 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations d'élongation antisymétriques (2925 cm^{-1}) et symétriques (2853 cm^{-1}) des liaisons C-H. Les bandes rencontrées à 1470 et 1460 cm^{-1} ainsi que celles à 730 , 725 et 720 cm^{-1} sont dues aux vibrations de déformations angulaires des groupements méthylène (CH_2) dans le plan. Le couplage inter-chaînes au sein de la phase cristalline explique le dédoublement de ces raies. Pour expliquer ces dédoublements de bandes, des mesures IR en polarisation ont été effectuées sur des échantillons de PE semi-cristallins et des alcanes linéaires à longue chaîne

(C₆₄H₁₃₀) [KRI.56]. Dans sa thèse, Christophe Gâté [GAT.97] a montré qu'abaisser la température de mesure modifie la forme et la largeur des composantes cristallines et affecte peu la largeur et la forme de la composante amorphe. A basse température (~ 10 K), les composantes cristallines sont étroites avec une forme lorentzienne ; la composante amorphe est large et de forme gaussienne. A basse température, à 1474 et 1460 cm⁻¹, on retrouve le doublet cristallin des bandes relatives au « scissoring » du groupement méthylène et à 1468 cm⁻¹, la contribution de la phase amorphe. Les bandes situées à 733, 724 et 719 cm⁻¹ correspondent aux « rocking » du groupement méthylène dans les phases cristalline, amorphe et cristalline, respectivement. Une attribution plus exhaustive est donnée dans le tableau IV.1.1.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité	Attribution
2925	<i>Très intense</i>	v _a CH ₂
2853	<i>Intense</i>	v _s CH ₂
2018	<i>Faible</i>	1301+721
1894	<i>Faible</i>	1170 (Raman)+731
1470	<i>Intense</i>	δ CH ₂ cristal
1460	<i>Intense</i>	δ CH ₂
1456	<i>Très faible</i>	δ _a CH ₂
1369	<i>Faible</i>	ω CH ₂
1353	<i>Faible</i>	ω CH ₂ amorphe
1301	<i>Faible</i>	ω CH ₂ amorphe
1080	<i>Très faible</i>	v C-C amorphe
1065	<i>Très faible</i>	v C-C
730	<i>Variable</i>	r CH ₂ cristal
725	<i>Variable</i>	r CH ₂ amorphe
720	<i>Variable</i>	r CH ₂ cristal

v stretching δ scissoring ω wagging r rocking
 s symétrique a anti-symétrique

Tableau IV.1.1 Attribution des bandes IR du PE vierge

Contrairement au doublet à 1460-1470 cm^{-1} , celui à 730-720 cm^{-1} n'est pas modifié par l'apparition de nouvelles bandes sous irradiation. Ce dernier a servi à Bouquerel [BOU.94] dans l'étude de la destruction globale des $-\text{CH}_2-$ et l'amorphisation du polymère. Nos échantillons, trop épais, n'ont pas permis cette étude.

Notons que l'intensité relative des doublets cristallins dépend étroitement de l'angle que forme l'axe des chaînes avec le champ électrique du faisceau IR incident. Les films de PE semi-cristallins utilisés dans notre travail sont texturés. De plus, les cristallites ne sont pas orientés de façon aléatoire, ce qui conduit à une influence importante de l'orientation de l'échantillon sur le spectre IR. De ce fait, nous avons veillé à conserver la même orientation des films tout au long de nos expériences.

IV.1.2 Comparaisons spectrales entre les mesures à 8 K et à 298 K

Le fait d'abaisser la température de mesure induit certaines modifications sur le spectre infrarouge. Les principales caractéristiques spectrales concernées sont : la forme, la largeur, l'intensité et la position des bandes.

La figure IV.1.2 donne une comparaison des spectres de défauts créés après une irradiation à 298 K, mesurés à 8K et à 298K. L'irradiation a été effectuée avec des ions S jusqu'à la dose de 5 MGy. On constate une augmentation globale de l'intensité des bandes et une diminution de la largeur des bandes lorsque l'on abaisse la température. On constate, également, un glissement des fréquences de vibration, compris entre 2 et 4 cm^{-1} , selon la région spectrale observée.

Vu le faible glissement en position, induit par le changement de la température de mesure, les principales bandes d'absorption, observées lors des irradiations à la température ambiante, sont aisément reconnues sur un spectre enregistré à 8 K. Rappelons que pour faciliter les analyses des spectres obtenus en irradiant le PE à 8 K et à 298 K, tous les spectres ont été enregistrés à 8 K.

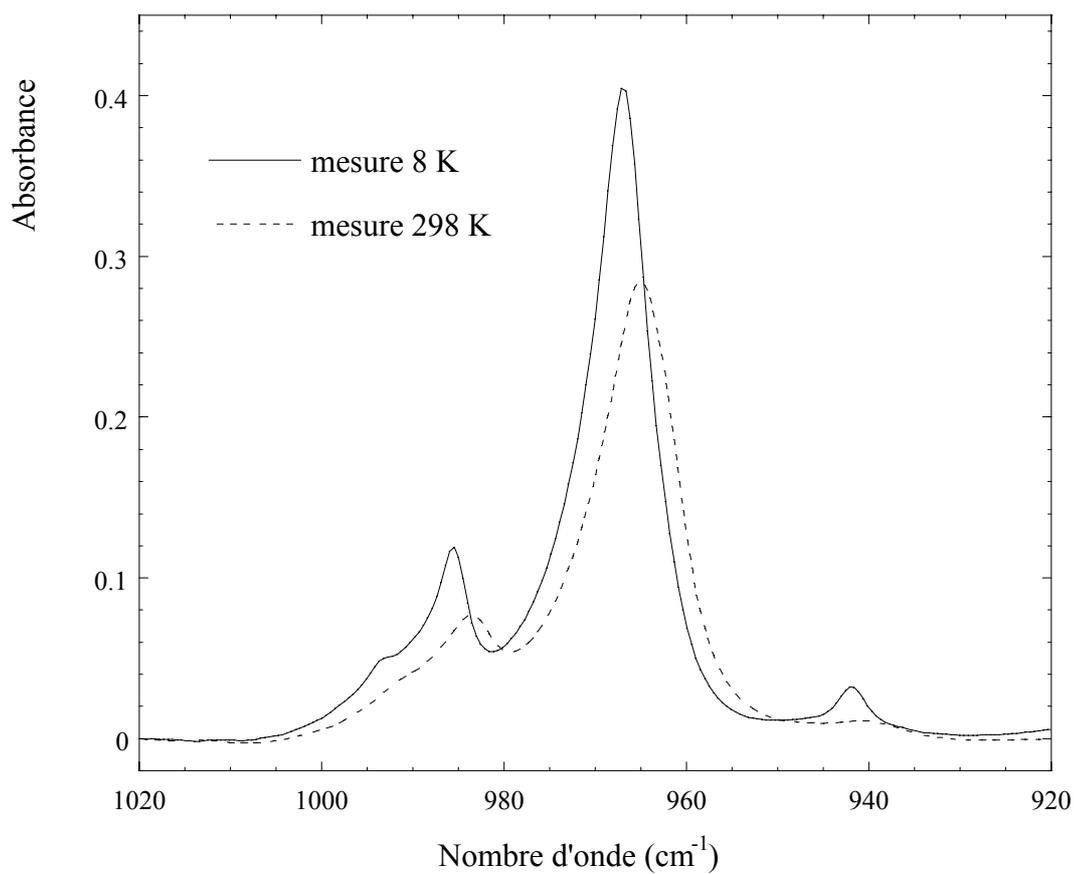


Figure IV.1.2 Spectres de défauts, créés après une irradiation du PE avec des ions S jusqu'à la dose de 5 MGy. Les spectres ont été enregistrés à 8 K et à 298 K. La ligne de base de chaque spectre a été corrigée.

IV.2 Analyse des spectres du polymère irradié

Le spectre des échantillons irradiés à 8 K est beaucoup plus riche que celui correspondant aux échantillons irradiés à 298 K. Cela est certainement dû à la présence d'espèces instables (radicaux ou ions moléculaires) qui donnent naissance à plusieurs bandes ou à des massifs complexes. Les figures IV.2 et 2' représentent les principales régions spectrales d'un film de PE, irradié avec des ions S à 5 MGy tant à 8 K qu'à 298 K.

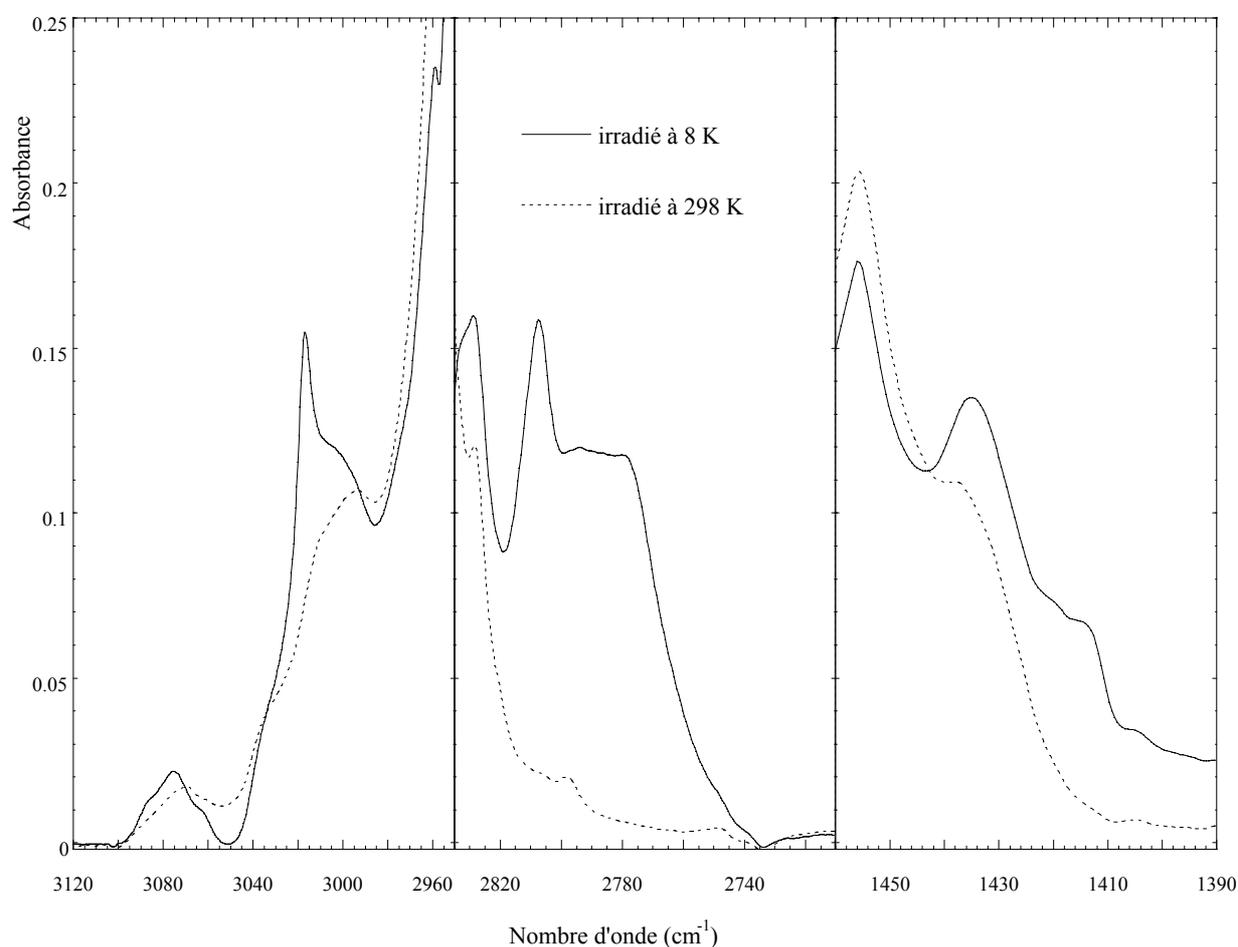


Figure IV.2 Différences spectrales entre le PE irradié à 8 K et à 298 K. Les spectres ont été obtenus, suite à l'irradiation aux S jusqu'à 5 MGy, après soustraction du spectre vierge. La ligne de base de chaque spectre a été corrigée. Ces bandes peuvent être attribuées à des radicaux.

L'absorption IR des radicaux donne naissance, dans la région des vibrations d'élongation C-H, à des bandes complexes situées entre 3060 et 2960 cm^{-1} , entre 2820 et 2720 cm^{-1} puis entre 1460 et 1390 cm^{-1} (figure IV.2). L'analyse de ces bandes de radicaux est rendue délicate par la proximité des bandes caractéristiques du PE. Dans la suite, nous analyserons plus particulièrement la bande située à 3017 cm^{-1} .

La figure IV.2' regroupe les bandes des cinq principaux groupements, formés sous irradiation, que nous analyserons dans ce chapitre : le trans-vinylène, le trans-trans-diène, le vinyle, l'alcyne et le groupement lié à la bande située à 942 cm^{-1} .

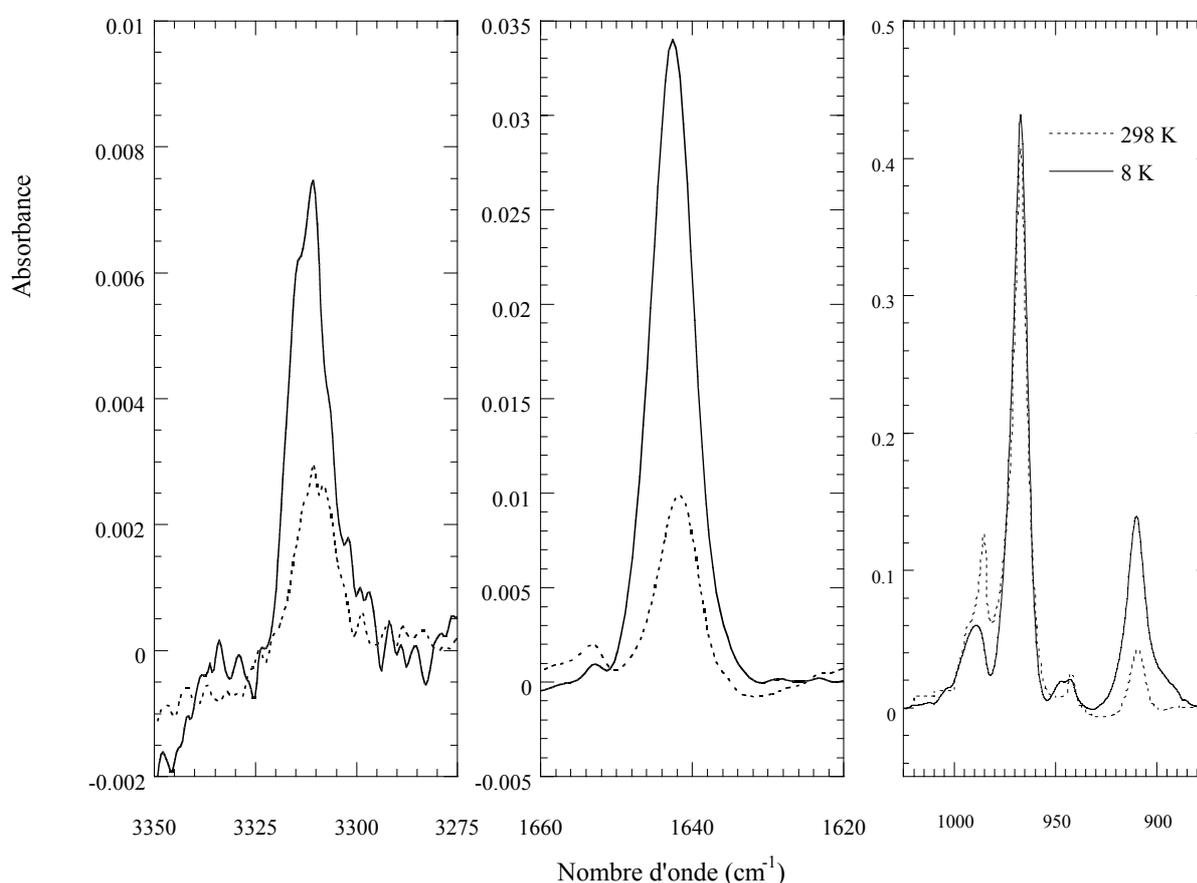


Figure IV.2' Spectres IR du PE, à 8 K et 298 K, irradiés aux ions S à la dose de 5 MGy. Les spectres ont été enregistrés à 8 K puis soustraits au spectre du PE vierge. Cinq groupements ont été identifiés : le trans-vinylène à 967 cm^{-1} , le trans-trans-diène à 986 cm^{-1} , le groupement vinyle à 1641, 990, 910 cm^{-1} , le groupement alcyne à 3312 cm^{-1} et le groupement relatif à la bande située à 942 cm^{-1} .

IV.2.1 Trans-vinylène

L'apparition de la bande située à 967 cm^{-1} dans le spectre du PE irradié permet d'identifier de manière certaine la formation du trans-vinylène dans le polymère. Cette bande correspond à la vibration « wagging » (déformation angulaire symétrique hors du plan) de la liaison C-H de ce groupement. Cette bande de vibration est spécifique d'une conformation trans et se distingue bien de celle relative à la conformation cis qui apparaît généralement entre 650 et 730 cm^{-1} [GAT.97]. Cette bande caractéristique de la conformation cis n'est pas présente sur nos spectres IR. Il existe d'autres vibrations caractéristiques du groupement trans-vinylène mais les bandes ne sont guères exploitables à des fins d'identification ou de quantification.

IV.2.2 Trans-trans diène

Les groupements de type diène ou plus généralement les polyènes conjugués ont des signatures spectroscopiques plus complexes que celles des simples alcènes. La conjugaison des doubles liaisons et les diverses combinaisons de conformations (cis-cis, cis-trans et trans-trans) influent sur les fréquences de vibration. Le groupement trans-trans-diène est caractérisé par une bande à 986 cm^{-1} correspondant aux vibrations « wagging » des liaisons C-H.

Etant donné que la bande à 986 cm^{-1} est incluse dans le massif compris entre 1000 et 980 cm^{-1} (cf. figure IV.2'), la mesure de sa hauteur n'est pas aisée. Pour le suivi de cette bande, nous avons déconvolué le massif à l'aide de 3 bandes gaussiennes, en prenant une ligne de base entre 1000 et 980 cm^{-1} . Le logiciel utilisé est PEAKSOLVE. Nous avons positionné 3 bandes à 993 , 989 et 986 cm^{-1} , puis nous avons lancé la procédure d'ajustement sur la région du spectre considérée. Pour effectuer l'ajustement, le logiciel fait varier la position, l'intensité et la largeur des bandes jusqu'à ce que l'écart entre la somme des 3 bandes et le spectre soit le plus faible possible. La même déconvolution a été utilisée pour tous les spectres.

IV.2.3 Vinyle

Dans les spectres du PE irradié, ce groupement présente trois bandes caractéristiques situées à 910 , 992 et 1640 cm^{-1} , correspondant respectivement aux vibrations « wagging » des

CH₂, « wagging » des CH et « stretching » des C=C. A cause du recouvrement observé entre les bandes à 986 cm⁻¹ (liée au trans-trans-diène) et 992 cm⁻¹, cette dernière ne sera pas utilisée dans la suite. Le suivi du vinyle sera donc limité à l'analyse de l'évolution des bandes à 1640 cm⁻¹ et 910 cm⁻¹.

IV.2.4 Alcyne

Dans cette étude, seuls les alcynes monosubstitués (-C≡C-H) ont été détectés. Leur formation a été mise en évidence grâce à l'apparition de la bande IR à 3312 cm⁻¹. Celle-ci correspond aux vibrations d'élongation de la liaison C-H en fin de chaîne. En théorie, les bandes liées aux vibrations d'élongation de la liaison -C≡C- sont présentes vers 2120 cm⁻¹ pour les deux types d'alcynes (di-substitués et mono-substitués) mais leur faible intensité rend leur utilisation difficile.

IV.2.5 Espèces instables

Parmi les espèces instables formées lors de l'irradiation des polymères, on peut citer les espèces chargées et les radicaux. Dans ces derniers, on rencontre plus particulièrement les alkyles, les allyles et les polyényles. Les vibrations qui semblent liées à ces espèces instables sont situées à 3017, 2887, 1430 et 942 cm⁻¹. A titre de comparaison, la figure IV.2.5 donne les régions spectrales relatives aux espèces instables lorsque l'on irradie avec des ions O et S. Par la suite, nous nous intéresserons uniquement aux bandes situées à 3017 et 942 cm⁻¹.

D'après Koritski et al. [KOR.59], puis Dole et Böhm [DOL.68], la bande située à 942 cm⁻¹ correspondrait au radical allyle. En ce qui concerne les radicaux alkyle et polyényle, aucune attribution de bande n'est actuellement connue dans la littérature.

IV.2.6 Coefficient d'absorption molaire à 8 K

Pour calculer les rendements de création, il est nécessaire de connaître la concentration molaire de chaque groupement formé, et donc le coefficient d'absorption molaire correspondant. Bien que les coefficients d'absorption molaire à température ambiante soient

connus, ils ne peuvent être utilisés dans l'analyse quantitative des spectres enregistrés à 8 K. Nous devons donc déterminer les différents coefficients d'absorption molaire à 8 K. Pour cela, nous avons utilisé les spectres du PE irradié à 298 K préalablement enregistrés à 298 K puis à 8 K. Les spectres mesurés à 298 K permettent de déterminer la concentration de chacun des groupements grâce à la relation de Beer-Lambert (relation (2) du chapitre III). La concentration des groupements créés lors de l'irradiation étant la même aux deux températures de mesure, la valeur du coefficient d'absorption à 8 K peut être déterminée grâce à la relation :

$$C_{300K} = A_{300K} / (e \epsilon_{298K}) = C_{8K} = A_{8K} / (e \epsilon_{8K})$$

D'où

$$\epsilon_{8K} = \epsilon_{298K} A_{8K} / A_{298K}$$

Dans cette relation, e représente l'épaisseur du film, ϵ_T est le coefficient d'absorption molaire à la température T et C_T la concentration du groupement considéré à la température T .

Le tableau IV.2.6 regroupe les valeurs des coefficients d'absorption molaire à 298 K et ceux calculés à 8 K.

		ϵ_{298K} (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	ϵ_{8K} (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
Trans-vinylène	967 cm ⁻¹	169 [PAT.75]	260
Trans-trans-diène	985 cm ⁻¹	360 [AHL.53]	900
Vinyle	1641 cm ⁻¹	36 [KLO.84]	43
	910 cm ⁻¹	153 [DOL.58]	214
Alcyne	3312 cm ⁻¹	160 [SAU.76]	158

Tableau IV.2.6 Coefficients d'absorption molaire, à 298 K et 8 K, des groupements stables principalement formés sous irradiation

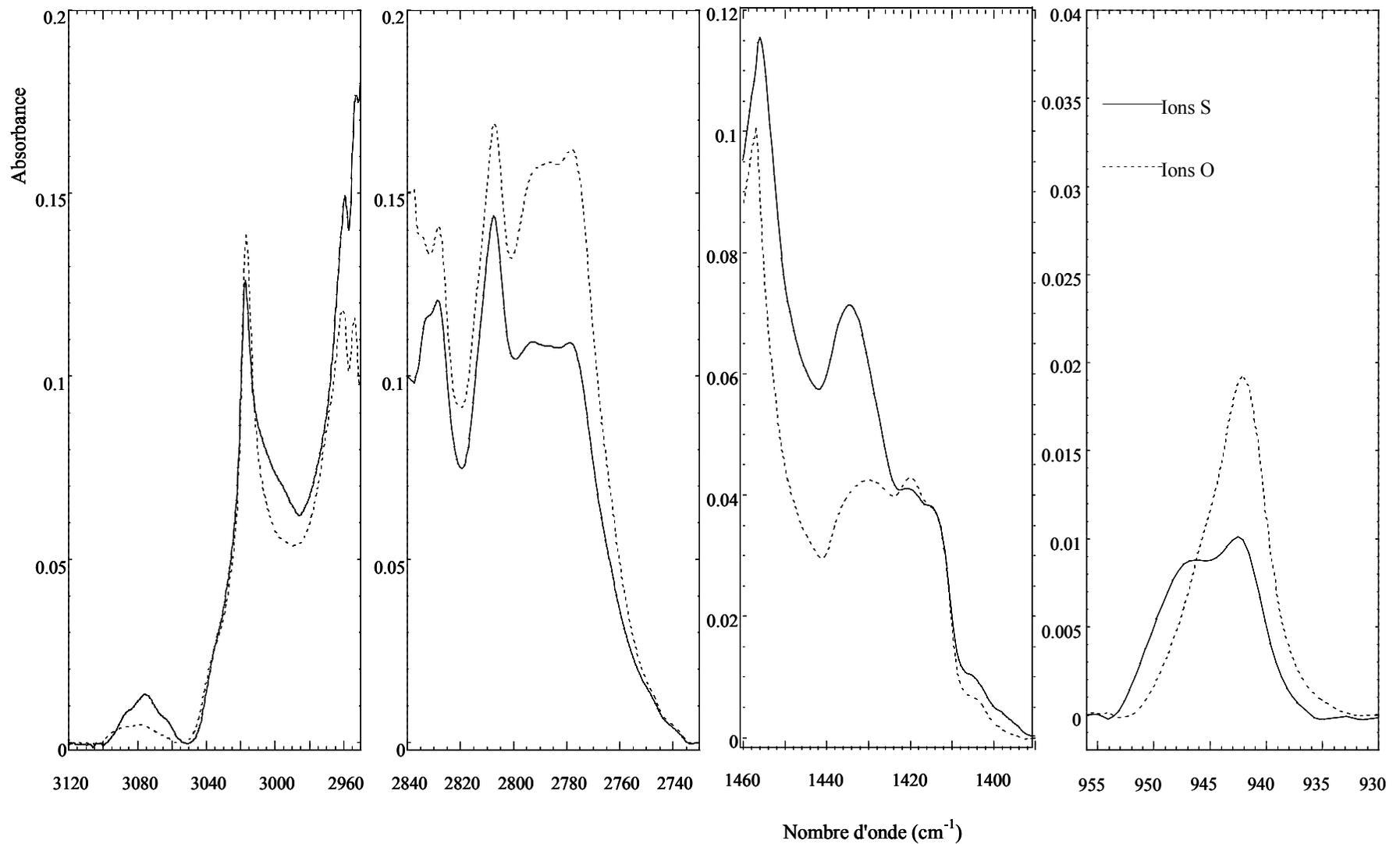


Figure IV.2.5 Régions spectrales relatives aux espèces instables. Comparaison entre l'irradiation du PE aux ions O et celle réalisée aux ions S. Les irradiations ont été effectuées à 8 K pour une même dose de 3MGy. Les spectres ont été obtenus après soustraction du spectre vierge. La ligne de base de chaque spectre a été corrigée

IV.3. Défauts communs à tout type de rayonnements ionisants

Les défauts traités dans cette partie sont : le trans-vinylène et le trans-trans-diène ainsi que ceux correspondant aux bandes à 942 et 3017 cm^{-1} . Une analyse systématique de chacun des groupements a été effectuée. Nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, aux effets de l'irradiation avec des ions O, en dissociant les effets des faibles doses de ceux obtenus à des doses plus fortes. Par la suite, nous avons comparé les comportements de ces groupements lorsque l'on augmente le $(dE/dx)_e$ (irradiation aux ions S). Enfin, nous avons suivi l'influence de la température de recuit sur leur évolution.

IV.3.1 Trans-vinylène

IV.3.1.a Irradiations aux ions O

La figure IV.3.1.a. montre l'évolution de la concentration de trans-vinylène, en fonction de la dose, dans le PE irradié à 8 K et à 298 K avec des ions O. La dose maximale reçue par le PE est de 3 MGy.

A faible dose et à 8 K, la création du groupement trans-vinylène est très efficace. A cette température, la formation du trans-vinylène provient des réactions « dans la cage », sans migration. Le calcul des rendements initiaux montre une création de trans-vinylène deux fois et demi plus importante à l'ambiante qu'à 8 K. Comme on peut supposer que les processus « dans la cage » sont athermiques, les processus intervenant « dans la cage » seraient donc à l'origine d'environ la moitié des groupements trans-vinylène créés à 298 K. La seconde moitié est due aux recombinaisons radicalaires, favorisées par la migration des radicaux. Lors des irradiations aux électrons, Waterman et Dole [WAT.71] ont mis en évidence le même rapport entre les rendements obtenus à l'ambiante et à 77 K.

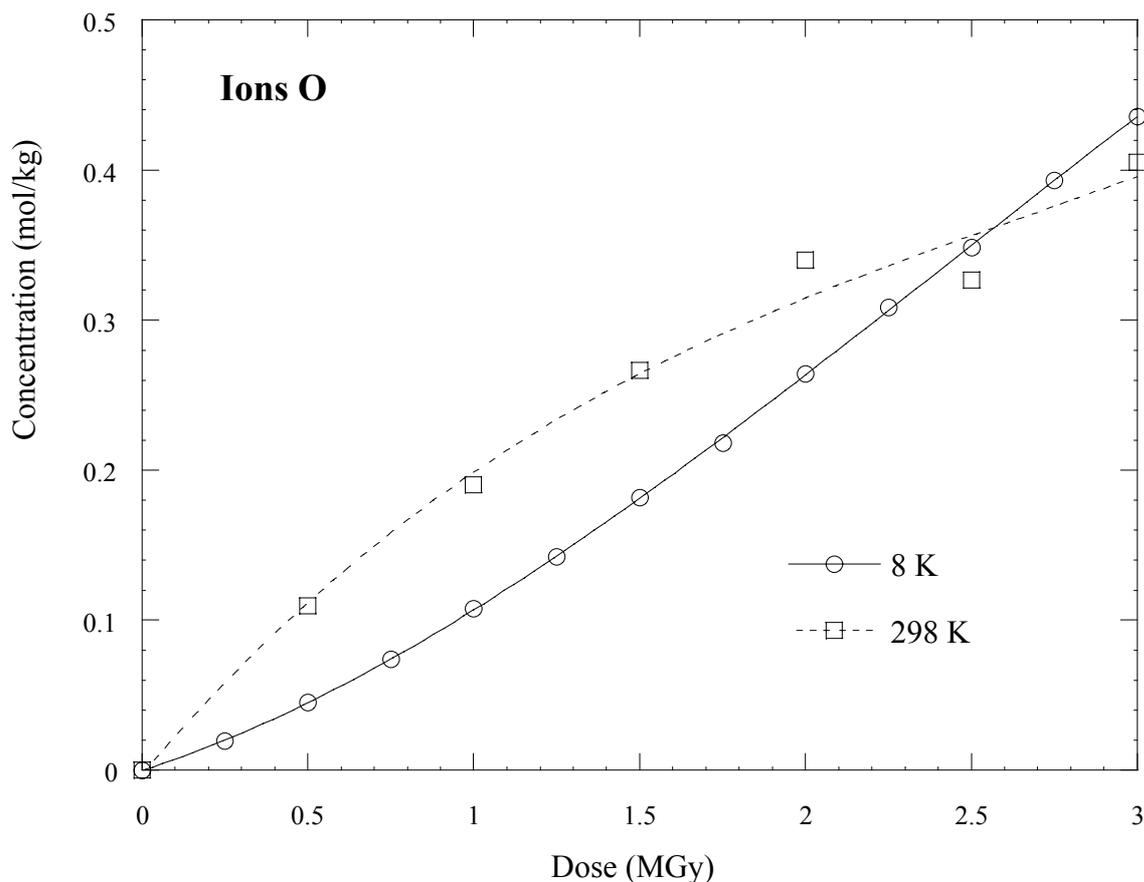


Figure IV.3.1.a Effet de la température sur l'évolution de la concentration de trans-vinylène en fonction de la dose. Le graphe a été obtenu à partir du spectre du PE irradié, avec les ions O, duquel on a soustrait le spectre du PE vierge. Les courbes ne donnent que la tendance des points expérimentaux.

La figure IV.3.1.a montre qu'à 8 K, le groupement trans-vinylène a un comportement supra-linéaire avec la dose (le rendement de création augmente lorsque la dose augmente). Nous montrons donc que le phénomène de recouvrement de traces peut engendrer la recombinaison des radicaux et cela même si la migration radicalaire est gelée. Cette recombinaison conduit à la création de trans-vinylène. A 298 K, l'évolution de la concentration de trans-vinylène montre une tendance à la saturation. Ceci indique que le phénomène de recouvrement de trace renforce la destruction du trans-vinylène lorsque l'on augmente la température, i.e. lorsque l'on augmente la mobilité des radicaux.

IV.3.1.b Effet du $(dE/dx)_e$

La figure IV.3.1.b. montre l'évolution de la concentration en trans-vinylène dans le PE irradié avec des ions S et O. Dans cette figure, la dose maximale d'irradiation est de 5 MGy aux ions S et 3 MGy aux ions O.

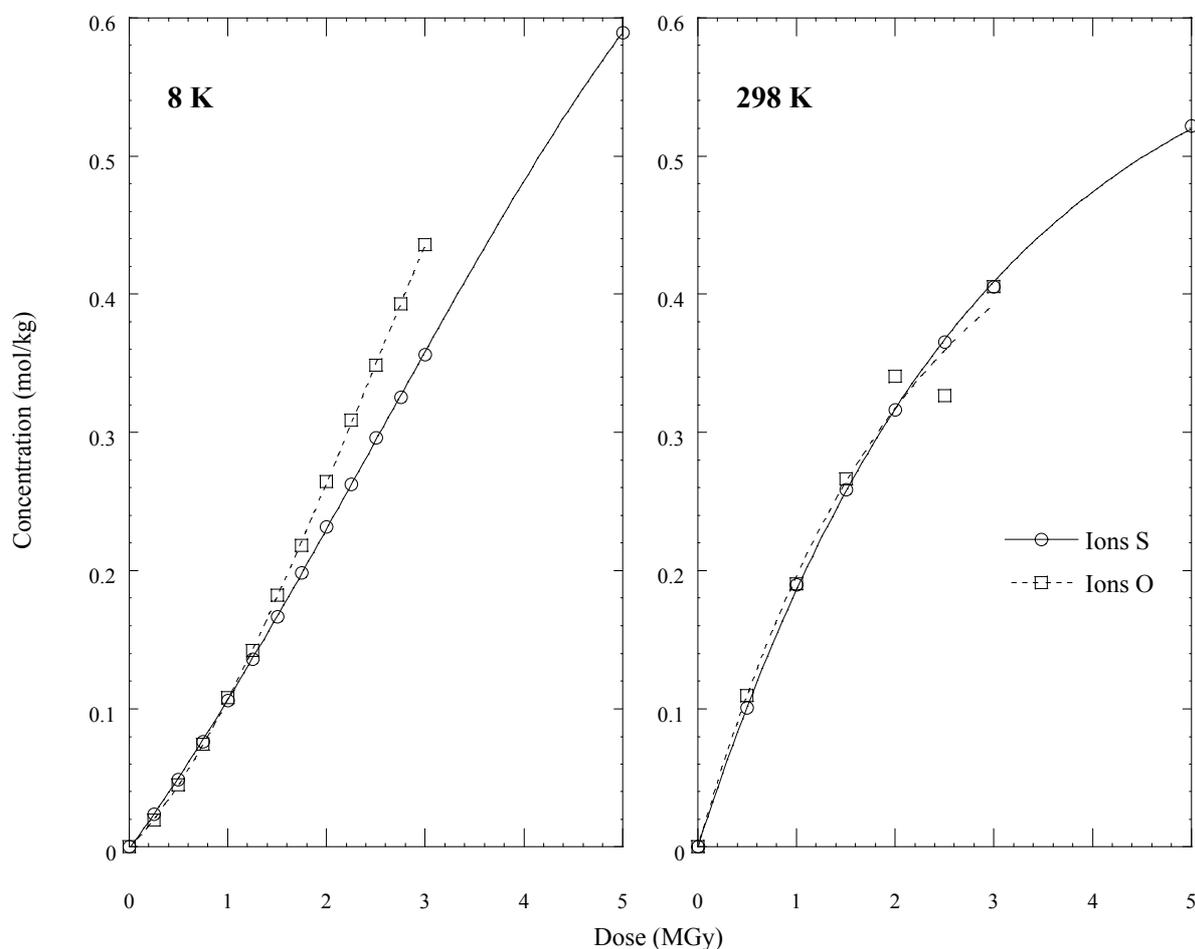


Figure IV.3.1.b Effet de la température d'irradiation en fonction de la dose lorsque l'on irradie aux ions S et O. Le graphe a été obtenu à partir du spectre du PE irradié duquel on a soustrait le spectre du PE vierge. Les courbes obtenues à 8 K ne donnent que la tendance des points expérimentaux. Celles obtenues à 298 K correspondent à un ajustement des points expérimentaux au moyen d'une fonction exponentielle croissante.

A 8 K, les pentes initiales sont sensiblement les mêmes quel que soit le $(dE/dx)_e$. Les rendements initiaux de création du trans-vinylène sont donc indépendants du $(dE/dx)_e$. A forte dose, le comportement supra-linéaire est moins marqué aux ions S qu'aux ions O. Cela peut

s'expliquer par un recouvrement de traces moindre dans le cas de l'irradiation au S. A dose égale, la distance moyenne entre traces pour l'irradiation à l'oxygène est deux fois plus petite que celle de l'irradiation au soufre.

A 298 K, l'évolution de la concentration du groupement trans-vinylène en fonction de la dose fait intervenir une création d'ordre 0 et une destruction d'ordre 1. Nous pouvons donc décrire l'évolution de cette concentration à l'aide de la relation suivante :

$$C_{TV} = C_{TV\infty} (1 - \exp(-D/D_{sat})) \quad (1)$$

C_{TV} concentration du groupement, C_{TV∞} concentration du groupement lorsque la dose est infinie, D la dose d'irradiation et D_{sat} la dose à saturation.

Nous pouvons constater, qu'à cette température, les rendements initiaux de création sont également indépendants du $(dE/dx)_e$. A des doses plus fortes, que l'on irradie aux ions O ou S, on observe sensiblement la même tendance à la saturation.

L'invariance du rendement initial de création avec le $(dE/dx)_e$ est en accord avec les études menées antérieurement. Bouquerel [BOU.94] a constaté le même comportement après avoir irradié le PE avec des ions allant du C aux Pb (correspondant à des $(dE/dx)_e$ allant de 5.3 à 210.5 MeV.mg⁻¹.cm²).

IV.3.1.c Recuits

La figure IV.3.1.c montre l'évolution du groupement trans-vinylène lors du recuit, de 8 K à 290 K, réalisé après des irradiations de 3 MGy aux ions O et de 5 MGy aux ions S.

Quel que soit le $(dE/dx)_e$, le comportement des trans-vinylènes lors du recuit peut être divisé en deux grands domaines de température : 35 - 150 K et 150 - 290 K. Bien qu'une faible mais indéniable augmentation de la concentration soit observée entre 8 K et 35 K, l'accroissement le plus important intervient entre 35 et 150 K. Dans la région comprise entre 150 et 298 K, la courbe présente une tendance à la saturation. Quoiqu'il en soit, l'évolution est toujours positive : la création par recombinaison radicalaire surpasse une éventuelle destruction par attaque radicalaire.

Le recuit du PE irradié aux S n'engendre qu'une augmentation de 35 % alors qu'elle est de 73 % après irradiation aux O. Rappelons, cependant, que les recuits n'ont pas été effectués après la même dose d'irradiation.

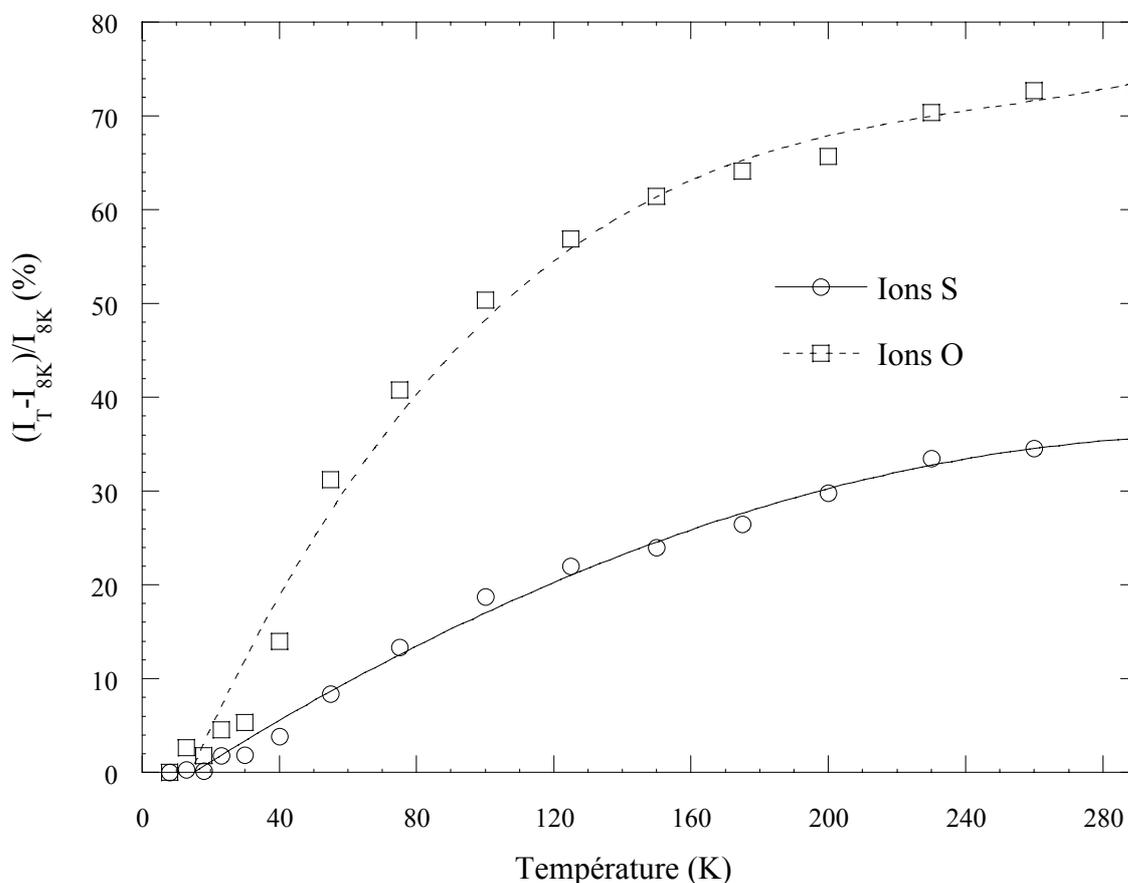


Figure IV.3.1.c Evolution de la trans-vinylène lors du recuit de 8 K à 298 K. Le PE a été recuit après avoir reçu une dose de 3 MGy lors des irradiations aux ions O et 5 MGy lors des irradiations aux ions S. Les échantillons ont été maintenus 5 minutes à chaque température de recuit. Les spectres ont été enregistrés à 8 K. I_T est l'intensité de la bande à la température de recuit et I_{8K} celle obtenue avant d'entamer le processus de recuit. Les courbes ne donnent que la tendance des points expérimentaux.

L'irradiation à basse température suivie d'un recuit semble plus efficace qu'une simple irradiation à la température ambiante. Nous avons comparé la concentration du trans-vinylène après une irradiation à 8 K suivie d'un recuit jusqu'à 290 K ($C_{8K+\text{recuit}}$) avec celle obtenue après une irradiation à 298 K (C_{298K}). Le rapport $C_{8K+\text{recuit}} / C_{298K}$ est respectivement égal à 1.9 et 1.5 dans le cas des ions O et S (cf. Tableau IV.3.1).

Le tableau IV.3.1 regroupe les rendements initiaux de création du groupement trans-vinylène, lors des diverses irradiations, ainsi que le rapport $C_{8K+recuit}/C_{298K}$.

Trans-vinylène		O	S
Rendement de création initial	8 K	~ 1.0	~ 0.96
G (10^{-7} mol/J)	298 K	~ 2.47	~ 2.21
	$\frac{C_{8K+recuit}}{C_{298K}}$	1.9	1.5

Tableau IV.3.1 Rendements initiaux de création du trans-vinylène à 8 K et 298 K lors des irradiations aux ions O et S. Rapport $C_{8K+recuit}/C_{298K}$ en fonction du projectile (O ou S) utilisé.

IV.3.2 Trans-trans-diène

IV.3.2.a Irradiations aux ions O

La figure IV.3.2.a. montre l'évolution de la concentration en trans-trans-diène lors de l'irradiation du PE avec des ions O à 8 K et à 298 K. La dose maximale atteinte est de 3 MGy.

A faible dose, il ne se forme pas de groupements trans-trans-diènes dans le PE irradié à 8 K. On peut donc en déduire que les processus intervenant « dans la cage » ne participent pas à la création de ce groupement. A 298 K, la création de trans-trans-diène est beaucoup plus importante, même à des doses très faibles : la formation de trans-trans-diènes requiert nécessairement la migration des radicaux pour être efficace. On retrouve ici le comportement déjà observé par Waterman et Dole [WAT.71] lors des irradiations aux électrons du PE à 4 K, et reporté dans le chapitre II.

Les effets de dose sont fonction de la température d'irradiation. A température ambiante, l'évolution de la concentration en trans-trans-diène reste linéaire avec la dose dans le domaine de dose analysé. A 8 K, on observe une amorce de création des trans-trans-diène

mais leur concentration reste très inférieure à celle obtenue à 298 K. Cela signifie que même sans migration radicalaire une petite formation de trans-trans-diène est possible lors des recouvrements de traces.

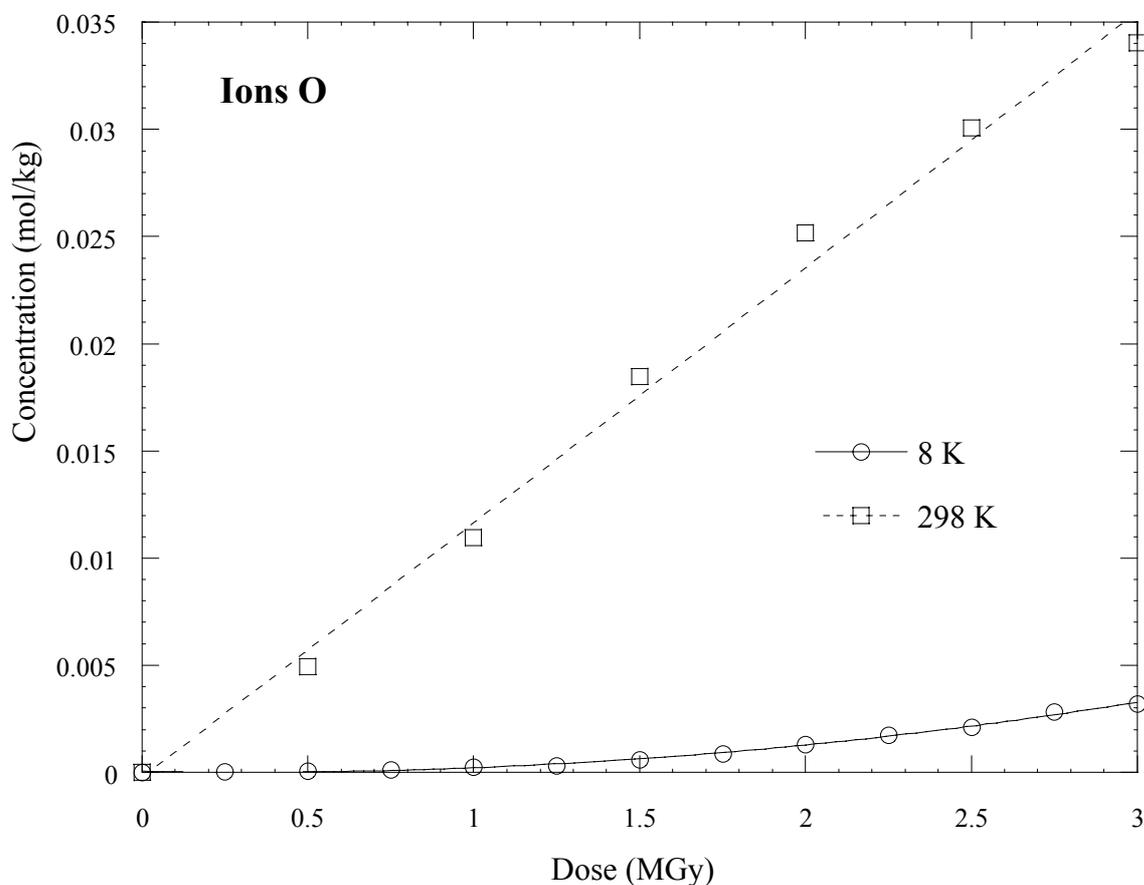


Figure IV.3.2.a Effet de la température d'irradiation. Evolution du groupement trans-trans-diène en fonction de la dose. Le graphe a été obtenu à partir du spectre du PE irradié, avec les ions O, duquel on a soustrait le spectre du PE vierge. Les courbes ne donnent que la tendance des points expérimentaux.

IV.3.2.b Effet du $(dE/dx)_e$

La figure IV.3.2.b montre l'évolution du trans-trans-diène lors des irradiations aux ions S et O, à des températures de 8 K et de 298 K. Lors des irradiations avec les ions S, on observe un comportement globalement similaire à celui obtenu dans le cas des ions O (création peu importante aux faibles doses à 8 K et nécessité de la migration radicalaire). Cependant, le changement de $(dE/dx)_e$ modifie les rendements de création du groupement.

A 8 K, l'augmentation du pouvoir d'arrêt associé aux irradiations soufre conduit à un rendement initial de création de trans-trans-diène assurément non nul. Néanmoins, à des doses plus élevées, on constate un comportement supra-linéaire plus marqué aux ions O qu'aux ions S. Pour une même dose de 3 MGy, la concentration en trans-trans-diène est plus faible après une irradiation avec des ions S qu'avec des ions O. On retrouve le comportement observé à forte dose dans le cas du groupement trans-vinylène.

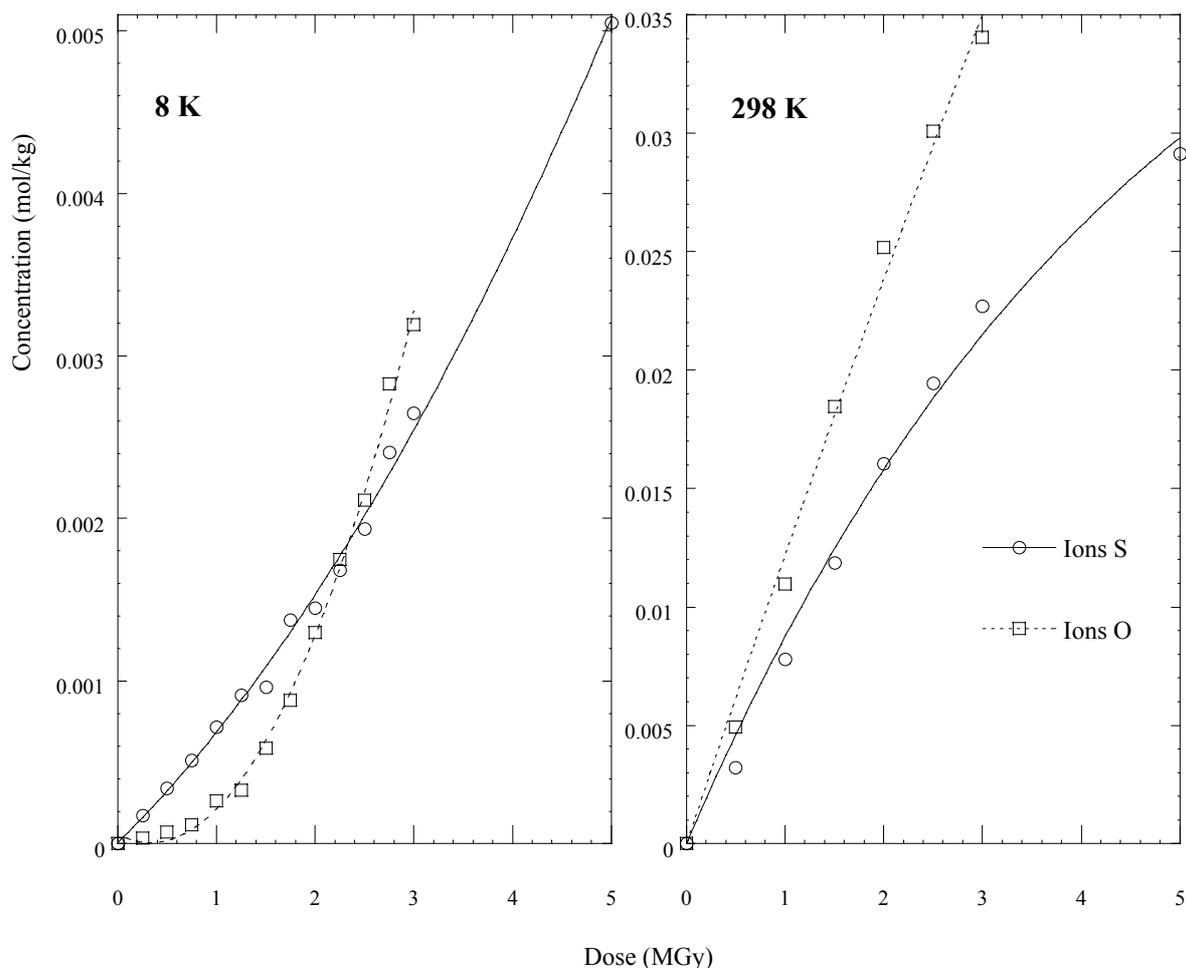


Figure IV.3.2.b Effet de la température d'irradiation en fonction de la dose lorsque l'on irradie aux ions S et O. Le graphe a été obtenu à partir du spectre du PE irradié duquel on a soustrait le spectre du PE vierge. Les courbes obtenues à 8 K ne donnent que la tendance des points expérimentaux. Celles obtenues à 298 K ajustent les points expérimentaux au moyen d'une fonction exponentielle croissante.

A 298 K, le rendement de création initial diminue légèrement ($\approx 30\%$) quand le pouvoir d'arrêt augmente. A cette température, l'évolution de la concentration en trans-trans-diène aux ions S présente une tendance à la saturation que l'on ne perçoit pas pour

l'irradiation oxygène. Si l'on se limite au domaine de dose inférieur à 3 MGy qui a été étudié lors de l'irradiation à l'oxygène, l'écart à la linéarité n'est pas très évident pour les deux irradiations. L'effet du pouvoir d'arrêt sur la destruction du groupement par l'irradiation n'est pas concluant.

IV.3.2.c Recuits

La figure IV.3.2.c donne l'évolution du groupement trans-trans-diène avec la température de recuit. De même que dans le cas du trans-vinylène, cette évolution est toujours positive.

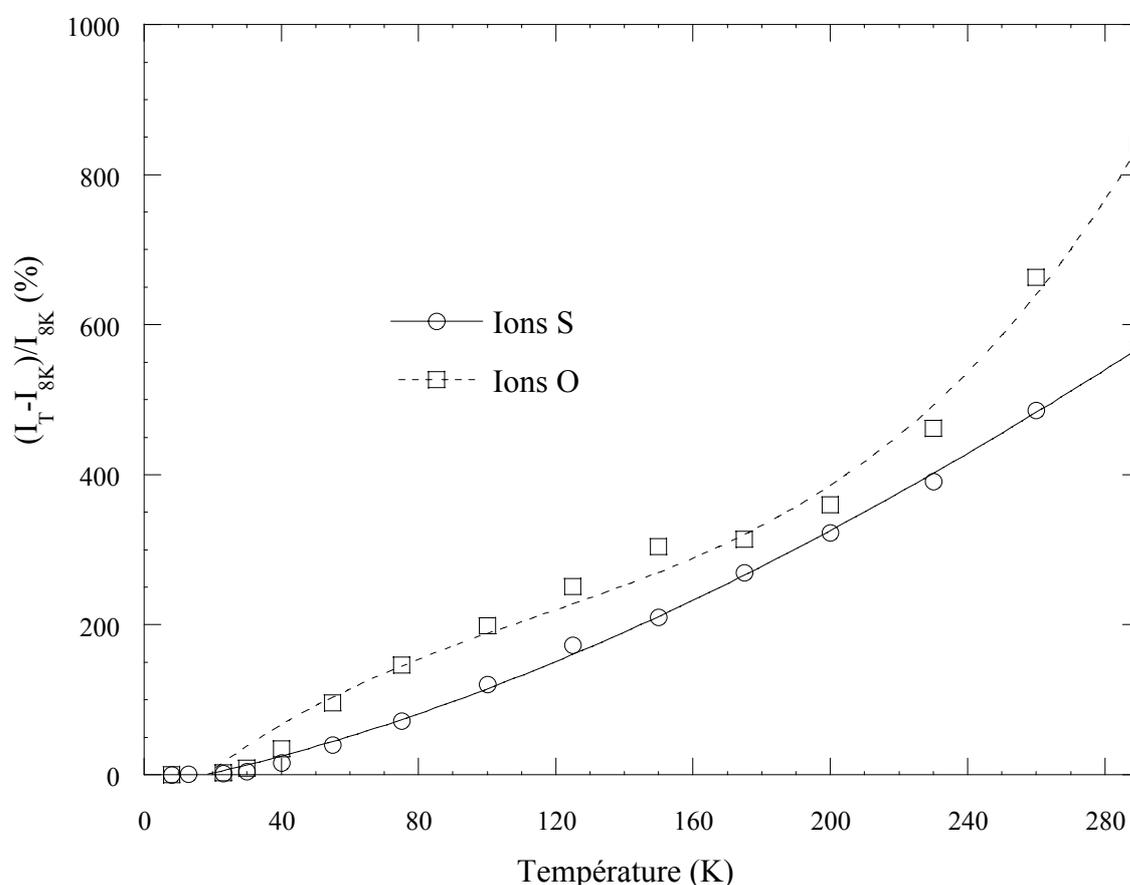


Figure IV.3.2.c Evolution de la trans-trans-diène lors du recuit de 8 K à 298 K. Le PE a été recuit après avoir reçu une dose de 3 MGy lors des irradiations aux ions O et 5 MGy lors des irradiations aux ions S. Les échantillons ont été maintenus 5 minutes à chaque température de recuit. Les spectres ont été enregistrés à 8 K. I_T est la hauteur de la bande à la température de recuit et I_{8K} celle obtenue avant d'entamer le processus de recuit. Les courbes ne donnent que la tendance des points expérimentaux

Après irradiation aux ions O, l'évolution des trans-trans-diènes pendant le recuit peut être décrite selon trois régions distinctes : 8 – 30 K, 30 – 150 K et 150 – 290 K. A l'inverse du trans-vinylène, le groupement trans-trans-diène ne se forme pas entre 8 K et 30 K. Il commence à se former à partir de 40 K, température plus basse que celle reportée dans l'étude de Waterman et Dole [WAT.71] qui n'ont pas observé de formation du trans-trans-diène avant 77 K. Dans la gamme comprise entre 30 et 150 K, le groupement croît jusqu'à une valeur limite : on observe un pseudo-palier assez court. Au-delà de 150 K, la création du trans-trans-diène est accélérée.

Le graphe correspondant à l'évolution du trans-trans-diène lors du recuit, après une irradiation aux ions S est moins structuré : on observe une évolution quasi-constante du groupement, de 35 à 290 K.

Le tableau IV.3.2 ci-dessous regroupe les rendements initiaux de création du groupement trans-trans-diène lors des diverses irradiations ainsi que le rapport $C_{8K+recuit}/C_{298K}$.

Trans-trans-diène		O	S
Rendement de création initial	8 K	~ 0.003	~ 0.006
G (10 ⁻⁷ mol/J)	298 K	~ 0.076	~ 0.097
	$\frac{C_{8K+recuit}}{C_{298K}}$	~ 0.9	~ 1.2

Tableau IV.3.2 Rendements initiaux de création du trans-trans-diène à 8 K et 298 K lors des irradiations aux ions O et S. Rapport $C_{8K+recuit}/C_{298K}$ en fonction du projectile (O ou S) utilisé.

Les valeurs du rapport $C_{8K+recuit} / C_{298K}$ pour le trans-trans-diène sont respectivement de 0.9 et 1.2 dans le cas des ions O et S. Par conséquent, après une irradiation à 8 K suivie d'un recuit jusqu'à 290 K, on retrouve sensiblement la même concentration qu'après une irradiation à 298 K. La création de trans-trans-diène est donc majoritairement contrôlée par la migration radicalaire.

IV.3.3 Bande de vibration à 942 cm⁻¹

Sur la base des données de la littérature, nous avons attribué au § IV.2.4 la bande à 942 cm⁻¹ à une espèce instable, le radical allyle. Dans les polymères amorphes, les expériences de RPE montrent qu'au-dessus de la température de transition vitreuse, les radicaux disparaissent mais qu'ils sont bien plus stables dans la phase cristalline. Quand la température s'élève la proportion de radicaux allyle par rapport aux alkyles s'accroît. Si la bande à 942 cm⁻¹ est bien due à des radicaux allyle, elle doit être visible pour des irradiations à l'ambiante. A notre connaissance, cette bande n'est pas mentionnée dans la littérature pour des irradiations à l'ambiante.

Les figures IV.3.3 et 3' montrent les spectres dans cette région pour des irradiations avec des ions O et S. En plus des mesures IR à 8 K, nous reportons le spectre obtenu à l'ambiante. Pour des irradiations et des mesures à température ambiante, une bande large, centrée à 939.9 cm⁻¹, est visible quel que soit le projectile. Sa faible intensité peut expliquer le fait qu'elle n'ait pas été analysée dans les études antérieures. Si la mesure est effectuée à 8 K, cette bande s'affine, pointe à 942 cm⁻¹ et son intensité augmente notablement. Ceci est un comportement typique d'un groupement en phase cristalline.

L'apparition d'une autre contribution à 947 cm⁻¹ caractérise l'irradiation à 8 K. Cette contribution est bien plus importante pour l'irradiation au soufre. La différence la plus importante entre une irradiation au soufre et à l'oxygène est la présence bien plus importante de groupements vinyle dans le cas du soufre. Nous serions tentés d'attribuer cette composante à un radical allyle en fin de chaîne. Toutefois, lors de leur expérience d'irradiation de l'heptane en matrice d'argon solide, Feldman et al. ont proposé 949 cm⁻¹ et 905 cm⁻¹ pour le radical allyle dans la chaîne et en fin de chaîne, respectivement. Ceci ne va pas dans le sens de l'attribution que nous venons de suggérer.

Une autre possibilité serait que la composante à 947 cm⁻¹ corresponde à des groupements en phase amorphe. A faible dose, pour les ions lourds, on assiste à une amorphisation directe dans la trace, alors que pour les (dE/dx)_e plus faibles, il y a une dose d'incubation pour l'amorphisation. Pour vérifier cette hypothèse il faudrait irradier à 8 K, à faible (dE/dx)_e, et à des doses suffisamment fortes pour provoquer l'amorphisation. L'analyse qui suit ne prend en compte que la composante située à 942 cm⁻¹.

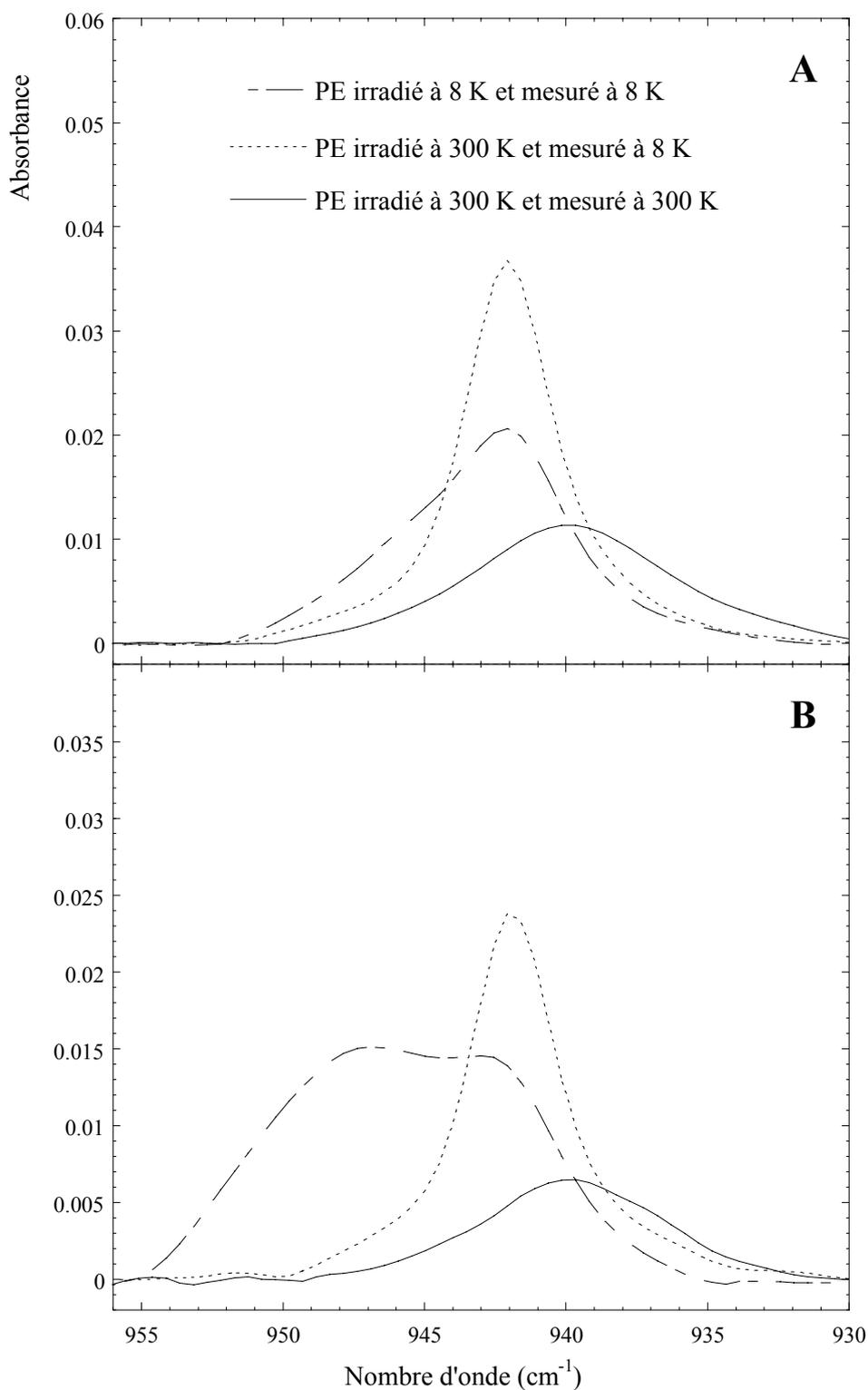


Figure IV.3.3 Spectre dans la région comprise entre 956 et 930 cm^{-1} , obtenu dans le cas des irradiations aux ions O (figure A) et S (figure B) à une dose de 3 MGy. Chaque spectre a été obtenu après soustraction du spectre vierge. La ligne de base de chaque spectre a été corrigée.

IV.3.3.a Irradiations aux ions O

La figure IV.3.3.a montre l'évolution de la bande à 942 cm^{-1} avec la dose lors de l'irradiation du PE aux ions O. Etant donné que nous ne connaissons pas le coefficient d'absorption molaire lié à cette vibration, il nous est impossible de calculer le rendement initial de création du groupement considéré. La figure montre que la bande à 942 cm^{-1} a un comportement intermédiaire entre celui du trans-vinylène et celui du trans-trans-diène. Son rendement de création est non nul à 8 K mais bien inférieur à celui à l'ambiante. Le rapport des rendements obtenus lors des irradiations à 298 K et 8 K est de 16 alors qu'il était de 2.5 pour le trans-vinylène. La migration des radicaux augmente donc notablement le rendement initial de création de ce groupement. Comme pour le trans-vinylène, on retrouve, avec la dose, une tendance à la saturation à l'ambiante et une accélération de la formation de ce groupement à 8 K.

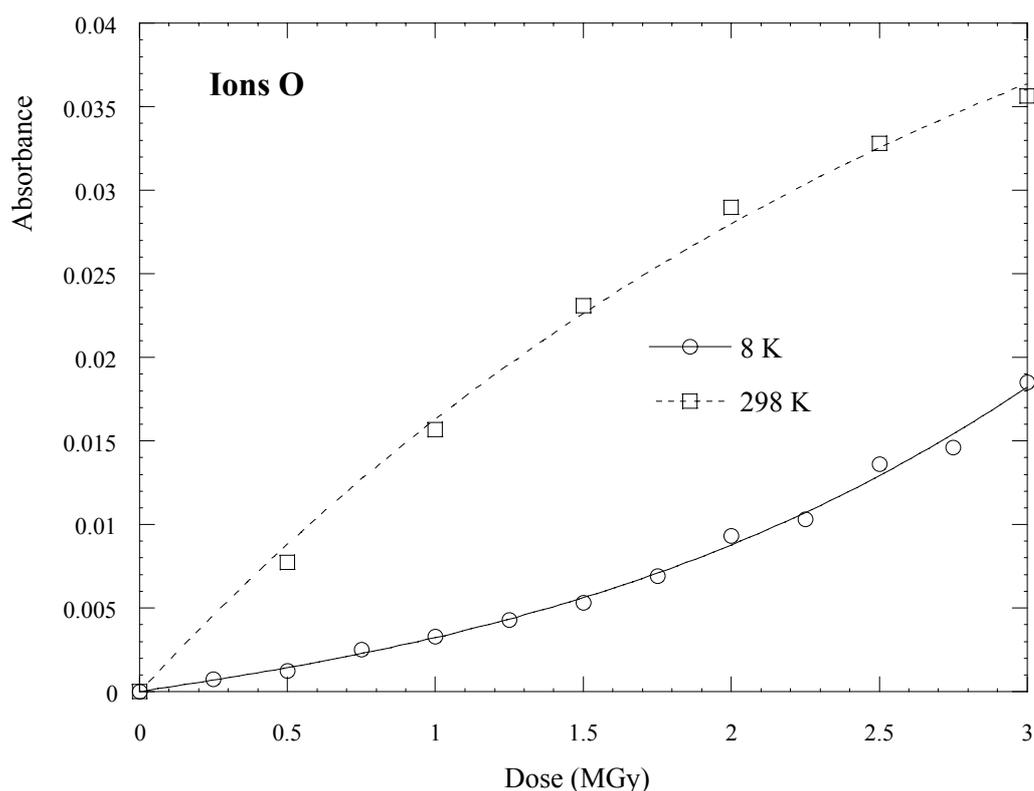


Figure IV.3.3.a Effet de la température d'irradiation sur le comportement de la bande à 942 cm^{-1} , lors des irradiations aux ions O. Nous avons reporté l'absorbance de la bande située à 942 cm^{-1} en fonction de la dose. Nous avons préalablement soustrait le spectre du PE vierge, aux spectres du PE irradié. Les courbes ne donnent que la tendance des points expérimentaux

IV.3.3.b Effet du $(dE/dx)_e$

La figure IV.3.3.b montre l'évolution de la bande située à 942 cm^{-1} , lors des irradiations à 8 K et à 298 K, lorsque l'on augmente le pouvoir d'arrêt électronique.

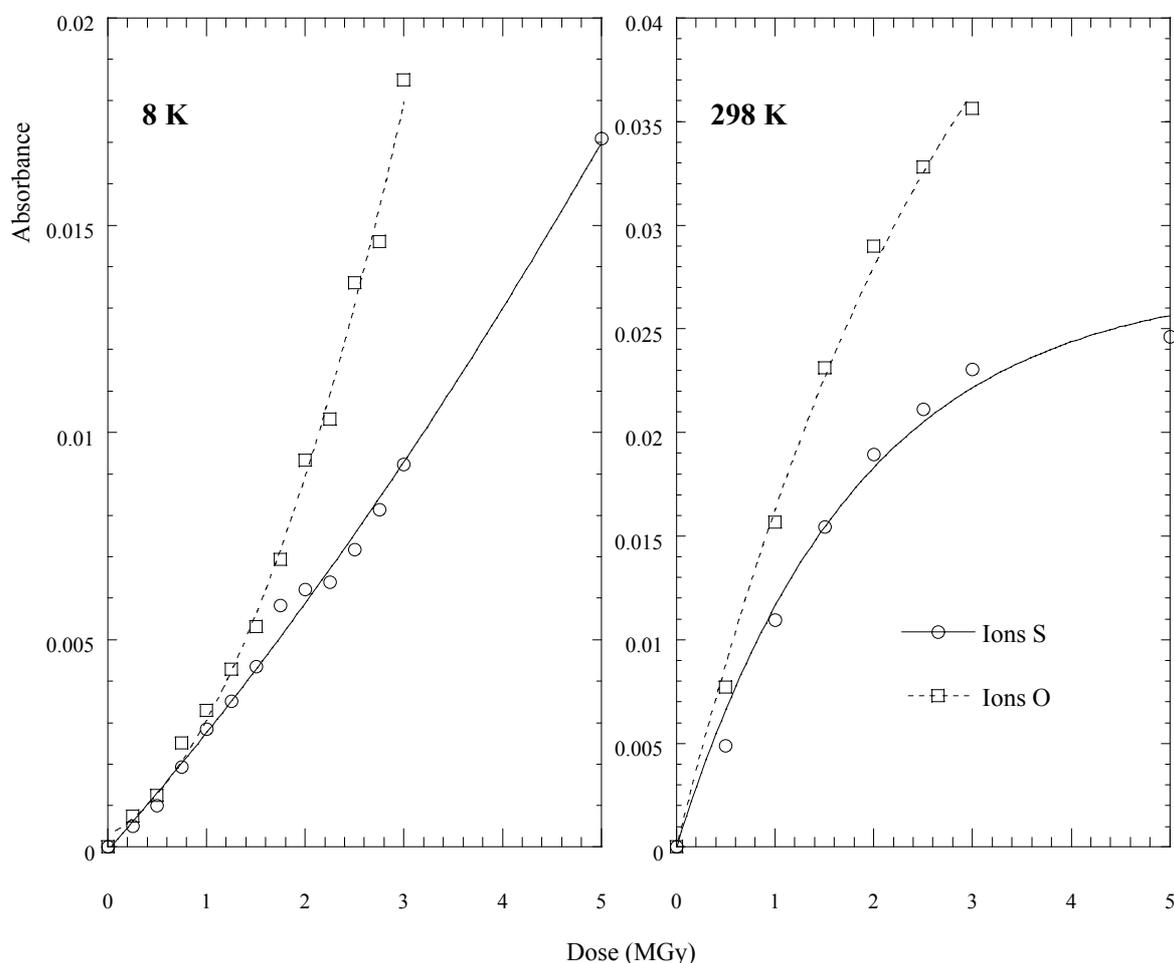


Figure IV.3.3.b Effet du pouvoir d'arrêt sur la bande à 942 cm^{-1} lorsque l'on irradie à 8 K et à 298 K. Le graphe a été obtenu en reportant l'absorbance du spectre du PE irradié duquel on a préalablement soustrait le spectre du PE vierge. Les courbes obtenues à 8 K ne donnent que la tendance des points expérimentaux. Celles obtenues à 298 K correspondent à l'ajustement des points expérimentaux au moyen d'une fonction exponentielle croissante.

A 8 K, augmenter le $(dE/dx)_e$ ne semble pas influencer de façon considérable le rendement initial de création de ce groupement. En revanche, cette augmentation du $(dE/dx)_e$ tend à diminuer l'accélération de la formation, observée à forte dose. Le comportement de cette bande est identique à celui observé dans le cas du trans-vinylène.

A 298 K, l'augmentation du $(dE/dx)_e$ engendre une diminution du rendement initial de création du groupement. Pour les deux pouvoirs d'arrêt, la tendance à la saturation avec la dose est observée.

IV.3.3.c Recuits

La figure IV.3.3.c donne l'évolution de la bande à 942 cm^{-1} , en fonction de la température, pendant le recuit du PE réalisé après des irradiations à 8 K avec des ions S et O. La similitude avec le comportement du trans-trans-diène est frappante, surtout dans le cas des irradiations aux ions O.

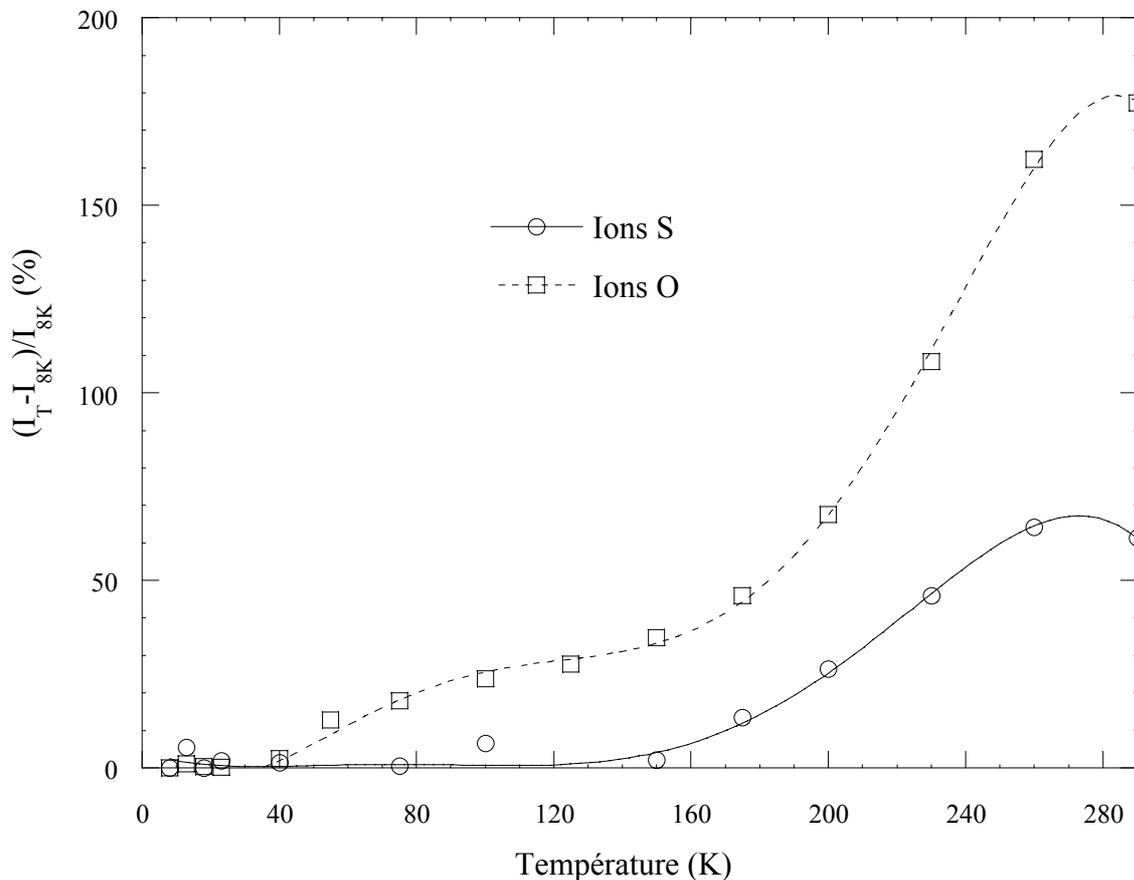


Figure IV.3.1.c Evolution de la bande située à 942 cm^{-1} lors du recuit de 8 K à 298 K. Le PE a été recuit après avoir reçu une dose de 3 MGy lors des irradiations aux ions O et 5 MGy lors des irradiations aux ions S. Les échantillons ont été maintenus 5 minutes à chaque température de recuit. Les spectres ont été enregistrés à 8 K. I_T est l'intensité de la bande à la température de recuit et I_{8K} celle obtenue avant d'entamer le processus de recuit. Les courbes ne donnent que la tendance des points expérimentaux.

L'évolution de cette bande pendant le recuit, après irradiation aux ions O, se structure en trois régions distinctes : 8 – 40 K, 40 – 150 K et 150 – 290 K. De même que dans le cas du trans-trans-diène, l'intensité de la bande à 942 cm^{-1} n'évolue pas ou peu entre 8 K et 40 K. Cette bande n'augmente qu'à partir de 40 K pour atteindre un palier entre 100 K et 150 K. Au-delà de 150 K, on assiste à une forte accélération de la création.

Dans le cas du recuit précédé des irradiations aux ions S, on retrouve la perte de structure déjà rencontrée dans le cas du trans-trans-diène. Notons qu'on ne décèle une augmentation notable qu'à partir de 150 K.

Le tableau ci-dessous regroupe le rapport G_{298K}/G_{8K} du groupement lié à la bande à 942 cm^{-1} , lors des diverses irradiations, ainsi que le rapport $C_{8K+\text{recuit}}/C_{298K}$.

942 cm^{-1}	O	S
$\frac{G_{298K}}{G_{8K}}$	15.8	4.6
$\frac{C_{8K+\text{recuit}}}{C_{298K}}$	1.4	1.1

Tableau IV.3.3 Calcul du rapport G_{298K}/G_{8K} et $C_{8K+\text{recuit}}/C_{298K}$ pour la bande située à 942 cm^{-1} selon le projectile (O ou S) considéré.

Le calcul du rapport des concentrations, obtenues après une irradiation à 8 K suivie d'un recuit et après une irradiation à 298 K, donne respectivement 1.4 et 1.1 dans le cas des ions O et S. Après le recuit, on retrouve sensiblement la même concentration que celle obtenue en irradiant à la température ambiante.

IV.3.4. Bande à 3017 cm^{-1}

IV.3.4.a Effet du $(dE/dx)_e$

Les figures IV.2 et IV.2.5 montrent l'apparition à 8 K d'une bande à 3017 cm^{-1} . L'irradiation au soufre fait apparaître un épaulement supplémentaire aux nombres d'ondes plus faibles (figure IV.2.5). Cette bande semble ne pas apparaître pour une irradiation à l'ambiante (figure IV.2). Il est difficile d'affirmer si le rendement de création de cette bande est strictement nul pour les irradiations à l'ambiante. Dans cette région des bandes mal structurées liées à la présence d'alcènes gênent la détection d'une bande éventuelle à 3017 cm^{-1} . Nous attribuerons le « fond » dans cette région aux seuls alcènes. En conséquence, nous n'analyserons que l'irradiation à 8K.

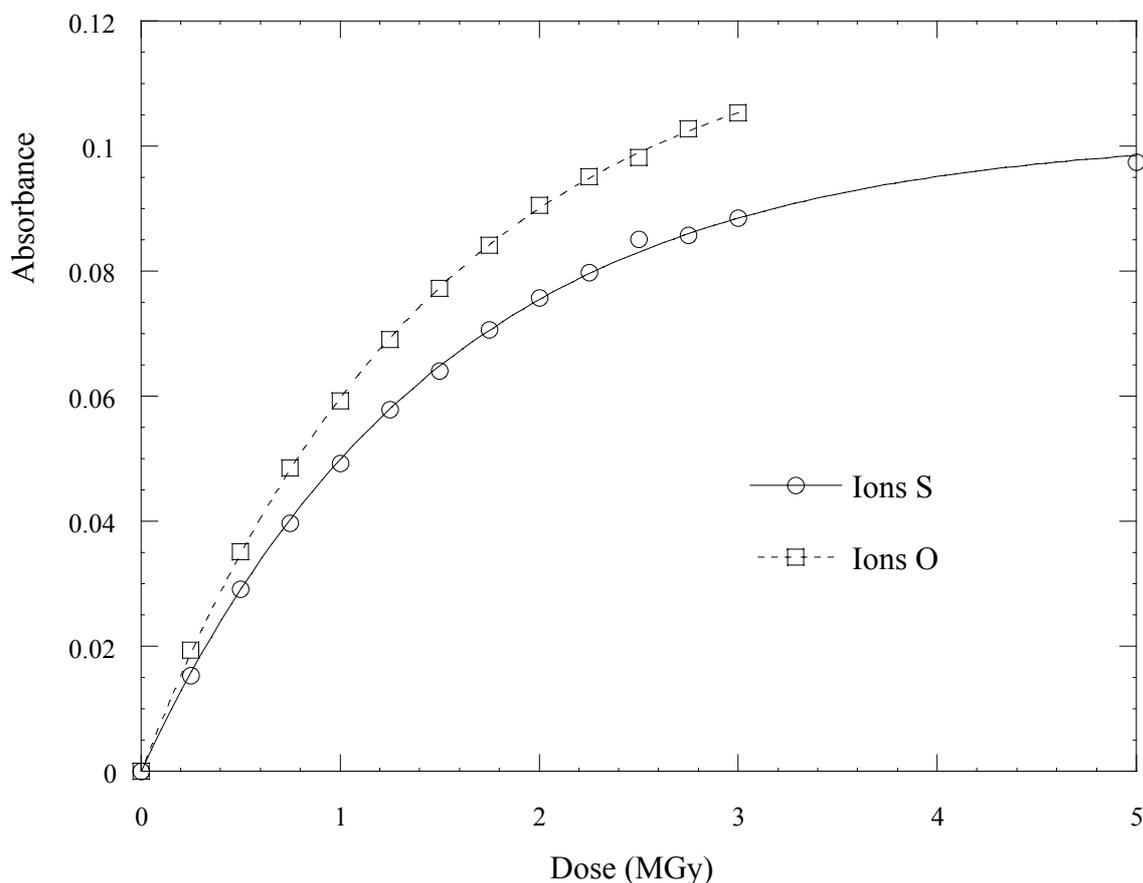


Figure IV.3.4.a Effet du pouvoir d'arrêt sur la bande située à 3017 cm^{-1} lorsque l'on irradie à 8 K et à 298 K. Le graphe a été obtenu en reportant l'absorbance du spectre du PE irradié duquel on a préalablement soustrait le spectre du PE vierge. Les courbes obtenues à 8 K et à 298 K correspondent à l'ajustement des points expérimentaux au moyen d'une fonction exponentielle croissante.

La figure IV.3.4.a donne l'évolution du groupement en fonction de la dose, lors des irradiations O et S à 8 K. Le comportement de ce groupement dépend peu du $(dE/dx)_e$. On constate cependant une création légèrement supérieure avec les ions oxygène ($\approx 18\%$) et une saturation semblable pour les deux irradiations.

IV.3.4.b Recuits

La figure IV.3.4.b donne l'évolution de la bande à 3017 cm^{-1} , en fonction de la température, pendant le recuit du PE réalisé après des irradiations à 8 K avec des ions S et O.

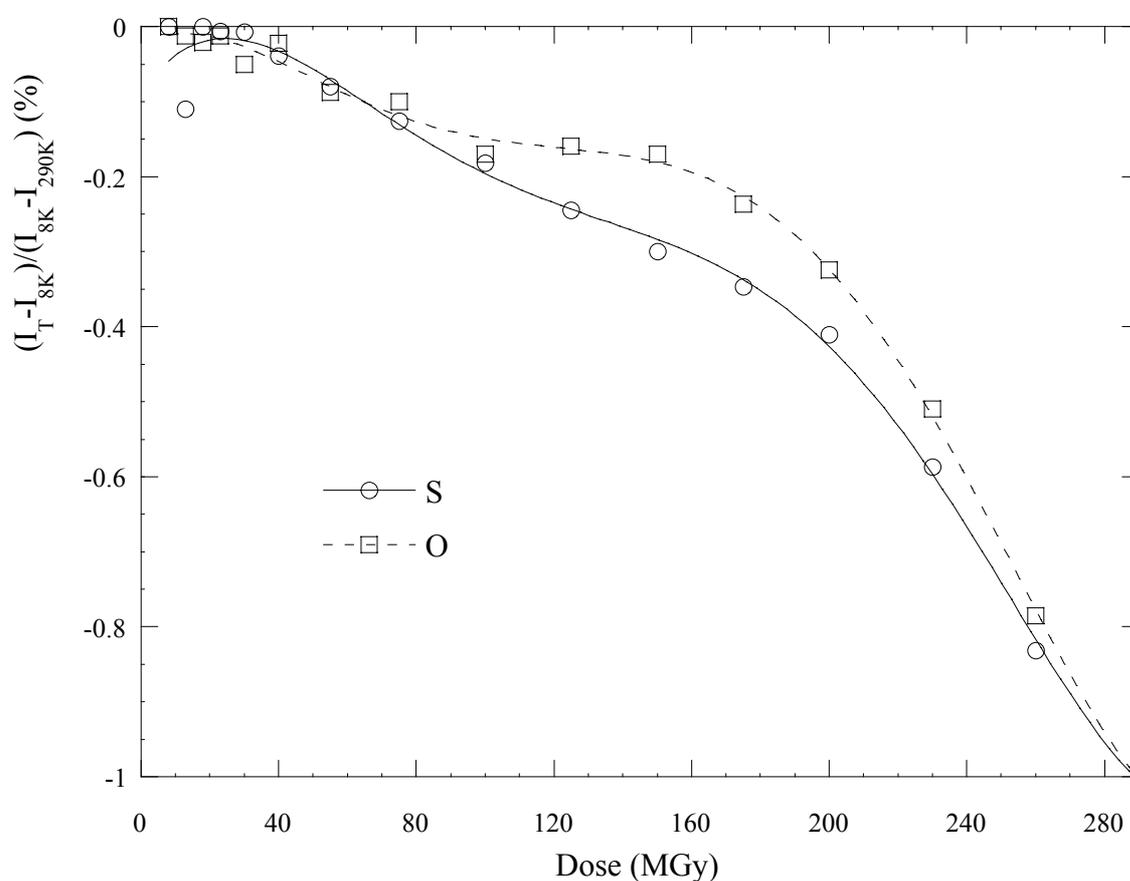


Figure IV.3.4.b Evolution de la bande à 3017 cm^{-1} lors du recuit de 8 K à 298 K. Le PE a été recuit après avoir reçu une dose de 3MGy lors des irradiations aux ions O et 5 MGy lors des irradiations aux ions S. Les échantillons ont été maintenus 5 minutes à chaque température de recuit. Les spectres ont été enregistrés à 8 K. I_T est l'intensité de la bande à la température de recuit et I_{8K} celle obtenue à 8 K. Les courbes ne donnent que la tendance des points expérimentaux.

Nous pouvons constater que l'absorbance de cette bande diminue avec la température de recuit. Notons que l'évolution du comportement pendant le recuit (au signe près) se rapproche de la structure observée dans le cas du groupement trans-trans-diène et de la bande située à 942 cm^{-1} . On observe également trois régions distinctes : 8 – 30 K, 30 – 150 K et 150 – 290 K. Entre 8 K et 30 K, la bande située à 3017 cm^{-1} n'évolue pas ou peu. Entre 30 et 150 K, on observe une diminution conduisant à un pseudo-palier. Au-delà de 150 K, la bande subit une accélération de sa destruction.

Notons qu'après une irradiation aux ions S, le recuit tend à perdre sa structure. Ce comportement a également été rencontré lors de l'évolution de la bande à 942 cm^{-1} et du groupement trans-trans-diène avec la température.

IV.4. Défauts spécifiques aux ions lourds

IV.4.1 Vinyle

IV.4.1.a Irradiations aux ions O

Le suivi de ce groupement se fait en considérant deux bandes de vibration caractéristiques situées à 910 et 1641 cm^{-1} . Ces bandes correspondent respectivement aux vibrations « wagging » du $=\text{CH}_2$ et stretching de la liaison C=C.

La figure IV.4.1.a montre l'évolution des bandes situées à 910 et 1641 cm^{-1} au cours des irradiations à 8 K et à 298 K avec des ions O. L'évolution générale en fonction de la dose d'irradiation est sensiblement la même pour les deux bandes. Les résultats du calcul des rendements initiaux en utilisant l'une ou l'autre des bandes de vibration ci-dessus montrent des écarts. Toutefois, ces valeurs de rendements restent du même ordre de grandeur (cf. Tableau IV.4.1). Le rapport des rendements à 8 K et 298 K est de 3.5 si l'on utilise la raie à 1641 cm^{-1} et de 2.0 lorsque l'on considère celle à 910 cm^{-1} . Ces rapports ne sont pas sensibles aux valeurs du coefficient d'absorption molaire. L'écart sur ces valeurs pourrait indiquer une contribution autre que celle du groupement vinyle à l'une ou à l'autre bande. Nous penchons plutôt pour un problème de sensibilité de mesure. Il faut rappeler que le coefficient d'absorption molaire de la bande à 1641 cm^{-1} est inférieur d'un facteur 5 à celui de la bande à 910 cm^{-1} (tableau IV.2.6) et que les irradiations à l'oxygène produisent peu de vinyle. En conséquence, le signal de la bande à 1641 cm^{-1} est faible et bruité.

A faible dose, la formation du vinyle est favorisée lors d'une irradiation à 8 K. Son rendement initial de création est environ 3 fois plus important qu'à 298 K. La migration des radicaux défavorise notablement la création de ce groupement. On peut donc invoquer un processus de formation qui nécessite une concentration importante de radicaux.

A forte dose et à 8 K, on constate une légère accélération de la création du vinyle. A température ambiante, dans le domaine des doses utilisées, l'évolution de la concentration en vinyle reste linéaire.

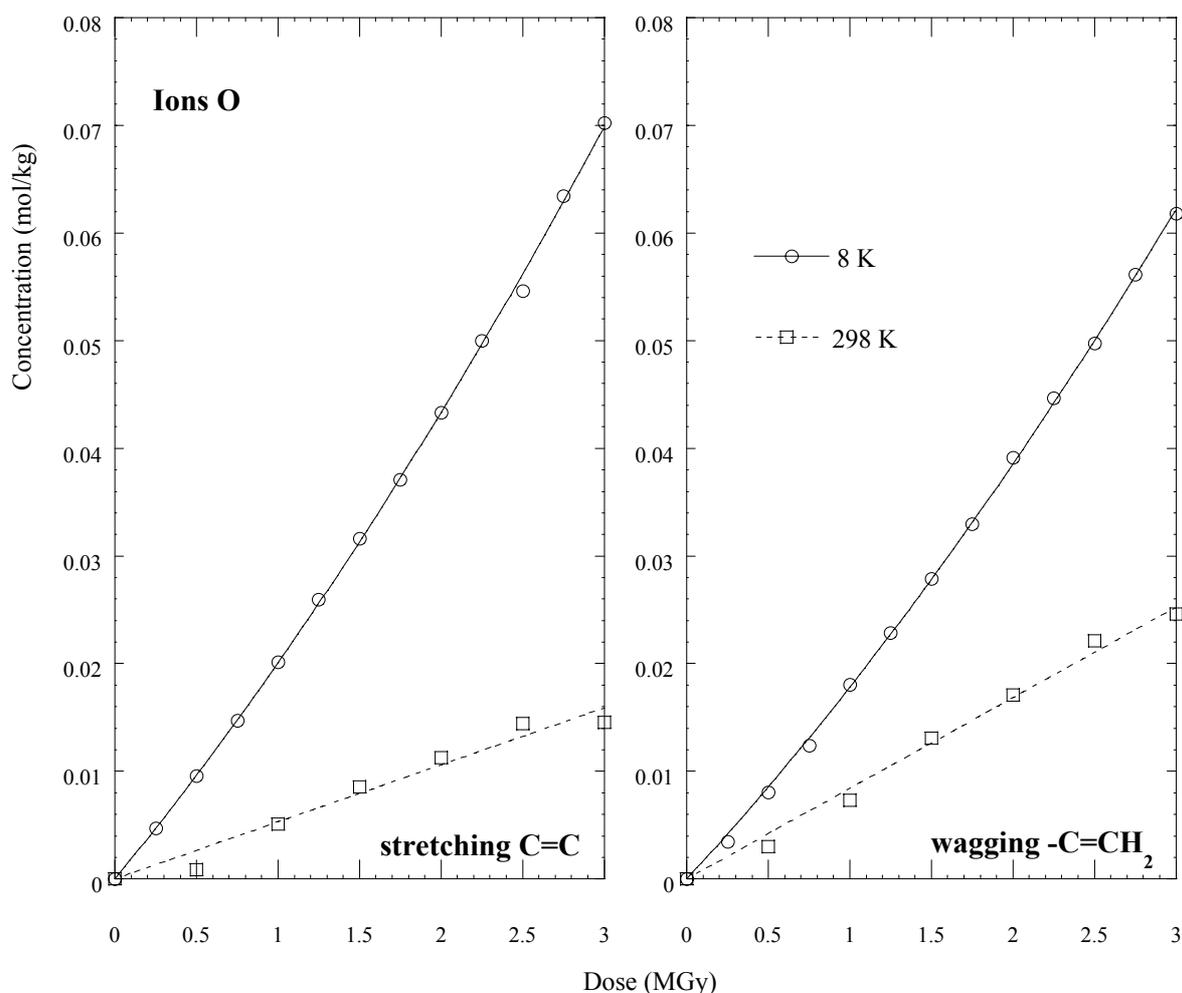


Figure IV.4.1.a Effet de la température d'irradiation. Evolution de la concentration du groupement vinyle en fonction de la dose. Le graphe a été obtenu à partir du spectre du PE irradié, avec les ions O, duquel on a soustrait le spectre du PE vierge. Nous avons reporté l'évolution des bandes de vibration de stretching et de wagging situées à 1641 et 910 cm^{-1} respectivement. Les courbes ne donnent que la tendance des points expérimentaux.

IV.4.1.b Irradiations aux ions S

La figure IV.4.1.b montre l'évolution, avec la dose, de la concentration du vinyle dans le PE irradié à 8 K et à 298 K avec des ions S. Là encore, les deux bandes de vibration (910 et 1640 cm^{-1}) présentent un comportement similaire. Il faut souligner que les quantités produites lors de l'irradiation aux ions S sont bien plus importantes que pour l'irradiation à l'oxygène (les échelles des graphiques IV.4.1.a et IV.4.1.b sont différentes).

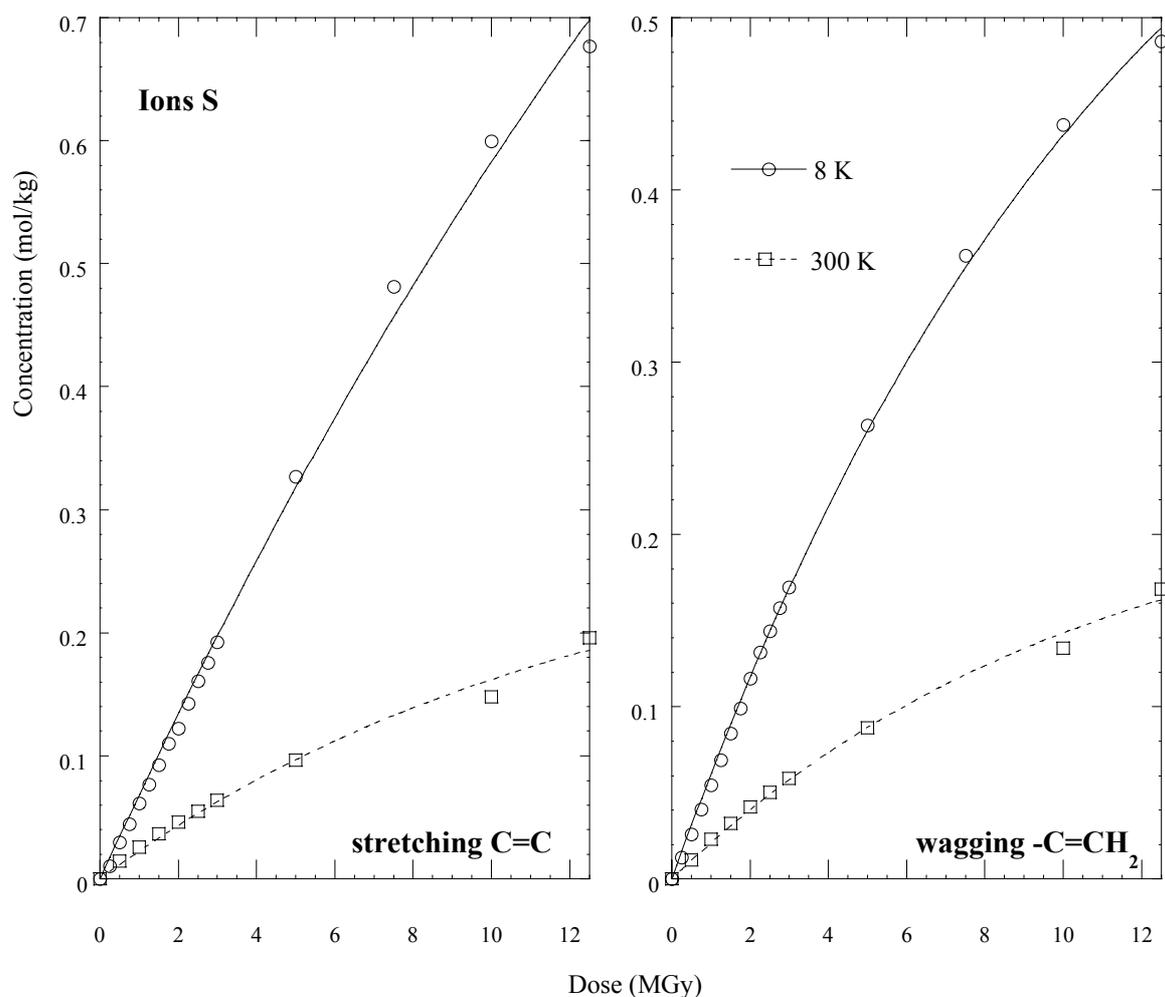


Figure IV.4.1.b Effet de la température d'irradiation. Evolution de la concentration du groupement vinyle en fonction de la dose. Le graphe a été obtenu à partir du spectre du PE irradié, avec les ions S, duquel on a soustrait le spectre du PE vierge. Nous avons reporté l'évolution des bandes de vibration de stretching et de wagging situées à 1641 et 910 cm^{-1} respectivement. Les courbes obtenues à 8 K et à 298 K correspondent à l'ajustement des points expérimentaux au moyen d'une fonction exponentielle croissante.

A faible dose, on retrouve le comportement rencontré dans le cas des ions O : la création du vinyle est environ 3 fois plus efficace à 8 K qu'à 298 K . Le rendement initial de création augmente lorsque le $(dE/dx)_e$ augmente. Quelle que soit la température d'irradiation, les rendements initiaux de création sont multipliés par un facteur proche de 3.5 lorsqu'on passe des ions O aux ions S. Cette valeur est en accord avec le facteur obtenu par Gaté [GAT.97]. Dans son étude, le rendement initial de création est multiplié par 4 lorsque l'on passe des ions C aux ions S. Ce comportement prouve qu'augmenter la densité des radicaux augmente le rendement du vinyle.

A forte dose, que l'on irradie à 8 K ou à 298 K, la tendance à la saturation est plus franche lors des irradiations aux ions S qu'aux ions O. A 8 K, on n'observe pas l'accélération de la création avec la dose relevée pour l'irradiation aux ions O, mais bien l'effet inverse. Ceci dit, la dose maximale n'est pas suffisante pour révéler le palier de saturation observé par Gaté [GAT.97]. D'après cet auteur, pour un même pouvoir d'arrêt, l'évolution du vinyle est quasi linéaire pour des doses comprises entre 0 et 10 MGy. Au-delà, il apparaît un phénomène de saturation lié à la destruction du groupement.

IV.4.1.c Recuits

IV.4.1.c.1 Ions O

La figure IV.4.1.c.1 montre l'évolution des deux bandes caractéristiques du groupement vinyle lors du recuit de 8 K à 290 K, réalisé après une irradiation de 3 MGy aux ions O. On constate, là encore, que les comportements des bandes de « wagging » et de « stretching » sont similaires. Ce qui conforte l'idée selon laquelle ces dernières ne subissent pas de recouvrement avec d'autres bandes et qu'elles sont exclusivement liées au vinyle. La figure révèle deux types de comportement suivant le domaine de température considéré: 8-150 K et 150 – 290 K.

Entre 8 K et 150 K, la création est majoritaire, la concentration du groupement augmente d'environ 50 %. De 150 à 290 K, on assiste à un processus de destruction des groupements vinyle.

En définitive, dans tout le domaine des températures de recuit étudié, la création par recombinaison radicalaire est prépondérante sur la destruction par attaque radicalaire. Si l'on considère l'évolution de la raie à 910 cm^{-1} , la concentration du groupement vinyle est 9 % plus importante que celle obtenue après l'irradiation.

Le tableau IV.4.1, donne le rendement initial de création du groupement vinyle lors des irradiations aux ions O ainsi que le rapport $C_{8\text{K+recuit}}/C_{298\text{K}}$. Ce rendement et ce rapport ont été donnés pour les deux bandes étudiées.

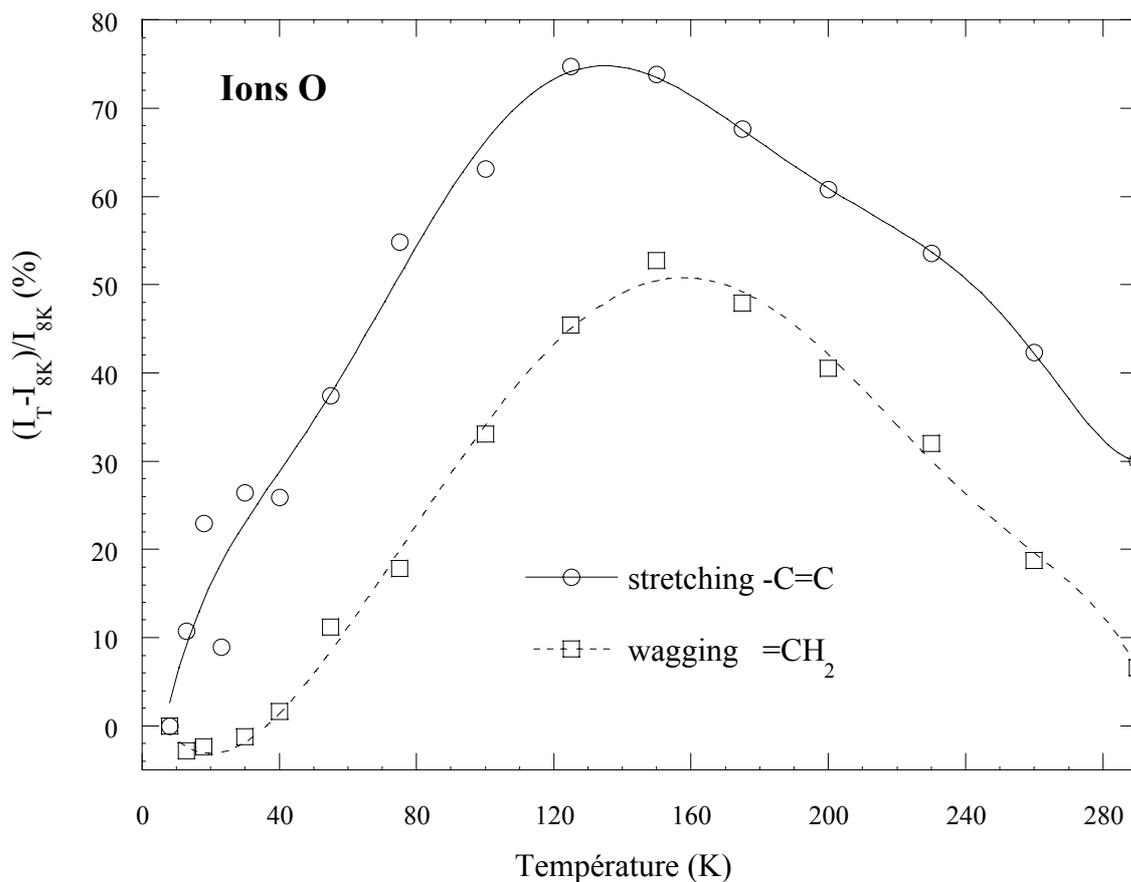


Figure IV.4.1.c.1 Evolution des deux bandes caractéristiques du groupement vinyle lors du recuit de 8 K à 298 K. Le PE a été recuit après avoir reçu une dose de 3MGy lors des irradiations aux ions O. Les échantillons ont été maintenus 5 minutes à chaque température de recuit. Les spectres ont été enregistrés à 8 K. I_T est l'intensité de la bande à la température de recuit et I_{8K} celle obtenue avant d'entamer le processus de recuit. Les courbes ne donnent que la tendance des points expérimentaux.

IV.4.1.c.2 Ions S

La figure IV.4.1.c.2 montre l'évolution des bandes à 910 et 1641 cm^{-1} pendant le recuit du PE préalablement irradié aux ions S jusqu'à la dose 5 MGy. L'allure des courbes est complètement différente de celles observées pendant les recuits effectués après irradiation aux ions O.

Après une irradiation aux ions S, le recuit ne contribue pas à la création du vinyle mais essentiellement à sa destruction. A l'issue du recuit, la concentration du groupement vinyle a diminué d'environ 15 %. Soulignons le fait que ce recuit ait été effectué après une dose plus élevée que dans le cas des ions O.

Le tableau IV.4.1 regroupe les rendements initiaux de création du groupement vinyle lors des irradiations avec des ions S ainsi que le rapport $C_{8K+recuit}/C_{298K}$. Les résultats présentés sont relatifs aux deux bandes caractéristiques du groupement.

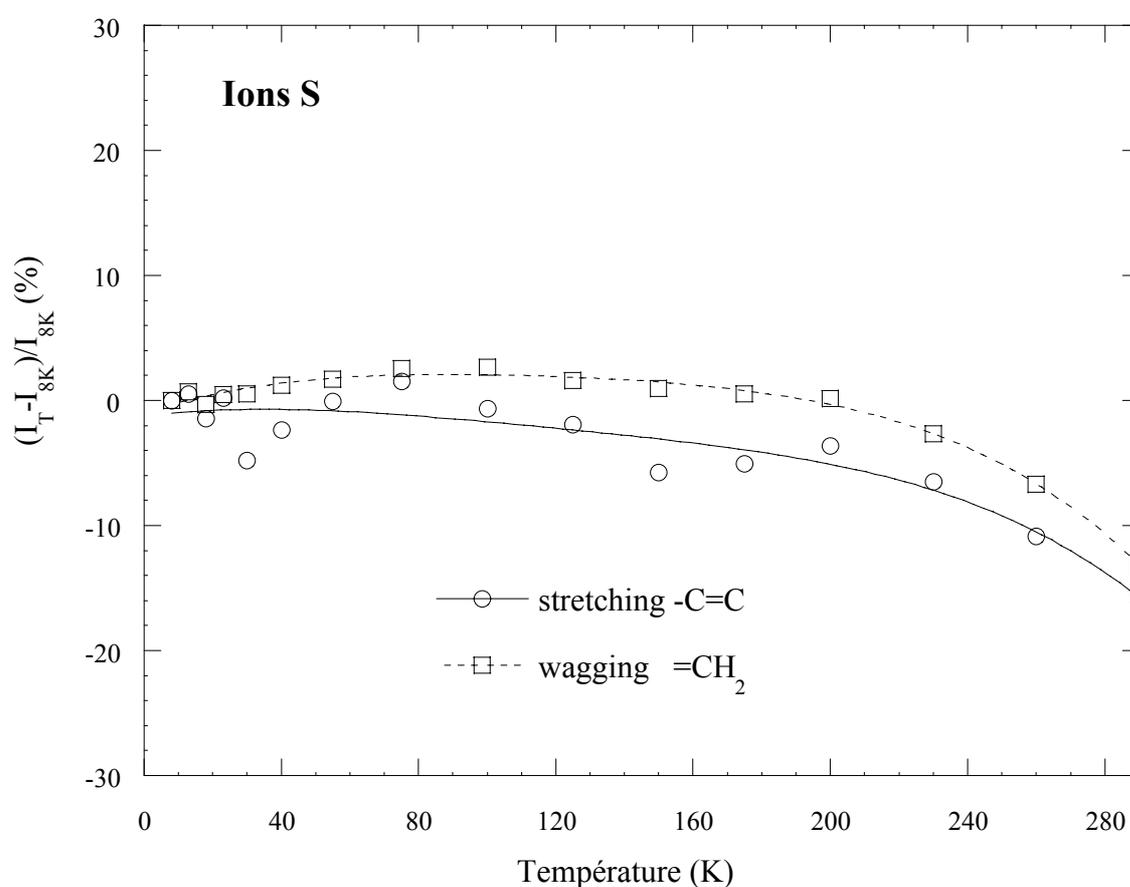


Figure IV.4.1.c.2 Evolution des deux bandes caractéristiques du groupement vinyle lors du recuit de 8 K à 298 K. Le PE a été recuit après avoir reçu une dose de 5 MGy lors des irradiations aux ions S. Les échantillons ont été maintenus 5 minutes à chaque température de recuit. Les spectres ont été enregistrés à 8 K. I_T est la hauteur de la bande à la température de recuit et I_{8K} celle obtenue avant d'entamer le processus de recuit. Les courbes ne donnent que la tendance des points expérimentaux.

1641 cm⁻¹		O	S
Rendement initial de	8 K	0.19	0.70
création			
G (10 ⁻⁷ mol/J)	298 K	0.053	0.24
	$\frac{C_{8K+recuit}}{C_{298K}}$	6.1	2.9

910 cm⁻¹		O	S
Rendement initial de	8 K	0.16	0.64
création			
G (10 ⁻⁷ mol/J)	298 K	0.084	0.22
	$\frac{C_{8K+recuit}}{C_{298K}}$	2.6	2.6

Tableau IV.4.1 Rendements initiaux de création des bandes à 1641 et 910 cm⁻¹ pour une température de 8 K et 298 K, lors des irradiations aux ions O et S.

Rapport $C_{8K+recuit}/C_{298K}$ pour chaque bande, selon le projectile (O ou S) considéré.

IV.4.2 Alcyne

IV.4.2.a Irradiations aux ions S

L'étude de la formation des alcynes sous irradiation est la plus simple à analyser. La figure IV.4.2.a montre l'évolution du groupement alcyne avec la dose lorsque l'on irradie à 8 K et à 298 K avec des ions S.

Dans la gamme de doses utilisées, la croissance du groupement alcyne est linéaire et aucun phénomène de saturation n'apparaît, même à des doses aussi élevées que 12 MGy. Le rendement initial de création est environ 3 fois plus important à 8 K qu'à 298 K : figer la migration radicalaire contribue notablement à la formation d'alcynes.

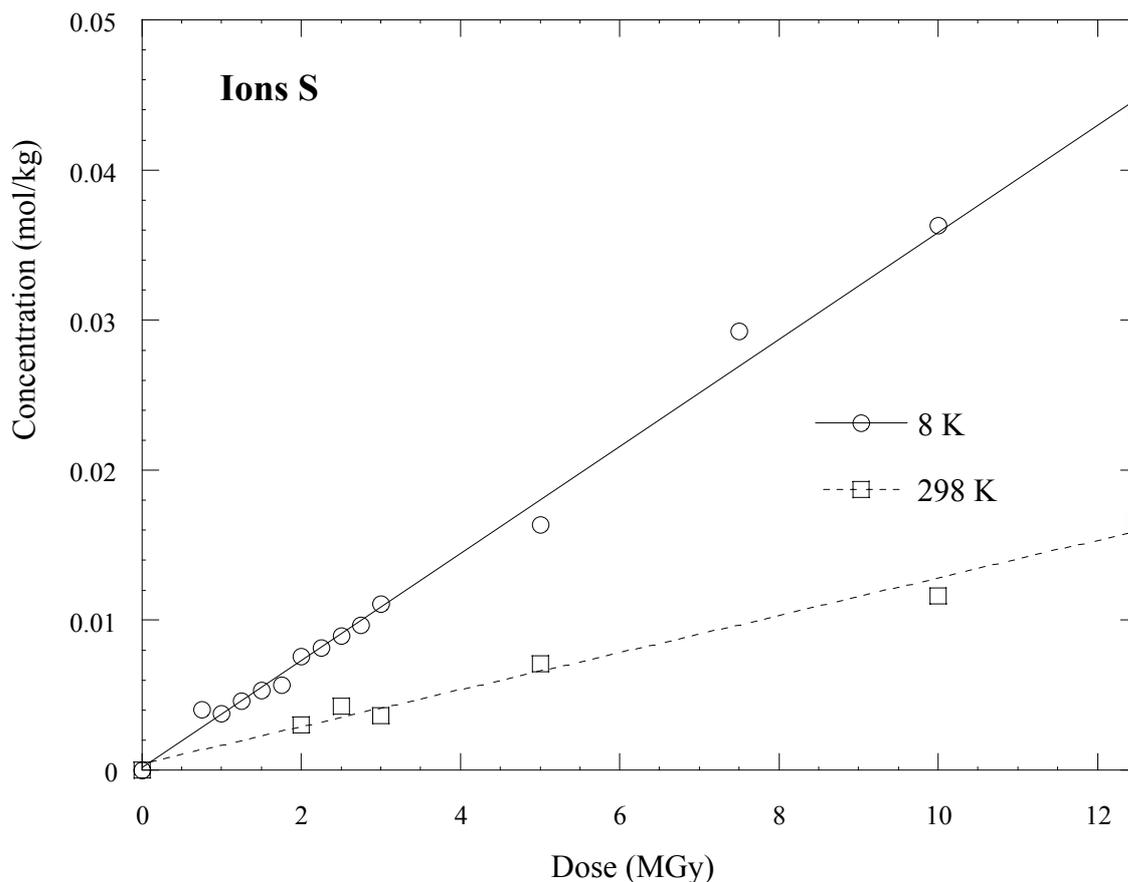


Figure IV.4.2.a Effet de la température d'irradiation. Evolution de la concentration d'alcyne en fonction de la dose. Le graphe a été obtenu à partir du spectre du PE irradié, avec les ions S, duquel on a soustrait le spectre du PE vierge. Nous avons reporté l'évolution de la bande située à 3312 cm^{-1} . Les points expérimentaux ont été ajustés au moyen d'une relation linéaire.

IV.4.2.b Irradiations aux ions O

A la température ambiante, le seuil de formation des alcynes a été estimé entre 3.8 et $5.3\text{ MeV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ [BOU.94]. Il n'est donc pas étonnant que nous n'ayons rien observé lors des irradiations aux ions O ($(dE/dx)_e$ $2.5\text{ MeV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$).

En revanche, la migration radicalaire étant figée, on aurait pu s'attendre à former des alcynes en irradiant à 8 K avec des ions O. Cela n'a pas été le cas. Par conséquent, diminuer la température d'irradiation n'abaisse pas de façon significative le seuil de création des alcynes.

IV.4.2.c Recuits

La figure IV.4.2.c montre l'évolution des alcynes lors du recuit effectué après une irradiation aux ions S à la dose de 5 MGy.

Le recuit ne semble pas induire de modification notable de la concentration d'alcynes. L'alcyne est donc insensible aux phénomènes radicalaires (attaques et recombinaisons) favorisés par la migration. Les variations observées sont attribuées au faible rapport signal/bruit. Ce rapport est à l'origine de la dispersion des points expérimentaux.

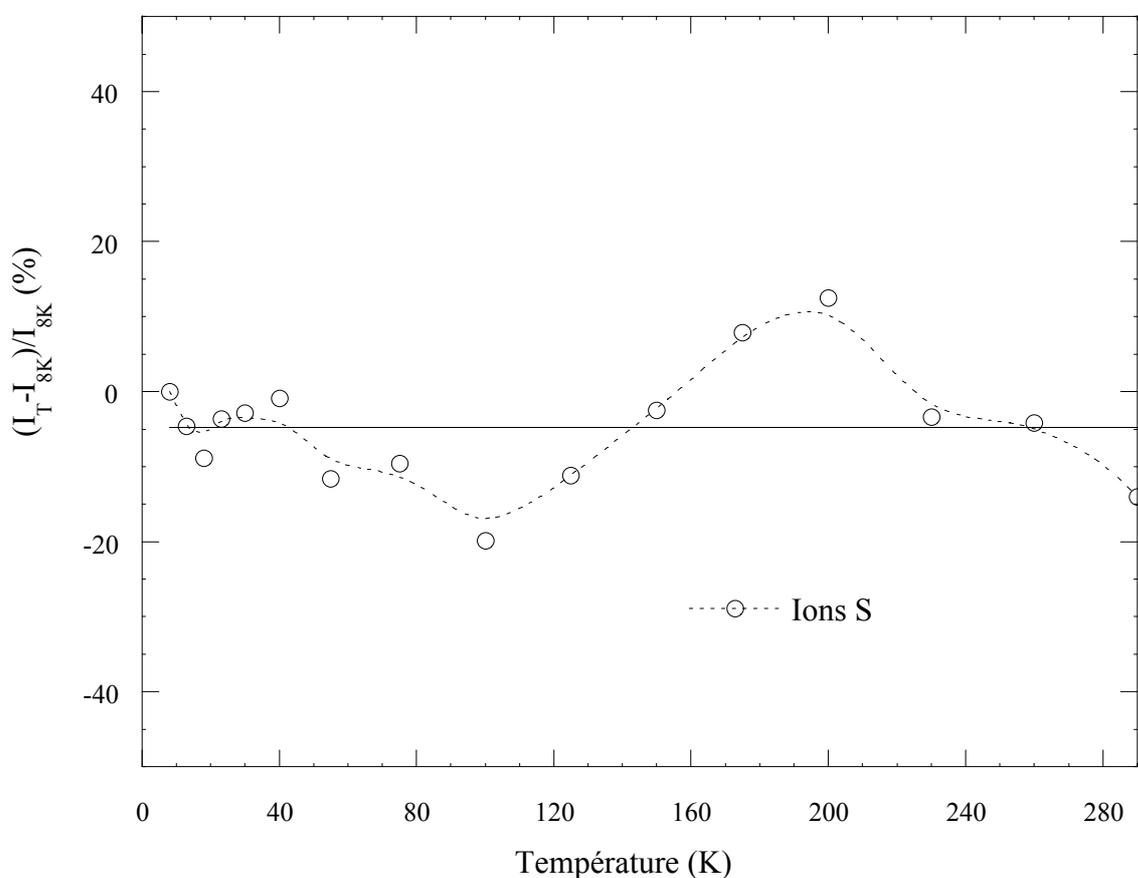


Figure IV.4.2.c Evolution du groupement alcyne lors du recuit de 8 K à 298 K. Le PE a été recuit après avoir reçu une dose de 5 MGy lors des irradiations aux ions S. Les échantillons ont été maintenus 5 minutes à chaque température de recuit. Les spectres ont été enregistrés à 8 K. I_T est la hauteur de la bande à la température de recuit et I_{8K} celle obtenue avant d'entamer le processus de recuit. La ligne continue donne la valeur moyenne des valeurs obtenues à chaque température. La courbe pointillée ne donne que la tendance des points expérimentaux.

Le tableau IV.4.2 regroupe les rendements initiaux de création du groupement alcyne lors des diverses irradiations ainsi que le rapport $C_{8K+recuit}/C_{298K}$.

Alcyne		O	S
Rendement de création initial	8 K	-	0.036
G (10^{-7} mol/J)	298 K	-	0.013
	$\frac{C_{8K+recuit}}{C_{298K}}$	-	2.4

Tableau IV.4.2 Rendements initiaux de création des alcynes à 8 K et 298 K lors des irradiations aux ions O et S. Rapport $C_{8K+recuit}/C_{298K}$ en fonction du projectile (O ou S) utilisé.

IV.5 Discussion

Deux motivations distinctes nous ont fait entreprendre une étude sur le polyéthylène irradié à basse température.

Notre première intention était de mieux comprendre la formation des groupements spécifiques aux ions lourds et en particulier des alcynes. Il était clairement établi que ce n'est pas par une série d'évènements successifs, espacés dans le temps, que l'on aboutit à la formation de ces défauts. Il faut une densité locale critique de radicaux pour induire ces défauts. Ces réarrangements complexes sont-ils « instantanés » ou se produisent-ils sur une échelle de temps où, à température ordinaire, les radicaux peuvent migrer ? C'est la question à laquelle nous voulions répondre.

Notre seconde intention était de mieux comprendre la formation des défauts « classiques » des rayonnements ionisants, en étudiant le rôle de la migration radicalaire. Dans ce domaine, les travaux pionniers de Malcom Dole et son équipe datent de plus de 30 ans. A notre connaissance, à part l'équipe de V.I. Feldman à Moscou, aucun laboratoire travaillant dans le domaine des polymères irradiés n'a fait l'effort instrumental de se doter de la possibilité d'irradier à basse température et de mesurer des spectres infrarouges à cette température. Cette pénurie nous étonne toujours, d'autant plus que les progrès techniques de la cryogénie et de la spectroscopie assurent de nos jours des résultats de bien meilleure qualité. Les résultats de Dole et al. restent très fragmentaires avec très peu d'études en fonction de la dose, et des expériences de recuits très embryonnaires, se limitant à une élévation de la température à l'ambiante ou à 77 K. A cause de problèmes pratiques de disponibilité, nous n'avons pas mené cette étude avec des faisceaux d'électrons. Sur la base des résultats obtenus à l'ambiante, nous avons estimé que les irradiations avec des ions oxygène restaient représentatives des rayonnements peu ionisants. Ceci dit, nous devons, dans le futur, vérifier expérimentalement notre postulat. Dans ce contexte, l'étude que nous avons menée, avec les ions soufre, sur l'effet du pouvoir d'arrêt peut paraître un peu plus secondaire. C'est, en quelque sorte, un sous produit de l'étude que nous avons menée sur les défauts spécifiques aux ions lourds. Mais elle apporte un éclairage intéressant sur les effets de recouvrement de traces et sur les effets induits par la densité de radicaux lorsque la mobilité radicalaire est figée.

IV.5.1 Les défauts « classiques » des rayonnements ionisants

Nous analyserons en détail les résultats des irradiations oxygène et évoquerons en fin de partie l'effet du pouvoir d'arrêt.

IV.5.1.a Les groupements stables

L'étude des deux groupements stables (trans-vinylène et trans-trans-diène) a permis de retrouver des résultats déjà mentionnés dans la littérature. Grâce à nos études précises en fonction de la dose et de la température, nous pouvons avoir une vision cohérente et bien établie de l'effet de la migration radicalaire sur la formation des trans-vinylène et trans-trans diène.

Suite à une rupture de liaison CH donnant H°, la réaction de H° dans la cage pour former un trans-vinylène est très efficace. Bloquer la migration des radicaux réduit d'un facteur deux la création de ce groupement. La création de trans-vinylène par recombinaison des radicaux alkyle est efficace surtout en dessous de 150 K (voir § IV.5.1.b). Au-delà, le recuit présente une tendance à la saturation indiquant une diminution de la vitesse globale de création.

La formation d'un trans-trans-diène nécessite obligatoirement la migration radicalaire. Les différents mécanismes proposés dans la littérature (rappelés au § A.I.2.3 du chapitre II) et basés sur la rupture simultanée de deux liaisons C-H ne sont pas confirmés. Lors des recuits, nous constatons l'apparition de trans-trans-diène dès 40 K. Ce qui est contraire aux travaux de Waterman et Dole, où aucune formation de ce groupement n'avait été observée en-dessous de 77 K. Deux hypothèses peuvent expliquer cette différence : i) une plus faible sensibilité dans l'étude de Waterman et Dole. ii) l'irradiation aux ions anticiperait les stades de recuit. La deuxième hypothèse n'est pas confirmée par la comparaison des résultats des irradiations O et S : augmenter le pouvoir d'arrêt diminue la formation de trans-trans-diène lors de recuits entre

40 et 77 K ⁽¹⁾. Les études de Waterman ayant été faites il y a plus de 30 ans, il semble donc plus plausible que la différence observée entre nos résultats et les leurs proviennent essentiellement des différences de sensibilité entre les analyses.

IV.5.1.b Les radicaux

Les études par RPE de radicaux dans le polyéthylène ont été nombreuses et menées à des températures parfois très basses. Nunome et al. [NUN.75] ont irradié du PE à 1.5 K. Même à cette température extrême, le signal caractéristique du radical H° n'est pas observé. Cela confirme les résultats des études en matrice de gaz rares qui indiquent que, pour des alcanes plus lourds que le méthane, l'abstraction d'un hydrogène du PE par un radical H° pour donner H₂ est complète. La réaction de H° dans la cage donne un trans-vinylène, la réaction hors de la cage donne deux radicaux alkyle. Outre la présence de radicaux alkyles, Nunome et al. font état d'un petit signal d'électrons piégés qui implique la présence de cations pour équilibrer les charges. Nous analyserons nos résultats en négligeant la présence probable d'une petite fraction d'espèces chargées.

En simplifiant nous sommes donc en présence de :

- a) trois groupements stables : le trans-vinylène, les ponts de réticulation, que nous ne pouvons pas mesurer, et les trans-trans-diène qui sont en quantité bien moindre que les deux premiers défauts.
- b) deux types de radicaux : les alkyles et les allyles.

¹ Waterman et Dole ayant effectué leurs irradiations aux électrons, particules entraînant une faible densité de radicaux, il peut sembler normal que la formation de trans-trans-diène n'ait pas été observée avant 77 K. Dans notre étude, nous avons utilisé des ions O, qui induisent une densité radicalaire beaucoup plus forte, propice aux effets de recuit. Néanmoins, pour que la différence en densité de radicaux permette d'expliquer la différence de comportement observé lors du recuit, il faudrait que la formation de trans-trans-diène lors du recuit après irradiation avec les ions S soit plus importante que celle observée avec les ions O. C'est l'inverse que nous observons.

Quand la température s'élève, nous pouvons prévoir les réactions suivantes :

- Alkyle+Alkyle pour donner un trans-vinylène (1)
- Alkyle+Alkyle pour donner une réticulation (2)
- Alkyle+allyle pour donner un trans-trans-diène (3)
- Alkyle+trans-vinylène pour donner un allyle (4)

Hélas, nous ne sommes pas en mesure de faire un bilan quantitatif de ces différentes réactions. Outre les incertitudes qui subsistent sur l'attribution des bandes IR, l'obstacle majeur est la méconnaissance des coefficients molaires d'absorption des bandes liées aux radicaux.

Manifestement, la création de trans-trans-diène consomme des radicaux allyle mais les deux espèces voient leur concentration augmenter quand la température augmente. Il faut donc que la réaction (4) qui engendre un allyle, soit plus importante que la réaction (3) qui donne une trans-trans-diène. Or, la réaction (4) consomme des trans-vinylène dont la concentration croît aussi quand la température s'élève. Cette dernière constatation ne pose pas réellement problème car les diènes sont en concentration bien moindre que les vinylènes; il suffit que la création de trans-vinylène issue de la recombinaison d'alkyles (1) soit plus efficace que la formation de radicaux allyle induite par la réaction (4).

Nous sommes loin d'avoir attribué l'ensemble des bandes qui n'apparaissent qu'à basse température et qui sont liées à des espèces instables. En fait, à basse température, peu de bandes isolées nouvelles émergent. Les structures nouvelles qui apparaissent sont des massifs peu structurés qu'il est difficile d'analyser. Pour suivre l'influence de la température sur les espèces radicalaires, nous avons choisi deux bandes relativement isolées et simples. Celle à 942 cm^{-1} car elle a été attribuée dans la littérature à des radicaux allyle et la bande à 3017 cm^{-1} car elle apparaît à peu près détachée du massif sous-jacent.

La bande à 3017 cm^{-1}

Dans un premier temps [MEL.03], nous avons attribué la bande à 3017 cm^{-1} au radical allyle. Nous nous étions basés sur une assez bonne anti-corrélation, pour les deux irradiations O et S, entre la bande à 3017 cm^{-1} et les groupements trans-trans-diène

(figure IV.5.1.b.1). Cette attribution ne va pas dans le sens des constatations faites sur la base des résultats RPE¹, puisque l'intensité de la bande décroît avec la température au lieu d'augmenter. On peut alors penser que l'anti-corrélation entre 3017 cm⁻¹ et trans-trans-diène est quelque peu fortuite et que d'ailleurs toute corrélation simple n'a guère de sens puisque la création de trans-trans-diène serait le bilan de deux réactions (3 et 4).

Il nous semble maintenant plus raisonnable de proposer que la bande à 3017 cm⁻¹ soit un mode de vibration du groupement alkyle. Il est avéré que ce groupement décroît avec la température, en accord maintenant avec l'évolution IR. Il est alors logique de se poser la question de l'anti-corrélation entre la bande à 3017 cm⁻¹ et de la création de trans-vinylène lors des recuits. L'anti-corrélation est présentée sur la figure IV.5.1.b.2. En-dessous de 150K l'anti-corrélation est parfaite mais elle n'est plus suivie au-dessus de cette température. La température de 150K est très probablement la température de transition vitreuse, T_g, de notre PE. En outre, nous avons déjà mentionné que les pertes d'alkyles pour donner des allyles ou des trans-trans-diènes doivent être petites. Nous proposons donc l'interprétation originale suivante: en-dessous de T_g, la recombinaison d'alkyles donne principalement des trans-vinylènes et au-dessus de T_g, elle conduit principalement à des réticulations. On sait par ailleurs (chapitre II § A.I.1.4) que la formation de trans-vinylène est favorisée en phase cristalline alors que la réticulation l'est en phase amorphe [DON.92]. Ceci n'est nullement en contradiction avec nos résultats obtenus par infrarouge.

Mentionnons que pour la trans-vinylène, nous observons une augmentation nette de la concentration en-dessous de 40 K. Il est peu probable que, dans ce domaine de température, il y ait migration à longue distance de radicaux alkyle. Il s'agit probablement de recombinaisons géminées de paires proches. Nunome et al. [NUM.75] ont analysé la saturation des bandes RPE des radicaux alkyle avec la puissance micro-onde et ont montré la présence de grappes de radicaux en dessous de 77 K.

¹ D'après les analyses RPE, le rendement de création des allyles est nul à basse température puis croît lorsque la température augmente. Il faut toutefois garder en mémoire qu'à très basse température, 4 K, la RPE ne permet pas de distinguer le signal d'allyle superposé à celui beaucoup plus intense des alkyles.

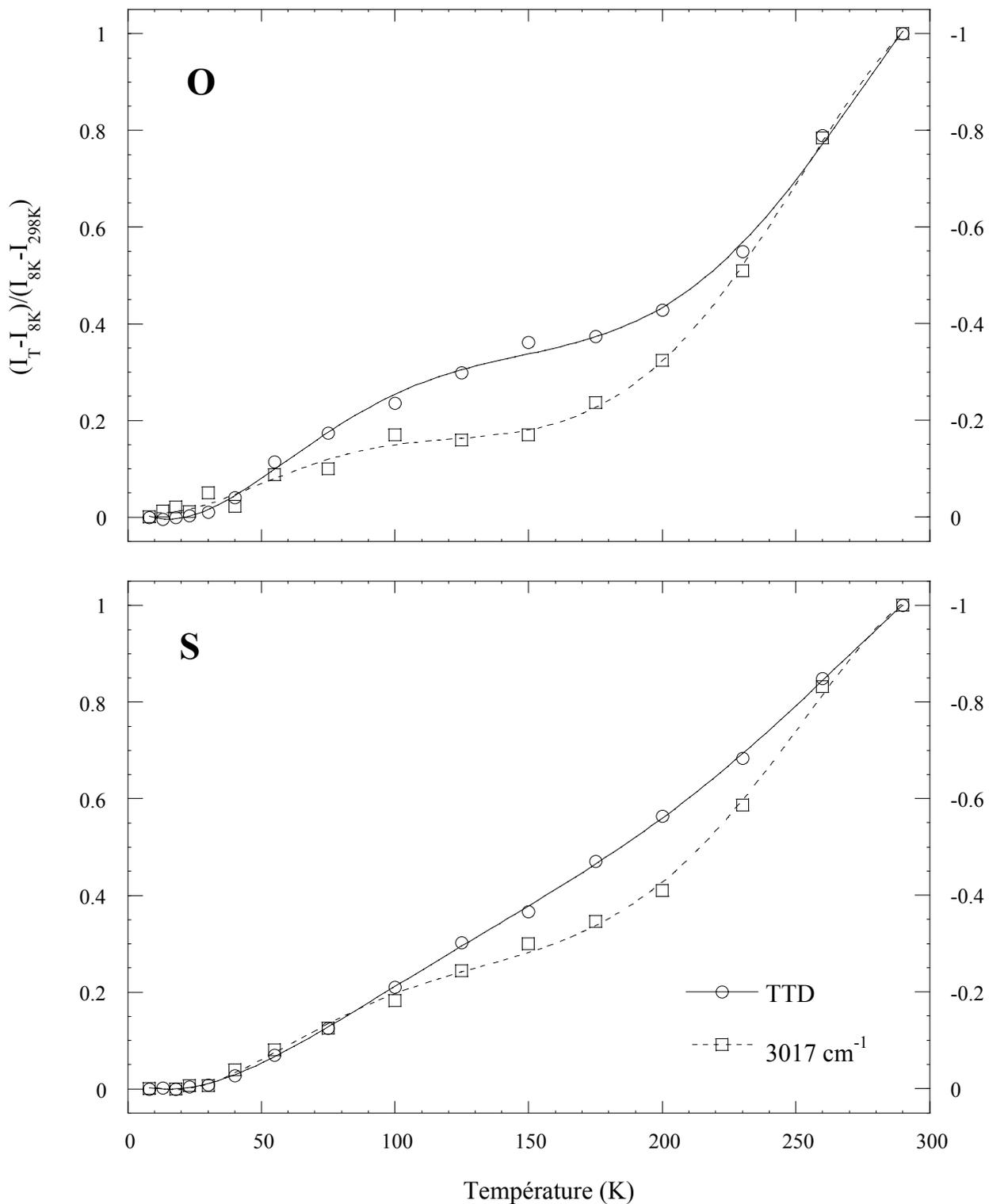


Figure IV.5.1.b.1 Anti-corrélation entre le *trans-trans*-diène et la bande située à 3017 cm⁻¹ lors du recuit du PE, précédé de l'irradiation aux ions O à 3 MGy (en haut) et aux ions S à 5 MGy (en bas). La hauteur des bandes a été normalisée à 1. L'échelle de gauche correspond au *trans-trans*-diène, celle de droite à la bande située à 3017 cm⁻¹. Les courbes ne donnent que la tendance des points expérimentaux.

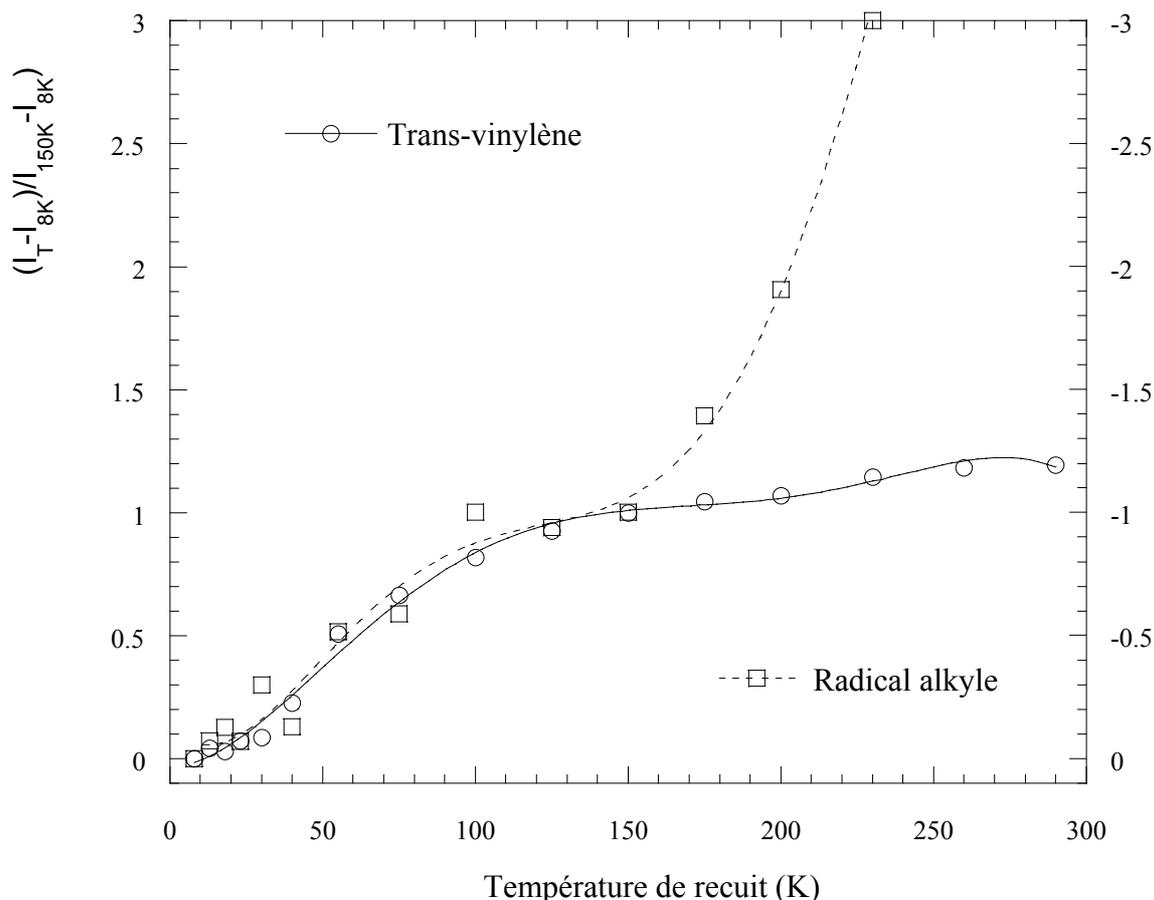


Figure IV.5.1.b.2 Anti-corrélation entre le *trans*-vinylène et la bande située à 3017 cm^{-1} , lors du recuit du PE précédé de l'irradiation aux ions O jusqu'à 3 MGy. La hauteur des bandes a été normalisée par celle de la bande obtenue à 150 K. L'échelle de gauche correspond au *trans*-vinylène, celle de droite correspond à la bande située à 3017 cm^{-1} , caractéristique du radical alkyle

La bande à 942 cm^{-1}

La bande à 942 cm^{-1} augmente avec la température et a été attribuée dans la littérature à des radicaux allyle [KOR.59], [DOL.68]. Nous maintiendrons donc cette hypothèse. Nous avons observé un rendement non nul à 8 K, ce qui est en désaccord avec les expériences RPE. Nous avançons deux hypothèses pour ce différent : i) à basse température, le signal des radicaux allyles, beaucoup plus faible que celui des alkyles, est difficile à détecter dans les expériences de RPE. ii) l'irradiation aux ions O n'est pas représentative des irradiations

faiblement ionisantes (électrons ou photons X- γ) et crée des allyles à 8 K. Le fait que la bande à 942 cm^{-1} (ou plus précisément, la composante à 942 cm^{-1} du massif de la figure IV.3.3) ne voit pas son rendement augmenter quand le pouvoir d'arrêt augmente (irradiations aux ions S) ne plaide pas en faveur de la seconde hypothèse. Néanmoins, seules des irradiations aux électrons permettront de conclure définitivement.

Nous avons signalé au § IV.3.3.c une similitude dans l'évolution avec la température de recuit de la bande à 942 cm^{-1} et de la trans-trans-diène ; et ceci uniquement dans le cas des irradiations aux ions O. Pour les raisons évoquées, plus haut, nous ne nous attacherons pas à comparer l'évolution de ces deux groupements.

IV.5.1.c L'effet de la dose

Les effets de dose renseignent sur la stabilité des espèces formées vis-à-vis de l'irradiation. En d'autres mots, ils caractérisent le bilan formation/destruction de ces espèces. La première conclusion que nous pouvons tirer de notre travail est que les effets de dose sont très dépendants de la température d'irradiation.

A 8 K, des effets supralinéaires (augmentation du rendement avec la dose) sont observés presque systématiquement. Sur les 4 défauts observés, 3 présentent une évolution supralinéaire. La seule exception est la bande à 3017 cm^{-1} qui présente une claire tendance à la saturation. Ce comportement confirme l'attribution de cette bande à un radical alkyle. En effet, il est difficile de concevoir la création du radical alkyle à partir de la conversion d'un défaut déjà créé. C'est le cas contraire pour tous les autres défauts. La présence d'un événement ionisant près d'un radical alkyle, allyle et trans-vinylène peut conduire, respectivement, à la formation d'un trans-vinylène, d'un radical allyle et d'un trans-trans-diène.

A température ambiante, hormis le radical alkyle (3017 cm^{-1}) qui n'est pas formé à cette température, tous les autres défauts présentent une saturation marquée avec la dose. La migration radicalaire intervient donc de manière importante dans les processus de destruction par l'irradiation.

Ayant observé un rendement de création du trans-vinylène plus important à température ambiante qu'à 8 K, Partridge [PAR.70] avait conclu que la destruction du trans-vinylène n'était pas due à un effet de température. En fait, cette déclaration sous-entend que le processus de destruction intervient dès les faibles doses. Ce qui, à priori, est faux : le rendement initial de création à 8 K n'est pas amputé par un processus de destruction, c'est plutôt la création à 298 K qui est favorisée par la recombinaison radicalaire. Des expériences que nous avons menées dans des copolymères EPDM [MEL.03], qui contiennent un groupement trans-vinylène sur un groupement latéral, ont clairement montré que la destruction sous irradiation de la trans-vinylène ne se faisait efficacement que lorsqu'une certaine mobilité radicalaire était possible.

IV.5.1.d L'effet du pouvoir d'arrêt.

Le $(dE/dx)_e$ n'a d'effet marqué sur le rendement initial de création d'aucun des quatre groupements étudiés, ayant un rendement non nul à 8 K. Pour le groupement alkyle, on observe une légère diminution du rendement quand on passe des irradiations aux ions O à celles aux ions S. La formation de défauts supplémentaires spécifiques aux ions lourds (vinyles et alcynes qui résultent de réarrangements suite à des ruptures multiples et simultanées de plusieurs liaisons) pourrait expliquer ce petit effet. Le pouvoir d'arrêt n'influant pas sur le rendement de paires électron-trous, la création de nouveaux défauts doit se faire au dépend des autres, en l'occurrence ici les radicaux alkyles.

A 8 K, la création initiale de la trans-trans-diène n'est plus nulle lors des irradiations aux ions soufre. La densité de radicaux est maintenant suffisante pour induire la création de deux trans-vinylènes simultanément. A 8 K, c'est le seul effet marqué du $(dE/dx)_e$ que nous avons observé pour les défauts « classiques » de la radiolyse.

Compte tenu de l'effet du $(dE/dx)_e$ sur la trans-trans-diène, l'absence d'effet pour le rendement de création du radical allyle à 8 K est relativement surprenant. Cette absence d'effet concerne la composante à 942 cm^{-1} du massif traité dans le § IV.3.3. Cette absence d'effet pourrait être due à l'apparition de la bande située à 947 cm^{-1} qui est plus prononcée

dans le cas des irradiations aux S. Dans le § IV.3.3, nous avons tenté d'attribuer cette bande au radical allyle dans la phase amorphe.

Pour terminer rappelons que de manière systématique, le comportement supra-linéaire des rendements avec la dose est moins marqué aux ions S qu'aux ions O. Cela peut s'expliquer par un recouvrement de traces moindre, à dose égale, dans le cas de l'irradiation aux ions S.

IV.5.2 Les défauts spécifiques aux irradiations avec des ions

Que ce soit pour les alcynes ou pour le vinyle, baisser la température à 8 K augmente d'un facteur important, environ 3, le rendement de création de ces défauts. Le résultat est particulièrement clair dans le cas des alcynes. Ce défaut n'est ni formé ni détruit lors des recuits. Donc, il ne se forme pas par recombinaison radicalaire et n'est pas détruit par une attaque radicalaire. L'augmentation du rendement de production à 8 K est uniquement liée à la suppression de la mobilité des espèces créées par irradiation.

Nous pensons qu'il en est de même pour le vinyle, mais il est prudent de faire quelques réserves compte tenu des effets complexes du recuit pour ce groupement ; effets que nous sommes loin d'avoir éclaircis. Les phénomènes de création-destruction mis en évidence par l'évolution avec la dose dépendent beaucoup du $(dE/dx)_e$. Il en est de même avec les recuits. Ces deux comportements, avec la dose et la température, ont quelque chose en commun. Tous les deux manifestent le devenir du défaut lorsqu'un radical est présent près de lui soit, lorsque la dose augmente, par l'effet d'un évènement ionisant supplémentaire, soit, lors du recuit, par migration d'un radical précédemment créé. Il est intéressant de noter que pour les irradiations à 8 K avec des ions O, on observe un comportement supralinéaire en fonction de la dose et une augmentation de la concentration lors du recuit (au moins jusqu'à 150 K) (cf. figures IV.4.1.a et IV.4.1.c.1). Les deux phénomènes traduisent la possibilité de créer un vinyle par recombinaison radicalaire. Cependant, la décroissance observée au-dessus de 150 K, lors de ce même recuit, montre que les choses ne sont pas aussi simples. Pour les irradiations à 8 K avec des ions S, on observe une tendance à la saturation avec la dose et un effet négatif de recuit. Nous avons peu d'explications convaincantes pour expliquer l'effet

marqué du pouvoir d'arrêt sur le comportement avec la dose et la température de recuit. Si l'on se limite à l'irradiation S, où la production de vinyle est importante, l'effet de recuit est limité et nous retrouvons la situation simple des alcynes.

Au moins pour les alcynes, nous avons très clairement montré que la mobilité des radicaux à température ambiante est suffisante pour diminuer la densité des radicaux et restreindre la formation de défauts spécifiques aux ions lourds. La formation de ces défauts n'est donc pas « instantanée ». Pour estimer le temps caractéristique de création du défaut (τ_f) il nous faudrait connaître les espèces impliquées, leur coefficient de diffusion, D, et le rayon critique r_c à l'intérieur duquel ces espèces doivent être confinées. On aurait alors :

$$\tau_f = r_c^2 / D.$$

Pour fixer un ordre de grandeur, nous considérerons que le radical le plus mobile H° s'échappe du site de création et qu'il doit s'en éloigner d'une distance de 1 nm. Nous n'avons pas de données de diffusion de H° dans le PE à l'ambiante. L'espèce la plus mobile pour laquelle nous avons des données est l'hélium. Le coefficient de diffusion de He varie de plus d'un ordre de grandeur suivant le polyéthylène considéré (basse densité ou haute densité (Polymer Handbook IV/546)); D est compris entre $6 \cdot 10^{-6}$ et $5 \cdot 10^{-7}$ cm^2/s . Si l'on considère que $1 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s est une valeur raisonnable pour H° , cela donne $\tau_f = 1$ ns.

Bibliographie du Chapitre IV

- AHL.53** N.H.E. Ahlers, R.A. Brett and N.G.Mc.Taggart, *J. Appl. Chem.*, 4336443. (1953).
- BOU.94** A. Bouquerel, Rapport de stage, CIRIL, (1994).
- DOL.58** M. Dole, D.C. Milner and T.F. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol 80, 1580-1588, (1958).
- DOL.68** M. Dole and G.G.A Böhm, *Advances in Chemistry Series*, N°. 82 American Chemical Society, Washington, D.C., p 525, (1968).
- DON.92** J.O'Donnel, A.K. Whittaker and J.M.S. Pure, *Appl. Chem.*, A29, 1, (1992).
- GAT.97** C. Gaté, Thèse de l'université de Caen, (1997).
- KLO.84** W. Klöpffer, *Introduction to Polymer Spectroscopy*, Springer-Verlag, (1984).
- KOR.59** A.T. Koritskii, Y.N. Molin, V.N. Shamshev, N.Y. Bulen, and V.V. Voevodskii, *Vysokomol. Soedin.* 1, 1182 (1959).
- KRI.56** S. Krimm, C.Y. Liang, M. Sutherland, *J.Chem.Phys.*, Vol. 25, n°3, (1956).
- MEL.03** M. Mélot, Y. Ngno-Ravache and E. Balanzat, *Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B*, 208, 345-352, (2003).
- NUN.75** Nunome et al., *Chem. Phys. Let.*, 39, 542, (1975).
- PAR.70** R.H. Partridge, *J. Chem. Phys.*, 52 2501 (1970).
- PAT.75** G.N. Patel and H.H. Wills *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, Vol. 13, 351-359, (1975).
- SAU.76** J.Saussey, J. Lamotte and J.C. Lavalley, *Spectrochimica Acta*, Vol 32A, 763-775, (1976).
- WAT.71** D.C. Waterman and M. Dole *J. Phys. Chem.*, Vol. 75, N°. 26, (1971).

CHAPITRE V

*Radiolyse du cyclohexane isolé
dans une matrice solide
d'argon*

Introduction	175
V.1 Rendement de destruction du cyclohexane	177
V.1.1 Irradiations aux ions Ne, Ca et S	177
V.1.2 Irradiations aux rayons X	181
V.1.3 Discussion et conclusion	184
V.2 Description des modifications induites	187
V.2.1 Effets du pouvoir d'arrêt	190
V.2.2 Effets de la concentration	195
<i>V.2.2.a Irradiations aux rayons X</i>	<i>196</i>
<i>V.2.2.b Irradiations aux ions</i>	<i>196</i>
V.3 Analyse des modifications induites	203
V.3.1 Modifications communes aux X et aux ions	214
V.3.2 Modifications spécifiques aux irradiations aux ions	215
V.4 Discussion et conclusion	217
V.4.1 Irradiations peu ionisantes : les rayons X	217
<i>V.4.1.a Nature des produits formés</i>	<i>217</i>
<i>V.4.1.b Effets de la concentration</i>	<i>218</i>
V.4.2 Les irradiations aux ions	220
<i>V.4.2.a Nature des produits formés</i>	<i>220</i>
V.4.2.a.1 Modifications communes à tout type de rayonnement	220
V.4.2.a.2 Modifications spécifiques aux ions	221
<i>V.4.2.b Effets de la concentration</i>	<i>223</i>
V.4.2.b.1 Modifications communes à tout type de rayonnement	223
V.4.2.b.2 Modifications spécifiques aux ions	224
Bibliographie du chapitre V	227

Introduction

Dans ce chapitre, nous analyserons les effets de l'irradiation sur le cyclohexane isolé dans une matrice de gaz rare solide. Bien que la matrice soit chimiquement inerte, elle joue un rôle important du point de vue de l'irradiation. Comme nous l'avons vu dans la partie B du chapitre II, une matrice d'Ar irradiée se comporte comme une source de rayonnements UV et d'électrons secondaires. Mais surtout, des transferts d'excitation et de charges peuvent avoir lieu entre la matrice et le soluté. A priori, dans le cas de l'Ar, l'énergie de la bande interdite étant plus importante que l'énergie de première ionisation du cyclohexane, on doit s'attendre à un transfert d'énergie de l'argon vers le cyclohexane.

Le système étudié c-C₆H₁₂/Ar a été soumis aux ions Ne, Ca, S ainsi qu'aux rayons X.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude du rendement de destruction de la molécule lors des différentes irradiations (Ne, Ca, S ainsi que les rayons X). Lors des irradiations aux Ne et aux rayons X, nous avons fait varier la concentration sur plus de trois ordres de grandeur. La variation de concentration au cours des irradiations aux ions Ca et S a été plus limitée.

Dans la deuxième partie, nous présentons une étude, essentiellement qualitative, des défauts induits par l'irradiation. Dans cette partie, nous nous sommes penchés sur les régions spectrales au sein desquelles l'irradiation engendre l'apparition de nouvelles bandes de vibration. Nous avons décrit leur évolution, d'une part, en fonction du pouvoir d'arrêt de la particule incidente et, d'autre part, en fonction de la concentration de la matrice.

La troisième partie est dédiée à l'analyse des modifications induites, sur le cyclohexane en matrice, par les rayonnements. L'identification de ces modifications passe par l'attribution des bandes IR observées sur les spectres, à des modes de vibration de molécules stables, de radicaux ou d'ions moléculaires. Ceci n'est pas chose aisée. Pour ne pas alourdir le texte, l'examen détaillé des attributions est présenté en annexe 4. Dans le corps du chapitre, nous nous limiterons à la présentation de la synthèse des analyses faites en annexe.

L'objectif principal de l'étude que nous avons menée sur le cyclohexane en matrice était d'analyser les rôles respectifs des réactions intra et inter-moléculaires sur les

modifications induites par le rayonnement dans la matière organique. Pour cela, nous avons analysé l'effet de la concentration sur les modifications créées par l'irradiation. En fin de chapitre, nous discuterons l'influence de la concentration dans le cas d'une irradiation « classique » peu ionisante, les rayons X, puis dans le cas plus innovant des irradiations aux ions lourds rapides.

V.1 Rendement de destruction du cyclohexane

Nous entendrons par destruction du cyclohexane, la diminution de l'intensité des bandes, caractéristiques du cyclohexane vierge, avec la dose absorbée par la matrice. A priori, on peut s'attendre à des évolutions différentes selon la vibration considérée. Ceci dans la mesure où les différents modes de vibration peuvent être affectés de manière distincte par la modification de l'environnement immédiat des groupements concernés. Il faut également tenir compte des coïncidences fortuites pouvant se produire entre les fréquences de vibration du cyclohexane et celles des produits de l'irradiation. Dans la pratique, nous avons observé une diminution quasiment égale de toutes les bandes du cyclohexane. En conséquence, pour le suivi de la destruction du cyclohexane sous rayonnement, nous ne considérerons qu'une seule bande de vibration. Nous avons choisi la bande à 1453 cm^{-1} (cf. tableau III.2.3), simplement et uniquement, parce qu'elle présente une intensité suffisamment forte pour être mesurée précisément dans les matrices les plus diluées et suffisamment faible pour ne pas saturer dans le cas des matrices les plus concentrées. Certes, des différences existent dans l'évolution relative des bandes, mais elles n'affectent en aucune manière les conclusions tirées de l'analyse de l'évolution de la seule bande à 1453 cm^{-1} .

V.1.1 Irradiations aux ions Ne, Ca et S

Les irradiations aux ions Ne, Ca et S ont été réalisées sur des matrices de concentrations différentes, dont les caractéristiques sont données dans le tableau III.3.2.b.2 du chapitre III. Lors des différentes irradiations, la destruction du cyclohexane a été suivie en reportant l'absorbance normalisée (A/A_0) de la bande à 1453 cm^{-1} , en fonction de la dose (D) absorbée dans l'argon. A_0 est l'absorbance relevée à dose nulle. Quand l'épaisseur de la matrice est plus importante que le parcours des ions, A_0 correspond à l'absorbance de la fraction de cyclohexane vierge soumise aux rayonnements.

Pour des raisons de visualisation, nous avons regroupé l'évolution des trois matrices les plus concentrées sur le graphe V.1.1.a et celle des trois matrices les plus diluées sur le graphe V.1.1.b. Ces deux graphes montrent que la pente initiale de chaque courbe, que nous nommerons vitesse de destruction relative (V_{relative}), est d'autant plus importante que la

matrice est diluée. $V_{relative}$, dont l'unité est Gy^{-1} , exprime tout simplement le taux relatif de destruction par unité de dose.

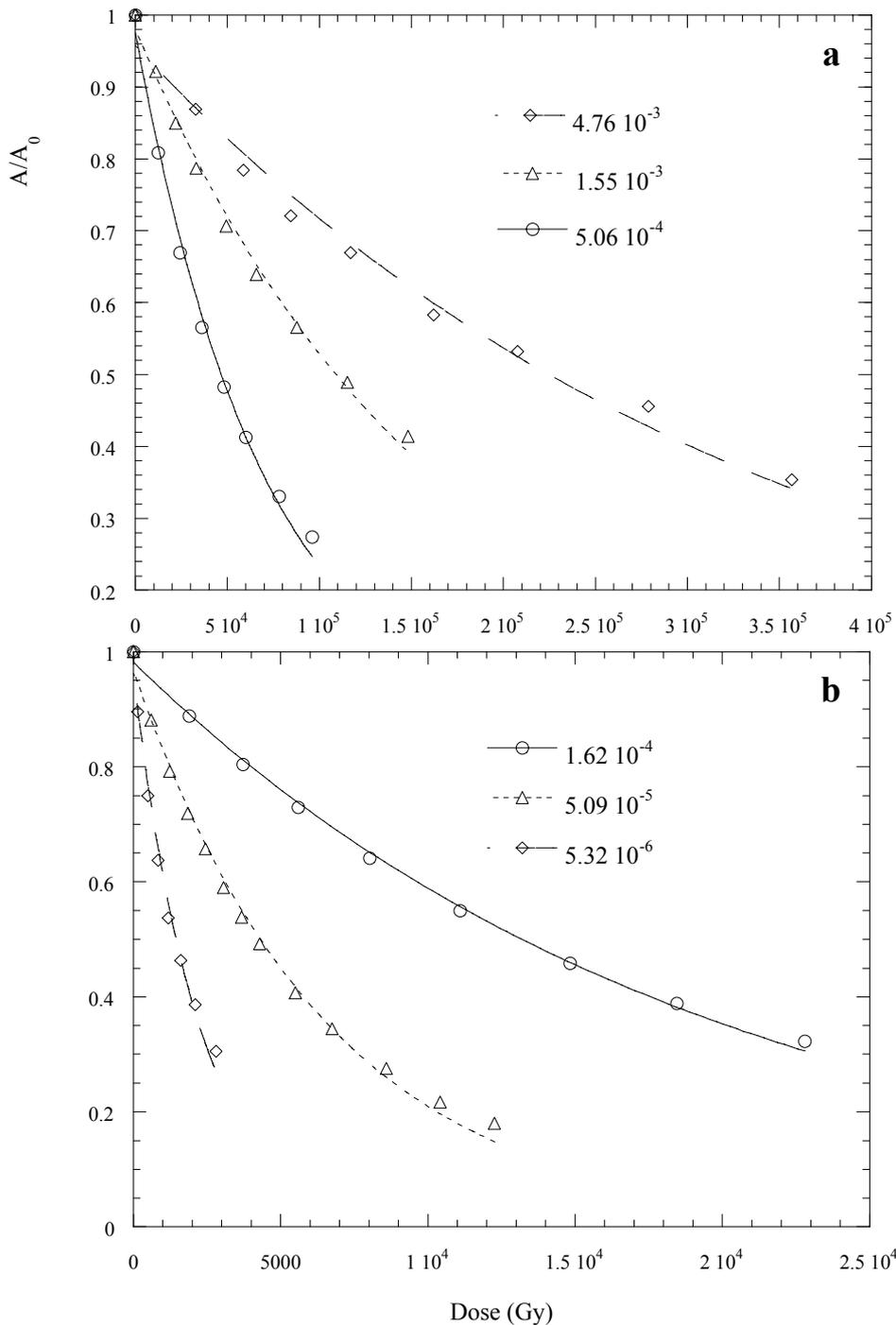


Figure V.1.1.a et b Evolution de l'absorbance normalisée du cyclohexane en fonction de la dose d'irradiation aux ions Ne. Le graphe a (en haut) correspond au cas des 3 matrices les plus concentrées, le b (en bas) à celui des 3 matrices les plus diluées. Les courbes correspondent à un ajustement des points expérimentaux à l'aide d'une équation du type $y = y_0 e^{-\alpha D}$. Le produit $y_0 \alpha$ correspond à la pente initiale et donne $V_{relative}$.

Nous avons reporté sur la figure V.1.1.c ci-dessous, V_{relative} en fonction de la concentration. Pour chacun des ions utilisés, la courbe expérimentale a été ajustée par une courbe du type : $y = \alpha x^\beta$. En échelle log/log, cette relation devient $Y = \beta X + \log(\alpha)$. Le paramètre β correspond donc au coefficient directeur de la droite illustrée sur la figure V.1.1.c.

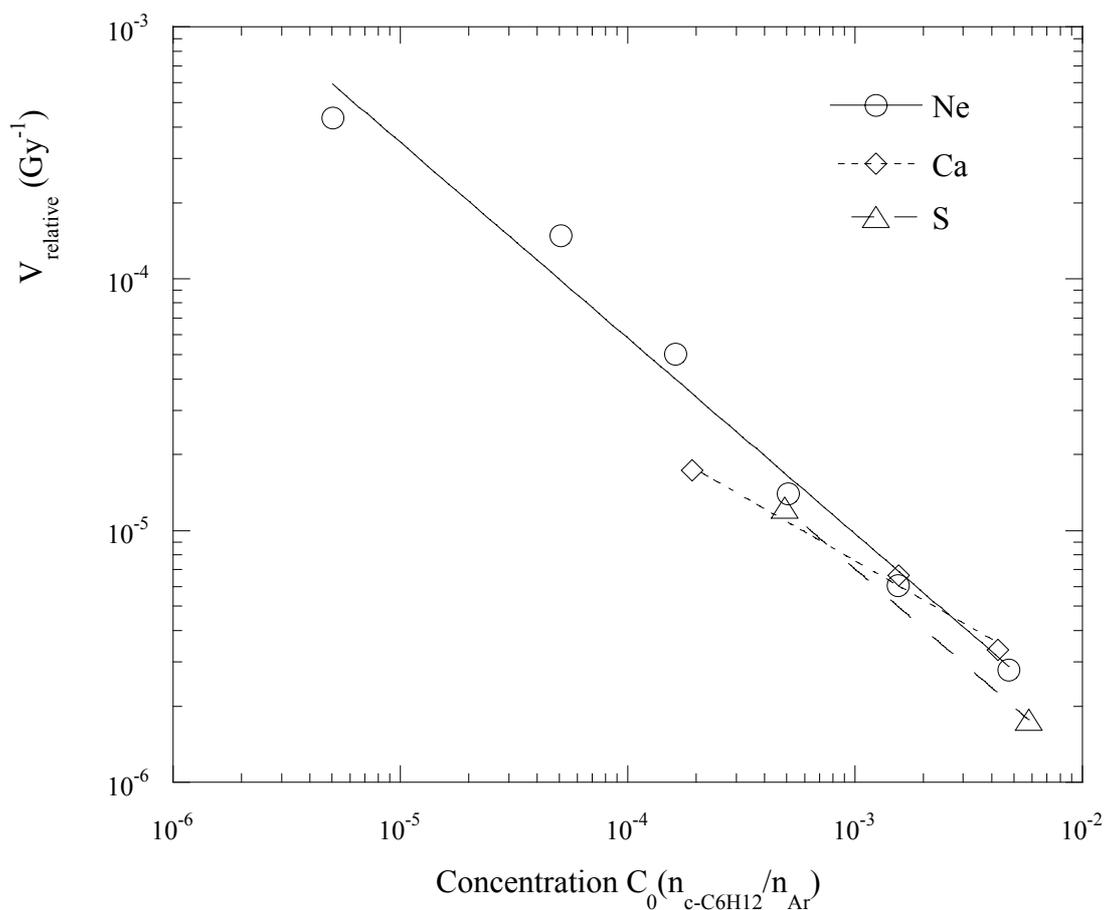


Figure V.1.1.c Evolution de la destruction relative du cyclohexane en fonction de la concentration. Nous avons reporté les rendements issus de 3 pouvoirs d'arrêts (Ne, Ca, S). La courbe qui ajuste les points expérimentaux à une équation du type $y = \alpha x^\beta$. Le coefficient β correspond à la pente de la droite, obtenue en échelle log/log.

Les valeurs de la pente obtenues pour les irradiations aux Ne, S et Ca, sont respectivement égales à - 0.8, - 0.8 et - 0.5. Si l'on ne devait se limiter qu'aux points obtenus lors des irradiations aux Ne et Ca, on conclurait à une diminution de la pente lorsque le pouvoir d'arrêt augmente. Malheureusement, ce résultat n'est pas confirmé par les données issues de l'irradiation aux S. Mais, ces dernières sont très incomplètes (deux concentrations

uniquement). Sans effectuer des mesures supplémentaires, il est donc difficile de tirer une conclusion définitive quant à l'effet du pouvoir d'arrêt sur la destruction du cyclohexane. Toutefois, il est important de souligner que l'effet du pouvoir d'arrêt sur la destruction reste modéré : à concentration égale, les vitesses de destruction relatives restent assez proches pour les trois ions. Le résultat marquant de la figure V.1.1.c est l'énorme sensibilité de $V_{relative}$ à la concentration de la matrice. Pour les irradiations aux Ne, cette vitesse est pratiquement inversement proportionnelle à la concentration.

Si l'on modélise la matrice comme un solide biphasé, cyclohexane et argon, sans transfert d'énergie entre les deux composantes, alors (cf annexe 2) $V_{relative}$ est proportionnelle au rendement radiochimique de destruction. Donc, à moins que le coefficient d'absorption molaire ne dépende de la concentration, la vitesse de destruction relative devrait être indépendante de la concentration. Nous avons vu au § III.2.2.b du chapitre III qu'une certaine évolution du coefficient d'absorption molaire, avec la concentration, ne pouvait être exclue. Cependant, cette évolution reste faible et ne pourrait en aucun cas expliquer la figure V.1.1.c. Les résultats expérimentaux ne peuvent s'expliquer que si l'on considère un transfert d'énergie important entre l'argon et le cyclohexane.

Nous avons considéré un modèle supposant un transfert d'énergie, total dans un rayon r_t (rayon de coupure) autour de chaque molécule de cyclohexane et nul au-delà de cette distance. Nous avons introduit ce rayon de coupure pour prendre en compte la compétition entre la recombinaison des états excités dans l'argon et le transfert d'énergie vers le cyclohexane. Ce modèle très simple prévoit que la vitesse de destruction relative est reliée à la concentration nominale de la matrice par la relation

$$V_{relative} = \alpha / C_m (1 - \exp(-\gamma \cdot C_m))$$

avec α un coefficient d'efficacité et γ le volume du transfert d'énergie, donc de la sphère de rayon r_t .

A forte concentration, $C_m \gamma \gg 1$, $V_{relative}$ est strictement inversement proportionnelle à la concentration. Le transfert d'énergie est total. A faible concentration, $C_m \gamma \ll 1$, $V_{relative}$ devient indépendant de C_m et égale à $\alpha \gamma$.

Sur la figure V.1.1.d, nous avons reporté $V_{relative}$ en fonction de la concentration de chaque matrice, irradiée aux ions Ne. Une courbe correspondant au modèle proposé ci-dessus

a été ajustée sur les points expérimentaux. L'expérience est bien reproduite par le modèle. Toutefois, l'écart observé, aux fortes concentrations, entre les points expérimentaux et le modèle pourrait indiquer l'apparition des effets directs (sans transfert d'énergie) du rayonnement sur le cyclohexane. L'ajustement de la courbe mathématique aux points expérimentaux conduit à un rayon de transfert de ~ 8.5 nm ce qui correspond à $\sim 65\ 000$ atomes d'argon participant au transfert d'énergie.

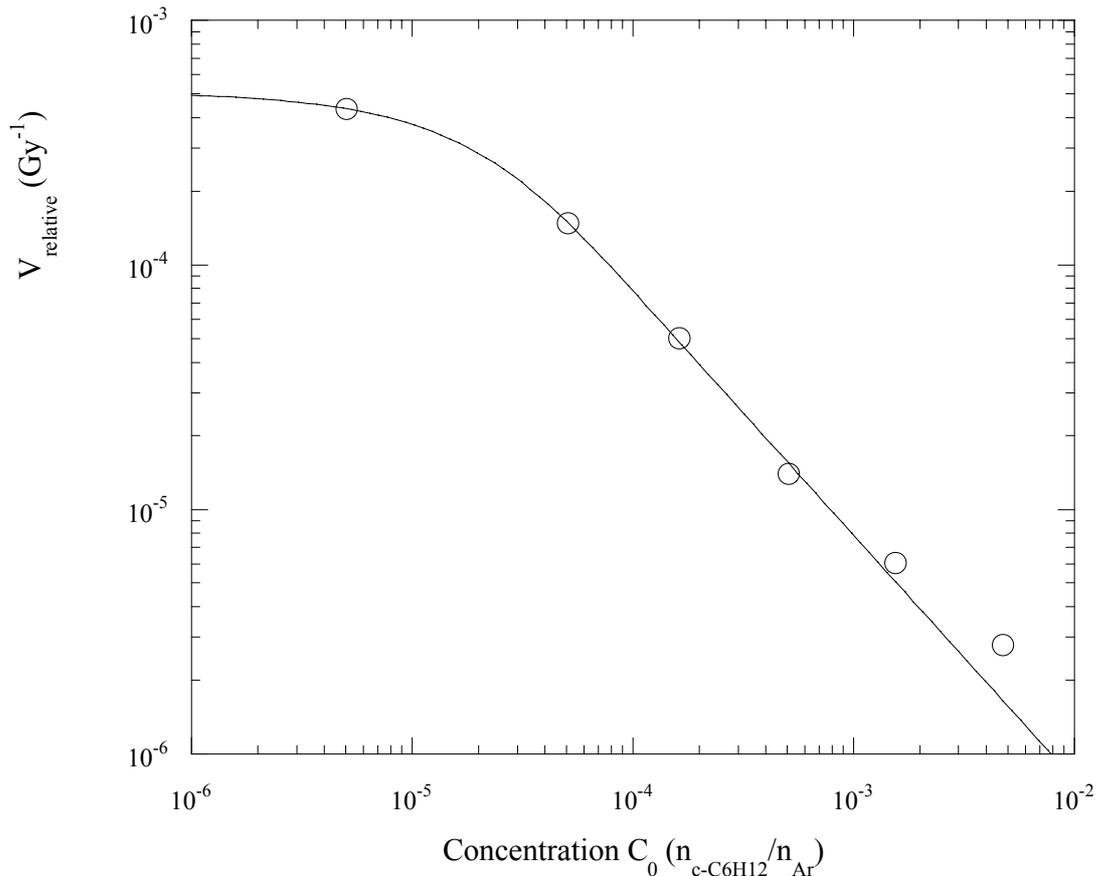


Figure V.1.1.d Vitesse relative de destruction du cyclohexane en fonction de la concentration de la matrice. Les matrices ont été irradiées par des ions Ne. La courbe donne un ajustement des données expérimentales au moyen d'une fonction du type

$$V_{relative} = \alpha / C_m (1 - \exp(-\gamma C_m)).$$

V.1.2 Irradiations aux rayons X

Les expériences réalisées aux rayons X sont du même type que celles entreprises avec les ions. Néanmoins, dans l'espoir de révéler plus franchement la saturation de $V_{relative}$ à faible concentration, nous avons dilué davantage les matrices. De même que dans le cas des

irradiations aux ions, nous avons reporté l'absorbance normalisée de la bande à 1453 cm^{-1} en fonction de la dose. Les figures V.1.2.a et b donnent l'évolution obtenue pour 8 matrices, dont la concentration varie de $4.98 \cdot 10^{-3}$ à $1.4 \cdot 10^{-4}$ (en haut) et de $5.32 \cdot 10^{-5}$ à $2.8 \cdot 10^{-6}$ (en bas).

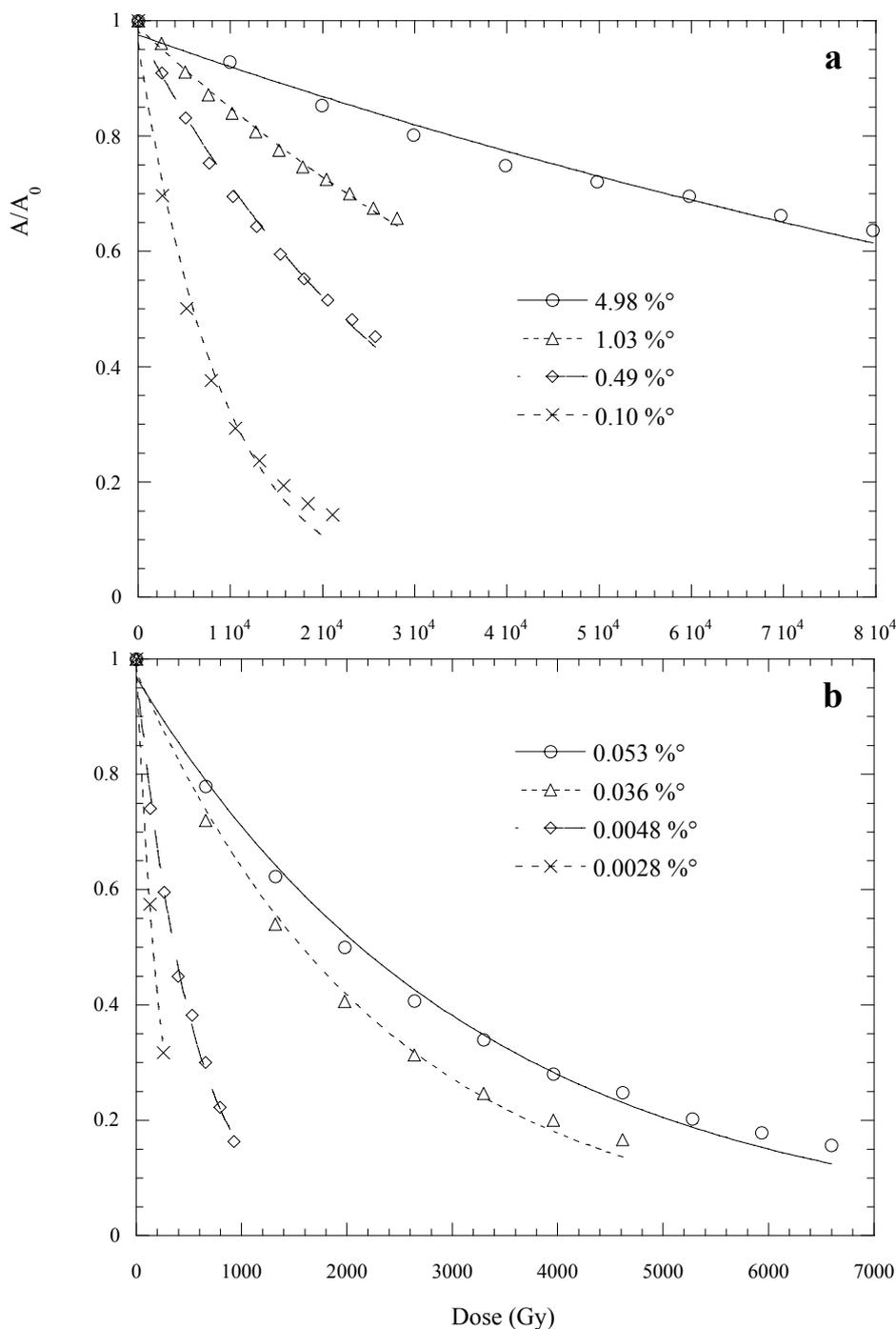


Figure V.1.2.a et b Evolution de l'absorbance normalisée du cyclohexane en fonction de la dose d'irradiation aux rayons X. Le graphe a correspond au cas des 4 matrices les plus concentrées, le graphe b à celui des 4 matrices les plus diluées. Les courbes correspondent à un ajustement des points expérimentaux par une exponentielle décroissante. Les pentes initiales donnent $V_{relative}$ pour les différentes matrices.

Comme pour les irradiations aux ions, nous pouvons constater que la pente initiale (i.e la vitesse de destruction relative) augmente avec la dilution de la matrice. Là encore, la destruction du cyclohexane est d'autant plus efficace que la concentration de la matrice est faible.

Nous avons reporté, sur la figure V.1.2.c, V_{relative} en fonction de la concentration de la matrice. Les points expérimentaux répondent à une courbe du type $y = \alpha x^\beta$, avec un coefficient $\beta \sim -0.9$. Quand la concentration diminue, aucune tendance de V_{relative} à saturer n'est remarquée. V_{relative} est quasiment inversement proportionnelle à la concentration dans tout le domaine des concentrations étudié. Si on considère le modèle précédent, ceci indique que, $r_t \geq 20$ nm.

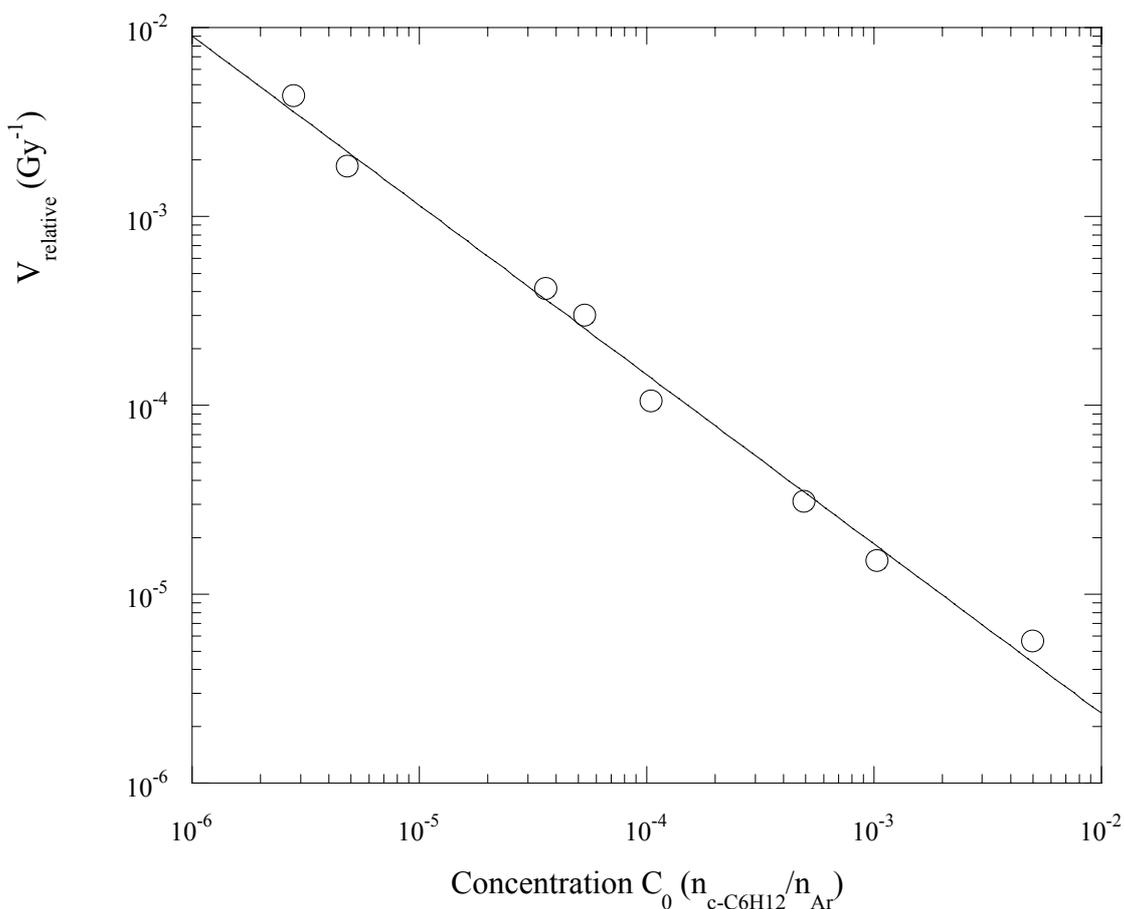


Figure V.1.2.c Evolution de la destruction relative du cyclohexane, obtenu aux rayons X, en fonction de la concentration nominale de la matrice (C_m). Les points expérimentaux ont été ajustés au moyen d'une courbe d'équation $V_{\text{relative}} = \alpha(C_m)^\beta$.

Nous avons mentionné dans le chapitre III (§ III.3.1.b) que notre estimation du débit de dose pour les irradiations aux rayons X était fort imprécise. Il ne faut donc pas accorder trop d'importance aux valeurs absolues portées sur la figure V.1.2.c. Néanmoins, la comparaison des résultats, obtenus en irradiant aux ions, avec ceux provenant des irradiations aux rayons X, montre des valeurs de $V_{relative}$ tout à fait comparables. Si nous ne pouvons pas, à cause des problèmes de dosimétrie mentionnés, tirer des résultats précis sur l'influence quantitative du pouvoir d'arrêt, nous pouvons sans ambiguïté affirmer que l'irradiation aux rayons X est, *grosso modo*, aussi efficace que l'irradiation aux ions.

Nous avons vu au chapitre III que l'énergie est déposée de manière bien différente par les photons (rayons X) et par les particules chargées (ions). Le pouvoir d'arrêt massique dans une cible hydrocarbonée est légèrement supérieur à celui obtenu dans l'argon (cf. figure III.3.2.b.2 et 2') alors que le coefficient d'atténuation massique des rayons X est au contraire plus faible dans les cibles hydrocarbonées que dans l'argon (cf. figure III.3.1.b). Même si ces différences sont certainement estompées par le rôle que jouent les photoélectrons et les électrons secondaires dans le dépôt d'énergie, le rapport entre la dose délivrée aux deux composantes n'est certainement pas identique pour les deux types d'irradiation. Malgré des mécanismes de dépôt d'énergie différents dans les cibles, le fait que les rendements de destruction aux rayons X et aux ions soient identiques est un argument en faveur d'un transfert d'énergie solvant-soluté très efficace. Enfin, remarquons que, pour une irradiation aux X et dans l'hypothèse d'un transfert total d'énergie de l'argon vers le soluté, nous n'attendons pas, à forte concentration de cyclohexane, de déviation au comportement inversement proportionnel de $V_{relative}$ avec la concentration puisque le transfert d'énergie direct au cyclohexane est très faible.

V.1.3 Discussion et conclusions

Quel que soit le projectile utilisé, nous avons mis en évidence un transfert d'énergie extrêmement efficace entre l'argon et le cyclohexane. Cet effet a une série de conséquences, tant au niveau pratique qu'au niveau des mécanismes des effets d'irradiation.

Du point de vue pratique, les irradiations aux ions doivent être menées dans un domaine de dose inhabituel pour des matériaux organiques massifs. Alors que le domaine de

dose exploré se situe entre 0 et 10 MGy dans le cas du polyéthylène, il est compris entre 0 et 2 kGy pour la matrice la plus diluée. Ceci ne nous a cependant pas conduit à modifier notre système classique de dosimétrie. En revanche, nous avons dû adapter le débit de dose pour que la durée de l'irradiation reste confortable (cf. le tableau III.3.2.b.2'' du chapitre III). Sans un transfert d'énergie efficace, le débit de dose fourni par le tube X est notoirement insuffisant pour modifier un matériau organique. Pour étudier l'effet des rayonnements peu ionisants, nous aurions été obligés de recourir à des irradiations électroniques, bien plus lourdes à mener du point de vue expérimental.

Un des problèmes que pose le transfert d'énergie est la connaissance du temps caractéristique de ce transfert. Si par exemple le transfert se fait via l'émission de lumière excitonique par l'argon et absorption de cette lumière par le cyclohexane, il faut envisager des temps de transfert de l'ordre de la ns pour des transitions excitoniques permises et de la μ s pour des transitions interdites [ZIM.87], [BON.80], [GAE.84]. Si, comme c'est très probable, le transfert se fait par la migration des états excités, il nous est difficile de donner un temps caractéristique de transfert d'énergie. En tout état de cause, le dépôt d'énergie sur le cyclohexane se fait, sans aucun doute, sur un temps caractéristique bien plus long que celui de l'interaction directe, ce dernier étant de l'ordre de 10^{-15} s.

Dans le cas des irradiations aux rayons X, nous n'avons pas pu déterminer la portée du transfert d'énergie ; nous n'avons pu en donner qu'une borne inférieure (≈ 20 nm). Il serait intéressant de diluer encore plus la matrice pour rechercher un effet de saturation. Mais il faudrait pour cela augmenter l'épaisseur de la matrice pour continuer à avoir un signal adéquat. Dans ces conditions, le profil de dose en épaisseur serait très hétérogène (cf. la figure III.3.1.b'' du chapitre III). Le mieux serait donc d'envisager des irradiations peu ionisantes mais plus pénétrantes, ce qui est le cas des électrons de quelques MeV.

Pour les irradiations au Ne, l'estimation de la dose ne pose pas de problème et il est intéressant de calculer le rendement de destruction quand le transfert d'énergie est total ; c'est à dire dans la gamme de concentration où $V_{relative}$ varie en $1/C_m$ (figure V.1.1.d). Le rendement radiochimique de destruction G_d est alors égal à

$$G_d = \frac{V_{relative} C_m}{M_{Ar}}$$

avec $V_{relative}$ exprimé en kg/J, C_m en (mol (c-C₆H₁₂) / mol(Ar)) et M_{Ar} la masse molaire de l'argon en kg.

Nous obtenons $G_d = 2.4 \cdot 10^{-7}$ mol/J, soit 240 eV par cyclohexane. Cette valeur correspond à une valeur classique de rendement dans un solide organique massif. Lors de l'irradiation du n-heptane en matrice avec des électrons, Feldman et al. [FEL.96] ont calculé un rendement de destruction de $1.4 \cdot 10^{-7}$ mol/J qui est légèrement inférieur à notre résultat. Cependant, leur article est peu explicite sur la manière dont la dose a été calculée. Nous ne savons donc pas s'il s'agit de dose dans de l'argon ou dans l'alcane.

Un autre résultat important est le fait que le rendement de destruction soit peu affecté par le pouvoir d'arrêt. C'est aussi la tendance qui prévaut dans les polymères aliphatiques irradiés à l'ambiante. En conclusion, pour la destruction sous irradiation, lorsque le transfert d'énergie est pris en compte, le fait de considérer des molécules isolées ne révolutionne pas le comportement habituel des solides organiques massifs.

Dans le cas des irradiations avec des ions néon, nous avons suspecté un effet de saturation de la vitesse de destruction relative quand la concentration devient très faible. Pour évaluer ce comportement, il faudrait étendre, vers le bas, le domaine de concentrations exploré et resserrer les écarts entre les points. Même si l'on retient l'hypothèse que cet effet est réel, il faudrait éviter une conclusion trop hâtive en considérant un rayon de transfert d'énergie plus petit lors des irradiations avec des ions néon que lors des irradiations aux rayons X. Le modèle que nous avons employé est extrêmement simpliste et suppose une distribution homogène de la dose déposée, ce qui est loin d'être vrai pour les irradiations aux ions. Compte-tenu du nombre de paramètres inconnus, il ne nous semble guère réaliste de bâtir un modèle qui prenne en compte la distribution radiale de la dose autour du passage de l'ion (cf. chapitre I § I.2) et le transfert par migration de l'énergie.

Dans la suite de ce chapitre, nous analyserons les effets de la concentration sur les modifications induites par l'irradiation. Compte-tenu des effets énormes du transfert d'énergie, il nous a semblé que comparer les effets de concentration à dose égale était un non-sens. Nous proposons de comparer les modifications induites à taux de destruction de cyclohexane égal. Ce n'est pas un choix anodin.

V.2 Description des modifications induites

Dans cette partie, nous analyserons la formation de nouveaux composés résultant de la destruction du cyclohexane étudiée dans la partie précédente. Ces nouveaux composés peuvent être des molécules stables, des ions moléculaires ou des radicaux neutres ou chargés.

Dans le cas du polyéthylène (chapitre IV), la comparaison entre les modifications induites à 8 K et l'ambiante, ainsi que les recuits après irradiation à 8 K, ont été très utiles dans l'identification des espèces instables. Il est évident que des irradiations à différentes températures et des expériences de recuits nous auraient apporté des informations précieuses. Si nous ne les avons pas effectuées, ce n'est que par manque de temps. Notre identification des nouveaux composés formés ne sera donc pas facilitée par la connaissance de leur stabilité thermique. Il faut souligner que le cas des molécules en matrice diffère considérablement de celui du polyéthylène. Sans ajouter des surcouches d'un gaz rare plus lourd, la gamme de température que l'on peut explorer est très réduite. Une matrice d'argon sous vide sublime vers 30-35 K. De plus, une élévation de la température peut modifier de manière irréversible la microstructure de l'argon et donc la forme et les positions des raies IR.

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction de ce chapitre, nous avons reporté dans l'annexe 4 la discussion détaillée de l'attribution des bandes IR. Signalons aussi que nous n'avons pas exploité toute la gamme spectrale que nous avons mesurée. Nous avons privilégié quelques régions spectrales qui nous ont paru porter l'essentiel de l'information exploitable.

En règle générale, l'évolution des bandes induites par l'apparition des nouveaux produits n'est pas linéaire avec la dose. Une tendance plus ou moins marquée à la saturation est le plus souvent observée. L'écart à la linéarité dépend du produit considéré et de la concentration de la matrice. Parfois des comportements supralinéaires sont observés. L'analyse de l'évolution avec la dose (et donc avec la fluence dans le cas des ions) informe sur l'extension radiale des défauts créés, sur la stabilité des produits à l'irradiation et sur les interactions entre les différentes espèces. Compte-tenu du grand nombre de produits formés et du nombre important de paramètres que nous avons fait varier ($(dE/dx)_e$ et concentration de la matrice), s'attaquer au problème de la compréhension des effets non-linéaires avec la dose

nous a semblé irréaliste. Nous nous limiterons donc à l'analyse des effets à faible dose. Dans la pratique, nous limiterons le domaine de dose étudié en imposant une destruction du cyclohexane $\leq 20\%$. La figure V-2 montre, à titre d'exemple l'évolution du cyclohexène (720 cm^{-1}) avec la dose, pour des matrices de différentes concentrations et irradiées au Ne.

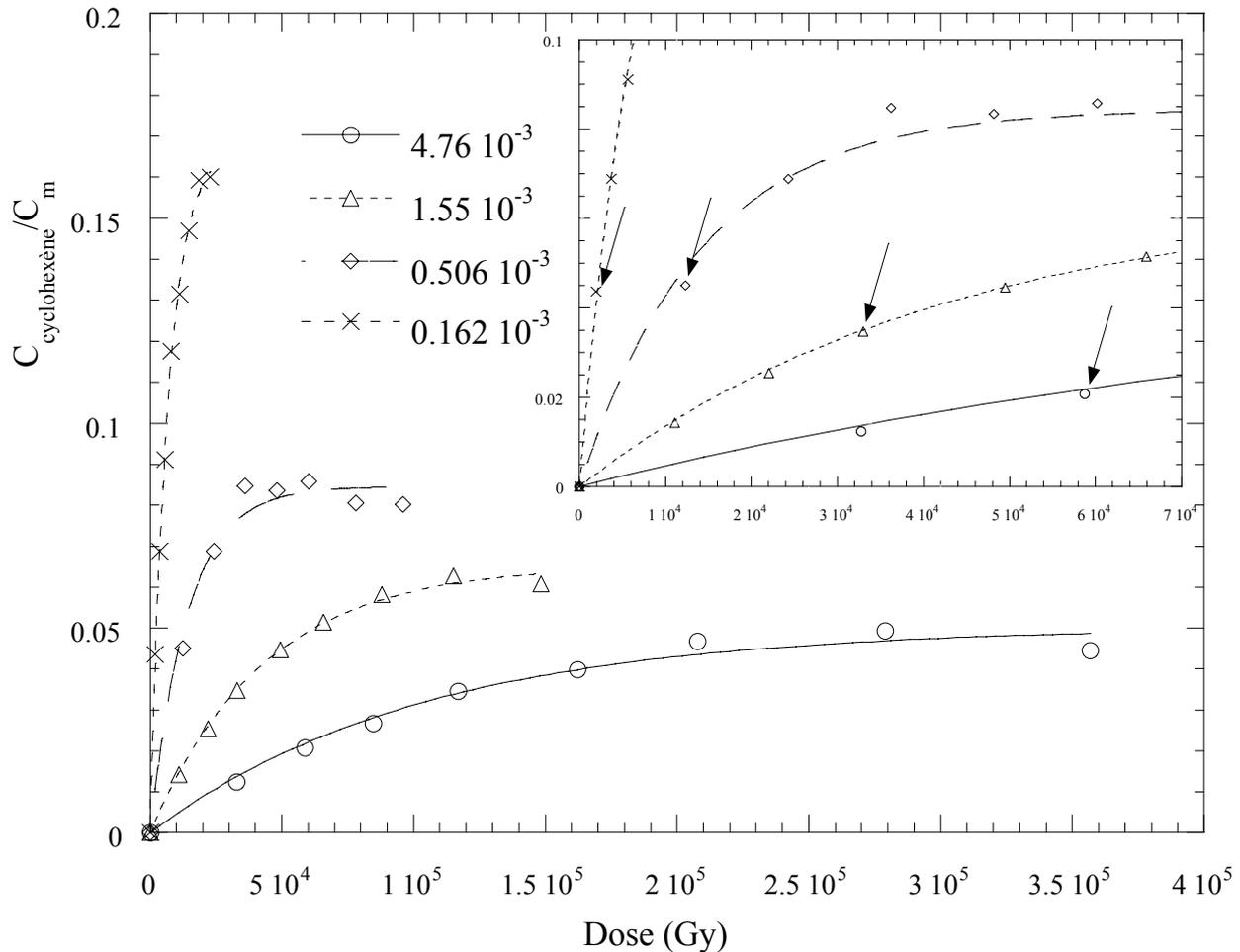


Figure V.2 Evolution de la concentration de cyclohexène normalisée par la concentration nominale de la matrice (C_m) en fonction de la dose. La figure insérée montre, plus en détail, la région comprise entre 0 et 70 kGy. Les flèches indiquent les points expérimentaux pour lesquels la dose correspond à la destruction de 20 % de cyclohexane. Les courbes correspondent à l'ajustement des points expérimentaux au moyen d'une fonction exponentielle croissante.

Comme nous l'avons mentionné au chapitre III, les matrices étudiées sont inévitablement légèrement contaminées par de l'eau et du CO₂ et éventuellement par d'autres molécules transparentes en spectroscopie IR. Nous avons donc effectué une irradiation d'argon solide « pur » avec des ions néon afin de déterminer les bandes d'absorption dues aux pollutions pouvant apparaître dans les spectres du cyclohexane irradié. Dans le spectre des matrices irradiées apparaît une bande à 2138.0 cm⁻¹ facilement attribuable à la molécule de CO (bande visible dans la région C des figures V.2.2.a et c). Nous n'avons pas détecté de bande à 1657.0 cm⁻¹ correspondant à CO₂⁻ [ZHO.99]. Nous avons observé une bande à 1388.5 cm⁻¹ que nous n'avons pas attribué. CO₂⁺ vibre, dans le néon solide, à 1421.7 cm⁻¹ [THO.99] mais cette fréquence semble assez éloignée de celle que nous observons. Aucune bande, dans l'Ar irradié, n'indique la présence de CO⁺ ou CO⁻. Nous n'avons pas de bande à 903 cm⁻¹ qui indiquerait la présence de H⁺ provenant de la radiolyse de l'eau. Les autres bandes des produits de radiolyse de l'eau sont situées dans des domaines de nombres d'onde que nous n'exploiterons pas. En bref, dans ce qui suit, seule la bande 2138.0 cm⁻¹ ne provient pas du cyclohexane irradié.

V.2.1 Effets du pouvoir d'arrêt

Pour réaliser cette étude, nous avons irradié trois matrices, de concentrations très proches, avec des ions Ca et Ne ainsi qu'aux rayons X. Mener la comparaison à dose égale, comme c'est l'usage, entraîne dans notre cas quelques difficultés. Premièrement, la valeur absolue de la dose absorbée aux rayons X est imprécise. Deuxièmement, le transfert d'énergie solvant-soluté étant très fort, de petites différences de concentration peuvent se traduire par des effets importants. Pour ces deux raisons, pour comparer les résultats des différentes matrices, nous nous sommes placés à un taux de destruction équivalent : ~20 % du cyclohexane, initialement présent en matrice, est détruit. Nous avons noté, dans la première partie de ce chapitre, que les rendements de destruction dépendent peu du pouvoir d'arrêt. Donc, la comparaison que nous faisons n'est pas, en réalité, très éloignée d'une comparaison à dose égale. Dans le paragraphe qui suit, nous verrons qu'à faible concentration, l'irradiation peut conduire à une plus grande variété de produits finaux. Nous avons choisi une concentration relativement faible ($1.5 \cdot 10^{-3}$) pour présenter les résultats sur l'effet du pouvoir d'arrêt.

Les figures V.2.1.a et b donnent quelques-unes des régions spectrales dans lesquelles nous avons constaté la présence de nouvelles bandes lors des irradiations. Chaque spectre a été obtenu après soustraction de 80 % du spectre du cyclohexane vierge en matrice puis l'absorbance a été divisée par la concentration et l'épaisseur de la matrice. La division par l'épaisseur permet une présentation homogène .

Nous pouvons, globalement, constater que les irradiations aux rayons X engendrent moins de défauts que celles réalisées aux ions lourds. Par contre, les différences observées entre des irradiations aux Ne et Ca sont exclusivement quantitatives : on retrouve essentiellement les mêmes bandes dans les deux spectres. Comme nous l'avons fait dans le cas du polyéthylène, nous pouvons donc distinguer les produits formés par tout type de rayonnement ionisant et les produits spécifiques aux ions lourds. Ceci revient à dire qu'il existe un seuil en $(dE/dx)_e$ pour la formation de certains produits et donc, vraisemblablement, pour les mécanismes d'endommagement.

Parmi les produits communs à tous les rayonnements, on discerne deux comportements opposés : certains produits voient leur efficacité de formation (quantité formée ramenée à un taux de destruction donné) augmenter avec le $(dE/dx)_e$ et pour d'autres elle diminue. Les tendances générales que nous venons de décrire, sont présentées dans le tableau V.2.1 ci-dessous. Nous y avons reporté la position des bandes spécifiques aux ions lourds, la position des bandes dont l'efficacité de formation augmente lorsque le pouvoir d'arrêt augmente ainsi que la position des bandes dont l'efficacité de création diminue lorsque le pouvoir d'arrêt augmente.

Enfin, il faut souligner que les spectres obtenus après une irradiation aux Ca (ou aux Ne) du cyclohexane en matrice sont extrêmement différents de ceux obtenus après une irradiation du polyéthylène aux S (voir chapitre IV). Les spectres des matrices irradiées montrent une extraordinaire quantité de massifs et de bandes fines. Ceci est naturellement la conséquence de la présence d'un nombre très important de produits différents ; issus de la fragmentation de la molécule de cyclohexane induite par les ions lourds.

Bandes spécifiques aux ions lourds	Bandes qui augmentent quand le pouvoir d'arrêt augmente	Bandes qui diminuent quand le pouvoir d'arrêt augmente
Massif 3350-3200 cm^{-1}	Massif 3350-3200 cm^{-1}	Bandes à ~ 3030 , 1140 et 720 cm^{-1}
Région entre 2200-1750	Région entre 2200-1750	
Bandes fines à ~ 1824 , 1886 et 1952 cm^{-1}	Bandes fines à ~ 1824 , 1886 et 1952 cm^{-1}	Massif $983-964 \text{ cm}^{-1}$
Bande située à $\sim 736 \text{ cm}^{-1}$ et épaulement à $\sim 745 \text{ cm}^{-1}$	Bande située à $\sim 736 \text{ cm}^{-1}$ et épaulement à $\sim 745 \text{ cm}^{-1}$	
	Bande à $\sim 903 \text{ cm}^{-1}$	
	Massif $964-928 \text{ cm}^{-1}$	

Tableau V.2.1 Tendances générales des bandes créées sous irradiation

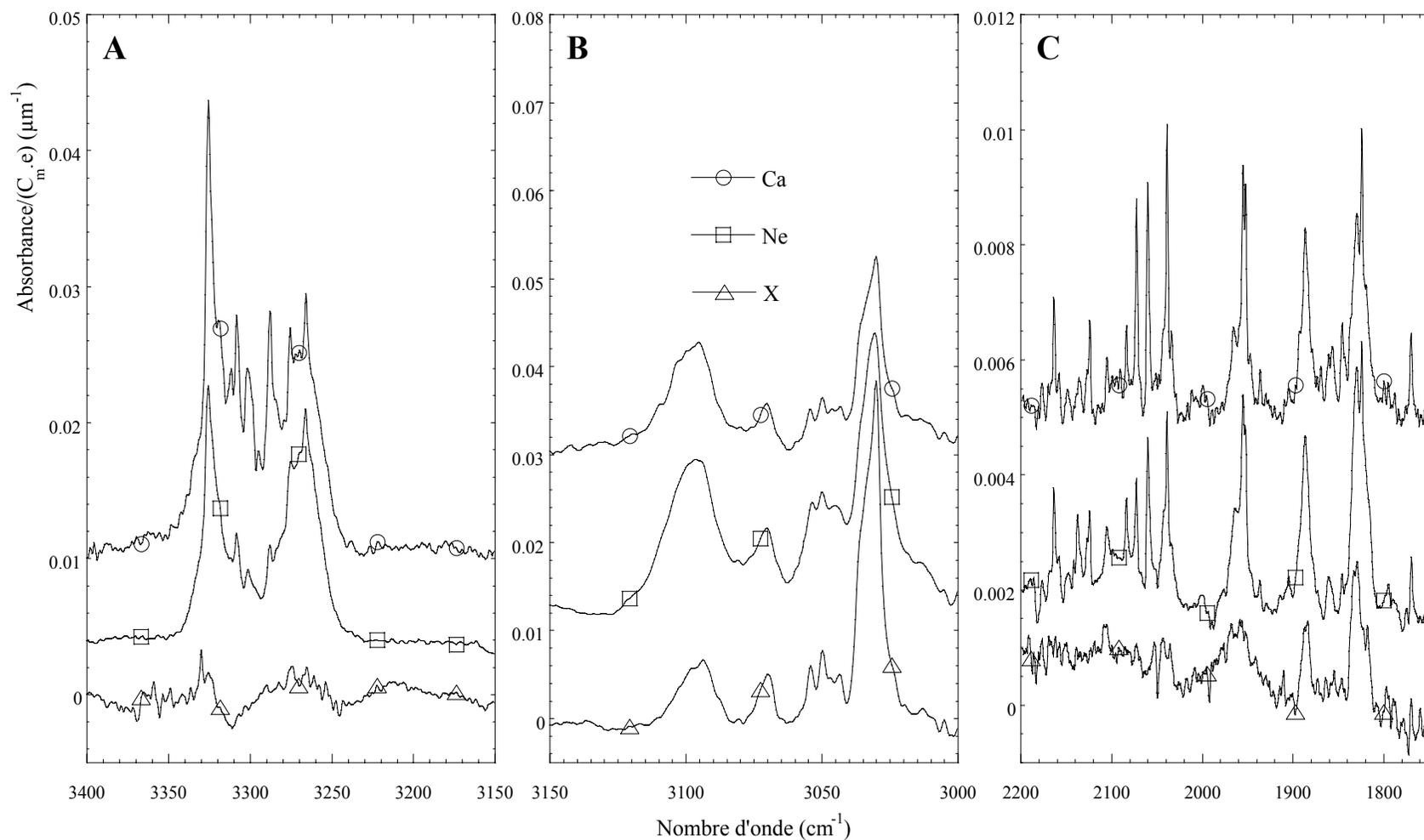


Figure V.2.1.a Effets du $(dE/dx)_e$ sur les composés formés sous irradiation. Chaque matrice irradiée a une concentration nominale (C_m) d'environ $1.5 \cdot 10^{-3}$. Nous nous sommes placés à taux de destruction équivalent (20 %). Nous avons, préalablement, soustrait le spectre du cyclohexane vierge puis normalisé sur la concentration et l'épaisseur (μm) de la matrice. Les irradiations ont été réalisées avec des ions Ca, Ne et aux rayons X.

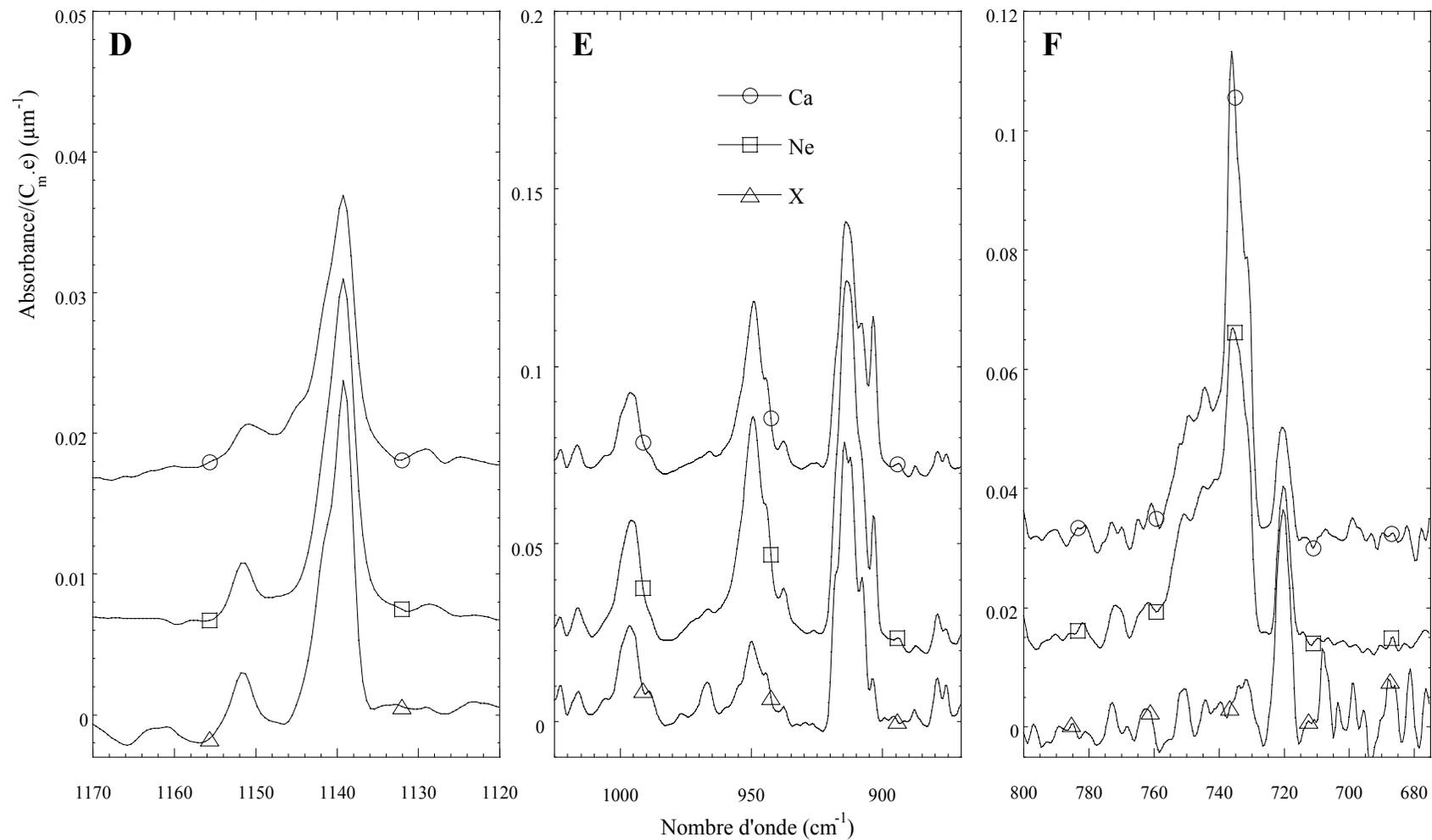


Figure V.2.1.b Effets du $(dE/dx)_e$ sur les composés formés sous irradiation. Chaque matrice irradiée a une concentration nominale (C_m) d'environ $1.5 \cdot 10^{-3}$. Nous nous sommes placés à taux de destruction équivalent (20 %). Nous avons, préalablement, soustrait le spectre du cyclohexane vierge puis normalisé sur la concentration et l'épaisseur (μm) de la matrice. Les irradiations ont été réalisées avec des ions Ca, Ne et aux rayons X.

V.2.2 Effets de la concentration

C'est via l'influence de la concentration sur l'apparition des produits d'irradiation que nous pouvons aborder l'analyse des rôles respectifs des réactions inter et intra moléculaires. Il est donc souhaitable de faire varier autant que possible la concentration du soluté.

Les figures V.2.1.a et b nous ont montré que les intensités des bandes qui apparaissent sous irradiation sont très variables. Parmi les bandes créées, la bande la plus intense des nouvelles bandes est celle située à 914 cm^{-1} . Pour fixer un ordre de grandeur, dans une matrice de concentration égale à $1.6 \cdot 10^{-3}$, irradiée aux Ne à une dose donnant un taux de destruction de 20%, l'absorbance de la bande située à 914 cm^{-1} correspond uniquement à 2% de l'absorbance de la bande la plus intense du cyclohexane. Les intensités des bandes IR des produits formés sont bien plus faibles que celles des bandes du cyclohexane, et ceci, de plusieurs ordres de grandeur. Nous ne pourrions donc pas étudier les produits formés dans les matrices les plus diluées. Pour ces dernières, seule l'étude de la destruction est possible. Par ailleurs, nous avons ajourné l'étude du cyclohexane pur qui, bien évidemment, présente un grand intérêt. Cette étude nous aurait demandé un travail important pour déterminer les bonnes conditions de dépôt du cyclohexane afin d'obtenir une microstructure (amorphe, nanocristalline ou bien cristallisée) maîtrisée.

Pour comparer les spectres obtenus sur des matrices de concentrations différentes, nous nous sommes placés à taux de destruction équivalent (~20 % du cyclohexane est détruit) et chaque spectre a été divisé par la concentration et par l'épaisseur de la matrice correspondante. Cette dernière est sensiblement égale pour toutes les matrices irradiées avec le même ion mais diffère d'un facteur trois entre les plus épaisses (Ne) et les plus fines (Ca) (cf. tableaux III.3.2.b.2 et 2' du chapitre III). Compte-tenu de l'influence de la concentration sur la vitesse relative de destruction, les doses correspondantes sont extrêmement différentes. Le fait de diviser par la concentration permet de s'affranchir de la perte d'intensité lorsque la matrice est plus diluée et, naturellement, augmente le bruit quand la concentration diminue. Nous avons préféré diviser par la concentration et non pas par l'intensité d'une bande IR de l'échantillon vierge. Les deux méthodes ne sont pas strictement équivalentes, puisque l'intensité n'est pas rigoureusement proportionnelle à la concentration (figure III.2.2.b

chapitre 3). Dans la suite de ce chapitre, l'intensité des bandes fait référence à $A/(C_m \cdot e)$ à 20% de destruction.

Les figures V.2.2.a et b regroupent les spectres obtenus pour différentes concentrations, après une irradiation aux rayons X. Quant aux figures V.2.2.c et d, elles présentent les spectres équivalents après une irradiation aux ions Ne. Les régions spectrales reportées sont identiques à celles présentées dans la partie V.2.1. Dans le cas de l'irradiation Ne, nous avons ajouté une matrice à une concentration plus faible. Notons que pour la concentration la plus faible, les spectres présentés dans les domaines A, C et F sont très bruités, à la limite de la détection. Il sera donc difficile d'exploiter ces régions spectrales. Les irradiations aux Ca et aux Ne fournissent des résultats semblables. Pour les irradiations Ca, la figure V.2.2.e donne, de façon plus détaillée, les régions spectrales comprises entre 3360 et 3220 cm^{-1} et 2200 et 1750 cm^{-1} .

La soustraction du spectre du cyclohexane non irradié pose parfois problème. Dans l'introduction de l'annexe 4 nous détaillons quelque peu les problèmes qui apparaissent sur les « spectres différence ». Des artefacts de mauvaise soustraction sont très visibles, par exemple, sur la figure V.2.2.a région C, sur le spectre correspondant à la concentration $4.98 \cdot 10^{-3}$. Nous nous sommes assurés que les conclusions que nous avançons ne sont pas modifiées par ces problèmes de soustraction.

V.2.2.a Irradiations aux rayons X

Dans le cas des irradiations aux rayons X, toutes les bandes présentent la même tendance : leur intensité diminue lorsque la concentration augmente.

V.2.2.b Irradiations aux ions

Lors des irradiations aux Ne, les bandes situées à ~ 3030 , 1140 et 720 cm^{-1} diminuent de façon notable et continue lorsque la concentration augmente. Par contre, pour de nombreuses bandes, on remarque une évolution un peu plus complexe avec la concentration. Les intensités de certaines bandes présentent un maximum pour une concentration de $1.5 \cdot 10^{-3}$.

Il s'agit du massif $3300\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$, de nombreuses bandes dans la région comprise entre 2200 et 1800 cm^{-1} , les bandes entre 1020 et 860 cm^{-1} ainsi que de la bande située à $\sim 735\text{ cm}^{-1}$ avec son épaulement à $\sim 745\text{ cm}^{-1}$. Quand la concentration atteint $5 \cdot 10^{-3}$, de très nombreuses bandes fines ont disparu.

Pour les irradiations au calcium, la partie A de la figure V.2.2.e montre plus clairement que, dans le massif $3300\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$, l'intensité de plusieurs bandes fines superposées au massif diminue quand la concentration augmente. La partie B de la même figure confirme la disparition de plusieurs bandes dans la région $1750 - 2200\text{ cm}^{-1}$, quand la concentration atteint $4 \cdot 10^{-3}$. Les résultats des irradiations S, dont nous ne présentons pas les spectres ici, ont confirmé la perte des bandes dans cette région lorsque les matrices sont concentrées à $6 \cdot 10^{-3}$.

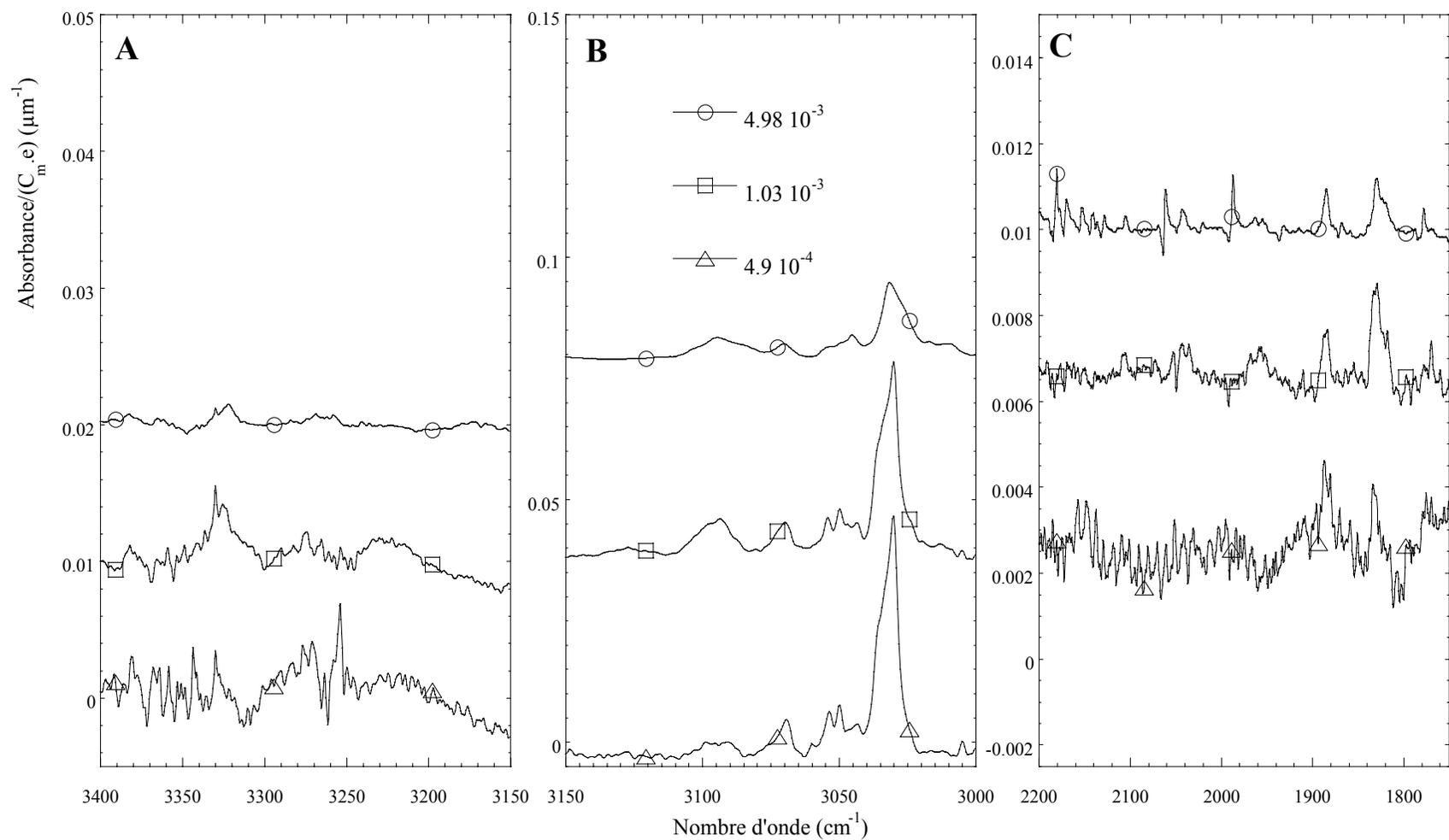


Figure V.2.2.a Effets de la concentration nominale (C_m) sur les composés formés sous irradiation. Chaque matrice a été irradiée aux rayons X. Nous nous sommes placés à taux de destruction équivalent (20 %). Nous avons, préalablement, soustrait le spectre du cyclohexane vierge puis normalisé sur la concentration et l'épaisseur (μm) de la matrice. Les concentrations vont de $4.98 \cdot 10^{-3}$ à $4.9 \cdot 10^{-4}$ du haut vers le bas.

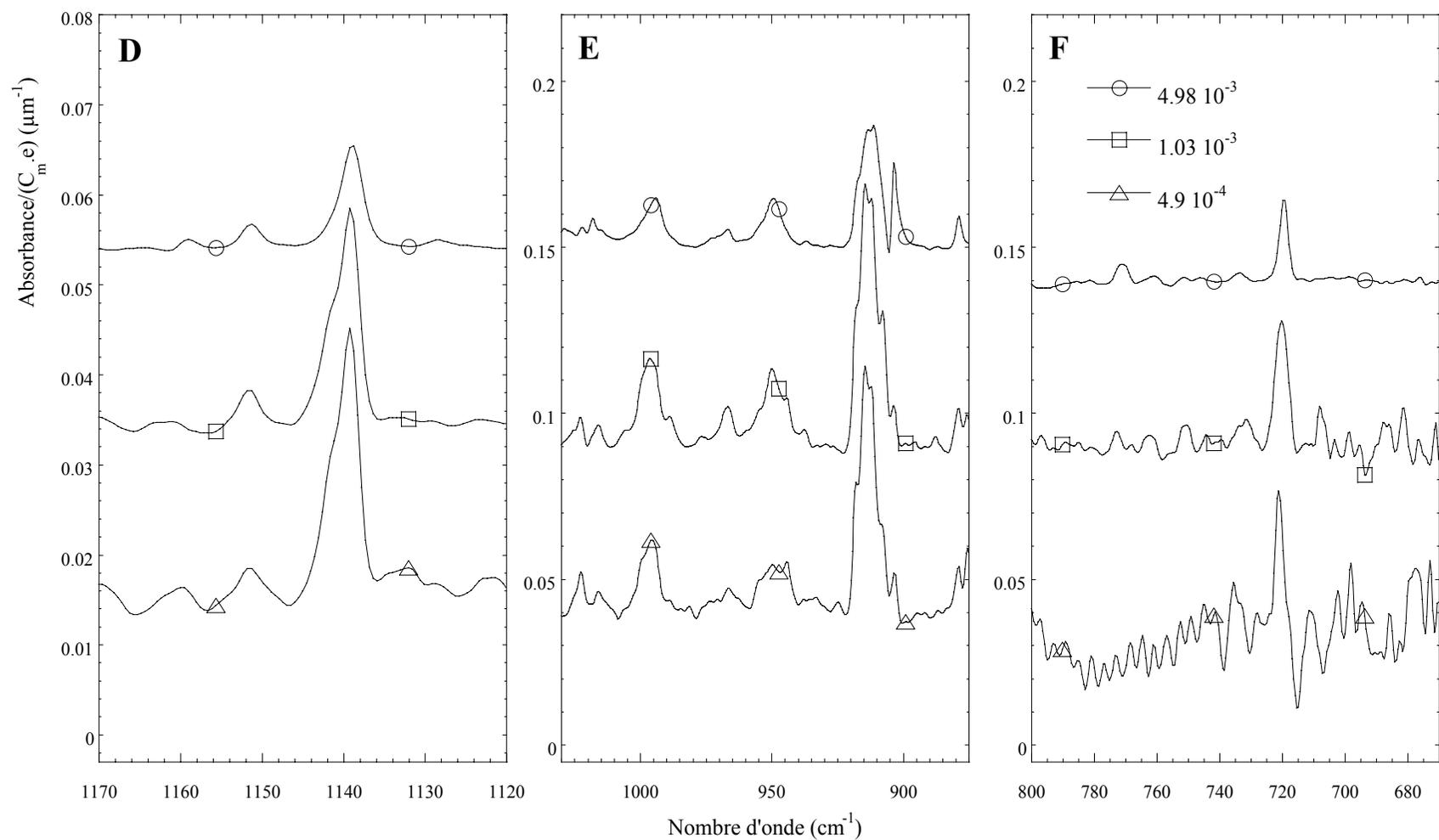


Figure V.2.2.b Effets de la concentration nominale (C_m) sur les composés formés sous irradiation. Chaque matrice a été irradiée aux rayons X. Nous nous sommes placés à taux de destruction équivalent (20 %). Nous avons, préalablement, soustrait le spectre du cyclohexane vierge puis normalisé sur la concentration et l'épaisseur (μm) de la matrice. Les concentrations vont de $4.98 \cdot 10^{-3}$ à $4.9 \cdot 10^{-4}$ du haut vers le bas.

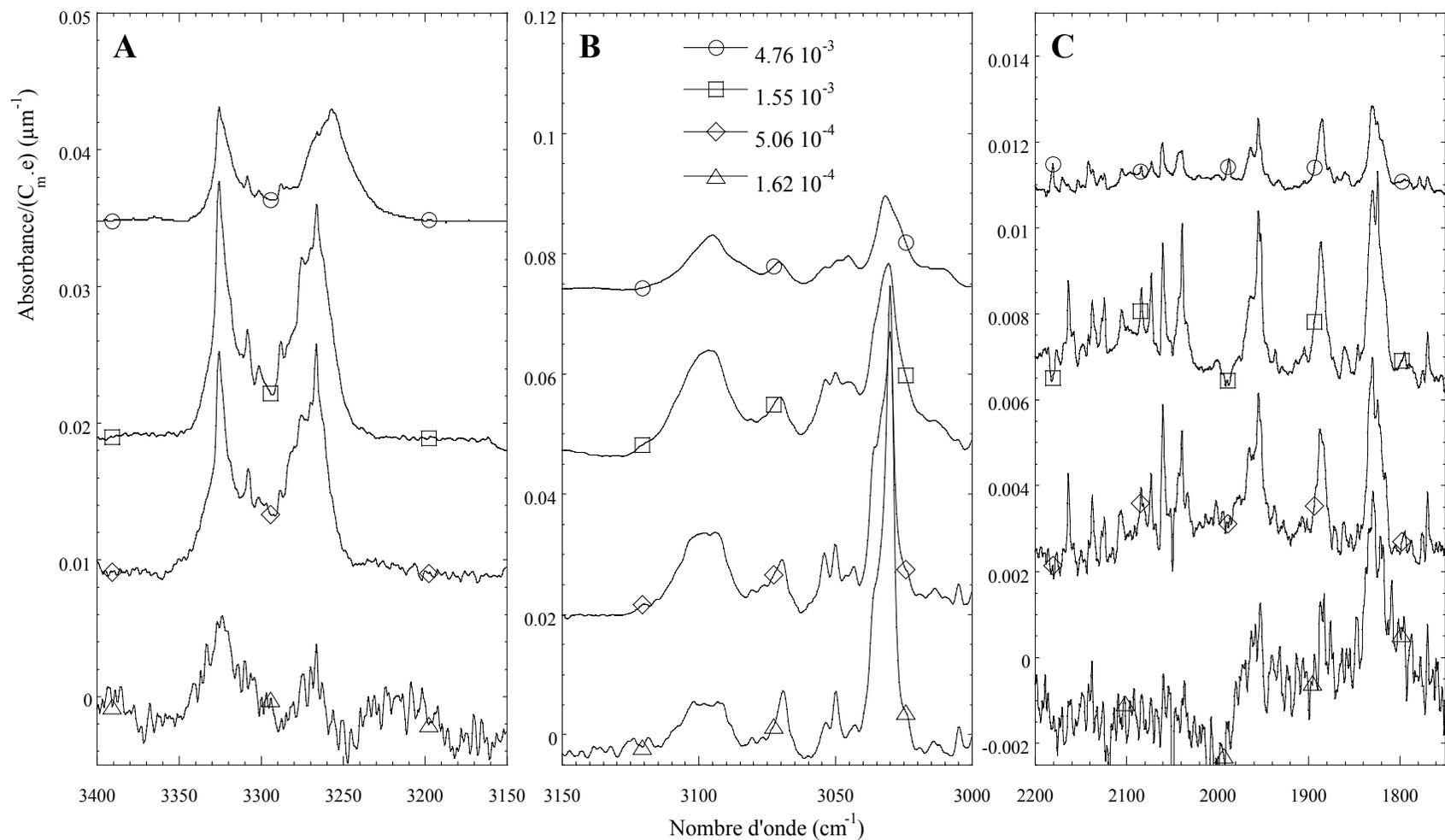


Figure V.2.2.c Effets de la concentration nominale (C_m) sur les composés formés sous irradiation. Chaque matrice a été irradiée avec des ions Ne. Nous nous sommes placés à taux de destruction équivalent (20 %). Nous avons, préalablement, soustrait le spectre du cyclohexane vierge puis normalisé sur la concentration et l'épaisseur (μm) de la matrice. Les concentrations vont de $4.76 \cdot 10^{-3}$ à $1.62 \cdot 10^{-4}$ du haut vers le bas.

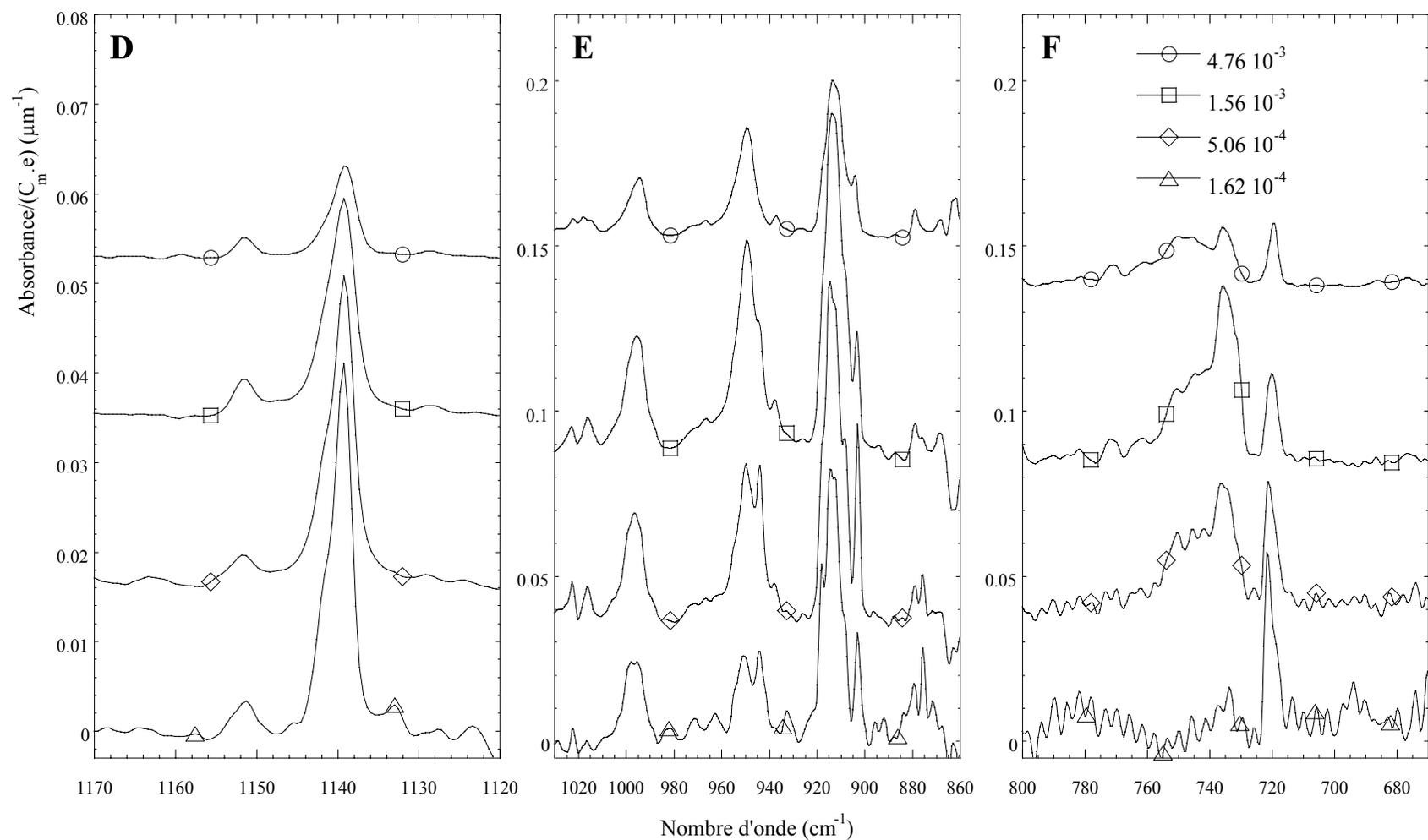


Figure V.2.2.d Effets de la concentration nominale (C_m) sur les composés formés sous irradiation. Chaque matrice a été irradiée avec des ions Ne. Nous nous sommes placés à taux de destruction équivalent (20 %) Nous avons, préalablement, soustrait le spectre du cyclohexane vierge puis normalisé sur la concentration et l'épaisseur (μm) de la matrice. Les concentrations vont de $4.76 \cdot 10^{-3}$ à $1.62 \cdot 10^{-4}$ du haut vers le bas.

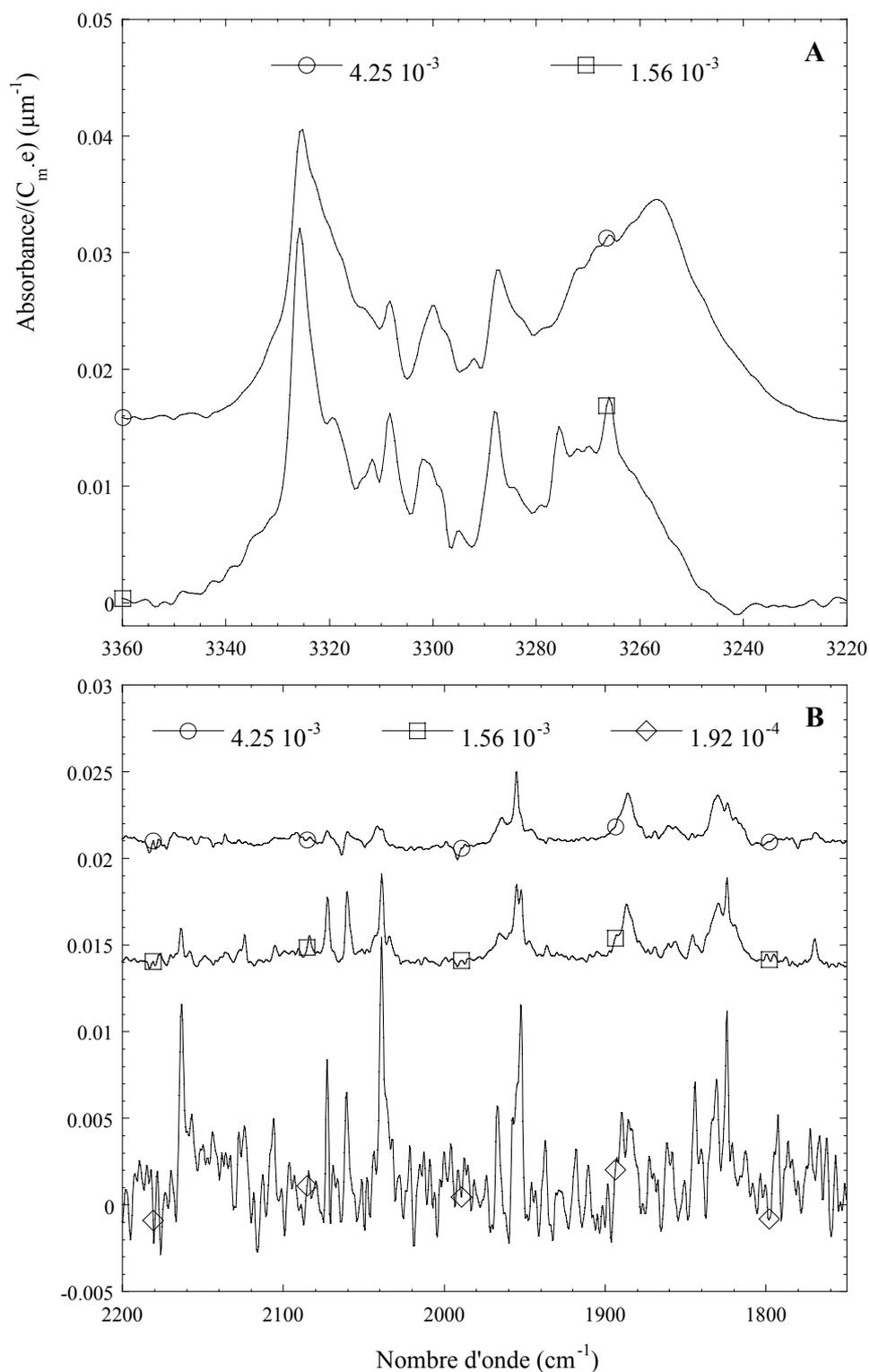


Figure V.2.2.e Effets de la concentration nominale (C_m) sur les composés formés sous irradiation. Chaque matrice a été irradiée avec des ions Ca. Nous nous sommes placés à taux de destruction équivalent (20 %). Nous avons, préalablement, soustrait le spectre du cyclohexane vierge puis normalisé sur la concentration et l'épaisseur (μm) de la matrice. Les concentrations varient de $4.25 \cdot 10^{-3}$ à $1.92 \cdot 10^{-4}$ du haut vers le bas.

V.3 Analyse des modifications induites

Les spectres du cyclohexane irradié en matrice ont été comparés avec, d'une part, ceux de molécules stables isolées dans une matrice d'argon solide que nous avons nous-mêmes réalisés et, d'autre part, avec les données publiées dans la littérature. Ces comparaisons nous ont permis d'identifier, au moins partiellement, les produits créés lors de la destruction du cyclohexane. Pour la présentation détaillée de l'attribution des bandes des spectres des matrices irradiées, le lecteur est invité à se reporter à l'annexe 4.

De manière générale, les bandes IR des molécules en matrices sont relativement fines. Or, dans les spectres des matrices irradiées, de nombreux massifs ou des superpositions de massifs peu structurés et de bandes fines sont observés. La présence de massifs dans les spectres des matrices irradiées peut être expliquée soit par la superposition de nombreuses raies fines, soit par l'élargissement des raies dû à des interactions entre les fragments moléculaires et/ou avec les défauts de la matrice. Considérer que les massifs viennent de la superposition de nombreuses bandes fines, indiquerait que de très nombreux produits n'ont pas été identifiés. L'hypothèse de l'élargissement dû aux interactions nous semble la plus plausible.

Nous avons regroupé les attributions possibles dans le tableau V.3 (pages ci-après). Ce dernier reprend la position et l'intensité relative des bandes du cyclohexane irradié, ainsi que le type de bande (massif, épaulement, et bande isolée) auquel nous avons à faire. Nous y avons reporté les molécules stables isolées dans l'Ar et l'intensité relative de leurs bandes. Les intensités relatives des bandes liées aux molécules instables, nous sont inconnues. Les tableaux A, B, C, D, E et F sont relatifs aux régions A, B, C, D, E et F des spectres montrés sur les figures V.2.2.a, b, c et d. Le changement de couleur du blanc au gris, et vis-versa, permet de repérer le passage d'un massif à un autre, d'un massif à une bande, voire d'une bande à une autre. L'écriture en caractères gras signifie que la position de la bande d'une molécule correspond à celle d'une bande du cyclohexane irradié, à $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Lorsqu'une molécule apparaît en caractère normal, l'écart entre la position de sa bande et celle de du cyclohexane est compris entre ± 1 et $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Enfin, lorsque la molécule apparaît en italique, cet écart est compris entre ± 2 et $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$.

Tableau V.3 Attributions possibles

A					
Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Intensité relative	Type de bandes	Attributions possibles		
			Molécules stables	Molécules instables	
3325.7	0.40	Massif	$HC\equiv C-CH_3$ <i>1</i> $HC\equiv C-CH_2-CH_3$ <i>1</i>		
3319.3	0.20		$HC\equiv C-CH_3$ 0.02 $HC\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$ 1	HC≡C:	
3311.7	0.15				
3308.3	0.20			$^{\circ}C\equiv C-C\equiv CH$ $CH_2=C=^{\circ}CH$	
3301.8	0.15			$HC\equiv CH$ 0.11	
3295.0	0.077				
3287.9	0.20			$HC\equiv CH$ 0.20	
3284.4	0.12			$HC\equiv CH$ 0.09	
3279.0	0.10				
3275.5	0.19				
3272.0	0.16				
3269.8	0.17			$HC\equiv CH$ 0.03	
3265.9	0.22			$HC\equiv CH$ 0.05	HC^o=C=^oCH

B				
Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Intensité relative	Type de bandes	Attributions possibles	
			Molécules stables	Molécules instables
3109.3	0.056	Epaulement	$CH_2=CH_2$ 0.07	$CH_2=CH-\overset{\circ}{C}H_2$
3102.8	0.12	Epaulement	$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ 0.03 $CH_2=CH-CH=CH-CH_2-CH_3$ 0.07	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{\circ}{C}H_2$ $CH_3-CH_2-\overset{\circ}{C}H_2$
3099.9	0.13	Epaulement	$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ 0.04	
3095.3	0.14		$CH_3-CH-CH=CH_2$ 0.11 $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ 0.06	
3087.9	0.053	Epaulement	$CH_3-CH=CH_2$ 0.10 $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ 0.09 $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ 0.08	
3070.3	0.058			
3054.5	0.051	Massif	$CH_2=CH-CH=CH-CH_2-CH_3$ 0.04	$CH_3-\overset{\circ}{C}H-CH_3$
3050.0	0.067			$CH_2=CH-\overset{\circ}{C}H_2$ $CH_2=C=C:$
3046.5	0.049		trans $CH_3-CH=CH-CH_3$ 0.12 $CH_2=CH-CH=CH-CH_2-CH_3$ 0.06	
3043.4	0.053		$CH_2=CH-CH=CH-CH_2-CH_3$ 0.04	

3035.7	0.17	Epaulement	CH_4 0.31 $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ 0.07 trans $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$ 0.12 $\text{CH}_2\text{=CH-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3$ 0.07	
3033.6	0.033	Epaulement	c-C₆H₁₀ 0.73	CH₃-°CH₂
3030.3	0.26		CH_4 0.19 cis CH₃-CH=CH-CH₃ 0.43 $\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ 0.02	
3024.6	0.080	Epaulement	CH_4 0.11 $\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ 0.06	CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-°CH₂
3019.3	0.038	Massif	CH_4 0.07 CH₃-CH-CH=CH₂ 0.10 $\text{CH}_2\text{=CH-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3$ 0.13 CH₂=CH-CH₂-CH₂-CH=CH₂ 0.04	CH₂=CH-°CH₂ CH₃-CH₂-°CH₂
3013.9	0.035		CH₂=CH-CH₂-CH₂-CH=CH₂ 0.05	
3005.1	0.014		CH₂=CH-CH₂-CH=CH₂ 0.04	

C				
Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Intensité relative	Type de bandes	Attributions possibles	
			Molécules stables	Molécules instables
2176.9	0.0056			
2170.0	0.0054	Epaulement		
2163.6	0.025		HC≡C-CH ₂ -CH ₃ 0.01	C ₅
2158.1	0.0082	Epaulement		
2136.2	0.0074		HC≡C-CH ₃ 0.08	
2127.0	0.0090	Epaulement	HC≡C-CH ₂ -CH ₃ 0.05 HC≡C-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ 0.07	
2124.1	0.020			
2105.1	0.012			
2083.8	0.020			°C≡C-C≡CH
2072.5	0.047			
2060.3	0.051			°C≡C-C≡CH
2042.9	0.019	Epaulement		
2038.9	0.063		CH ₃ -CH=CH ₂ 0.006	:C=C=C:
2034.1	0.019	Epaulement		
1965.7	0.021		CH ₂ =C=CH-CH ₃ 0.22 CH ₂ =CH-CH ₂ -CH=CH ₂ 0.006 CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂ 0.01	CH ₂ =C=C:
1955.1	0.056		CH ₂ =C=CH ₂ 0.76	

1952.3	0.052	Epaulement		C₆ C₆H CH₂=C=C:
1947.3	0.015	Epaulement		
1892.6	0.020	Epaulement		
1886.7	0.042		<i>CH₂=CH₂</i> <i>0.03</i>	
1879.0	0.015	Epaulement		
1860.7	0.014			
1856.4	0.015			
1845.7	0.020			HC≡C°
1836.4	0.020		CH₂=CH-CH₂-CH=CH₂ 0.06 CH₂=CH-CH₂-CH₂-CH=CH₂ 0.01	
1829.7	0.042		CH₂=CH-CH₂-CH=CH₂ 0.01 CH₂=CH-CH₂-CH₂-CH=CH₂ 0.05	
1824.4	0.061		CH₃-CH₂-CH=CH₂ 0.05 CH₂=CH-CH₂-CH₂-CH=CH₂ 0.03	HC≡C-C:
1819.6	0.027	Epaulement	CH₃-CH=CH₂ 0.06	
1769.9	0.017		CH₂=CH-CH₂-CH=CH₂ 0.006 CH₂=CH-CH=CH-CH₂-CH₃ 0.017 CH₂=CH-CH₂-CH₂-CH=CH₂ 0.016	

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Intensité relative	Type de bandes	Attributions possibles	
			Molécules stables	Molécules instables
1543.5	0.013			C ₄
1383.4	0.031	Epaulement	cis CH₃-CH=CH-CH₃ 0.17	
1379.8	0.079		CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ 0.17 trans CH₃-CH=CH-CH₃ 0.15 CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ 0.18 CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂ 0.10	
1374.3	0.025	Epaulement		
1369.1	0.019	Epaulement	CH₃-CH₃ 0.09	
1366.7	0.016	Epaulement		
1310.2	0.0095	Epaulement	CH₄ 0.30	
1304.9	0.068		CH₄ 1	
1295.2	0.011	Epaulement	<i>CH₄</i> <i>0.10</i>	

D				
Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Intensité relative	Type de bandes	Attributions possibles	
			Molécules stables	Molécules instables
1150.9	0.054	Epaulement		:C=C=C:
1139.3	0.25		c-C₆H₁₀ 0.28	CH ₃ -°CH ₂

E				
Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Intensité relative	Type de bandes	Attributions possibles	
			Molécules stables	Molécules instables
1022.7	0.064			
1016.3	0.079			
1005.0	0.047	Epaulement	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 0.16 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 0.91	
999.4	0.21	Epaulement	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ 0.25 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 0.32 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 0.15 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 0.15	
996.2	0.27		$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 0.28 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 0.22 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 0.37 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 0.29	
988.8	0.064	Epaulement		
976.8	0.015	Epaulement	trans $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 1 cis $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 0.02	

970.2	0.050	Epaulement	cis CH₃-CH=CH-CH₃ 0.25	
966.0	0.069		<i>CH₃-CH₂-CH₂-CH₃</i> <i>0.09</i> trans CH₃-CH=CH-CH₃ 0.06 cis CH ₃ -CH=CH-CH ₃ 0.03	
949.1	0.59		CH ₂ =CH ₂ 1 <i>CH₃-CH₂-CH₂-CH₃</i> <i>0.03</i> CH ₂ =CH-CH=CH-CH ₂ -CH ₃ 0.20	Radical allyle [FEL.96] ?
944.6	0.32	Epaulement		
937.8	0.097		CH ₂ =CH ₂ 0.02	
917.8	0.52		CH₂=CH-CH₂-CH=CH₂ 1 c-C₆H₁₀ 0.32	
914.4	0.87		CH₂=CH-CH₂-CH₂-CH=CH₂ 1	
912.5	0.84		CH₂=CH-CH₂-CH₂-CH=CH₂ 0.62	

908.1	0.52		$\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ 1 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ 1 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ 1 $\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ 0.10	
903.5	0.54		$\text{CH}_2\text{=CH-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3$ 1 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ 0.02	
893.8	0.034			
887.5	0.031		$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ 0.03	
878.9	0.083		$\text{c-C}_6\text{H}_{10}$ 0.31	
875.7	0.072			
841.3	0.12		$\text{CH}_2\text{=C=CH}_2$ 1 $\text{CH}_2\text{=C=CH-CH}_3$ 1	
801.1	0.090		$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ 0.02	$\text{CH}_2\text{=CH-}^\circ\text{CH}_2$

F				
Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Intensité relative	Type de bandes	Attributions possibles	
			Molécules stables	Molécules instables
751.9	0.18	Epaulement		
749.2	0.24			
744.4	0.30		HC≡CH 0.15 CH₃-CH₂-CH₂-CH₃ 0.06	
736.1	1		HC≡CH 1	
731.6	0.56	Epaulement	HC≡CH 0.18 <i>CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃</i> <i>0.15</i>	
720.5	0.23		C-C₆H₁₀ 0.80	

Gras : $\Delta\nu$ (cm⁻¹) $\leq \pm 1$ cm⁻¹

Normal : ± 1 cm⁻¹ < $\Delta\nu$ (cm⁻¹) $\leq \pm 2$ cm⁻¹

Italique : ± 2 cm⁻¹ < $\Delta\nu$ (cm⁻¹) $\leq \pm 4$ cm⁻¹

La position des bandes a été obtenue à partir du spectre du cyclohexane irradié en matrice avec des ions Ca. Nous nous sommes placés à un taux de destruction de 20 %. Nous avons préalablement soustrait le spectre du cyclohexane vierge puis normalisé sur la bande la plus intense correspondant à celle de l'acétylène (736.1 cm⁻¹). La concentration nominale de la matrice est égale à 1.56 10⁻³ et son épaisseur est de 150 μm.

Comme dans le chapitre IV sur l'étude du PE, nous présenterons séparément les modifications communes à tout type de rayonnement et celles spécifiques aux ions.

V.3.1 Modifications communes aux irradiations aux rayons X et aux ions

Toutes les modifications observées après irradiation aux rayons X apparaissent lors des irradiations aux ions, aucune n'est spécifique aux rayons X. Ceci n'est guère surprenant dans la mesure où dans le « halo » autour du passage de l'ion, les mécanismes de radiolyse doivent être semblables à ceux des rayons X (Chapitre I § I.2).

Nous avons pu identifier l'apparition probable, et parfois quasi certaine, des événements liés aux molécules stables citées ci-dessous

- La formation de cyclohexène est réelle. Cette molécule possède des bandes de vibrations IR situées à ~ 3030 , 1140 et 720 cm^{-1} , qui coïncident avec celles du cyclohexane irradié. La dernière fréquence, à 720 cm^{-1} ne souffre pas de recouvrement connu avec d'autres groupements.
- Tout porte à croire que des diènes non conjugués portant deux vinyles (i.e. une insaturation à chaque bout de chaîne) sont créés. Il s'agit en l'occurrence de 1,5 hexadiène et de 1,4 pentadiène.
- La présence d'alcènes portant un groupement vinyle est également constatée. Bien que nous ne puissions pas déterminer la proportion relative de ce type de molécules, rien n'exclut la formation de propylène, 1-butène et 1-hexène. Le 1-pentène pourrait faire partie de cette classe de molécules formées sous irradiation, mais nous n'avons pas connaissance de la position exacte des bandes de vibration qui lui sont liées.
- La formation d'éthylène ne peut être exclue : sa bande de vibrations la plus intense est positionnée à $\sim 947.7 \text{ cm}^{-1}$
- La présence de groupements vinylène n'est pas à exclure.
- La formation d'éthane est probable. La bande à 1369 cm^{-1} résulterait de sa présence.
- Il se forme également un peu de méthane (bande à 1304 cm^{-1}).

En ce qui concerne l'apparition des espèces instables (radicaux et ions) :

- On constate la création de H^+ (bande à 903.4 cm^{-1}).
- Le massif compris entre 964 et 932 cm^{-1} , centrée à $\sim 949\text{ cm}^{-1}$, a été attribué aux radicaux allyle dans la chaîne par Feldman et al. [FEL.96] Cependant la formation de tels radicaux allyles acycliques ne semble pas aisée. La faible présence de groupements vinyloxy ne milite pas non plus en faveur de la présence de tels radicaux.
- Le massif compris entre 3150 et 3000 cm^{-1} ne semble pas s'expliquer que par les vibrations d'élongation des liaisons CH, associées aux alcènes. On peut évidemment former des radicaux alkyles qui expliquent la complexité du spectre dans cette région. La création du radical éthyle ($CH_3-\dot{C}H_2$) est très vraisemblable.

Enfin, il faut signaler que nous n'avons aucune proposition quant à l'attribution des bandes à 1952 , 1886 et 1824 cm^{-1} . Le massif situé entre 3150 et 3000 cm^{-1} , en particulier l'intensité assez forte de la bande à 3070 cm^{-1} , reste relativement mal compris.

V.3.2 Modifications spécifiques des irradiations aux ions lourds

L'irradiation de cyclohexane en matrice par des ions lourds rapides n'a pas amené des grosses surprises quant à la formation des molécules stables. Comme nous l'avons observé dans les polymères hydrocarbonés, les groupements spécifiques aux ions lourds sont des alcynes et des diènes cumulés (allènes). Parmi ces composés, nous avons pu identifier les molécules stables suivantes :

- L'acétylène dont la bande principale, située à $\sim 735\text{ cm}^{-1}$, coïncide avec celle du cyclohexane irradié. Cette molécule possède également des bandes dans le massif compris entre 3350 et 3200 cm^{-1} .
- Des alcynes monosubstitués tels que la propyne, le 1-butyne et le 1-pentyne dont les bandes apparaissent dans le massif compris entre 3350 et 3200 cm^{-1} ainsi que dans la gamme spectrale comprise entre 2200 et 1800 cm^{-1} .
- Des molécules de type allène. Les bandes isolées, situées à ~ 1966 et 1955 cm^{-1} correspondent en partie au 1,2 butadiène et au propadiène, respectivement.

Si pour les molécules stables les modifications détectées étaient relativement attendues, l'analyse des bandes provenant de radicaux a apporté bien des surprises. Les radicaux ayant des bandes très proches de celles du cyclohexane irradié et dont la présence dans les matrices irradiées a été considérée probable dans l'annexe 4 ont été regroupés dans le tableau V.3.2 ci-dessous. Nous n'y avons pas porté les radicaux identifiés lors des irradiations X et en particulier le radical éthyle ($\text{CH}_3\text{-}^\circ\text{CH}_2$).

Nombre d'atomes de carbone dans le radical			
2	3	4	5
	C_3		
$\text{HC}\equiv\text{C}^\circ$	$\text{HCCH}=\text{C}:$	C_4	
$\text{H-C}\equiv\text{C}^\cdot$	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}:$	$^\circ\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	C_5
	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}^\circ\text{H}$		
	$\text{HC}^\circ=\text{C}=\text{C}^\circ\text{H}$		

Tableau V.3.2 : Radicaux susceptibles d'être formés lors de l'irradiation du cyclohexane en matrice, avec des ions lourds.

La présence de molécules et de radicaux très insaturés est attendue à fort $(dE/dx)_e$. Pour autant, nous ne pouvions imaginer la formation de petits amas de carbone. La présence de molécules en C_3 et C_4 est très probable et nous n'avons aucune preuve spectroscopique permettant de rejeter la présence de molécules en C_5 . Parmi les surprises, négatives cette fois, mentionnons l'absence apparente de radicaux à un atome de carbone. L'absence de méthyle devrait être confirmée par la mesure de la bande à 603 cm^{-1} qui se situe hors de la zone spectrale que nous avons mesurée.

Nous ne pouvons terminer cette partie sans souligner que pour l'irradiation du cyclohexane isolé en matrice d'argon, à fort $(dE/dx)_e$, nous ne pouvons proposer aucune attribution à de très nombreuses bandes. Il s'agit en l'occurrence :

- de l'épaulement large compris entre 755 et 740 cm^{-1} .
- des bandes, incluses dans des massifs, comme celles situées à ~ 3279 , 3275 , 3272 et 3311 cm^{-1} .
- des bandes isolées, situées à ~ 2176 , 2148 , 2124 , 2105 , 2072 et 1886 cm^{-1} .

V.4 Discussion et Conclusion

V.4.1 Irradiations peu ionisantes : les rayons X

V.4.1.a Nature des produits formés

Si on ne retient que les modifications majeures, induites dans les polymères hydrocarbonés irradiés par des particules peu ionisantes, on constate des modifications assez simples. Dans le polyéthylène, on crée des ponts de réticulation et des doubles liaisons dans la chaîne (avec bien sûr l'émission de H₂ qui en résulte). Les liaisons C-C de la chaîne ne sont pas touchées. En présence de carbones tertiaires, on observe une certaine fragilisation des groupements latéraux et de la chaîne carbonée. Si nous extrapolons ces résultats au cas de la molécule de cyclohexane isolée, l'échantillon étant à basse température, nous pronostiquons exclusivement la formation de cyclohexène et de radicaux alkyle ou allyle cycliques.

La réalité est différente. Certes, le cyclohexène est produit, c'est même probablement un produit majeur de l'irradiation aux rayons X, mais un grand nombre d'autres molécules, qui impliquent la rupture des liaisons C-C du cycle, sont identifiées. La présence de 1-ènes et de diènes terminés par des groupements vinyle (que nous nommerons des 1, (n-1) ndiènes) ne fait aucun doute. Pour expliquer cette fragilité de la liaison C-C, on peut avancer deux hypothèses: la nature cyclique de la molécule étudiée ou un rôle de la matrice.

Pour l'analyse de la première hypothèse, l'idéal eut été d'étudier également l'irradiation du n-hexane par les rayons X et de comparer les résultats obtenus avec ceux du cyclohexane. Ce que, faute de temps, nous n'avons pas fait. Nous nous baserons donc sur les résultats, publiés par l'équipe de V.I. Feldman et al. [FEL.96], sur le n-heptane irradié par des électrons rapides. Ces auteurs ont montré que, dans des matrices d'argon, les ruptures C-C avaient bien lieu et que cet effet était moindre dans les matrices de Xe (cf. § B.IV.3 chapitre II). Ainsi, la nature cyclique du cyclohexane n'est pas une raison suffisante pour expliquer la fragilité des liaisons C-C.

Nous privilégions donc le rôle de la matrice et nous proposons l'explication suivante. Si le transfert d'énergie est suffisamment rapide, c'est-à-dire plus rapide que les processus

d'endommagement, cela va conduire à des états d'excitations ou d'ionisations multiples. Finalement et d'une certaine façon, cela revient à « augmenter le pouvoir d'arrêt ». Dans les matrices lourdes, la bande interdite est plus faible que dans les légères (9.33 eV et 14.16 eV pour le Xe et l'Ar, respectivement) : le transfert d'énergie y est donc moins efficace. Dans ces matrices, l'effet « d'augmentation du pouvoir d'arrêt » est moins grand et il y a peu de ruptures des liaisons C-C.

Pour qu'une rupture de liaison C-C conduise à la formation de molécules stables, il faut déjà envisager des réarrangements un peu plus complexes. Nous avons mentionné que l'on forme aux rayons X des molécules du type 1-ène et 1, (n-1) ndiène. Si on ne considère pas la perte d'atomes de carbone, la formation du 1-hexène nécessite un transfert de H vers une extrémité. La formation de 1,5 hexadiène conduit à la production de 2 H° ou de H₂. Nous pouvons imaginer une rupture C-C avec, simultanément sur une extrémité, la rupture d'une liaison C-H en α , puis, l'abstraction d'un atome de H en α de l'autre extrémité par le radical H° produit. Nous avons déjà mentionné que dans les alcanes plus lourds que le méthane, même à basse température, l'abstraction de H par effet tunnel donnant H₂ est très efficace. Il y a des indices forts qui nous obligent à envisager des modifications bien plus complexes, que celles que nous avons mentionnées ci-dessus. La présence de méthane et même d'éthane est très probable dans les matrices irradiées. Ce qui indique que des coupures multiples de la chaîne C-C ont lieu, indiquant un début de fragmentation de la molécule.

Bien qu'elle soit de faible intensité, la bande à 903.4 cm⁻¹ associée à H⁺ est clairement visible. Ceci implique la présence d'anions que nous n'avons pas identifiés. Il est surprenant que Feldman et al. [FEL.96] ne mentionnent pas la présence de H⁺ et ceci, même en présence de capteurs d'électrons (fréon 113). Ils mentionnent une bande à 905 cm⁻¹ qu'ils attribuent à des radicaux allyle en fin de chaîne, bande qu'il nous est difficile de détecter à cause de la présence d'une bande à 905.1 cm⁻¹ dans le cyclohexane vierge.

V.4.1.b Effets de la concentration

Toutes les bandes IR voient leur intensité (corrigée de l'épaisseur et de la concentration) diminuer quand la concentration de la matrice augmente. L'effet n'est pas

énorme mais pourtant pas négligeable: environ un facteur 3 quand la concentration passe de $5 \cdot 10^{-4}$ à $5 \cdot 10^{-3}$. Les intensités des bandes sont comparées à taux de destruction égal. Donc, si on suppose que les coefficients d'absorption molaire des produits formés ne dépendent pas de la concentration, pour le même taux de cyclohexane détruit, la quantité de tous les produits détectés diminue lorsque C_m augmente. Ceci semble paradoxal mais pourrait s'expliquer par le fait que l'on ne détecte pas certaines modifications dont le rendement augmente avec la concentration. Par exemple quand la concentration de la matrice augmente, il se pourrait qu'il se forme des produits dont les bandes infrarouges apparaissent dans des régions encombrées par les bandes du cyclohexane. On peut, par exemple, envisager la formation de dimères de cyclohexane, soit l'équivalent de la réticulation dans les polymères. De toute façon, il est évident qu'avec un grand nombre de produits formés, dont nous ne connaissons ni la nature exacte ni les coefficients d'absorption molaire, il est illusoire de faire un bilan quantitatif entre la destruction et la création.

Pour revenir à la question des rôles respectifs des réactions inter et intra-moléculaires, nous retiendrons qu'augmenter la concentration n'induit pas de bouleversement dans la nature des produits formés. Très dilué, le cyclohexane ne se comporte pas de manière radicalement différente de celle d'un composé organique massif ; avec toutefois des ruptures de liaison C-C plus abondantes qui s'expliquent par le fort transfert d'énergie depuis le solvant. Avec les observables dont nous disposons, la spectroscopie infrarouge, cette description reste valable dans tout le domaine de concentration que nous avons étudié.

Enfin comme prolongement possible de notre étude sur les rayonnements peu ionisants, il serait intéressant d'étudier l'effet de la concentration de cyclohexane dans une matrice de Xe. Nous n'avons pas trouvé de données sur le potentiel de première ionisation en matrice de gaz rare, il est de 9.9 eV en phase gaz (NIST <http://webbook.nist.gov/chemistry/>). J. M. Preses [PRE.88] a mesuré la fluorescence du cyclohexane dans de l'argon solide et montré la présence d'états excités vers 7.3 eV. Les énergies de la bande interdite, des excitons auto-piégés atomiques, moléculaires et moléculaires relaxés dans le Xe sont 9.33, 8.2, 8.2 et 7.14 eV respectivement. Il est difficile de prédire quelle sera l'importance du transfert d'énergie entre le Xe et le cyclohexane, mais il sera probablement moindre que celui observé pour l'argon. En diminuant les phénomènes de transfert d'énergie, nous nous trouverons, du point de vue du dépôt d'énergie, dans une situation plus proche de celle des solides massifs.

Nous pouvons alors espérer mieux évaluer le rôle des réactions inter-moléculaires quand la concentration augmente.

V.4.2 Les irradiations aux ions

V.4.2.a Nature des produits formés

V.4.2.a.1 Modifications communes à tout type de rayonnement

A taux de destruction égal, et pour une matrice concentrée à $1 \cdot 10^{-3}$, on produit 30% moins de cyclohexène aux ions qu'aux rayons X. Le rendement de production du cyclohexène est relativement peu modifié par le $(dE/dx)_e$. On retrouve dans la molécule isolée le comportement observé pour l'insaturation « équivalente » dans le polyéthylène, la trans-vinylène.

Nous avons évoqué dans le paragraphe V.4.1.a que la coupure de liaison C-C, conduisant à la formation de 1-ènes et 1, (n-1) ndiènes, résulterait d'une « augmentation du pouvoir d'arrêt » provoquée par le transfert d'énergie depuis le solvant. On s'attend donc à une augmentation du rendement de création de ces groupements quand le $(dE/dx)_e$ augmente.

La figure V.4.2.a.1 montre la comparaison des bandes infrarouge liées à ces groupements pour des irradiations aux rayons X et aux Ne. Nous nous sommes ramenés à une même concentration de cyclohexène. L'intensité du massif entre 905 et 925 cm^{-1} est environ deux fois plus importante pour l'irradiation au Ne. Ceci confirme l'augmentation, quand le $(dE/dx)_e$ augmente, des ruptures de liaisons C-C par rapport aux modifications dans le cycle. Les irradiations aux ions produisant des molécules très insaturées, on peut s'attendre à une proportion plus importante de diènes que d'alcènes pour l'irradiation au Ne par rapport à l'irradiation aux rayons X. Les diènes et les 1-ènes contribuent aux flanc gauche et droit du massif sur la figure V.4.2.a.1, respectivement. La modification de la forme du massif n'est pas marquée. Nous n'observons pas une formation bien plus importante de diènes pour l'irradiation au Ne.

Etant donné que l'on prévoit la formation de molécules très insaturées lors des irradiations aux ions, on devrait retrouver dans la matrice plus de H_2 , H° et H^+ . Malheureusement, la seule espèce que nous détectons est H^+ . Le $(dE/dx)_e$ pouvant affecter le bilan entre ces trois produits, H^+ n'est pas un indicateur très fiable du taux de déhydrogénation des produits formés. Cette réserve faite, l'expérience montre, sans surprise, qu'il se forme plus de H^+ aux ions qu'aux rayons X.

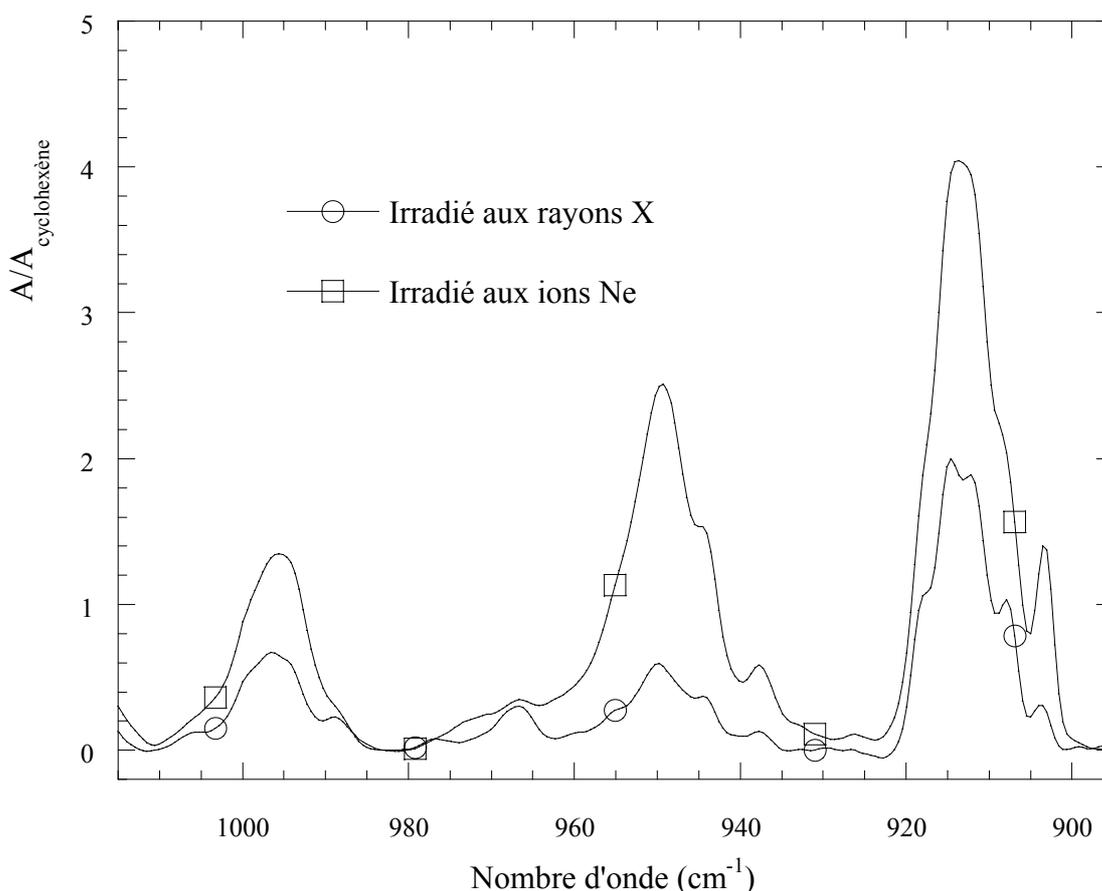


Figure V.4.2.a.1 Comparaison des spectres obtenus lors de l'irradiation aux Ne et aux rayons X. Chaque spectre a été normalisé par l'absorbance de la bande du cyclohexène située à 720 cm^{-1} .

V.4.2.a.2 Modifications spécifiques aux ions

Dans le cyclohexane irradié en matrice d'argon, des molécules stables spécifiques des irradiations aux ions lourds rapides, alcynes et allènes, apparaissent dès les irradiations aux Ne ($(dE/dx)_e \approx 3.4\text{ MeV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$) pour la matrice concentrée à $1.55 \cdot 10^{-3}$). Dans le

polyéthylène, nous n'avons jamais observé de tels groupements à un $(dE/dx)_e$ aussi faible ⁽¹⁾. Le seuil d'apparition des groupements spécifiques est donc abaissé dans le cas des irradiations en matrice. En matrice, des groupements spécifiques aux ions lourds sont observés dans tout le domaine de concentration étudié. Il est donc naturel de proposer que l'abaissement du seuil d'apparition soit dû au transfert d'énergie soluté-solvant et non pas au simple fait d'isoler la molécule. A nouveau, on retrouve l'idée selon laquelle le transfert d'énergie solvant - soluté « augmente le pouvoir d'arrêt ».

Dans le chapitre IV, nous avons évoqué le problème du temps de formation des défauts spécifiques aux ions lourds. Etant donné qu'il s'agit de réarrangements complexes nécessitant des multiples ruptures « simultanées » de liaisons, il est légitime de penser que le temps de formation sera court. Dans le polyéthylène, nous avons vu qu'il est probablement plus long que le temps caractéristique de migration des radicaux les plus rapides à température ambiante. Dans le cas des matrices, nous avancerons que le transfert d'énergie est plus rapide que le temps caractéristique des réarrangements complexes qui se produisent avec les ions lourds.

Si, tout compte fait, pour les irradiations aux rayons X, nous retenons l'image d'un endommagement assez classique, la situation est toute autre à fort $(dE/dx)_e$. Les spectres obtenus sont incroyablement riches. Et nous manquons d'attributions pour une bonne fraction des bandes IR. Même à forte concentration, quand de nombreuses bandes ont disparu, certains groupements non identifiés donnent encore lieu à des absorptions IR importantes. C'est le cas en particulier du massif entre 3240 et 3280 cm^{-1} . Nous avons mentionné au § V.3.2 l'apparition de grand nombre de composés stables et de radicaux avec deux ou trois atomes de carbone et, hormis un peu de méthane, l'absence apparente de radicaux à un atome de carbone. Ceci est peut-être à rapprocher des résultats d'émission gazeuse du polyéthylène [PIC.00]. A fort $(dE/dx)_e$ il se forme de l'acétylène et du propadiène mais très très peu de

⁽¹⁾ Compte tenu des différences dans les conditions d'irradiation et du nombre de données dont nous disposons, il nous est difficile de faire une comparaison rigoureuse des seuils d'apparition des défauts spécifiques aux ions lourds dans le polyéthylène et le cyclohexane en matrice. Dans le polyéthylène, nous n'avons observé des alcynes que pour des pouvoirs d'arrêt caractéristiques des ions Ar, S et Ca, aux énergies de la SME du GANIL. A basse température nous n'avons pas observé d'alcynes pour un $(dE/dx)_e$ de 2.5 MeV/(mg/cm²) (chapitre IV). A température ordinaire les irradiations à 2.8 MeV/(mg/cm²) (Gaté) et 4 MeV/(mg/cm²) (Bouquerel) étaient sous le seuil. Cependant, il faut rappeler que nos matrices sont épaisses et qu'il existe donc un fort gradient de $(dE/dx)_e$. Le fait que l'évolution des spectres des matrices irradiées soit faible quand on passe du Ne au Ca, nous pousse à conclure que l'effet pour le Ne n'est pas lié à la petite fraction de l'échantillon irradiée avec un $(dE/dx)_e$ fort. Dans le cyclohexane en matrice, nous sommes persuadés que le seuil d'apparition des défauts spécifiques aux ions lourds est dépassé pour nos irradiations Ne.

méthane. Nous avons aussi évoqué la présence tout à fait étonnante de petits amas de carbone. C'est un signe parmi d'autres d'une fragmentation très violente du cyclohexane.

En conclusion, nous retiendrons que l'irradiation en matrice donne une image complètement différente des processus d'endommagement à fort $(dE/dx)_e$ de celle observée dans les solides massifs.

V.4.2.b Effet de la concentration

V.4.2.b.1 Modifications communes à tout type de rayonnement

A taux de destruction équivalent, quand la concentration augmente, la quantité de cyclohexène diminue. Cet effet se produit aussi lors des irradiations X. Les réactions intermoléculaires responsables de cette diminution (dimérisation) interviennent également lors des irradiations aux ions. La figure V.4.2.b.1 représente la production relative de cyclohexène en fonction de la concentration. Pour quantifier le cyclohexène produit, nous avons utilisé l'aire de la bande à 720 cm^{-1} dans les spectres des matrices irradiées et dans le spectre étalon que nous avons réalisé en isolant du cyclohexène à $1.1 \cdot 10^{-3}$. La figure montre que le cyclohexène est abondamment produit. Dans les matrices diluées, environ 40% des molécules de cyclohexane touchées conduisent à la formation de cette molécule ⁽²⁾.

Pour les 1-ènes et 1,(n-1) ndiènes (massif à 908 cm^{-1}), le comportement en fonction de la concentration est plus complexe. Pour l'irradiation Ne, l'intensité, à taux de destruction égal, croît légèrement quand la concentration passe de $1.6 \cdot 10^{-4}$ à $1.6 \cdot 10^{-3}$ puis diminue fortement quand cette concentration atteint $4.8 \cdot 10^{-3}$. Nous venons de commenter que la formation de ces molécules était facilitée lorsque l'on augmentait le $(dE/dx)_e$. Pour ces produits communs à tous les rayonnements ionisants, le comportement avec la concentration ressemble à celui des produits spécifiques aux ions que nous détaillons dans la partie suivante.

⁽²⁾ La précision de notre quantification souffre des différences dans les formes des bandes dans les spectres des matrices irradiées et dans les spectres des molécules en matrice (figure A.1.b.1'' annexe 4). Ceci est même vrai pour la bande à 720 cm^{-1} qui apparemment n'est due qu'au cyclohexène.

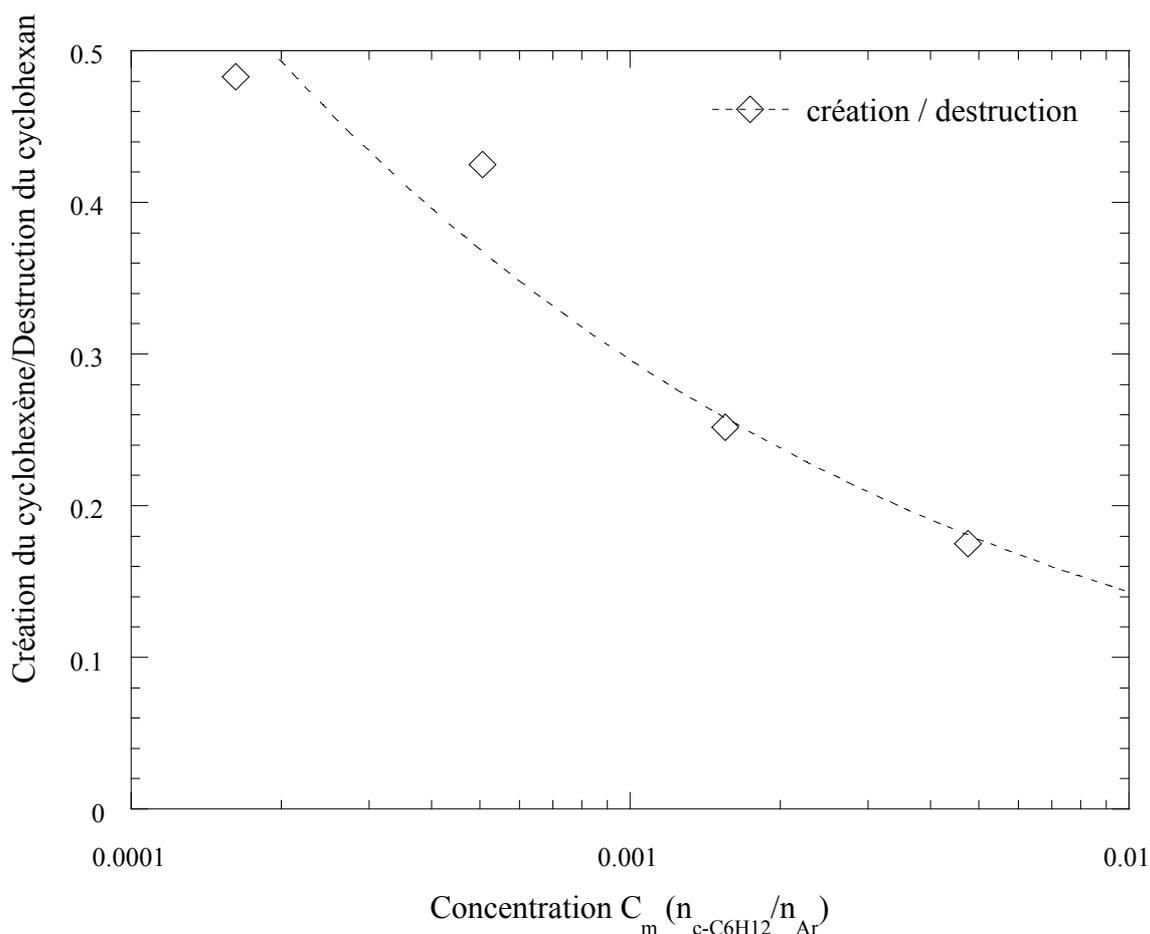


Figure V.4.2.b.1 Evolution du rapport de la création du cyclohexène sur la destruction du cyclohexane en fonction de la concentration nominale de la matrice C_m . Les résultats ont été obtenus dans le cas d'une irradiation avec des ions Ne.

V.4.2.b.2 Modifications spécifiques aux ions.

L'acétylène est un produit stable, archétype des modifications spécifiques aux ions lourds. La quantification de ce produit est plus délicate à cause de la présence d'un épaulement entre 770 et 740 cm^{-1} et de la différence importante de forme de bande entre les spectres des matrices irradiées et celui de l'acétylène en matrice (figure A.1.b.3 annexe 4). Pour fixer un ordre de grandeur, nous avons néanmoins tenté la quantification en utilisant l'intensité des bandes. Pour la matrice la plus diluée, le signal est trop noyé dans le bruit pour être utilisé. Les résultats sont portés sur la figure V.4.2.b.2

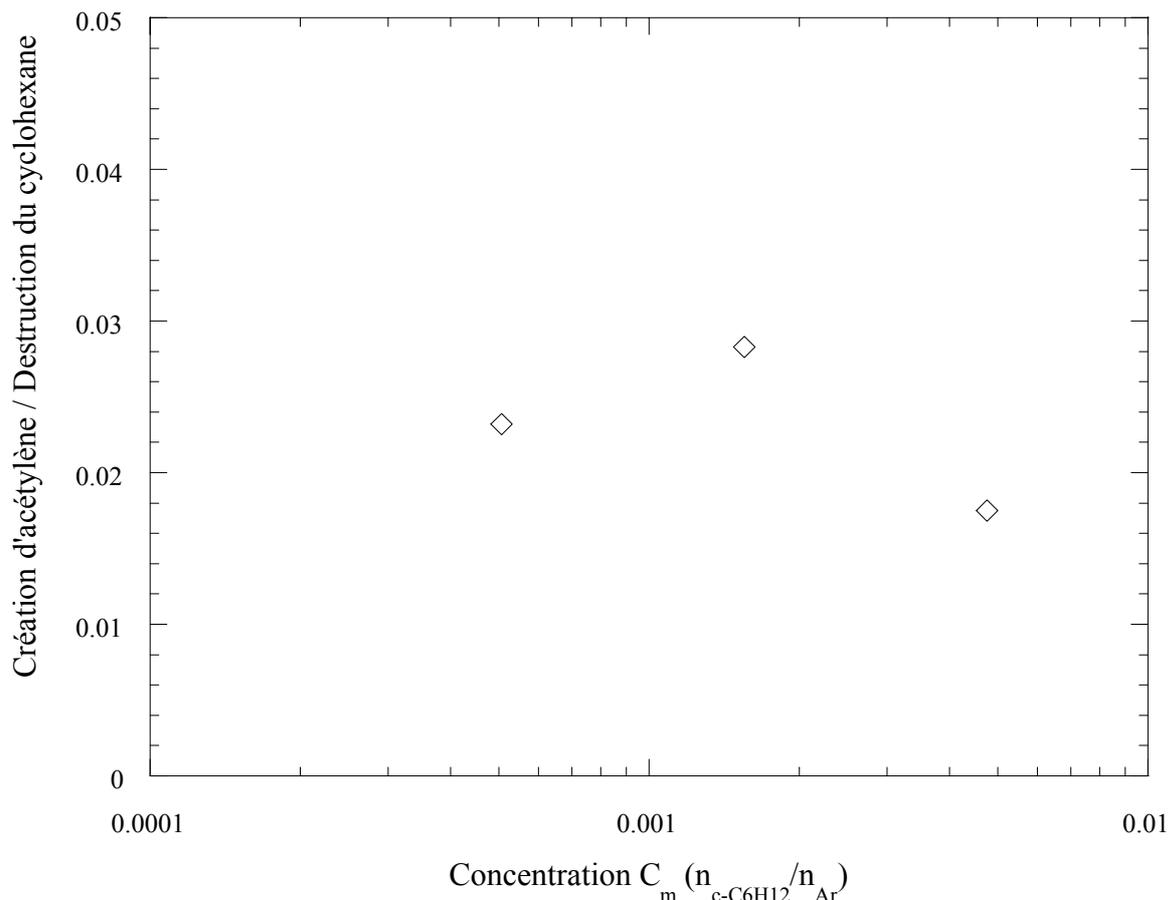


Figure V.4.2.b.2 Evolution du rapport de la création de l'acétylène sur la destruction du cyclohexane en fonction de la concentration nominale de la matrice C_m . Les résultats ont été obtenus dans le cas d'une irradiation avec des ions Ne.

Pour l'irradiation aux ions Ne, la formation d'acétylène est environ 10 fois plus faible que celle du cyclohexène (pour une irradiation Ca, elle est environ 4 fois plus faible). Dans le polyéthylène, la création d'alcynes reste bien plus faible que celle de trans-vinylène, dans tout le domaine de $(dE/dx)_e$ étudié. Ce n'est pas le cas si on compare la formation de trans-vinylène et d'acétylène (à 298 K, l'acétylène produit dans le PE diffuse hors du film et contribue à l'émission gazeuse). Pour un $(dE/dx)_e$ de $40 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ son rendement radiochimique avoisine celui du trans-vinylène. Compte-tenu de l'effet « d'augmentation du pouvoir d'arrêt » dû au transfert d'énergie solvant soluté, nous ne pouvons pas réellement faire de comparaison quantitative entre le cyclohexane en matrice et le polyéthylène. Mesurer la production d'acétylène dans une matrice bien diluée dans une large gamme de pouvoir

d'arrêt pourrait sûrement aider à comparer le comportement des deux cibles face aux rayonnements ionisants.

Pour l'acétylène, nous retrouvons le comportement avec la concentration mentionné pour le massif à 908 cm^{-1} : un rendement relatif qui augmente puis diminue avec la concentration. Dans l'état actuel de notre étude, nous n'avons pas d'explication solide pour cet effet.

Le résultat essentiel de notre étude, que nous avons mentionné plusieurs fois, est la disparition de très nombreuses bandes formées sous irradiation quand la concentration approche $5 \cdot 10^{-3}$. Les irradiations à fort $(dE/dx)_e$ induisent une fragmentation très importante quand la matrice est diluée. Ces fragments sont stabilisés par la matrice inerte, mais dès que des réactions inter-moléculaires peuvent se produire, leur influence devient déterminante. Dans le contexte de l'étude des effets des ions lourds rapides sur la matière organique, l'apport de notre travail est de montrer que, dans un matériau massif, les modifications que l'on observe à fort $(dE/dx)_e$ n'ont qu'un rapport lointain avec les processus primaires tels que l'on peut les appréhender en étudiant une molécule isolée.

Bibliographie du Chapitre V

BON.80 T.D. Bonifield, F.H.K. Rambow, G.K Walters, M.V. McCusker, D.C. Lorents, R.A. Gutchev: Chem. Phys. Lett., 69, 290 (1980); 72, 2914 (1980).

FEL.96 V.I. Feldman, F.F. Sukov, N.A. Slovokhotova and V.P. Basov, Radiat. Phys. Chem., Vol. 48, No. 3, pp. 261-269 (1996).

GAE.84 R. Gaethke, R. Kink, E. Roick, G. Zimmerer, P. Gurtler: Phys. Status Solidi B 124, 335 (1984).

PIC.00 V. Picq Thèse de doctorat de l'université de Caen (2000).

PRE.88 J.M. Preses J. Chem. Phys., 89, 1251, (1988).

ZIM.87 G. Zimmerer: Creation, motion and decay of excitons in rare-gaz solids, in Excited-State Spectroscopy in Solids, XCVI Corso (Societa Italiana di Fisica, Bologna 1987) p.37.

CONCLUSION

Cette thèse analyse les effets des rayonnements ionisants sur la matière organique, à très basse température. Irradier à très basse température permet de geler la diffusion des espèces créées par l'irradiation et d'avoir ainsi une image des toutes premières modifications. En supplément au gel de la mobilité des espèces, irradier des molécules isolées dans des matrices inertes permet de s'affranchir des réactions inter-moléculaires et ainsi d'aller un peu plus loin dans la description des effets primaires de l'irradiation.

Nous avons mené une étude expérimentale portant à la fois sur les effets des rayonnements peu ionisants et sur les effets des ions lourds rapides. Dans les deux cas, deux cibles différentes ont été étudiées. Il s'agit d'un matériau organique massif, le polyéthylène (PE), et d'une molécule isolée dans une matrice de gaz rare, le cyclohexane.

Pour mener à bien cette recherche, nous avons conçu et réalisé un dispositif spécifique que nous avons baptisé CASIMIR, pour Chambre d'Analyse par Spectroscopie Infrarouge des Molécules IRradiées. Il s'agit d'un cryostat tournant qui permet :

- i) la mesure en ligne du spectre infrarouge de l'échantillon, par transmission en lumière polarisée, soit en incidence normale, soit à l'incidence de Brewster.
- ii) l'irradiation, soit par un faisceau de rayons X, soit par les faisceaux d'ions de la sortie à moyenne énergie du GANIL.
- iii) le dépôt de la matrice par condensation à froid d'un mélange gazeux.

Toutes les acquisitions de spectres IR ont été effectuées à 8 K. CASIMIR permet d'effectuer des recuits dans toute la gamme de température entre 8 K et l'ambiante

Les films de PE ont été irradiés à 8 K et à 298 K avec des ions O et S. Nous avons analysé l'évolution de l'absorbance des bandes, liées aux principaux défauts créés, en fonction de la dose ainsi que l'effet d'un recuit jusqu'à l'ambiante.

Les matrices ont été irradiées à 8 K avec des ions Ne, Ca et S ainsi qu'avec des rayons X. Nous avons analysé l'évolution de l'absorbance en fonction de la dose dans une large gamme de concentration ($2 \cdot 10^{-6}$ pour la plus diluée et $5 \cdot 10^{-3}$ pour la plus concentrée). Pour les matrices d'argon solide, quel que soit le pouvoir d'arrêt, nous avons mis en évidence un effet de transfert d'énergie très important du solvant vers le soluté. Le transfert d'énergie est

quasiment total et conduit à un rendement de destruction inversement proportionnel à la concentration du soluté dans la matrice.

Défauts communs à tout type de rayonnements ionisants

Le polyéthylène

Pour le polyéthylène soumis aux rayonnements peu ionisants (ions O), nous avons analysé l'effet de la mobilité radicalaire sur les rendements de création des modifications communes à tous les types de rayonnements. Nous avons montré que, suite à la rupture d'une liaison C-H donnant H°, la réaction de H° dans la cage pour former un trans-vinylène, est très efficace. Bloquer la migration des radicaux n'empêche pas la formation de ce groupement. Cela réduit simplement, d'un facteur deux par rapport à l'ambiante, le rendement de création de ce groupement. La situation est tout autre pour la trans-trans-diène. La migration radicalaire est obligatoire pour que ce groupement soit formé. Deux bandes de vibration apparaissant à 3017 et 942 cm⁻¹ ont été attribuées aux radicaux alkyle et allyle, respectivement.

A 8 K, sauf naturellement pour le radical alkyle, nous avons observé une augmentation des rendements avec la dose pour les groupements, trans-vinylène, trans-trans-diène et allyle. Il y a donc une formation supplémentaire de ces trois espèces par simple recouvrement d'un évènement ionisant sur un groupement préexistant.

Lors des recuits, le comportement de tous ces groupements révèle trois intervalles de température assez bien définis 8-30 K, 30-150 K et 150-290 K. En revanche, l'importance relative du recuit dans chacun de ces intervalles de température dépend du groupement considéré. Nous avons montré qu'en dessous de 150 K, la création de trans-vinylène est corrélée à la destruction des radicaux alkyle. Ce qui n'est plus le cas à plus haute température. Au-dessus de 150 K (température attendue de transition vitreuse), nous proposons une formation préférentielle de ponts de réticulation par recombinaison de radicaux alkyle.

Le cyclohexane isolé en matrice

Pour le cyclohexane en matrice soumis aux rayonnements peu ionisants (rayons X), les modifications obtenues sont relativement classiques. On obtient du cyclohexène qui correspond à l'insaturation dans la chaîne attendue. On observe également plusieurs groupements issus de ruptures C-C de la chaîne. Cette fragilité de la chaîne n'est pas habituelle dans les solides massifs équivalents. Nous l'avons attribué à un effet dû au transfert d'énergie du solvant vers le soluté, comparable à une augmentation du pouvoir d'arrêt.

Le rôle des réactions inter-moléculaires a été étudié en augmentant la concentration du soluté dans la matrice. Les réactions inter-moléculaires conduisent à la diminution du rendement de création des espèces détectées et en particulier du cyclohexène. Très spéculativement, nous avons attribué cet effet à une dimérisation du cyclohexane.

Défauts spécifiques aux forts $(dE/dx)_e$

Le polyéthylène

Pour les irradiations aux ions lourds dans le polyéthylène, nous nous sommes intéressés au rôle de la mobilité radicalaire sur la formation des défauts spécifiques aux ions lourds : les vinyloxy et les alcynes monosubstitués. Tant pour les alcynes que pour les vinyloxy, baisser la température à 8 K augmente d'un facteur important, environ 3, le rendement de création de ces défauts. Nous avons très clairement montré que la mobilité radicalaire à température ordinaire est suffisante pour diminuer la densité des radicaux et restreindre la formation de défauts spécifiques aux ions lourds. La formation de ces défauts n'est donc pas instantanée, elle requiert un temps caractéristique qui est de l'ordre du temps de diffusion des radicaux les plus mobiles, à température ambiante, sur quelques distances atomiques.

Le cyclohexane isolé en matrice

Les irradiations aux ions d'une matrice de cyclohexane, ont montré certains résultats attendus mais d'autres tout à fait étonnants. L'apparition des défauts spécifiques aux ions lourds se produit à un pouvoir d'arrêt plus faible que celui caractéristique des matériaux organiques massifs. Comme pour les rayons X, nous avons attribué cet effet à une augmentation du pouvoir d'arrêt due au transfert d'énergie. Ceci implique que le transfert d'énergie est plus rapide que le temps de formation des défauts spécifiques aux ions lourds.

Quand la matrice est diluée, les spectres obtenus sont incroyablement riches et très différents de ceux obtenus dans les matériaux organiques massifs. Une fragmentation extrêmement violente de la molécule se produit avec l'apparition d'un grand nombre de composés stables, de radicaux ayant deux ou trois atomes de carbone et même de petits amas de carbone. Quand la concentration de la matrice augmente, les bandes liées à ces petits fragments diminuent en intensité et, pour nombre d'entre elles, disparaissent quand la concentration approche $5 \cdot 10^{-3}$. Les irradiations à fort $(dE/dx)_e$ induisent une fragmentation très importante quand la matrice est diluée. Ces fragments sont stabilisés par la matrice inerte et lorsque les réactions inter-moléculaires deviennent possibles, des recombinaisons importantes ont lieu.

Dans le contexte de l'étude des effets des ions lourds rapides sur la matière organique, l'apport de cette partie de notre travail est de montrer que, dans un matériau massif, les modifications que l'on observe à fort $(dE/dx)_e$ n'ont qu'un rapport lointain avec les processus primaires tels que l'on peut les appréhender en étudiant une molécule isolée en matrice.

ANNEXE 1

*Variation de l'énergie
absorbée dans des matrices de
différentes épaisseurs,
irradiées aux rayons X : calcul
à partir de données
expérimentales.*

A partir des irradiations au rayons X, nous voulons déterminer l'énergie absorbée par seconde (E') par 4 matrices d'épaisseurs différentes. Pour chaque matrice, nous avons mesuré l'absorbance du cyclohexane, au facteur près, au bout d'un temps (t) d'irradiation. Le pourcentage de cyclohexane détruit au bout du temps (t) est donné par la relation suivante :

$$\left(\frac{A}{A_0}\right)_{\text{exp}}$$

avec A l'absorbance liée au cyclohexane détruit et A₀ l'absorbance liée à la concentration du cyclohexane avant l'irradiation.

A priori, le pourcentage de cyclohexane détruit croît exponentiellement avec le temps d'irradiation, il est alors décrit par l'expression suivante :

$$\left(\frac{A}{A_0}\right)_{\text{exp}} = (1 - \exp(-\alpha_0 t)) \quad (1)$$

avec α_0 pente de l'exponentiel à l'origine

A l'instant initial, on a :

$$\left(\frac{A}{A_0}\right)_0 \sim \alpha_0 t \quad (2)$$

Or

$$\left(\frac{A}{A_0}\right)_0 = \left(\frac{c}{c_0}\right)_0 = \frac{G_0 D' t}{c_0} \quad (3)$$

avec G₀ le rendement de destruction initial et D' le débit de dose dans la matrice

(2) et (3) donne :

$$D' = \frac{\alpha_0 c_0}{G_0}$$

Comme l'énergie absorbée (E') par unité de temps est donnée par la relation :

$$E' = D' e S \rho$$

avec e l'épaisseur de la matrice, S la surface de l'échantillon et ρ la masse volumique.

On obtient finalement :

$$E' = \alpha_0 e \frac{c_0}{G_0} S \rho$$

L'énergie absorbée dans la matrice, par unité de temps, est donc proportionnelle à $\alpha_0 e$.

La pente initiale (α_0) de l'exponentielle est déterminée expérimentalement à partir de la relation (1) :

$$\alpha_0 = -\frac{\ln\left(1 - \frac{A}{A_0}\right)}{t}$$

Pour les différentes matrices, nous avons calculé les valeurs de E' à partir du produit $\alpha_0 e$, auquel nous avons multiplié un facteur de normalisation. Les résultats obtenus ont été reportés en fonction de l'épaisseur de la matrice, sur la figure III.3.1.b.

ANNEXE 2

*Calcul du rendement
radiochimique de destruction
du cyclohexane à partir des
mesures infrarouges*

Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance du cyclohexane est proportionnelle à la concentration massique ou volumique (c'est à dire en mole de cyclohexane par kg d'argon ou par litre d'argon). Nous avons :

$$\frac{A}{A_0} = 1 - \frac{\Delta A}{A_0} = 1 - \frac{\Delta C}{C_0}$$

avec ΔC les variations de la concentration massique et C_0 la concentration massique initiale.

1) Cas du transfert total d'énergie

La quantité d'énergie E_c déposée dans le cyclohexane contenu dans un échantillon d'argon de masse m_{Ar} est :

$$E_c = D_{Ar} \cdot m_{Ar}$$

où D_{Ar} est la dose absorbée dans l'argon

La variation du nombre de moles de cyclohexane, Δn_c , qui correspond à l'énergie absorbée E_c est :

$$\Delta n_c = G_D \cdot D_{Ar} \cdot m_{Ar}$$

où G_D est le rendement radiochimique de destruction

d'où

$$\Delta C = \frac{\Delta n_c}{m_{Ar}} = G_D \cdot m_{Ar}$$

La concentration massique initiale C_0 est égale à :

$$C_0 = \frac{C_m}{M_{Ar}}$$

où M_{Ar} est la masse molaire de l'Argon et C_m la concentration molaire.

Nous avons donc :

$$\frac{A}{A_0} = 1 - \frac{G_D \cdot D_{Ar} \cdot M_{Ar}}{C_m}$$

Or $\frac{A}{A_0} = 1 - V_{relative} \cdot D_{Ar}$ (1)

D'où

$$G_D = \frac{V_{relative} \cdot C_m}{M_{Ar}}$$

2) Cas du solide diphasé ; pas de transfert d'énergie

La quantité d'énergie E_c est maintenant :

$$E_c = D_c \cdot R \cdot m_{Ar}$$

avec R le rapport des masses de cyclohexane et d'argon $R = C_m \frac{M_c}{M_{Ar}}$, avec M_c la masse molaire du cyclohexane

$$\Delta n_c = G_D \cdot E_c$$

$$\Delta n_c = G_D \cdot D_c \cdot C_m \cdot \frac{M_c}{M_{Ar}} \cdot m_{Ar}$$

d'où

$$\Delta C = G_D \cdot D_c \cdot C_m \cdot \frac{M_c}{M_{Ar}}$$

et

$$\frac{A}{A_0} = 1 - G_D \cdot D_c \cdot M_c$$

D'après (1)

$$G_D = V_{relative} \cdot \frac{D_{Ar}}{D_c \cdot M_c}$$

ANNEXE 3

*Molécules stables, isolées dans
une matrice d'argon*

Dans cette annexe, nous avons reporté plusieurs molécules stables susceptibles d'être formées lors de l'irradiation du cyclohexane isolée dans une matrice d'argon. Nous avons tout d'abord considéré les molécules saturées (alcane) comportant un nombre de carbone inférieur à 6 puis toutes les molécules insaturées comportant un nombre de carbone inférieur à 7 et contenant un nombre de doubles ou de triples liaisons au maximum égal à 2.

Selon le groupement qui les compose, toutes les molécules ont été répertoriées dans l'une des catégories suivantes: les alcanes, les alcènes (les vinylènes, les vinyles ou autres), les diènes non conjugués, les diènes conjugués, les diènes cumulés (allènes), les alcynes monosubstitués, les alcynes disubstitués, les diynes monosubstitués et les diynes disubstitués. 44 molécules sont données dans le listing de la page suivante. La seule molécule cyclique insaturée à laquelle nous nous sommes intéressés est le cyclohexène, toutes les autres molécules sont linéaires. Nous n'avons pas reporté les molécules cycliques contenant deux ou trois doubles liaisons ni celles avec une, deux ou trois triples liaisons. Pour ce qui est des molécules linéaires nous n'avons pas listé les triènes et les triynes. Notons que les molécules très insaturées requièrent une modification très importante de la molécule de cyclohexane originelle.

Pour des raisons de temps, l'isolement de toutes les molécules dans une matrice d'argon n'a pu être effectué. Nous n'avons pas isolé d'alcynes disubstitués, de diynes monosubstitués et de diynes disubstitués, nous nous sommes cantonnés à isoler les quelques molécules dont la formation nous a parue la plus probable. Toutes les molécules que nous avons isolées en matrice sont soulignées, leur provenance et leur pureté ont également été reportées. Nous avons également isolé une molécule ne pouvant pas se former lors de l'irradiation du cyclohexane : la 5-trans-décène ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). Cette molécule, qui ne figure pas dans la liste, a été isolée dans le but d'obtenir la signature infrarouge d'une double liaison en conformation trans, contenue dans une « grande » chaîne. Au total, 20 molécules ont été isolées en matrice, leur spectre respectif est montré dans l'annexe 4.

<u>Alcanes</u>	Provenance	Pureté
<u>Méthane</u> (CH ₄)	Alphagaz	N35
<u>Ethane</u> (H ₃ C-CH ₃)	Alphagaz	N30
Propane (H ₃ C-CH ₂ -CH ₃)		
<u>Butane</u> (H ₃ C-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃)	Alphagaz	N25
Pentane (H ₃ C-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃)		
<u>Alcènes</u>		
<u>éthylène</u> (H ₂ C=CH ₂)	Alphagaz	N35
<u>Cyclohexène</u> (c-C ₆ H ₁₀)	Prolabo	99 %
<i>Vinylènes</i>		
3-hexène (H ₃ C-CH ₂ -CH=CH ₂ -CH ₂ -CH ₃)		
2-hexène (H ₃ C-CH=CH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃)		
2-pentène (H ₃ C-CH=CH ₂ -CH ₂ -CH ₃)		
<u>2-butène</u> (H ₃ C-CH=CH-CH ₃)	Alphagaz	cis N25 trans N35
<i>Vinyles</i>		
<u>1-hexène</u> (H ₂ C=CH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃)	Fluka	96 %
1-pentène (H ₂ C=CH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃)		
<u>1-butène</u> (H ₂ C=CH-CH ₂ -CH ₃)	Alphagaz	N20
<u>propylène</u> (H ₂ C=CH-CH ₃)	Alphagaz	N24
<u>Diènes non conjugués</u>		
<u>1,5-hexadiène</u> (H ₂ C=CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂)	Aldrich	97 %
1,4-hexadiène (H ₂ C=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃)		
<u>1,4-pentadiène</u> (H ₂ C=CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂)	Fluka	≥ 99 %
<u>Diènes conjugués</u>		
<u>1,3-hexadiène</u> (H ₂ C=CH-CH=CH-CH ₂ -CH ₃)	Aldrich	95 %
2,4-hexadiène (H ₃ C-CH=CH-CH=CH-CH ₃)		
1,3-pentadiène (H ₂ C=CH-CH=CH-CH ₃)		
1,3-butadiène (H ₂ C=CH ₂ -CH=CH ₂)		

Diènes cumulés ou allènes

1,2-hexadiène ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)		
2,3-hexadiène ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)		
1,2-pentadiène ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)		
2,3-pentadiène ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$)		
<u>1,2-butadiène</u> ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$)	Fluka	99 %
<u>propadiène</u> ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$)	Aldrich	97 %

Alcynes monosubstitués

1-hexyne ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)		
<u>1-pentyne</u> ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)	Aldrich	99 %
<u>1-butyne</u> ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)	Laboratoire de spectrochimie à Caen	
<u>propyne</u> ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$)	Aldrich	98 %
<u>acétylène</u> ($\text{HC}\equiv\text{CH}$)	Gaz technique	

Alcynes disubstitués

2-hexyne ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
3-hexyne ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
2-pentyne ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
2-butyne ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$)

Diyynes monosubstitués

1,6-hexadiyne ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$)
1,4-pentadiyne ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$)
1,3-butadiyne ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$)

Diyynes disubstitués

2,4-hexadiyne ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$)
1,4-hexadiyne ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$)
1,3-hexadiyne ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
1,3-pentadiyne ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$)

ANNEXE 4

*Attribution des bandes du
cyclohexane irradié dans une
matrice d'argon*

Introduction	241
A.1 Groupements stables	243
A.1.a Groupements saturés	243
A.1.b Groupements insaturés	246
<i>A.1.b.1 Avec une double liaison</i>	<i>246</i>
<i>A.1.b.2 Diènes</i>	<i>251</i>
<i>A.1.b.3 Avec une triple liaison</i>	<i>255</i>
A.1.c Comparaisons avec l'hexane irradié en matrice	258
A.2 Groupements instables	262
Bibliographie de l'annexe 4	277

Introduction

L'identification des bandes observées lors des irradiations du cyclohexane dans l'argon solide n'est pas chose aisée. Le problème se pose différemment pour les molécules stables et pour les molécules instables, ions et radicaux, susceptibles de se former sous irradiation.

Les travaux publiés sur les molécules en matrice ne donnent principalement accès qu'aux caractéristiques spectrales des molécules instables, radicaux et ions. Ces molécules sont souvent obtenues par décomposition de molécules stables ; mais les spectres en matrice des molécules précurseurs sont rarement donnés. De plus, la température de mesure affecte le spectre infrarouge. Donc, trouver dans la littérature des données spectrales sur des molécules stables correspondant à nos conditions précises de mesure est difficile. Pour nous aider à identifier les molécules stables, nous avons donc choisi d'élaborer notre propre banque de données. Nous avons isolé d'assez nombreuses molécules susceptibles d'être présentes dans nos matrices irradiées et enregistré les spectres correspondant à 8 K. La liste des 20 molécules que nous avons étudiées, ainsi que leur provenance et pureté sont données en annexe 3. Nous n'avons retenu qu'une molécule cyclique, le cyclohexène. Nous avons exclu toutes les molécules branchées. Nous nous sommes cantonnés à des molécules que l'on peut se procurer facilement. Se limiter aux molécules qu'il est facile de se procurer est bien compréhensible si l'on prend en compte les objectifs principaux de cette thèse et le temps imparti à ce travail. Cependant, c'est clairement un désavantage pour l'interprétation des spectres. En particulier, à fort $(dE/dx)_e$, on s'attend à former des molécules très insaturées et nous n'avons isolé ni des triènes, ni des diynes.

Pour l'identification des groupements instables, nous nous sommes principalement aidés des données bibliographiques en nous limitant, le plus souvent, aux matrices d'argon solide sans nous restreindre à une température de mesure précise. Nous avons envisagé d'irradier aux rayons X les molécules que nous avons isolées pour obtenir, dans nos conditions exactes de mesure, des informations complémentaires à celles de la littérature. Mais ce travail nous a paru trop conséquent pour être envisagé dans le cadre de cette thèse. Néanmoins, nous avons profité d'une irradiation au Ca pour irradier une matrice de

dihydrogène et confirmer les données de la littérature concernant l'absorption infrarouge de H^+ .

Compte-tenu du très grand nombre de bandes qui apparaissent sous irradiation, nous n'avons pas essayé d'exploiter toutes les régions spectrales. C'est le cas du massif qui apparaît entre 2830 et 2730 cm^{-1} , que l'on retrouve d'ailleurs dans le polyéthylène irradié à 8 K (cf. fig. IV.1.2). La figure 1 illustre ce massif dans le cas du cyclohexane irradié aux rayons X.

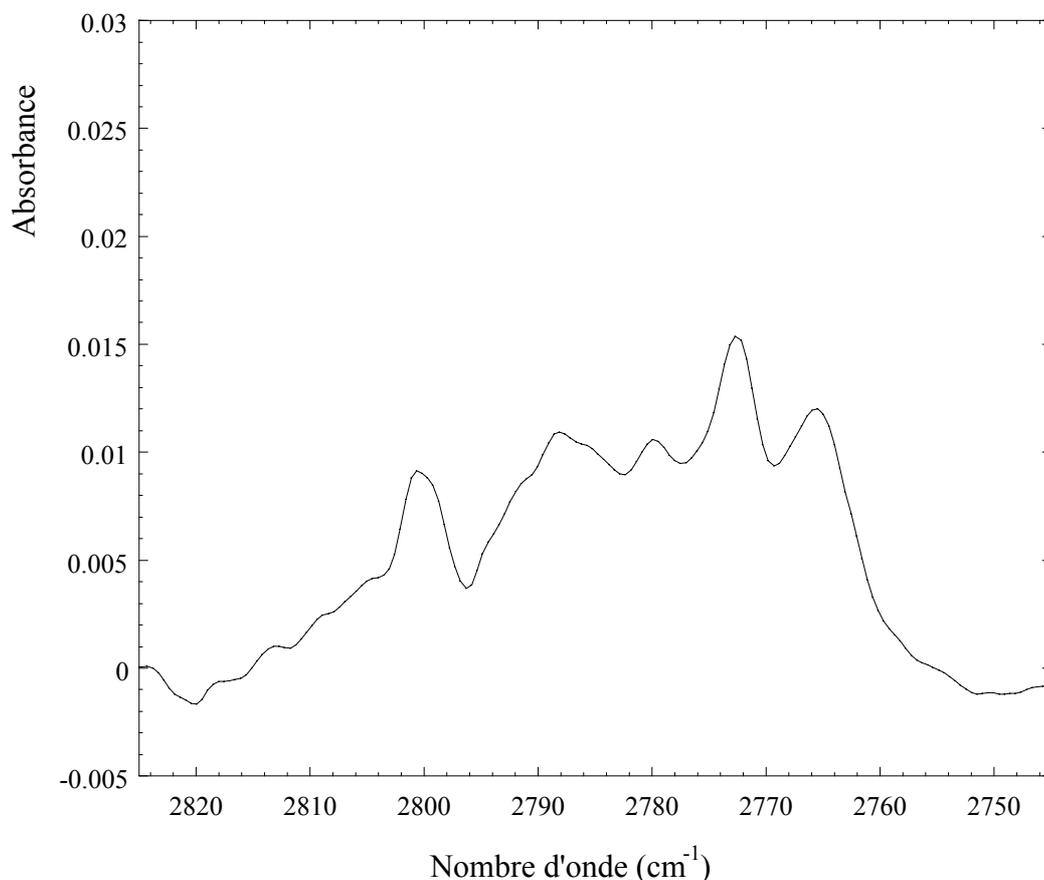


Figure 1 Massif qui apparaît lors de l'irradiation aux X du cyclohexane isolé en matrice. Ce massif est à relier avec celui trouvé dans le PE irradié à 8 K (fig. IV.1.2).

Il faut rappeler que pour analyser les modifications induites par irradiation, nous soustrayons au spectre obtenu après irradiation le spectre correspondant au cyclohexane non détruit. Cette soustraction n'est pas parfaite et les régions spectrales situées entre 2960-2830 cm^{-1} et 1465-1440 cm^{-1} , où les bandes du cyclohexane sont importantes, sont difficilement exploitables. Les bandes apparaissant dans ces régions après irradiation peuvent

difficilement être utilisées dans l'identification des molécules formées. Des distorsions plus ou moins importantes des spectres soustraits apparaissent là où les bandes du cyclohexane coexistent avec les bandes des produits créés sous irradiation. Sans empêcher l'identification des groupements à l'origine de ces bandes, la forme des bandes et des massifs peut être affectée par la soustraction. Citons sans être exhaustifs : a) la bande à 905 cm^{-1} du cyclohexane qui perturbe quelque peu la mesure de la bande à 903.8 cm^{-1} de H^+ . b) de nombreuses bandes apparaissent sous irradiation, à fort $(dE/dx)_e$ et dans les matrices diluées, dans le domaine $2200\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. Mais, dans ce domaine spectral, le spectre du cyclohexane révèle de très nombreuses bandes peu intenses. Les plus gênantes sont celles situées à 1841.0 et 1649.2 cm^{-1} ; d'autres bandes à 2141.3 , 2063.2 et 1875.0 cm^{-1} interfèrent dans une moindre mesure avec celles qui apparaissent sous irradiation. Certaines bandes qui apparaissent dans la région $1480 - 1420\text{ cm}^{-1}$, ne sont pas trop perturbées par la bande intense du cyclohexane qui culmine vers 1453 cm^{-1} . Malgré cela, nous ne les avons pas utilisées à des fins d'identification.

A.1 Groupements stables

Dans cette partie, nous comparerons les spectres des molécules stables avec celui du cyclohexane irradié. Dans la plupart des cas, nous avons choisi des irradiations aux rayons X. Ces dernières engendrent peu de modifications du cyclohexane et conduisent principalement à des composés stables. Nous avons séparé cette partie en deux sous parties distinctes. Nous dissocierons les composés saturés, des insaturés. Pour la comparaison, nous ne montrons que des parties spectrales choisies. Nous avons, en multipliant par un facteur approprié, adapté les échelles d'absorbance en essayant d'obtenir des figures les plus lisibles possible.

A.1.a Groupements saturés

Méthane

La figure A.1.a montre le spectre du cyclohexane irradié aux Ne, celui du n-hexane irradié aux C ainsi que celui de la molécule de méthane isolée en matrice. La présence de méthane dans la matrice irradiée est quasi certaine. Notons que des petites différences existent

dans la position et la forme des bandes. L'environnement du méthane semble être différent. Pour expliquer cela, on peut évoquer soit des interactions avec les autres fragments formées lors de la destruction de la molécule de cyclohexane soit une modification de la microstructure de l'argon suite à l'irradiation.

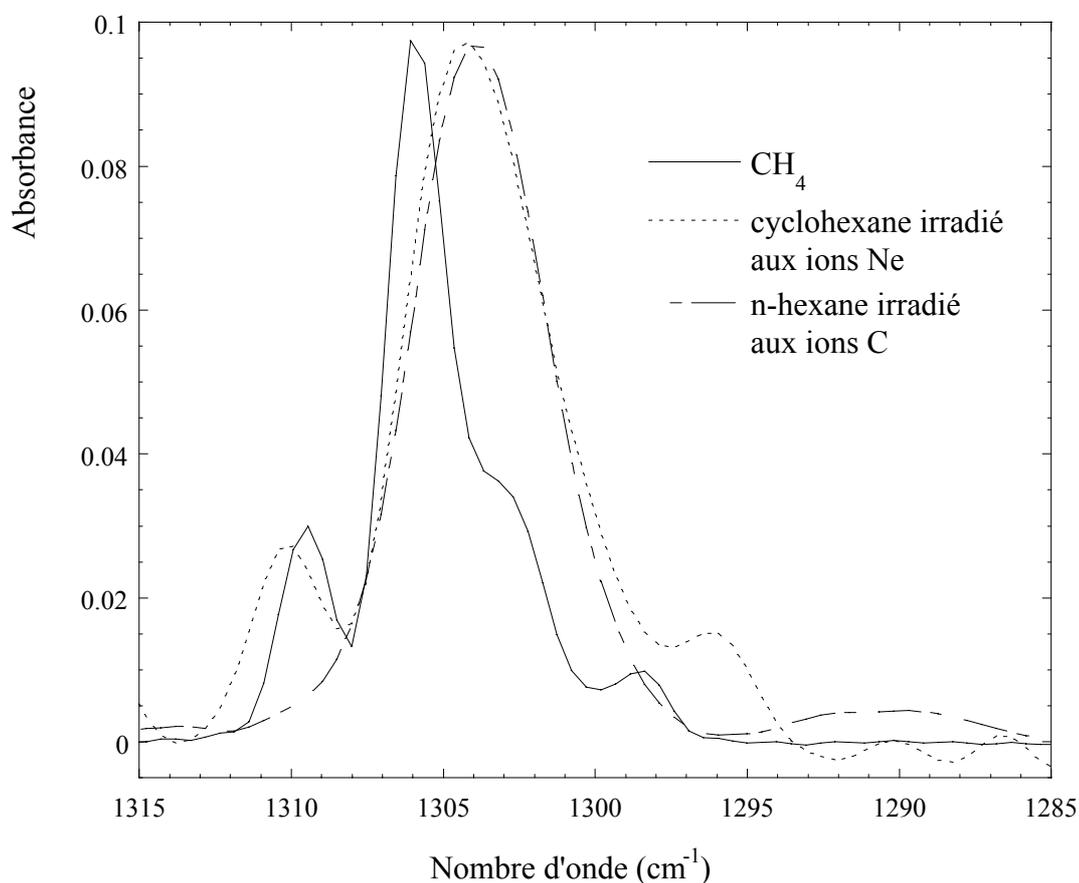


Figure A.1.a Comparaison des spectres du méthane, du cyclohexane irradié aux ions Ne et du n-hexane irradié aux ions C. Pour chaque spectre irradié, nous nous sommes placés à un taux de destruction équivalent (~20%). Pour des raisons de visualisation, les spectres ont été multipliés par un facteur.

Méthyle

Des groupements méthyles peuvent être portés par les molécules d'alcane, d'alcènes voire d'alcynes. La formation d'un groupement saturé impose la réaddition d'hydrogène. Il est donc important de s'assurer de la présence de groupements méthyle. La figure A.1.a' donne le spectre du cyclohexane irradié aux X dans la région spectrale caractéristique du groupement méthyle. Nous pouvons remarquer la présence d'un massif dont la bande la plus intense est située à ~1380 cm⁻¹.

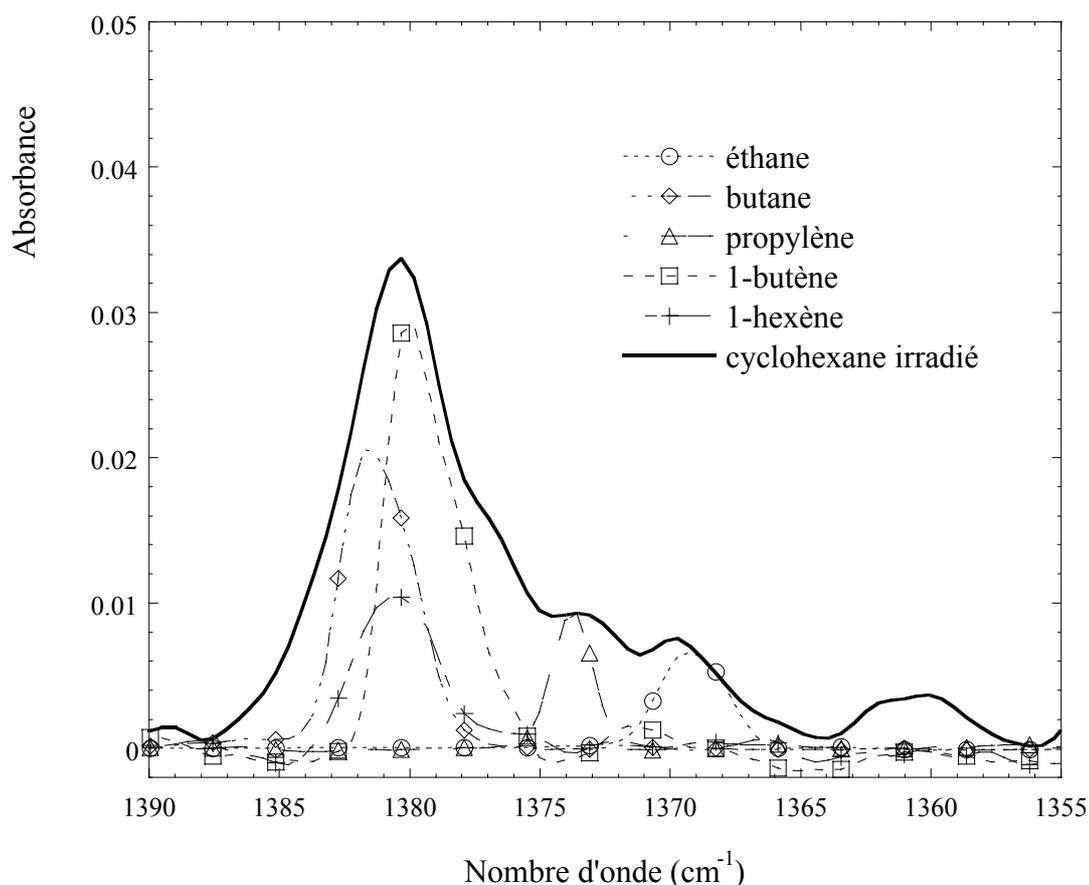


Figure A.1.a' Régions du spectre associées au groupement méthyle. Pour des raisons de visualisation, chaque spectre a été multiplié par un facteur. Le spectre du cyclohexane irradié a été obtenu à un taux de destruction égal à ~20%.

Cette figure apporte la preuve de la formation de groupements méthyle lors de l'irradiation du cyclohexane aux rayons X. Sur la figure A.1.a' le spectre du cyclohexane irradié aux rayons X est comparé à celui de quelques alcanes (butane, éthane) et alcènes (propylène, 1-hexène et 1-butène). Pour que la figure reste lisible, nous n'y avons pas inclus des alcynes. Le propyne et le 1-butyne isolés en matrice donnent des bandes à 1383.0 et 1380.5 cm^{-1} , respectivement. Ces bandes se situent bien dans le massif observé sous irradiation. Il est difficile de dissocier les contributions respectives des groupements méthyle portés par les différentes molécules considérées. En tout cas, nous ne pouvons en exclure aucune. En particulier il semble bien que l'éthane, donc une molécule complètement saturée, se forme sous irradiation.

A.1.b Groupements insaturés

A.1.b.1 Avec une double liaison.

Vinyle (=CH₂)

Le groupement vinyle est associé aux molécules qui ont une double liaison en fin de chaîne (=CH₂). Nous avons réalisé 4 matrices, d'une concentration de $1 \cdot 10^{-4}$, dans lesquelles nous avons isolé, successivement, 4 molécules possédant cette double liaison en fin de chaîne. Il s'agit des molécules de propylène (CH₃-CH=CH₂), de 1-butène (CH₃-CH-CH=CH₂) et de 1-hexène (CH₃-CH-CH-CH-CH=CH₂). Les spectres obtenus ont été comparés au spectre du cyclohexane irradié aux rayons X.

La figure A.1.b.1 donne les régions spectrales associées au groupement vinyle. Il s'agit des massifs centrés à $\sim 996 \text{ cm}^{-1}$ et 913 cm^{-1} , liés, respectivement, aux vibrations de « wagging » de la liaison C-H du groupement (-CH=CH₂) et aux vibrations de wagging du groupement (=CH₂).

Les bandes du 1-butène et du propylène sont relativement proches et localisées respectivement à ~ 999 et 998 cm^{-1} puis 910 et 909 cm^{-1} . Le spectre de la molécule de 1-hexène présente deux bandes dans chacun des deux massifs. Ces quatre bandes sont localisées à ~ 1000 , 994 , 910 et 909 cm^{-1} . Bien que ces molécules soient susceptibles d'être formées lors de l'irradiation du cyclohexane, il semblerait qu'elles ne soient pas les seules. En effet, les deux massifs étant relativement larges, on peut s'attendre à ce que d'autres molécules ayant des groupements vinyle soient présentes. Nous verrons, dans la partie V.3.2.b.2, que des molécules linéaires, ayant 2 groupements vinyle, complètent assez bien les parties non occupées par les molécules analysées ici.

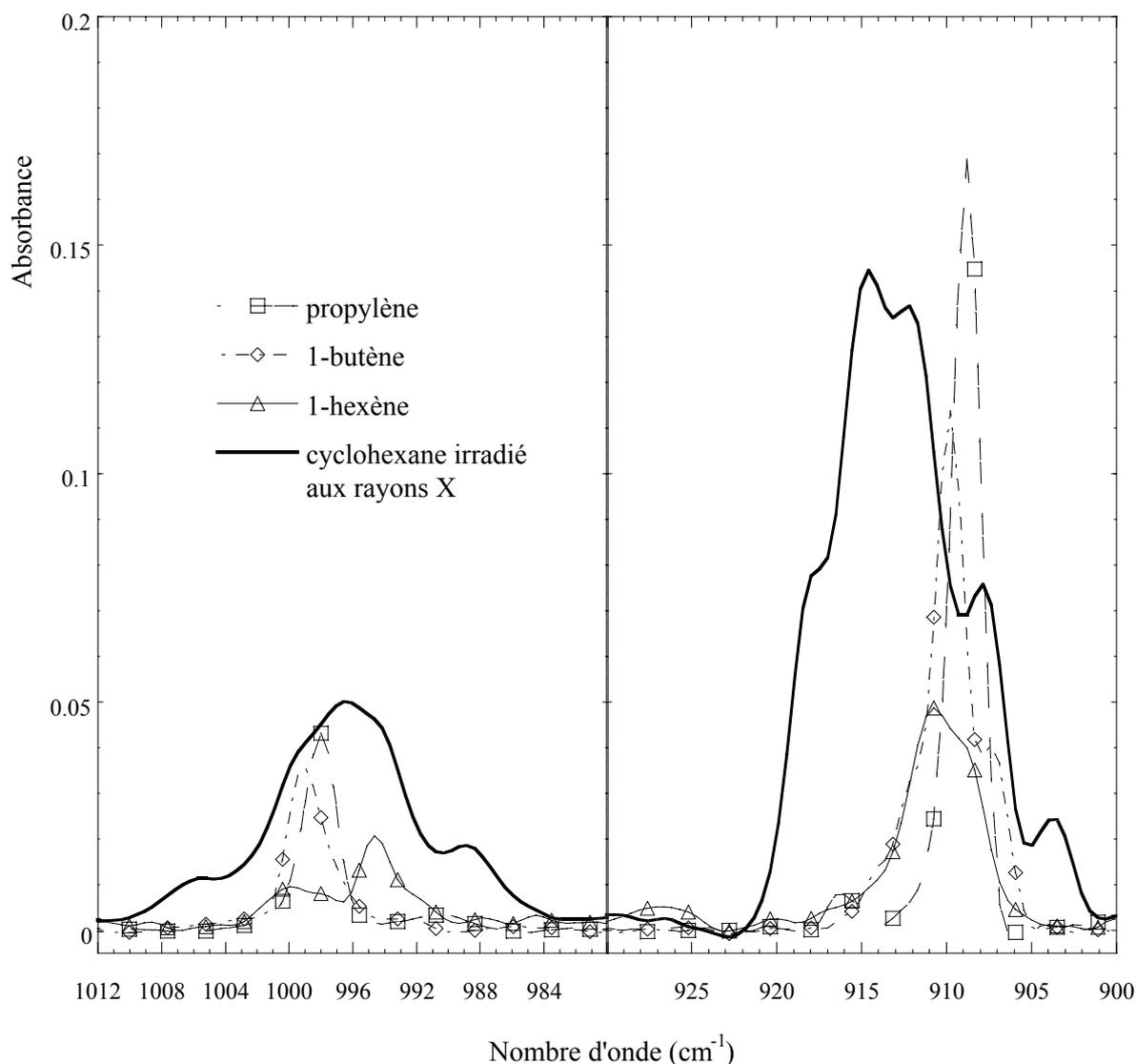


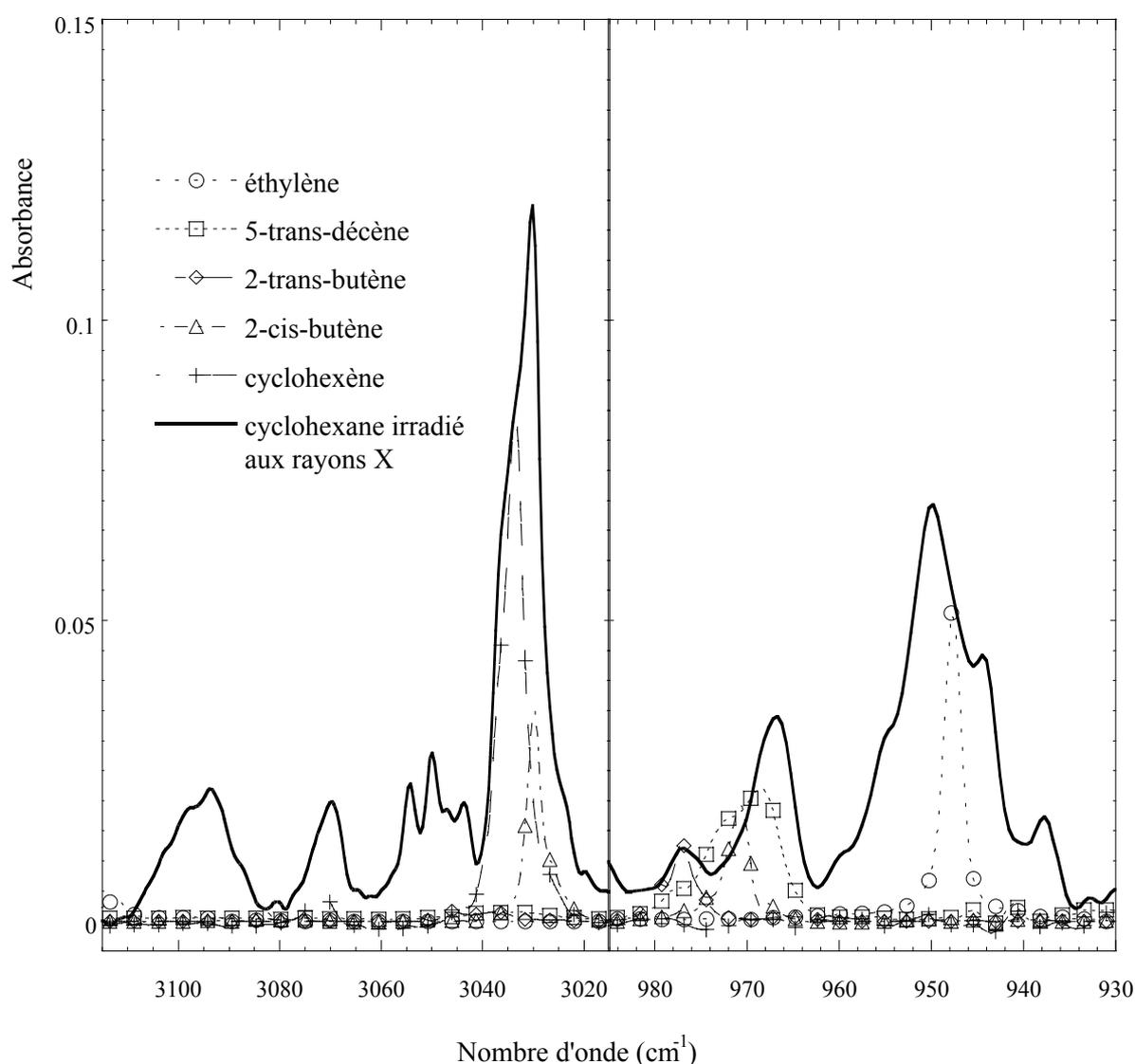
Figure A.1.b.1 Régions du spectre associées au groupement vinyle. Pour des raisons de visualisation, chaque spectre a été multiplié par un facteur. Les facteurs sont les mêmes pour les deux régions spectrales.

Vinylène (-HC=CH-) et éthylène

On entend par groupement vinylène les molécules possédant une double liaison dans la chaîne. Nous avons élaboré 5 matrices, d'une concentration de $1 \cdot 10^{-4}$, dans lesquelles nous avons isolé successivement des molécules d'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), quatre vinylènes, deux en conformation trans (5-trans-décène ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$) et 2-trans-butène ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), une en conformation cis (2-cis-butène ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$)) et du cyclohexène. Hormis le cyclohexène et l'éthylène, aucune des trois autres molécules ne

semble pouvoir se former facilement à partir du cyclohexane. La molécule de 5-trans-décène n'est évidemment pas formée lors de l'irradiation. Nous l'avons incluse pour faire apparaître l'influence de la longueur de chaîne sur les fréquences de vibration. Comme précédemment, les spectres obtenus ont été comparés au spectre du cyclohexane irradié aux rayons X.

La figure A.1.b.1' donne le spectre de chaque molécule dans deux domaines de nombres d'onde. La région comprise entre 3100 et 3000 cm^{-1} fait référence aux vibrations d'élongation de la liaison C-H du groupement =CH-. La région comprise entre 980 et 960 cm^{-1} , est liée aux vibrations de déformation angulaire des liaisons C-H dans le groupement -CH=CH-.



Les bandes IR observées pour la molécule d'éthylène sont uniquement caractéristiques des vibrations d'élongation ou de déformation des deux groupements méthylène (CH_2). Les bandes caractéristiques de la vibration de stretching des liaisons C-H, du groupement $=\text{CH}_2$, sont situées à ~ 3123 , 3112 et 3083 cm^{-1} . La bande située à $\sim 948 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration de wagging des liaisons C-H. La figure A.1.b.1' montre que la présence d'éthylène peut contribuer partiellement au massif observé entre 960 et 935 cm^{-1} , dans le spectre du cyclohexane irradié. La présence d'éthylène dans les échantillons irradiés ne peut être exclue.

Le doublet observé sous irradiation entre 980 et 960 cm^{-1} peut partiellement provenir des vibrations de déformation angulaire des liaisons C-H dans le groupement $-\text{CH}=\text{CH}-$. Le 5-trans décène, le 2-trans-butène et le 2-cis-butène ont des bandes qui concordent assez moyennement avec le doublet du spectre de l'échantillon irradié. A la lecture de la figure A.1.b.1', nous ne pouvons pas exclure la formation de groupements vinyliques en cis ou en trans, sans toutefois être plus affirmatifs. La conformation du cyclohexane laisse présager une formation de conformères cis. Les spectres du n-hexane irradié, présentés au § A.1.c, montrent une bande intense à 972.1 cm^{-1} . Cette fois, a priori, c'est la conformation trans qui est la plus probable. De plus, la formation de molécules ayant un groupement vinylique est évidemment bien plus plausible à partir du n-hexane.

Le cyclohexène ne présente pas de bandes de vibrations IR dans la région comprise entre 980 et 960 cm^{-1} . La figure A.1.b.1'' donne les régions spectrales dans lesquelles les principales bandes du cyclohexène sont observées. Nous pouvons constater que toutes les bandes du cyclohexène correspondent à des bandes présentes dans le spectre du cyclohexane irradié. Tout porte à croire que cette molécule est formée lors de l'irradiation du cyclohexane. Dans la mesure où la formation du cyclohexène ne requiert que la rupture d'une liaison C-H, on peut effectivement s'attendre à ce que cette molécule soit présente dans les matrices irradiées. Nous n'avons trouvé aucune autre molécule stable ou instable qui peut expliquer la bande à 720 cm^{-1} . Si l'on normalise le spectre sur la bande située à 720 cm^{-1} , on constate que le cyclohexène n'est pas la seule molécule responsable de la bande située à $\sim 1140 \text{ cm}^{-1}$. Le fait qu'une bande à 1139.9 cm^{-1} apparaisse dans le spectre du n-hexane irradié milite aussi pour la contribution d'une molécule, autre que le cyclohexène. En effet, la formation de cyclohexène à partir du n-hexane est peu probable. Aucune autre molécule stable susceptible de se former ne semble pouvoir donner une bande vers 1140 cm^{-1} . Un radical ou un ion moléculaire devrait donc vibrer à cette fréquence.

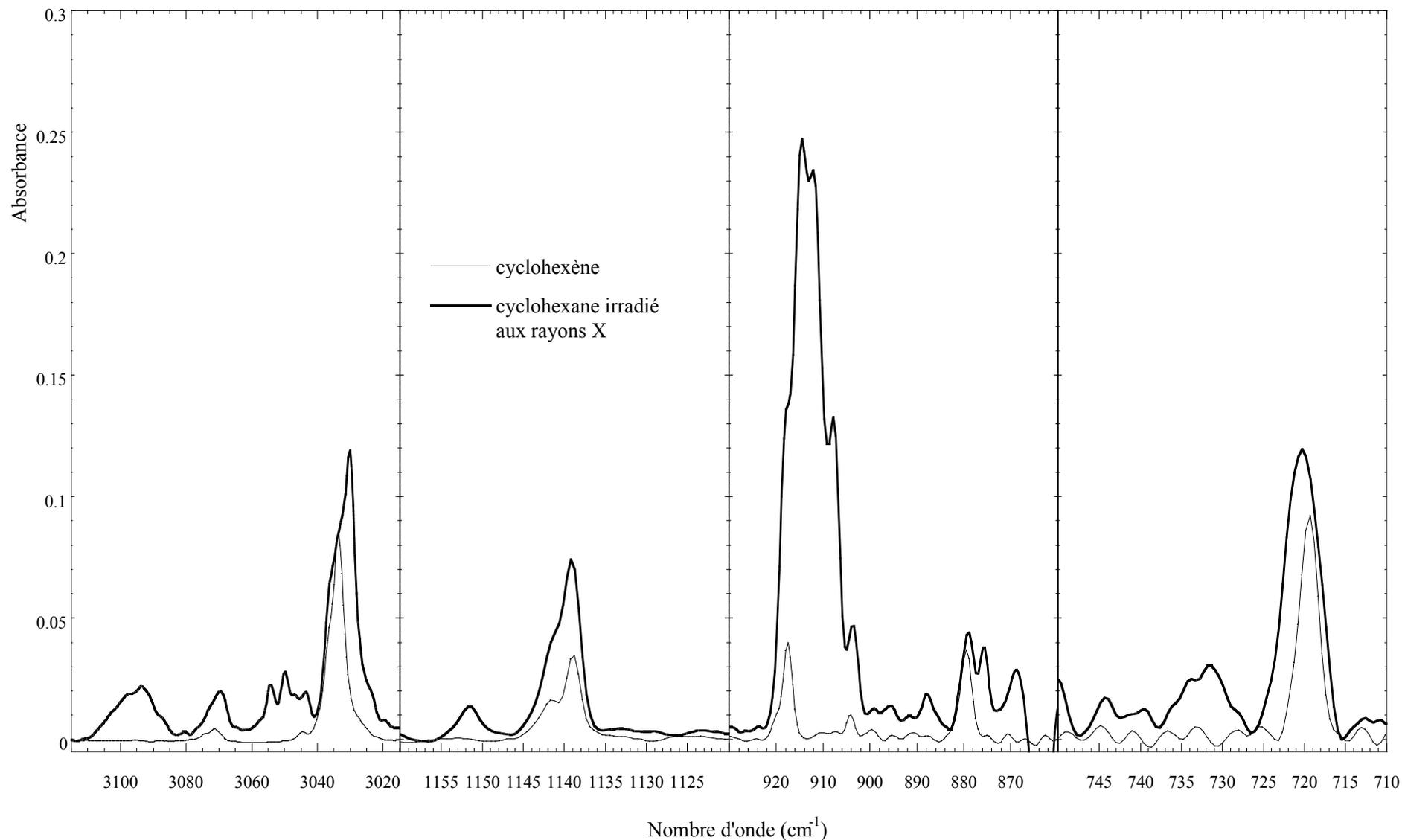


Figure A.1.b.1'' Spectre du cyclohexène comparé au spectre du cyclohexane irradié aux rayons X. Pour des raisons de visualisation, chaque spectre a été multiplié par un facteur. Les facteurs sont les mêmes pour toutes les régions spectrales.

A.1.b.2 Diènes

Dans ce paragraphe nous regroupons des molécules ayant deux groupements vinyle 1,4 pentadiène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) et 1,5 hexadiène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) une diène conjuguée 1,3 hexadiène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) et deux molécules ayant des diènes cumulées ou allènes 1,2 butadiène ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$) et propadiène ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$). Ce sont toutes des molécules susceptibles d'être formées sous irradiation.

Etant donnée la position des deux doubles liaisons dans chacune des molécules, nous avons traité séparément les molécules de 1,4 pentadiène, 1,5 hexadiène et 1,3 hexadiène puis celles de 1,2 butadiène et propadiène. Pour les trois premières molécules, nous reprendrons les régions spectrales explorées dans le cas des groupements vinyles et vinylènes. Pour les deux dernières, nous tenterons de déterminer si l'on forme ou non ce type de molécule lorsque le cyclohexane en matrice est irradié.

Diènes non cumulés

Compte tenu des similitudes dans les modes et fréquences de vibration entre les alcènes ayant un groupement vinyle et les diènes présentés ici, la figure A.1.b.2 reprend certains spectres (en ligne continue) présentés sur la figure A.1.b.1. Les courbes discontinues font référence aux diènes.

Les diènes non-conjugués (1,4 pentadiène et de 1,5 hexadiène) ont sensiblement les mêmes caractéristiques vibrationnelles que les alcènes avec un groupement vinyle. Les groupements vinyle de la molécule de 1,4 pentadiène ont des bandes localisées à ~ 1003 , 995 cm^{-1} , puis à 920 , 917 et 905 cm^{-1} . Le spectre du 1,5 hexadiène présente des bandes d'absorption à ~ 1000 , 997 , 993 cm^{-1} puis à 915 , 912 et 908 cm^{-1} . Nous pouvons constater que les bandes principales de la molécule de 1,4 pentadiène sont localisées à des nombres d'onde plus faibles que celles du 1,5 hexadiène. La présence des deux groupements vinyle à chaque extrémité de la molécule influe relativement peu sur la vibration de déformation des liaisons C-H. Par contre, la vibration de déformation du groupement $=\text{CH}_2$ est sensiblement décalée vers les grands nombres d'onde.

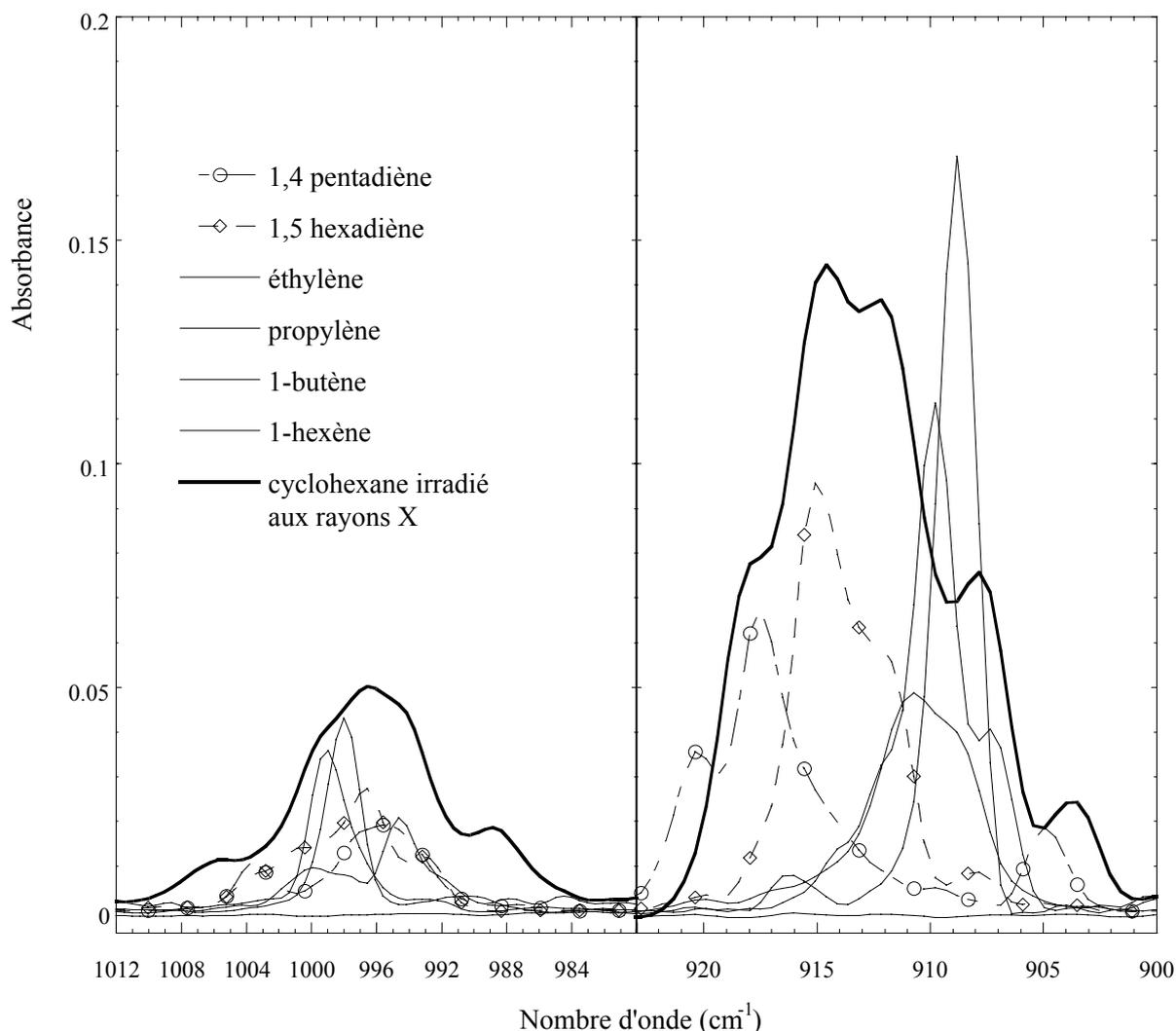


Figure A.1.b.2 Régions du spectre associées au groupement vinyle. Pour des raisons de visualisation, chaque spectre a été multiplié par un facteur. Les facteurs sont les mêmes pour les deux régions spectrales.

Le 1,3 hexadiène (mélange cis et trans) est la seule diène conjuguée que nous avons isolée en matrice. La figure A.1.b.2' reprend les régions spectrales caractéristiques pour cette molécule. Le spectre montre des bandes intenses à ~ 1005.0 , 903.4 et 896.2 cm^{-1} et d'autres moins intenses à 997.0 et 950.7 cm^{-1} . La partie haut nombre d'onde de la figure montre un doublet à 3105.2 et 3102.3 cm^{-1} avec une bande structurée à 3017.8 cm^{-1} . Certaines bandes du 1,3 hexadiène se retrouvent dans le spectre des matrices irradiées, mais pas toutes. C'est le cas des bandes de vibrations à 1005.0 , 896.2 et 3017.8 cm^{-1} . Cette molécule ne semble pas, ou très peu, être produite par irradiation. Ceci est important car, dans le cas contraire, la bande à 903.4 cm^{-1} recouvrerait alors la bande à la même fréquence de H^+ .

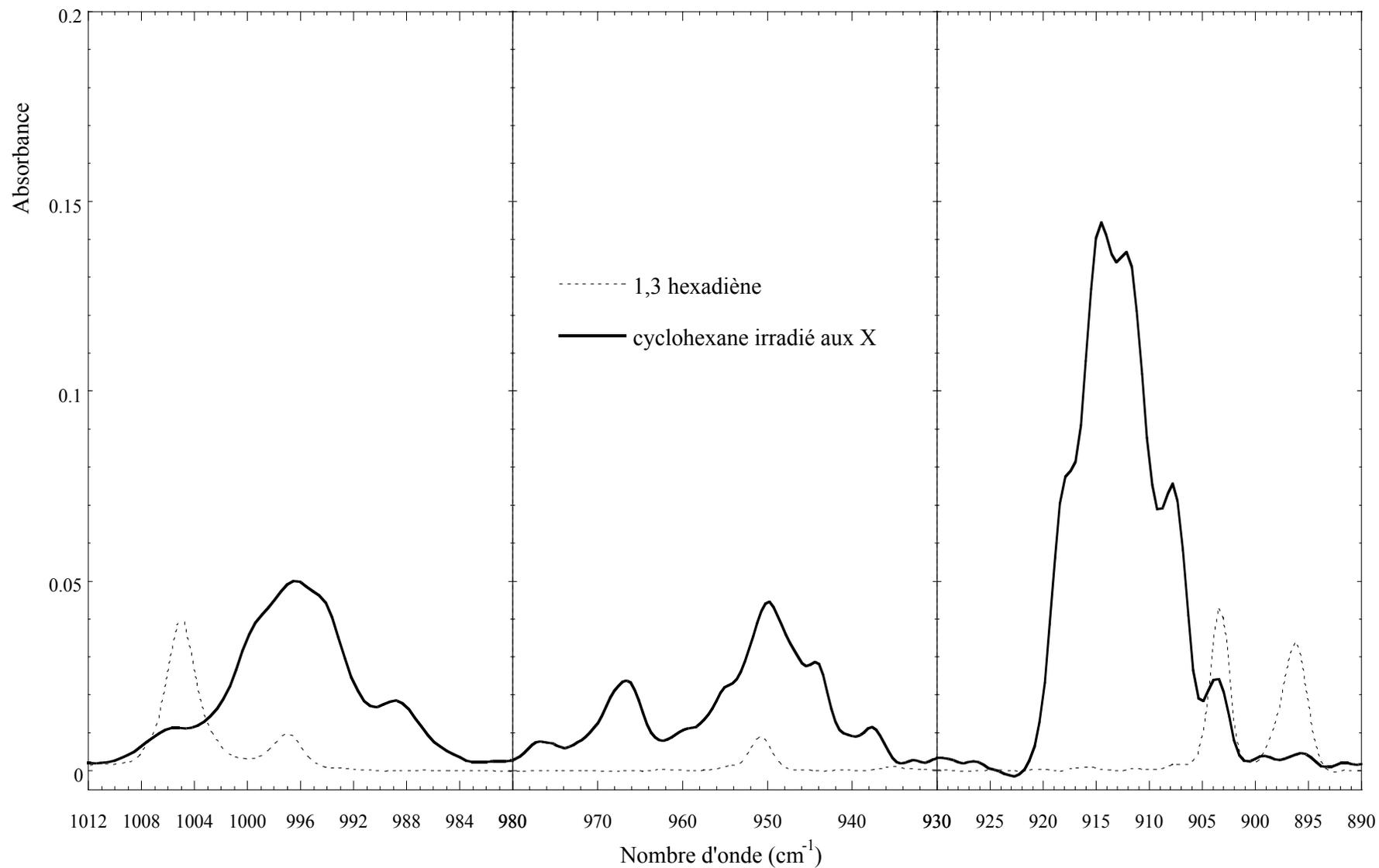


Figure A.1.b.2' Spectre du 1,3 hexadiène comparé au spectre du cyclohexane irradié aux rayons X. Pour des raisons de visualisation, chaque spectre a été multiplié par un facteur. Les facteurs sont les mêmes pour les trois régions spectrales.

Allènes (-C=C=C-)

Si l'on se base sur les résultats d'irradiation des polymères hydrocarbonés aliphatiques, les allènes ne sont formés qu'à fort $(dE/dx)_e$. La présence de ces groupements en matrice est attendue lors des irradiations aux ions. Dans le PE, les fréquences caractéristiques de ce type d'insaturation se situent généralement entre $2000-1900\text{ cm}^{-1}$. Cette première région correspond à la vibration d'élongation (stretching) antisymétrique du motif $C=C=C$. Notons que pour les allènes terminaux, il existe également une autre bande située vers 850 cm^{-1} , correspondant à la vibration de déformation des liaisons C-H du groupement $=CH_2$. Etant donné que la formation des allènes nécessite un pouvoir d'arrêt important, nous comparerons leur spectre à celui d'une matrice de cyclohexane de concentration $1\ 10^{-3}$, irradiée aux ions Ne. La figure A.1.b.2'' montre le spectre du 1,2 butadiène, du propadiène et du cyclohexane irradié.

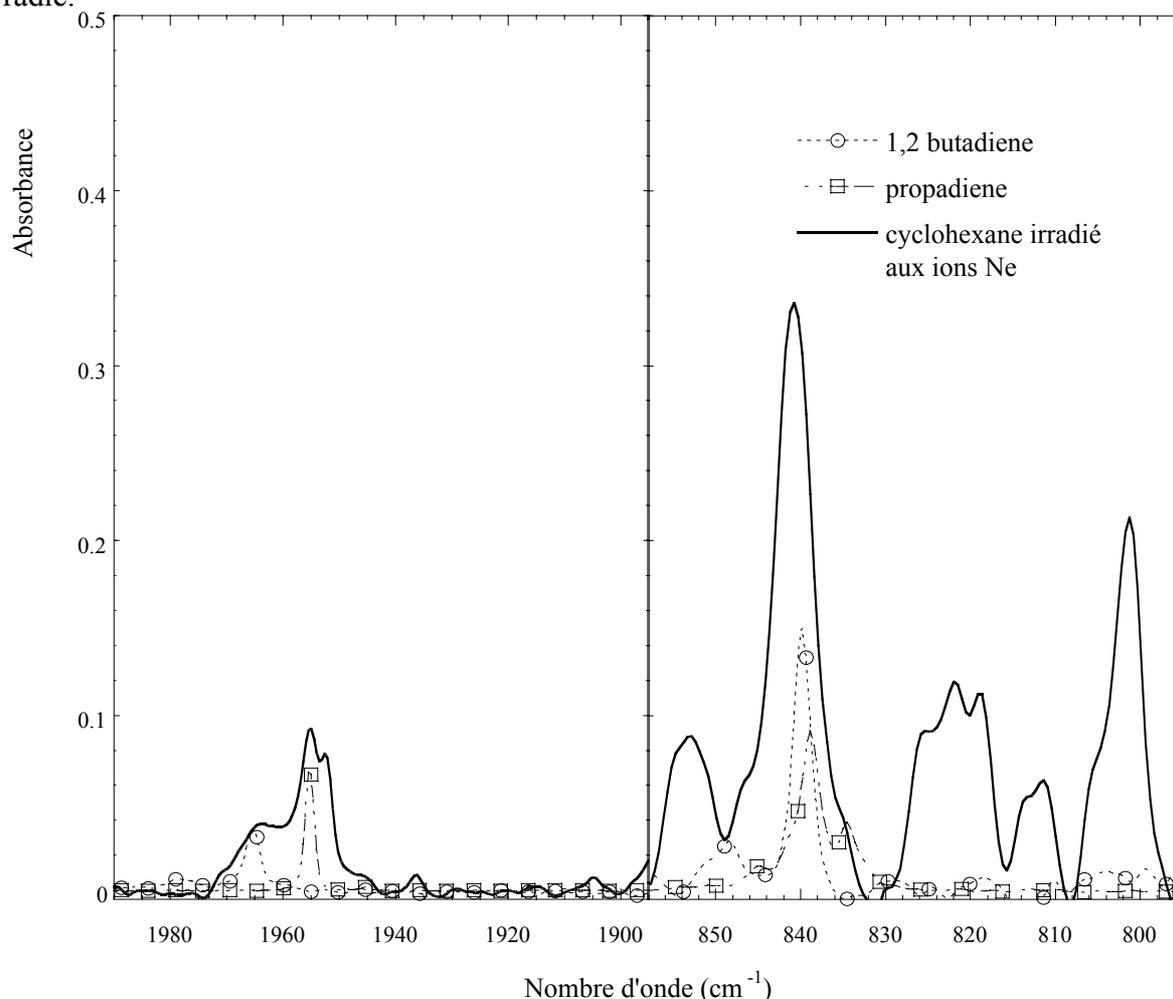


Figure A.1.b.2'' Régions du spectre associées aux allènes. Pour des raisons de visualisation, chaque spectre a été multiplié par un facteur. Les facteurs sont les mêmes pour les deux régions spectrales.

Dans la région spectrale comprise entre 1990 et 1900 cm^{-1} , le spectre révèle, pour chacune des molécules, une bande de vibration d'élongation antisymétrique du motif $\text{C}=\text{C}=\text{C}$. Cette bande est située à $\sim 1955 \text{ cm}^{-1}$ pour la molécule de propadiène ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$) et à $\sim 1966 \text{ cm}^{-1}$ pour le 1,2 butadiène ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$). Nous observons également une bande de vibration des C-H du motif $=\text{CH}_2$. Pour la molécule de propadiène, on constate la présence de trois bandes de déformation situées à $\sim 845, 839$ et 834 cm^{-1} . Dans le cas de la molécule de 1,2 butadiène, deux bandes de déformation apparaissent à ~ 839 et 934 cm^{-1} . La figure A.1.b.2'' montre que des groupements allène sont très vraisemblablement formés sous irradiation.

A.1.b.3 Avec une triple liaison

Alcynes ($-\text{C}\equiv\text{C}-$)

Comme pour les groupements allène, on ne s'attend à trouver des alcynes que pour des irradiations à fort $(dE/dx)_e$. Les spectres de ces molécules seront donc comparés au spectre du cyclohexane irradié avec des ions Ne.

D'une façon générale, les bandes d'absorption IR du groupement alcyne dépendent de la position de la triple liaison dans la molécule. Par exemple, lorsque les alcynes sont situés en fin de chaîne, le spectre révèle la présence d'une bande correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C-H du groupement $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. Dans le PE, cette bande est située à 3312 cm^{-1} . Pour les alcynes terminaux, il existe un autre type de vibration. Il s'agit de la vibration de déformation de la liaison C-H du groupement $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. La bande caractéristique de cette vibration est localisée entre 700 cm^{-1} et 610 cm^{-1} et présente une harmonique plus faible entre 1375 et 1225 cm^{-1} . Rappelons que le détecteur utilisé dans notre spectromètre ne permet pas des mesures en dessous de $\approx 650 \text{ cm}^{-1}$.

Les vibrations d'élongation de la liaison $-\text{C}\equiv\text{C}-$ sont présentes pour les alcynes mono et disubstitués. Mais leur faible intensité rend souvent la détection de ces bandes infrarouges difficile. Pour les alcynes terminaux, la fréquence de cette vibration se situe entre 2140 et 2100 cm^{-1} et cela, quel que soit le nombre de carbones dans la chaîne. Pour les alcynes disubstitués, les bandes se situent entre 2260 et 2190 cm^{-1} . Bien entendu, lorsque l'alcyne est

symétrique, cette vibration n'est pas active en spectroscopie IR. Pour ces alcynes disubstitués, il existe une bande de déformation entre 1336 et 1325 cm^{-1} qui correspond aux groupements CH_2 , situés près de la triple liaison. Ceci dit, dans cette gamme, le spectre du cyclohexane irradié est assez complexe et, de plus, gêné par la présence d'au moins six bandes de faible intensité du cyclohexane.

Nous avons reporté, sur la figure A.1.b.3, les spectres de cinq alcynes en matrice ainsi que le spectre du cyclohexane en matrice, irradié aux ions Ne. Les cinq alcynes étudiés sont les suivants : l'acétylène ($\text{HC}\equiv\text{CH}$), le propyne ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$), le 1-butyne ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), le 1-pentyne ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

L'acétylène présente des bandes d'absorption dans les gammes spectrales comprises entre 3350 et 3230 cm^{-1} , 1365 et 1260 cm^{-1} et 770 et 710 cm^{-1} . Etant donné la symétrie de la molécule acétylène, la vibration d'élongation de la liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ est invisible : aucune bande n'est présente dans la gamme comprise entre 2140 et 2100 cm^{-1} . Les vibrations d'élongation CH sont situées à ~ 3303 , 3289, 3285, 3270 et 3265 cm^{-1} . Les vibrations de déformation des liaisons $\text{C}-\text{H}$ donnent des bandes situées à ~ 1335 , 745, 737 et 731 cm^{-1} .

Le propyne ne donne naissance qu'à trois bandes principales. La bande intense située à ~ 3323 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison $\text{C}-\text{H}$. La bande, de faible intensité, située à ~ 2137 cm^{-1} est due à la vibration d'élongation de la liaison $\text{C}\equiv\text{C}$. Enfin, la bande placée à ~ 1247 cm^{-1} correspond à l'harmonique de la vibration de déformation de la liaison $\text{C}-\text{H}$.

Pour le 1-butyne, la vibration d'élongation de la liaison $\text{C}-\text{H}$ donne une bande située à ~ 3330 cm^{-1} ; celle de la triple liaison est associée à une bande relativement faible située à ~ 2130 cm^{-1} ; enfin l'harmonique de la vibration de déformation de la liaison $\text{C}-\text{H}$ est située à ~ 1246 cm^{-1} .

Le 1-pentyne possède des bandes dans les mêmes régions que le propyne et le 1-butyne. Toutefois, le spectre est structuré (bandes à 3336, 3331, 3325 et 3321 cm^{-1} avec un épaulement à 3319 cm^{-1}) dans la gamme des vibrations d'élongation de la liaison $\text{C}-\text{H}$ ce qui n'est pas le cas pour la propyne et le 1-butyne. Dans la gamme des vibrations d'élongation de la liaison $\text{C}\equiv\text{C}$, le 1-pentyne présente une bande située à ~ 2129 cm^{-1} et un épaulement à ~ 2125 cm^{-1} . Enfin, la vibration de déformation de la liaison $\text{C}-\text{H}$ est révélée par la bande harmonique située à ~ 1244 cm^{-1} et un épaulement à ~ 1240 cm^{-1} .

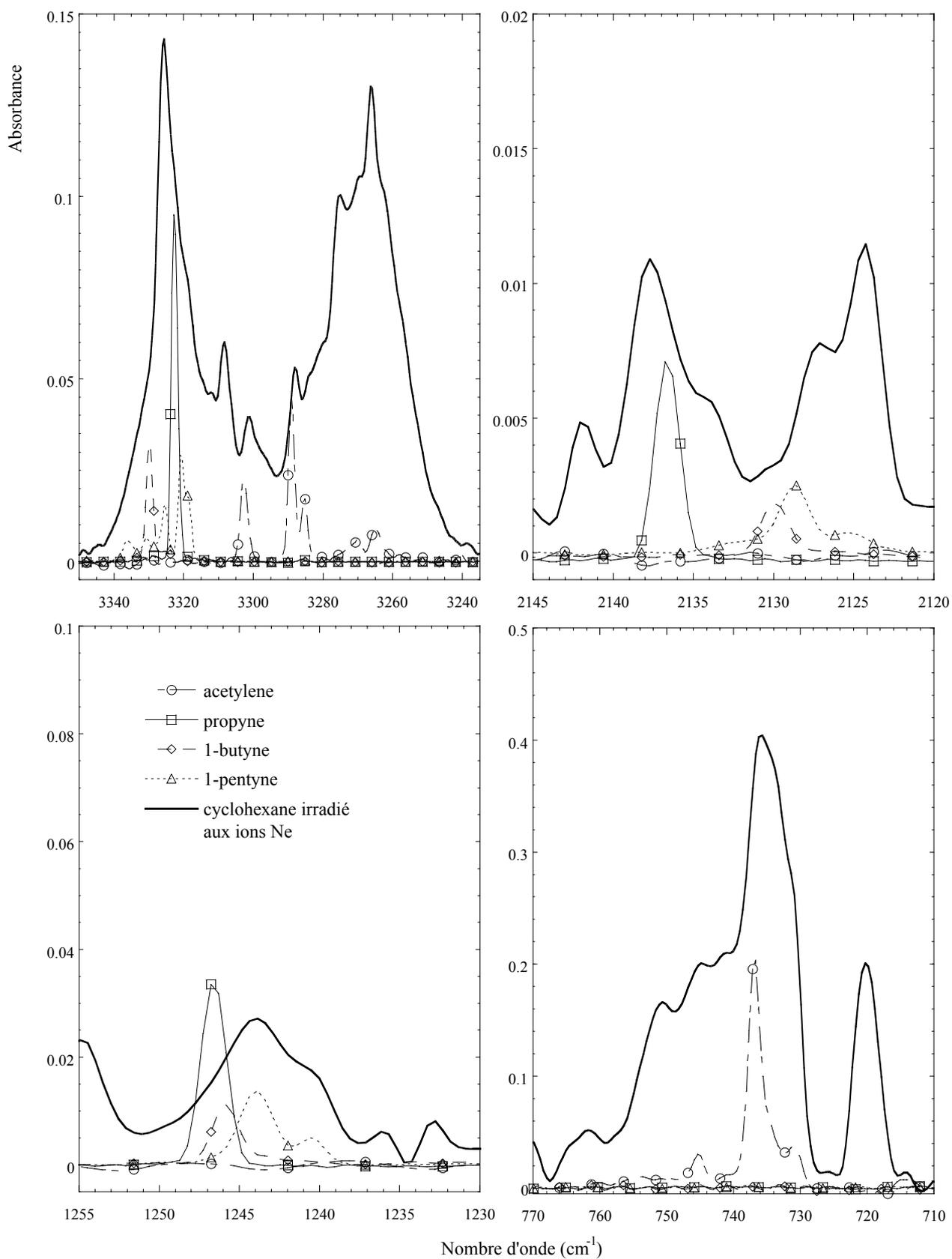


Figure A.1.b.3 Régions du spectre associées aux alcynes. Pour des raisons de visualisation, chaque spectre a été multiplié par un facteur. Les facteurs sont les mêmes pour toutes les régions spectrales.

La figure A.1.b.3 montre qu'il existe des bandes dans le spectre du cyclohexane irradié correspondant aux bandes de l'acétylène, du propyne, du 1-butyne et 1-pentyne. On ne peut exclure la formation de ces composés. Elle est même extrêmement probable. La figure A.1.b.3 montre que les bandes de l'ensemble de molécules que nous avons analysées n'occupent que très partiellement les massifs observés après irradiation. D'autres vibrateurs contribuent certainement aux bandes observées. Il peut s'agir de radicaux mais aussi des molécules stables dont nous n'avons pas les spectres en matrice, en particulier, des diynes.

A.1.c Comparaisons avec l'hexane irradié en matrice

Dans cette partie, nous présentons les résultats de l'irradiation de molécules de n-hexane ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), dans une matrice d'Ar dont la concentration est environ égale à $1.05 \cdot 10^{-3}$. Le but de cette expérience annexe était plus de nous aider à identifier les composés formés lors de l'irradiation du cyclohexane que d'entreprendre une vraie étude de l'influence de la structure moléculaire (cyclique ou linéaire) sur les effets d'irradiation.

Les figures A.1.c.1 et 1' montrent les spectres des molécules d'hexane et de cyclohexane irradiées respectivement aux ions C et Ne. Nous nous sommes placés à taux de destruction équivalent ($\sim 20\%$ des molécules initiales sont détruites lors de l'irradiation) puis nous avons normé les spectres sur la bande caractéristique de l'acétylène. Pour chaque spectre, nous avons soustrait la quantité de cyclohexane ou de n-hexane qui subsiste après irradiation. Le pouvoir d'arrêt des ions C et Ne étant différent (~ 1.2 et $\sim 3.7 \text{ MeV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ respectivement), toutes les différences ne doivent pas être immédiatement attribuées à la nature différente de la molécule irradiée. En particulier, on s'attend à une fragmentation plus importante de la molécule de cyclohexane dans la mesure où elle est irradiée à un pouvoir d'arrêt plus fort. Il est important de se référer à la figure V.2.1 pour estimer le rôle du pouvoir d'arrêt. L'analyse de la figure A.1.c.1' nous a permis d'obtenir quelques confirmations sur les attributions ou analyses que nous avons faites pour le cyclohexane.

La bande très intense à 1305 cm^{-1} observée dans le n-hexane irradié est caractéristique du méthane. Visiblement, lors des irradiations du n-hexane, la formation de cette molécule est favorisée. Ceci est tout à fait logique compte tenu de la présence et l'absence de groupements méthyle dans le n-hexane et le cyclohexane vierges, respectivement.

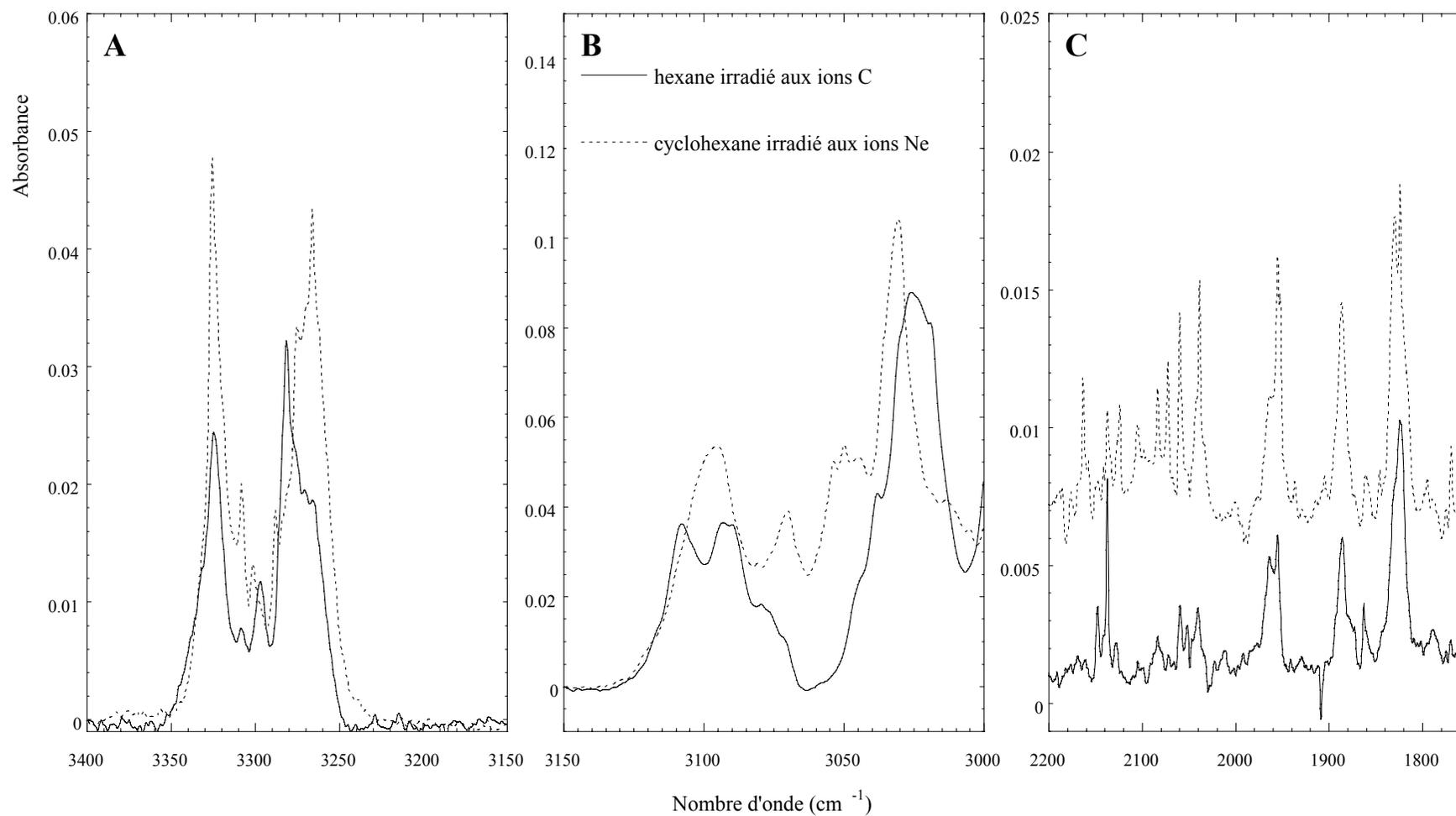


Figure A.1.c.1 Comparaison des spectres du n-hexane et du cyclohexane dans la gamme des alcynes, des stretching de C-H dans =CH₂, =CH, -°CH₂ et -°CH et des petits fragments. Nous avons soustrait la partie vierge restante de chaque spectre (~ 80 %). Nous nous sommes également placés à taux de destruction équivalent (~20 % des molécules a été détruit). Chaque spectre a été normalisé sur la bande située à ~ 736 cm⁻¹.

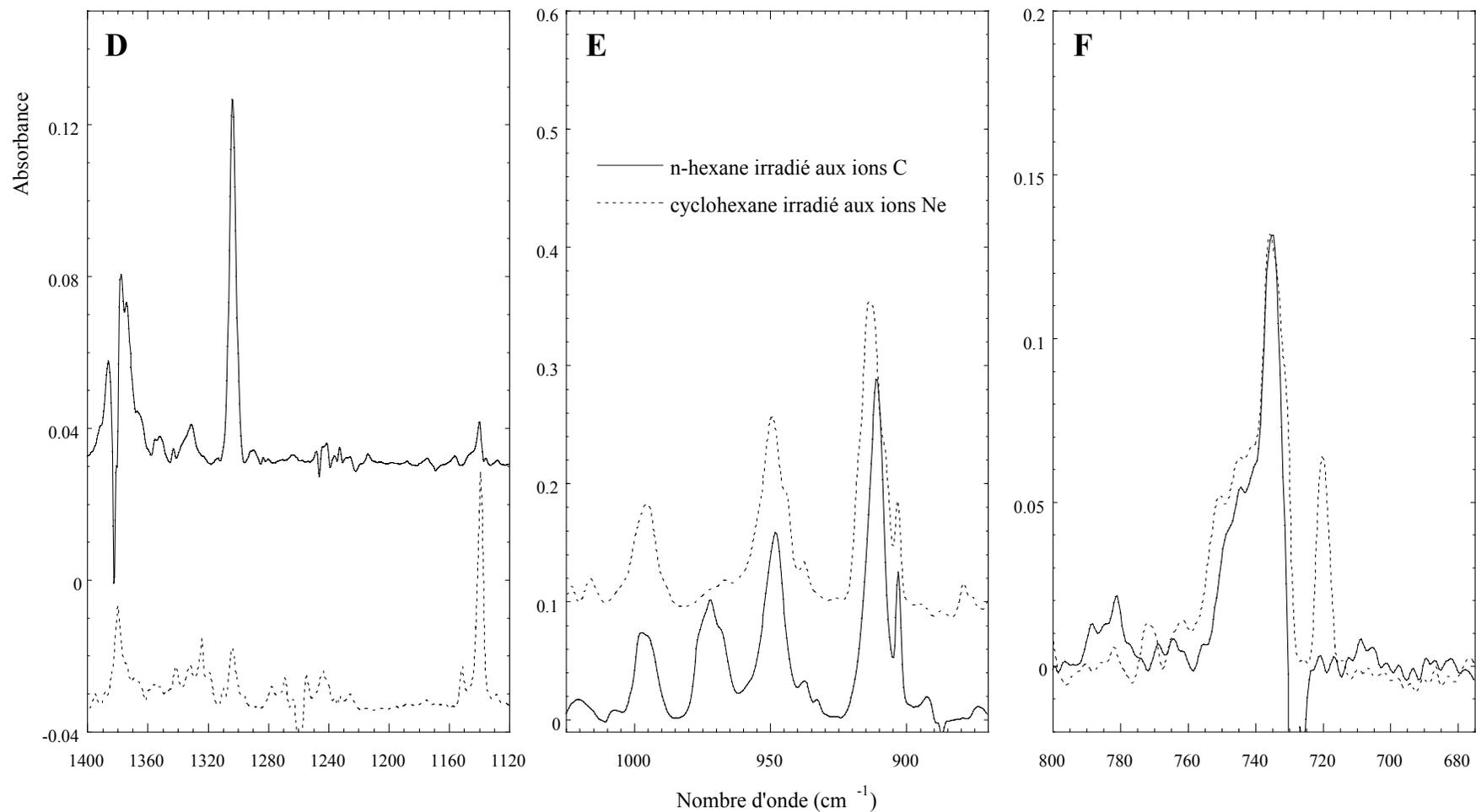


Figure A.1.c.1' Comparaison des spectres du n-hexane et du cyclohexane dans la gamme des méthyles et méthanes, des vinyles et vinylènes puis des acétylènes. Nous avons soustrait la partie vierge restante de chaque spectre. Nous nous sommes également placés à taux de destruction équivalent (~20 % des molécules a été détruit). Chaque spectre a été normalisé sur la bande située à $\sim 736 \text{ cm}^{-1}$.

La région E montre quelques similitudes et différences intéressantes. Nous avons attribué la bande à 972 cm^{-1} à des groupements trans-vinylène. Ceci est cohérent avec les résultats du n-hexane : cette bande est maintenant bien plus intense. Ceci est naturel pour une molécule linéaire. Rappelons que les insaturations formées dans le polyéthylène correspondent essentiellement à des groupements trans-vinylène. Une analyse détaillée de la bande large vers 911 cm^{-1} révèle des différences entre le spectre de la molécule cyclique et celui de la molécule linéaire (figure A.1.c.1’’).

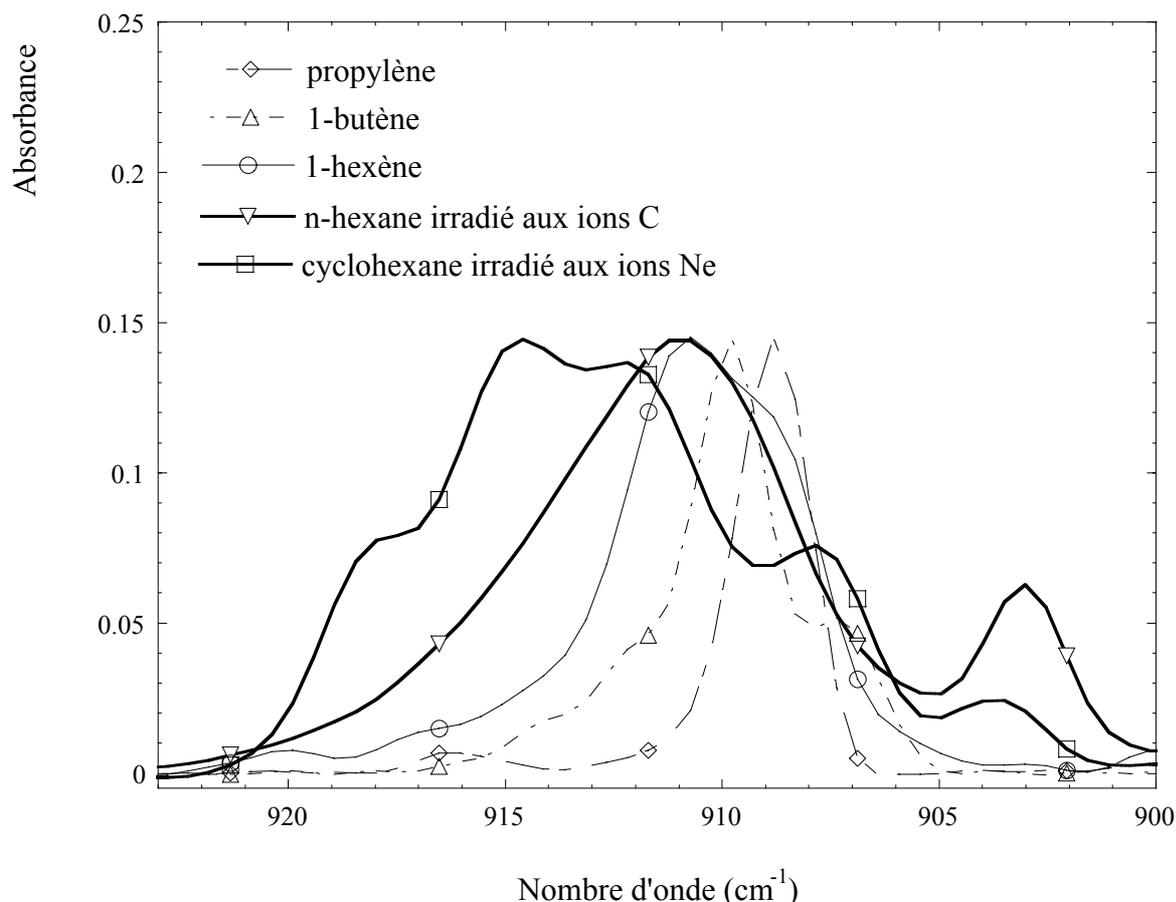


Figure A.1.c.1’’ Agrandissement de la région caractéristique des groupements vinyle. Nous avons rajouté, au graphe de la figure A.1.b.1, le spectre du n-hexane irradié aux C. Nous avons multiplié chaque spectre par un facteur pour que les intensités de chaque bande intense soient égales.

Dans le n-hexane, la bande caractéristique des groupements vinyle, apparaît à plus faible nombre d'onde que dans le cyclohexane. Les diènes portant deux vinyles donnent des bandes à plus grand nombre d'onde que les molécules portant une seule insaturation (figure A.1.b.1). Nous aurions donc pour la molécule linéaire principalement une formation de

propylène, 1-butène et 1-hexène. Notons toutefois, sur la figure A.1.c.1'', que la seule formation de ces trois molécules ne permet pas de reproduire fidèlement la bande observée dans le spectre de la molécule irradiée. Pour la molécule cyclique, il y aurait une contribution importante de 1,5 hexadiène et 1,4 pentadiène.

La région F montre que la bande située à $\sim 720 \text{ cm}^{-1}$ n'est pas formée lors de l'irradiation du n-hexane. Nous avons attribué cette bande au cyclohexène. Etant donné qu'il est peu probable de former une molécule cyclique à partir d'une molécule linéaire, l'absence de cette bande lors des irradiations du n-hexane tend à confirmer que cette bande provient exclusivement du cyclohexène. Ce n'est pas le cas d'autres bandes caractéristiques du cyclohexène. L'irradiation de l'hexane engendre l'apparition d'une bande faible, mais nette, localisée à $\sim 1139 \text{ cm}^{-1}$ (région D) où le cyclohexène possède une bande de vibration assez intense. Un autre vibreur contribue donc à la formation de cette bande dans les spectres des matrices irradiées. Dans la région B, les spectres de cyclohexane et du n-hexane irradiés montrent des massifs culminant respectivement à 3030 et 3025 cm^{-1} . L'absence de cyclohexène qui donne une bande intense à 3033.6 cm^{-1} est une des raisons de la différence remarquée dans la forme et la position des massifs mentionnés.

A.2 Groupements instables

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction de cette annexe, pour l'identification des molécules instables (ions moléculaires et radicaux neutres ou chargés) nous nous sommes principalement aidés des données bibliographiques, en nous limitant aux matrices d'argon solide sans nous restreindre à une température de mesure précise.

La présence ou l'absence d'espèces chargées dans nos matrices irradiées est une question fondamentale à laquelle il est difficile de donner une réponse indiscutable sans l'apport d'informations spectrales concluantes.

La première question qui se pose est de savoir s'il peut y avoir un apport net de charges du fait de l'irradiation. Si cet effet a lieu, dans nos conditions d'irradiation, il ne peut évidemment induire que des charges positives. Lors des irradiations aux ions, les projectiles traversent la matrice. L'apport direct de charges provient donc de la différence entre la charge d'entrée de l'ion (qui est très proche du numéro atomique du projectile) et la charge

d'équilibre à l'énergie de sortie de la matrice. Dans nos conditions d'irradiation (cf § III.3.2.a.2), cette dernière est égale à environ de 60-75% du numéro atomique du projectile. Un ion Ne ou Ca laisse donc environ 3 et 7 charges positives, respectivement. Nous verrons, dans le paragraphe qui suit, que l'émission électronique secondaire est vraisemblablement un effet plus important que l'apport direct de charges. Il n'y a évidemment pas d'apport direct de charges lors d'irradiations aux rayons X.

Le deuxième processus laissant des charges dans la matrice est l'émission électronique secondaire. L'argon solide a une affinité électronique négative. Il n'y a donc pas de barrière de surface pour l'émission électronique. Ceci doit favoriser l'émission électronique. Il est bien évident que l'émission électronique est fortement influencée par des phénomènes de piégeage, intrinsèques (dans l'argon solide les trous peuvent être piégés, mais pas les électrons), ou extrinsèques (sur des défauts de la matrice ou ceux créés par l'irradiation).

Nous n'avons pas de données d'émission électronique pour des ions lourds rapides. Pour un faisceau de carbone à environ 10 MeV/A et une cible de carbone, le rendement d'émission d'électrons est inférieur à 10 [BEU.99]. Considérons, à titre d'exemple réaliste (§ III.3.2.a.2), l'irradiation d'une matrice de 300 μm d'épaisseur concentrée à $1 \cdot 10^{-3}$. Nous avons alors $8.2 \cdot 10^{17}$ cyclohexanes/ cm^2 . Si cette matrice est irradiée à une fluence de $1 \cdot 10^{11}$ Ne/ cm^2 , et si nous considérons un rendement électronique cinq fois supérieur à celui d'une cible de carbone (50 électrons par Ne), le nombre de charges positives induites par l'irradiation est de cinq ordres de grandeur inférieur au nombre de molécules de cyclohexane. De plus, ce déséquilibre de charge est confiné aux interfaces. En conclusion nous pouvons raisonnablement négliger l'apport de charge par l'irradiation.

Gullikson [GUL.88] a étudié l'émission électronique suite à des irradiations aux rayons X de 5.9 keV. Il en a déduit une distance d'échappement de 0.45 μm pour l'argon solide. Cette distance est bien moindre comparée à l'épaisseur de nos échantillons. Donc, il semble bien que, pour les irradiations aux X, nous puissions aussi négliger l'apport de charges par l'irradiation.

S'il n'y a pas d'apport significatif de charges par irradiation, le nombre de cations formés sous irradiation (incluant les trous éventuellement piégés dans l'argon) doit être égal au nombre d'anions. Il ne faut pas oublier dans ce bilan l'influence des impuretés contenues

dans la matrice. En particulier la présence de dioxygène qui peut être un capteur efficace d'électrons.

Par souci de concision, les résultats sont présentés dans des tableaux. La plupart des bandes d'absorption apparaissant dans le domaine spectral étudié ici, et trouvées dans la littérature, y sont reportées. Nous nous sommes basés sur la base de données du NIST (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>). Les références que nous donnons dans les tableaux sont celles retenues dans cette compilation. Elles correspondent à des molécules instables, isolées dans une matrice d'Ar et susceptibles d'être obtenues à partir de cyclohexane. Nous traiterons successivement les fragments contenant un nombre de carbone allant de 1 à 6. Seules les bandes caractéristiques du fragment considéré ont été reportées. Les bandes localisées dans des régions initialement occupées par des bandes du cyclohexane vierge en matrice ne sont, en général, pas reportées.

Un atome de carbone

Le radical méthyle

$^{\circ}\text{CH}_3$	
Vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})
Stretching de C-H	3150 [PAC.75]
Déformation	1398 [JAC.77]

Le spectre du cyclohexane irradié en matrice ne révèle la présence d'aucune bande, située aux alentours de 3150 ou de 1398 cm^{-1} . La situation est identique quand on irradie du n-hexane où, a priori, la formation du radical méthyle est plus attendue. Nous ne pouvons pas donner de réponse affirmative quant à la formation du radical méthyle par irradiation. Le radical méthyle a une bande intense, hors de notre domaine spectral, à 603 cm^{-1} . Il serait important d'analyser ce domaine de longueur d'onde pour pouvoir définitivement exclure la formation du radical méthyle.

La formation du radical méthylène CH_2° semble plausible à partir du cyclohexane. Nous n'avons pas trouvé de données spectroscopiques en matrice de gaz rares. En phase gaz, les vibrations d'élongation CH et de déformation de ce radical se situent respectivement à

3190 et 963 cm^{-1} . Dans le spectre du cyclohexane irradié, nous n'avons absolument aucune bande dans la région de 3190 cm^{-1} . Il existe, dans le spectre du cyclohexane irradié, une bande large et intense à 949 cm^{-1} qui rend difficile la détection d'une éventuelle bande située à 963 cm^{-1} . En conclusion, nous ne détectons pas de radical méthylène dans nos matrices irradiées.

Il existe des données, en matrice de Ne, pour la vibration de déformation du cation méthylène (968.4 et 961.1 cm^{-1}) ; la vibration d'élongation de ce cation en phase gaz se situant à 3131.4 cm^{-1} . Pour l'anion, la vibration de déformation en phase gaz se situerait à 1230 cm^{-1} . Nous ne pouvons être affirmatifs en ce qui concerne la création des espèces chargées.

La vibration d'élongation du radical CH^- se situerait, en phase gaz, à 2732 cm^{-1} . C'est une fréquence autour de laquelle nous n'avons aucune bande dans les spectres obtenus après irradiation. La vibration d'élongation du radical CH^+ se situerait, en phase gaz, à 3025 cm^{-1} dans une région où le spectre du cyclohexane irradié est fort encombré.

En conclusion, et de façon un peu surprenante, nous n'avons aucun indice de formation de radicaux avec un seul atome de carbone dans nos matrices irradiées.

Deux atomes de carbone

Vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})				
	H-C \equiv C ⁺	H-C \equiv C ^o	H-C \equiv C-H ⁺	H-C \equiv C ⁻	H ₃ C- ^o CH ₂
Stretching de C-H				3318.5 [AND.99]	
Stretching antisym. de C-H			3105.5 [AND.99] [JAC.87] [FOR.92]		
Stretching sym. de CH ₂					3033 [PAC.76] [PAC.82] [PAC.83]

				[CHE.87]
		1846.2		
		[AND.99]		
Stretching de	1820.4	[MIL.67]	1770.5	1138 [PAC.82]
C-C	[AND.99]	[JAC.75]	[AND.99]	[PAC.83]
		[SHE.87]		[CHE.87]
		[JAC.87]		

Bien que la bande à 1820.4 cm^{-1} du fragment $\text{H-C}\equiv\text{C}^+$ coïncide avec une bande du cyclohexane irradié, sa présence dans la matrice irradiée n'est pas sans équivoque. Cette bande, qui culmine à 1824.4 cm^{-1} , a plusieurs composantes. Le propylène, avec une bande à 1820.0 cm^{-1} , et le radical $\text{H-C}\equiv\text{C-C}\cdot$ (voir tableau suivant), avec une bande à 1824.7 cm^{-1} , rendent l'identification du radical $\text{H-C}\equiv\text{C}^+$ difficile.

Le radical $\text{H-C}\equiv\text{C}^\circ$ présente une bande à 1846.2 cm^{-1} . Il n'y a pas de bande marquée à ce nombre d'onde dans le spectre des matrices irradiées aux ions Ne. Dans le spectre des matrices irradiées au Ca, une petite bande apparaît à 1845.6 cm^{-1} . Ce qui pourrait indiquer la présence de ce radical, uniquement au plus fort (dE/dx)e.

Nous pouvons émettre un certain doute sur la formation du radical $\text{H-C}\equiv\text{C-H}^+$. Sa bande caractéristique, normalement rencontrée à 3105.5 cm^{-1} , est située dans un massif complexe du spectre du cyclohexane irradié. En l'absence d'autres bandes, nous ne pouvons pas être certains de sa formation.

La formation de l'anion $\text{H-C}\equiv\text{C}^-$ doit être envisagée. Dans le spectre de la matrice irradiée, deux bandes situées à 1769.9 et 3319.3 cm^{-1} peuvent lui être attribuées.

Pour le fragment $\text{H}_3\text{C-}^\circ\text{CH}_2$, nous pouvons être plus catégoriques puisque ses deux bandes coïncident avec celles, situées à 3030 et 1139 cm^{-1} , rencontrées dans le spectre du cyclohexane irradié. Ces deux bandes se superposent à celles du cyclohexène. Mais dans le paragraphe précédent nous avons montré que la présence de cyclohexène ne suffisait pas à expliquer la présence et l'intensité de ces bandes. L'irradiation du cyclohexane devrait donc engendrer la formation du radical éthyle ($\text{H}_3\text{C-}^\circ\text{CH}_2$).

Trois atomes de carbone

Vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)			
	C=C=C	H-C≡C-C:	HCCH=C:	HC ^o =C ^o CH
Stretching de C-H		3238 [HUA.90] [JIA.93]	3292.4 [HUA.90]	3266 [MAI.89] [HUA.90] [SEB.95]
Stretching antisym. de C ₃	2038.9 [WEL.64] [JAC.74] [CER.98]	1832.6 1824.7 [JAC.74] [HUA.90] [JIA.93]		1619.4 [MAI.89] [HUA.90] [SEB.95]
Stretching de C-C			1959.5 [HUA.90]	
Stretching sym. de C ₃	1216.4 [CER.98] [ORT.88] [SZC.93]	1167 1159.8 [HUA.90] [JIA.93]		

La bande de stretching antisymétrique du C=C=C, située à 2038.9 cm⁻¹, coïncide avec une bande du spectre du cyclohexane irradié. Les bandes de stretching symétrique du C₃ ne doivent pas être actives. La formation possible de C₃ doit donc être retenue

Parmi les bandes caractéristiques du fragment H-C≡C-C:, seules les deux bandes intenses de stretching antisymétrique du C₃ coïncident avec des bandes du cyclohexane irradié en matrice : nous ne retiendrons pas ce fragment.

Les deux bandes du fragment HCCH=C: coïncident avec celles du cyclohexane irradié en matrice : ce groupement peut être formé lors de l'irradiation du cyclohexane.

La vibration de stretching de la liaison C-H, dans le fragment HC^o=C^oCH, correspond à une bande présente dans le spectre du cyclohexane irradié. Celle située à ~1619.4 cm⁻¹ ne coïncide avec aucune bande du spectre du cyclohexane irradié. La bande située à 3266 cm⁻¹ étant plus intense que celle située à 1619.4 cm⁻¹, le radical HC^o=C^oCH peut éventuellement faire partie des molécules formées lors de l'irradiation du cyclohexane.

Vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)				
	H ₂ C=C=°CH	H ₂ C=C=C:	H ₂ C=CH- °CH ₂	CH ₃ -°CH- CH ₃	CH ₃ -CH ₂ - °CH ₂
Stretching de C-H	3308.8 [JAC.74] [HUA.90]				
Stretching de °CH ₂ /CH			3109 [MAL.82] [MAI.83] [MAL.84]		
Stretching de CH ₂		3059.6 3049.5 [MAI.87] [HUA.90]			
Stretching de C-H			3052 [MAI.83] [MAL.84] [NAN.01] 3027 [NAN.01] 3020 [MAI.83] [MAL.84] [NAN.01]	3052 [PAC.80] [CHE.87]	3100 3018 [PAC.77]
Stretching antisym. de C ₃		1963.2 1952.2 [MAI.87] [HUA.90]			
Stretching de C-C				1165 [CHE.87]	
Twisting Sym. de CH ₂			801.1 [MAL.84] [HUA.90] [NAN.01]		

Le stretching de la liaison C-H du propargyl ($\text{CH}_2=\text{C}^\circ\text{CH}$) coïncide avec une bande bien définie du cyclohexane irradié.

Pour les fragments $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}$, $\text{CH}_2=\text{CH}^\circ\text{CH}_2$, $\text{CH}_3^\circ\text{CH}-\text{CH}_3$ et $\text{CH}_3-\text{CH}_2^\circ\text{CH}_2$, les bandes situées dans la gamme des $3135\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ s'intègrent dans un massif du cyclohexane irradié. La position de ces bandes ne permet pas d'affirmer avec certitude la formation de chaque fragment. Seules les autres bandes peuvent servir pour l'identification.

Faute d'autres bandes, pour la molécule $\text{CH}_3-\text{CH}_2^\circ\text{CH}_2$, nous ne pouvons rien savoir de plus. Les bandes de stretching antisymétrique du motif $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ du radical $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}^\circ$ sont à des fréquences où l'on observe des bandes dans le spectre du cyclohexane irradié. Aucune autre bande ne discrédite la formation de ce fragment.

Pour les radicaux $\text{CH}_2=\text{CH}^\circ\text{CH}_2$ et $\text{CH}_3^\circ\text{CH}-\text{CH}_3$, les bandes de stretching carbone, probablement peu intenses, sont à des fréquences où l'on ne détecte pas de bandes dans les spectres de matrices irradiées. Le radical $\text{CH}_3^\circ\text{CH}-\text{CH}_3$ est peu susceptible d'être formé, il n'y a pas de raison de le retenir. Le radical allyl a une bande très intense à 801.1 cm^{-1} . Dans les matrices irradiées aux Ca, le spectre montre une bande à 800.9 cm^{-1} . La formation de ce radical est probable sous ces conditions d'irradiation. Pour des irradiations Ne c'est moins clair.

Quatre atomes de carbone

Vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})	
	C_4	$^\circ\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$
Stretching de C-H		$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CHCH}^\circ$
		3307.4 [SHE.90]
Stretching de C-C		2083.9 2060.6 [AND.99] [SHE.90] [DIS.75]
	Stretching antisym. de C_3	1942 1881 [WRO.00]

Stretching antisym. de C ₄	1543.4 [SHE.89]
--	---------------------------

Une bande fine, isolée et peu intense, est observée à 1543.4 cm⁻¹ dans les spectres des matrices irradiées au Ne et au Ca. La formation de radicaux C₄ est très vraisemblable.

Les bandes du radical H₂C=C=CHCH: ne se retrouvent pas dans le spectre du cyclohexane irradié. Les bandes à 1942 et 1881 cm⁻¹ reportées sur le tableau se trouvent au pied de bandes intenses, situées à 1952 et 1886 cm⁻¹, du spectre des matrices irradiées. Ceci peut gêner la détection de ce radical. Nous retiendrons qu'il est très peu ou pas formé.

La bande à 1279 cm⁻¹ du radical (CH₃)₃C°, ne se retrouve pas dans le spectre des matrices irradiées. Ce qui exclut ce radical avec un carbone tertiaire, par ailleurs, difficile à obtenir à partir d'une molécule cyclique.

Pour les fragments de t₂-HC=CHCH=CH₂⁺ et de H₃C-CH₂-CH₂-°CH₂, nous ne pouvons rien avancer. Etant donnée la gamme dans laquelle se trouvent leurs bandes de vibration, nous n'avons pas la certitude de leur formation dans notre matrice irradiée.

Vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)		
	t-H ₂ C=CHCH=CH ₂ ⁺	(CH ₃) ₃ C°	H ₃ C-CH ₂ -CH ₂ -°CH ₂
Stretching de CH ₂	3125.3		
	3073.7 [TAN.93] [KES.96]		
CH	3026.3		
	[TAN.93] [KES.96]		
Stretching antisym. de °CH ₂			3105 [PAC.77] [PAC.83] [PAC.96]
			3024 [PAC.77] [PAC.83] [PAC.96]

Stretching de	1279
CC	733
	[PAC.81] [SCH.84]

Cinq atomes de carbone

Vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)			
	C ₅	Cyc. C ₄ H ₄ -°CH	H ₃ C-CH ₂ -CH ₂ - CH ₂ -°CH ₂	(H ₃ C) ₃ -C-°CH ₂
Stretching antisym. de °CH ₂			3103 [PAC.83] [PAC.96]	3105 [TRU.95]
Stretching de C-H		3079 [KOR.93]	3025 [PAC.83] [PAC.96]	3020 [TRU.95]
	2164			
Stretching antisym. de C ₅	[THO.71] [DIS.76] [VAL.89]			
	1446.6 [KRA.92]			

Pour les mêmes raisons que précédemment, nous ne pouvons rien avancer sur les radicaux : cyc. C₄H₄-°CH, H₃C-CH₂-CH₂-CH₂-°CH₂ et 1 (H₃C)₃-C-°CH₂ (les bandes correspondantes se trouvent dans le massif du cyclohexane irradié, dont la gamme est comprise entre 3135 et 3000 cm⁻¹).

La bande à 2164 cm⁻¹ du fragment C₅ coïncide avec une bande du cyclohexane irradié en matrice. Nous n'avons trouvé aucune autre vibration à ce nombre d'onde. La seule interférence possible vient d'une bande très peu intense du 1-butyne à 2162.5 cm⁻¹ dont l'intensité ne peut, en aucun cas, expliquer l'intensité de la bande du spectre de la matrice irradiée. Il est difficile de s'assurer de la présence dans les matrices irradiées de la bande à 1446.6 cm⁻¹, à cause de la présence des bandes intenses du cyclohexane vierge vers 1453 cm⁻¹. En tout cas, nous ne pouvons exclure la présence d'une bande à 1446.6 cm⁻¹ dans nos

matrices irradiées. La présence de C_5 nous paraît assez extraordinaire, mais, du point de vue spectroscopique, nous n'avons aucune raison de rejeter sa formation sous irradiation.

Six atomes de carbone

Vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})		
	C_6	Cyc. C_6	C_6H
Stretching de C=C			1953.4 [DOY.91]
	1952 [SZC.97] [KUR.90]		
Stretching antisym. de C_6	[KRA.93] 1197.3 [THO.71] [KRA.93] [VAL.88]		
Stretching du cycle		1694.9 [WAN.97] [PRE.97]	

La bande de stretching de C=C du radical C_6 , située à 1952 cm^{-1} correspond à une bande issue de l'irradiation du cyclohexane en matrice. Mais le radical $H_2C=C=C\cdot$ donne lui aussi une bande à 1952.2 cm^{-1} . Il n'y a aucune bande dans le spectre des matrices irradiées vers 1197.3 cm^{-1} . Sur ces bases, il semble difficile de retenir la formation de C_6 .

Retenir la formation de C_6H sur la seule base de l'existence d'une bande dans le spectre des matrices irradiées vers 1952 cm^{-1} ne semble pas réaliste. Comme nous venons de le dire, cette bande peut de manière plus réaliste être expliquée par la présence de radicaux $H_2C=C=C\cdot$.

Aucune bande n'existant aux environs de 1694.9 cm^{-1} dans les matrices irradiées, nous excluons la formation de cyc. C_6 .

Sept atomes de carbone

Bien qu'à l'évidence, on ne forme pas de molécules ayant plus de 6 atomes de carbone, il est nécessaire de rappeler que, en irradiant du n-heptane aux électrons rapides,

Feldman et al. [FEL.96] ont observé une bande à 949.9 cm^{-1} qu'ils ont attribué à des radicaux allyles dans la chaîne. Dans les spectres des matrices irradiées nous observons une bande complexe culminant à 949.1 cm^{-1} que l'on pourrait, tentativement, attribuer à un radical hexyle.

L'hydrogène

L'irradiation de molécules hydrocarbonées produit une grande quantité de molécules insaturées et, même, des agrégats de carbone. Il est évident que l'on doit trouver dans la matrice de l'hydrogène soit sous la forme de H_2 , de H° ou de H^+ . On peut tout autant envisager la formation de H_3 et H_3^+ .

Nous n'avons pas trouvé de données sur les fréquences de vibration de H_3 et H_3^+ en matrices de gaz rares. En phase gaz, les fréquences de vibration de H_3 sont situées à 3255.4 et 2618.3 cm^{-1} . Aucune bande dans les spectres des matrices irradiées n'apparaît à ces nombres d'onde. Mentionnons toutefois qu'une bande éventuelle, vers 3255 cm^{-1} , interférerait avec le massif large observé dans cette région sur les spectres des matrices irradiées et que le spectre du cyclohexane présente une bande à 2618.6 cm^{-1} qui peut gêner la détection d'une bande à cet endroit. En conclusion, nous ne mettons pas en évidence la formation H_3 sans pouvoir l'exclure absolument.

Les fréquences de vibration de H_3^+ sont positionnées à 3178.2 et 2521.4 cm^{-1} (gaz). Une tentative d'attribution a été proposée dans l'hydrogène solide à 2109.7 cm^{-1} . Dans le spectre des matrices irradiées, il n'y a aucune bande située près de 3178.2 cm^{-1} , ni de 2521.4 cm^{-1} . Il y a de nombreuses bandes autour de 2109.7 cm^{-1} . Mais c'est un argument bien trop faible pour pouvoir conclure sur la formation de H_3^+ .

Le spectre infrarouge de H_2 [WAR.80] en matrice d'argon montre des bandes de rotation à 703 , 584.5 , 471 et 352.5 cm^{-1} ainsi que des bandes d'élongation à 4246 et 4137 cm^{-1} . Seule la bande à 703 cm^{-1} apparaît dans le domaine de fréquences que nous avons enregistré. Aucune bande à cette fréquence n'est observée dans le spectre des matrices irradiées. Cette absence s'explique, sans aucun doute, par l'intensité extrêmement faible des bandes d'absorption IR mentionnées. Nous avons, nous-même, fabriqué une matrice d'épaisseur comparable à celle de nos échantillons et de concentration nominale égale à

$5 \cdot 10^{-4}$. Bien entendu, nous n'avons pu observer aucune bande à 703 cm^{-1} . Ceci dit, il se forme très certainement du dihydrogène. Des expériences de diffusion Raman pourraient quantifier cette formation [ALI.90].

L'atome d'hydrogène donne lieu dans des matrices de gaz rares à des bandes d'absorption, dans l'ultraviolet lointain, qui ont été bien étudiées [EBE.97] (Eberlein et Creuzburg 1997). Mais à notre connaissance il n'y a pas de bandes infrarouges actives répertoriées dans la littérature.

Il semble maintenant y avoir un consensus [BEY.99], [SUZ.88] pour affirmer que des protons piégés dans la matrice d'argon donnent une bande infrarouge active à 903.8 cm^{-1} . Nous trouvons, dans le spectre des matrices irradiées, une bande caractéristique de la vibration du H^+ dans une cage d'Ar qui est localisée à $\sim 903.4 \text{ cm}^{-1}$. La mesure de cette bande est affectée par la présence d'une bande du cyclohexane à 905.0 cm^{-1} . Si cette bande peut rendre moins précise la mesure de H^+ , elle ne peut en aucun cas gêner suffisamment pour nous induire en erreur sur la présence de H^+ . Sans aucun doute H^+ est présent dans nos matrices irradiées.

Pour obtenir la position exacte de la bande de H^+ dans nos conditions expérimentales, nous avons irradié des molécules de H_2 isolées dans une matrice d'Ar. L'irradiation a été faite avec un faisceau de Ca. A chaque spectre nous avons soustrait le spectre de la matrice non irradiée.

La figure A.2 montre l'évolution de la bande de H^+ au fur et à mesure que l'irradiation progresse. C'est à notre connaissance la première fois que H_2 a été utilisé comme précurseur pour générer H^+ . Sur cette figure A.2, nous pouvons effectivement remarquer l'apparition d'une bande située à $\sim 903.5 \text{ cm}^{-1}$. On décèle également un épaulement situé aux alentours de 905.5 cm^{-1}

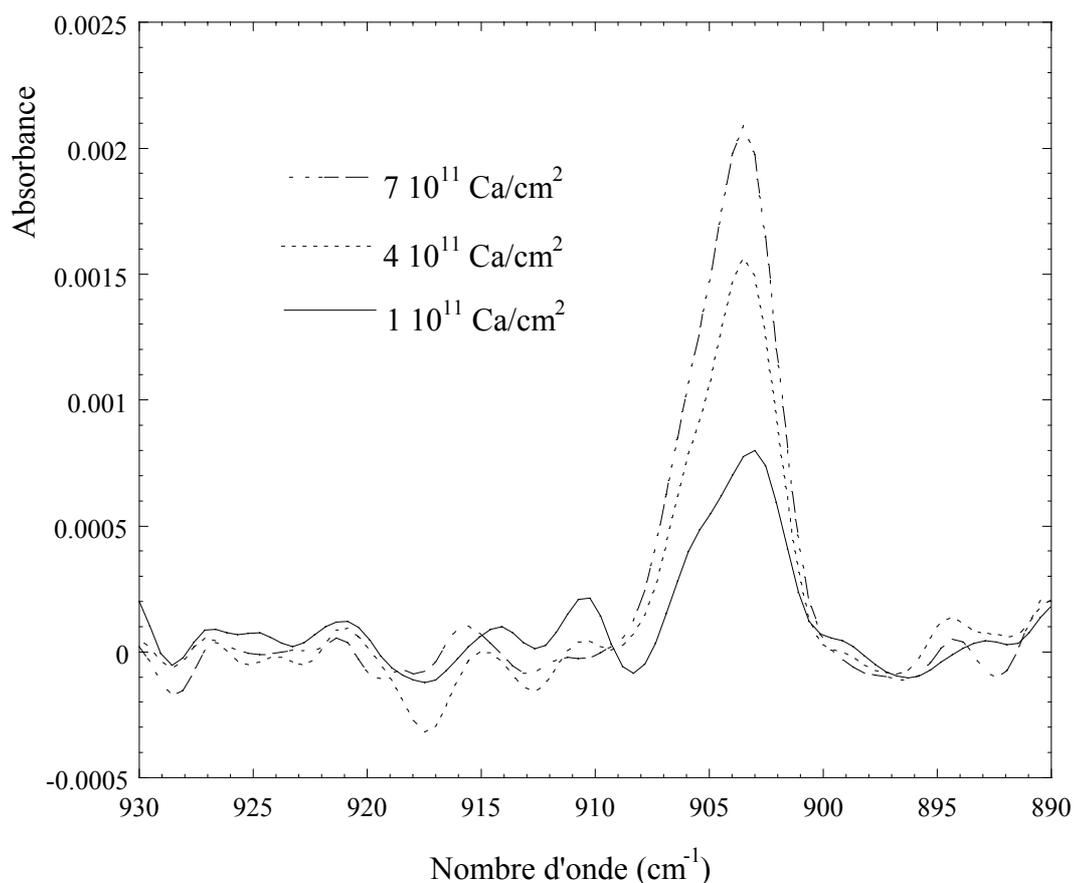


Figure A.2 Evolution de la bande, située à $\sim 903 \text{ cm}^{-1}$, au fur et à mesure de l'irradiation de la molécule de H_2 , isolées dans une matrice d'Ar. L'irradiation a été effectuée avec des ions Ca. Les spectres ont été obtenus après soustraction du spectre d'une matrice non irradiée.

La figure A.2' montre une comparaison des spectres de H^+ et du cyclohexane irradié en matrice. Cette comparaison directe révèle que la bande de H^+ ne coïncide pas exactement avec celle issue de l'irradiation du cyclohexane. Ceci provient vraisemblablement de l'interférence, déjà mentionnée, avec la bande du cyclohexane à 905.0 cm^{-1} .

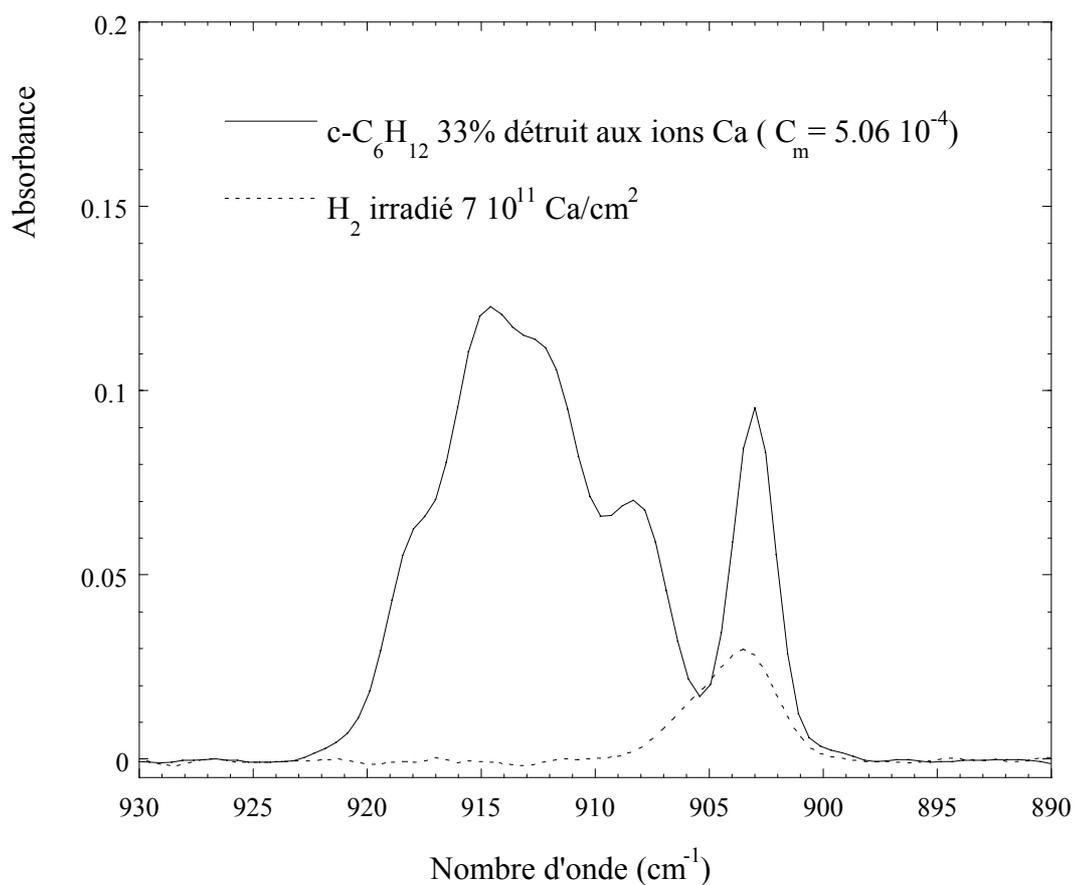


Figure A.2' Comparaison des spectres du H₂ et du cyclohexane irradié aux ions Ca dans une matrice d'Ar. A chaque spectre, nous avons soustrait la partie vierge qui reste dans chacune des matrices. Nous avons multiplié les spectres par un facteur pour faciliter la comparaison.

Bibliographie de l'annexe 4

- ALI.90** M.E. Alikhani, L. Manceron and J.P. Perchard, *J. Chem. Phys.*, 1, 92, (1990).
- AND.99** L. Andrews, G.P. Kushto, M. Zhou, S.P. Willson and P.F. Souter, *J. Chem. Phys.*, 110, 4457, (1999).
- BEU.99** M. Beuve, Thèse de Doctorat, Transport et émission d'électrons générés par un ion rapide dans un solide : aspects théoriques et simulations numériques, (1999).
- BEY.99** M. Beyer, A. Lammers, E. V. Savchenko, G. Niedner-Schatteburg and V. E. Bondybey, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 2213-2221, (1999).
- CER.98** I. Cermak, M. Forderer, I. Cermakova, S. Kalhofer, H. Stopka-Ebeler, G. Monninger and W. Kratschmer, *J. Chem. Phys.*, 108, 10129, (1998).
- CHE.87** G. Chettur and A. Snelson, *J. Phys. Chem.*, 91, 3483, (1987).
- CHE.87** G. Chettur and A. Snelson, *J. Phys. Chem.*, 97, 913, (1987).
- DIS.75** K.I. Dismuke, W.R.M. Graham and W. Jr. Weltner, *J. Mol. Spectrosc.*, 57, 127, (1975).
- DIS.76** K.I. Dismuke, W.R.M. Graham and W. Jr. Weltner, *Astrophys. J.*, 204, 301, (1976).
- DOY.91** T.J. Doyle, L.N. Shen, C.M.L. Rittby and W.R.M. Graham, *J. Chem. Phys.*, 95, 6224, (1991).
- EBE.97** J. Eberlein and M. Kreuzburg, *J. Chem. Phys.* 106, 6 (1997).
- FEL.96** V.I. Feldman, F.F. Sukov, N.A. Slovokhotova and V.P. Basov, *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 48, No. 3, pp. 261-269 (1996).
- FOR.92** D. Forney, M.E. Jacox and W.E. Thompson, *J. Mol. Spectrosc.*, 153, 680, (1992).
- GUL.88** E. Gullikson, *Phys. Rev. B* 37, 7904 (1988).
- HUA.90** J. W. Huang and W.R.M. Graham, *J. Chem. Phys.*, 93, 1583, (1990).
- JAC.74** M.E. Jacox and D.E. Milligan, *Chem. Phys.*, 4, 45, (1974).
- JAC.75** M.E. Jacox, *Chem. Phys.*, 7, 424, (1975).
- JAC.77** M.E. Jacox, *J. Mol. Spectrosc.*, 66, 272, (1977).
- JAC.87** M.E. Jacox and W.B. Olson, *J. Chem. Phys.*, 86, 3134, (1987).
- JIA.93** Q. Jiang, C.M.L. Rittby and W.R.M. Graham, *J. Chem. Phys.*, 99, 3194, (1993).
- KES.96** T. Keszthelyi, R. Wilbrandt, T. Bally and J.L. Roulin, *J. Phys. Chem.*, 100, 16850, (1996).
- KOR.93** V.A. Korolev and O.M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk., Ser. Khim.*, 1497, (1993).

- KRA.92** R.H. Kranze and W.R.M. Graham, *J. Chem. Phys.*, 96, 2517, (1992).
- KRA.93** R.H. Kranze and W.R.M. Graham, *J. Chem. Phys.*, 98, 71, (1993).
- KUR.90** J. Kurtz and D.R. Huffman, *J. Chem. Phys.*, 92, 30, (1990).
- MAI.83** G. Maier, H.P. Reisenauer, B. Rohde and K. Dehnicke *Chem. Ber.*, 16, 732, (1983).
- MAI.87** G. Maier, H.P. Reisenauer, W. Schwab, P. Carsky, B.A. Jr Hess and L.J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 5183, (1987).
- MAI.89** G. Maier, H.P. Reisenauer, W. Schwab, P. Carsky, V. Spirko, B.A. Jr Hess and L.J. Schaad, *J. Chem. Phys.*, 91, 4763, (1989).
- MAL.82** A.K. Mal'tsev, V.A. Korolev and O.M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 2415, (1982).
- MAL.84** A.K. Mal'tsev, V.A. Korolev and O.M. Nefedov, *Izv. Akad. Naul. SSSR, Ser. Khim.*, 555, (1984).
- MIL.67** D.E. Milligan, M.E. Jacox and L. Abouaf-Marguin, *J. Chem. Phys.*, 46, 4562, (1967).
- NAN.01** S. Nandi, P.A. Arnold, B.K. Carpenter, M.R. Nimlos, D.C. Dayton and G.B. Ellison, *J. Phys. Chem. A*, 105, 7514, (2001).
- ORT.88** B.J. Ortman, R.H. Hauge and J.L. Margrave, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 40, 439, (1988).
- PAC.75** J. Pacansky and J. Bargon, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 6896, (1975).
- PAC.76** J. Pacansky, G.P. Gardini and J. Bargon, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 2665, (1976).
- PAC.77** J. Pacansky, D.E. Horne, G.P. Gardini and J. Bargon, *J. Phys. Chem.*, 81, 2149, (1977).
- PAC.80** J. Pacansky and H. Coufal, *J. Chem. Phys.*, 62, 3298, (1980).
- PAC.81** J. Pacanski and J.S. Chang, *J. Phys. Chem.*, 74, 5539, (1981).
- PAC.82** J. Pacansky and M. Dupuis, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 415, (1982).
- PAC.83** J. Pacanski and A. Gutierrez, *J. Phys. Chem.*, 87, 3074, (1983).
- PAC.83** J. Pacansky and B. Schrader, *J. Chem. Phys.*, 78, 1033, (1983).
- PAC.96** J. Pacanski, R.J. Waltman and L.A. Barnes, *J. phys. Chem.*, 100, 16828, (1996).
- PRE.97** J.D. Presilla-Marquez, J.A. Sheeby, J.D. Mills, P.G. Carrick and C.W. Larson, *Chem. Phys. Lett.*, 274, 439, (1997).
- SCH.84** B. Schrader, J. Pacanski and U. Pfeiffer, *J. Phys. Chem.*, 88, 4069, (1984).
- SEB.95** R.A. Seburg, J.T. de Pinto, E.V. Patterson and R.J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 835, (1995).
- SHE.87** R.A. Shepherd and W.R.M. Graham, *J. Chem. Phys.*, 86, 2600, (1987).
- SHE.89** L.N. Shen and W.R.M. Graham, *J. Chem. Phys.*, 91, 5115, (1989).

- SHE.90** L.N. Shen, T.J. Doyle and W.R.M. Graham, *J. Chem. Phys.*, 93, 1597, (1990).
- SMI.93** A.M. Smith, J. Agreiter, C. Engel and V.E. Bondibey, *Chem. Phys. Lett.*, 207,531, (1993).
- SUZ.88** S. Suzer and L. Andrews, *J. Chem. Phys.*, 2, 88, (1988).
- SZC.93** J. Szczepanski and M. Vala, *J. Chem. Phys.*, 99, 7371, (1993).
- SZC.97** J. Szczepanski, S. Ekern and M. Vala, *J. Phys. Chem. A*, 101, 1841, (1997).
- TAN.93** W. Tang, X.L. Zhang and T. Bally, *J. Phys. Chem.*, 97, 4373, (1993).
- THO.71** K.R. Thompson, R.L. DeKock and W. Jr. Weltner, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 4688, (1971).
- TRU.95** L. Truttman, K.R. Asmis and T. Bally, *J. Phys. Chem.*, 99, 17844, (1995).
- VAL.88** M. Vala, T.M. Chandrasekhar, J. Szczepanski and R. Pellow, *High Temp. Sci.*, 27, 19, (1988).
- VAL.89** M. Vala, T.M. Chandrasekhar, J. Szczepanski, R. Van Zee and W. Jr. Weltner, *J. Chem. Phys.*, 90, 595, (1989).
- WAN.97** S.L. Wang, C.M.L. Rittby and W.R.M. Graham, *J. Chem. Phys.*, 107, 6032, (1997).
- WAR.80** J.A. Warren, G.R. Smith and W.A. Guillory, *J. Chem. Phys.*, 9, 72, (1980).
- WEL.64** W. Jr Weltner, P.N. Walsh and C.L. Angell, *J. Chem. Phys.*, 40, 1299, (1964).
- WRO.00** R. Wrobel, W. Sander, D. Cremer and E. Kraka, *J. Phys. Chem. A*, 104, 3819, (2000).

