

L'estimation des radicaux induits par les rayonnements ionisants dans l'eau

Résumé L'effet des rayonnements ionisants sur l'eau, ou radiolyse de l'eau, signifie la coupure des liaisons de H_2O par les radiations et le déclenchement des réactions chimiques menant aux produits de la radiolyse. La connaissance quantitative de cet effet est importante d'une part pour comprendre les mécanismes de la radiothérapie ou d'un accident nucléaire où l'homme serait irradié, l'eau étant la composante biologique prépondérante absorbant la majorité de l'énergie de l'irradiation. D'autre part, l'eau jouant le rôle de solvant dans les procédés nucléaires et les systèmes de refroidissement des installations nucléaires, il faut connaître les voies de la décomposition de l'eau sous l'effet du rayonnement dans ces installations. Depuis les premières observations de l'effet des rayonnements ionisants sur l'eau qui ont permis à Marie Curie de présenter la radiolyse comme « une électrochimie sans électrode », les recherches sur la radiolyse de l'eau ont progressé, en particulier grâce à l'avènement des techniques d'observation directe des radicaux depuis leur formation en moins d'une picoseconde. Récemment, les rendements radiolytiques de l'électron hydraté et du radical OH^\bullet ont été mesurés de manière très précise. Ces résultats permettent d'ajuster les codes de calculs souvent utilisés pour estimer les réactions induites par les rayonnements ionisants dans diverses solutions aqueuses.

Mots-clés Radiolyse de l'eau, rendement radiolytique, radical hydroxyle, électron solvaté, grappe d'ionisation.

Abstract Estimation of radicals induced by ionizing radiation in water

Knowledge of the effect of ionizing radiation on water, called radiolysis of water, meaning the cutting of H_2O bonds by radiation, and the triggering of chemical reactions of the products of radiolysis is important for two major reasons: first to understand the mechanisms of radiotherapy or a nuclear accident, in which man is irradiated and water is the predominant biological component absorbing the majority of the energy of the irradiation. In addition, water acts as a solvent in nuclear processes and as a cooling system in nuclear facilities. It is therefore important to know the pathways of water decomposition under the effect of radiation in these facilities. Since the first observations of the effect of ionizing radiation on water, which enabled Marie Curie to present radiolysis as "electrochemistry without electrodes", research on the radiolysis of water has progressed, in particular thanks to the advent of techniques for the direct observation of radicals since their formation in less than a picosecond. Recently, the radiolytic efficiency of the hydrated electron and the OH radical have been measured very precisely and the results allow to adjust the calculation codes often used to estimate the reactions under various conditions.

Keywords Radiolysis of water, radiolytic yield, hydroxyl radical, solvated electron, spur reactions.

L'eau est le sujet de nombreuses recherches expérimentales en chimie sous rayonnement ionisant depuis plus de cent ans [1]. À la fin du XIX^e siècle, les découvertes des rayons X par Wilhelm Roentgen (1895) puis des rayons uraniques par Henri Becquerel (1896) et de la radioactivité du polonium et du radium par Pierre et Marie Curie (1898) ont bouleversé nos connaissances, donnant naissance à la

physique nucléaire, à la chimie nucléaire (radiochimie et chimie sous rayonnement, voir encadré 1), à la radiobiologie et à toutes leurs applications, industrielles ou thérapeutiques. Très vite, ces nouveaux rayonnements sont apparus comme étant de nature très diverse (photons X, γ , ou particules α , β , protons, électrons, plus tard neutrons), mais tous très pénétrants, capables d'ioniser l'air, et déposant leur énergie

Encadré 1

Radiochimie et chimie sous rayonnement

Même si la chimie sous rayonnement et la radiochimie sont nées de la radioactivité, il est important de ne pas les confondre. Elles se sont progressivement constituées en disciplines distinctes. La radiochimie est la chimie des substances radioactives, de leur séparation des minerais naturels ou des effluents de l'industrie nucléaire, de leur spéciation et caractérisation. La chimie sous rayonnement est la chimie qui est déclenchée par le rayonnement ionisant. Elle est la chimie des radicaux et des espèces transitoires formés par les divers rayonnements, et qui conduisent, par leur réactivité dans le milieu, à la formation de produits stables. Les solutions des éléments radioactifs sont soumises aux rayonnements ionisants émis par les radioéléments qui vont déclencher des réactions dans l'eau et indirectement sur l'état chimique du radioélément ; on parle de source interne et d'auto-radiolyse.

On savait que la radioactivité des radioéléments avait les mêmes effets que les rayons X, découverts peu avant. Les générateurs de rayons X ont donc été utilisés, à partir des années 1930, comme source externe pour étudier la chimie sous rayonnement, et jusqu'à la fin de la Seconde Guerre mondiale, les rayons X ont été le rayonnement ionisant de choix pour ces études. Après les années 1950, le développement des réacteurs nucléaires a permis de produire de plus en plus de nouveaux radioéléments artificiels. Parmi eux, ^{137}Cs et ^{60}Co sont utilisés pour constituer des sources externes de rayonnement gamma avec de longues durées de vie, des débits de dose élevés et un fort pouvoir de pénétration. Enfin, depuis les années 1960, les accélérateurs de particules ont été utilisés pour des études en chimie sous rayonnement résolues en temps.

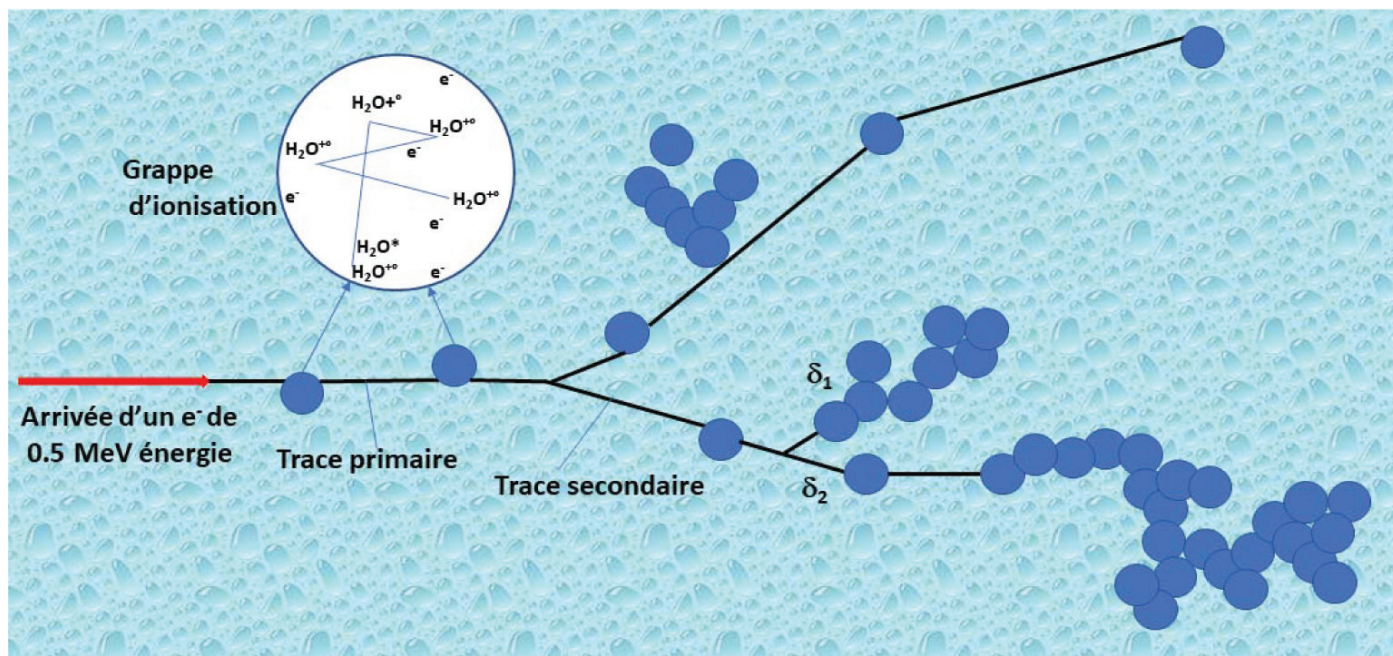


Figure 1 - Schéma du dépôt inhomogène de l'énergie des rayonnements dans l'eau. Dans les grappes d'ionisation (2 nm de diamètre), à peu près 100 eV d'énergie sont déposés aboutissant à l'ionisation et excitation de quelques molécules d'eau. Les essaims contiennent beaucoup de grappes d'ionisation très rapprochées. Le dépôt d'énergie devient d'autant plus important que l'énergie de l'électron incident devient faible.

par l'intermédiaire des électrons secondaires émis [2]. Ces électrons interagissent indifféremment avec tous les électrons des molécules traversées, c'est-à-dire surtout avec ceux du solvant lorsqu'il s'agit de solutions. Les produits observés dans l'eau pure étaient H_2 et H_2O_2 et ont fait présenter la radiolyse par Marie Curie comme « une électrolyse sans électrode ». De plus, l'énergie de ces électrons incidents était absorbée d'autant plus efficacement qu'ils ralentissaient, c'est-à-dire essentiellement en fin de leur trace dans de petits volumes dénommés grappes (figure 1 et encadré 1). Ces caractères spécifiques, bien différents des phénomènes déjà connus à l'époque en photochimie (encadré 2), contrôlent bien entendu la distribution spatiale initiale très complexe des espèces chimiques fugaces créées par un rayonnement donné et toute la suite de leur évolution avec le temps.

Progressivement, ces entités réagissent mutuellement dans les grappes pour donner de nouvelles espèces, et ces grappes se diluent par diffusion, si bien que la distribution spatiale des espèces chimiques (radicaux et molécules) devient finalement homogène. Les programmes de recherche intensifs du projet Manhattan, en relation avec la recherche nucléaire militaire pendant la Seconde Guerre mondiale, ont montré que des solutés de faible concentration pouvaient capter spécifiquement les différentes espèces radiolytiques de l'eau et se comporter comme des indicateurs d'oxydo-réduction pour en déterminer quantitativement les rendements radiolytiques (le nombre de mole de molécules formées ou détruites par l'absorption d'un joule énergie par kilo). À partir de 1960 ont été mises au point des techniques d'irradiation par faisceaux pulsés d'électrons, couplées avec la détection directe des espèces de courte durée de vie en fonction du temps [3]. La radiolyse pulsée à la microseconde puis nanoseconde a été amplement utilisée pour établir, grâce à la cinétique homogène, une grande variété de mécanismes chimiques ou biochimiques (dans l'eau et aussi dans d'autres solvants) avec toutes leurs étapes et leurs constantes de vitesse absolues, compilées dans des tables indispensables au chimiste.

Cependant, les phénomènes complexes les plus rapides du dépôt initial non homogène de l'énergie des rayonnements ionisants restent encore à explorer, surtout quantitativement. De plus, ils changent avec la nature du rayonnement incident. Or ils jouent un rôle prédominant et leurs mécanismes sont essentiels à comprendre, dès que les entités radiolytiques réagissent avec des molécules très concentrées, ce qui se produit en particulier dans l'irradiation des milieux biologiques et en chimie de l'industrie nucléaire (dans les cycles du retraitement du combustible usé et du refroidissement). Des modèles théoriques et des codes de calcul ont proposé de représenter les mécanismes mais, faute de données, ils ne peuvent pas être testés [4].

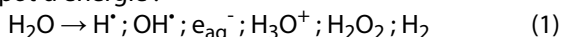
Grâce à la progression de la résolution temporelle picoseconde et de la sensibilité des méthodes de détection de la plateforme de radiolyse pulsée ELYSE [5-6], nous avons donc étudié les cinétiques de déclin des principales espèces de la radiolyse de l'eau, l'électron hydraté et le radical OH^\bullet aux stades les plus précoces. Rappelons d'abord les résultats essentiels au stade homogène.

Détermination des rendements radicalaires par la méthode de capture

La méthode de capture des radicaux permet de mesurer indirectement le rendement radiolytique des radicaux à un temps donné. Prenons l'exemple de l'électron hydraté et du radical OH^\bullet qui sont les deux entités majeures de la radiolyse des solutions aqueuses. Ces deux espèces sont transitoires. Pour mesurer leur rendement en fin de l'étape homogène, le principe de la méthode est d'ajouter dans l'eau une molécule, appelée capteur, telle qu'elle réagit spécifiquement et stœchiométriquement avec le radical dont on souhaite déterminer le rendement. Si le produit de la capture est stable, il sera facilement mesurable par toute technique analytique accessible. Le rendement du radical est égal au rendement du produit de la capture. Cette méthode indirecte a été très utilisée pour déterminer indirectement le rendement radiolytique

des espèces transitoires. On a constaté qu'à concentration croissante du capteur, on atteignait un plateau correspondant à la capture totale du radical considéré en fin du stade des grappes et début de l'étape homogène. Ce plateau apparaît pour une concentration de 10^{-3} mol L⁻¹ de capteur très réactif (avec une constante de vitesse à la limite de diffusion de $k = 10^{10}$ L mol⁻¹ s⁻¹). Le temps de demi-réaction de la capture qui est de $t_{1/2} = 1/kC = 100$ ns correspond donc à la transition entre le stade des grappes et le stade homogène.

Le dépôt d'énergie dans l'eau par des rayonnements de faible transfert moyen d'énergie linéique (TEL), tels que les particules et électrons accélérés et les rayons gamma ou X, forme les espèces suivantes qui sont réparties de manière très homogène dans l'eau, une centaine de nanosecondes après le dépôt d'énergie :



Les rendements de ces espèces sont maintenant bien connus :

$$G_{\text{OH}^\bullet} = 0,28; G_{\text{e}_{\text{aq}}^-} = G_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,28; G_{\text{H}^\bullet} = 0,062; \\ G_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,073; G_{\text{H}_2} = 0,048 \mu\text{mol/J} \quad (2)$$

Les radicaux OH[•] et les molécules H₂O₂ sont oxydants, les électrons hydratés sont réducteurs et les radicaux H[•] sont soit réducteurs, soit oxydants. Les connaissances en chimie sous rayonnement sont telles qu'on peut, dans des conditions appropriées, sélectionner un ou plusieurs de ces radicaux et suivre leurs réactions avec des solutés à des concentrations telles que la réaction ait lieu pendant l'étape homogène [7]. La radiolyse permet d'établir quantitativement un bilan pendant ces réactions d'oxydo-réduction. C'est un outil puissant pour

générer des radicaux secondaires, déterminer leurs propriétés optiques et suivre leur réactivité avec des réactifs variés.

Méthode résolue en temps

Depuis 1960, la technique de la radiolyse impulsionnelle a permis d'observer directement les radicaux par des méthodes de détection résolues en temps et de mesurer leurs constantes de vitesse de réaction absolues. Des dizaines de milliers d'articles ont été publiés grâce à cette méthode, particulièrement sur les radicaux qu'il est très difficile de générer autrement de manière homogène et quantitative et avec une grande souplesse pour orienter la radiolyse vers des radicaux oxydants ou réducteurs.

Ces dix dernières années, la progression de la résolution temporelle des impulsions d'électrons et celle de la sensibilité des moyens de détection ont permis de déterminer avec encore plus de précision l'évolution temporelle des radicaux de la radiolyse, notamment de l'eau. La méthode de détection est généralement l'absorption optique UV, visible et IR résolue en temps. Pour cela, on doit connaître d'une part la dose (un joule d'énergie absorbée par un kilo de la matière) par impulsion D (par exemple d'après un produit de capture ou à l'aide d'une dosimétrie physique), d'autre part l'absorbance A_λ et le coefficient d'absorption molaire $\epsilon(\lambda)$ de l'espèce transitoire ; dans ce cas :


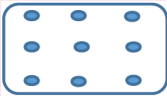
$$G(t) = \frac{c(t)}{D} = \frac{A_\lambda(t)}{D\rho\epsilon_\lambda l} \quad (3)$$

Encadré 2

Dépôt d'énergie par les rayonnements ionisants (rayons X et γ et faisceaux de particules chargées accélérées)

Ce dépôt est très différent de celui des photons dans le domaine UV-vis et IR. Cette différence affecte la cinétique de toutes les réactions qui suivent le dépôt d'énergie.

Comparaison entre la photochimie et la chimie sous rayonnement d'une solution.

	Chimie sous rayonnement	Photochimie
Sources d'irradiation	Radioéléments ou accélérateurs de particules et générateurs de rayons X	Lampes ou lasers
Énergie des photons	Autour de 1 MeV (photons γ) Autour de 10 keV (photons X)	Autour de quelques eV (photons visibles ou UV) ou < 1 eV (photons IR)
Molécules cibles d'irradiation	Toutes les molécules du milieu absorbent l'énergie proportionnellement à leur densité électronique	Seules les molécules de solutés absorbant la lumière sont excitées
Absorption de l'énergie	Le photon ou la particule dépose partiellement son énergie et le dépôt est d'autant grand que l'énergie est faible	Le photon est absorbé totalement ou pas du tout
Distribution spatiale du dépôt d'énergie	Distribution non homogène. Formation de grappes d'ionisation, comprenant plusieurs cations, anions et états excités (figure 1)	Distribution homogène d'états excités isolés au sein de la solution
		
Rendement	Nombre de moles transformées par joule d'énergie absorbée	Nombre de molécules transformées par photon absorbé
Génération des radicaux secondaires	Contrôlée et quantitative (dépendant des rendements des espèces primaires et indépendante de l'absorbance optique de la solution)	Limitée, dépendant beaucoup de l'absorbance des solutés en solution
Génération des états excités	Génération des états triplets (interdits par la photochimie) de manière quantitative via les états excités des solvants peu polaires	Génération des états excités via des processus mono- ou multiphotoniques

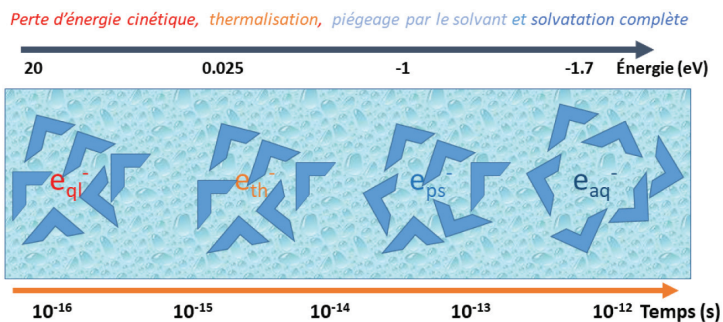


Figure 2 - Un électron éjecté d'une molécule d'eau (e_{qi}^-) par le rayonnement ionisant perd son énergie cinétique, se thermalise (e_{th}^-), devient piégé (e_{ps}^-) et finalement se solvate (e_{aq}^-) dans l'eau en 300 fs. À partir du moment où l'électron est piégé par le solvant, les molécules de ce dernier se réorganisent pour trouver un état stable vis-à-vis de la charge en excès.

Au cours de la dernière décennie, les progrès importants réalisés dans les techniques de la radiolyse impulsioneille ont permis d'obtenir une détermination précise du rendement initial de l'électron hydraté et du radical OH^\bullet en fonction du temps.

Mesure du rendement radiolytique de l'électron hydraté

L'électron hydraté est formé en moins d'une picoseconde après le passage du rayonnement et le dépôt d'énergie dans l'eau. En effet, une fois la molécule d'eau ionisée, l'électron éjecté quasi libre e_{qi}^- conserve une quantité d'énergie cinétique qui diminue très rapidement lors des collisions avec les autres molécules d'eau. Après la perte totale de son énergie cinétique, en moins de 5 fs, l'électron est à l'énergie thermique : il est thermalisé (e_{th}^-). Puis le processus d'hydratation commence. Les molécules de l'eau s'organisent autour de e_{th}^- qui est d'abord piégé dans un état présolvaté e_{ps}^- . Le processus se poursuit jusqu'à la formation de l'électron complètement solvaté e_{aq}^- , processus qui dure à peu près 300 fs (figure 2).

Pour accéder à certaines informations, comme par exemple la distance qui sépare l'électron hydraté de son radical-cation, il est nécessaire de connaître avec précision son rendement radiolytique, moyenné sur le volume, à l'échelle de la picoseconde. On peut obtenir ce rendement en procédant à la mesure de l'absorbance de l'électron hydraté en fonction du temps. Pour cela, il est nécessaire de bien connaître son spectre d'absorption optique, autrement dit la valeur exacte

de son coefficient d'absorption $\epsilon = f(\lambda)$. Récemment, de nouvelles mesures utilisant une méthode directe ne nécessitant pas de connaître la dose par impulsion ont permis de déterminer précisément cette valeur [8]. La figure 3 présente le spectre d'absorption des deux radicaux importants de la radiolyse de l'eau : ceux du radical hydroxyle et de l'électron hydraté dans H_2O et D_2O . On constate que le maximum d'absorption de l'électron hydraté se trouve respectivement à 712 et 705 nm avec un coefficient d'extinction de $19\,700\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ dans l'eau normale et $22\,500\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ dans l'eau lourde.

Les valeurs du coefficient d'absorption de e_{aq}^- sont très élevées, ce qui permet d'avoir une grande sensibilité dans la mesure de l'absorbance en fonction du temps. Si l'on connaît par ailleurs la dose par impulsion, on peut déduire le rendement radiolytique de l'électron hydraté en fonction du temps en suivant la variation de son absorbance ; la figure 4 montre cette évolution. La valeur du rendement radiolytique après une impulsion de 7 ps est de $(4,4 \pm 0,1) \times 10^{-7}\text{ mol J}^{-1}$ [11]. Il est important de savoir que les réactions de l'électron hydraté ne sont pas encore commencées à 7 ps ; on peut donc considérer cette valeur comme le rendement radiolytique de l'électron hydraté à 1 ps. Cette valeur est différente de celle utilisée généralement dans les codes de calcul et de celles prédites par simple extrapolation des valeurs déterminées par les méthodes de capture.

La variation au cours du temps de ce rendement, qui ne représente qu'une moyenne de la distribution spatiale non homogène, ne suit pas une loi de cinétique homogène, puisque l'électron hydraté est produit dans les grappes d'ionisation qui se diluent en parallèle avec les réactions intra-grappes (de e_{aq}^- avec OH^\bullet , H^+ , H^\bullet et/ou un autre e_{aq}^-) [12-14]. Le déclin très rapide pendant la première centaine de picosecondes s'explique par la taille des grappes encore petite, ce qui favorise la probabilité des réactions intra-grappes. Ensuite, le déclin se ralentit avec la dilution des grappes et l'augmentation de la distance entre les espèces jusqu'à la distribution homogène à 100 ns.

Mesure du rendement radiolytique du radical hydroxyle

Il est plus compliqué de suivre l'absorbance du radical OH^\bullet en fonction du temps par radiolyse pulsée, puisqu'il absorbe dans l'UV avec un très faible coefficient d'absorption (figure 3). De plus, l'électron hydraté ainsi que des espèces

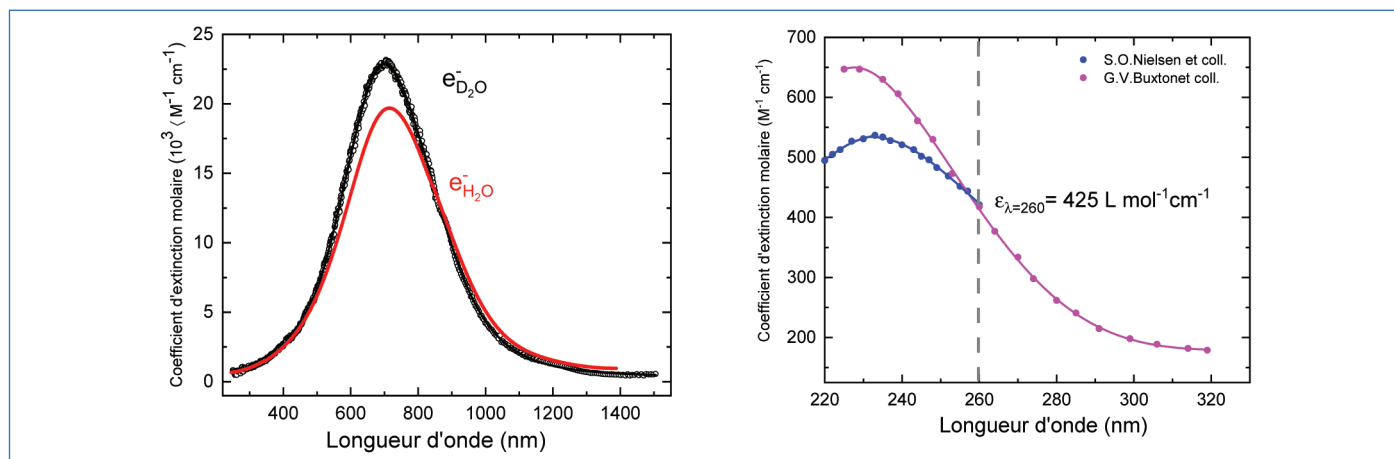


Figure 3 - Spectres d'absorption de l'électron hydraté [8, 11] et du radical OH^\bullet dans H_2O [9] et D_2O [10].

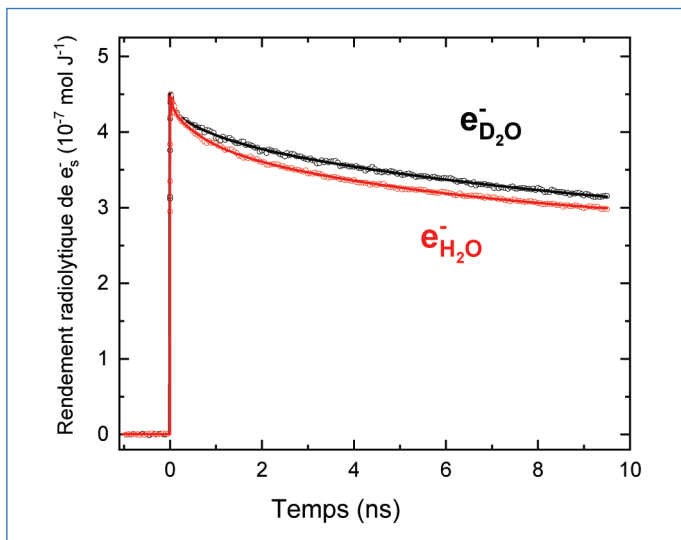


Figure 4 - Rendement radiolytique de l'électron hydraté dans H₂O et D₂O en fonction du temps dans les grappes d'ionisation. Dans les deux cas, le rendement initial est $4,4 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$, mais il diminue plus rapidement dans H₂O que dans D₂O [11].

induites dans les parois de la cellule optique absorbent également la lumière UV. Il a donc fallu déconvoluer la contribution du radical OH[•] dans l'absorbance totale mesurée. Pour cela, des mesures précises préalables de l'absorbance résolue en temps sont nécessaires en absence du radical OH[•] (en incorporant dans l'eau un capteur efficace de ce radical), et en absence de l'électron hydraté (en incorporant au préalable dans l'eau un capteur efficace de e_{aq}⁻), ainsi que dans la cellule optique vide (pour la contribution de l'absorbance dans les fenêtres optiques [15]). L'absorbance totale à 260 nm s'écrit sous la forme :

$$A_{\lambda=260}^{\text{mesurée}}(t) = A_{\lambda=260}^{\text{D}_2\text{O}}(t) + A_{\lambda=260}^{\text{Cellule}}(t) + A_{\lambda=260}^{\text{OH}^\bullet}(t) \quad (4)$$

L'ensemble des contributions est reporté sur la figure 5.

À partir de l'absorbance du radical OH[•], on peut déterminer le déclin de son rendement radiolytique en fonction du temps. Notons que la cinétique de déclin du radical hydroxyle est très différente de celle de l'électron hydraté avec une phase plus rapide en 500 ps (figure 5, insert) suivi d'un déclin plus lent. Le radical OH[•] est impliqué non seulement dans la réaction

avec e_{aq}⁻, mais aussi dans les réactions avec H⁺ et un autre OH[•]. Le déclin plus rapide du radical OH[•] que celui de e_{aq}⁻ sur les premières 500 ps est dû au fait que l'électron est souvent éjecté plus loin du centre des grappes que le radical-cation dont est issu OH[•] (figure 1). En revanche, les réactions de dimérisation sont favorisées à cause de la courte distance entre les radicaux impliqués dans ces réactions.

De précieuses applications

Les déclins quantifiés des radicaux permettent de remonter l'échelle des temps et de donner une description plus précise du dépôt d'énergie dans l'eau. En effet, en mesurant le rendement de l'électron hydraté et celui du radical OH[•], on peut aussi déterminer celui du radical H[•]. L'électron hydraté est formé par le processus d'ionisation. Le radical OH[•] avec un rendement de $5 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$ est formé par le processus d'ionisation et le processus de dissociation de l'état excité de l'eau qui conduit aussi à la formation de l'atome H[•]. Ainsi le rendement du radical H[•] est $G(\text{H}^\bullet) = (5 - 4,4) \mu\text{mol J}^{-1} = 0,6 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$. Ces évolutions complexes à temps court des radicaux au stade non homogène sont essentielles à connaître dans les systèmes très concentrés où leurs réactions mutuelles sont en compétition avec leur capture par le soluté. Prenons l'exemple, comme milieu contenant un soluté très concentré, des solutions d'acide nitrique (autour de 5 mol L⁻¹) utilisées dans les processus de séparation de l'uranium et du plutonium lors du retraitement du combustible nucléaire. Le radical nitrate NO₃[•] est formé par trois voies qui n'existent pas en solution diluée [16-17] : l'ionisation directe de NO₃⁻, la réaction de HNO₃ avec le radical OH[•] dans les grappes d'ionisation, et la réaction ultrarapide avec le radical-cation H₂O^{•+}, précurseur du radical OH[•]. Pour quantifier ces différentes voies de réaction, il est nécessaire de connaître le rendement initial des radicaux ainsi qu'à chaque moment de leur déclin.

Une autre application cruciale de ces résultats concerne les milieux biologiques. La concentration des molécules biologiques dans leur environnement aqueux est très élevée et, sous irradiation, elles peuvent rapidement capter les radicaux de l'eau. Pour estimer les différentes voies de réaction de l'électron hydraté et du radical OH[•] en radiobiologie, il est

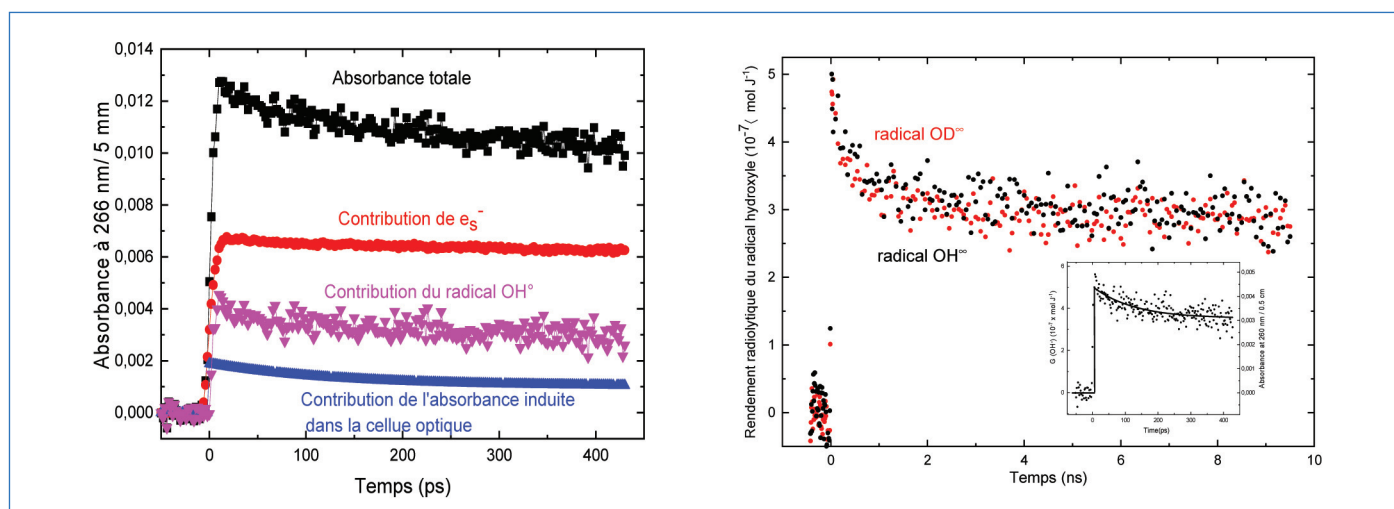


Figure 5 - À gauche : évolution de l'absorbance totale induite dans H₂O (courbe noire) à 266 nm après une impulsion de 7 ps sur une plage de 500 ps ; contribution de l'absorbance induite dans les parois de la cellule optique (courbe bleue) ; contribution de l'électron hydraté à 266 nm dans l'absorbance totale (courbe rouge). L'absorbance du radical OH[•] en fonction du temps est déduite des trois autres données (courbe rose). À droite : déclin des rendements radiolytiques des radicaux OH[•] (en rouge) et OD[•] (en noir) en fonction du temps sur une plage de 10 ns. En insert : déclin sur 400 ps des radicaux OH[•]. Voir [11] pour les données originales.

donc très important de connaître leurs rendements initiaux et en fonction du temps. On estime que l'électron hydraté ou le radical OH^{*} est capté en moins d'une nanoseconde par le milieu. Un nucléotide peut même capter l'électron avant sa solvation.

[1] O. Allen, The story of the radiation chemistry of water, in *Early Developments in Radiation Chemistry*, J. Kroh (ed), Royal Society of Chemistry, **1989**.
 [2] J. Belloni, Historic landmarks in radiation chemistry since early observations by Marie Skłodowska-Curie and Pierre Curie, *Nukleonika*, **2011**, *56*, p. 203-11.
 [3] M.S. Matheson, L.M. Dorfman, Detection of short lived transients in radiation chemistry, *J. Chem. Phys.*, **1960**, *32*, p. 1870-71.
 [4] J.A. LaVerne, S.M. Pimblott, Scavenger and time dependences of radicals and molecular products in the electron radiolysis of water: examination of experiments and models, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, p. 3196-206.
 [5] J. Belloni *et al.*, ELYSE: a picosecond electron accelerator for pulse radiolysis research, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, **2005**, *539*, p. 527-39.
 [6] J.-L. Marignier *et al.*, Time-resolved spectroscopy at the picosecond laser-triggered electron accelerator ELYSE, *Radiat. Phys. Chem.*, **2006**, *75*, p. 1024-33.
 [7] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ('OH/O⁻') in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1988**, *17*, p. 513-886.
 [8] F. Torche, J.-L. Marignier, Direct evaluation of the molar absorption coefficient of hydrated electron by the isosbestic point method, *J. Phys. Chem. B*, **2016**, *120*, p. 7201-06.
 [9] S.O. Nielsen, B.D. Michael, E.J. Hart, Ultraviolet absorption spectra of hydrated electrons, hydrogen, hydroxyl, deuterium, and hydroxyl-d radicals from pulse radiolysis of aqueous solutions, *J. Phys. Chem.*, **1976**, *80*, p. 2482-88.
 [10] G.V. Buxton, D.A. Lynch, C.R. Stuart, Radiation chemistry of D₂O: time dependence of the yields of the radicals at ambient temperature and rate constants for the reactions OD+OD and D+OD up to 200 °C, *J. Chem. Soc. Trans.*, **1998**, *94*, p. 2379-83.

[11] F. Wang *et al.*, Time-dependent yield of the hydrated electron and the hydroxyl radical in D₂O: a picosecond pulse radiolysis study, *PCCP*, **2018**, *20*, p. 15671-79.
 [12] D.M.A. Bartels, R. Cook, M. Mudaliar, C.D. Jonah, Spur decay of the solvated electron in picosecond radiolysis measured with time-correlated absorption spectroscopy, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, p. 1686-91.
 [13] Y. Muroya *et al.*, A re-evaluation of the initial yield of the hydrated electron in the picosecond time range, *Radiat. Phys. Chem.*, **2005**, *72*, p. 169-72.
 [14] A.K. El Omar *et al.*, Time-dependent radiolytic yield of OH^{*} radical studied by picosecond pulse radiolysis, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, p. 12212-16.
 [15] U. Schmidhammer, A.K. El Omar, A. Balcerzyk, M. Mostafavi, Transient absorption induced by a picosecond electron pulse in the fused silica windows of an optical cell, *Radiat. Phys. Chem.*, **2012**, *81*, p. 1715-19.
 [16] R. Musat, S.A. Denisov, J.-L. Marignier, M. Mostafavi, Decoding the three-pronged mechanism of NO₃⁻ radical formation in HNO₃ solutions at 22 and 80 °C using picosecond pulse radiolysis, *J. Phys. Chem. B*, **2018**, *122*, p. 2121-29.
 [17] R. Musat *et al.*, Pulse radiolysis study on the reactivity of NO₃⁻ radical toward uranous(IV), hydrazinium nitrate and hydroxyl ammonium nitrate at room temperature and at 45 °C, *PCCP*, **2019**, *22*, p. 5188.

Furong WANG, Karim EL OMAR et Faycal TORCHE ont effectué leur thèse à l'ICP en radiolyse impulsionnelle de l'eau.

Jean-Louis MARIGNIER a été chargé de recherche jusqu'en 2018 et responsable d'ELYSE.

Mehran MOSTAFAVI*, professeur à l'Université Paris-Saclay et responsable scientifique de la plateforme ELYSE.

* Institut de Chimie Physique (ICP) CNRS-Université Paris-Saclay, 91405 Orsay, France.
 Courriel : mehnan.mostafavi@universite-paris-saclay.fr



L'Union des professeurs de physique et de chimie

Une association d'enseignants au service des enseignants

Tous les *Bup* de 1907 à ce jour
 en téléchargement gratuit pour toute adhésion et abonnement

Publication numérique mensuelle
 avec impression papier trimestrielle



Consultation du *Bup* en ligne
 par articles et par numéro avec BupDoc

- ◆ Pour tous : 1907 → 2015
- ◆ Pour les abonnés : 2016 → 2020



Un congrès organisé chaque année
 par une académie différente



Le site : <http://www.udppc.asso.fr>

Espace Labo
Textes statutaires et documents
Gestion du laboratoire...

Espace Collège
Actualités
Journée collège UdPPC...

Espace Lycée
Programmes 2019-2021
Réforme baccalauréat 2021...

Documents thématiques
Autour de la classification périodique
Métrologie...

Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
 Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61 - secretariat.national@udppc.asso.fr