

# Influence des conditions d'irradiation et de l'état physique de l'échantillon sur la restauration des radicaux libres créés dans le p-dichlorobenzène

Autor(en): **Dimitropoulos, C. / Vargas, H. / Vragas, J.I.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **45 (1972)**

Heft 6

PDF erstellt am: **08.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-114422>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Influence des conditions d'Irradiation et de l'état physique de l'échantillon sur la Restauration des radicaux libres créés dans le *p*-dichlorobenzène

par C. Dimitropoulos<sup>1</sup>), H. Vargas<sup>2</sup>) et J. I. Vargas<sup>3</sup>

Département de Recherche Fondamentale,  
Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, France

(23. V. 72)

*Résumé.* Nous avons mis en évidence l'influence sur la restauration des radicaux libres créés dans le *p*-dichlorobenzène, de la dose du rayonnement ionisant et des défauts produits dans la matrice soit par bombardement neutronique, soit par traitement mécanique. Les résultats expérimentaux s'accordent avec le modèle de recuit thermique proposé. Il semble qu'au moins en partie, la restauration des radicaux libres se fait par capture électronique.

## Introduction

Les résultats de certains travaux sur les cristaux moléculaires irradiés, tendent à prouver qu'un mécanisme faisant intervenir des électrons et des ions positifs captés dans la matrice pendant l'irradiation, joue un rôle important dans le processus de la restauration des radicaux libres [1] à [4]. Sous cet aspect, nous avons entrepris une étude systématique du *p*-dichlorobenzène irradié à 78°K pour essayer de déceler les facteurs agissant sur la concentration relative et l'évolution des centres paramagnétiques dans le cristal. Des échantillons dans des états physiques différents ont été soumis à une série d'irradiations, avec rayonnement, doses et sous atmosphères variés. Nous avons suivi l'évolution des centres paramagnétiques présents par RPE (traitement thermique isochrone), en vue d'une possible élucidation de la nature des espèces formées.

## Partie Experimentale

Le *p*-dichlorobenzène utilisé provenait de Eastman (qualité 'reagent' réf. 89). Les mesures RPE ont été effectuées sur les spectromètres Varian 3 cm (modèles V-4502-04 et E.3) avec l'accessoire de température variable V-4557. Les paliers du recuit isochrone étaient de 10°—5 min. et les mesures de l'intensité du signal ont été faites à -180°C.

<sup>1</sup>) Laboratoire de Physique Expérimentale EPFL, 33 Avenue de Cour, 1007 Lausanne, Suisse.

<sup>2</sup>) Section de Physique du Solide, C.E.N. Grenoble, France.

<sup>3</sup>) ICEX, Universidade de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil.

## Resultats

Nous avons résumé une série de nos résultats dans les figures 1 à 4. Les courbes qui y sont présentées correspondent à la diminution de la concentration radicalaire globale en fonction de la température.

La figure 1 montre les stades de restauration du  $p\text{-Cl}_2\text{-}\phi$  polycristallin pour deux doses ( $5 \cdot 10^8$  et  $6,8 \cdot 10^6$  rads), de rayonnement  $\gamma$  pur. Les stades sont mieux définis pour la plus forte dose et la température du recuit diminue avec la dose. La figure 2 est tracée à partir de deux échantillons ayant absorbé la même dose en  $\gamma$  pur (500Mrads), mais une dose différente en neutrons rapides. Quoique cette différence ne soit pas

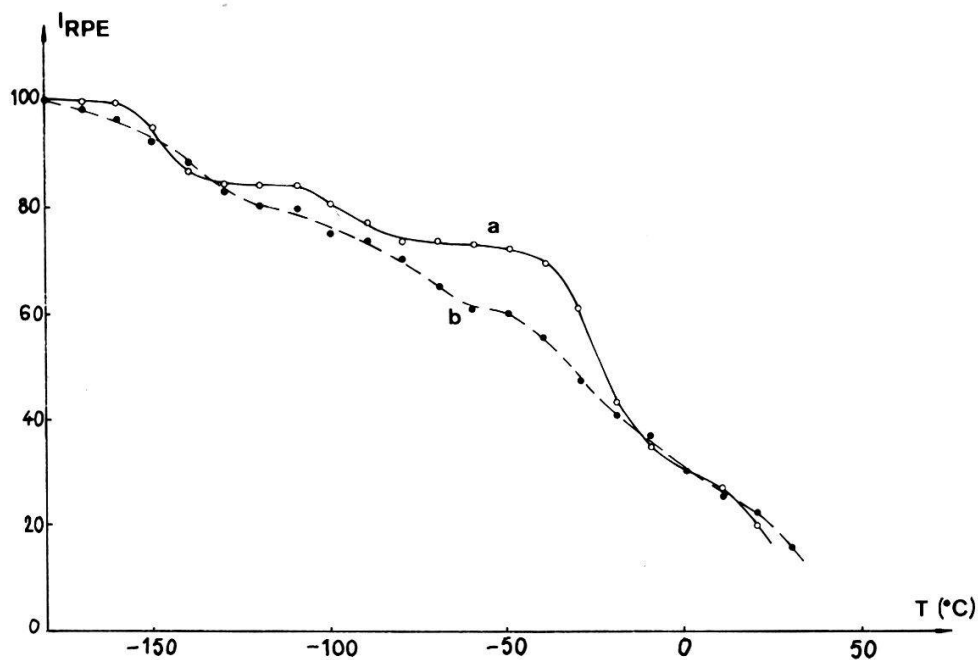


Figure 1  
Recuit après irradiation aux  $\gamma$  du  $\text{Co}^{60}$ . a)  $D = 500$  Mrad; b)  $D = 68$  Mrad.

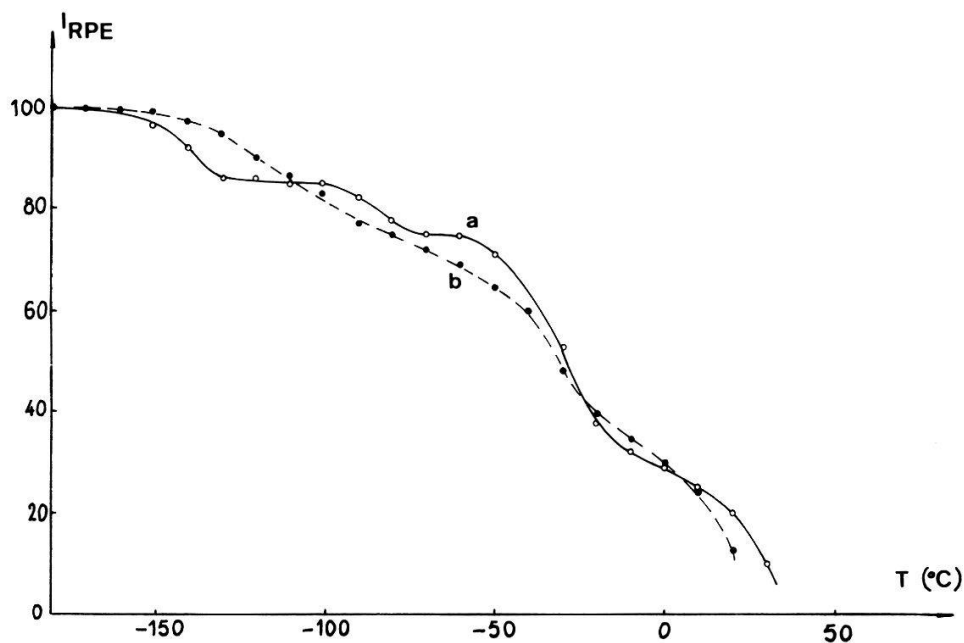


Figure 2  
Recuit après irradiation à la pile. a)  $D_\gamma = 500$  Mrad,  $D_n \cdot r = 1,4 \cdot 10^{14}$  n.cm<sup>-2</sup>; b)  $D_\gamma = 500$  Mrad,  $D_n \cdot r = 5 \cdot 10^{16}$  n.cm<sup>-2</sup>.

grande (de l'ordre de  $10^2$  n.cm<sup>-2</sup>), nous observons une diminution de la température de recuit le flux neutronique croissant, tandis que, sur la même courbe, les paliers sont nettement moins bien définis. Enfin, la figure 3 montre le recuit de deux échantillons de forme différente (polycristalline, 'verre' ou 'fondu') ayant subi la même dose pour le même type de rayonnement ( $D_\gamma = 500$  Mrads,  $D_n = 1,4 \cdot 10^{14}$  n.cm<sup>-2</sup>). L'échantillon polycristallin se restaure plus difficilement et ses stades de recuit sont plus nets que ceux correspondant aux 'verres'.

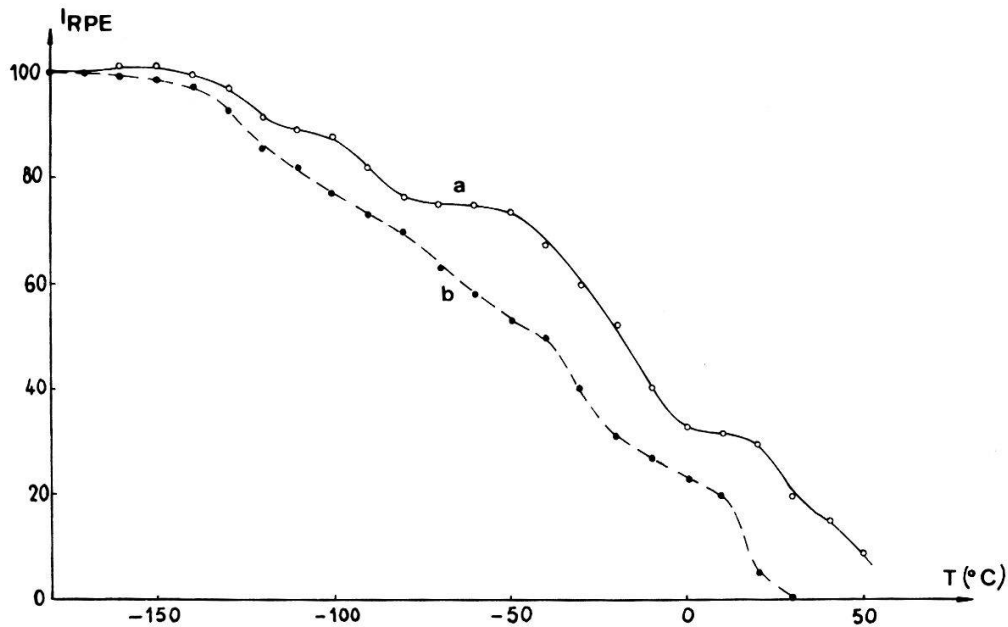


Figure 3

Recuit après irradiation à la pile. ( $D_\gamma = 500$  Mrad,  $D_n \cdot r = 1,4 \cdot 10^{14}$  n.cm<sup>-2</sup>). a) Polycristal; b) Verre ou fondu.

La figure 4 montre les courbes de recuit de deux échantillons (polycristallins) irradiés aux  $\gamma$  purs ( $D_\gamma = 68$  Mrads) sous atmosphères d'azote a) et d'oxygène b). Le dernier stade de recuit correspondant à +30°C environ, existant pour tous les traitements thermiques précédents, disparaît complètement.

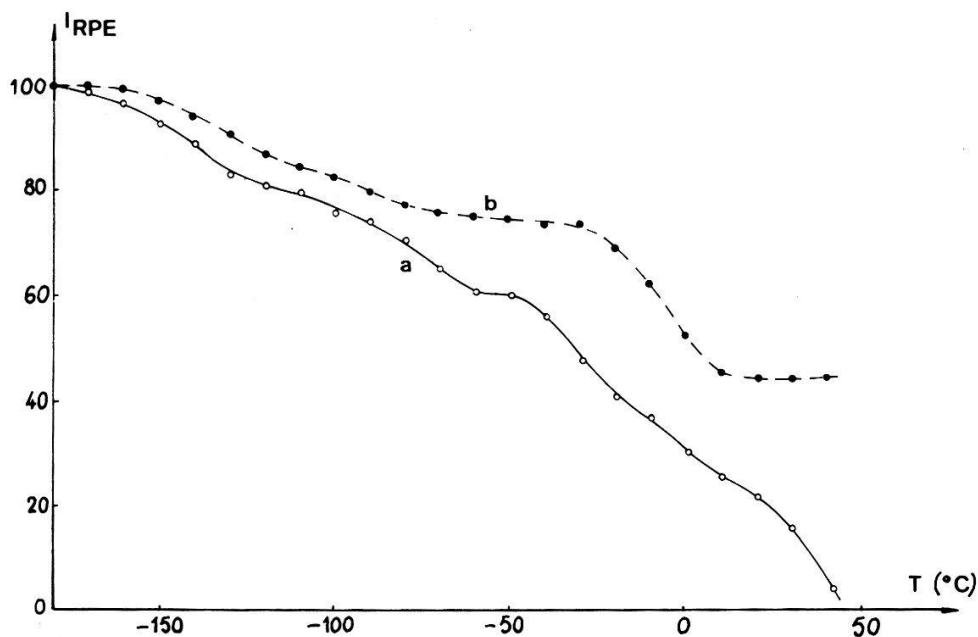


Figure 4

Recuit après irradiation aux  $\gamma$  du Co<sup>60</sup>. a) Irradiation sous azote; b) Irradiation sous oxygène.

## Discussion

Pendant l'irradiation, il y a création de niveaux des pièges d'électrons, ou des trous. Dans certains cas, quelques niveaux, dûs à des défauts du solide, peuvent déjà exister dans la bande interdite. Ces niveaux sont peuplés par des charges créées par le rayonnement et après la fin de l'irradiation, certains d'entre eux persistent dans la matrice.

Un échauffement du cristal a pour effet le dépeuplement de ces niveaux et les charges ainsi libérées diffusent dans la matrice pour être captées par des radicaux libres ou des charges opposées.

Nos expériences semblent s'accorder avec ce modèle et celui proposé précédemment [5] concernant les réactions des 'atomes de recul'.

En effet :

- a) L'augmentation de la dose de rayonnement ionisant accroît la concentration des charges dans la matrice. Il est donc normal que le processus de recuit des radicaux libres soit gêné par la présence d'un nombre plus grand d'espèces entrant en compétition avec eux pour la capture des porteurs. Ceci se traduit par une augmentation de l'énergie d'activation apparente pour les stades où ce processus entre en jeu. Or, ce mécanisme n'est pas le seul présent pour la restauration des radicaux libres dont la concentration augmente aussi jusqu'à une certaine limite avec la dose. D'où les différences observées quant à la définition des 'paliers' (fig. 1).
- b) L'irradiation aux neutrons rapides ou la vitrification du cristal par exemple, ont pour effet l'augmentation de la concentration des défauts cristallins capables de piéger des porteurs. Si ces porteurs sont des trous et si la restauration des radicaux se fait par capture électronique, il faut s'attendre à une plus grande facilité de restauration des radicaux libres. Ceci expliquerait l'allure des courbes des figures 2 et 3 et la diminution de la température de recuit pour les cristaux plus endommagés. Notons encore que dans l'état amorphe, nous pouvons supposer que la relaxation moléculaire facilitant leur recombinaison mutuelle est plus aisée.
- c) A dose constante, l'élimination complète d'un stade de recuit et la diminution considérable d'un deuxième après introduction d'oxygène pendant l'irradiation (fig. 4) confirme nos hypothèses en indiquant qu'au moins en partie la restauration se fait par capture électronique. En effet l'oxygène est un excellent accepteur d'électrons et joue un rôle important dans le recuit des défauts dans les cristaux moléculaires [2], [3].

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. E. WILLARD, *Fundamental Process in Radiation Chemistry*, Chap. 9. (J. Wiley, N.Y. 1968).
- [2] A. NATH, S. KHORANA, P. K. MATHUR et S. SARUP, *Ind. J. Chem.* 51, 4 (1965).
- [3] P. ODRU et J. I. VARGAS, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 7, 379 (1971).
- [4] C. DIMITROPOULOS, Thèse, Université de Grenoble (1972).
- [5] A. C. HADDOCK, F. E. TRELOAR et J. I. VARGAS, *Trans. Faraday Soc.* 59, 924 (1963).