

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 11 (1958)
Heft: 7: Colloque Ampère

Artikel: Radio-résistance des cristaux moléculaires par spectroscopie quadripolaire pure
Autor: Duchesne, Jules
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738909>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 23.11.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Radio-résistance des cristaux moléculaires par spectroscopie quadripolaire pure ¹

par Jules DUCHESNE

Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège, Cointe-Sclessin, Belgique

Nous nous limiterons ici à l'étude de l'action du rayonnement gamma du ⁶⁰Co sur les cristaux moléculaires. La méthode utilisée, qui a été développée récemment par notre groupe, est basée sur l'estimation de l'intensité des raies quadripolaires. Elle a l'avantage d'être simple, bien qu'elle ne puisse se réclamer d'une grande sensibilité puisque des doses d'environ 10⁷ roentgens sont requises pour produire des changements observables dans l'intensité. Ceci résulte du fait que ce ne sont pas les imperfections induites que l'on enregistre, mais seulement leur influence sur les raies caractérisant les molécules non perturbées. Elle ne s'applique pas invariablement à toutes espèces de radiations, mais est restreinte à celles qui sont caractérisées par un coefficient d'absorption très faible en sorte que la distribution des impuretés induites ne soit pas trop inhomogène. La caractéristique de la méthode est qu'elle intègre tous les types d'imperfection, et c'est là son principal avantage, bien que la nature chimique des nouvelles espèces formées lui soit étrangère. Nous avons procédé à une étude systématique de cristaux organiques halogénés dans des séries homologues de façon à mettre en évidence quelque relation éventuelle entre la structure moléculaire et cristalline et la radio-résistance.

Notre but est de compléter l'esquisse amorcée dans notre rapport de l'année dernière.

¹ The research reported in this document has been sponsored in part by the Air Office of Scientific Research of the Air Research and Development Command, United States Air Force, under Contract AF 61 (514)-1212, through the European Office, ARDC.

1. EFFET DES IMPURETÉS SUR L'INTENSITÉ DES SPECTRES QUADRIPOAIRES PURS.

Le problème de l'intensité s'est posé récemment en relation avec l'étude de l'influence des impuretés isomorphes. Dans le cas particulier des solutions solides de *p*-dibromobenzène et de *p*-dichlorobenzène à température ordinaire, l'on a trouvé [1] que de très faibles quantités de la première substance, de l'ordre de 10^{-3} , étaient capables de diminuer de manière significative l'intensité de la raie correspondant au chlore (isotope 35) de la seconde substance. On a pu non seulement établir qu'il s'agit d'un comportement très général, mais aussi formuler une loi rattachant l'intensité à la concentration de l'impureté [2].

2. EFFET DE L'IRRADIATION GAMMA DU ^{60}Co .

En supposant que la concentration des imperfections induites par le rayonnement est proportionnelle à la quantité de radiation gamma effectivement absorbée dans l'échantillon, on peut déduire de la relation caractérisant les cristaux mixtes l'expression ci-après [3]:

$$I/I_0 = e^{-v_r k D} .$$

Dans cette formule I_0 et I sont respectivement les intensités des raies quadripolaires avant et après irradiation. v_r est associé à chaque molécule d'impureté et représente un volume relatif (le volume des molécules résonantes est considéré comme unitaire) dans lequel les gradients de champ des molécules résonantes sont modifiés de telle façon qu'ils ne puissent plus contribuer à la formation de la raie. k est un coefficient qui dépend de la nature de l'échantillon et de la radiation utilisée, et D est la dose. Cette relation a été vérifiée pour une série de cristaux organiques halogénés présentant du point de vue moléculaire notamment d'étroites relations structurales [3].

3. RADIO-RÉSISTANCE.

La radio-résistance est mesurée conventionnellement par la dose nécessaire de rayonnement gamma pour produire une valeur I/I_0 égale à 0,6, ce qui correspond à une diminution de l'intensité de la raie de 40%. Celle-ci se manifeste essentiellement par un changement de la hauteur de la raie, tout au moins dans le domaine des concentrations des imperfections corres-

pendant à l'abaissement adopté [4]. L'échelle relative de radio-résistance pour des composés aliphatique, aromatiques et alicyclique est donnée dans la Table I.

TABLE I.

| Substances | Dose en 10^8 roentgens ¹ | Radio-résistance relative aux rayons gamma | Dose en e.v./molécule ² | G (nombre de molécules transformées par 100 e.v.) |
|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------------|
| γ -C ₆ H ₆ Cl ₆ | 0,074 | 1 | 0,2 | 1,4 |
| C ₆ Cl ₆ | 16,7 | 225 | 47 | 0,005 |
| p-C ₆ H ₄ Cl ₂ | 13,3 | 180 | 20 | 0,01 |
| p-C ₆ H ₄ Br ₂ | 0,36 | 5 | 0,8 | 0,3 |
| p-C ₆ H ₄ I ₂ | 1,8 | 25 | 5,5 | 0,05 |
| o-C ₆ H ₄ I(OH) | 0,33 | 5 | 0,6 | 0,43 |
| p-C ₆ H ₄ I(OH) | 0,36 | 5 | 0,7 | 0,39 |
| p-C ₆ Cl ₄ (OH) ₂ | 20,8 | 280 | 52 | 0,005 |
| p-(C ₆ H ₄) ₂ Br ₂ | 5 | 65 | 15,6 | 0,02 |
| CH I ₃ . 3S ₈ | 1,9 | 25 | 17 | 0,01 |

¹ Les valeurs fournies ici sont les résultats de mesures effectuées par MM. Depireux, Kanarek et Van de Vorst. Elles ne tiennent pas compte des variations des coefficients d'absorption en passant d'un composé à l'autre. La détermination de ces coefficients montre que ce facteur ne peut affecter la significations générale des conclusions.

² On sait qu'un million de roentgens libère $0,06 \times 10^{12}$ e.v. par gramme d'eau.

4. DISCUSSION DES RÉSULTATS [3, 4].

Parmi les dérivés halogénés de la même espèce, les composés aromatiques sont beaucoup plus radio-résistants que les composés alicycliques. Même quand le nombre d'atomes de chlore reste constant comme dans le cas des molécules C₆H₆Cl₆ et C₆Cl₆ la règle ne subit pas de modifications. L'accumulation de chlore sur un cycle aromatique (p-C₆H₄Cl₂ — C₆Cl₆) n'altère pas sensiblement la radio-résistance en phase solide, ce qui est conforme à des résultats déjà notés pour l'état liquide [5]. La radio-résistance remarquable des aromatiques était déjà bien connue pour les systèmes gazeux et liquides [6], ainsi que dans le cas particulier des polymères [7]. Ainsi, le cyclohexane et le benzène irradiés, en phase liquide, au moyen d'électrons de 1,5 Mev présentent des radio-résistances, exprimées par le rendement total pour 100 e.v. absorbés, dans le rapport de 10. A l'état gazeux, les particules α donnent seulement un rapport de 2. L'effet aromatique semblerait donc plus net pour l'état solide que pour les autres états;

toutefois, comme il pourrait dépendre des différences dans le comportement des radiations considérées, la chose reste à confirmer. On constate également que la substitution de brome ou d'iode au chlore réduit la radio-résistance dans les dérivés benzéniques. Toutefois, l'effet est spécialement significatif pour le brome, alors que l'on s'attendrait plutôt à ce que ce soit pour l'iode, tout au moins en ce qui concerne la concentration des imperfections induites. Cette situation ne pourrait être réalisée que si ν_r pouvait diminuer considérablement en passant de $C_6H_4Br_2$ à $C_6H_4I_2$. Pour appuyer cette nécessité, Depireux [3] a fourni des arguments basés essentiellement sur les propriétés cristallographiques de cette série de composés. Il est bien connu, en effet, que les p-dichloro et p-dibromobenzènes cristallisent dans le système monoclinique, tandis que le p-diiodobenzène correspond au système orthorhombique. Dans les deux groupes, les cycles benzéniques sont presque co-planaires et les axes moléculaires sont parallèles. Cependant, tandis que les écarts entre les plans réticulaires sont presque identiques dans le premier groupe (3,73 Å), ils sont très différents dans le p-diiodobenzène où ils s'élèvent à 6,21 Å. Comme il est fort probable que l'action des radiations se manifeste notamment par la rupture d'une liaison CX (X = halogène), il semble naturel que les halogènes libres migrent dans la région séparant les plans moléculaires. En tenant compte du rapport du rayon covalent des différents halogènes à l'espace libre, qui est notablement plus faible pour le composé iodé, on comprend que son ν_r soit également relativement petit. Bien qu'il soit encore impossible d'évaluer l'importance de cet effet, on comprend néanmoins que des facteurs d'origine purement cristallographique sont susceptibles d'interférer avec les facteurs à l'échelle de la structure moléculaire pour produire la radio-résistance. Des recherches parallèles pour les états gazeux et liquides seraient souhaitables. On peut prédire, d'après les résultats qui viennent d'être discutés, que la radio-résistance, dans ces phases, doit être beaucoup moins sensible à la nature du halogène substitué.

En passant de l'o-iodophénol au p-iodophénol, on ne trouve pas de changement marqué de la radio-résistance. Ceci indique que la liaison hydrogène interne, présente dans le premier composé et absente dans le second, ne joue pas un rôle notable. Le fait que les deux composés sont beaucoup plus radio-sensibles que le p- $C_6H_4I_2$ dépend probablement du groupe caractéristique OH. Toutefois, ce comportement ne se retrouve pas dans le cas apparemment similaire de p- $C_6Cl_4(OH)_2$, caractérisé par des liaisons hydrogène, et C_6Cl_6 . Ces deux substances ont des radio-résistances

voisines. L'iodoforme, d'autre part, ne semble pas *a priori* pouvoir donner lieu à une radio-résistance comparable à celle du p-C₆H₄I₂. Mais en complexion avec le soufre (CHI₃ · 3S₈), il acquiert le même degré. Cela semble indiquer que le soufre agit ici comme protecteur, d'après un mécanisme tel que l'énergie absorbée dans CHI₃ serait finalement dissipée par conversion interne dans le soufre.

Dans tous les cas considérés, lorsque l'irradiation atteint un certain seuil, la loi exponentielle ne se vérifie plus et l'on assiste à une sorte de saturation montrant que les photons deviennent moins efficaces dans la création de nouvelles imperfections [4]. Cet effet est probablement le résultat d'un transfert d'énergie dans le genre de celui qui vient d'être invoqué et il est analogue au mécanisme de scintillation. Toutefois, il serait réalisé ici grâce à la présence des impuretés induites, au moment où leur concentration est favorable, à condition que le potentiel d'excitation de celles-ci soit inférieur à celui du substrat. La fluorescence que l'on peut attendre dans un tel processus doit être étudiée expérimentalement afin d'établir le détail des lois qui gouvernent ce que l'on peut appeler le phénomène de self-protection.

Il resterait à examiner beaucoup d'autres questions, en particulier l'évolution de la radio-résistance au sein des dérivés aromatiques eux-mêmes, que l'on a pu rattacher au degré de délocalisation des électrons- π , et l'effet oxygène. Ces questions sont discutées ailleurs [3].

BIBLIOGRAPHIE

1. J. DUCHESNE et A. MONFILS, *Comptes rendus*, Paris, 238, 1801, 1954.
 2. A. MONFILS et D. GROSJEAN, *Physica*, 22, 541, 1956; voir aussi B. DREYFUS et D. DAUTREPPE, *Comptes rendus*, Paris, 243, 1517, 1956 et R. E. MICHEL et R. D. SPENCE, *J. Chem. Phys.*, 26, 954, 1957.
 3. J. DUCHESNE et A. MONFILS, *J. Chem. Phys.*, 23, 1969, 1955; *Physica*, 22, 818, 1956; J. DUCHESNE, A. MONFILS et J. DEPIREUX, *Comptes rendus*, Paris, 243, 259, 1956; J. DUCHESNE, *Archives des Sciences*, Genève, fasc. spéc., 10, 257, 1957; J. DEPIREUX, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 43, 751, 1957; J. DEPIREUX et J. DUCHESNE, *Nature*, 181, 759, 1958; J. DUCHESNE, *Symposium de la Société chimique de Grande-Bretagne*, Bristol, 1958 (sous presse).
 4. J. DEPIREUX, J. DUCHESNE et A. VAN DE VORST, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, (sous presse).
 5. C. BOUBY, A. CHAPIRO, M. MAGAT, E. MIGIRDICYAN, A. PREVOT-BERNAS, L. REINISCH et J. SEBBAN, *Proc. of the Int. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, 7, 526, 1956.
 6. E. COLLINSON et A. J. SWALLOW, *Chem. Rev.*, 56, 499, 1956.
 7. P. ALEXANDER et A. CHARLESBY, *Nature*, 173, 578, 1954.
-