

**Zeitschrift:** Archives des sciences [1948-1980]  
**Herausgeber:** Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève  
**Band:** 13 (1960)  
**Heft:** 9: Colloque Ampère

**Artikel:** Étude par RPE de quelques radicaux libres produits par irradiation dans les solides à basse température  
**Autor:** Bensasson, R. / Leibler, K. / Marx, R.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-738587>

### **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:** 02.04.2026

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

# Etude par RPE de quelques radicaux libres produits par irradiation dans les solides à basse température

par R. BENSASSON, K. LEIBLER, R. MARX, H. SZWARC

---

## INTRODUCTION.

La chimie des rayonnements en phase solide pose un certain nombre de problèmes qu'il est difficile de résoudre par les méthodes classiques (et toujours indirectes) d'interception des radicaux, ou d'analyse des produits formés après fusion. C'est pourquoi il nous a semblé intéressant d'utiliser parallèlement la spectroscopie RPE qui permet d'étudier les radicaux formés et leur évolution, directement dans la phase solide.

Dans le cadre de ces recherches nous nous proposons d'exposer deux séries de résultats:

- l'une concerne le cyclohexane et ses dérivés monohalogénés: iodure, bromure, chlorure;
- l'autre une série de quatre monomères vinyliques: acrylonitrile, méthacrylonitrile, acrylate de méthyle, méthacrylate de méthyle.

## I. MÉTHODE EXPÉRIMENTALE.

### a) *Spectrographe.*

Nous avons utilisé un spectrographe construit au Laboratoire fonctionnant à une fréquence de 7000 MHz [1] que nous avons légèrement modifié:

- la puissance fournie par le klystron est fortement atténuée pour éviter les phénomènes de saturation à basse température. Dans nos expériences nous avons utilisé 1 à 2 mw dans une cavité dont le facteur de surtension est de l'ordre de 10 000;
- pour compenser la diminution de sensibilité correspondante nous avons remplacé la modulation basse fréquence du champ magnétique par une modulation à 20 KHz au moyen d'une boucle intérieure à la cavité de mesure (fig. I, 14);

— le champ magnétique continu est balayé linéairement à l'aide de bobines fixées sur l'aimant. La durée d'un balayage complet est de 23 sec. et son amplitude peut varier de 10 à 300 oe de part et d'autre du champ fixe fourni par l'aimant permanent (2350 oe). L'étalonnage du champ a été fait à l'aide des raies de l'hydrogène d'une part (écart 505 oe) et du sel de Fremy en solution d'autre part (3 raies écartées de 13 oe).

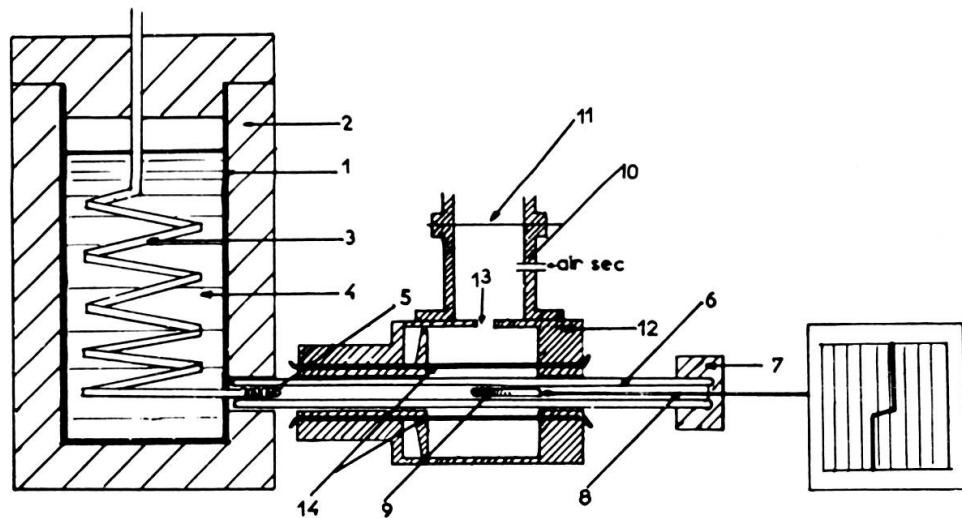


Fig. I.

Schéma du système de refroidissement.

1: récipient métallique; 2: enveloppe isolante; 3: serpentin de cuivre; 4: bain réfrigérant; 5: résistance chauffante; 6: manchon isolant à double paroi de quartz; 7: bouchon isolant; 8: thermocouple; 9: échantillon; 10: guide d'onde; 11: feuille de téflon; 12: cavité hyperfréquence; 13: trou de couplage; 14: fils de modulation du champ magnétique.

#### b) *Système de refroidissement.*

Nous avons réalisé un système de refroidissement par courant gazeux qui nous permet de faire varier la température de façon continue à partir de  $-190^{\circ}\text{C}$  (fig. I). Le débit gazeux étant réglé à une valeur convenable (qui dépend des pertes thermiques du système) on fait varier le chauffage par la résistance [5]. Le gradient de température à l'intérieur de la cavité est rendu négligeable par l'utilisation d'un manchon de quartz assez long pour que l'échantillon se trouve loin de l'extrémité ouverte. De plus, la température de l'échantillon est égale (à moins de  $1^{\circ}$  près) à la température mesurée par le thermocouple placé à l'entrée de la cavité, et enregistrée de façon continue pendant la durée de l'expérience.

c) *Préparation des échantillons et irradiation.*

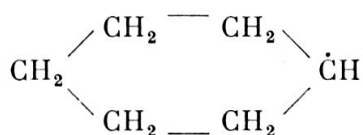
Les échantillons d'environ 0,25 cm<sup>3</sup> sont préparés dans des tubes cylindriques de 5 mm de diamètre et 4 à 5 cm de long en quartz « spectrostyl », puis dégazés et scellés sous un vide de l'ordre de 10<sup>-3</sup> mm de Hg. L'irradiation se fait à la température de l'azote liquide, les échantillons sont ensuite transférés dans la cavité du spectrographe en un temps assez court pour que leur température n'ait pas le temps de varier de plus de 1 à 2 degrés.

## II. RÉSULTATS.

1. *Cyclohexane et dérivés.*

Nous avons étudié les radicaux libres formés par irradiation (10<sup>5</sup> r/h, 10<sup>6</sup> à 5.10<sup>6</sup> r), dans les conditions définies précédemment, dans le cyclohexane et les iodure, bromure et chlorure de cyclohexyle.

A 90° K, les spectres obtenus pour ces corps ont tous les mêmes caractéristiques [2, 3] (fig. IIa): 6 raies dont les intensités relatives sont 1-1-2-2-1-1 [3]. L'écartement entre les raies extrêmes est de 120 gauss; l'écartement des raies est de 26 gauss entre la première et la deuxième et de 44 gauss entre la première et la troisième [4]. Seules les largeurs des raies varient d'un composé à l'autre. De plus, les échantillons de bromure et d'iodure de cyclohexyle sont colorés en brun après irradiation, et cette couleur persiste après fusion dans l'iodure, ce qui indique la présence d'iode. On peut donc penser que, dans les halogénures de cyclohexyle, c'est l'halogène qui est arraché par le rayonnement. Donc, dans les quatre corps étudiés, le radical libre produit doit être le radical cyclohexyle:



Lorsqu'on chauffe les échantillons, de 90° K jusqu'à la température de disparition des radicaux, les largeurs des raies diminuent et la résolution des spectres s'améliore (fig. II b). Cela indique soit une diminution de l'interaction spin-réseau, soit une diminution de l'effet d'anisotropie dû au réseau cristallin.

Dans le cas du chlorure de cyclohexyle, nous observons des phénomènes particuliers. Lors de l'élévation de température, nous avons observé à partir de 159° K, en plus de l'amélioration de la résolution, un dédouble-

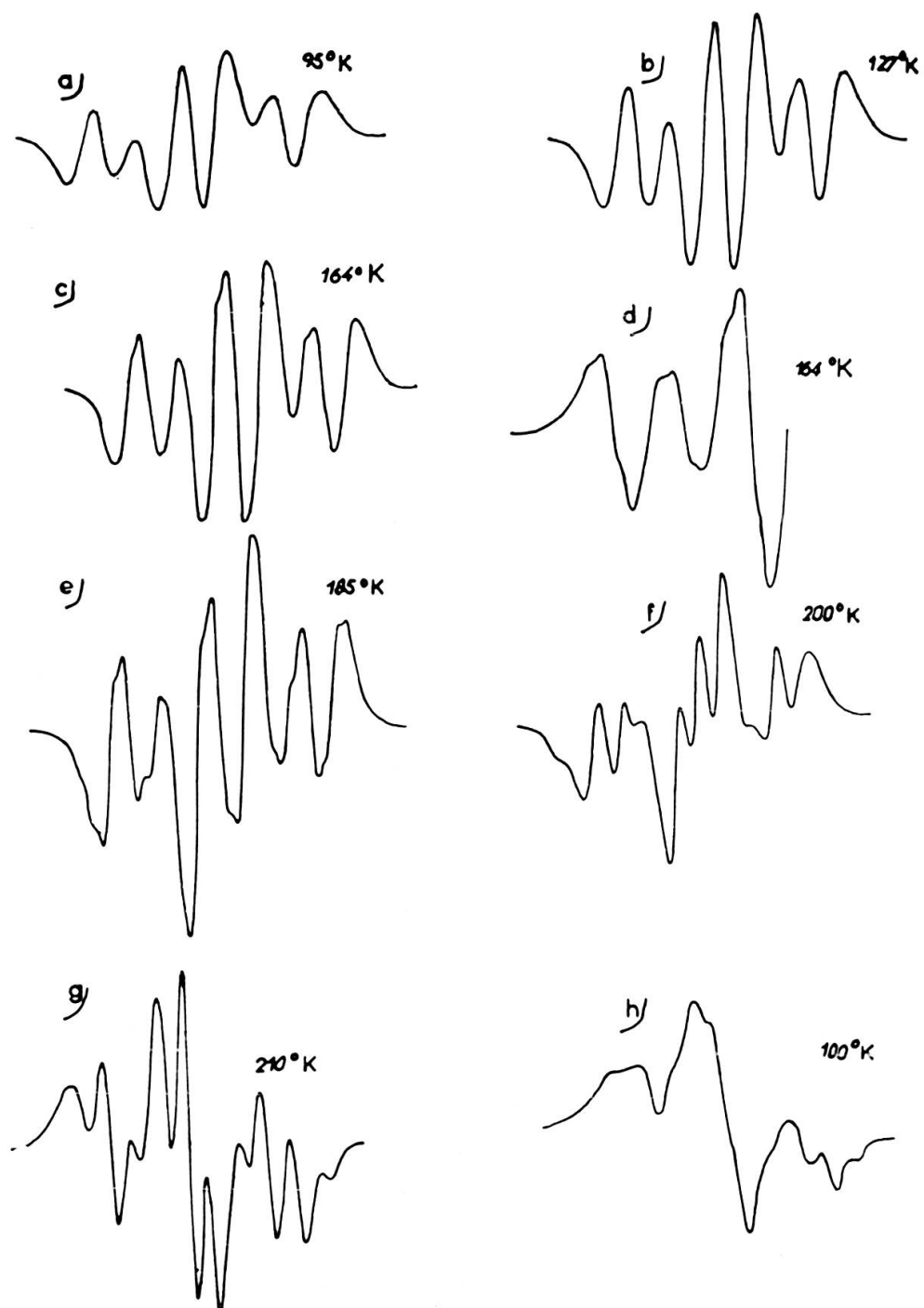


Fig. II.

Spectres des radicaux produits par irradiation  $\gamma$  du chlorure de cyclohexyle. Mesures faites *a)* à  $95^\circ\text{ K}$ ; *b)* à  $127^\circ\text{ K}$ ; *c, d)* à  $164^\circ\text{ K}$  au cours de la transformation réversible avec la température. Pour le spectre (*d*), on a utilisé un balayage plus lent du champ magnétique afin de mieux observer les détails de la structure; *e, f)* à  $185^\circ\text{ K}$  et  $200^\circ\text{ K}$ , au cours de la transformation irréversible avec la température; *g, h)* après cette transformation, à  $210^\circ\text{ K}$  et à  $100^\circ\text{ K}$ .

ment des bandes qui conduit à un spectre à 16 raies (fig. II *c, d*). Ce dédoublement est réversible avec la température et, après retour à 90° K, nous observons le spectre initial. A partir de 171° K, le nombre des radicaux diminue et l'on observe une nouvelle variation de la forme du spectre (fig. II *e, f, g*) (qui est alors formé de 10 raies), variation que l'on peut obtenir en maintenant l'échantillon à 181° K pendant une demi-heure environ. Cette transformation est irréversible avec la température et, si l'on revient à 90° K, on ne retrouve pas le spectre initial (fig. II *h*). Il est probable que, lors de la première transformation du spectre, nous avons affaire au même radical; par contre, lors de la seconde transformation, nous avons certainement affaire à une autre forme radicalaire.

Nous avons déterminé les rendements radicalaires  $G$  pour les différents corps étudiés et nous avons trouvé, pour des conditions de cristallisation analogues (trempe brusque dans l'azote liquide):

- pour le cyclohexane: 1,4;
- pour l'iodure de cyclohexyle: 3,5;
- pour le bromure de cyclohexyle: 4,8;
- pour le chlorure de cyclohexyle: 8,5.

Nous avons remarqué que, dans le cas du cyclohexane,  $G$  varie avec les conditions de cristallisation. Si l'on refroidit l'échantillon en plongeant une de ses extrémités dans l'azote liquide, on trouve des valeurs de  $G$  allant de 3 à 4. Si l'on fait subir à l'échantillon une trempe brusque dans l'azote liquide, suivie d'un recuit d'une quinzaine d'heures à  $-80^{\circ}$  C, on trouve un  $G$  de l'ordre de 1,2. Une expérience faite sur le cyclopentane a donné des résultats encore plus frappants, puisque dans les mêmes conditions,  $G$  passe de 2 à 0,3.

Cela donne à penser que  $G$  croît avec le nombre de défauts du réseau cristallin et que les radicaux libres formés sont piégés dans ces défauts, sans qu'il soit encore possible de préjuger de la nature de ceux-ci.

Nous avons étudié la disparition, sans doute due à la recombinaison des radicaux formés dans les différents corps, en fonction de la température. Cette recombinaison des radicaux se fait dans des domaines de températures assez étroits:

- pour le cyclohexane 160 - 175° K;
- pour l'iodure de cyclohexyle 115 - 130° K;
- pour le bromure de cyclohexyle 185 - 205° K;
- pour le chlorure de cyclohexyle 170 - 220° K.

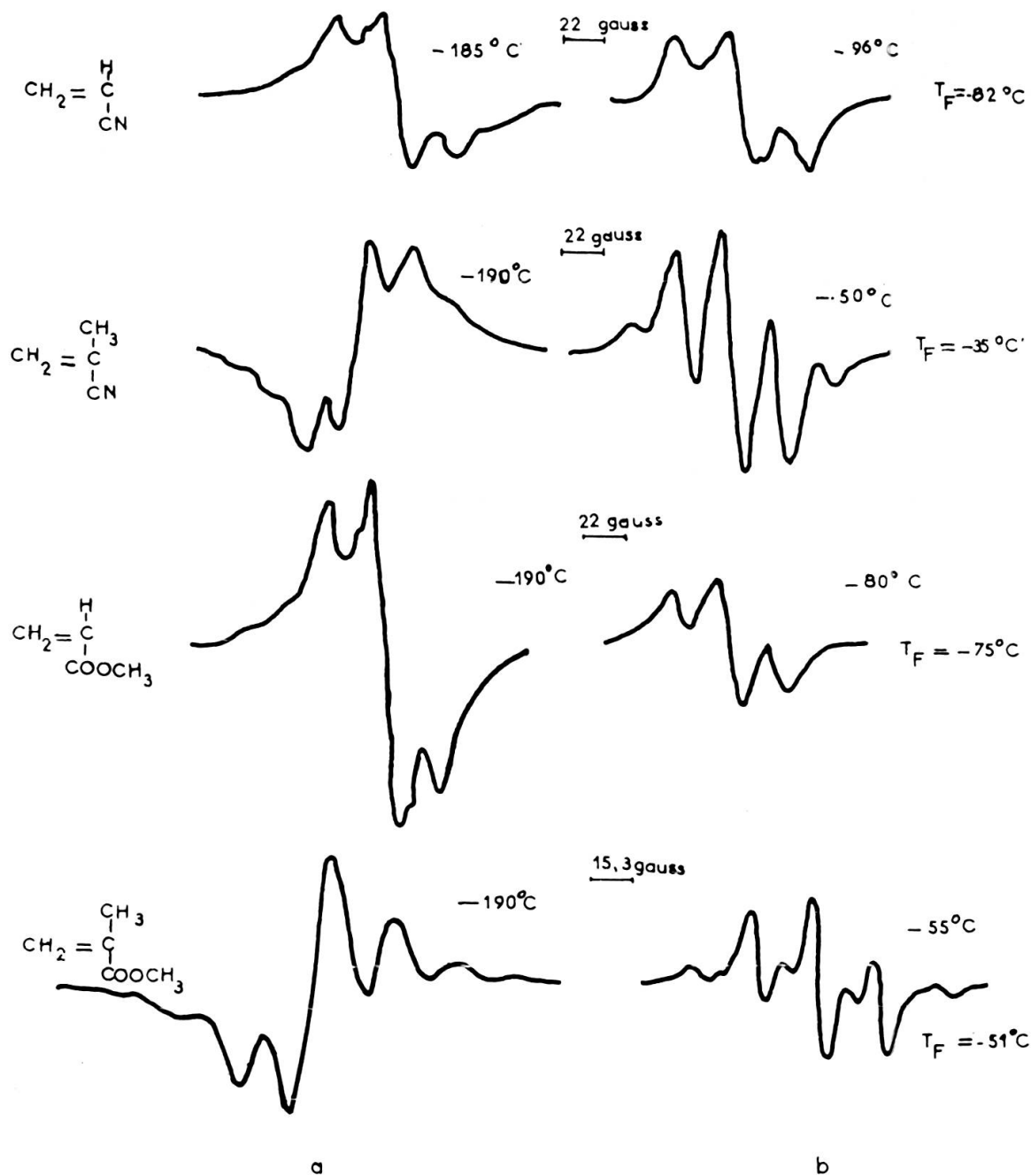


Fig. III.

- a) Spectres obtenus au voisinage de la température d'irradiation;  
 b) Spectres obtenus au voisinage de la température de fusion.

Les énergies d'activation de recombinaison sont de 25 kcal/mole pour le chlorure de cyclohexyle et d'environ 20 kcal/mole pour les trois autres corps.

Cette recombinaison suit une loi cinétique du second ordre, pour les durées de mesure employées (de 15 à 30 min.).

Remarquons que la disparition totale des radicaux libres a lieu à l'état solide. Toutefois, des énergies d'activation aussi élevées ne peuvent pas s'expliquer par le seul phénomène de diffusion. Des expériences en cours doivent venir éclaircir ce point.

## 2. Monomères vinyliques.

La plupart des irradiations ont été faites aux RX avec des doses de  $7 \cdot 10^6$  r. fournies par un tube fonctionnant sous 700 KV. Mais quelques irradiations faites avec une source de  $\text{Co}^{60}$  de 200 curies ont donné des résultats identiques.

Au voisinage de la température d'irradiation, nous avons observé pour les quatre monomères étudiés: acrylonitrile; méthacrylonitrile; méthylméthacrylate et méthyl acrylate; des spectres de résonance (fig. III a) différents de ceux qui ont été observés dans leur photolyse en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [5].

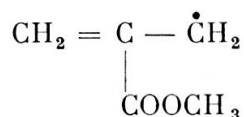
On observe en outre les deux raies du radical  $\text{H}^\bullet$  en concentration 100 fois plus faible environ. Mais nous ne pouvons pas affirmer qu'il provient du monomère car des tubes vides irradiés donnent des radicaux  $\text{H}^\bullet$  (provenant de l'eau adsorbée) en concentration du même ordre.

Lorsqu'on réchauffe lentement les échantillons à l'intérieur du spectrographe on observe un changement progressif et irréversible de la forme des spectres. On remarquera qu'au voisinage du point de fusion (fig. I b) les spectres sont (sauf pour l'acrylonitrile) identiques à ceux que donnent, d'une part les polymères correspondants irradiés, d'autre part les radicaux occlus dans les polymères précipités [5, 6, 7].

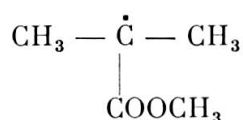
Enfin, après fusion des échantillons on observe la présence de polymère en plus ou moins grande quantité.

Bien qu'il soit très difficile de déterminer de façon sûre la structure des radicaux d'après leur spectre RPE, les remarques précédentes et l'étude de la polymérisation de l'acrylonitrile [8], permettent de penser que les spectres (I a) proviennent de radicaux monomères et les spectres (I b) de radicaux correspondant à une chaîne croissante. Le cas du méthyl méthacrylate nous semble le plus facile à interpréter dans la mesure où la structure des spectres est relativement simple.

Le spectre initial à 7 raies, dont les intensités sont dans les rapports 1/6/16/23, pourrait résulter de la superposition d'un spectre à 3 raies dû au radical primaire



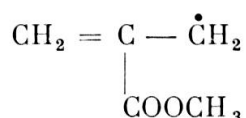
et d'un spectre à 7 raies dû au radical



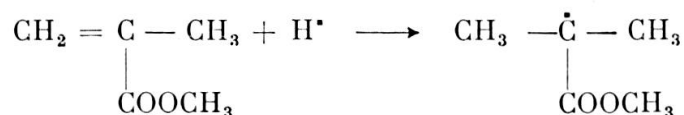
formé dans une réaction secondaire.

L'écartement de  $(19 \pm 1)$  gauss mesuré entre les raies est en bon accord avec l'écartement calculé de 19,5 g.

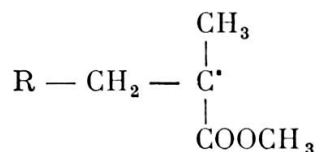
La très faible proportion de radicaux primaires



et  $\text{H}^\bullet$  pourrait s'expliquer par leur réactivité très grande même aux basses températures. En particulier les radicaux  $\text{H}^\bullet$  réagiraient dès leur formation sur le monomère environnant de la façon suivante:



La polymérisation pourrait alors être initiée par les deux types de radicaux monomères présents et conduire aux radicaux croissants



dont on observe le spectre à plus haute température. Notons encore que les écartements mesurés,  $0 \pm 23$ ,  $\pm 45$  gauss pour les 5 raies principales et  $\pm 10 \pm 35$  pour les 4 raies secondaires, sont en bon accord avec les valeurs trouvées pour le polyméthyl méthacrylate irradié ou précipité en cours de polymérisation.

Le cas des autres monomères est beaucoup moins simple à interpréter car les structures fines sont plus difficiles à identifier. Les expériences en

cours nous permettront peut-être de proposer un schéma du même type que le précédent.

Du point de vue quantitatif, nous avons d'une part mesuré les rendements radicalaires G (pour 100 ev), d'autre part commencé l'étude cinétique des réactions des radicaux formés.

Les rendements mesurés sont très faibles de l'ordre de 0,2 à 0,4. et semblent dépendre des conditions de cristallisation. L'étude cinétique en cours a pour but de suivre l'évolution des radicaux en fonction du temps, pour différentes températures entre  $-190^{\circ}$  K et leur point de fusion. Les résultats sont encore trop fragmentaires pour être exposés ici.

#### CONCLUSION.

Au cours des études que nous avons entreprises, un certain nombre de problèmes ont attiré notre attention, concernant l'intérêt et les difficultés de la méthode RPE pour les problèmes qui nous préoccupent.

L'intérêt essentiel réside, nous semble-t-il, dans la possibilité de détecter les radicaux à l'état solide et d'étudier leur réactivité dans ce même milieu. Mais il est extrêmement difficile et hasardeux, dans l'état actuel des connaissances, de caractériser de façon sûre les radicaux d'après leur spectre. Sans doute faudrait-il entreprendre une étude systématique des molécules simples et de leurs homologues marqués isotopiquement pour essayer d'établir une sorte de « dictionnaire » comme cela a été fait pour d'autres méthodes spectroscopiques.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. MARX, R. et M. BRUMA, *Archives des Sciences*, vol. 11, fasc. spéc. (1958), 136.
  2. SMALLER et M. S. MATHESON, *J. Chem. Phys.*, 28, n° 6 (1958), 1169.
  3. CHERNIAK, N. Ia., N. N. BUBNOV, L. S. POLIAK, Iu. D. TSVETKIV et V. V. VOEVODSKI, *Optics and Spectroscopy*, VI, n° 4 (1959), 360.
  4. SZWARC, H., *J. Chim. Phys.*, sous presse.
  5. INGRAMS, Symons Townsend, *Trans. Far. Soc.*, 54, 409, 1958.
  6. ABRAHAM, R. J., F. WHIFFEN, *Trans. Farad. Soc.*, 54, 1291, 1958.
  7. ABRAHAM, R. J., H. W. MELVILLE, D. W. OVERRALL, D. H. WHIFFEN, *Trans. Farad. Soc.*, 54, 1133, 1958.
  8. R. BENSASSON, R. MARX, Symposium de Chimie macromoléculaire, Moscou, 1960.
-