

**Ministre de l'enseignement supérieur et de la recherche  
Scientifiques**

**UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE  
Faculté des sciences de l'ingénieur  
Département d'électronique**

**N°**

**Mémoire**

**Pour obtenir le diplôme de**

**MAGISTER EN ELECTRONIQUE**

**Option: Biocapteurs à semi-conducteurs en biomédecine**

**Présentée et soutenue publiquement par**

**TOUAFEK Naïma**

**SIMULATION DE L'EVOLUTION SPATIO-  
TEMPORELLE DES MOLECULES ET ATOMES  
IONISES PAR DES ELECTRONS IRRADIANTS DE  
L'EAU LIQUIDE**

**Soutenu Le : 29/11/2005**

**Membres du Jury:**

<b>BENSLAMA</b>	<b>M.</b>	<b>Professeur à l'Université de Constantine</b>	<b>Président</b>
<b>SAIFI</b>	<b>A.</b>	<b>Professeur à l'Université de Constantine</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>BOUCHEMAT</b>	<b>M.</b>	<b>Professeur à l'Université de Constantine</b>	} <b>Examineurs</b>
<b>REBIAI</b>	<b>S.</b>	<b>Maître de conférence à l'Université de Constantine</b>	

## **Remerciements**

Je remercie vivement Monsieur M. Benslama, Directeur du laboratoire d'électromagnétisme et télécommunication, qui a accepté de présider la commission d'examen.

J'adresse mes profonds remerciements à Monsieur A. Saifi, Professeur au département d'électronique pour, son encadrement, l'aide considérable, sa grande disponibilité, que j'espère être à la hauteur et justifier sa confiance.

Je remercie Monsieur M. Bouchemat, Professeur au département d'électronique, qui a accepté de juger ce travail.

Je remercie également Madame S. Rebiai, Maître de conférence au département d'électronique d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier vivement toutes les personnes qui m'ont aidé à réaliser ce travail.

## **Résumé**

Notre travail a pour objectif de mieux comprendre l'évolution spatio-temporelle des diverses espèces radiolytiques, créées  $10^{-12}$ s après l'irradiation de l'eau liquide par des électrons.

Nous avons élaboré un modèle dépendant du temps, où le mouvement et les réactions chimiques entre particules sont simulés par l'échantillonnage des lois de Smoluchowski.

Afin d'éviter des temps de calculs excessifs, nous introduisons la notion de « clusters » : un cluster est un groupe de particules, considéré et traité comme une « mini trace » indépendante pendant un temps déterminé.

Les résultats obtenus sont les rendements radiochimiques de toutes les espèces issus de la radiolyse de l'eau entre  $10^{-12}$  et  $10^{-7}$  seconde. Des comparaisons avec des résultats expérimentaux et d'autres modèles numériques sont présentées.

Ces résultats sont dans une certaine mesure comparables à ceux d'autres modèles, qu'ils soient théoriques ou expérimentaux, malgré les différentes énergies utilisées par les uns et les autres.

## **Mots clés :**

- Monte-Carlo
- Diffusion
- Espèces radiolytiques
- Rendements radiochimiques
- Clusters
- Radiolyse

## **Abstract**

Our work aims to better include/understand the space-time evolution of the various radiolytic species, created  $10^{-12}$ s after the irradiation of liquid water by electrons.

We worked out a model depend on time, when the chemical movement and reactions between particles are simulated by the sampling of the laws of Smoluchowski.

In order to avoid excessive computing times, we introduce the concept of "clusters": a cluster is a group of particles, regarded and treated as "mini an independent trace" during a given time.

The results obtained are the radiochemical outputs of the species  $e^-_{aq}$ , H, OH,  $H^+_{aq}$ ,  $HO_2$ ,  $OH^-$ ,  $H_2$  resulting from the radiolysis of water between  $10^{-12}$  and  $10^{-7}$  second. Comparisons with experimental results and other digital models are presented.

These results are to a certain extent comparable with those of other models that they are theoretical or experimental, in spite of the various energies used by all and sundry.

### **Key words:**

- Monte-Carlo
- Diffusion
- Radiolytic Species
- Radiochemical Outputs
- Clusters
- Radiolysis

## ملخص

يرتكز عملنا هذا على فهم التطور الفضائي- الزمني لمختلف الأصناف الراديكالية التي تكونت بعد  
ثا من إشعاع الماء السائل بالإلكترونات.  $10^{-12}$

قد استعملنا نموذج مرتبط بالزمن, أين حركة الجزيئات و التفاعلات الكيميائية بينها تم دراستها بنموذج  
Smoluchowski.

وهي مجموعة من الجزيئات يتم التعامل معها على " الباقية" وللتقليل من زمن الحساب, أدخلنا مفهوم  
مستقلة خلال زمن معين. " نصف اثر" أنها

و  $10^{-12}$  النتائج المتحصل عليها هي المردود الراديوكيميائي لكل الأصناف الناتجة من تحليل الماء بين  
ثا, وقد تمت مقارنتها بنتائج تجريبية و نماذج أخرى رياضية.  $10^{-7}$

هذه النتائج كانت قابلة للمقارنة مع نماذج أخرى سواء نظرية أو تجريبية, رغم اختلاف طاقة  
الإلكترونات المستعملة من نموذج إلي آخر.

### الكلمات المفتاحية:

- الانتشار
- الأصناف الراديكالية
- المردود الراديوكيميائي
- الباقية

# **TABLEAU DES MATIERES**

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b><u>Chapitre I: Chronologie des évènements physiques</u></b>	
<b><u>faisant suite à une irradiation par des électrons.....</u></b>	<b>3</b>
<b>I- Introduction :</b>	<b>4</b>
<b>II- Chronologie des évènements</b>	<b>4</b>
<b>II-1 Interaction des électrons avec la matière</b>	<b>4</b>
<b>II-1-1 Effets sur le milieu</b>	<b>5</b>
<b>II-1-1-1 Choc inélastique</b>	<b>5</b>
<b>a- Ionisation</b>	<b>5</b>
<b>b- Excitation</b>	<b>6</b>
<b>c- Transfert thermique</b>	<b>7</b>
<b>II-1-1-2 Choc élastique (rayonnement de freinage)</b>	<b>7</b>
<b>II-2 Le transfert linéique d'énergie T.L.E</b>	<b>8</b>
<b>II-3 Trajectoire et parcours des électrons dans la matière</b>	<b>8</b>
<b>III- La radiolyse de l'eau</b>	<b>9</b>
<b>III-1 Electrons incidents d'énergie E supérieure à 5,16 eV</b>	<b>10</b>
<b>III-2 Electrons incidents d'énergie E inférieure à 5,16 eV.....</b>	<b>10</b>
<b>III-3 Rôle du transfert linéique d'énergie</b>	<b>11</b>

III-3-1 Cas d'un TLE élevé .....	11
III-3-2 Cas d'un TLE faible .....	11

## **Chapitre II: Données relatives à la phase chimique**

### **et description de la méthode de Monté-Carlo** .....14

#### **I- Méthode de Monte- Carlo** .....15

##### **I-1 Principe de la méthode de Monte-Carlo** .....15

##### **I-2 Méthodes d'échantillonnage** .....16

###### **I-2-1 Méthode directe** .....16

###### **I-2-2 Méthode de rejet** .....16

#### **II- Donnés utilisées.....**18

#### **III- Lois utilisées** .....21

##### **III-1 Loi de diffusion de SMOLUCHOWSKI** .....22

##### **III-2 Loi de probabilité de SMOLUCHOWSKI** .....23

## **Chapitre III: Mise en forme informatique**

### **et résultats de la simulation.....**26

#### **I- Différentes approches** .....27

##### **I-1 L'approche déterministe** .....27

##### **I-2 L'approche stochastique** .....29

#### **II- Organigrammes** .....29

##### **II-1 organigramme général** .....29

###### **II-1-1 L'étape préliminaire** .....30

###### **II-1-2 L'étape probabilité** .....31

<b>II-2 Modélisation d'une réaction chimique .....</b>	<b>34</b>
<b>II-3 Modélisation d'une réorganisation .....</b>	<b>34</b>
<b>III- Les clusters .....</b>	<b>37</b>
<b>III-1 la notion de clusters .....</b>	<b>37</b>
<b>III-2 Découpage de la trace en clusters .....</b>	<b>38</b>
<b>III-3 Intégration des clusters dans le programme général .....</b>	<b>40</b>
<b>IV- Résultats et interprétation .....</b>	<b>43</b>
<b>IV-1 Rendements radiochimiques G des différentes espèces.....</b>	<b>43</b>
<b>IV-1-1 Variation des rendements G au cours du temps.....</b>	<b>43</b>
<b>IV-1-2 L'influence de l'énergie sur le rendement.....</b>	<b>49</b>
<b>IV-1-3 Comparaison avec l'expérience.....</b>	<b>51</b>
<b>a- Les électrons hydratés.....</b>	<b>51</b>
<b>b- Les radicaux OH.....</b>	<b>51</b>
<b>IV-1-4 Comparaison avec d'autres modèles.....</b>	<b>51</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>55</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>56</b>

## **Introduction**

L'absorption d'un rayonnement ionisant dans la matière déclenche une longue série de phénomènes aboutissant dans le cas de tissus vivants à des effets biologiques. Ces effets sont le résultat final des événements physiques initiaux (ionisation, excitation) provoqués par la particule incidente pendant la durée très brève de son passage dans l'eau, vu que l'eau représente plus de 70% du poids des organismes vivants, et les événements physico-chimiques et chimiques qui leur font suite.

Après la radiolyse de l'eau ce dernier devient une solution plus ou moins concentrée en radicaux  $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $e^-_{\text{aq}}$ , et en molécules  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2$ .....

La présence de ces espèces radiolytiques dans l'organisme vivant conduit après quelques secondes de l'irradiation à des réactions biochimiques qui mènent à son tour "après quelques années" à des dommages biologiques (mutation génétiques, mort de cellules, concretion.....).

Pour tenter d'analyser la complexité de ces dommages biologiques, il est nécessaire de suivre l'évolution spatio-temporelle des espèces créées par les électrons incidents  $10^{-12}$  seconde après irradiation de l'eau liquide.

Pour cet objectif nous avons élaboré un modèle dépendant du temps, où le mouvement et les réactions chimiques entre particules sont simulés.

Afin d'éviter des temps de calculs excessifs, nous introduisons pour des énergies supérieures ou égales à 3 KeV la notion de "clusters". Les "clusters" sont des groupes de particules obtenus après découpe de la trace, de telle sorte que chaque cluster puisse être, pendant un temps  $t$  déterminé, considéré et traité comme une 'mini-trace' indépendante.

Dans cet objectif, nous avons subdivisé ce mémoire en trois chapitres complémentaires, au niveau du chapitre un nous développons les événements initiaux qui sont à l'origine du déséquilibre du milieu irradié "la radiolyse de l'eau", le deuxième chapitre est consacré à la méthode Monte-Carlo et aux lois de diffusion et de probabilité de Smoluchowski utilisées pour réaliser l'opération d'échantillonnage du mouvement et de réaction entre particules par la méthode de "rejet améliorée".

La mise en forme informatique et les résultats de la simulation sont exposés au niveau du chapitre trois. Les rendements radiochimiques des différentes espèces radiolytiques sont calculés pour différentes énergies des électrons incidents. En outre, une comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par d'autres méthodes nous permet de juger de l'opportunité de notre approche.

Finalement, dans la conclusion, on essaye de résumer ce travail et les différents résultats obtenus.

# **Chapitre I**

**Chronologie des événements physiques  
faisant suite à une irradiation par des  
électrons**

## **I- Introduction**

L'eau est une molécule extrêmement importante car elle est la base de la vie sur terre, elle occupe une place particulière, vu qu'elle représente plus des deux tiers du poids du corps humain.

L'eau est une molécule composée d'un atome d'oxygène noté O, et de deux atomes d'hydrogène notés H. Les deux hydrogènes sont liés à l'oxygène par un lien covalent. Le symbole chimique de l'eau est H<sub>2</sub>O [1].

## **II- Chronologie des évènements (figure I-4)**

Lorsqu'un rayonnement pénètre dans la matière, il se produit un certain nombre de phénomènes physiques .Ces phénomènes sont à la base de l'utilisation des rayonnements ionisants en médecine .Ils varient d'un rayonnement à un autre et dépendent de la nature du milieu traversé .Ce rayonnement peut interagir avec les atomes rencontrés et perdre à chacune de ces interactions une partie de son énergie.

### **II-1 Interaction des électrons avec la matière**

Lors de l'interaction d'un électron avec les électrons ou les noyaux du milieu traversé,l'électron incident perd progressivement son énergie cinétique au long de son trajectoire,ce ralentissement résulte d'événements individuels ou interaction élémentaire qui se produisent entre l'électron incident et une particule chargée du milieu,électron ou noyau.

On peut répertorier les interactions entre l'électron incident et la cible en deux grandes catégories :

- Les interactions inélastiques au cours des quelles une partie de l'énergie initiale est transférée à la matière qui est à l'origine des effets produits sur le milieu, ce type d'interaction est appelée « Collision ».
- Les interactions élastiques au cours des quelles le transfert est exclusivement angulaire,l'énergie perdue étant dans le cas extrêmement faible, ce type d'interaction est appelée « Freinage », elle est à l'origine de la production des R.X.

Les électrons subissent d'autant plus d'interactions que leur énergie est faible. A chaque collision ils sont déviés et transfèrent une partie de leur énergie à un électron qui est éjecté et, à son tour, ionise d'autres atomes. Le trajet est donc en ligne brisée, les segments diminuant de longueur à chaque interaction, pour finir dans une grappe d'ionisations où la densité d'ionisation est la plus élevée. La longueur moyenne, en centimètres, de la trajectoire d'un électron est approximativement égale à la moitié de son énergie en Mev.

### **II-1-1 Effets sur le milieu :**

Lorsqu'un rayonnement pénètre dans la matière, que celle-ci soit inerte ou vivante, il peut interagir avec les atomes rencontrés et perdre à chacune de ces interactions une partie de son énergie : c'est l'affaire d'une infime fraction de seconde. Cette énergie cédée sur place est transférée au milieu traversé, ce qui se traduit par des ionisations (arrachement d'électrons) et des excitations transitoires des atomes concernés. Les premières induisent des modifications structurales de la matière [2].

#### **II-1-1-1 Le choc inélastique:**

##### **a- Ionisation :** ( figure I- 1)

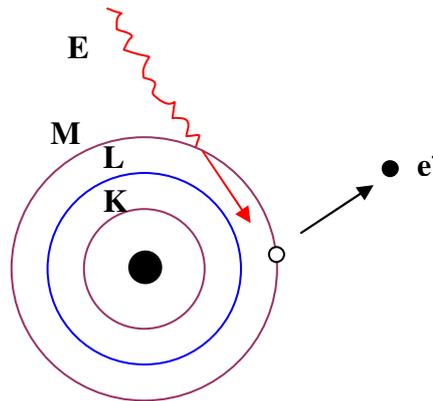
Les rayonnements ionisants ont en commun la propriété de faire apparaître des ionisations dans les milieux matériels où il pénètrent [3]. Une ionisation résulte de l'éjection d'un électron hors de l'édifice atomique ou moléculaire auquel il appartient, car l'énergie communiquée à un électron d'une couche périphérique le libère de l'attraction de son noyau. L'éjection de cet électron laisse l'atome à l'état d'ion positif. Dans ce rayonnement deux cas peuvent être considérés :

- Dans l'un, on parle de rayonnement directement ionisant car la particule (électron) constitue le rayonnement incident lui-même.
- Dans l'autre, on parle de rayonnement indirectement ionisant, un rayonnement secondaire constitué par les particules chargées qui sont mises en mouvement sous l'effet du rayonnement primaire.

La densité d'ionisation augmente vers la fin du parcours et la longueur de celui-ci est déterminée par l'énergie initiale, cette énergie doit-être supérieure à l'énergie de liaison de l'électron considéré, dépendante de la couche électrique sur laquelle il se situe [3]. L'énergie

moyenne nécessaire pour créer une ionisation dans un milieu biologique (aqueux) est de 32 ev ; elle ne dépend pas de la nature du rayonnement ionisant. Outre la formation d'ions, nous verrons que l'irradiation de l'eau peut créer des radicaux libres, atomes ou molécules comportant un électron non apparié, très réactifs et dommageables en milieux biologiques.

L'ionisation d'une molécule nécessite une énergie variable selon la molécule en cause et l'électron intéressé ; cette énergie est de l'ordre de 16 ev pour l'eau [4].



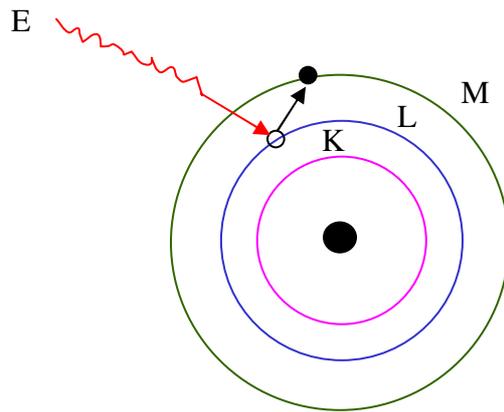
**Figure (I-1) : L'ionisation**

**b- Excitation : (figure I- 2)**

L'énergie communiquée à un électron d'une couche interne, insuffisante pour provoquer l'ionisation, peut porter l'électron à un niveau énergétique plus élevé sur une orbite plus périphérique. L'atome est passé de son état stable à un état instable en emmagasinant de l'énergie. L'atome est dit excité [5].

La restitution de cette énergie potentielle s'effectue par émission de rayonnement électronique (rayonnement lumineux ou rayons X selon son énergie).

Les excitations nécessitent une énergie plus faible de l'ionisation, quelques eV, et sont environ trois fois plus fréquentes que les ionisations.



**Figure (I-2) : L'excitation**

**c- Transfert thermique:**

Si l'énergie n'est pas suffisante pour exciter l'atome, elle peut cependant augmenter son énergie cinétique de translation, de rotation et de vibration, ce que l'on appelle les transferts thermiques. Ils sont d'autant plus nombreux que la valeur de l'énergie est faible.

La diffusion inélastique constitue la principale cause de la perte d'énergie par collision. C'est ce type d'absorption d'énergie qui provoque la radiolyse du milieu irradié [4].

**II-1-1-2 Le choc élastique (le rayonnement de freinage):**

La diffusion coulombienne des électrons sur les noyaux atomiques joue un rôle déterminant dans la déviation de leur trajectoire et indirectement sur la profondeur de pénétration. En effet, comme la masse du noyau est considérablement supérieure à celle de l'électron, l'énergie qui lui est communiquée lors du choc est très faible. L'électron rebondit sur le noyau et le choc se traduit par un changement de direction de l'électron, sans réduction sensible de son énergie. Le transfert d'énergie lors de la collision élastique d'un électron de masse  $m$ , d'énergie  $E$ , avec un atome fixe de masse  $M$ , et subissant une déviation  $\theta$ , s'exprime en mécanique classique par la relation :

$$\Delta E = E \left[ 1 - \left( \frac{M - m}{M + m} \right)^2 \right] \sin^2 \frac{\theta}{2} \dots\dots\dots(1)$$

Plus l'importance relative de cet effet sera grande, plus l'électron subira de collisions sans pratiquement perdre d'énergie et plus sa trajectoire sera complexe. Mais c'est plus rarement les électrons interagissent avec les noyaux des atomes constituant le milieu traversé [6].

## **II-2 Le transfert linéique d'énergie: T.L.E.**

Quel que soit le mécanisme d'interaction entre les électrons incidents et la matière, il y a un transfert d'énergie de l'électron à la matière et l'électron est ralenti. L'expérience montre que les faibles transferts d'énergie sont très favorisés. L'électron incident doit donc subir un très grand nombre d'interactions avant d'être stoppé. Ce ralentissement progressif et continu est caractérisé par une grandeur qui s'appelle le transfert linéique d'énergie ou T.L.E. :

$$\text{T.L.E.} = dE / dx \dots\dots\dots(2)$$

qui traduit l'énergie moyenne transférée au milieu par la particule (dE) par unité de longueur de la trajectoire parcourue (notion développée avec celle de parcours). Cette définition indique que plus le T.L.E. est grand, plus une grande quantité d'énergie est cédée sur une petite distance (ou épaisseur de tissus). Dans les tissus biologiques, les dégâts sont d'autant plus importants que l'énergie cédée localement par la particule incidente est grande [5].

## **II- 3 - Trajectoire et parcours des électrons dans la matière**

La trajectoire d'un électron dans un milieu donné peut être très sinueuse, puisque les électrons peuvent subir des déviations de 180° dans le cas de la rétrodiffusion. En conséquence, la profondeur maximale atteinte par un électron dans la direction incidente initiale est inférieure à la longueur de sa trajectoire. Cette profondeur maximale est ce que l'on appelle le parcours (ou profondeur de pénétration ou portée), elle a une valeur importante dans l'eau. Le parcours d'un électron dans un milieu donné est fonction de son énergie et ce parcours peut être estimé par la relation empirique suivante :

$$\text{Parcours} = 0,412. E^n / \rho \dots\dots\dots(3)$$

Avec :  $n = 1,265 - 0,0954. \ln(E)$

(Le parcours s'exprime en cm ; E en MeV et  $\rho$  en  $\text{g.cm}^{-3}$ )

Le rayonnement par des électrons dit directement ionisants car ils arrachent des électrons à la matière dans laquelle ils se propagent. Leurs collisions avec des électrons des atomes provoquent ionisation et excitation et sont à l'origine de ruptures moléculaire et de formations de radicaux [5].

### **III- La radiolyse de l'eau: (figure I-3)**

Les atomes sont associés entre eux pour former des entités stables : les molécules. L'interaction de la molécule avec le rayonnement entraîne le départ d'un électron (ionisation), qui laisse un électron "célibataire". La structure résultante, appelée radical libre (Ro), l'électron est à son tour ralenti par ionisation et excitations successives d'où l'apparition d'électrons de deuxième voire de troisième génération

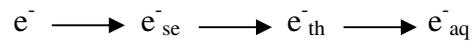
Il se crée donc au voisinage de la trajectoire d'un électron rapide, des zones d'hétérogénéités radiolytiques. De nombreux calculs ont été effectués pour déterminer la répartition de ces zones selon leur type et la nature du rayonnement incident.

Un modèle couramment utilisé jusqu'à présent par MOZUMDER [7] consiste à admettre que la trajectoire d'un électron est jalonnée de volumes de dimensions variables et isolés les uns des autres, où se situent les événements de dépôts d'énergie. Ces auteurs distinguent les différents échanges d'énergie : ceux inférieurs à 100 eV (grappes), avec un rayon d'action inférieur à 20 Å, ceux compris entre 100 et 500 eV (nuages) qui génèrent des hétérogénéités en forme de gouttes d'environ 120 Å, de long, ceux entre 500 et 5000 eV qui donnent des trajectoires courtes à hautes densités d'ionisations et enfin les échanges supérieurs à 5 KeV où l'électron donne un embranchement (rayon  $\delta$ ) dont la trajectoire est traitée théoriquement comme la trajectoire primaire en y comptabilisant les échanges des types précédents.

A la fin de cette étape, tout électron possède une énergie inférieure au seuil d'excitation électronique de l'eau liquide (7,4 eV). Ce sont les électrons de subexcitation :  $e^-$ .

Les électrons arrachés lors de l'étape physique perdent progressivement leur énergie cinétique jusqu'à ce qu'elle atteigne au début de la phase physico- chimique, une valeur au deçà du plus bas potentiel d'excitation (7,4eV) [6]. Ces électrons dits de subexcitation,

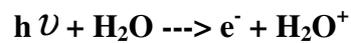
lorsqu'ils sont suffisamment ralentis, sont piégés par les molécules d'eau (fortement polaires) formant ainsi des électrons "aqueux" ou électrons "solvatés"  $e^-$



On effet, la radiolyse de l'eau dépend de l'énergie des électrons incidents et du transfert linéique [4].

### **III -1- Electrons incidents d'énergie E supérieure à 5,16 ev**

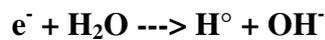
L'eau est ionisée si  $E > 5,16$  eV, qui est l'énergie de la liaison H-OH :



L'ion  $H_2O^+$  est instable et se dissocie sur place :

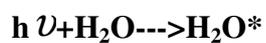


L'électron projeté peut parcourir 10 à 15 nm et réagir avec l'eau :



### **III -2- Electrons incidents d'énergie E inférieure à 5,16 ev**

La molécule d'eau est excitée :



La molécule excitée se désexcite :



$10^{-12}$  secondes après l'irradiation, l'eau devient une solution plus ou moins concentrée en radicaux  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{H}^\bullet$  et en molécules d'hydrogène issues de la réaction :

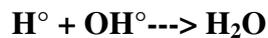


### **III-3 Rôle du transfert linéique d'énergie.**

Les réactions qui succèdent à la formation de radicaux libres surviennent dans un délai de  $10^{-7}$  secondes à  $10^{-3}$  secondes après l'interaction du rayonnement ionisant et constituent l'étape diffusionnelle. Ces réactions dépendent du transfert linéique d'énergie du rayonnement.

#### **III-3-1 Cas d'un TLE élevé :**

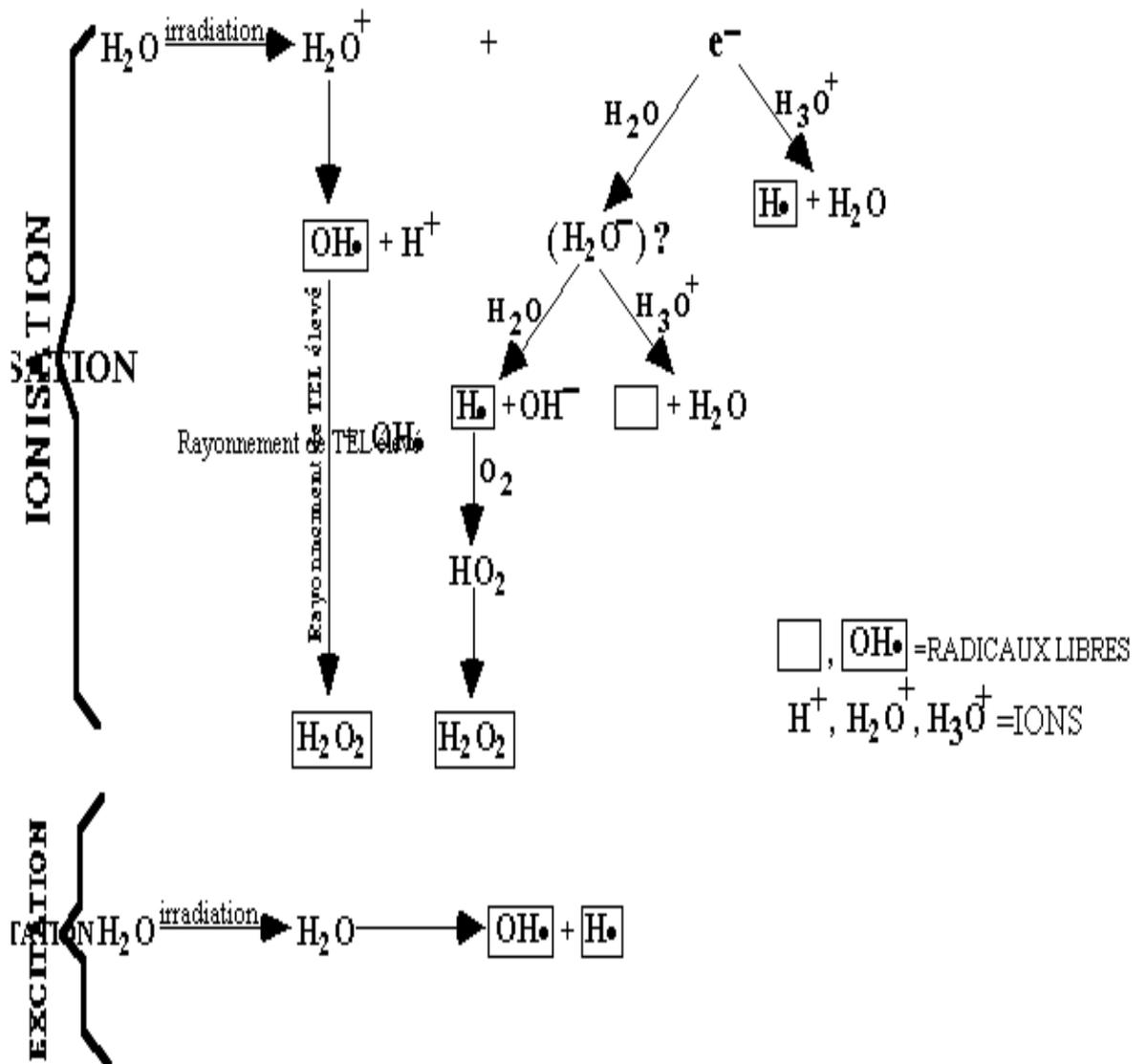
Lorsque le T.L.E. est élevé, le nombre d'ionisation est grand, il s'en suit une probabilité de rencontre entre les radicaux libres formés relativement élevée ; on envisage dans cette étude les réactions suivantes :



#### **III-3-2 Cas d'un TLE faible:**

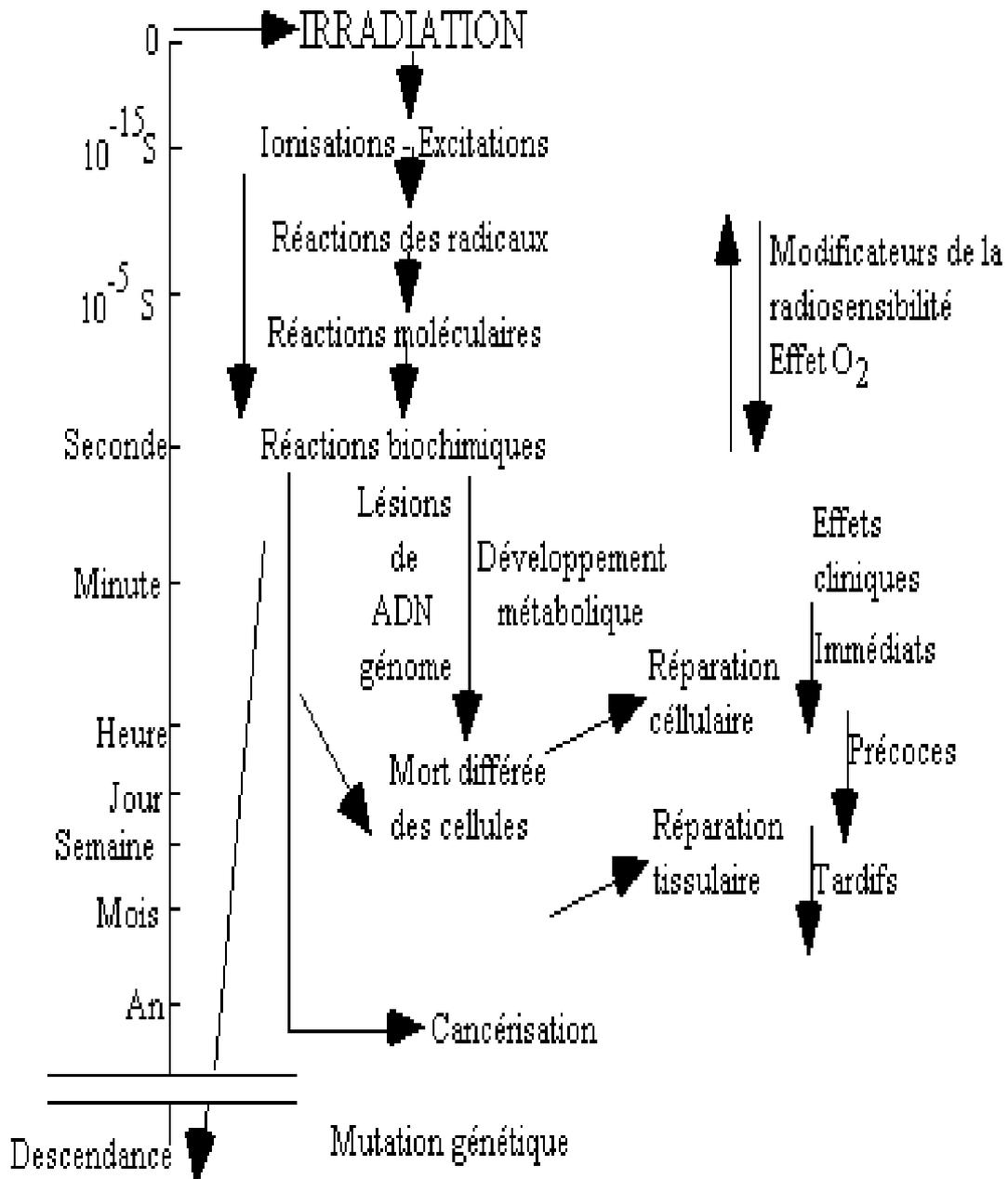
Lorsque le T.L.E. est faible les réactions de recombinaison sont prépondérantes par rapport aux réactions définies précédemment. On peut évoquer entre autres réactions de recombinaison :





**Figure( I-3):** Représentation schématique des étapes de la radiolyse de l'eau (décomposition sous l'effet du rayonnement) qui conduit à la formation de substances oxydantes ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{OH}\cdot$ ) et réductrice ( $\text{H}\cdot$ ).

# CHRONOLOGIE DES EVENEMENTS



**Figure( I- 4) :** La décomposition de l'eau par les rayonnements ionisants génère en effet des espèces chimiques instables car elles possèdent un électron non apparié et conduit à une activation de l'oxygène intervenant dans les mécanismes du vieillissement cellulaire.

# **Chapitre II**

**Données relatives à la phase chimique et  
description de la méthode de Monte-Carlo**

## I- Méthode Monte- Carlo:

La méthode de Monte Carlo, initialement élaborée par Nicolas Metropolis et Stanislaw Ulam, a été utilisée en 1940 pour le projet Manhattan au laboratoire de Los Alamos. Elle fut pour la première fois appliquée à l'étude du transport électronique par Kurosawa en 1966 [88] et très utilisée depuis (89, 90, 91, 92, 93) [8].

On appelle méthode de Monte Carlo toute méthode visant à calculer une valeur numérique, et utilisant des procédés aléatoires, c'est-à-dire des techniques probabilistes...les méthodes de Monte Carlo sont particulièrement utilisées pour calculer des intégrales en dimensions plus grandes que 1 (en particulier, pour calculer des surfaces, des volumes, etc.) [9].

### I-1 Principe de la méthode de Monte-Carlo

L'ensemble des travaux de simulation pour le traitement du transport des électrons dans la matière est fondé sur la méthode de Monte-Carlo.

Cette méthode consiste à utiliser des nombres aléatoires de telle façon qu'ils simulent directement les processus physiques du problème initial et à tirer la solution désirée de la conduite de ces nombres aléatoires [10].

En termes plus mathématiques, on peut dire qu'étant donnée une densité de probabilité  $f(x)$ , décrivant la distribution de la variable  $x$  représentant un processus physique aléatoire et une densité de probabilité  $g(y)$ , décrivant une distribution de nombres aléatoires  $y$ , la méthode de Monte-Carlo revient à établir la relation biunivoque suivant entre les éléments  $X$  et  $Y$  relatifs à ces deux distributions :

$$\int_{-\infty}^x f(x)dx = \int_{-\infty}^y g(y)dy \dots\dots\dots (4)$$

Où  $g(y)$  est une distribution rectangulaire sur l'intervalle  $[0,1]$ , c'est-à-dire :

$$g(y) = \begin{cases} 1 & \text{pour } 0 \leq y \leq 1 \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases} \dots\dots\dots (5)$$

$g(y)$  sera simulée en tirant au hasard des nombres équirépartis entre 0 et 1. Si  $R$  est l'un de ces nombres, la relation (4) donne :

$$\int_{-\infty}^x f(x)dx = \int_{-\infty}^y g(y)dy = R \dots\dots\dots (6)$$

Et :

$$X = F^{-1}(R) \dots\dots\dots (7)$$

La relation (7) est appelée relation d'échantillonnage. Elle fait correspondre un processus physique représenté par la variable  $X$  à un nombre aléatoire  $R$  équiréparti entre 0 et 1.

$F^{-1}$  est la fonction inverse de la fonction de répartition de  $f(x)$ .

## **I-2 Méthode d'échantillonnage**

### **I-2-1 Méthode directe**

Chaque fois que la densité de probabilité  $f(x)$  s'intègre analytiquement et que la fonction de répartition  $F(x)$  obtenue est inversable, la relation (7) est utilisée. C'est la méthode directe d'échantillonnage rapide et d'efficacité égale à un : pour chaque nombre aléatoire sélectionné  $R$  ; on obtient une valeur de la variable  $X$  représentant le phénomène physique aléatoire.

### **I- 2-2 Méthode de rejet**

La méthode de rejet est fréquemment utilisée et largement applicable pour générer des variables aléatoires. Dans sa version la plus simple, la méthode de rejet nécessite que l'espace de départ de  $f(x)$  soit un intervalle fini , disons l'intervalle  $[a, b]$ . On commence par obtenir deux variables aléatoires  $R_1$  et  $R_2$ . La première est transformée en  $v_1$ , suivant la relation

$$v = a + (b - a)R \dots\dots\dots (8)$$

Sur l'intervalle  $[a, b]$  et la deuxième est transformée en  $v_2$  suivant la même relation (8) mais sur l'intervalle  $[o, h]$ .

$h$  est un nombre au moins aussi grand que le maximum de  $f(x)$ .

Donc on obtient:

$$v_1 = a + (b - a)R_1 \dots\dots\dots (9)$$

et

$$v_2 = hR_2 \dots\dots\dots (10)$$

Une fois on obtient  $v_1$  et  $v_2$ ,  $v_2$  est comparée à  $f(v_1)$ . Si  $v_2$  excède  $f(v_1)$ , la variable aléatoire proposée de  $v_1$  est rejetée et une autre paire  $(R_1, R_2)$  est tirée de la distribution.

Cependant, si  $v_2$  est inférieure ou égale à  $f(v_1)$

$$v_2 \leq f(v_1) \dots\dots\dots(11)$$

$$hR_2 \leq f(a + (b - a)R_1)$$

$$R_2 \leq \frac{f(a + (b - a)R_1)}{h}$$

On met:  $\frac{1}{h} = A$

Donc

$$R_2 \leq Af(a + (b - a)R_1) \dots\dots\dots(12)$$

On aura alors:

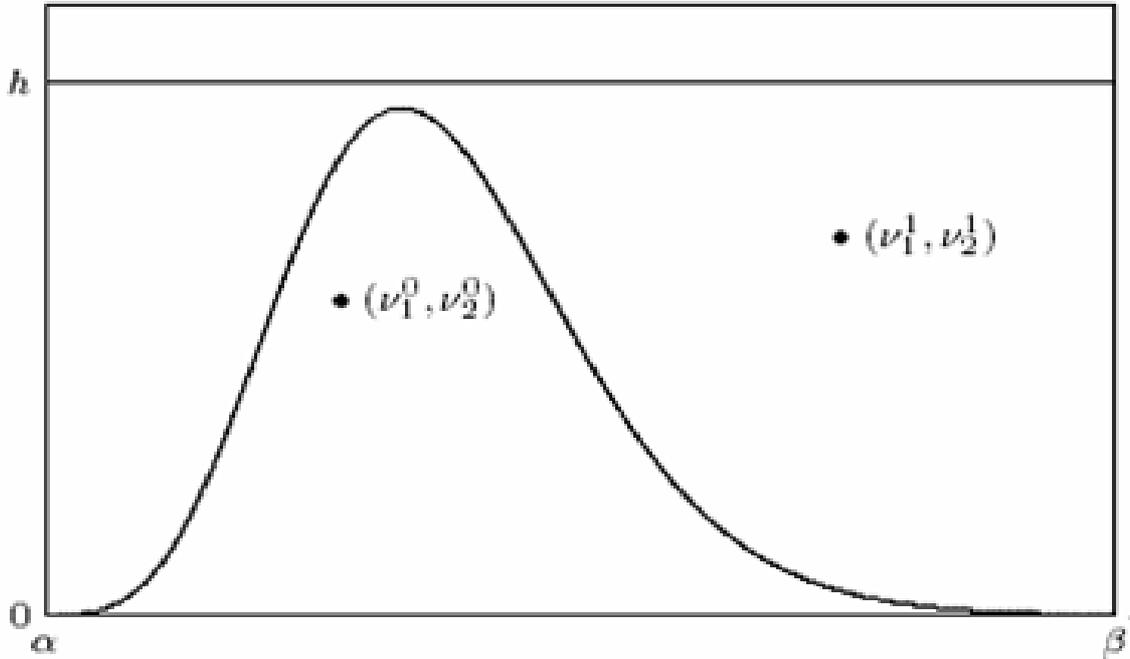
$$X = a + (b - a)R_1 \dots\dots\dots(13)$$

Le couple  $(R_1, R_2)$  est accepté. Cette méthode est illustrée dans la figure (II-1). Ici le point  $(v_1^0, v_2^0)$  fournit une valeur  $x$ , tandis que le point  $(v_1^1, v_2^1)$  est rejeté.

Comme il existe d'autres méthodes tels que la méthode de composition (c'est une méthode d'échantillonnage), la méthode au coup par coup...

Le grand avantage de la méthode de Monte Carlo est sa simplicité. Elle permet entre autres de visualiser l'effet de différents paramètres et de donner ainsi des orientations, d'étudier des structures intéressantes qui auraient été à priori écartées et de trouver

facilement des structures que l'on n'aurait pas aussi bien optimisées "à la main". Par contre le temps de calcul constitue une des faiblesses de ces méthodes dans le cadre du problème de l'optimisation [12].



**Figure (II-1) La méthode de rejet [11].**

**II- Données utilisées**

Dans le cas de l'eau irradiée, la listes des réactions chimiques à considérer est donnée dans le tableau (II-1): nous comptons 11 espèces pouvant interagir dans 26 réactions. A chacune de ces réactions est associée un taux de réactions K exprimé en  $\text{dm}^3 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et une distance de réaction à calculer en Angstrom.

Une quantité critique dans de tels calculs est la détermination des distances d'interaction a la théorie de réaction de diffusion contrôlée établie par Smoluchowski, suppose que deux particules diffusantes, non chargées, réagissent quand la distance entre leur centre atteint une valeur R. la solution de l'équation de diffusion [13] donne

$$K = \frac{4\pi D' RN}{1000} \left[ 1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D' t}} \right] \dots\dots\dots(14)$$

K est une fonction décroissante du temps dont la limite tend vers la valeur observée de K

$$K = \frac{4\pi D' RN}{1000} \dots\dots\dots ; \dots\dots\dots (15)$$

Réactions chimiques	K (10 <sup>10</sup> dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	a A°
e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> + e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	0,55	0.8
e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> + H → H <sub>2</sub> + OH <sup>-</sup>	2,50	2.87
e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> + OH → OH <sup>-</sup>	2,50	4.52
e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> + H <sub>aq</sub> <sup>+</sup> → H	1,70	1.66
e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,90	3.8
e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → OH + OH <sup>-</sup>	1,30	2.56
e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> + HO <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,00	4.06
e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> <sup>-</sup> → HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + OH <sup>-</sup>	1,30	2.6
H + H → H <sub>2</sub>	1,00	0.944
H + OH → H <sub>2</sub> O	2,00	9.69
H + O <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub>	2,00	2.905
H + OH <sup>-</sup> → e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	2.10 <sup>-3</sup>	0.0022
H + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,00	2.93
H + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → OH + H <sub>2</sub> O	1.10 <sup>-2</sup>	0.014
H + O <sub>2</sub> <sup>-</sup> → HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,00	2.905
OH + OH → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.10 <sup>-1</sup>	1.41
OH + H <sub>2</sub> → H + H <sub>2</sub> O	4,50.10 <sup>-3</sup>	0.0076
OH + HO <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	1,00	2.75
OH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	2,30.10 <sup>-3</sup>	0.006
OH + HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> → HO <sub>2</sub> + OH <sup>-</sup>	0,50	1.37
OH + O <sub>2</sub> <sup>-</sup> → O <sub>2</sub> + OH <sup>-</sup>	0,90	2.42
H <sub>aq</sub> <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O	10,00	9.44
H <sub>aq</sub> <sup>+</sup> + O <sub>2</sub> <sup>-</sup> → HO <sub>2</sub>	3,00	3.57
H <sub>aq</sub> <sup>+</sup> + HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,00	2.4
HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	7,60.10 <sup>-5</sup>	0.0002
HO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> <sup>-</sup> → O <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	8,50.10 <sup>-3</sup>	0.027

**Tableau (II-1) : Liste des réactions chimiques**

Pour des particules chargées, DEBYE [14] a étendu cette théorie en prenant en compte l'intégration coulombienne entre particules. La solution est identique à (15) mais R est remplacé par :

$$r_{eff} = \left[ \int_R^{\infty} \exp \left( \frac{U}{KT} \right) \frac{dr}{r^2} \right]^{-1} \dots\dots\dots(16)$$

Avec U: Energie d'interaction coulombienne

$$U = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\epsilon r} \dots\dots\dots(17)$$

Soit

$$r_{eff} = R \left[ \frac{Q}{(e^Q - 1)} \right] \dots\dots\dots (18)$$

Avec

$$Q = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\epsilon K T R} \dots\dots\dots(19)$$

$Z_1, Z_2$  = nombre de charge de 1 et 2

e = charge de l'électron

$\epsilon$  = constante diélectrique

k = constante de Boltzmann

T = Température absolue

Certains auteurs considèrent que R dans les équations (15) et (18) est égale à la somme des rayons cristallographiques des deux particules interagissantes. Cependant, il a été trouvé expérimentalement que pour certaines réactions, R peut être trois fois plus grand que la somme des rayons.

Pour calculer la distance d'interaction a, nous avons utilisé la relation:

$$a = \frac{1000K}{4\pi D' N} \dots\dots\dots(20)$$

K exprimé en  $\text{dm}^3 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$

D' constante de diffusion totale en  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

N nombre d'Avogadro

Espèce	D $10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$e^-_{\text{aq}}$	4.5
H	7
OH	2.8
$H^+_{\text{aq}}$	9
$H_2$	5
$O_2$	2.1
$OH^-$	5
$H_2O_2$	2.2
$HO_2$	2
$O_2^-$	2.1
$HO_2^-$	2

**Tableau (II- 2): Coefficients de diffusion des différentes espèces. D'après SCHWARZ[15]et de BURNS[16].**

Les coefficients de diffusion, déterminés de manière expérimentale, des 11 espèces intervenant dans la phase chimique sont donnés dans le Tableau (II- 2) d'après les données de SCHWARZ[15]et de BURNS[16].

### **III- Lois utilisées:**

Comme nous l'avons dit précédemment, diffusion et réaction chimique entre particules sont des points essentiels de la phase chimique. Deux lois caractéristiques de ces phénomènes, est issues de la même hypothèse, ont été utilisées [17].

- La loi de diffusion suivant Smoluchowski.
- La loi de probabilité de S moluchowski.

### **III-1 Loi de diffusion de SMOLUCHOMSKI**

La diffusion des particules pendant l'intervalle de temps t, suit une loi décrite par l'équation de SMOLUCHOWSKI

$$\rho(r,t) = \frac{r^2}{Dt\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(\frac{-r^2}{4Dt}\right) \dots\dots\dots(21)$$

Cette fonction de distribution  $\rho(r, t)$  est maximale pour  $r_0 = \sqrt{4Dt}$

En remplaçant  $r_0$  dans l'équation (38), nous obtenons

$$F(r) = \frac{4r^2}{r_0^3 \sqrt{\pi}} \exp\left(\frac{-r^2}{r_0^2}\right) \dots\dots\dots(22)$$

L'échantillonnage de cette loi, par méthode de rejet « amélioré », fournit des distances de diffusion qui sont supposées isotropes.

La méthode de rejet « amélioré » consiste à découper la courbe en plusieurs éléments de façon à obtenir moins de rejet, c'est-à-dire plus d'efficacité. Compte tenu de l'allure de  $F(r)$  (Figure III-1), nous avons considéré deux rectangles définis sur les intervalles  $[0, 2r_0]$  et  $[2r_0, 4r_0]$ . les valeurs maximales  $M$  de la loi à échantillonner dans ces deux rectangles sont respectivement  $F(r_0)$  et  $F(2r_0)$ . Les surfaces des rectangles  $S_1$  et  $S_2$  ont alors pour valeur :

$$S_1 = 2r_0 F(r_0)$$

$$S_2 = 2r_0 F(2r_0)$$

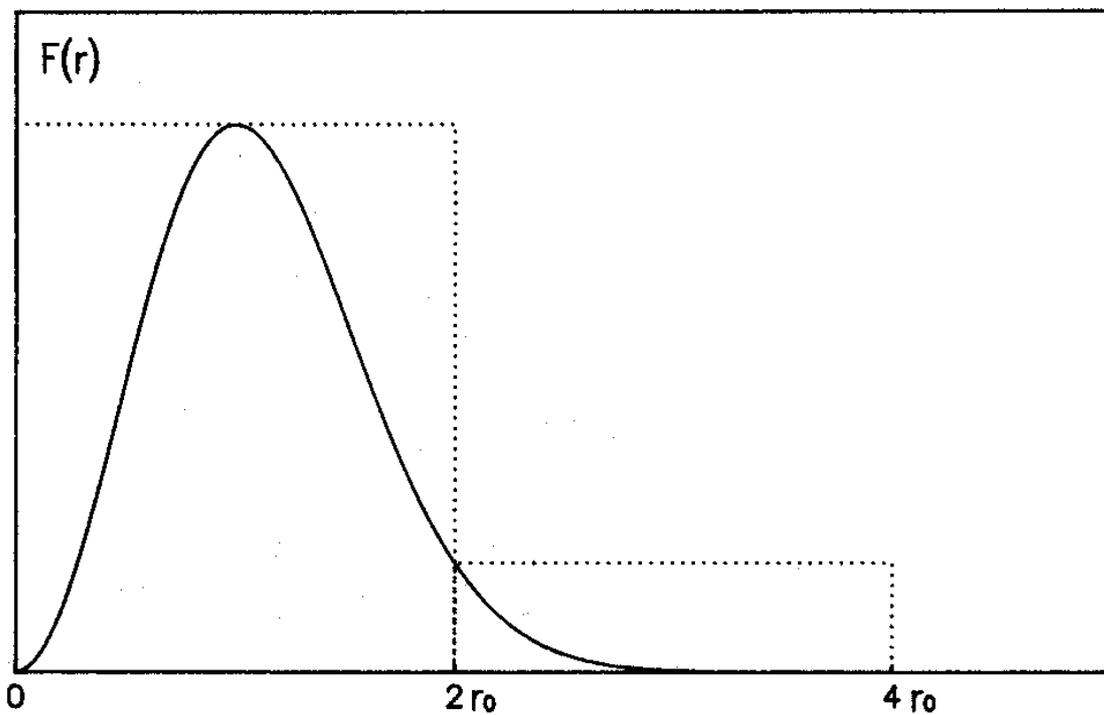
Soit 
$$SA = \frac{S_1}{S_1 + S_2}$$

Le tirage d'un nombre aléatoire R1, équidistribué entre [0,1] et comparé à la valeur de SA, sélectionnera le rectangle d'étude. De manière analogue à la méthode de rejet, des couples de nombres aléatoires indépendants (R2, R3) seront choisis jusqu'à ce qu'une paire satisfasse.

$$R3 \leq \frac{1}{M} F(x_1 + (x_2 - x_1) R2) \dots \dots \dots (23)$$

Avec  $x_1$  et  $x_2$  bornes de l'intervalle considéré.

Une distance de diffusion r, supposée isotrope, est ainsi déterminée (Figure II-2)



**Figure (II-2): Loi de diffusion F(r) suivant SMOLUCHOWSKI**

**III-2 – Loi de probabilité de SMOLUCHOMSKI**

La probabilité que deux particules se rencontrent dans l'intervalle de temps t est donnée par la loi de probabilité de SMOLUCHOMSKI :

$$P(d,t) = \frac{a}{d} \operatorname{erf} \left( \frac{d-a}{\sqrt{4D't}} \right) \dots \dots \dots (24)$$

Avec

- a = distance de réaction entre deux particules.
- d = distance de séparation initiale entre deux particules.
- D' = coefficient de diffusion des deux particules.

La probabilité maximale est égale à a/d et vaut donc 1 pour a = d

Pour calculer les nouvelles coordonnées de la particule après diffusion, nous avons utilisé les relations suivantes que nous avons développées:

$$\begin{aligned} x' &= x + R \sin \theta \cos \alpha \\ y' &= y + R \sin \theta \sin \alpha \quad \dots\dots\dots(25) \\ z' &= z + R \cos \theta \end{aligned}$$

$$\text{où} \quad R = \sqrt{F^2(r) + r^2} \quad \dots\dots\dots(26)$$

x, y, z sont les coordonnées de la particule avant diffusion

x', y', z' sont les coordonnées de la particule après diffusion

r est calculée par la loi de diffusion Smoluchowski échantillonnée par méthode de rejet amélioré

Pour obtenir le cosinus et le sinus d'un angle équidistribué  $\alpha$  entre 0 et  $2\pi$  on a utilisé le procédé imaginé par Von Neumann: on cherche un couple de nombres aléatoires indépendants R1 et R2 équidistribués entre 0 et 1 qui vérifient, imposant

$$R_3 = 2R_2 - 1$$

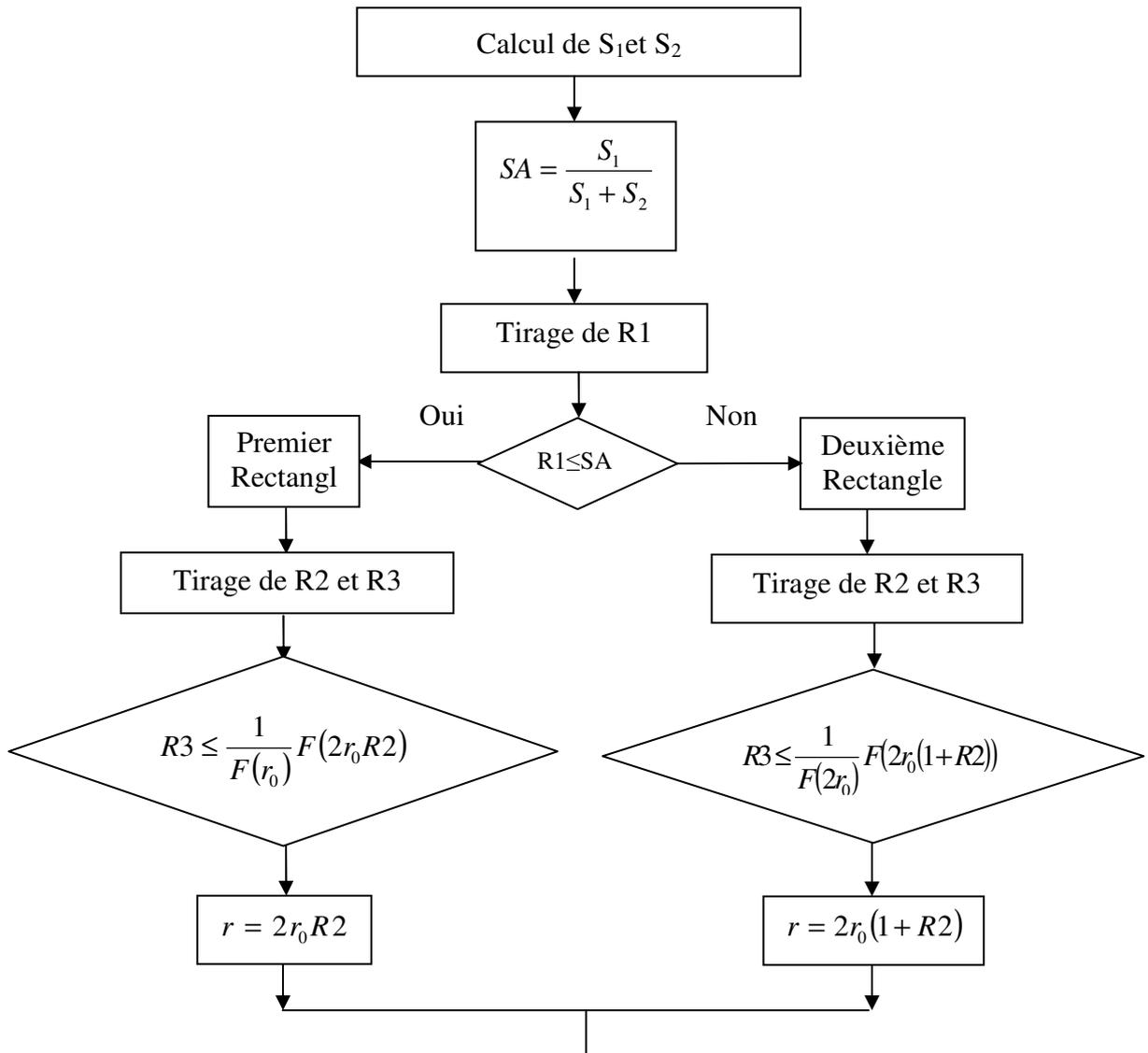
$$R_1^2 + R_3^2 \leq 1$$

Alors:

$$\text{Cos} \alpha = \frac{R_1^2 - R_3^2}{R_1^2 + R_3^2}$$

$$\text{Sin} \alpha = \frac{2R_1 + R_3}{R_1^2 + R_3^2}$$

Pour obtenir un angle équidistribué entre 0 et  $\pi$  on prend  $R_3 = R_2$ .



**Figure (II-3):** Echantillonnage de la loi de diffusion de Smoluchowski par méthode de rejet améliorée

# **Chapitre III**

**Mise en forme informatique et résultats**

Au cours de l'étape chimique, la concentration des espèces radiolytiques OH, e<sup>-</sup><sub>aq</sub>, H, H<sup>+</sup><sub>aq</sub> décroît dans les zones d'hétérogénéités, où elles ont été produites selon des processus simultanés: réactions de recombinaison, réactions radicaux produits moléculaires, réactions avec d'éventuels solutés et diffusion de chaque espèce.

Les réactions de combinaison et de recombinaison, favorisées au début par la suite de la forte concentration locale, conduisent à une reformation d'eau H<sub>2</sub>O ou ions OH<sup>-</sup>, ainsi qu'à l'apparition des produits moléculaires H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>[18].

Cependant, dès que la concentration des produits moléculaires n'est plus négligeable devant celle des radicaux formés par le rayonnement, les réactions de recombinaison vont être concurrencées par les réactions entre radicaux et molécules produites, entraînant des réactions de disparition de certaines molécules H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>.

**I- Différentes approches:**

La description quantitative de tous ces phénomènes a fait de nombreuses études et l'on distingue actuellement deux approches différentes: l'une déterministe et l'autre stochastique.

**I-1 L'approche déterministe:**

L'approche déterministe développée par Samuel [19], Ganguly [20], Schwarz [15] et Burns [21] modélise les cinétiques de grappes en considérant une grappe moyenne, laquelle est caractérisée en termes de concentration locale de chaque espèce présente. Une distribution spatiale initiale moyenne des espèces est ainsi créée. Des lois sont appliquées à la diffusion des particules et des réactions suivent des méthodes déterministes.

Le résultat d'un modèle est une série d'équations différentielles de "diffusion - réaction" décrivant le développement du système.

L'évolution au cours du temps des concentrations C<sub>i</sub>(r, t) en chaque point de l'espace est décrite par :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i - \sum_{ij} K_{ij} C_i C_j - K_s C_i C_s - \sum_{jl \neq i} K_{jl} C_j C_l \dots\dots\dots(27)$$

Avec D<sub>i</sub> : constante de diffusion de l'espèce i

Le premier terme de cette équation exprime la variation de concentration provenant de la diffusion due à l'existence d'un gradient local de la concentration de l'espèce  $i$  considérée.

Les deuxièmes et troisièmes termes représentent l'appauvrissement de  $i$ , d'une part dû aux réactions de recombinaison avec les espèces  $j$  et d'autre part, dû aux réactions avec un soluté  $S$ .

Le quatrième terme représente la production de  $i$  résultant de la réaction de l'espèce  $j$  avec  $1$ .

Dans cette équation, les  $k_{ij}$ ,  $k_{j1}$  et  $k_s$  sont les constantes de vitesse de réaction.

Le nombre d'équations sera égal au nombre d'espèces présentes.

La résolution d'un tel système d'équations a été tentée soit numériquement par Kuppermann [22] et Burns [21], [23], soit par approximation analytique par Samuel [19] et Mozumder [7].

Samuel et Magee d'une part, et Kuppermann d'autre part, ont simplifié les calculs en considérant des systèmes composés seulement de un ou de deux types de radicaux et en introduisant le traitement connu sous le nom de "diffusion prescrite" dans lequel:

- a- la distribution spatiale initiale des radicaux équation est gaussienne.
- b- la forme gaussienne est maintenue pour tous les temps malgré les différentes réactions.
- c- la loi de variation du rayon de la distribution gaussienne avec le temps est identique à celle qui serait suivie dans le cas de simple diffusion.

Ces modèles ont été étendus par Schwarz [15] à plusieurs types de radicaux et dans ce modèle de "diffusion prescrite modifiée" la distribution spatiale reste gaussienne pour tous les temps mais la restriction -c- imposée sur leur rayon de la distribution est enlevée.

Dans un autre modèle Trumbor [24] introduit une nouvelle distribution initiale pour l'électron hydraté, caractérisé par un minimum central dans le profil de concentration. Les distributions initiales  $C_i(r, 0)$  nécessaires à l'intégration étant connues, le système d'équations peut être résolu.

En considérant un rayon moyen pour les distributions initiales des différents radicaux, un bon nombre de résultats expérimentaux ont pu être interprétés par ces simples approximations.

Cependant les travaux plus récents de Clifford [25], [26], de Zaidler [27] et de Brenner [28] ont montré que l'utilisation de modèles déterministes faisant appel à une concentration fictive moyenne des espèces et dans lesquels des variations aléatoires d'une espèce à l'autre sont ignorées, n'est pas appropriée et les techniques stochastiques sont nécessaires.

## **I-2 L'approche stochastique:**

L'approche stochastique consiste à suivre la cinétique de plusieurs groupes individuels de radicaux ou de plusieurs traces individuelles et de faire ensuite une moyenne de résultats.

L'approche nécessite plus d'informations sur la distribution spatiale primaire des radicaux, laquelle se caractérise en terme de distribution relative des particules. L'évaluation est ensuite analysée par différentes techniques stochastiques, présentées récemment par Clifford [29].

Nous avons pour notre part abordé l'étape chimique suivant une méthode stochastique et l'évolution du système tout au long de cette phase est décrite par la simulation du mouvement de chaque particule est la prise en compte des réactions chimiques susceptibles de se produire.

La distribution spatiale initiale des particules, nécessaire au modèle, est donnée par l'étape physico-chimique précédente.

## **II- Organigrammes:**

### **II-1 organigramme général:**

L'organigramme général est représenté sur la figure (III-1).

Connaissant toutes les caractéristiques (types, coordonnées) de chaque particule issue de la phase physico-chimique, nous suivons d'un point de vue spatio-temporel le mouvement et les interactions de chacune d'entre elles.

Deux modèles, type Monte Carlo, pour traiter la diffusion et les réactions chimiques ont été mis au point et intégré dans notre programme principal sous le nom d'étape préliminaire et d'étape probabilité.

### **II-1-1 L'étape préliminaire**

L'étape préliminaire correspond aux premières réactions et aux premières diffusions des particules, initialement distribuées dans les zones d'hétérogénéités à fortes concentrations. Le mouvement des particules se fait pas à pas avec un pas préalablement fixé. Les réactions entre les espèces potentiellement réactives sont instantanées et se font sur un critère de distance.

Nous avons adopté pour simuler cette étape la découpe du temps en intervalle  $\Delta T$ , où  $\Delta T$  est le paramètre temps dans l'équation de diffusion. Nous avons choisi un  $\Delta T$  égale à  $10^{-13}$  seconde, temps nécessaire à la rencontre des particules les plus proches. Chaque particule effectue pendant cet intervalle de temps un déplacement aléatoire obtenu par échantillonnage de sa propre loi de diffusion. Elles sont ensuite supposées interagir par paire, ce qui nous amène à calculer les distances entre tous les couples de particules. Parmi les couples de particules, dont la distance est inférieure ou égale à la distance d'interaction, caractéristique de la réaction envisagée, les couples sont sélectionnés dans l'ordre des distances croissantes. Les réactions chimiques découlant sont alors prises en compte. S'il en résulte de nouvelles particules, leur type et leurs coordonnées dépendants des produits parents interagissants, viennent s'ajouter aux espèces déjà présentes. Un nouvel intervalle de temps  $\Delta T$  est injecté, les espèces diffusent puis les distances inter-couples sont recalculées. Le processus est renouvelé pour un nombre donné de diffusions NBMAX.

L'application de cette méthode sur la totalité de notre temps d'étude aurait été possible. Cependant, le choix du paramètre  $\Delta T$  est très délicat. Si  $\Delta T$  est trop petit, aucune rencontre réactive ne se produira sur l'intervalle de temps. Si  $\Delta T$  est trop grand, un certain nombre de réactions risque de ne pas être pris en considération.

Afin d'augmenter l'efficacité de la méthode, nous avons élaboré un deuxième modèle correspondant à l'étape probabilité.

## **II-1-2 l'étape probabilité:**

Dans l'étape probabilité, le paramètre temps  $\Delta T$  n'est pas fixe. Il est calculé à partir de la valeur maximale de la loi de diffusion

$$r_0 = \sqrt{4Dt} \dots\dots\dots (28)$$

Le mouvement et les réactions chimiques entre particules sont ensuite simulés par échantillonnage des lois de SMOLUCHOWSKI (22) et (24) dans lesquels le nouveau paramètre  $\Delta T$  a été injecté.

La simulation de cette étape commence par le calcul des probabilités entre chaque couple de particules. Le premier calcul est fait avec un  $\Delta T = 10^{-13}$ s. La plus grande probabilité détermine le couple le plus favorable à réagir. Connaissant la position relative de ce couple, nous en déduisons à partir de la relation (28), le temps  $\Delta T$ , au bout duquel la réaction chimique la plus probable devrait se produire.

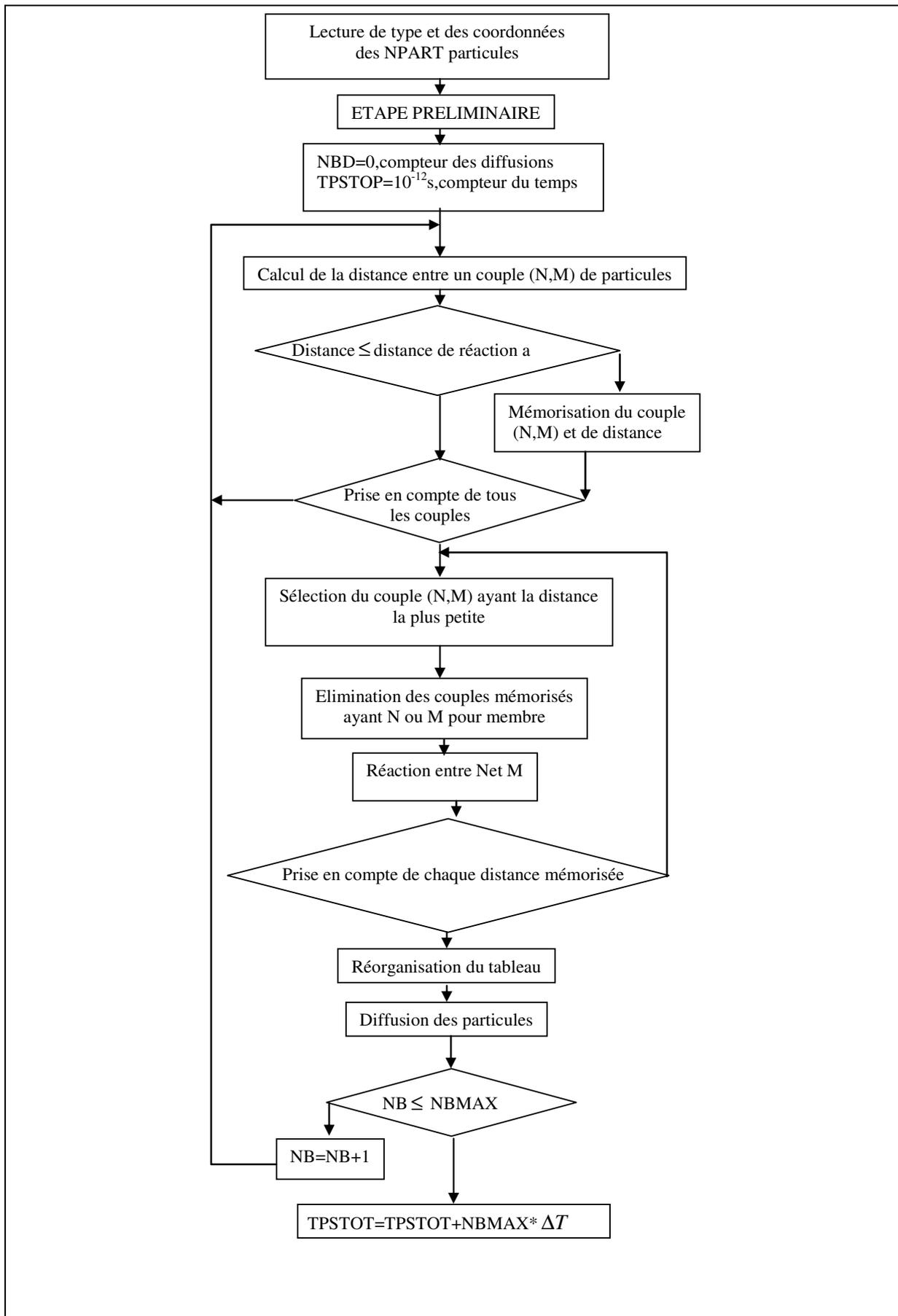
Avec ce nouveau temps  $\Delta T$ , qui doit être supérieur ou égale au  $\Delta T$  précédent, nous recalculons toutes les probabilités entre chaque couple de particules, probabilités que nous échantillonnons au fur et à mesure.

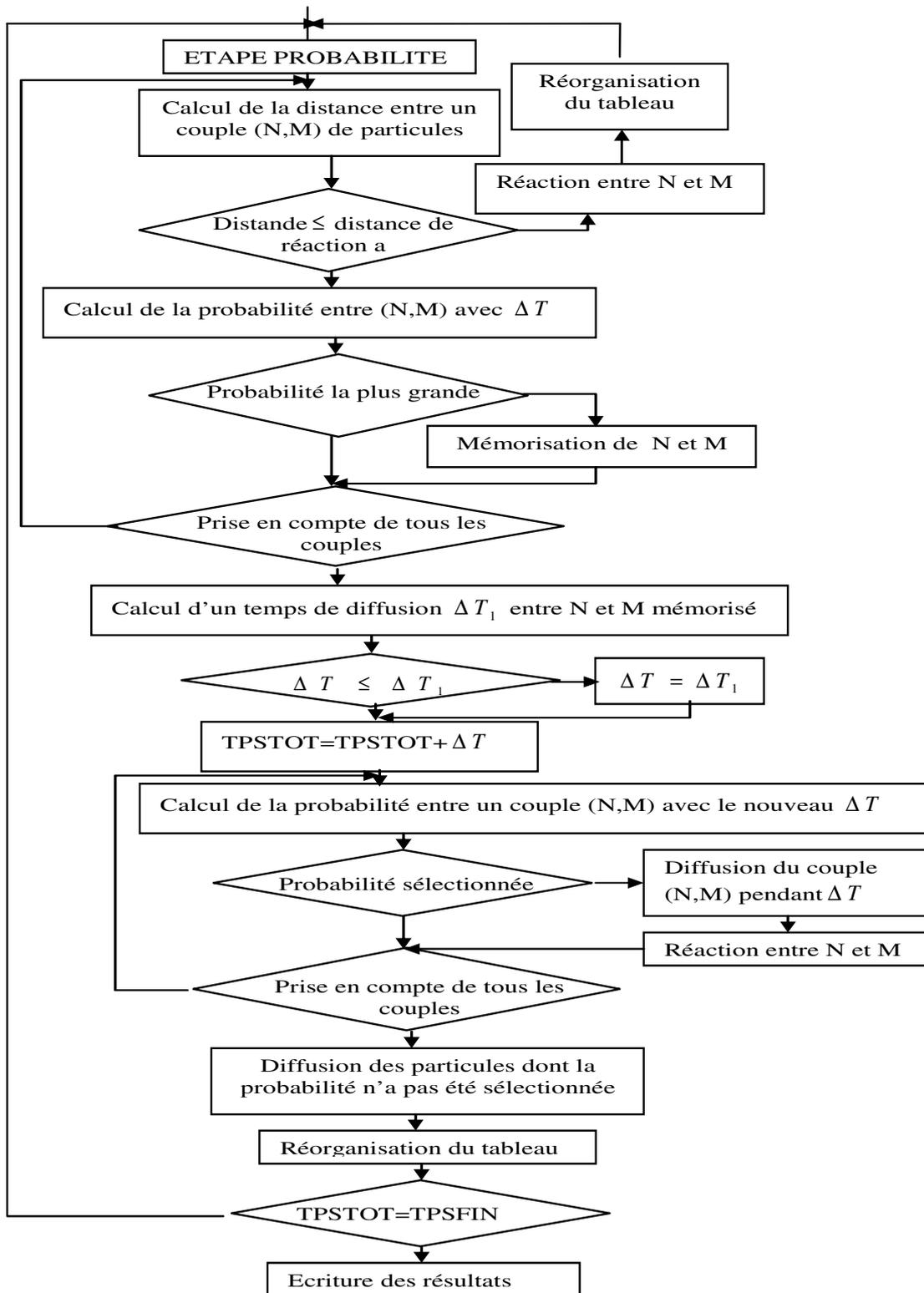
Une probabilité sélectionnée entraîne une réaction entre les deux particules correspondantes. Cette réaction devant se produire dans l'intervalle de temps  $\Delta T$ , nous faisons d'abord diffuser la première particule pendant  $\Delta T$  et nous plaçons la deuxième particule à une distance correspondant en rayon d'interaction de la réaction envisagée et orientée de manière aléatoire par rapport à cette première. La réaction chimique est effectuée et les nouveaux produits en résultant sont alors pris en compte.

Une fois toutes les probabilités échantillonnées, nous nous intéressons aux particules n'ayant participé à aucune réaction. Ces particules diffusent pendant le  $\Delta T$ , de telle sorte qu'au bout de  $\Delta T$ , aucun couple ne se retrouve à une distance inférieure ou égale à leur rayon d'interaction, ce qui contredirait la loi de probabilité.

Un nouvel intervalle d'étude  $\Delta T$ , déterminé comme précédemment, à partir de la nouvelle position du couple le plus favorable, est injecté. Les probabilités avec ce  $\Delta T$  sont calculées et échantillonnées, entraînant d'éventuelles réactions chimiques.

L'évolution du système est ainsi étudiée de proche en proche par injection de pas variables et croissants  $\Delta T$  jusqu'au temps final TPSFIN.





**Figure (III-1): Organigramme général**

D'un point de vue informatique, l'ensemble des particules ainsi que leurs caractéristiques, sont numérotées et stockées dans un fichier. Tout au long de ce traitement, la taille du fichier due aux différentes réactions, est un paramètre dynamique, que nous avons pris en compte en réorganisant le fichier.

## **II-2 Modélisation d'une réaction chimique**

Une réaction chimique entre deux particules P1 et P2, de type I et J, numérotées N et M dans le fichier de stockage, donne naissance à un, deux ou trois produits P'1, P'2 ou P'3, découlant de la réaction envisagée. Ces nouveaux produits sont à leur tour caractérisés par un type et des coordonnées dépendant des produits parents interagissants ainsi que par un numéro de stockage dans le fichier en cours. L'attribution de telles caractéristiques est faite suivant la procédure décrite sur la figure (III-4).

Un tel traitement des réactions chimiques entraîne dans le fichier de stockage l'apparition de mémoires libres. Si la réaction chimique entre P1 et P2 donne naissance à un seul produit P'1, nous aurons une mémoire libre. Si P'1 est une molécule d'eau, nous aurons deux mémoires libres. En effet, l'eau étant le milieu ambiant, nous ne prenons pas en compte l'apparition d'une telle espèce.

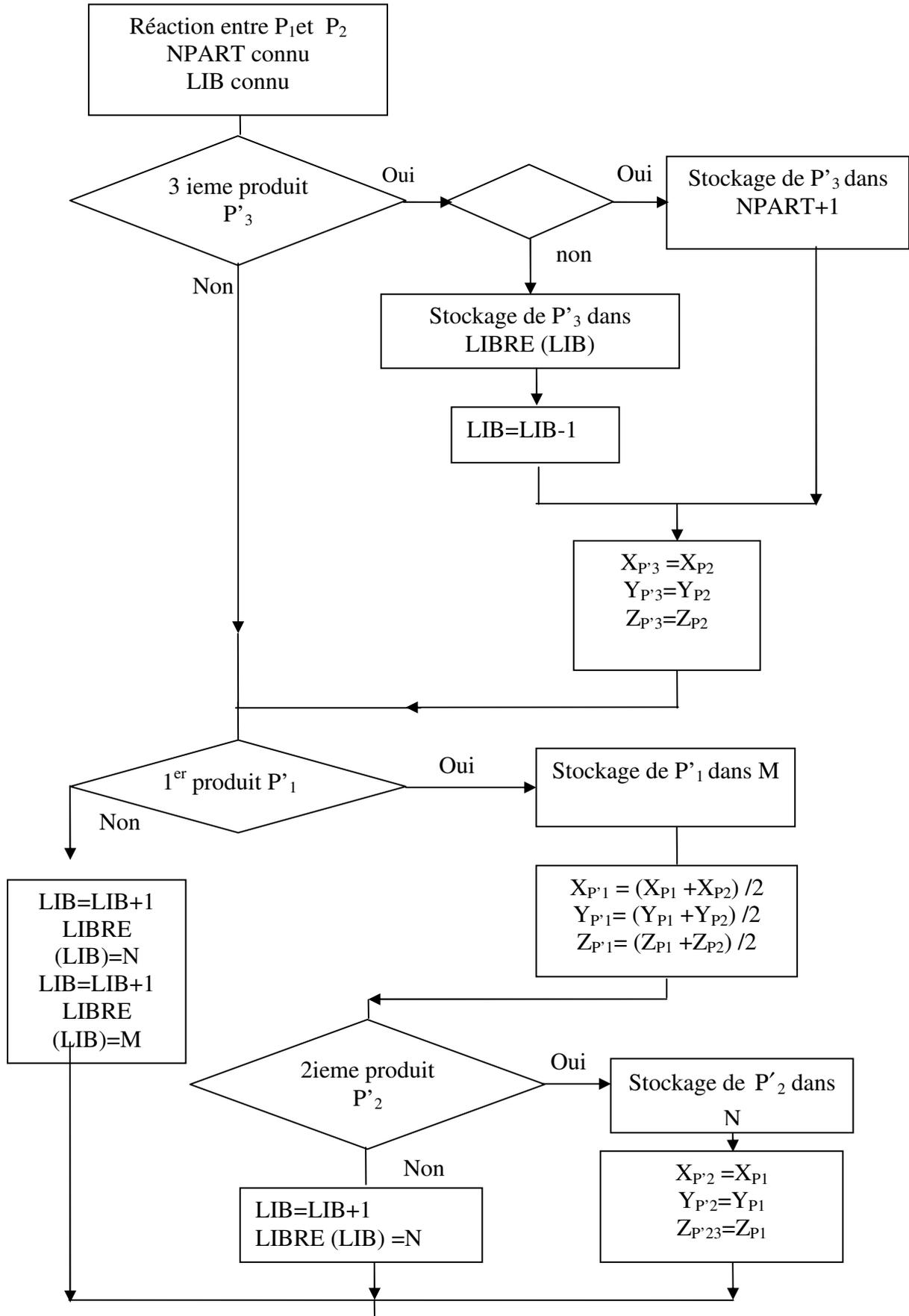
Le nombre de mémoires libres est caractérisé par la variable LIB et LIBRE (LIB) détermine la position de la mémoire libre dans le fichier.

## **II-3 Modélisation d'une réorganisation**

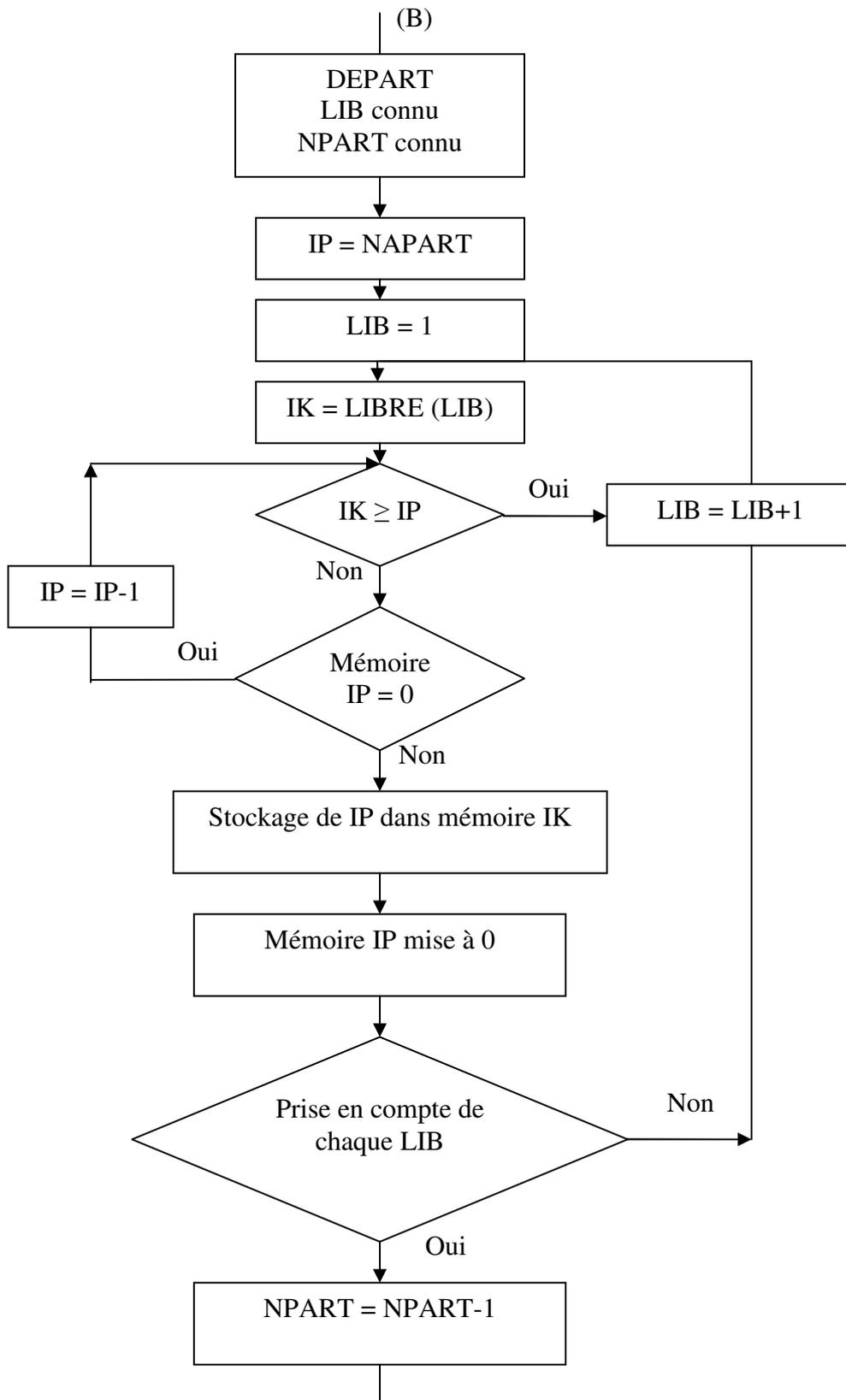
La comptabilisation du nombre de mémoires libres LIB, ainsi que de leur emplacement LIBRE (LIB), sont des paramètres essentiels dans la gestion des réactions permettant de limiter au minimum la taille des tableaux utilisés qui autrement tendrait vers l'infini.

Si LIB n'est pas nul, une réorganisation du tableau (figure III-5) sera effectuée lorsque toutes les réactions chimiques entre les couples de particules auront été examinées.

Une réorganisation consiste à combler chaque mémoire libre présente dans le tableau par les caractéristiques d'une autre mémoire non nulle. Le processus de transfert commence par l'examen de la dernière particule du tableau NPART, qui sera mise si elle est non nulle, dans la première mémoire libre LIBRE (LIB). De proche en proche nous réduisons ainsi le nombre de particules NPART à NPART- LIB.



**Figure (III-2):** Modélisation d'une réaction chimique



**Figure (III-3):** Modélisation d'une reorganization

## III-Les clusters

### III-1 la notion de clusters

Les clusters sont des groupes de particules obtenus après découpe de la trace, de telle sorte que chaque cluster puisse être ,pendant un temps t déterminé, considéré et traité comme une 'mini trace' indépendante.[10]

Dans le cas d'une trace de NPART particules, le modèle utilisé pour traiter les réactions chimiques, calcule après chaque injection d'un pas temps  $\Delta T$  , un nombre de distances et de probabilités proportionnels à  $\frac{(NPART)^2}{2}$  .

Afin de réduire ce nombre de distances à calculer, qui pour nombre de particules entraîne des temps de calculs excessifs, nous avons découpé notre trace en 'clusters'. Un 'cluster' est constitué d'un nombre  $N_i$  variable de particules.

Pour découper une trace en 'cluster', nous avons utilisé la loi de probabilité de SMOLUCHOWSKI  $P = (r, t)$ .

L'inversion de cette loi permet d'obtenir le temps t au bout duquel deux particules distantes de r ont une probabilité P fixée de se rencontrer dans une réactions donnée.

Cette relation entre r et t (tableau III-1) a été établie en considérant la réaction chimique ayant la plus grande distance de réaction a et le plus grand coefficient de diffusion D'. La probabilité P d'interaction est fixée à  $10^{-5}$



$$a = 9,5 \text{ \AA}$$

$$D' = 14.10^{11} \text{ \AA}^2\text{s}^{-1}$$

Un cluster peut alors être défini comme un groupe de particule tel que:

- toute particule appartenant à un cluster (constitué de plusieurs particules) a au moins une particule voisine à une distance inférieure ou égale à r.

- deux particules appartenants à deux clusters différents sont au moins distantes de  $r$ .

A une distance  $r$  étant relie un temps  $t$ , nous pouvons considérer que pendant le temps  $t$ , chaque cluster est une "mini-trace" indépendante: une hypothétique réaction entre deux particules de clusters différents est exclue.

Nous pouvons alors traiter séparément cluster. Le nombre  $N_i$  de particules appartenant à chaque cluster étant proportionnel au nombre de distance à calculer, plus celui-ci sera petit, plus les temps de calcul seront réduits. Nous avons comme exemple observé, que la découpe d'une trace de 10 KeV réduit approximativement les temps de calculs par un facteur 3.

Au bout du temps  $t$ , l'indépendance des clusters n'étant plus respectée, une nouvelle découpe de la trace sera effectuée

### **III-2- Découpage de la trace en clusters:**

Découper une trace en « clusters » consiste à regrouper dans un même cluster toutes les particules liées les unes aux autres par une distance de séparation inférieure ou égale à  $r$ .

Considérons une trace constituée de NPART particules. Les données initiales nécessaires sont la distance  $r$  et le nombre maximal NCMAX de clusters autorisés. Si la découpe donne un nombre de clusters NC supérieur à NCMAX, la distance  $r$  sera augmentée et une nouvelle découpe recommence.

Pour découper la trace, trois tableaux logiques sont affectés à chaque particule.

-1- Les valeurs du tableau A caractérisent l'appartenance d'une particule au cluster en construction.

-2- Les valeurs du tableau B caractérisent l'appartenance éventuelle des autres particules au cluster en construction.

-3- Les valeurs du tableau C caractérisent l'appartenance d'une particule au cluster final.

La construction des NC clusters est montrée sur la figure (III-4).

$r$ (Å)	$t$ (s)
60	$5,67 \cdot 10^{-11}$
80	$1,15 \cdot 10^{-10}$
100	$1,9 \cdot 10^{-10}$
120	$2,96 \cdot 10^{-10}$
140	$4,21 \cdot 10^{-10}$
160	$5,69 \cdot 10^{-10}$
180	$7,43 \cdot 10^{-10}$
200	$9,43 \cdot 10^{-10}$
220	$1,16 \cdot 10^{-9}$
240	$1,41 \cdot 10^{-9}$
260	$1,68 \cdot 10^{-9}$
280	$1,98 \cdot 10^{-9}$
300	$2,31 \cdot 10^{-9}$
400	$4,36 \cdot 10^{-9}$
500	$7,14 \cdot 10^{-9}$
800	$1,99 \cdot 10^{-8}$
1000	$3,26 \cdot 10^{-8}$
2000	$1,49 \cdot 10^{-7}$

**Tableau III-1: Relation entre  $r$  et  $t$  pour l'indépendance des clusters**

Après la découpe, toutes les particules sont réparties dans un nombre  $NC$  de clusters. Dans chaque cluster nous connaissons le nombre  $NB(NC)$  de particules qu'il comporte ainsi que les caractéristiques (type, coordonnées) de chaque particule.

Connaissant la distance  $r$  utilisée dans la découpe, le temps  $t$  correspondant à l'indépendance des clusters est alors déterminé.

### **III-3- Intégration des clusters dans le programme général :**

L'intégration de la découpe de la trace dans le programme général de l'étape chimique a été faite dans le cas d'électrons d'énergies supérieures ou égales à 3 KeV. Aucune modification essentielle n'est apportée sur les démarches effectuées.

La première découpe de la trace est faite en début de programme. Pendant le temps  $t$  correspondant au facteur distance  $r$ , les NC clusters sont traités comme des mini traces indépendantes.

Au bout du temps  $t$  toutes les particules sont regroupées et une nouvelle découpe est effectuée.

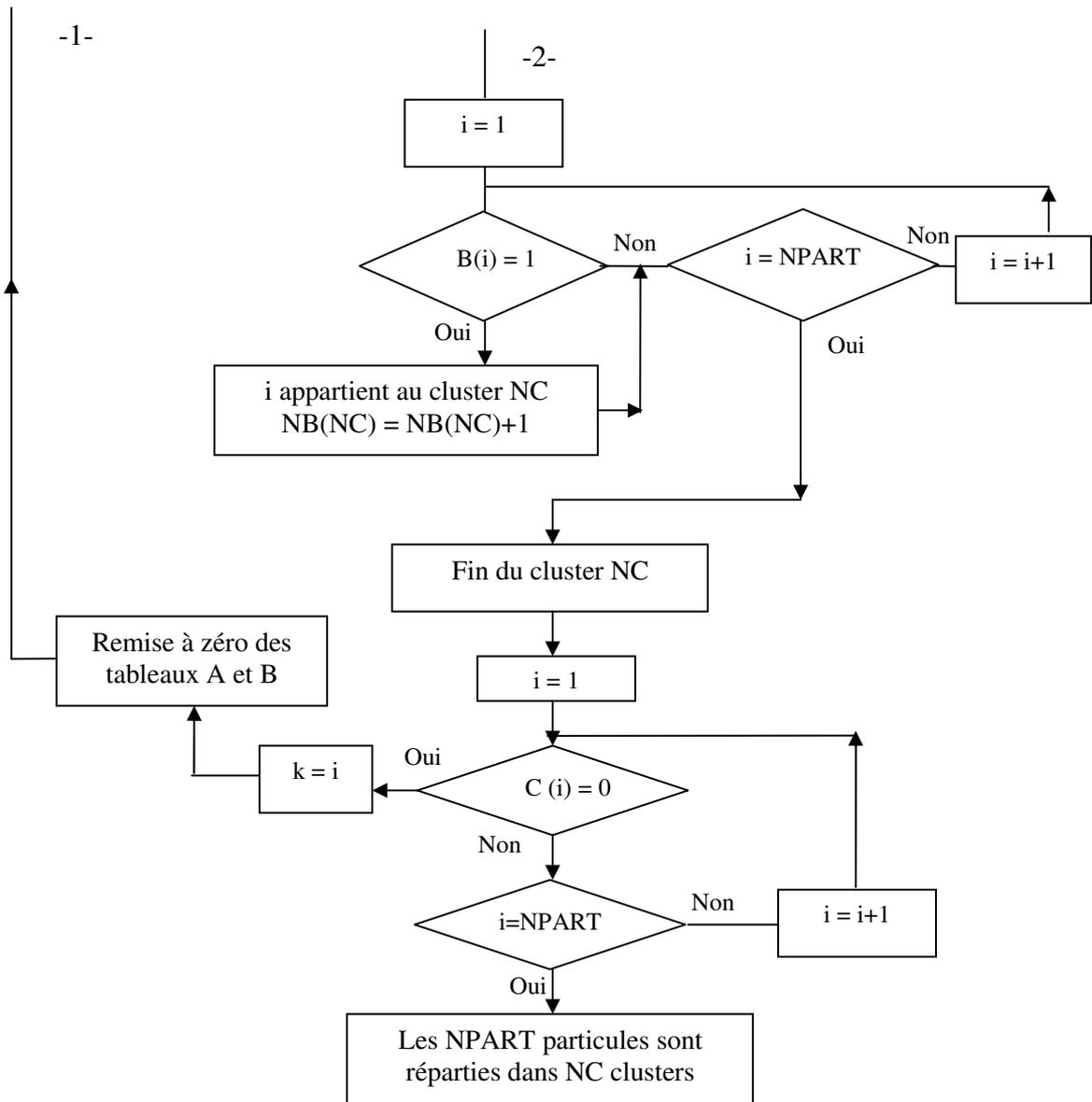
D'un point de vue temps calcul, un compromis s'établit cependant lors de la découpe. La découpe de la trace en clusters est un gain de temps dû à une réduction du de distances et de probabilités à calculer, mais demande par elle même un temps non négligeable si on l'effectue souvent.

En effet pour un  $r$  égal à 200 Å, soit un  $t$  égal à  $9,43 * 10^{-10}$  s, il nous faudra effectuer sur un temps d'étude de [ $10^{-12}$  s,  $10^{-3}$  s], environ  $10^6$  découpes. Ceci d'une part non envisageable et d'autre part influencerait notre méthode de calcul régie par le facteur temps  $\Delta T$ .

Pour éviter un trop grand nombre de découpes, le paramètre  $r$  sera augmentée quand le nombre de clusters est supérieur à une limite imposée (NCMAX) ou quand un temps de diffusion sélectionné  $\Delta T$  dans un cluster est plus grand que le temps  $t$  de validité du cluster.

La découpe en clusters est très profitable dans les premiers temps de notre étude ( $10^{-12}$  s,  $10^{-8}$ s) mais devient par la suite inefficace. La trace n'est alors plus découpée et est considérée dans son ensemble. Le traitement par l'étape probabilité se poursuit jusqu'au temps final TPSFIN.





**Figure (III -4) : Découpe de la trace en clusters**

## **IV- Résultats et interprétation:**

### **IV-1 Rendements radiochimiques G des différentes espèces:**

D'un point de vue expérimental, les transformations radiolytiques sont généralement étudiées en fonction de l'énergie cédée par le rayonnement.

La grandeur à laquelle on s'intéresse le plus souvent dans les travaux de chimie sous rayonnement est le rendement radiochimique G.

G est défini comme le nombre de molécules disparues ou formées pour une énergie absorbée égale à 100 eV

$$G (X) = 100 \frac{N (X)}{E}$$

N(X) est le nombre de molécules de type X dans la trace

E est l'énergie déposée, exprimée en eV.

#### **IV-1-1- Variation des rendements G au cours du temps:**

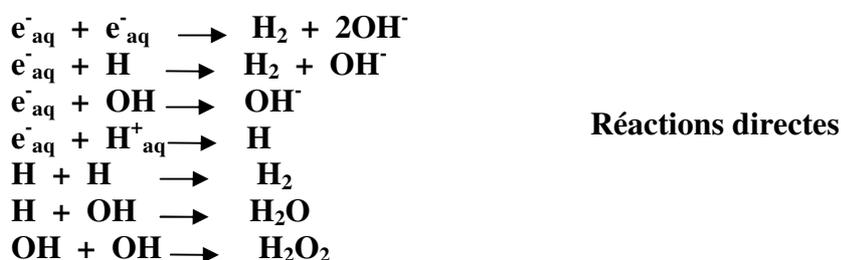
Dès que les premières ionisations et excitations sont produites comme conséquence de l'irradiation et jusqu'à ce que les produits finaux de la radiolyse apparaissent, de nombreuses réactions se produisent, ajoutent leurs effets, interfèrent...

Afin de décrire les différents phénomènes qui interviennent après irradiation par des électrons d'énergies comprises entre 50 eV et 10 KeV, nous avons représenté sur la figure (III-5) les variations du rendement radiochimique au cours du temps des sept principales espèces radiolytiques OH,  $e^-_{aq}$ ,  $H^+_{aq}$ ,  $H_2O_2$ ,  $OH^-$ . Dans  $G(e^-_{aq})$ , l'électron incident est pris en compte.

Les valeurs du rendement varient de 0 à 6, et le temps varie de  $10^{-12}$  à  $10^{-7}$ .

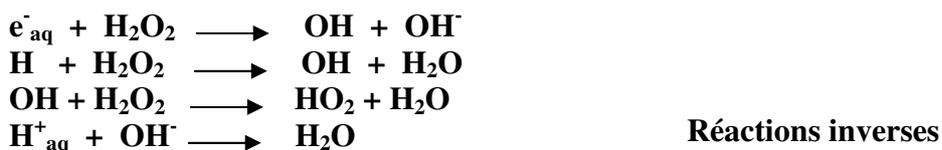
Dans les allures de la variation de G(t), nous distinguons deux intervalles, le premier est de  $10^{-12}$  à  $10^{-8}$  s, où l'essentiel des variations se fait sentir puis une stabilité s'installe dans la suite (le deuxième intervalle).

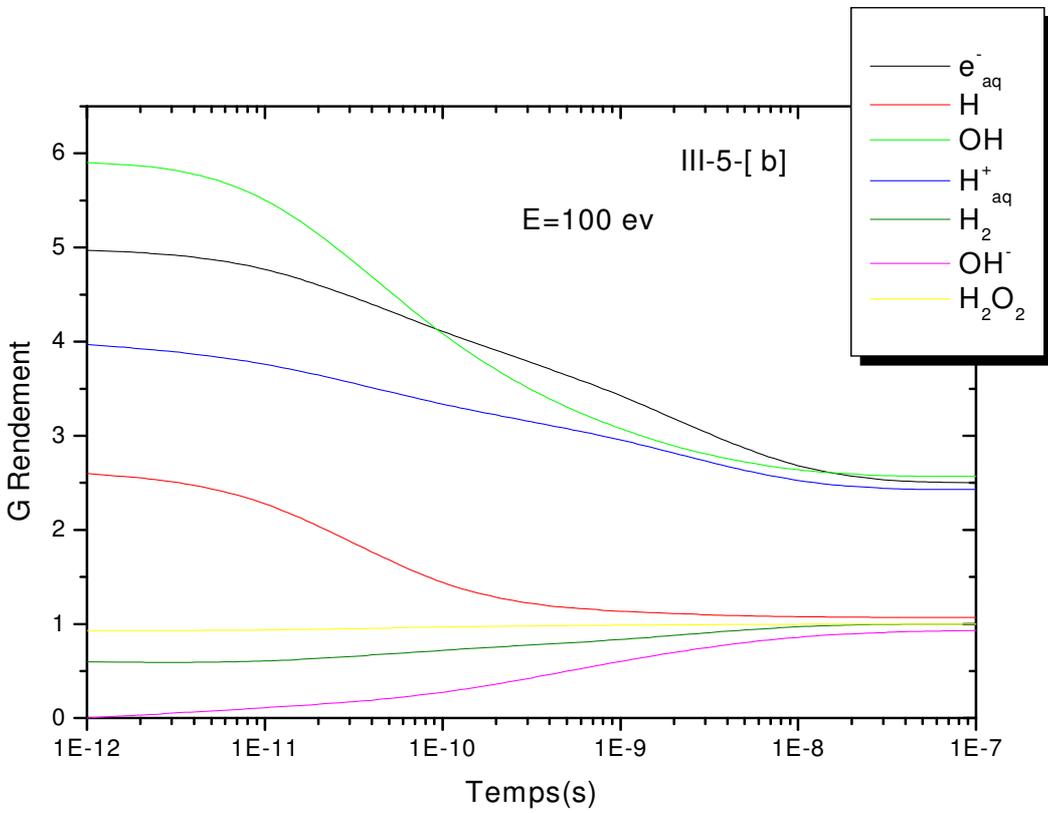
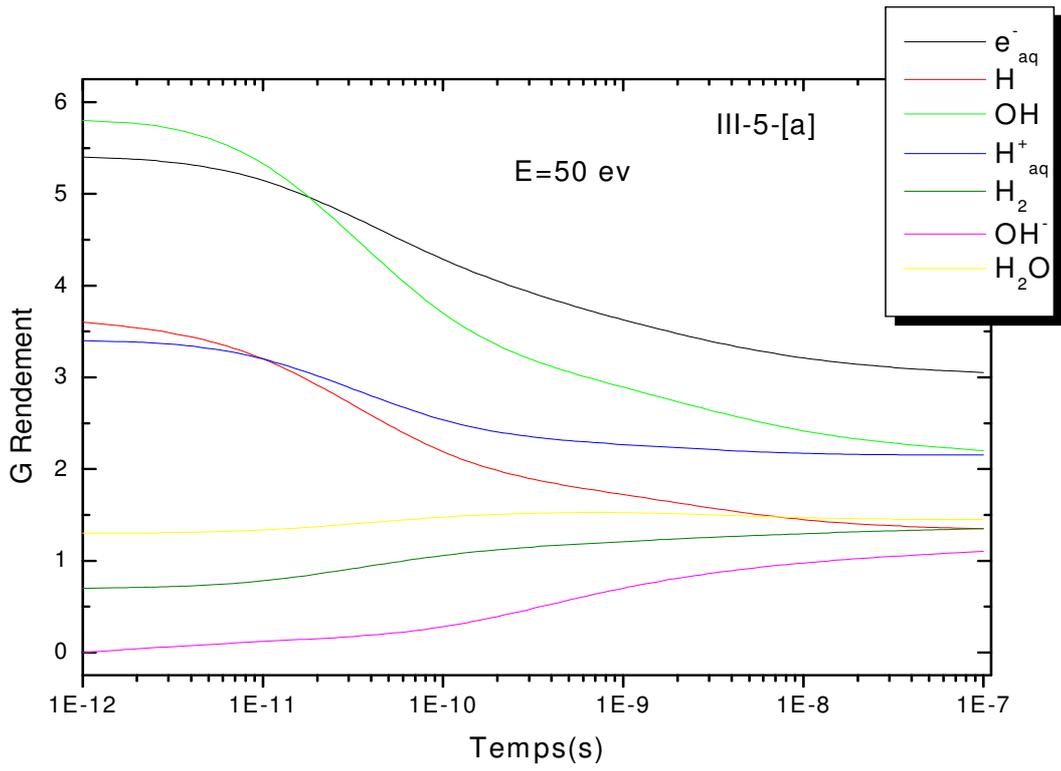
Entre  $10^{-12}$  et  $10^{-8}$  s, les rendements des espèces OH,  $e^-_{aq}$ ,  $H^+_{aq}$ , H sont les plus élevés au début ( $10^{-12}$  s) parce qu'ils sont les espèces les plus produits lors de la phase physique à cause de l'ionisation, excitation,. Ils diminuent progressivement avec le temps où on remarque une décroissance plus ou moins rapide des radicaux OH, H,  $e^-_{aq}$ ,  $H^+_{aq}$ . Par contre les rendements des produits moléculaires  $H_2$  et  $H_2O_2$  qui présentent un faible rendement au début gardent presque ses valeurs (faible augmentation), avec une apparition des ions  $OH^-$  qui augmente progressivement avec le temps d'une manière remarquable, ces variations dues aux réactions de combinaison et de recombinaison, favorisées au début à cause de la forte concentration locale, qui conduisent à une réformation d'eau, ions  $OH^-$ ,  $H_2$  et  $H_2O_2$ , ces réactions sont nombreuses et diverses et l'on peut citer par exemple:

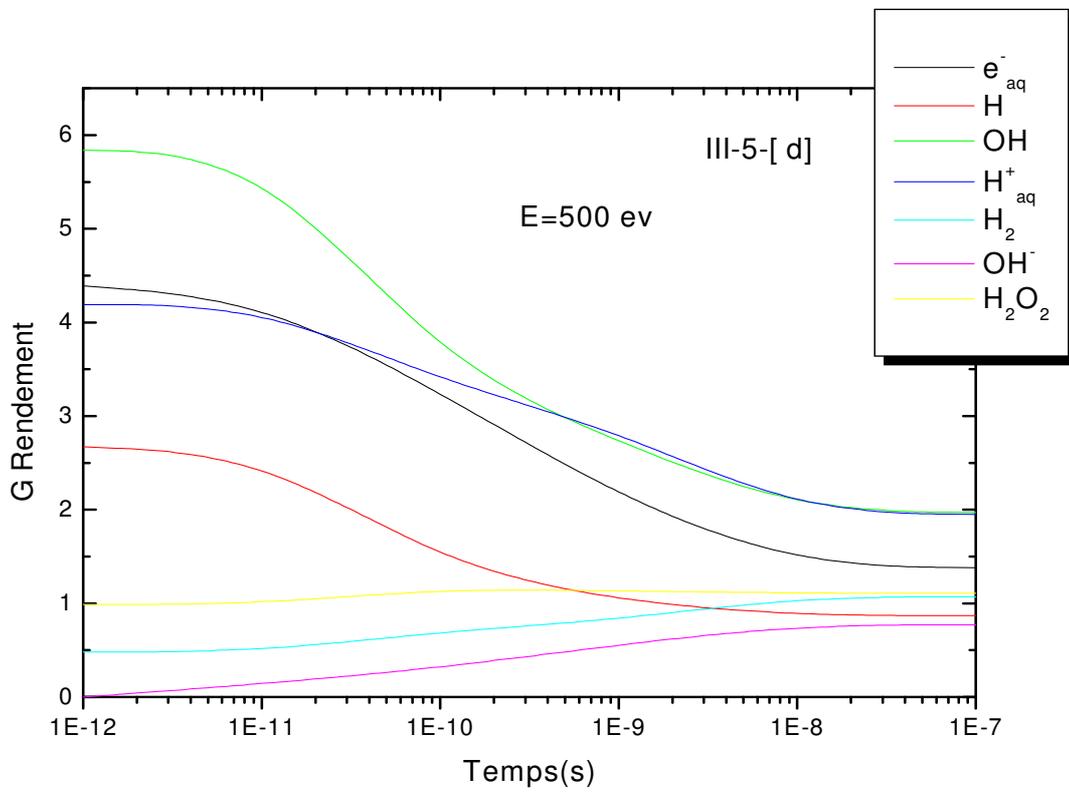
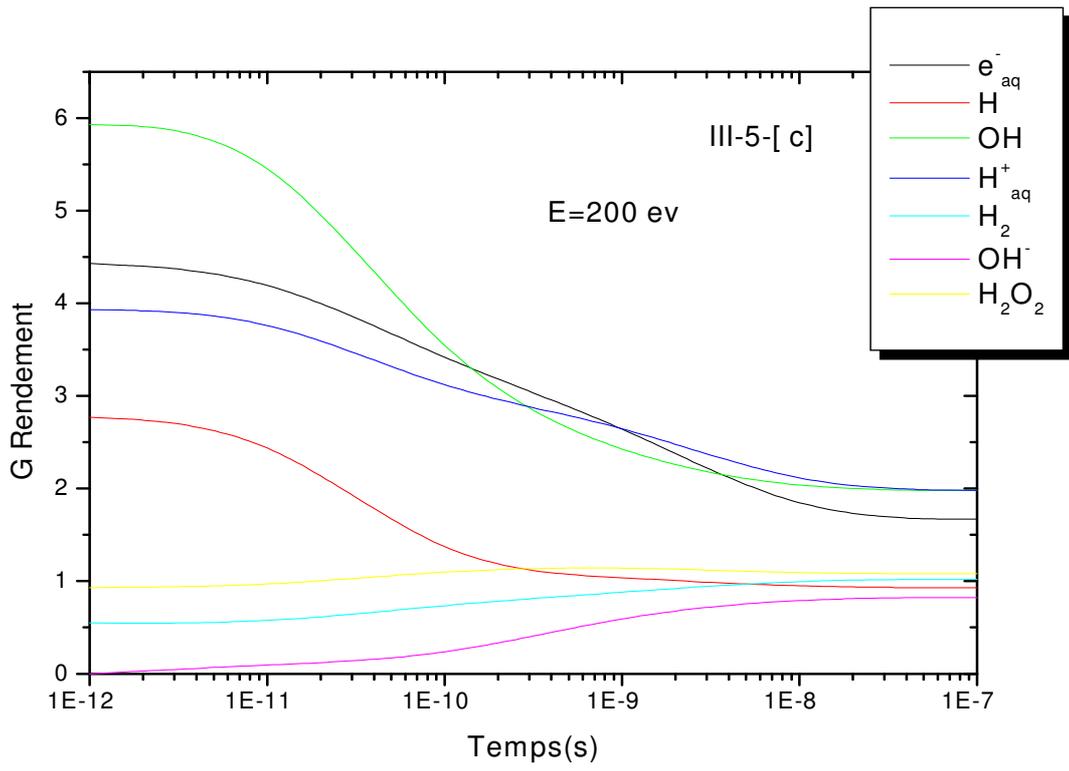


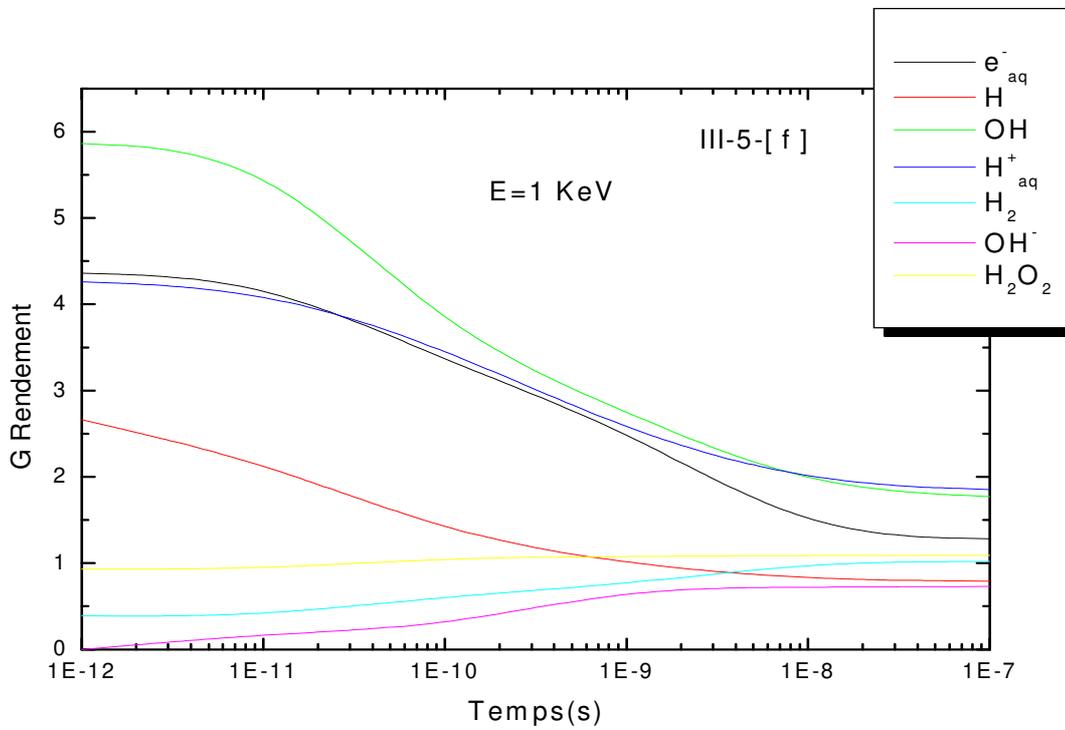
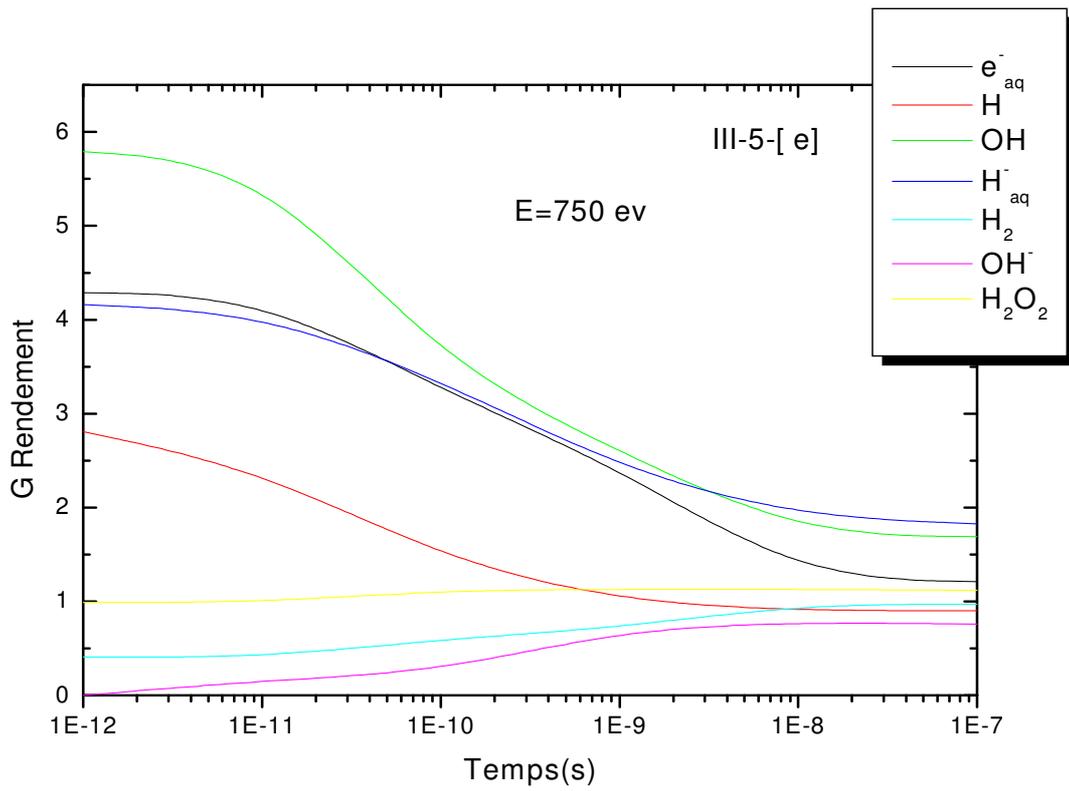
Entre  $10^{-8}$  et  $10^{-7}$  s, les rendements des différentes espèces deviennent plus stables où on remarque que les produits moléculaires  $H_2O_2$ ,  $H_2$  et  $OH^-$  sont non négligeables devant les radicaux ce qui conduit à des réactions radicaux-produits moléculaires qui deviennent prédominantes, entraînant la disparition de certaines molécules  $H_2O_2$  ou  $OH^-$  ce qui explique la stabilité du rendement des espèces radiolytiques peu à peu distribuées de manière homogène dans le milieu, durant cette intervalle les réactions qu'on peut citer sont

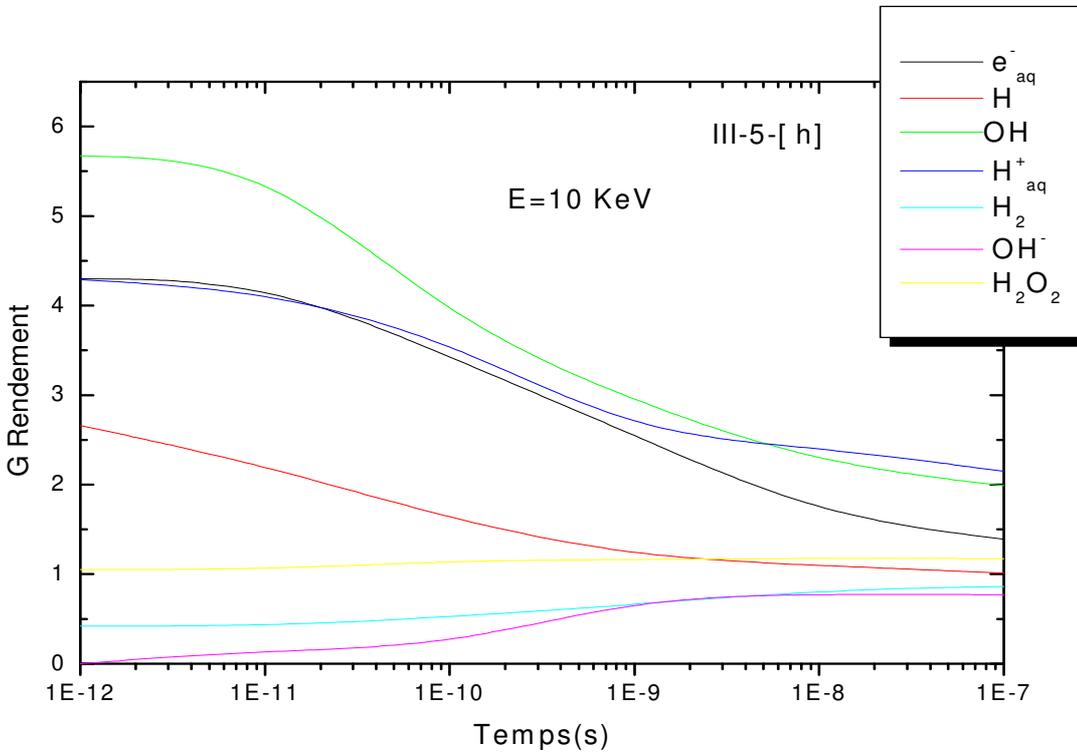
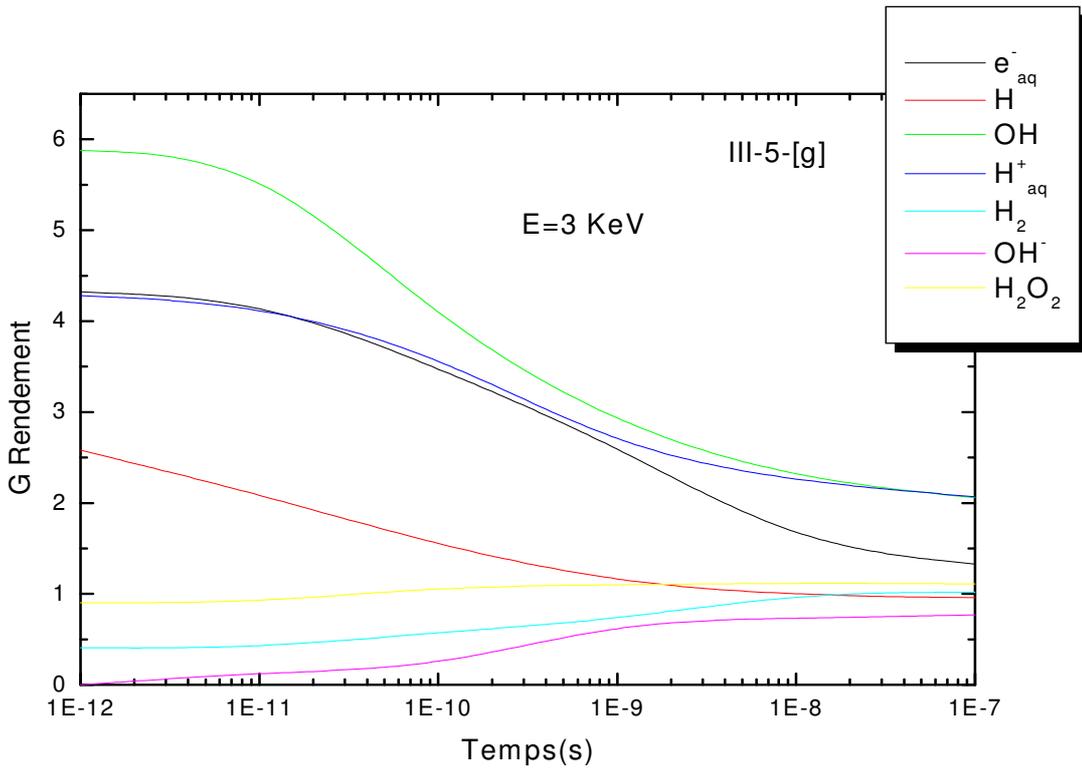
:











**Figure III-5-[a]-[h]: Evolution temporelle des rendements radiochimiques G pour différentes énergies incidentes E**

## IV-1-2 L'influence de l'énergie sur le rendement :

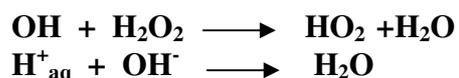
Dans la gamme d'énergie considérée (50 eV- 10 KeV), nous avons remarqué dans l'ensemble des courbes présentent le rendement des espèces radiolytiques au cours du temps, quelque soit l'énergie d'électrons incidente, que l'énergie influe d'une manière différente sur les espèces. Pour les rendements des radicaux  $H^+_{aq}$ ,  $OH^-$ , on note une augmentation avec l'énergie au début ( $10^{-12}$ s) avec une diminution plus rapide au cours du temps lorsque l'énergie augmente, la figure (III-6) présente le rendement de ( $H^+_{aq}$ ) pris comme exemple. Alors que les rendements des produits  $H_2O_2$ ,  $H_2$ ,  $OH^-$ ,  $e^-_{aq}$  et  $H$  diminuent avec l'augmentation de l'énergie avec presque la même rapidité au cours du temps, le rendement de ( $H$ ) est pris comme exemple, figure (III-7).

L'influence de l'énergie sur les rendements dans l'ensemble des courbes devient de plus en plus faible lorsque l'énergie incidente augmente.

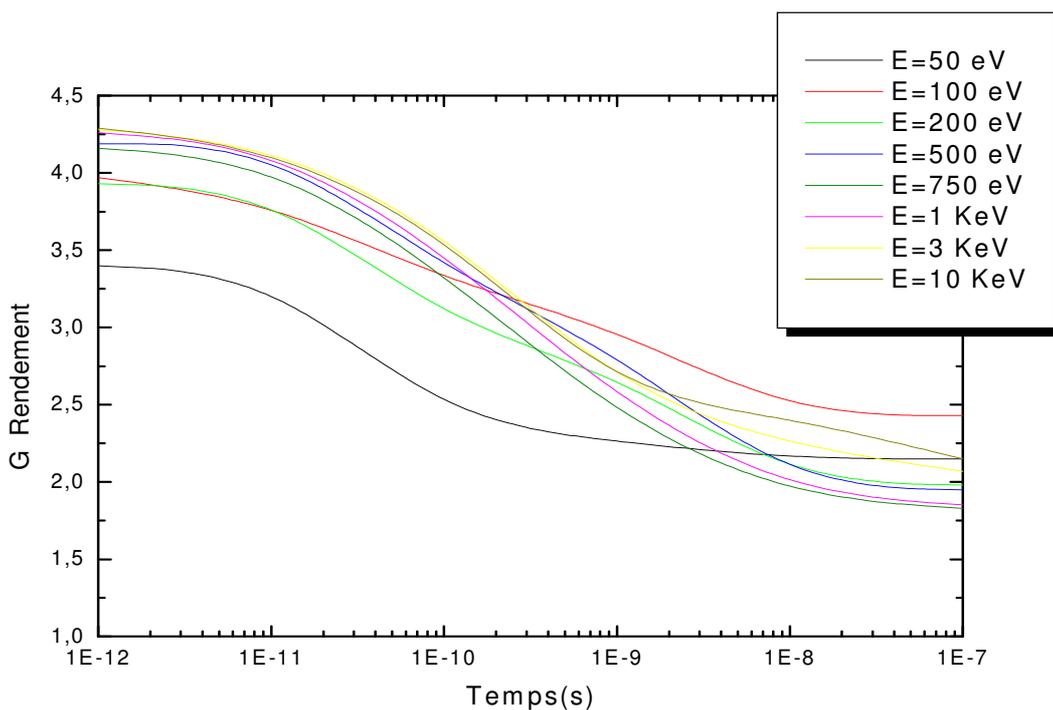
Si l'on considère que les premiers dépôts d'énergie se produisent dans des grappes où environ 50 eV sont déposés, plus l'énergie sera importante, plus le nombre de grappes sera grand.

Cependant pour les énergies étudiées, ces différentes zones d'hétérogénéités sont très proches les unes des autres et se recoupent très rapidement dès les premières diffusions des particules: les radicaux de grappes voisines peuvent alors réagir. Comme les rendements résultent des compétitions existant dans chaque zone d'hétérogénéités, on observe une décroissance bien plus rapide des produits radicalaire ( $e^-_{aq}$ ,  $H^+_{aq}$ ,  $OH^-$ ) dans le cas d'électrons initiaux de 10 KeV que 50 eV.

L'augmentation avec l'énergie du rendement des espèces  $H^+_{aq}$ ,  $OH^-$  au début ( $10^{-12}$ s) due à l'augmentation du TLE qui conduit à une élévation de nombre d'ionisations et d'excitations qui sont à l'origine de ruptures moléculaires et de formations de  $H^+_{aq}$ ,  $OH^-$  qui participent ensuite davantage dans les réactions inverses tel que:

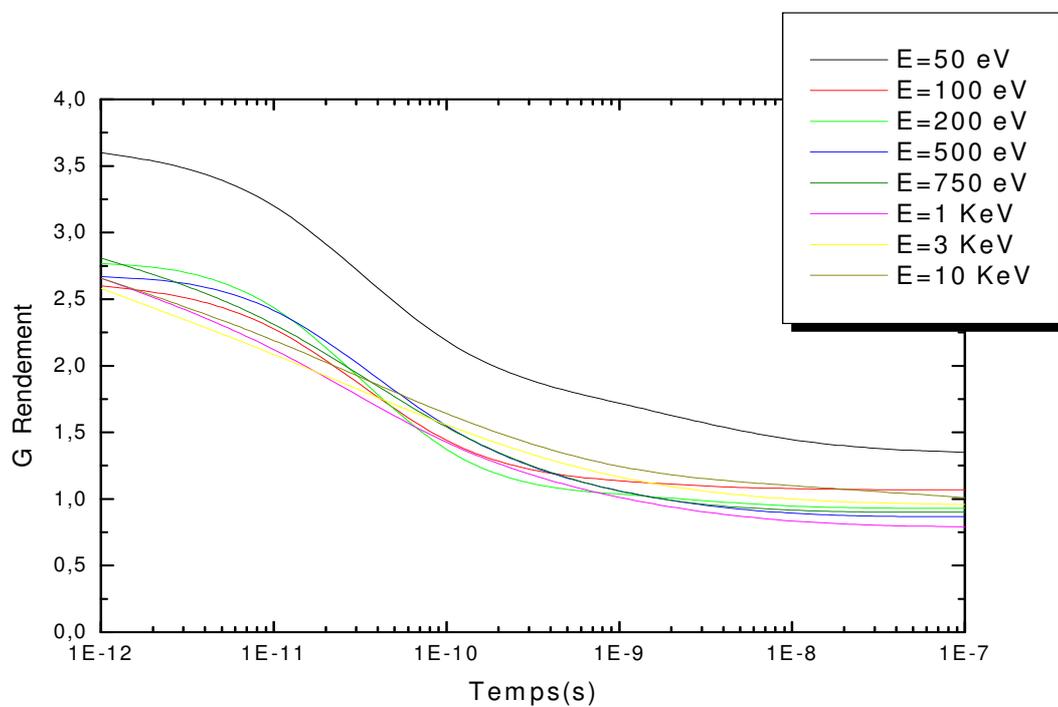


Et qui conduit en général à la reformation d'eau ce qui explique la diminution des produits moléculaires avec l'énergie.



**F**

**Figure (III-6) : l'évolution temporelle des rendements radiochimiques G ( $H^+_{aq}$ ) pour différentes énergies incidentes**



**Figure (III-7) : l'évolution temporelle des rendements radiochimiques G (H) pour différentes énergies incidentes**

### **IV-1-3- Comparaison avec l'expérience:**

Les données expérimentales relatives aux rendements des produits radiolytiques à des temps inférieurs à  $10^{-6}$  seconde après le passage du rayonnement incident, ne sont pas très abondantes dans la littérature.

Les énergies des électrons utilisées en radiolyse pulsée sont généralement comprises entre 3 et 40 MeV. Dans cette gamme d'énergies, les valeurs des pouvoirs d'arrêt (TEL) sont pratiquement identiques et par suite, les rendements radiolytiques sont sensiblement les mêmes.

#### **a- Les électrons hydratés:**

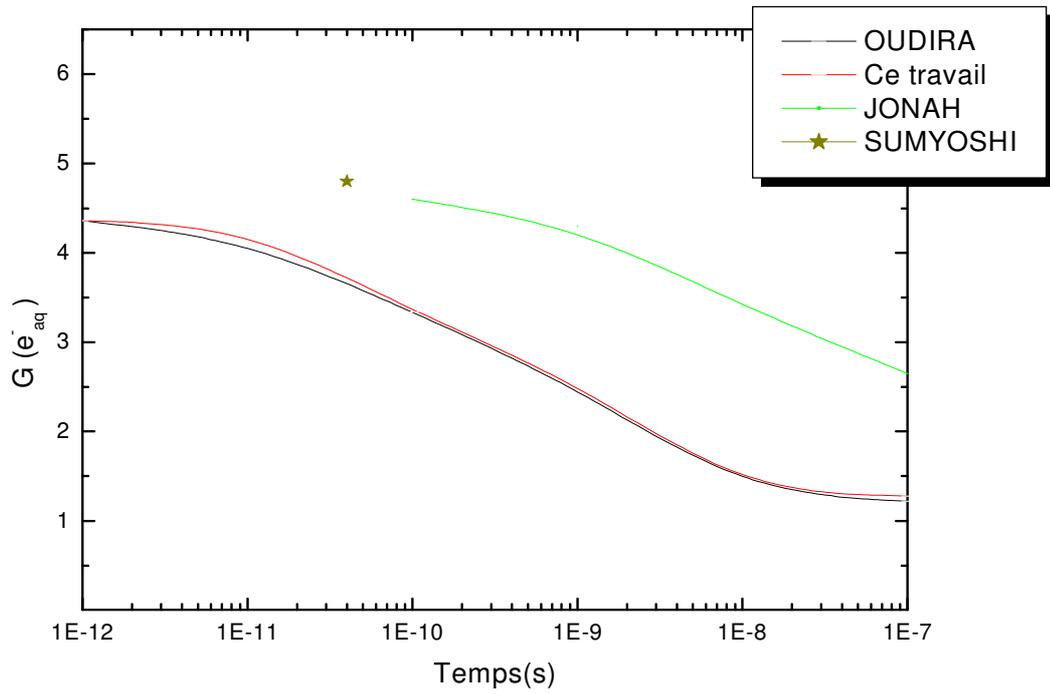
Les expériences sur la décroissance des électrons hydratés ont principalement été menées par Jonah [30] avec des électrons incidents d'énergies proches de 20-22 MeV. Sur la figure(III-8), les points expérimentaux de Jonah entre 100ps et 30ns et le point expérimental de Sumiyoshi [31] à 30ps sont représentés et comparés aux variations de  $G(e-aq)$  obtenus par notre modèle et celui de Oudira [32] à partir d'une trace de 10 KeV, où on remarque que les courbes de décroissance sont en bon accord malgré une légère différence due à l'énergie utilisée dans nos modèles qu'est de l'ordre du KeV.

#### **b- Les radicaux OH:**

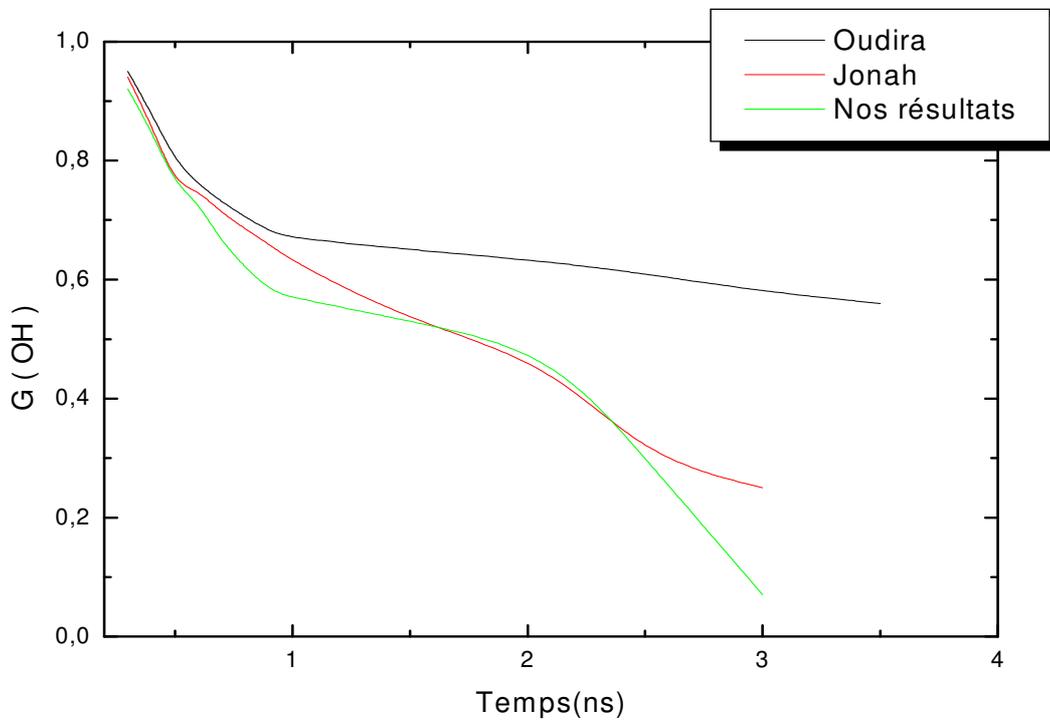
L'intérêt que nous portons au radical OH s'explique par le fait que celui-ci participe à différentes réactions chimiques, ce qui entraîne une influence remarquable sur la décroissance des produits de la radiolyse de l'eau. Les rendements radiolytiques des radicaux OH, obtenus par notre modèle sont inférieurs aux rendements mesurés expérimentalement par Jonah [30]. La décroissance relative des radicaux OH entre 200ps et 3ns reste cependant tout à fait comparable (figure III-9).

### **IV-1-4 - Comparaison avec d'autres modèles:**

Certains auteurs se sont intéressés au développement de la phase chimique et ont élaboré des modèles pour simuler les différents événements de cette étape.



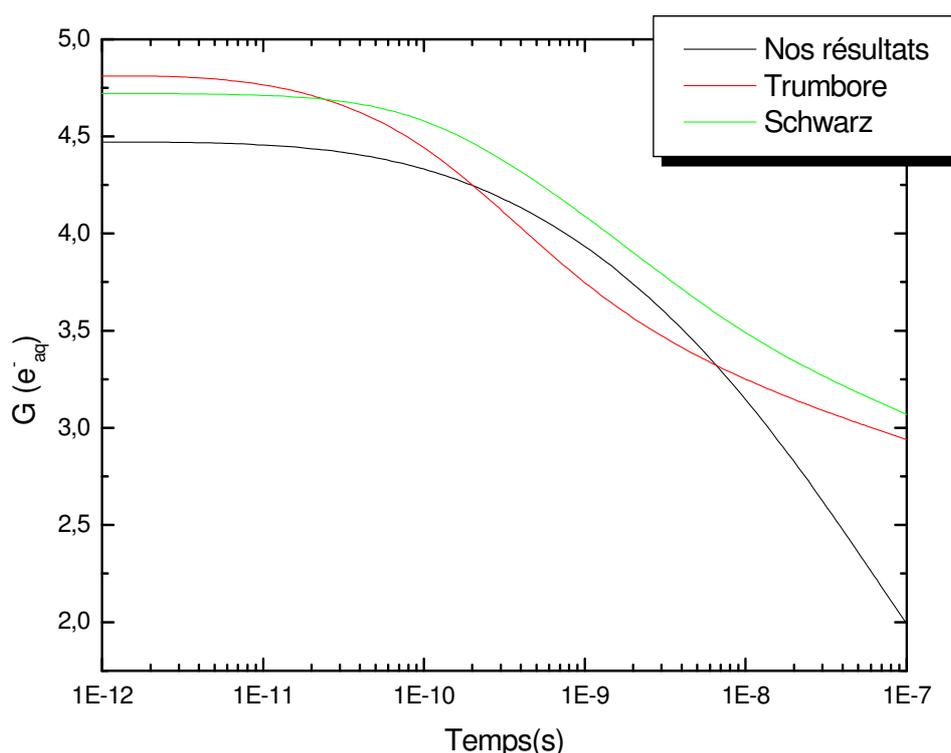
**Figure (III-8) : Variation de  $G(e^-_{aq})$  au cours du temps.**



**Figure (III-9) : Variation relative de  $G(OH)$  au cours du temps.**

Burns [21] utilise une méthode numérique dans laquelle les distributions initiales des différentes espèces présentes à  $10^{-12}$ s, obéissent aux modèles décrits d'une part par Schwarz et d'autre part par Trumbore.

La plupart des énergies utilisées dans ces modèles sont supérieures au MeV. Nous utiliserons, en ce qui nous concerne, une trace de 10KeV pour comparer nos résultats avec ceux obtenus par les modèles cités précédemment. Nous avons reporté sur la figure (III-10) la décroissance du rendement radiolytique des électrons hydratés, obtenue à partir de ces différents modèles. Malgré l'écart entre les énergies mises en jeu, les variations du rendement de l'électron des différents modèles sont comparables. On peut noter vers  $10^{-8}$ s une décroissance plus rapide de nos résultats ce qui semble confirmer le début d'un recouplement de grappes.



**Figure (III-10):** Variation de  $G(e^-_{aq})$  au cours du temps.  
Comparaison avec d'autres modèles théoriques

# Conclusion

## **V- Conclusion**

Les codes mis au point pour simuler tous les évènements stochastiques individuels permettent de suivre durant chaque intervalle de temps  $\Delta t$  l'évolution spatiale des particules présentes initialement ou créées lors d'une réaction chimique.

Les variations des rendements radiochimiques G illustrent, globalement, l'ensemble des évènements intervenant lors de la phase chimique. Des comparaisons avec des résultats expérimentaux et avec d'autres modèles numériques ont montré un bon accord entre  $10^{-12}$  et  $10^{-6}$  s.

Pour réduire les temps de calcul mis par l'ordinateur pour obtenir la distribution spatio-temporelle des espèces radiolytiques, nous avons découpé notre trace électronique en "clusters". Cette notion déjà profitable pour une trace de 10KeV, puisque les temps de calcul sont réduits approximativement par un facteur 5, le sera d'autant plus lorsque l'énergie de l'électron incident sera plus grande, ce qui ne pourra qu'améliorer les comparaisons « modèle théorique-expériences ».

Les rayonnements ionisants n'étant pas les seuls pourvoyeurs de radicaux et d'espèces chimiques, les applications de ce modèle à l'étude des dommages subis par la molécule d'ADN par exemple est une facette parmi tant d'autres qui restent à explorer.

# **BIBLIOGRAPHIE**

- [1] [www.er.uqam.ca/nobel/m355021/melanie/](http://www.er.uqam.ca/nobel/m355021/melanie/)
- [2] [www.Cea.fr/fr/publications/clefs43/0-editr.pdf](http://www.Cea.fr/fr/publications/clefs43/0-editr.pdf)  
Revue CLEFS CEA  
N° 43 printemps 2000 : Les rayonnements, l'ADN et la cellule.
- [3] **CORDOLIANI.Y.S.**  
Interaction des rayonnements ionisants avec la matière  
Feuillets de Radiologie, 2002, n°5,437-441, (2002).
- [4] [www.vet-Lyon.fr/ens/imagerie/D1/09.Radiologie/R-notes.html](http://www.vet-Lyon.fr/ens/imagerie/D1/09.Radiologie/R-notes.html)  
Les effets biologiques des rayonnements ionisants.
- [5] [www.cea.fr/fr/pedagogie/Rayonnement/diversite.html](http://www.cea.fr/fr/pedagogie/Rayonnement/diversite.html)  
Interaction entre les rayonnements ionisants et la matière.
- [6] **CHRISTOPHE C. :**  
Interaction des ondes et des particules avec la matière biologique, (2000).
- [7] **MOZUMDER A.and MAGEEJ.L. :**  
A simplified approach to diffusion controlled radical reactions in the tracks of  
Ionizing radiations  
Rad.Res., 28.p.215-231,(1966).
- [8] **A:\Simulation physique des composants Cha2.htm**
- [9] **A:\DicoMaths Méthode de Monte-Carlo.ht**
- [10] **BEAUDRE A.**  
Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier,Toulouse.  
Simulation spatio-temporelle sur ordinateur des processus radiolytiques  
induits dans l'eau par des électrons.

- [11] **www.Pierre.eau--vive.com/articles/biocantact1.htm**  
Revue "Biocontact" n° 137 – juin 2004,  
Des ondes en résonance, L'EAU BIO-DYNAMISEE
- [12] **www.eudil.fr/ v maguin/cour sag/montecarlo.html**  
Optimisation par méthode Monte Carlo
- [13] **CZAPSKI G.and PELED E. :**  
On the scavenging of e-aq and on the possible break down of  
smoluchowski's equation at high concentrations of solutes  
J.Chem. phys.,77,7,p.893-897,(1973).
- [14] **DEBYE P.:**  
Reaction rates in ionic solutions.  
Trans. Electrochem. Soc.,82,p.265-272,(1942).
- [15] **SCHWARZH.A.:**  
Applications of the spur diffusion model to the radiation chemistry  
of aqueous solutions.  
J.phys.chem.,73,n°6,p.1928-1937,(1969).
- [16] **BURNS W.G.,MAYR.and BAVERSTOCK K.F.:**  
Oxygen as a product of water radiolysis in high LET tracks. I. the origin of  
the hydroperoxyl radical in water radiolysis.  
Rad.Res.,86,p.1-19,(1981).
- [17] **CHANDRASEKHAR S.:**  
Stochastic problems in physics and astronomy.  
Rev.Mod.phys. 15, p.1-89, (1943)
- [18] **CHATTERJEE.A, MAGEEJ.L, DEYS.K:**  
The role of homogeneous reactions in the radiolysis of water.  
Rad.Res, 96, p1-19, (1983).

- [19] **SAMUEL A.H and MAGEE J.L.:**  
Theory of radiation chemistry .II.Effects track in radiolysis of water.  
J.Chem.phys, 21,n°6,p.1080-1087,(1953)
- [20] **GANGULY A.K.and MAGEE J.L.:**  
Theory of chemistry.III.Radical reaction mechanism in the tracks  
of ionizing radiations.  
J.Chem .phys.,25,p.129-134,(1956).
- [21] **BURNS W.G.and CURTIS A.R.:**  
Modified prescribed diffusion in radical diffusion Kinetics.  
J.phys.chem, 76, n°21, p.3008-3012, (1972).
- [22] **KUPPERMANN A.:**  
Diffusion kinetics in radiation chemistry. The chemical and biological  
action of radiation.  
M.Haassinsky Edit., vol.5,p.85-166,(1961).
- [23] **BURNS W.G., SIMSH.E.and GOODALL J.A.B.:**  
Radiation chemical diffusion kinetic calculations with prescribed and non  
prescribed diffusion.  
Radiat.phys.chem, 23, p.143-150, (1984).
- [24] **TRUMBORE C.N,SHORT D.R., FANNING J.E.and OLSON J.H.:**  
Effects of pulse dose on hydrated electron decay kinetics in the pulse  
radiolysis of water. A computer modelling study.  
J.Chem.phys, 82, n°26, p.2762-2767, (1978).
- [25] **CLIFFORD P.,GREEN J.B.and PILLING M.J.:**  
Monte Carlo simulation of diffusion and reaction in radiation-induced spurs.  
Comparisons with analytic models.  
J.phys. Chem., 86, 8, p.1322-1327, (1982)

- [26] **CLIFFORDP. , GREEN N.J.B.,MOZUMDER A.,PILLING M.J.  
and PIMBLOTTS.M.:**  
Stochastic treatment of spur kinetics in acid solution.  
Proceedings of the 8<sup>th</sup> International congress of Radiation Research Edinburg,  
vol.1, p.49, (1987).
- [27] **ZAIDER M. and BRENNER D.J.:**  
On the stochastic treatment of fast chemical reactions.  
Rad.Res., 100, p.245-256, (1984).
- [28] **BRENNER D.J.and ZAIDER M.:**  
Calculation of the decay of radiation-induced free radicals in the presence of  
scavengers using stochastic techniques.  
Radiation Research, 1, proceedings of the 8<sup>th</sup> Int.Congress of Radiat.  
Research,Edinburg,July 87, Abstract A51-6p,p.48.
- [29] **CLIFFORDP.,GREEN.J.B.,OLDFIELD M.J., PILLING M.J., PIMBLOTTS.M.:**  
Stochastic models of multi-species kinetics in radiation induced spurs.  
J.Chem.soc.Faraday Trans. 1, 82, p.2673-2689, (1986).
- [30] **C.D.JONAH, J.R.MILLER.**  
"yield and decay of the OH radical from 200ps to 3ns"  
sJ.phys.chem., 17(21),pp.1974-1976,1977.
- [31] **SUMIYOSH, M.KATAYAMA.**  
"the yield of hydrated electron at 30pico seconds"  
chem..lett.,pp,1887-1890,1982.
- [32] **OUDIRA. H**  
Application de l'équation de diffusion à l'étude déterministe des produits  
de la radiolyse de l'eau.