

ETUDE DES PRODUITS DE L'INTERACTION DE DEUX DISTRIBUTIONS DISTINCTES DE PARTICULES RADIOLYTIQUES CREEES LORS DE LA RADIOLYSE DE L'EAU PAR DES ELECTRONS

Reçu le 28/11/2001 – Accepté le 12/01/2003

Résumé

En vue d'améliorer les performances du modèle déterministe quant à l'étude des interactions des électrons avec l'eau liquide, nous avons élaboré des codes numériques basés sur la résolution de l'équation de diffusion qui nous permettent de suivre l'évolution spatio-temporelle jusqu'à la jonction, de deux distributions distinctes d'espèces radiolytiques, créées 10^{-12} s après la radiolyse de l'eau par des électrons d'énergies comprises entre 200 et 1000 eV. Les concentrations, ainsi que les rendements radiolytiques de ces espèces (e_{aq}^- , H, OH, H_{aq}^+ , H_2 , H_2O_2 , OH^- , O_2 , O_2^- , HO_2 , HO_2^-) ont été estimés aussi bien dans l'espace englobant les deux distributions que dans la région comprise entre ces mêmes distributions. Nos résultats ont ensuite été comparés avec ceux obtenus par les méthodes semi-implicite et stochastique.

Mots clés: Diffusions, réactions, concentrations, rendements, radicaux, ADN.

Abstract

In order to improve the deterministic model relatively to the study of electrons interactions with the liquid water, we have established numerical codes based on the resolution of the diffusion equation. These, enable us to follow space and time evolutions up-to the junction of two distinct distributions of radiolytic species, created 10^{-12} s after the radiolysis of water with electrons of energy level located between 200 and 1000 eV. The concentrations and the radiochemical efficiencies (yields) of there species (e_{aq}^- , H, OH, H_{aq}^+ , H_2 , H_2O_2 , OH^- , O_2 , O_2^- , HO_2 , HO_2^-) were estimated as well as within the space comprising the two distributions and the space between these same distributions. Then, we have compared our results with those obtained by the semi-implicit and stochastic methods.

Keywords: Diffusions-réaction, concentrations, yields, radiolytic species, deterministic model.

A. SAIFI⁽¹⁾
M.E.K. ABDELMOUMENE⁽²⁾
S. SELMI⁽¹⁾

⁽¹⁾Département d'électronique
Faculté des Sciences
Université Mentouri
Constantine, Algérie

⁽²⁾Département de Pharmacie
Faculté des Sciences Médicales
Chalet des pins. Bon Pasteur
B.P. 125. Constantine, Algérie

ملخص

لتحسين قدرات النموذج الحتمي لدراسة تأثير الإلكترونات عند مرورها بالماء، أنجزنا برامج آلية لحل معادلة النشر التي تسمح لنا بمتابعة التطور في الزمن و في الفضاء حتى الالتحام لمجموعتين منفصلتين لأصناف راديكالية تكوّنت في 10^{-12} ثا بعد إشعاع الماء بإلكترونات ذات طاقة محصورة بين 200 و 1000 إلكترون فولط. و لقد قمنا بحساب التركيزات و المرودات الراديكالية للأصناف (e_{aq}^- , H, OH, H_{aq}^+ , H_2 , H_2O_2 , OH^- , O_2 , O_2^- , HO_2 , HO_2^-) في الفضاء الذي يحتوي على التوزيعين والفضاء ما بين هذين الأخيرتين. ثم قارنا نتائجنا بالنتائج المحصل عليها في طريقتي: النصف الضمنية و الاحتمالية.

الكلمات المفتاحية: النشر-التفاعلات، التركيزات، المرودات الراديكالية، الأصناف الراديكالية، النموذج الحتمي.

Si l'étude spatio-temporelle d'une distribution unique, créée par l'interaction d'un électron avec des molécules d'eau liquide à une échelle cellulaire, nous a éclairé sur le devenir des concentrations et des rendements radiochimiques des espèces radiolytiques apparues lors de la phase physico-chimique [1], elle demeure néanmoins insuffisante pour prétendre décrire avec assez de réalisme les dommages occasionnés à la molécule d'A.D.N. (Acide désoxyribonucléique) par exemple. Il s'en suit que toute interprétation des résultats cliniques associés à la radiothérapie métabolique ne peut être au mieux qu'approximative. En effet, la non ponctualité du faisceau incident est à l'origine des différentes zones d'hétérogénéités, dont la concentration des éléments constitutifs plus importante, fait que les molécules d'intérêt biologique (Adénine, Cytosine,...) sont plus sollicitées dans des réactions chimiques où les cassures simple et double brin de la molécule d'A.D.N. sont plus fréquentes comparativement au cas d'une distribution unique de radicaux.

Alors que les méthodes numériques basées sur les modèles stochastiques [2] nécessitent un espace mémoire et un temps de calcul considérables pour décrire de façon incomplète l'évolution spatio-temporelle des espèces radiolytiques, les approximations analytiques déduites de l'expérience [3], et les méthodes dites de diffusion prescrite [4] reposent pour ce faire soit sur un nombre restreint de particules (au plus sept particules) soit sur des hypothèses simplificatrices (distribution

homogène du dépôt d'énergie, électrons de basses énergies négligés) à l'origine de résultats assez imprécis.

L'objectif de cet article est donc de montrer que des améliorations, tant au niveau de la prise en compte simultanée d'un nombre important de distributions disjointes, qu'au niveau de la réduction du temps de calcul et de l'espace mémoire informatique, peuvent être apportées afin de tendre vers une estimation dosimétrique la plus réaliste possible.

1. DONNEES DU PROBLEME A TRAITER

1.1. Modèle mathématique

Les processus de diffusion-réactions des espèces radiolytiques sont régis par l'équation de diffusion :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \Delta C_i + F \quad (1)$$

C_i est la concentration des particules du type i . $D_i \Delta C_i$ est le produit du laplacien par la constante de diffusion de la particule du type i . F est le terme source représentant la somme algébrique de termes relatifs à la production et à l'appauvrissement de la particule du type i donné par :

$$F = \sum_l \sum_j k_{lj} C_{lp}^0 C_{jp}^0 - \sum_j k_{ij} C_{ip}^0 C_{jp}^0 \quad (2)$$

$k_{lj} C_{lp}^0 C_{jp}^0$, $k_{ij} C_{ip}^0 C_{jp}^0$ représentent respectivement la production de l'espèce i suite à la réaction des espèces l et j , et l'appauvrissement de la particule du type i suite à sa réaction avec l'espèce j , en un point P quelconque du milieu considéré à l'instant t .

k_{lj} et k_{ij} désignent les constantes de vitesse de réaction et sont exprimées en $\text{dm}^3 \text{mole}^{-1} \text{s}^{-1}$.

1.2. Coefficients de diffusion et constantes de vitesse de réaction

Les coefficients de diffusion, déterminés de façon expérimentale, des 11 espèces intervenant dans la phase chimique sont regroupés dans le tableau 1. En effet, à partir d'expériences de photoémission dans des solutions aqueuses, Shwarz [5], Mozumder [6], Magee [7] d'une part, Neff [8] et Konovalov [9] d'autre part, ont évalué les constantes de diffusion des particules issues de la radiolyse de l'eau en utilisant la relation suivante :

$$D = \frac{1}{T} \left(\frac{r_{th}}{\ln A} \right)^2 \quad (3)$$

Avec :

$$A = \frac{1 - \frac{\tau}{\tau_{mol}}}{\frac{\tau}{\tau_{mol}} \left(\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_{eff}} - 1 \right)} \quad (4)$$

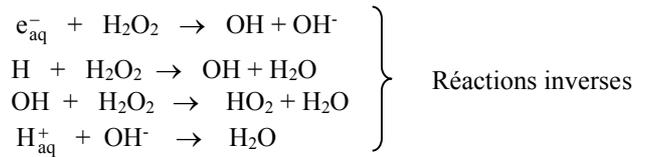
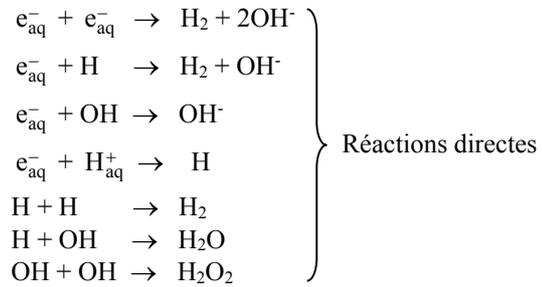
Où :

τ et τ_{mol} sont respectivement les temps de relaxation du milieu et moléculaire, T la température absolue du milieu en degrés Kelvin. ε_s et ε_{eff} sont les constantes diélectriques statique et effective du milieu. r_{th} est la distance au bout de laquelle l'énergie de la particule atteint une valeur égale à 0,025 eV à 20° C.

Espèces	D ($10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) [11]	D _m ($10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), moyenne littérature
e_{aq}^-	4,5	4,5
H	7,0	7,3
OH	2,8	2,5
H_{aq}^+	9,0	9,3
H ₂	5,0	5,0
O ₂	2,1	2,1
OH [·]	5,0	4,0
H ₂ O ₂	2,2	1,7
HO ₂	2,0	2,0
O ₂ ⁻	2,1	2,1
HO ₂ ⁻	2,0	1,4

Tableau 1: Coefficients de diffusion D , d'après Demonchy [11] et moyenne de la littérature D_m , d'après Burns [12], Hill [13], Zaïder [14].

Les réactions chimiques et les constantes de vitesse de réaction sont regroupées dans le tableau 2. On distingue les réactions de recombinaison entre les radicaux primaires des réactions inverses qui ont lieu entre les radicaux et les molécules produites entraînant la disparition de certaines molécules telles que H₂O₂ ou OH[·]. On peut citer par exemple :



A chaque réaction est associée une constante de vitesse de réaction k exprimée en $\text{dm}^3 \text{mole}^{-1} \text{s}^{-1}$, celles-ci sont obtenues en utilisant la relation établie par Czapski [10].

$$k = \frac{4\pi D'RN}{1000} \quad (5)$$

où D' est la somme des constantes de diffusion des particules considérées, R la distance entre leur centre, N le nombre d'Avogadro.

Pour les particules chargées, R est remplacé par r_{eff} dont l'expression est :

$$r_{eff} = R \left(\frac{Q}{eQ - 1} \right) \quad (6)$$

Avec :

$$Q = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\varepsilon k T R} \quad (7)$$

où : Z_1, Z_2 : nombre de charge de 1 et 2.
 e : charge de l'électron.
 ε : constante diélectrique.
 k : constante de Boltzman.
 T : température absolue.

Pour indication, on notera que les constantes de diffusion D et les taux de réactions k adoptés dans cette étude sont ceux présentés par Demonchy [11] au niveau de la deuxième colonne des tableaux 1 et 2, tandis que D_m et k_m représentent la moyenne des données expérimentales de la littérature [4, 12-17].

Réactions chimiques	K ($10^{10}\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) [11]	K_m ($10^{10}\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) Moyenne littérature
$e_{\text{aq}}^- + e_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	0,55	0,59
$e_{\text{aq}}^- + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$	2,50	2,60
$e_{\text{aq}}^- + \text{OH} \rightarrow \text{OH}^-$	2,50	3,00
$e_{\text{aq}}^- + \text{H}_{\text{aq}}^+ \rightarrow \text{H}$	1,70	2,10
$e_{\text{aq}}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^-$	1,90	2,00
$e_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}^-$	1,30	1,20
$e_{\text{aq}}^- + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HO}_2^-$	2,00	2,00
$e_{\text{aq}}^- + \text{O}_2^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	1,30	1,60
$\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$	1,00	1,10
$\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,00	2,10
$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$	2,00	2,10
$\text{H} + \text{OH}^- \rightarrow e_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,90 \cdot 10^{-3}$
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	2,00	2,00
$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-2}$
$\text{H} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{HO}_2^-$	2,00	1,70
$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$6 \cdot 10^{-1}$	$5,30 \cdot 10^{-1}$
$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$4,50 \cdot 10^{-3}$	$4,50 \cdot 10^{-3}$
$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,00	1,00
$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2,30 \cdot 10^{-3}$	$4,30 \cdot 10^{-3}$
$\text{OH} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}^-$	0,50	0,44
$\text{OH} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^-$	0,90	1,10
$\text{H}_{\text{aq}}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	10,00	13,00
$\text{H}_{\text{aq}}^+ + \text{O}_2^- \rightarrow \text{HO}_2$	3,00	3,70
$\text{H}_{\text{aq}}^+ + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	2,00	3,50
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$7,60 \cdot 10^{-5}$	$5,70 \cdot 10^{-4}$
$\text{HO}_2 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2^-$	$8,50 \cdot 10^{-3}$	$8,70 \cdot 10^{-3}$

Tableau 2: Vitesses de réactions chimiques k d'après Demonchy [11] et moyenne de la littérature k_m d'après Turner [4], Burns [12], Hill [13], Zaïder [14], Boyd [15], Buxton [16] et Ferradini [17].

2. METHODES MATHÉMATIQUES UTILISÉES

2.1. Discrétisation de l'équation de diffusion

Pour résoudre l'équation (1), il faut la discrétiser, c'est à dire la remplacer par de simples équations algébriques exprimant la même information physique et pouvant être résolues numériquement. Pour cela, on transforme l'équation (1) en une équation intégrale par application de la méthode des résidus pondérés:

$$\iiint \frac{\partial C_i}{\partial t} \cdot W(x, y, z, t) dx dy dz dt = \iiint [D_i \Delta C_i + F] \cdot W(x, y, z, t) dx dy dz dt \quad (8)$$

Si $C_i(x, y, z, t)$ vérifie l'équation (8) pour toute fonction test $W(x, y, z, t)$, alors les équations (1) et (8) sont équivalentes, mais si $C_i(x, y, z, t)$ vérifie l'équation (8) pour un ensemble "suffisamment vaste" de fonction $W(x, y, z, t)$ indépendantes, alors $C_i(x, y, z, t)$ est une solution approchée de l'équation (1) [18]. La fonction test $W(x, y, z, t)$ étant choisie égale à l'unité (méthode des éléments finis continus) [19], l'intégration de l'équation (8) entraîne des équations algébriques telles que la concentration C_i en un point P , centre d'un volume élémentaire à l'intérieur du domaine de calcul, est relié à celles des points e, w, r, q, s et n situés aux faces de ce même volume. Cependant, notre objectif est de trouver une relation telle que C_{iP} soit fonction des concentrations aux points E, W, Q, S et N , centres des volumes élémentaires avoisinants le volume considéré (Fig. 1).

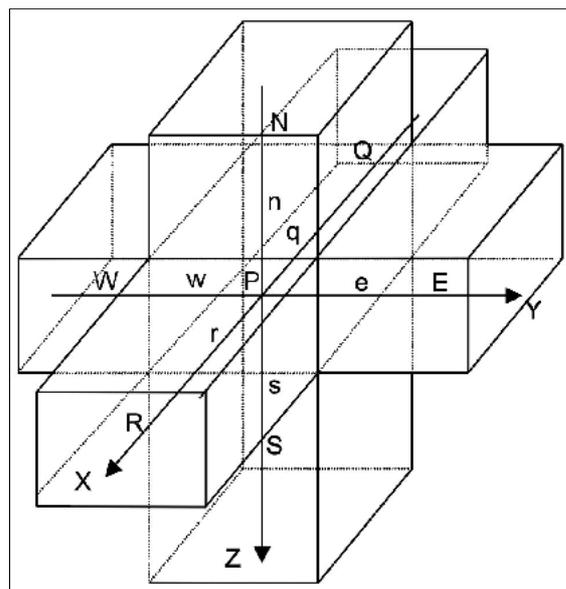


Figure 1: Voisinage immédiat d'un volume élémentaire à l'intérieur de la grille tridimensionnelle.

Pour accéder à cette formulation, nous avons adopté un schéma identique à celui des différences centrées [20]. Ainsi, la méthode semi-implicite permet de remplacer l'équation (8) par l'équation algébrique :

$$A_P C_{iP} = A_E C_{iE} + A_W C_{iW} + A_R C_{iR} + A_Q C_{iQ} + A_S C_{iS}^0 + A_N C_{iN}^0 + k^0 \quad (9)$$

où la concentration C_{iP} à l'instant $t + \Delta t$ est fonction des concentrations :

- C_{iE} , C_{iW} , C_{iR} et C_{iQ} à l'instant $t + \Delta t$ (termes implicites).
- C_{iS}^0 , C_{iN}^0 et k^0 à l'instant t (termes explicites).
- A_P , A_E , A_W , A_R , A_Q , A_S , A_N et k^0 sont des coefficients qu'on explicitera en 2.2.

2.2. Calcul des coefficients relatifs à l'équation (9)

Pour un point P situé à l'intérieur de la grille tridimensionnelle, l'intégration de (8) sur les intervalles suivants : $[t, t + \Delta t]$, $[x - \frac{\Delta x}{2}, x + \frac{\Delta x}{2}]$, $[y - \frac{\Delta y}{2}, y + \frac{\Delta y}{2}]$, $[z - \frac{\Delta z}{2}, z + \frac{\Delta z}{2}]$, permet d'obtenir les coefficients A_P , A_E , A_W , A_R , A_Q , A_S , A_N et k^0 relatifs à l'équation (9).

$$\left. \begin{aligned} A_E = A_W = D_i \frac{\Delta x \Delta z}{\Delta y}; \quad A_R = A_Q = D_i \frac{\Delta y \Delta z}{\Delta x}; \quad A_S = A_N = D_i \frac{\Delta x \Delta y}{\Delta z} \\ A_P = \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} + A_E + A_W + A_R + A_Q + A_S + A_N \\ k^0 = \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} C_{iP}^0 + F_P^0 \Delta x \Delta y \Delta z \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

C_{iP}^0 est la concentration de l'espèce du type i au point P à l'instant t . F_P^0 est le terme source au point P à l'instant t . Δx , Δy et Δz sont les pas spatiaux selon les trois directions de l'espace. Δt est le temps au bout duquel les variations de la concentration d'une espèce radiolytique donnée sont évaluées.

Les conditions aux limites relatives aux points extrêmes de chaque distribution permettent de leur associer des coefficients en rapport avec la position du volume élémentaire considéré [21]. Après intégration de l'équation (8) sur tous les volumes élémentaires de l'espace des concentrations, on obtient un autre système à matrice tridiagonale par blocs, dont la résolution par la méthode de Thomas généralisée au calcul matriciel est immédiate [22].

3. MISE EN FORME INFORMATIQUE

De la finesse du maillage de la grille tridimensionnelle, dépend la justesse des solutions de l'équation de diffusion et du temps nécessaire pour les obtenir. Aussi, accorde-t-on une importance particulière au calcul du pas spatial ΔX , lors de la mise au point de nos logiciels, écrits, faut-il le souligner, en Fortran77, exécutés par une machine ayant 98 Mo de R.A.M et environ 4 Go de disque dur avec un processeur Intel de la deuxième génération de vitesse d'horloge de 350 Mhz.

En effet, un programme principal, autour duquel s'articule trois sous-programme, assure le calcul des concentrations des 11 espèces à l'étude. Le sous-programme codé "discrétisation spatiale" réalise les opérations suivantes :

a- Après lecture des coordonnées x , y , z de chaque particule des distributions considérées à l'instant $t = 10^{-12}$ s,

les longueurs maximales xx' , yy' , zz' selon les trois directions de l'espace sont calculées.

b- N étant une variable représentant le nombre de volumes élémentaires proposés selon une direction de l'espace, le pas spatial ΔX est déterminé par la relation :

$$\Delta X = \frac{\sup(xx', yy', zz')}{N} \quad (11)$$

c- ΔX est ensuite comparé et ajusté en variant N jusqu'à l'obtention d'un pas spatial en adéquation avec les données de la littérature et des possibilités de notre système informatique.

d- Le calcul des concentrations initiales des espèces radiolytiques à 10^{-12} s se fait sur la base d'une intégration de chaque particule au niveau d'un volume élémentaire approprié.

e- Les rendements radiochimiques sont déduits des concentrations initiales en utilisant la relation :

$$G(k_P, t) = 100 \frac{N(k_P, t)}{E} \quad (12)$$

où E est l'énergie déposée par l'électron incident, exprimée en eV.

$N(k_P, t)$ est le nombre de particules du type k_P présentes à l'instant t dans la distribution, et est déterminé par la relation :

$$N(k_P, t) = \left[\sum_i \sum_j \sum_k C(i, j, k, k_P, t) \right] \cdot (\Delta x)^3 \quad (13)$$

$C(i, j, k, k_P, t)$ est la concentration de l'espèce k_P au point de coordonnées i, j, k à l'instant t ; $(\Delta x)^3$ est la valeur d'un volume élémentaire.

Une fois le pas spatial ΔX connu, le programme principal calcule le temps nécessaire C_{temps} pour créer un volume élémentaire selon la loi de diffusion de Smoluchowski à savoir :

$$C_{temps} = \frac{(\Delta X)^2}{4Dif(H_{aq}^+)} \quad (14)$$

$Dif(H_{aq}^+)$ est la constante de diffusion de H_{aq}^+ .

C_{temps} est en général subdivisé en éléments dt dont la variation est logarithmique. En outre, deux compteurs, l'un kk relatif à l'état d'avancement de l'espace crée, l'autre Id relatif à l'une ou l'autre des deux distributions considérées, sont utilisés pour imposer aux sous-programmes de calcul des concentrations et de réduction de l'espace les conditions de déroulement des opérations, comme c'est indiqué en figure 2. Il faut cependant noter que le sous-programme de réduction de l'espace n'est activé que si on atteint les limites de notre machine soulignées en début de ce paragraphe. Dans ce cas, un nouveau pas ΔX est calculé, et une réorganisation de l'espace entraîne une imprécision sur l'évaluation des concentrations des particules.

Le rendement radiochimique étant une grandeur moyenne, n'est pas affecté par les conséquences de cette réduction spatiale.

4. RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Les logiciels mis au point donnent les concentrations et les rendements des différentes espèces radiolytiques en fonction du temps et de l'énergie des électrons incidents.

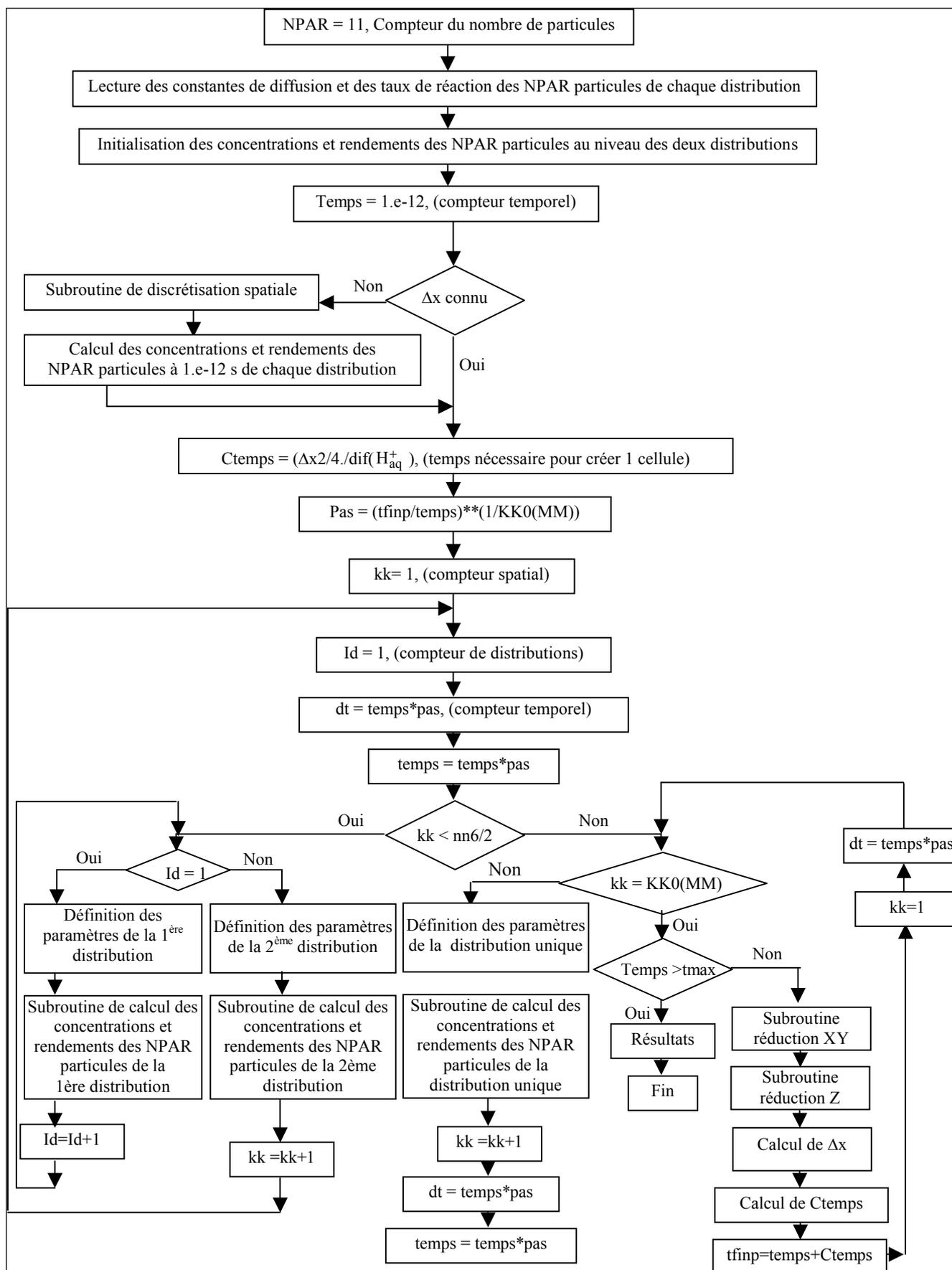


Figure 2: Organigramme générale de calcul des concentrations et rendements radiolytiques par une méthode semi-implicite dans le cas d'un pas temporel variable.

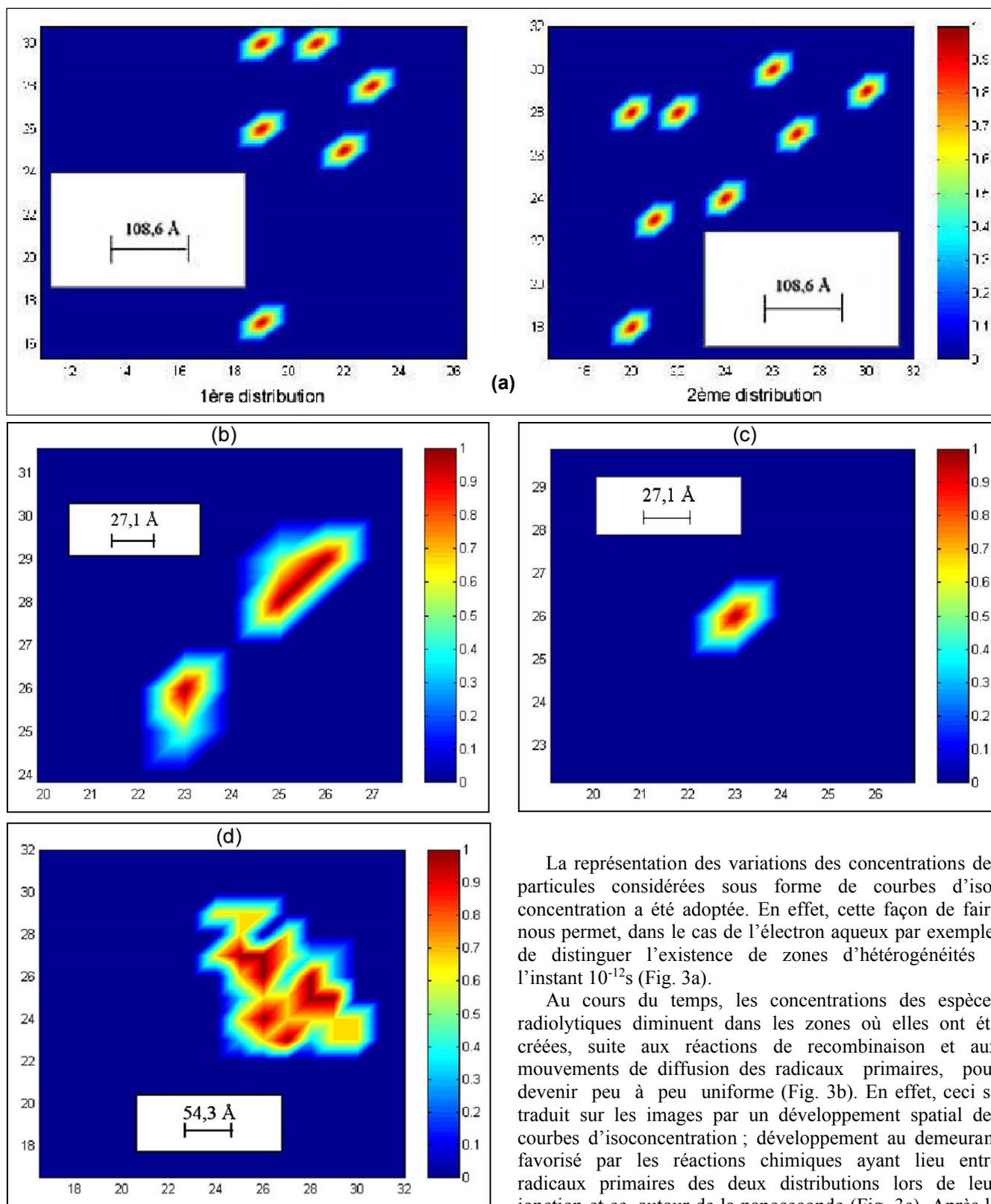


Figure 3: Evolution spatio-temporelle des courbes d'isoconcentration des deux distributions de l'électron solvaté ($E = 200$ eV ; $\Delta x = 27,157$ Å).

(a) Apparition de zones d'hétérogénéités à 10^{-12} s au niveau de chaque distribution. (b) Evolution spatio-temporelle des zones d'hétérogénéités à $5,9 \cdot 10^{-12}$ s. (c) Formation d'une distribution unique à $1,4 \cdot 10^{-11}$ s et tendance à l'uniformité. (d) Disparition des zones d'hétérogénéités à $1,4 \cdot 10^{-11}$ s.

La représentation des variations des concentrations des particules considérées sous forme de courbes d'isoconcentration a été adoptée. En effet, cette façon de faire nous permet, dans le cas de l'électron aqueux par exemple, de distinguer l'existence de zones d'hétérogénéités à l'instant 10^{-12} s (Fig. 3a).

Au cours du temps, les concentrations des espèces radiolytiques diminuent dans les zones où elles ont été créées, suite aux réactions de recombinaison et aux mouvements de diffusion des radicaux primaires, pour devenir peu à peu uniforme (Fig. 3b). En effet, ceci se traduit sur les images par un développement spatial des courbes d'isoconcentration ; développement au demeurant favorisé par les réactions chimiques ayant lieu entre radicaux primaires des deux distributions lors de leur jonction et ce, autour de la nanoseconde (Fig. 3c). Après la jonction, les concentrations des principales particules (e_{aq}^- , H, OH, H_{aq}^+ , H_2 , H_2O_2) entrent dans une phase de décroissance du fait de la diffusion et des réactions entre radicaux, tout comme dans le cas d'une distribution unique (Fig. 3d).

En outre, la notion de rendement radiochimique est

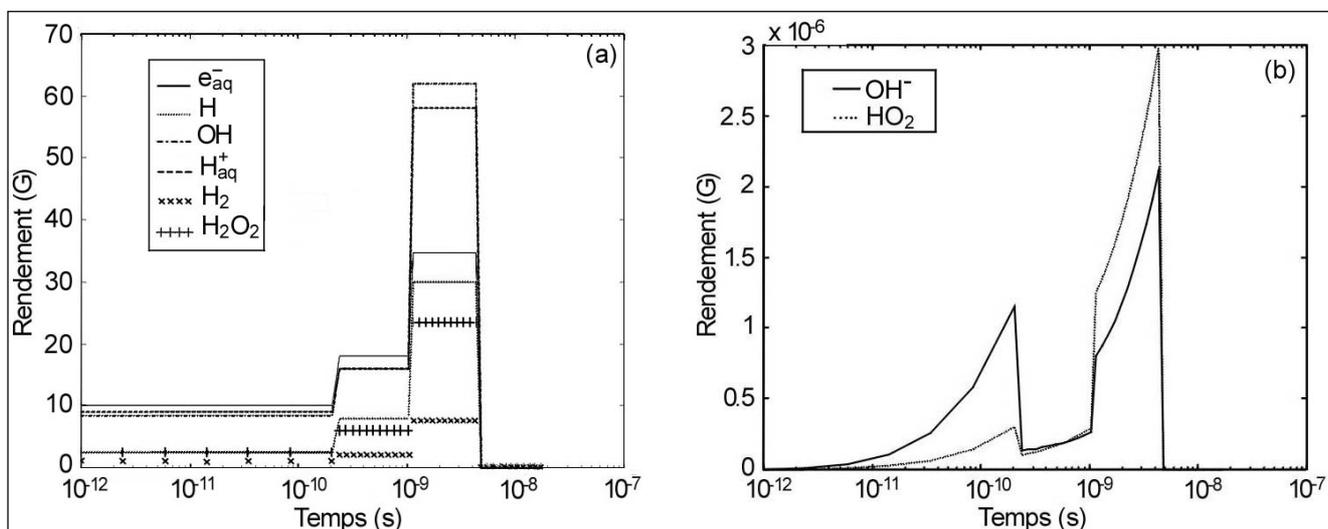


Figure 4: Evolution temporelle des rendements radiochimiques pour une énergie absorbée de 200 eV: (a) Principales espèces radicalaires, (b) Particules à faible concentration.

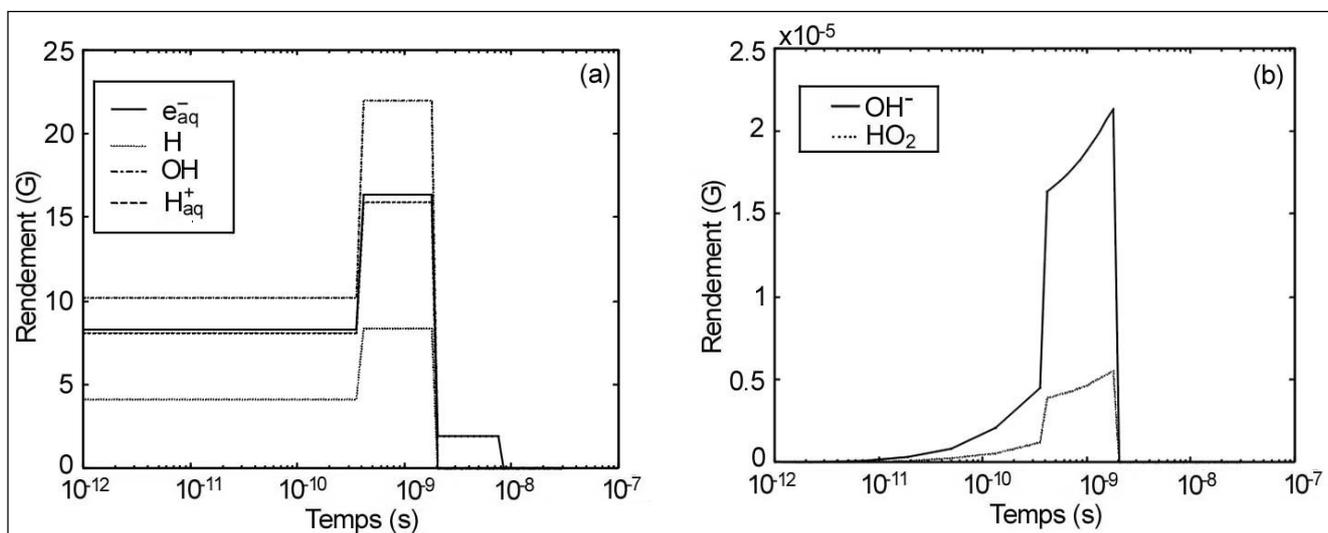


Figure 5: Evolution temporelle des rendements radiochimiques pour une énergie absorbée de 1 keV : (a) Principales espèces radicalaires, (b) Particules à faible concentration.

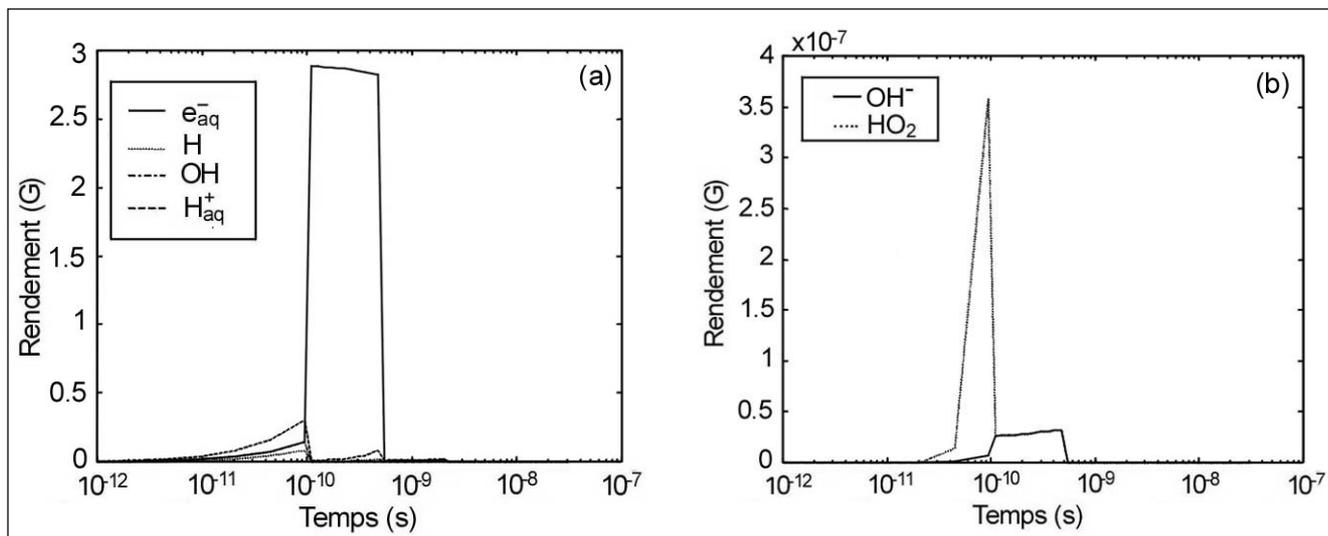


Figure 6: Evolution temporelle des rendements radiochimiques spécifiques à l'espace compris entre les deux distributions considérées ($E = 400$ eV) : (a) Principales espèces radicalaires, (b) Particules à faible concentration.

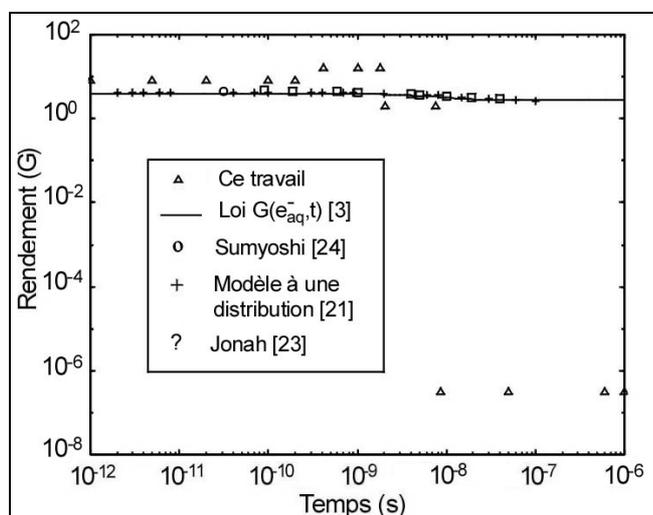


Figure 7: Comparaison des variations de $G(e_{aq}^-, t)$ avec les rendements issus des modèles expérimentaux pour la même particule (e_{aq}^-).

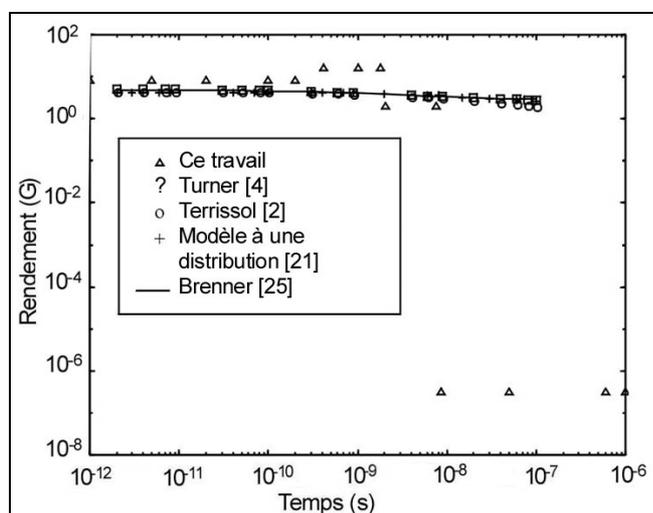


Figure 8: Comparaison de $G(e_{aq}^-, t)$ avec les rendements proposés par les modèles théoriques pour la même particule (e_{aq}^-).

utilisée pour tenter de rendre compte de manière globale du devenir des espèces radiolytiques étudiées. Ainsi, pour une particule du type k_p , le rendement radiochimique $G(k_p, t)$ est défini comme le nombre de molécules k_p disparues (ou formées) pour une énergie absorbée égale à 100 eV, et est donné par les relations (12) et (13).

Les figures 4ab et 5ab montrent l'évolution des rendements radiochimiques au cours du temps des particules étudiées pour respectivement des énergies déposées égales à 200 eV et 1 keV. On remarque, d'une part, la confirmation des résultats obtenus par le biais de la notion de concentration surtout lors de la jonction des distributions, d'autre part, les maxima sont plus accentués du côté des plus faibles énergies (200 eV) à l'origine de distributions moins développées spatialement où les réactions chimiques sont probablement plus nombreuses.

La diffusion fait que dans une région initialement neutre, des espèces radiolytiques se rencontrent. Il s'ensuit

des réactions directes et inverses à l'origine de la production d'entités absentes à l'instant 10^{-12} s. Ceci se traduit aux niveaux des figures 6a et 6b par une phase de croissance qui se termine dès que la diffusion prédomine à nouveau ; ce qui explique la phase de décroissance des rendements.

5. COMPARAISONS AVEC LES AUTRES MODELES

5.1. Comparaison avec l'expérience

Les énergies des électrons utilisées en radiologie pulsée sont généralement comprises entre 3 et 40 MeV. Dans cette gamme d'énergies, les valeurs des pouvoirs d'arrêt sont pratiquement identiques et, par suite, les rendements radiolytiques sont sensiblement les mêmes. Les énergies utilisées dans notre modèle étant de l'ordre du keV, nous nous attendons à ce que les résultats obtenus soient légèrement différents. La figure 7 montre les points expérimentaux de Jonah entre 100 ps et 30 ns [23] (l'énergie des électrons incidents étant proche de 22 MeV), le point expérimental de Sumiyoshi à 30 ps [24] et les variations de $G(e_{aq}^-)$ obtenus par le modèle expérimental [3] défini par la loi de décroissance :

$$G(e_{aq}^-, t) = 2,7 + 1,3 \cdot \exp(-10^8 t) \quad (15)$$

que nous comparons aux variations du rendement radiochimique de l'électron solvaté obtenu par notre modèle.

5.2. Comparaison avec les modèles théoriques

Une double trace de 1 keV a été utilisée pour comparer nos résultats avec ceux d'autres modèles théoriques tels que ceux décrits par Terrissol [2], Brenner [25] et Turner [4]. Des codes Monte-Carlo sont utilisés pour obtenir les distributions spatiales des radicaux à 10^{-12} s, lesquels sont ensuite prises comme données de départ pour le code suivant décrivant la diffusion et les réactions chimiques (Fig. 8).

Malgré l'écart entre les énergies des électrons incidents, la dynamique générale de l'évolution des rendements demeure comparable avec, cependant, une divergence remarquable autour de la nanoseconde liée probablement à l'interaction des traces à l'origine de la phase de croissance des rendements radiochimiques.

CONCLUSION

La prise en compte de la non ponctualité du faisceau incident et de l'interaction des distributions de radicaux qui en découlent, nous a offert une possibilité de réaliser à travers les résultats obtenus les progrès qui restent à accomplir pour supposer une meilleure connaissance de la répartition spatio-temporelle des produits de la radiolyse de l'eau. En effet, ces progrès gravitent autour d'une prise en compte d'un nombre de traces en rapport avec la fluence de particules du faisceau incident, et surtout d'un outil informatique conséquent pour prétendre aborder l'étude des dommages causés à la molécule d'A.D.N. En tout cas, nos logiciels sont d'une grande facilité d'adaptation aussi bien du point de vue de la méthode que des applications.

REFERENCES

- [1]- Saifi A., "Application de l'approche déterministe à l'étude sur ordinateur des processus radiolytiques induits dans l'eau par des électrons", Thèse de doctorat d'université, N° 915, Toulouse, (1991).
- [2]- Terrissol M., Beaudre A., "Simulation of space and time evolution of radiolytic species induced by electrons in water", *Radiat. Prot. Dosim.*, 31, (1990), pp. 171-175.
- [3]- Wolff R.K., Bronskill M.J., Aldrich J.E., Hunt J.W., "Picosecond pulse radiolysis. IV. Yields of the solvated electron at 30 ps", *J. Phys. Chem.*, 77 (11), (1973), pp. 1350-1355.
- [4]- Turner J.E., Hamm R.N., Wright H.A., Ritchie R.M., Magee J.L., Chatterjee A., Bolch W.E., "Studies to link the basic radiation physics and chemistry of liquid water", *Rad. Res. Chem.*, 32 (3), (1988), pp. 503-510.
- [5]- Shwarz H.A., "Applications of radiation chemistry. II. Effects trace in radiolysis of water", *J. Phys. Chem.*, 73, N°6, (1969), pp. 1928-1937.
- [6]- Mozumder A., Magee J.L., "Selected specific rates of reactions of transients from water in aqueous solutions. Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ion", Report NSRDS-NBS 59, Dept. of commerce / National bureau of standards, Washington, DC, (1977).
- [7]- Magee J.L., Chatterjee A., "A spur unfolding model for the radiolysis of water", *Rad. Phys. Chem.*, 15, (1980), pp. 125-132.
- [8]- Neff H., Sass J.K., Leweren H.J., Ibach H., "Photoemission studies of electron localization at very low excess energies", *J. Phys. Chem.*, 84, (1980), pp. 1135-1139.
- [9]- Konovalov V.V., Raitsimring A.M., Tsvetkov Y.D., "The thermalization length of low energy electrons determined by nanosecond photoemission into aqueous electrolyte solutions", *Chem. Phys.*, 93, (1985), pp. 163-170.
- [10]- Czapski G., Peled E., "On the scavenging of e_{aq} and on the possible breakdown of Smoluchowski's equation at high concentrations of solutes", *J. Chem. Phys.*, 77, 7, (1973), pp. 893-897.
- [11]- Demonchy M., "Modélisation de l'effet primaire des rayonnements sur l'A.D.N. dans son environnement", Thèse de doctorat d'université, N° 2680, Toulouse, '1997).
- [12]- Burns W.G., May R., Baverstock K.F., "Oxygen as a product of water radiolysis in high LET tracks. I. The origin of the hydroperoxyl radical in water radiolysis", *Radiat. Res.*, 86, (1981), pp. 1-19.
- [13]- Hill M.A., Smith F.A., "Calculation of initial and primary yields in the radiolysis of water", *Radiat. Phys. Chem.*, 43 (3), (1994), pp. 265-280.
- [14]- Zaider M., Brenner D.J., "On the stochastic treatment of fast chemical reactions", *Rad. Res.*, 100, (1984), pp. 245-256.
- [15]- Boyd A.W., Carver M.B., Dixon R.S., "Computer and experimental product concentrations in the radiolysis water", *Radiat. Phys. Chem.*, 15, (1980), pp. 177-185.
- [16]- Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., "Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radical in aqueous solution", *J. Phys. Chem.*, 17 (2), (1988), pp. 513-886.
- [17]- Ferradini C., Puchault J., "Biologie de l'action des rayonnements ionisants", Paris : Ed. Masson, (1983).
- [18]- Zienkiewicz O.C., "La méthode des éléments finis", Paris, MC Graw-Hill, (1971).
- [19]- Chatwiti A., "Etude de l'évolution temporelle des électrons dans un gaz faiblement ionisé", Thèse de doctorat d'état, N° 1381, Toulouse, (1988).
- [20]- Patankar S.V., "Numerical heat transfer and fluid flow", Paris, Mc Graw-Hill, (1983).
- [21]- Saifi A., "Résolution de l'équation de diffusion par une méthode semi-implicite. Application au cas de la radiolyse de l'eau par des électrons", *Radioprotection*, 30 (4), (1995), pp. 557-573.
- [22]- Boumahrat M., Gourdin A., "Méthodes numériques appliquée", Alger, OPU, (1983).
- [23]- Jonah C.D., Hart E.J., Matheson M.S., "Yield and decay of the hydrated electron at times greater than 200 ps", *J. Phys. Chem.*, 77 (15), (1973), pp. 1838-1843.
- [24]- Sumiyoshi T., Katayama M., "The yield of hydrated electron at 30 ps", *Chem. Lett.*, (1982), pp. 1887-1890.
- [25]- Brenner D.J., Zaider M., "Calculation of the decay radiation induced free radical in the presence of scavengers using stochastic techniques", *Radiat. Res.*, 1, proceedings of the 9th int. congress of radiat. Res., Edinburg, Abstract A51-6P, (July 1987), p. 48. □