

# NOTE TO USERS

This reproduction is the best copy available.

**UMI**<sup>®</sup>

Université de Sherbrooke

Conception d'une interface informatique couplée à un code de simulation  
Monte-Carlo de la radiolyse de l'eau, permettant la visualisation en trois  
dimensions de la trajectoire d'une particule chargée incidente et de toutes les  
espèces radiolytiques formées en fonction du temps

Par

Ianik Plante

Département de médecine nucléaire et de radiobiologie

Mémoire présenté à la Faculté de médecine en vue de l'obtention du grade  
de maître ès sciences (M.Sc.) en radiobiologie

Avril 2005



Library and  
Archives Canada

Bibliothèque et  
Archives Canada

Published Heritage  
Branch

Direction du  
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file* *Votre référence*  
*ISBN: 0-494-05945-1*  
*Our file* *Notre référence*  
*ISBN: 0-494-05945-1*

#### NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

#### AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

  
**Canada**

## Table des matières

<b>Avant-propos</b> .....	VI
<b>Liste des illustrations</b> .....	VII
<b>Liste des tableaux</b> .....	VIII
<b>Liste des symboles</b> .....	IX
<b>Résumé</b> .....	X
<b>Introduction</b> .....	1
<b>Objectifs</b> .....	5
<b>Simulation Monte-Carlo de la radiolyse de l'eau</b> .....	6
<b>I. Les trois étapes de la radiolyse de l'eau</b> .....	6
<b>A) L'étape physique (<math>t &lt; 10^{-15}</math>s)</b> .....	6
1) Interactions des particules chargées	
2) Trajectoires des particules chargées dans l'eau (faible TEL)	
3) Trajectoires des particules chargées dans l'eau (TEL élevé)	
<b>B) L'étape physico-chimique (<math>\sim 10^{-15}</math> à <math>10^{-12}</math>s)</b> .....	12
1) Les molécules excitées	
2) Les électrons	
3) Les ions positifs	
4) Les ions négatifs	
5) Autres éléments	

C)	<b>L'étape de chimie hétérogène (<math>\sim 10^{-12}</math> à <math>10^{-6}</math> s)</b> .....	16
1)	Diffusion des particules	
2)	Réactions chimiques	
II.	<b>Principes des simulations Monte-Carlo</b> .....	18
III.	<b>Description des programmes de simulation Monte-Carlo</b> .....	21
A)	<b>Simulation Monte-Carlo de l'étape physique</b> .....	21
B)	<b>Simulation Monte-Carlo de l'étape physico-chimique</b> .....	24
C)	<b>Simulation Monte-Carlo de l'étape de chimie hétérogène</b> .....	27
1)	Avec la méthode pas à pas	
2)	Avec la méthode des temps de réaction indépendants	
	<b>Développement de l'interface</b> .....	33
I.	<b>Choix des langages de programmation utilisés</b> .....	33
II.	<b>Les éléments du langage Java</b> .....	34
A)	<b>Programmation orientée objet</b> .....	34
B)	<b>Les classes de base du langage Java</b> .....	36
C)	<b>Utilisation de bibliothèques</b> .....	37
III.	<b>L'environnement de développement</b> .....	38
A)	<b>Structure du projet</b> .....	38
B)	<b>Liens entre Java et Fortran</b> .....	38
IV.	<b>Le logiciel d'installation</b> .....	40

<b>Résultats et discussion</b> .....	41
<b>I. Article</b> .....	41
<b>II. Fenêtres du logiciel</b> .....	42
<b>A) Fenêtre principale de l'application</b> .....	42
<b>B) Fenêtre des données de la radiation incidente</b> .....	44
<b>C) Fenêtre des paramètres de la simulation</b> .....	45
<b>D) Fenêtre de la progression de la simulation</b> .....	46
<b>E) Fenêtre de la trajectoire avec les contrôles</b> .....	47
<b>III. Exemples de trajectoires</b> .....	49
<b>IV. Rendements des principales espèces radiolytiques</b> .....	51
<b>Conclusion et perspectives</b> .....	53
<b>I. Un nouvel outil pour la simulation de la radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses</b> .....	53
<b>II. Améliorations au plan informatique</b> .....	54
<b>A) Un code de simulation écrit dans un langage orienté objet</b> .....	54
<b>B) Base de données</b> .....	54
<b>C) Animation 3D</b> .....	55
<b>III. Perspectives au plan scientifique</b> .....	55
<b>A) Simulation des étapes physique et physico-chimique</b> .....	56
<b>B) Étude d'autres paramètres</b> .....	56
<b>C) Simulation de la radiolyse de structures moléculaires complexes</b> .....	57

<b>Annexe I : Rapports de branchement.....</b>	<b>58</b>
<b>Annexe II : Données utilisées pour la simulation de l'étape de chimie           hétérogène.....</b>	<b>59</b>
<b>Annexe III : Simulation des réactions chimiques.....</b>	<b>61</b>
<b>Remerciements.....</b>	<b>65</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>66</b>

## **Avant-propos**

L'article "SimulRad: A Java Interface for a Monte-Carlo Simulation Code to Visualize in 3D the Early Stages of Water Radiolysis", écrit par moi-même, Abdelali Filali-Mouhim et Jean-Paul Jay-Gerin et publié dans "Radiation Physics and Chemistry" (Vol. 72, pp. 173-180, Fév. 2005), est inclus dans la section "résultats" de ce mémoire. Cet article présente le travail effectué dans le cadre de mon projet de maîtrise en radiobiologie.



## Liste des illustrations

- Figure 1 Lésions causées à l'ADN par effet direct et effet indirect
- Figure 2 Trajectoires d'ions bismuth traversant des noyaux de fibroblastes humains
- Figure 3 Concept de section efficace
- Figure 4 Dépôts d'énergie dans l'eau par une particule chargée de faible TEL
- Figure 5 Radiolyse de l'eau par une particule chargée de TEL élevé
- Figure 6 Échantillonnage d'une distribution de probabilité
- Figure 7 Sections efficaces utilisées par les programmes
- Figure 8 Organigramme de la simulation de l'étape physique
- Figure 9 Organigramme de la simulation de l'étape physico-chimique (I)
- Figure 10 Organigramme de la simulation de l'étape physico-chimique (II)
- Figure 11 Organigramme de la simulation de l'étape de chimie hétérogène
- Figure 12 Diagramme de classes des objets Espèce, Particule et Trace.
- Figure 13 Fenêtre principale de l'interface
- Figure 14 Fenêtre de la radiation incidente
- Figure 15 Fenêtre des paramètres de la simulation et de l'animation
- Figure 16 Fenêtre de la progression de la simulation
- Figure 17 Fenêtre de la trajectoire avec différents contrôles
- Figure 18 Trajectoire d'un électron de 10 keV
- Figure 19 Comparaison des rendements des espèces radiolytiques obtenus par les méthodes pas à pas et IRT

## Liste des tableaux

- Tableau 1 Coefficients de diffusion et rayons des espèces dans l'eau à 25 °C
- Tableau 2 Rapports de branchement de la décomposition des molécules d'eau directement excitées.
- Tableau 3 Rapports de branchement de la décomposition des molécules d'eau lorsque l'excitation résulte d'une recombinaison de l'électron avec son cation parent.
- Tableau 4 Constantes de vitesse des réactions des diverses espèces chimiques intervenant lors de la radiolyse de l'eau pure à 25 °C, ainsi que leurs rayons de réaction

## Liste des symboles

3-D	Trois dimensions
ADN	Acide désoxyribonucléique
AWT	Élément graphique Java de type “Abstract Window Toolkit”
DLL	Fichier de type “Librairie de Liaison Dynamique”
EXE	Fichier de type “Exécutable”
eV	Électron-Volt
fdp	Fonction de distribution de probabilité
G	Rendement radiolytique
GHz	Gigahertz
IBM	International Business Machines Corporation
IRT	Méthode des temps de réaction indépendants
JDK	Ensemble de développement de Java (Java Development Kit)
JNI	Classes Java propres à la plate-forme (Java Native Interface)
Jpeg	Fichier image de type “Joint Photographic Experts Group”
$k_B$	Constante de Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-23}$ J/K)
M	Concentration molaire (1 M = 1 mole/litre)
PC	Ordinateur personnel de type compatible IBM
SMC	Simulation Monte-Carlo
TEL	Transfert d'énergie linéaire

## Résumé

La radiobiologie est une science multidisciplinaire qui s'intéresse à l'effet des radiations sur les êtres vivants. Les recherches entreprises dans cette discipline ont permis de montrer que la matière vivante est très radiosensible, et que les conséquences de l'irradiation au niveau de la cellule peuvent être multiples: mutations, mort cellulaire, vieillissement et carcinogenèse. Il est aussi connu que l'effet indirect des diverses espèces réactives créées par la radiolyse de l'eau (tels que les radicaux  $\cdot\text{OH}$ ) contribue de façon importante aux lésions de l'ADN et d'autres constituants clés de la cellule comme les mitochondries et les membranes. Les êtres vivants étant constitués d'une quantité importante d'eau (70% en poids), il est crucial de bien comprendre les phénomènes impliqués dans la radiolyse de l'eau.

Notre équipe de recherche a développé et raffiné durant les 15 dernières années plusieurs codes qui simulent les trois étapes de la radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses: l'étape physique, l'étape physico-chimique et l'étape de chimie hétérogène. L'un de ces codes fait le suivi pas à pas des espèces présentes, c'est-à-dire que ce code suit l'évolution spatiale et temporelle des espèces présentes à la fin de l'étape physico-chimique ( $\sim 10^{-12}$  s) jusqu'à la fin de l'étape chimique hétérogène à  $\sim 10^{-6}$  s.

Le présent travail a consisté à développer une interface informatique permettant de représenter en trois dimensions l'évolution des trajectoires des espèces radiolytiques formées en fonction du temps. De plus, grâce à ce logiciel, il est possible de visualiser des réactions chimiques qui se produisent entre les différentes espèces présentes. L'interface permet également d'entrer les données dans les programmes de manière conviviale. Ce travail représente une première étape vers la simulation de l'irradiation de systèmes beaucoup plus complexes.

Mots-clés: radiolyse de l'eau liquide; simulations Monte-Carlo, interface Java, animation et visualisation tridimensionnelles d'espèces moléculaires et radicalaires au sein des trajectoires de particules; réactions chimiques dans les grappes; transfert d'énergie linéaire.

## Introduction

La radiobiologie est une science multidisciplinaire qui date du début du 20<sup>ème</sup> siècle et qui s'intéresse à l'interaction entre les radiations et la matière vivante. La radiobiologie a eu des impacts majeurs en médecine et a contribué au développement de certains champs d'application très importants comme la radiothérapie, la radioprotection et l'imagerie médicale (HALL, 2000; TUBIANA et DAUTRAY, 1996). Cette science fait intervenir de nombreux domaines comme la physique, la chimie, la biochimie, la biologie et la médecine.

Les recherches effectuées en radiobiologie montrent que la matière vivante est très radiosensible (TUBIANA et DAUTRAY, 1996), et que les conséquences de l'irradiation sur les cellules sont multiples : mutations, nécrose, apoptose, carcinogenèse et vieillissement (HALL, 2000). La radiobiologie traditionnelle considère que c'est principalement l'action des rayonnements ionisants sur l'ADN qui est à l'origine de cette radiosensibilité. Or, des recherches récentes ont ébranlé ce concept en démontrant que les rayonnements ionisants n'affectent pas seulement les cellules qui subissent directement l'irradiation. Les cellules qui n'ont pas été touchées peuvent aussi être affectées et subir des dommages : c'est l'effet bystander (LITTLE, 2000; MOTHERSILL et SEYMOUR, 2001). Les mécanismes et les médiateurs chimiques impliqués dans ce phénomène restent inconnus à ce jour et ceci est, à l'heure actuelle, un sujet de recherches d'une très grande importance.

Bien que ce travail ne concerne pas la radiolyse de l'ADN et des autres constituants moléculaires clés de la cellule, on constate qu'il est essentiel de comprendre l'effet de la radiation sur l'eau, car celle-ci compose 70-85% du poids de l'être humain. Une connaissance approfondie de la radiolyse de l'eau représente ainsi une étape cruciale vers une meilleure compréhension des phénomènes radiobiologiques.

Considérons par exemple l'action de la radiation sur l'ADN cellulaire. En général, celle-ci est décrite en termes d'effets "direct" et "indirect" (ALPEN, 1998). L'effet direct concerne l'absorption du rayonnement par un élément de l'ADN, et les conséquences qui s'en suivent. L'effet indirect résulte de l'absorption de la radiation par l'environnement de l'ADN, en particulier l'eau présente dans la cellule, provoquant la formation d'espèces chimiques réactives comme des radicaux  $\cdot\text{OH}$ . Ces derniers peuvent alors diffuser et interagir chimiquement avec l'ADN (voir figure 1). Cet effet indirect est si important que plusieurs experts dans le domaine pensent qu'il cause une proportion plus grande de lésions à l'ADN que l'effet direct (BREEN et MURPHY, 1995; CADET et al., 1999).

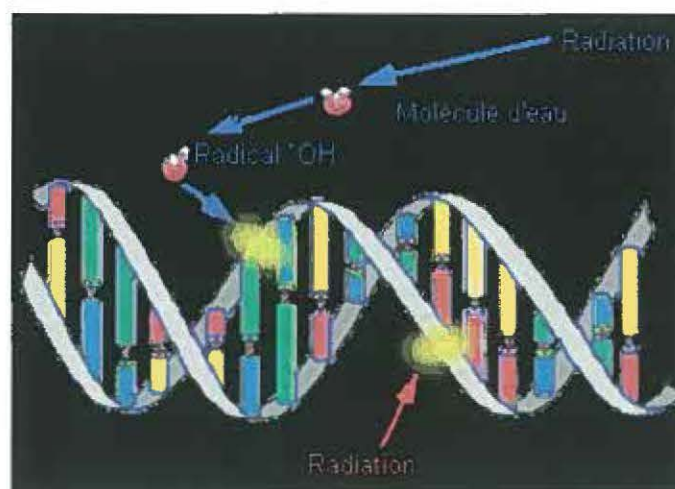


Figure 1 : Lésions causées à l'ADN par effet direct (rouge) et effet indirect (bleu)

Afin de mieux comprendre la complexité des événements radiobiologiques, certains chercheurs s'intéressent à la visualisation des dommages causés par la radiation ionisante. En particulier, JAKOB et al. (2003) ont irradié des noyaux de fibroblastes humains avec des ions bismuth de 4.1 MeV/nucléon. À l'aide de méthodes immunohistochimiques, ils ont réussi à visualiser la répartition spatiale des dommages causés à l'ADN par cette irradiation.

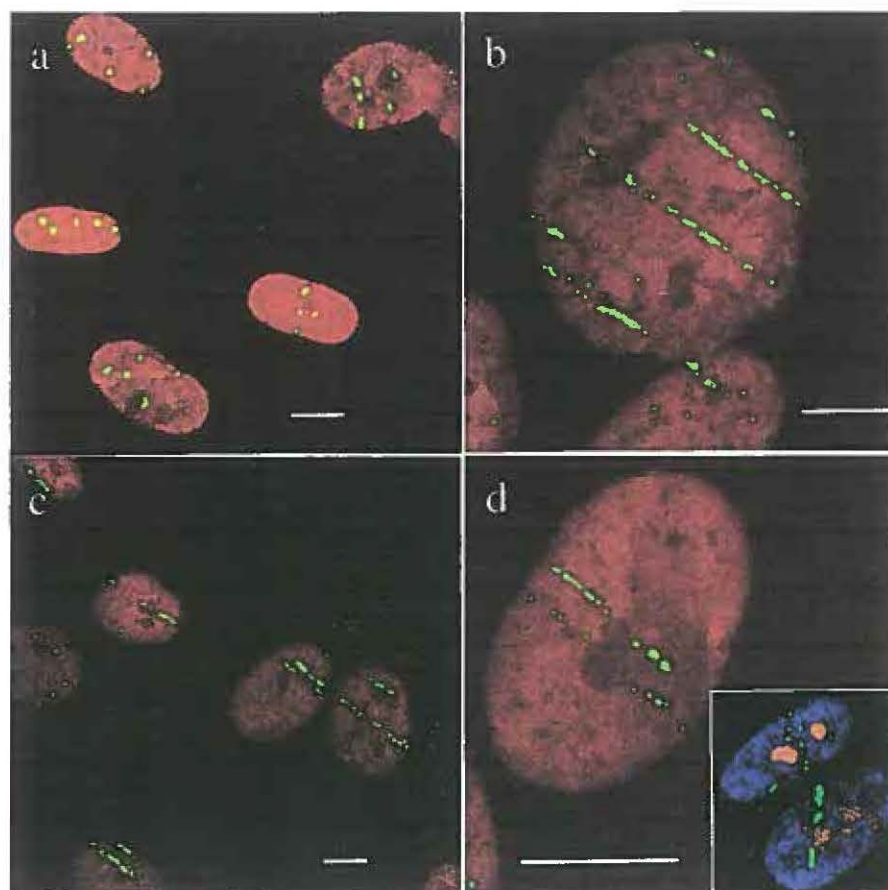


Figure 2: Trajectoires d'ions bismuth traversant des noyaux de fibroblastes humains  
(JAKOB et al., 2003).



Par ailleurs, au cours des 25 dernières années, le développement phénoménal de l'informatique, la diminution constante du coût des ordinateurs et l'accessibilité de méthodes numériques de plus en plus performantes ont rendu possible la simulation complète de la radiolyse de l'eau. Ces simulations ont permis de mieux établir les phénomènes fondamentaux impliqués, de faire des prédictions et d'expliquer certaines données expérimentales avec une précision remarquable (BALLARINI et al., 2000).

Ainsi, dès 1983, TURNER et al. (1983, 1988) ont utilisé des simulations Monte-Carlo pour représenter l'évolution temporelle (de  $\sim 10^{-12}$  à  $10^{-7}$  s) des trajectoires des espèces radiolytiques créées par des électrons de 5 keV dans l'eau liquide. Plus récemment, HARRIS et PIMBLOTT (2002) ont utilisé des graphiques en couleur pour visualiser les trajectoires des espèces radiolytiques créées suite à l'émission de particules  $\beta^-$  du tritium dans l'eau. La structure de ces trajectoires a une grande importance dans le calcul des rendements radiolytiques (nombre d'espèces créées ou détruites par 100 eV d'énergie absorbée).

Les développements récents dans le domaine de l'informatique permettent non seulement d'effectuer des calculs numériques de plus en plus rapidement, mais permettent aussi de faire des animations graphiques en trois dimensions. Le présent travail, soit le développement d'une interface permettant de visualiser la radiolyse de l'eau en fonction du temps, représente une première étape vers une meilleure compréhension de phénomènes radiobiologiques plus complexes.

## Objectifs

À l'heure actuelle, il existe essentiellement deux types de méthodes, dites déterministes et stochastiques, pour effectuer la simulation de la radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses (MOZUMDER, 1999). L'équipe de recherche du Pr. Jay-Gerin a développé des programmes de simulation Monte-Carlo de la radiolyse de l'eau au cours des 15 dernières années. Leur fonctionnement a été expliqué en détail précédemment (COBUT et al., 1998; FRONGILLO et al., 1998). Plusieurs articles (HERVÉ DU PENHOAT et al., 2000, 2001; MEESUNGNOEN et al., 2001a-c, 2002a-c, 2003; MUROYA et al., 2002) ont été publiés grâce aux programmes développés et subséquentement affinés, et ont permis de reproduire et d'expliquer certains résultats expérimentaux.

Un code développé par l'équipe, utilisant des méthodes stochastiques, effectue la simulation pas à pas de l'étape chimique hétérogène en permettant de suivre les espèces produites lors de la radiolyse de l'eau en fonction du temps. L'objectif du présent travail a été de développer une interface graphique permettant la visualisation des trajectoires de ces espèces en utilisant les données du programme de simulation Monte-Carlo. Pour ce faire, les avantages de deux langages de programmation, le Java et le Fortran, ont été combinés. Un tel programme pourra éventuellement être utilisé pour la compréhension de phénomènes microscopiques, par exemple au niveau de l'interaction moléculaire entre des radicaux libres et un milieu environnant irradié ou soumis à un stress oxydant.

## Simulation Monte-Carlo de la radiolyse de l'eau

La compréhension du fonctionnement de l'interface développée requiert quelques notions de base sur la radiolyse de l'eau et sa simulation. D'abord, les principaux phénomènes intervenant lors de la radiolyse de l'eau seront discutés. Ensuite, les principes généraux de la simulation Monte-Carlo (SMC), une méthode stochastique, seront expliqués. Enfin, la simulation des trois grandes étapes temporelles de la radiolyse de l'eau sera détaillée.

### I. Les trois étapes de la radiolyse de l'eau

On considère habituellement que la radiolyse de l'eau par des particules chargées ionisantes s'effectue en trois étapes principales successives (PLATZMAN, 1958): physique, physico-chimique et de chimie hétérogène. Ces trois étapes sont discutées brièvement dans cette section.

#### A) L'étape physique ( $t < 10^{-15}$ s)

La première étape, l'étape physique, correspond au passage et à l'absorption de la radiation incidente. Cette étape se termine environ  $10^{-15}$  s après le début de l'irradiation. Lors de son passage, la particule incidente interagit avec le milieu par des **collisions élastiques et inélastiques (ionisations, excitations, ...)**. À la fin de l'étape physique, la particule incidente aura créé des ionisations et des excitations parmi certaines molécules du milieu dont l'évolution sera suivie lors des étapes subséquentes.

À cette étape, il est utile de définir brièvement les notions de **section efficace**, de **transfert d'énergie linéaire (TEL)** et de **rendement radiolytique (G)**, termes qui seront employés dans ce texte. Ces sujets sont détaillés dans les ouvrages de MOZUMDER (1999) et d'ANDERSON (1984). La **section efficace**, notée  $\sigma$ , est la probabilité d'interaction par particule cible divisée par le nombre de particules par unité de surface de la radiation incidente. On peut visualiser cette notion à la figure 3. Elle montre que le nombre d'interactions est proportionnel à la surface  $\sigma$ .

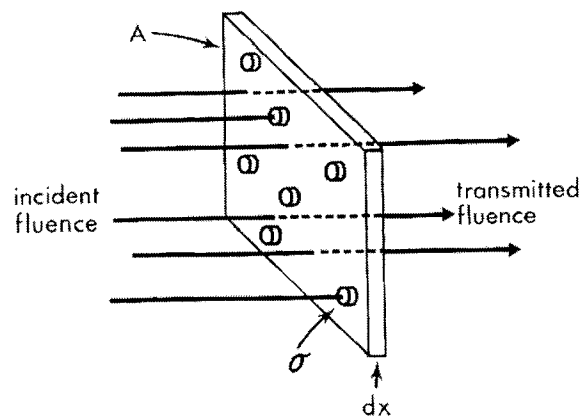


Figure 3 : Concept de section efficace. Un volume de surface A et d'épaisseur dx est irradié par un flux incident de particules. La section efficace correspond à la surface couverte par  $\sigma$  (ANDERSON, 1984).

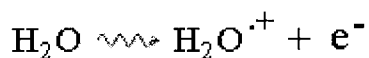
Le **TEL** correspond à l'énergie (dE) de la radiation incidente qui est absorbée dans le milieu par unité de longueur (dx), soit :

$$\text{TEL} = -\frac{dE}{dx}$$

Le **rendement** d'une espèce correspond au nombre d'espèces créées (ou détruites) par 100 eV d'énergie absorbée.

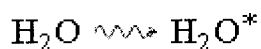
## 1. Interaction des particules chargées

Lors d'une **ionisation**, un électron est arraché à une couche périphérique de la molécule, créant ainsi une paire d'ions, soit un électron et un ion positif. Il faut que l'échange d'énergie soit au moins égal ou supérieur à l'énergie de liaison de l'électron considéré pour que l'ionisation ait lieu. L'électron éjecté emporte l'excès d'énergie sous forme d'énergie cinétique. Dans les domaines d'énergie considérés dans notre étude, l'énergie de la particule incidente est très supérieure à l'énergie de liaison de l'électron. Le phénomène d'ionisation se produit surtout lorsque la trajectoire de la particule incidente se trouve à courte distance de la molécule d'eau considérée. Le phénomène d'ionisation de la molécule d'eau est représenté par la réaction suivante :



Le point situé entre l'atome O et le signe + indique que l'espèce chimique est **radicalaire**, c'est-à-dire qu'elle comporte au moins un électron non apparié. Cette notation est également utilisée pour d'autres espèces ( $\text{H}^{\cdot}$ ,  $\cdot\text{OH}$ , ...).

Lors d'une **excitation**, l'échange d'énergie est trop faible pour rompre la liaison de l'électron moléculaire. L'électron demeure lié à la molécule, mais est transféré de son état énergétique fondamental à un état électronique plus élevé. Ceci se produit lorsque la trajectoire de la particule incidente se trouve à grande distance de la molécule d'eau. L'excitation d'une molécule d'eau par une radiation est représentée comme suit :



Il faut aussi mentionner que les états d'ionisation et d'excitation ne sont pas uniques: il existe plusieurs niveaux d'excitation et états d'ionisation dont il faut tenir compte. Dans le cas qui nous intéresse, c'est-à-dire l'eau, ces niveaux ont été détaillés précédemment (COBUT et al., 1998). Dans nos simulations, les probabilités de ces événements sont décrites en termes de **sections efficaces**.

Les électrons de faible énergie (<100 eV) peuvent aussi exciter des niveaux d'énergie de rotation et de vibration des molécules d'eau. Les sections efficaces de ces phénomènes ont été déterminées par MICHAUD et SANCHE (1987) et plus récemment par MICHAUD et al. (2003) pour l'eau en phase solide. Ces niveaux d'énergie sont également considérés par le programme de simulation de l'étape physique, dont le fonctionnement est expliqué plus loin.

Un autre phénomène est traité par le programme à l'étape physique: l'effet Auger (ANDERSON, 1984). Cet effet se produit lorsqu'un électron d'une couche interne est éjecté durant l'ionisation. L'état énergétique qui est vacant à la suite de l'ionisation conduit à une réorganisation de l'atome (ou de la molécule), ce qui amène l'émission d'un autre électron appelé électron Auger. Dans le cas de l'eau, on considère que l'électron Auger a une énergie de 500 eV (SIEGBAHN et al., 1975). La molécule d'eau se retrouve dans l'état  $\text{H}_2\text{O}^{++}$  (doublement ionisé) à la suite de l'effet Auger.

## 2. Trajectoires des particules chargées dans l'eau (faible TEL)

Après avoir acquis de l'énergie à la suite de l'ionisation, l'électron éjecté est à son tour ralenti par ionisations et excitations successives, ce qui peut mener à l'apparition d'autres électrons. Ces derniers sont généralement appelés électrons secondaires. Certains d'entre eux auront assez d'énergie pour créer à leur tour des ionisations, des excitations et d'autres électrons secondaires. Il se crée ainsi une zone d'hétérogénéité radiolytique dans le voisinage de la zone de l'interaction primaire.

De nombreux travaux ont cherché à comprendre la répartition des zones d'hétérogénéité primaire selon le type et l'énergie du rayonnement incident. Ainsi MOZUMDER et MAGEE, dès 1966, proposent un modèle qui distingue les échanges d'énergie inférieurs à 100 eV (grappes) avec un rayon d'action inférieur à 2 nm, de ceux compris entre 100 et 500 eV (gouttes) qui génèrent des hétérogénéités en forme de goutte d'environ 12 nm et de ceux entre 500 et 5000 eV qui donnent des trajectoires courtes (petites traces) à haute densité d'ionisations. Dans le cas des échanges d'énergie supérieurs à 5 keV, l'électron génère un embranchement (rayon delta) qui est considéré comme une trajectoire primaire. La figure suivante est désormais célèbre :

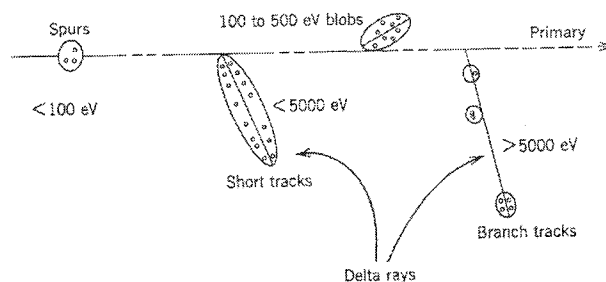


Figure 4 : Dépôts d'énergie dans l'eau par une particule chargée de faible TEL  
(BURTON, 1969).

### 3. Trajectoires des particules chargées dans l'eau (TEL élevé)

Le TEL, qui correspond à l'énergie déposée par la radiation par unité de longueur, dépend de plusieurs facteurs comme la charge et l'énergie de la particule chargée incidente. Dans le cas des ions lourds de basse énergie, qui possèdent un TEL élevé, les dépôts d'énergie sont très rapprochés, de sorte qu'il est difficile d'y distinguer les grappes, puisqu'elles se recourent. De plus, les ions lourds ne sont pas déviés lorsqu'ils interagissent avec le milieu traversé, ce qui fait que la distribution initiale des espèces radiolytiques prend une allure cylindrique. La zone centrale, qui comporte une haute densité d'ionisations, est appelée le cœur de la trace. Des électrons secondaires qui ont suffisamment d'énergie, les rayons delta, se retrouvent dans une zone périphérique appelée pénombre. La figure 5 illustre la situation à TEL élevé:

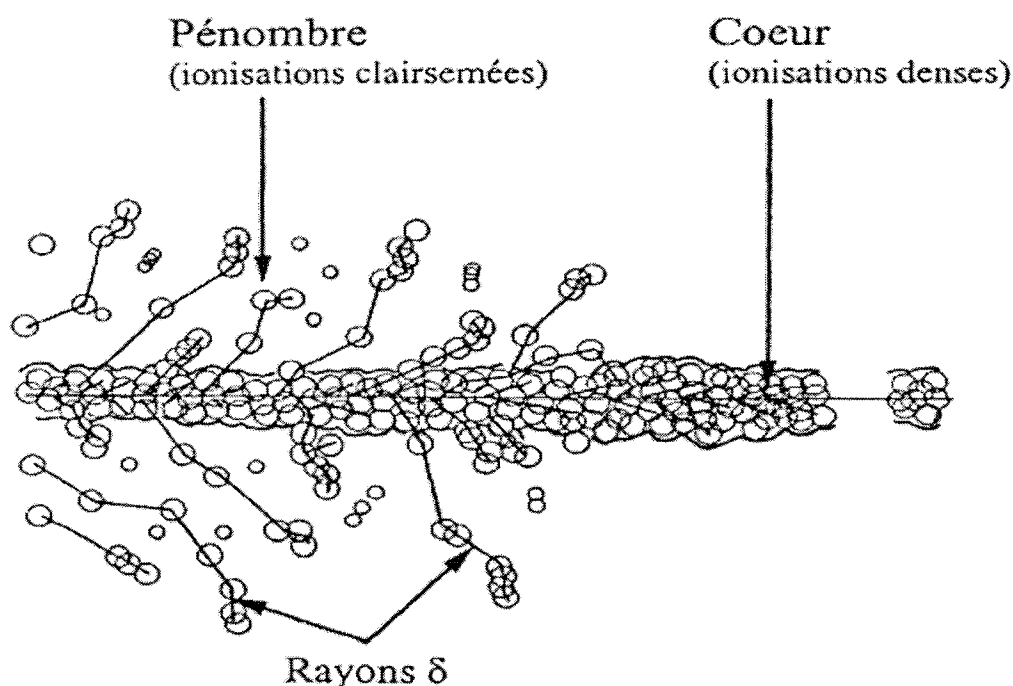


Figure 5 : Radiolyse de l'eau par une particule chargée de TEL élevé

(FERRADINI,1979)



**B) L'étape physico-chimique ( $\sim 10^{-15}$  à  $10^{-12}$  s)**

Les espèces présentes à  $10^{-15}$  s sont instables et se réorganisent par différents mécanismes. On fixe la limite supérieure en temps de cette étape à  $10^{-12}$  s. Cette valeur est approximative: il s'agit du temps nécessaire afin que les processus de stabilisation, de thermalisation et de réorganisation du milieu soient complétés sans que les espèces aient eu le temps suffisant pour commencer la diffusion. C'est également au cours de cette période qu'un phénomène important, la solvation de l'électron, a lieu (HART et BOAG, 1962; BOAG et HART, 1963; KEENE, 1963). De plus, il faut mentionner qu'à cette étape, l'électron semble jouer un rôle au niveau biologique avant sa solvation (attachement dissociatif à l'ADN puis bris de l'ADN) (BASS et SANCHE, 2004).

À la fin de l'étape physique, on retrouve donc:

- 1) Des molécules d'eau excitées (plusieurs états d'excitation)
- 2) Des électrons secs (non solvatés)
- 3) Des ions  $\text{H}_2\text{O}^+$

Ces molécules instables vont se réorganiser de diverses façons. Ces processus de réorganisation sont malheureusement moins bien connus; néanmoins, des données expérimentales existent et il est possible de reproduire certains résultats par la simulation.

Dans cette section, ces processus seront discutés brièvement.

### 1) Les molécules excitées

Il existe deux états électroniques excités de la molécule d'eau, nommés  $\tilde{A}^1B_1$  et  $\tilde{B}^1A_1$ . Ces états d'excitation peuvent évoluer de plusieurs façons afin d'atteindre une configuration plus stable. Un résumé de ces phénomènes est présenté à **l'annexe I**. L'état excité  $\tilde{A}^1B_1$ , celui de plus faible énergie, se dissocie dans 55% des cas sous forme  $H^\bullet$  et  $\bullet OH$ . Il peut également revenir à son état initial (non excité) dans 45% des cas. L'état  $\tilde{B}^1A_1$ , de plus haute énergie, s'auto-ionise environ 50% du temps. Une proportion de 22.5% vont revenir à l'état  $H_2O$  (désexcitation non dissociative). Les 27.5% de molécules à l'état  $\tilde{B}^1A_1$  qui n'ont pas subi les mécanismes précédents se dissocient selon 3 modes différents, soit  $H^\bullet + \bullet OH$ ,  $2H^\bullet + O(^3P)$  et  $H_2 + O(^1D)$ . Il faut mentionner ici que la dissociation en  $H_2 + O(^1D)$  est importante, puisque  $O(^1D)$  va réagir quasi instantanément avec une molécule d'eau voisine pour donner  $H_2O_2$  à l'étape physico-chimique. De même, cette dissociation  $H_2 + O(^1D)$  explique, en partie, la présence d'hydrogène moléculaire à cette étape (LAVERNE et PIMBLOTT, 2000).

Les probabilités de ces événements ont été déduites initialement de valeurs obtenues expérimentalement pour l'eau en phase vapeur, et corrigées pour l'eau en phase liquide. Mentionnons que ces valeurs (appelées rapports de branchement) ont été modifiées récemment pour tenir compte de nouveaux résultats expérimentaux (BARTELS et al., 2000; MUROYA et al., 2002, 2005; PASTINA et al., 1999).

## 2) Les électrons

Le temps de vie des ions  $\text{H}_2\text{O}^+$  de  $\sim 10^{-14}$  s est suffisamment long pour permettre la recombinaison des électrons de faible énergie avec leur cation parent avant la solvatation. Ainsi, tout électron créé directement dans la zone de subexcitation électronique (c'est-à-dire, d'énergie inférieure à 7.3 eV) ou y arrivant après la perte d'une partie de son énergie initiale, a une probabilité de se recombiner. La probabilité de cet événement, qui dépend de l'énergie, a été déterminée à l'aide d'un calcul Monte-Carlo publié précédemment (GOULET et al., 1990). Les molécules recombinées, qui occupent des états excités vibrationnels, se décomposent à leur tour selon des mécanismes analogues à ceux mentionnés à la section précédente, avec des probabilités différentes (voir Annexe I).

Quant aux électrons qui ne se sont pas recombinés, ils vont perdre leur énergie résiduelle par divers mécanismes jusqu'à ce que leur énergie corresponde à la température du milieu (thermalisation). Cette énergie est donnée par  $k_B T = 0.025$  eV à 25°C, où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et T la température en degrés Kelvin. Par la suite, les électrons thermalisés vont s'hydrater. Le phénomène de l'hydratation de l'électron a eu une implication historique majeure dans la compréhension de la radiolyse de l'eau (HART et BOAG, 1962; BOAG et HART, 1963; KEENE, 1963) et est en soi, encore aujourd'hui, un sujet de recherche très actif. Les résultats des travaux de GOULET et JAY-GERIN (1989) donnant les distributions de distances de thermalisation en fonction de l'énergie sont utilisés dans le programme pour calculer la position des électrons hydratés.

### 3) Les ions positifs

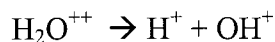
Les ions  $\text{H}_2\text{O}^+$ , durant leur courte demi-vie correspondant à une vibration ( $\sim 10^{-14}$  s), peuvent suivre une marche aléatoire, puis transférer un proton vers une molécule d'eau voisine, ce qui donne un ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  et un radical  $\cdot\text{OH}$ . Ce mécanisme entre en compétition avec la recombinaison d'un électron. Cette réaction laisse un radical  $\cdot\text{OH}$  sur le site, l'ion  $\text{H}^+$  étant positionné à une distance de 0.3 nm.

### 4) Les ions négatifs

L'ion  $\text{H}_2\text{O}^-$  résulte de l'attachement dissociatif d'un électron "sec" (non thermalisé) avec une molécule d'eau (ROWNTREE et al., 1991). C'est un état résonnant, instable, qui se dissocie de façon prédominante selon le mode  $\cdot\text{OH} + \text{H}^-$ . Ce  $\text{H}^-$ , très réactif, réagit à son tour avec une molécule d'eau voisine pour donner  $\text{H}_2$  et  $\text{OH}^-$ . Ce mécanisme d'attachement dissociatif conduit donc aussi à une formation d'hydrogène moléculaire à l'étape physico-chimique (COBUT et al., 1996).

### 5) Autres éléments

Après avoir subi l'effet Auger, l'ion  $\text{H}_2\text{O}^{++}$  se dissocie selon



suivi de



Pour les valeurs de TEL utilisées dans ce travail, l'effet Auger est relativement peu important.

### C) L'étape de chimie hétérogène ( $\sim 10^{-12}$ à $10^{-6}$ s)

À la fin de l'étape physico-chimique, les espèces suivantes sont présentes:  $e^-_{aq}$ ,  $H^\bullet$ ,  $\bullet OH$ ,  $H_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $OH^-$  et  $H^+$ . D'autres espèces ( $O(^3P)$ , ...) sont également présentes, mais en quantité peu importante. Cette étape, dite de chimie hétérogène, débute après l'étape physico-chimique ( $\sim 10^{-12}$  s) et se termine à environ  $10^{-6}$  s, c'est-à-dire lorsque la concentration des espèces radiolytiques dans le milieu est devenue homogène. À l'étape de la chimie hétérogène, le temps devient une variable importante et explicite dans la simulation. Durant cette étape, les différentes espèces en présence vont diffuser dans le milieu. Lors de leur diffusion, certaines des espèces vont se rencontrer et avoir ainsi l'occasion de réagir chimiquement.

#### 1) Diffusion des particules

Le phénomène de la diffusion est tout simplement la marche aléatoire que suivent les particules dans le milieu à la température ambiante. L'équation qui décrit ce phénomène est l'équation de la diffusion (donnée ici en coordonnées sphériques) (ATKINS, 1998):

$$\frac{\partial p(r,t)}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 p(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial p(r,t)}{\partial r} \right] \quad (1)$$

où  $p(r,t)$  est la densité de probabilité,  $D$ , le coefficient de diffusion,  $t$ , le temps et  $r$ , la distance par rapport à la position initiale. Les espèces vont suivre cette loi durant leur diffusion. Dans le tableau 3 présenté en **annexe II**, les coefficients de diffusion et les rayons utilisés pour chaque espèce sont indiqués.

## 2) Réactions chimiques

Durant leur marche aléatoire, les particules peuvent entrer en collision et réagir chimiquement. La distance à partir de laquelle on considère qu'une collision peut donner lieu à une réaction chimique est appelée le **rayon de réaction**. La valeur des rayons de réaction est établie pour toutes les réactions chimiques possibles entre les différentes espèces (FRONGILLO et al., 1998).

Le code de simulation actuel compte plus de 60 réactions si on tient compte de toutes les espèces. Une liste partielle de ces réactions chimiques est donnée dans le tableau 4 de **l'annexe II**, avec les constantes de vitesse de ces réactions et les rayons de réaction. Il faut mentionner que les réactions chimiques sont classées selon plusieurs types (de 1 à 5).

Voici les 5 types de réaction à considérer :

Type I : Particules neutres, réactions contrôlées par la diffusion

Type II : Particules neutres, réactions partiellement contrôlées par la diffusion

Type III : Particules chargées, réactions contrôlées par la diffusion

Type IV : Particules chargées, réactions partiellement contrôlées par la diffusion

Type V : Particules avec spin

Chacun de ces types de réaction nécessite un traitement différent par le programme, qui sera expliqué à la section suivante et à **l'annexe III**.

## II. Principes des simulations Monte-Carlo

L'interface développée durant ce projet n'utilise pas directement les techniques de la SMC, mais les codes Fortran qui génèrent les positions des espèces radiolytiques en fonction du temps les utilisent abondamment. La SMC est en soi un sujet très vaste qu'il est impossible de détailler dans ce mémoire. Cette méthode de simulation est maintenant utilisée dans de nombreux domaines : économie, physique des particules, phénomènes atmosphériques, jeux de hasard, etc.

La SMC, au contraire des approches déterministes, est particulièrement intéressante puisqu'elle permet de résoudre certains problèmes complexes décrits par des équations dont la solution analytique ou numérique est difficile à obtenir. De plus, cette méthode permet d'étudier l'effet de plusieurs paramètres sur un système donné.

La SMC pourrait être résumée ainsi (JAIN, 1992; BRATLEY et al., 1983). D'abord, il faut connaître les phénomènes impliqués avec leurs distributions de probabilités. En connaissant ces distributions de probabilités, les phénomènes sont simulés en faisant correspondre un nombre aléatoire d'une distribution de probabilité uniforme entre 0 et 1 à un autre nombre aléatoire situé entre a et b et dont la distribution de probabilité est connue. Pour effectuer cette correspondance, on doit utiliser les distributions de probabilités cumulées  $F(x)$ , soit :

$$F(x) = \int_{-\infty}^x p(t) dt \quad (2)$$

où  $p(t)$  est la distribution de probabilité. Ce processus, appelé **échantillonnage**, est représenté à la figure 6 :

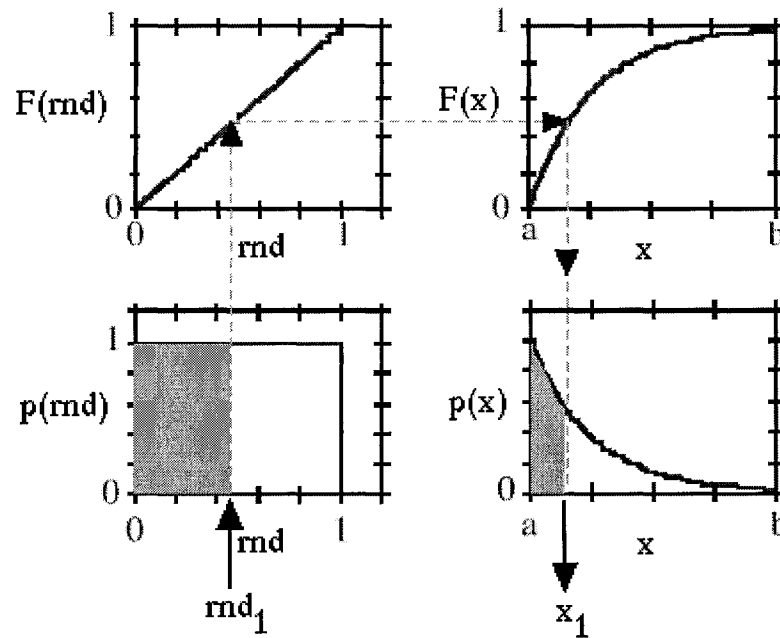


Figure 6 : Échantillonnage d'une distribution de probabilité. En bas, on retrouve les distributions de probabilités  $p(\text{rnd})$  d'un générateur de nombres aléatoires uniformément répartis entre 0 et 1 (gauche) et la distribution de probabilité  $p(x)$  à échantillonner (droite). Sur les figures du haut, on retrouve les fonctions de probabilités cumulées  $F(\text{rnd})$  et  $F(x)$  qui correspondent aux distributions du bas. Un nombre aléatoire ( $\text{rnd}_1$ ) est généré. Grâce à la correspondance entre les distributions cumulées, on retrouve un nombre  $x_1$  dont la valeur est située entre  $a$  et  $b$ . La probabilité d'obtenir ce nombre  $x_1$  est donnée par la distribution à échantillonner.

Ensuite, plusieurs simulations (histoires) sont effectuées. En répétant les histoires en nombre suffisant, il est possible de calculer des moyennes et des écarts-types des divers résultats obtenus. En résumé, les éléments nécessaires pour effectuer des simulations Monte-Carlo sont :



- *Fonctions de distribution de probabilité (fdp)* – Le système doit être décrit par une série de fdp.
- *Générateur de nombres aléatoires* - Une source de nombres aléatoires uniformément distribués dans l'intervalle [0,1] doit être disponible.
- *Règle d'échantillonnage* – Une loi mathématique permettant d'échantillonner les fdp en fonction des nombres aléatoires entre 0 et 1 qui sont générés doit être connue.
- *Mesures* – Les résultats des diverses mesures doivent être compilés afin de connaître la mesure intéressante.
- *Mesure de l'erreur* – Une estimation de l'erreur statistique (variance) en fonction du nombre d'essais et des autres variables doit être déterminée.
- *Techniques pour réduire la variance* – Si possible, des méthodes de réduction de la variance et du temps de calcul seront appréciées.
- *Techniques de programmation* – Des algorithmes pour implanter les méthodes Monte-Carlo sur des ordinateurs sont nécessaires.

Les deux problèmes principaux sont de connaître les fdp et d'en établir les règles d'échantillonnage. Des exemples des règles d'échantillonnage utilisées dans nos programmes Fortran sont donnés dans la thèse de COBUT (1993). Enfin, on peut mentionner que le programme n'utilise pas des nombres purement aléatoires: en fait, il utilise un générateur de nombres dits pseudo-aléatoires (PRESS et al., 1992, 1996). Il s'agit d'une fonction mathématique relativement simple qui permet d'obtenir la même suite de nombres 'aléatoires' à partir d'un autre nombre de départ (ISEED) choisi par l'utilisateur. Ceci permet parfois de retrouver des erreurs de programmation puisque deux simulations utilisant les mêmes conditions de départ doivent donner strictement le même résultat.

### **III. Description des programmes de simulation Monte-Carlo**

#### **A) Simulation Monte-Carlo de l'étape physique**

Notre code peut actuellement simuler la radiolyse de l'eau par une particule lourde chargée (proton, alpha, ...). Un code légèrement différent est utilisé pour simuler la radiolyse par un électron, puisque sa masse est beaucoup plus petite et les sections efficaces différentes. La particule incidente est considérée comme une particule classique lors de la description de son transport entre deux interactions, c'est-à-dire qu'elle est caractérisée par un vecteur position et un vecteur vitesse à chaque instant.

Grâce aux courbes de sections efficaces en fonction de l'énergie, on peut calculer une probabilité d'interaction par unité de parcours qui est en fait proportionnelle à la section efficace totale (tous mécanismes confondus). Donc, pour une position donnée, on peut calculer un libre parcours et ainsi obtenir la prochaine position où la particule incidente va interagir. Ayant déterminé la position de l'interaction, on peut ensuite déterminer le type d'interaction en utilisant les sections efficaces partielles (collision élastique, ionisation, etc.).

En interagissant, la particule incidente est généralement déviée de sa trajectoire et peut perdre une partie de son énergie. Les probabilités de déflexion selon un certain angle ainsi que la perte d'énergie sont également décrites par des sections efficaces différentielles en angle et/ou en énergie. Le traitement est complexe et a été décrit précédemment (COBUT et al., 1998). En pratique, les ions incidents ne sont pas déviés de leur trajectoire. Ce sont surtout les électrons primaires et secondaires qui le seront.

Les sections efficaces utilisées par le programme de simulation ont été tirées de résultats expérimentaux (MICHAUD et SANCHE, 1987; MICHAUD et al., 2003; BRENNER et ZAIDER, 1983; KATASE et al., 1986; KUTCHER et GREEN, 1976; RUDD, 1990; DANJO et NISHIMURA, 1985). Dans le cas des électrons, elles sont représentées à la figure 7 :

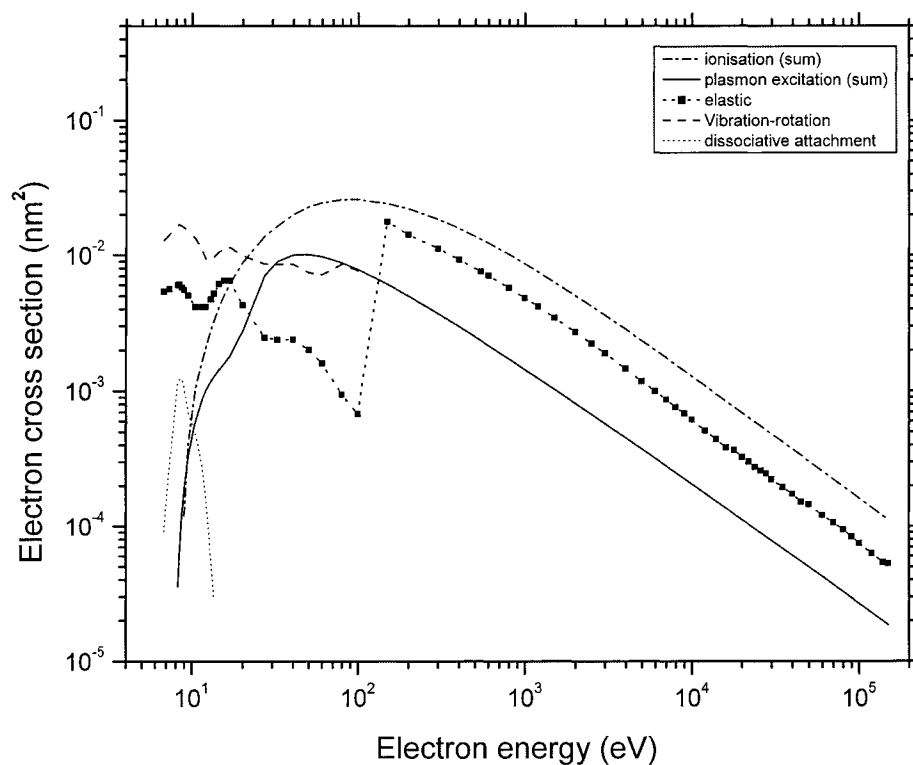


Figure 7: Sections efficaces utilisées par les programmes

Ainsi, la particule incidente est suivie selon ses interactions jusqu'à ce qu'elle se retrouve à l'extérieur de la zone de simulation déterminée préalablement. De même, les électrons secondaires sont suivis et ralentis jusqu'à ce qu'ils aient atteint une énergie inférieure à l'énergie minimale requise pour l'excitation électronique, soit 7.34 eV (COBUT, 1993).

Cette étape temporelle est habituellement considérée comme très courte ( $\sim 10^{-15}$  s). Pour cette raison, le programme de simulation de l'étape physique ne tient pas compte du temps.

L'organigramme suivant résume les principales étapes de la SMC de la phase physique de la radiolyse de l'eau :

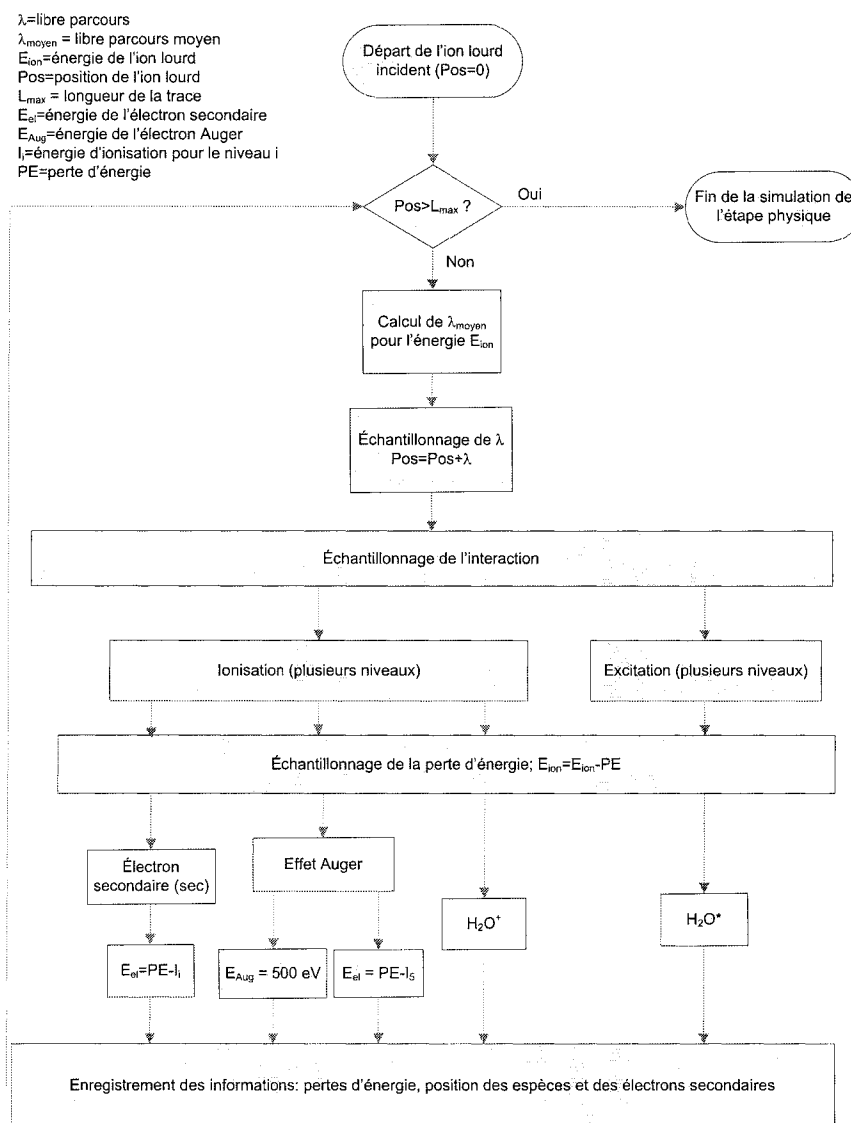


Figure 8 : Organigramme de la simulation de l'étape physique

## B) Simulation Monte-Carlo de l'étape physico-chimique

Les états ionisés et excités de l'eau créés durant l'étape physique ont un temps de vie très court (environ  $10^{-14}$  s). Les électrons secs ont une durée de vie un peu plus longue, puisqu'ils prennent environ  $10^{-12}$  s pour se thermaliser et s'hydrater. Afin d'être en mesure de simuler l'étape chimique subséquente, il est crucial de connaître la position des espèces à  $\sim 10^{-12}$  s (début de la diffusion). La façon de faire ce calcul est expliquée ici.

Quand les molécules s'ionisent ou qu'un état excité se dissocie, l'énergie cinétique est partagée entre les fragments résiduels. Ces fragments vont se thermaliser, c'est-à-dire qu'ils vont perdre leur énergie cinétique pour atteindre l'énergie thermique correspondant à la température du milieu ambiant. Ainsi, les fragments dissociés, qui sont les espèces chimiques initiales, vont se retrouver à une distance dont l'ordre de grandeur se situe typiquement entre 0.3 et 1 nm. Ces distances ont été déterminées dans un travail précédent (COBUT, 1993) et ne sont pas incluses dans ce mémoire.

Dans le cadre de la simulation, les positions des espèces sont calculées de la façon suivante. Pour chaque état ionisé ou excité présent à  $10^{-15}$  s au point  $(x,y,z)$ , un ensemble de produits présents à  $10^{-12}$  s est calculé. On considère que le fragment le plus lourd demeure en place et on place le ou les autres à la position  $(x+\Delta x,y+\Delta y,z+\Delta z)$ . Donc,  $\Delta \vec{r} = (\Delta x, \Delta y, \Delta z)$  correspond à un vecteur de longueur  $|\Delta \vec{r}|$ . La direction de ce vecteur est choisie aléatoirement parmi une distribution isotrope de directions dans l'espace. Par exemple, la dissociation de  $\text{H}_2\text{O}^*(\tilde{A}^1\text{B}_1)$  en  $\text{H}^\bullet$  et  $^\bullet\text{OH}$  laisse  $^\bullet\text{OH}$  en place et positionne  $\text{H}^\bullet$  à 1.1 nm de distance.

Pour les électrons de subexcitation, une distance de thermalisation est échantillonnée selon les distributions connues (GOULET et JAY-GERIN, 1989) et l'électron sera déplacé de cette distance par rapport à sa position initiale selon une distribution isotrope de directions. On suppose alors que la solvatation a lieu à cet endroit.

Les deux schémas suivants résument les étapes de la simulation de l'étape physico-chimique:

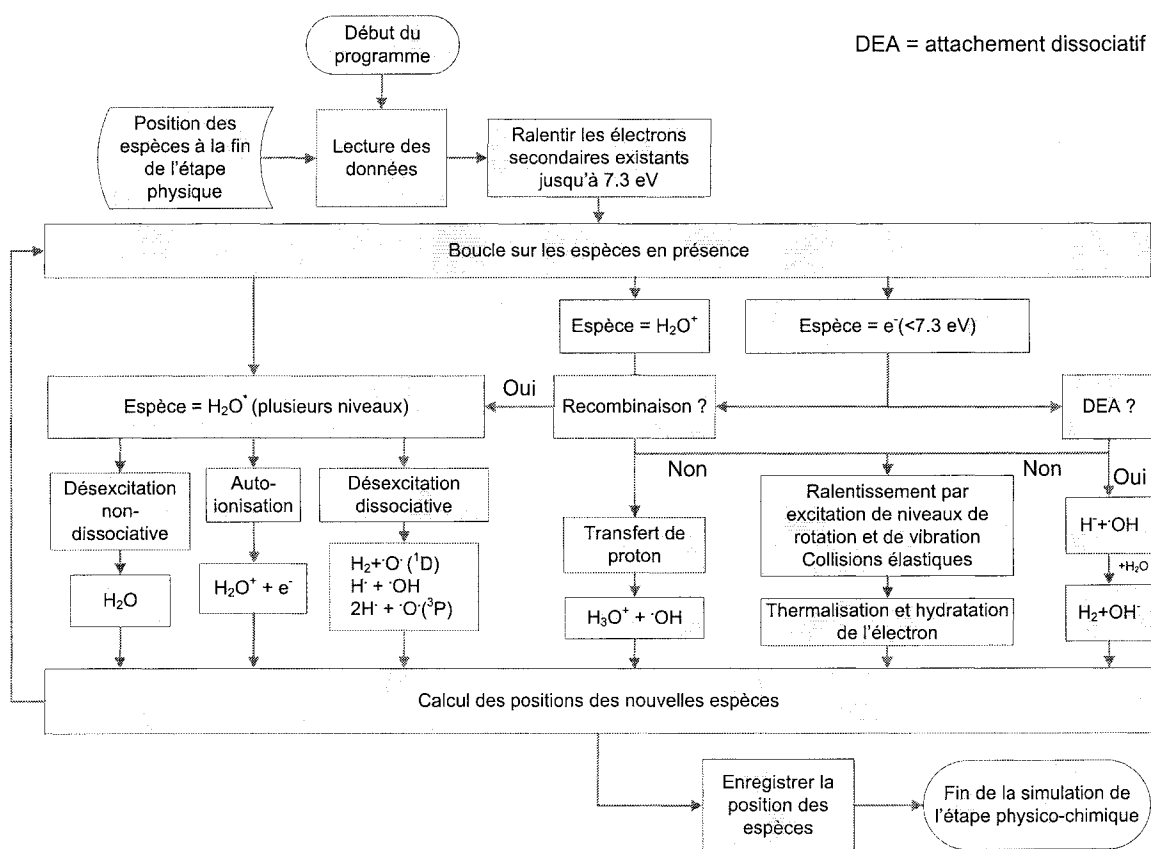


Figure 9 : Organigramme de la simulation de l'étape physico-chimique (I)

$\lambda$  = libre parcours  
 $\lambda_{\text{moyen}}$  = libre parcours moyen  
 $E$  = énergie de l'électron incident  
 $E_{\text{sec}}$  = énergie de l'électron secondaire  
 $E_{\text{Aug}}$  = énergie de l'électron Auger  
 $I_i$  = énergie d'ionisation pour le niveau  $i$   
 $PE$  = perte d'énergie  
 $DEA$  = attachement dissociatif

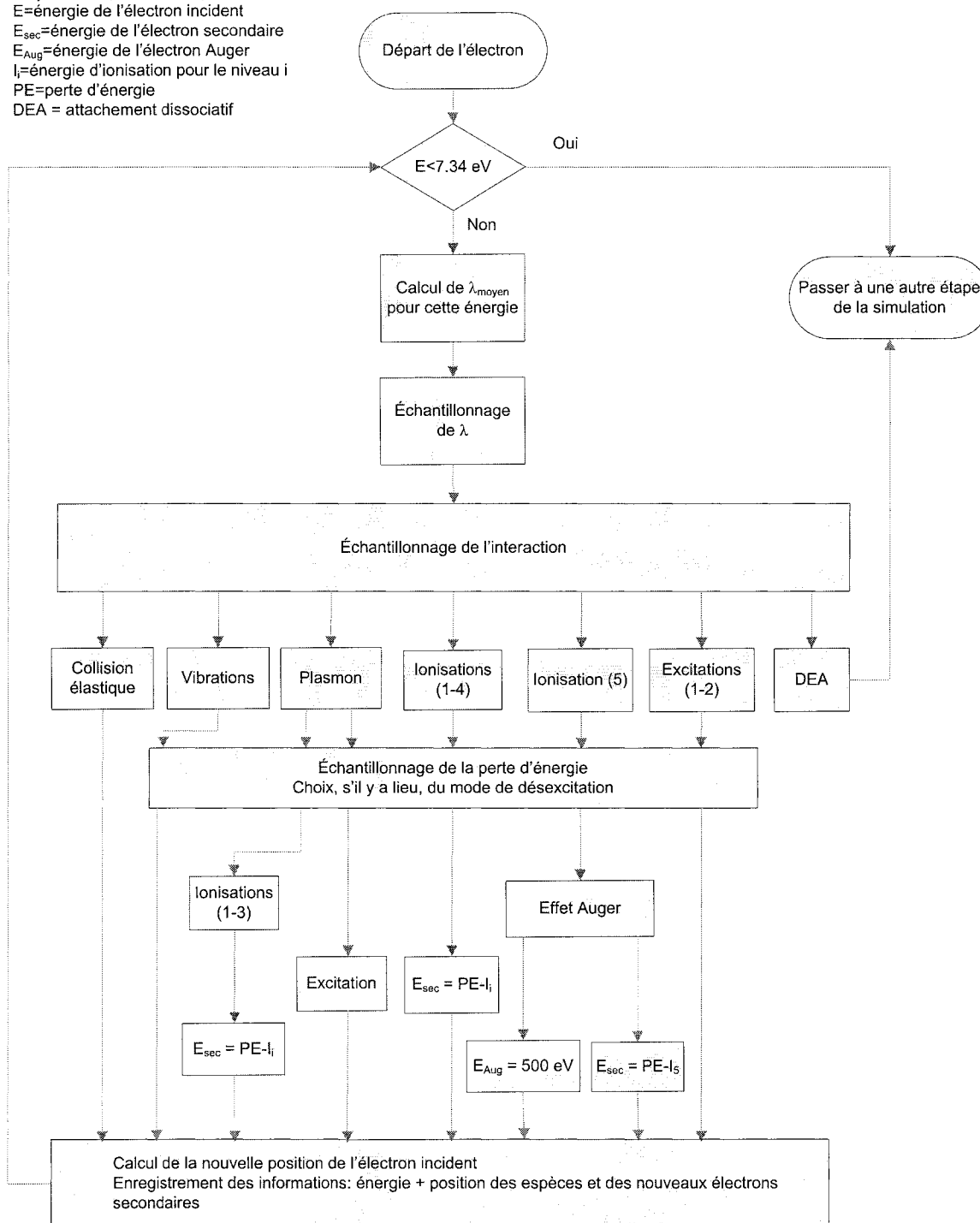


Figure 10: Organigramme de la simulation de l'étape physico-chimique (II) :

ralentissement des électrons

### **C) Simulation Monte-Carlo de l'étape de chimie hétérogène**

Deux façons de faire les calculs sont considérées pour effectuer la simulation de cette étape : avec le code Monte-Carlo pas à pas (utilisé pour établir les trajectoires des espèces radiolytiques) et en utilisant la méthode des temps de réaction indépendants (IRT) (pour calculer les rendements).

#### **1) Avec la méthode pas à pas**

La simulation de l'étape chimique hétérogène par la méthode pas à pas est plus simple que la simulation des étapes précédentes. Par contre, la principale difficulté de cette étape est le temps de calcul, qui est nettement plus long que pour les deux premières étapes. De plus, ce temps de calcul augmente très rapidement avec l'augmentation du nombre de particules, donc avec l'augmentation du TEL et de la longueur de la région considérée pour la simulation.

L'utilisateur du programme doit préalablement choisir dans l'interface un temps final et un pas temporel. Par exemple, une simulation faite avec un pas temporel de  $10^{-13}$  s et qui se termine à  $10^{-7}$  s comportera un million de pas temporels. De même, l'utilisateur choisit combien de "photos" de la trace seront prises durant cet intervalle, une photo étant l'ensemble des coordonnées (x,y,z) de toutes les espèces à un instant donné. Ainsi, si 200 photos sont prises, il y aura 5000 pas temporels entre chacune.



Donc, à  $\sim 10^{-12}$  s, le programme dispose des coordonnées tridimensionnelles des espèces présentes. À cet instant, les paires d'espèces dont l'éloignement est inférieur à leurs rayons de réactions respectifs réagissent instantanément : ce sont les réactions dites de "contact".

Après avoir effectué les réactions de contact, le processus itératif sur le temps se met en marche. Les particules échantillonnent avec chacun de leurs voisins les probabilités qu'elles auront de réagir durant l'intervalle temporel choisi selon le type d'espèce et la distance qui les sépare. Les équations qui permettent de calculer les probabilités de réaction de deux espèces chimiques sont relativement complexes et sont présentées à **l'annexe III**.

Pour chaque paire d'espèces voisines, un nombre aléatoire entre 0 et 1 est tiré et, s'il est inférieur à la probabilité de réaction calculée, la réaction aura lieu. Dans le cas où une espèce peut réagir avec plusieurs autres, les réactions prennent place dans l'ordre décroissant des probabilités. Les réactants sont donc remplacés par les produits. Si, pour un couple donné, une des espèces a déjà réagi, l'autre considère également la probabilité de réagir avec cette espèce. Les nouveaux produits ainsi formés sont alors considérés au même titre que les autres espèces.

Ensuite, les espèces vont diffuser, de manière simultanée, selon le pas temporel  $\delta t$  fixé par l'utilisateur. On utilise l'équation de Smoluchowski (ATKINS, 1998) pour calculer la diffusion tridimensionnelle (marche aléatoire) des espèces radiolytiques:

$$P(r, \delta t) = \frac{4r^2}{r_0^3 (\pi)^{1/2}} e^{-\left(\frac{r^2}{r_0^2}\right)} \quad (3)$$

où

$$r_0 = \sqrt{4D \delta t} \quad (4)$$

Cette équation permet de calculer, pour une particule de constante de diffusion  $D$ , diffusant en une marche aléatoire durant un intervalle de temps  $\delta t$ , la probabilité de la trouver à la distance  $r$  de son point de départ. Ainsi  $P(r, \delta t)$  est considéré comme une distribution de probabilité. En échantillonnant cette dernière, il est possible de simuler la marche aléatoire des espèces pour les intervalles de temps  $\delta t$ . Remarquons aussi qu'il est possible de montrer que l'équation de Smoluchowski (3) est une solution de l'équation de diffusion (1).

Si une particule est chargée, le programme calcule une interaction coulombienne entre elle et les particules voisines chargées, en plus de la diffusion.

Lorsque le temps correspond à un 'temps de photo' préalablement choisi par l'utilisateur, le programme enregistre les positions des particules dans un fichier. Comme nous allons le voir plus loin, ce sont ces fichiers qui serviront plus tard à effectuer la visualisation des trajectoires de particules.

Quand les nouvelles positions des particules sont calculées, le processus itératif sur le temps se poursuit et le processus décrit recommence. La simulation se termine au temps final choisi par l'utilisateur. Typiquement, ce temps est de l'ordre de  $10^{-6}$  s, lorsque la distribution des espèces présentes a atteint l'homogénéité au sein du milieu.

À la fin de la simulation de cette étape, le programme génère un fichier comportant la position (x,y,z) et un nombre entier correspondant au type d'espèce, pour chaque valeur de 'temps de photo'. Ce sont ces informations qui seront utilisées par l'interface pour représenter graphiquement l'évolution des trajectoires des particules.

Le schéma suivant résume les grandes étapes de la SMC de la phase de chimie hétérogène de la radiolyse de l'eau par la méthode pas à pas :

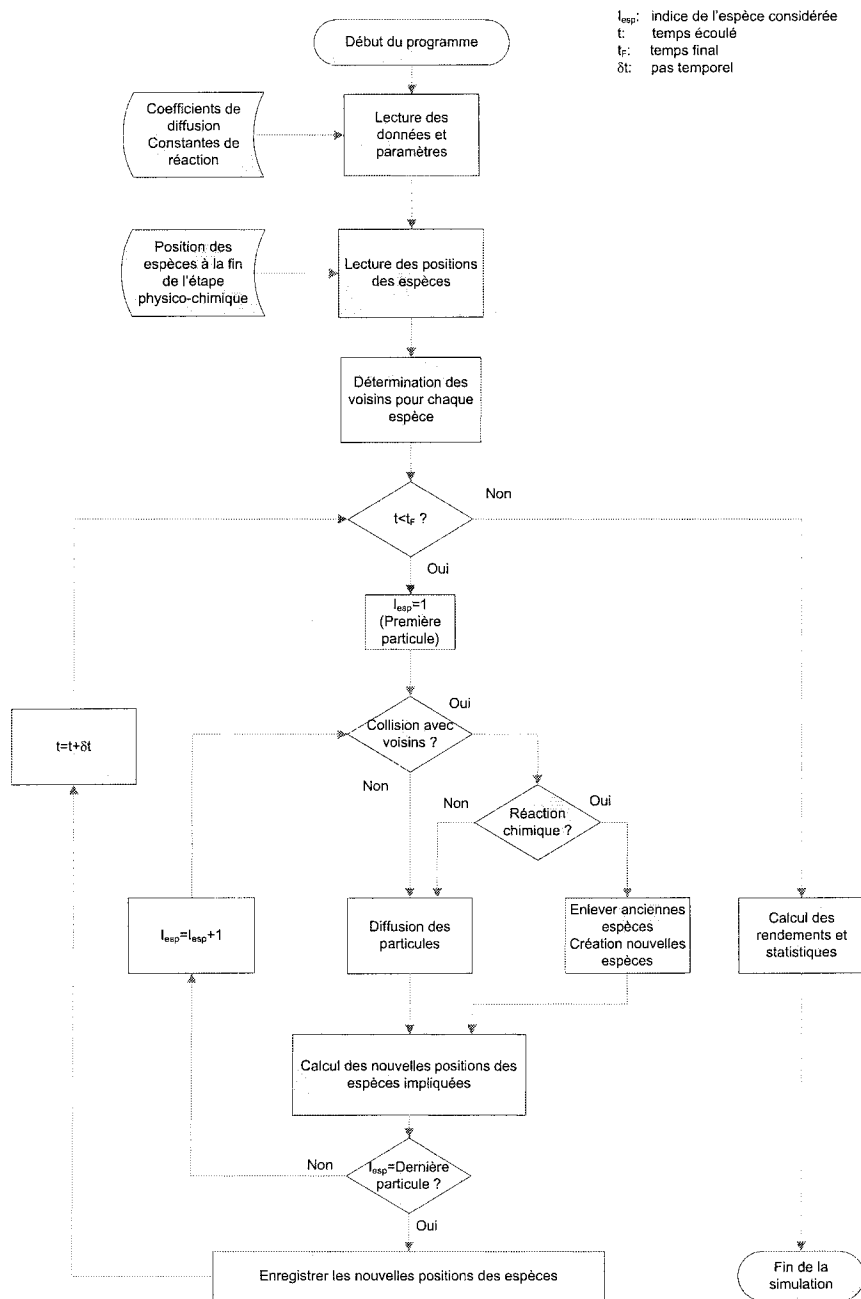


Figure 11: Organigramme de la simulation de l'étape de chimie hétérogène

## **2) Avec la méthode des temps de réaction indépendants**

La méthode IRT (ou “temps de réaction indépendants”) est une deuxième méthode utilisée pour faire la simulation de l'étape chimique (CLIFFORD et al., 1986; FRONGILLO et al., 1996, 1998; GREEN et al., 1990; PIMBLOTT et al., 1991). Il s'agit, en fait, d'une méthode approximative, mais qui donne des résultats très précis en ce qui concerne les calculs des rendements. Cependant, elle est beaucoup plus rapide que la méthode pas à pas et permet de gagner au moins un facteur 10 et parfois même 100 en temps de calcul.

La méthode IRT, qui est fréquemment utilisée par notre groupe pour faire des calculs de rendements radiolytiques, ne calcule pas les coordonnées tridimensionnelles des espèces formées en fonction du temps et ne peut donc pas être utilisée pour effectuer la visualisation des trajectoires des particules, ce qui est l'objectif principal de ce projet. Le programme de simulation IRT a néanmoins été inclus dans celui-ci car, étant donné sa grande précision pour la reproduction des rendements expérimentaux, il constitue un point de référence important pour tester la qualité des calculs effectués avec le programme Monte-Carlo pas à pas.

## **Développement de l'interface**

Ayant expliqué les notions de base se rapportant à la simulation Monte-Carlo de la radiolyse de l'eau et ayant vu les éléments pertinents inclus dans les simulations, il est maintenant possible de discuter du développement de l'interface de manière plus détaillée. Dans cette section, le choix des langages de programmation utilisés dans le projet, les éléments de base du langage Java et certains aspects reliés à l'environnement de développement sont présentés.

### **I. Choix des langages de programmation utilisés**

Les codes originaux ont été écrits dans le langage Fortran entre les années 1990 et 1996. Ce langage de programmation demeure encore aujourd'hui parmi les plus efficaces pour effectuer des calculs numériques. Durant les années qui ont suivi, ces codes ont été raffinés et permettent maintenant de faire des simulations de la radiolyse de l'eau dans des conditions très variées avec beaucoup de précision (HERVÉ DU PENHOAT et al., 2000, 2001; MEESUNGNOEN et al., 2001 a-c, 2002 a-c, 2003; MUROYA et al., 2002).

Même si ces codes sont très efficaces pour le calcul numérique, plusieurs limitations inhérentes au langage Fortran se manifestent, principalement au niveau de la convivialité et de l'interface utilisateur. Par exemple, bien que le langage Fortran puisse faire des fenêtres, il ne se prête pas très bien à cette tâche. De plus, ce langage n'est certainement pas approprié pour faire des animations graphiques en trois dimensions.

Le Java permet de pallier à plusieurs limitations du langage Fortran. Il permet de créer des fenêtres et des graphiques facilement et peut faire des animations 3-D. Une autre qualité importante du Java est d'être indépendant de la plate-forme sur laquelle il est utilisé, c'est-à-dire que le même programme peut aussi bien être utilisé sur un ordinateur dont le système d'exploitation est Windows, Macintosh ou Unix.

Pour les raisons mentionnées précédemment, l'interface a été développée dans le langage Java. Les codes de simulation Monte-Carlo, qui sont écrits en Fortran, sont exécutés par l'interface développée. Cette possibilité de combiner les langages Java et Fortran a permis de développer une interface graphique tout en conservant l'efficacité au niveau du calcul numérique.

## **II. Les éléments du langage Java**

### **A) Programmation orientée objet**

Le Java est un langage de type **orienté objet** (GEARY, 1999; ECKEL, 2000). La programmation orientée objet est un domaine qui pourrait en soi être le sujet d'un cours complet. Dans cette section, des notions de base sont données sur ce type de programmation.

Dans ce type de langage informatique, les éléments qui sont modélisés sont considérés comme des **objets**. Les éléments suivants sont des exemples d'objets informatiques : chaînes de caractères, nombres entiers, fenêtres, boutons, menus, éléments sur un

graphique et événements. Dans le code Java de l'interface, une espèce chimique est modélisée comme un objet (voir figure 12).

Les objets ont plusieurs caractéristiques qui peuvent être modifiées. Par exemple, l'objet « Espèce » possède certaines caractéristiques comme la taille, le coefficient de diffusion, le nom, etc. Les objets comportent aussi d'autres éléments, les **méthodes**, qui servent habituellement à effectuer diverses opérations sur les caractéristiques de ces objets.

Il est possible de construire d'autres objets dérivés de ceux déjà définis et qui sont appelés **extensions**. À la figure 12, on constate que l'objet « Particule » sera une **extension** de l'objet « Espèce ». En plus des propriétés x,y,z qui lui sont propres, cet objet « Particule » possède aussi toutes les propriétés de l'objet « Espèce » : la taille, le coefficient de diffusion, etc. De même, un autre objet, nommé « Trace », est un objet qui regroupe un ensemble de « Particules ». La modélisation des objets réels et informatiques constitue la base de la programmation orientée objet.

Les objets sont définis dans des fichiers sources du langage Java (**.java**). Le compilateur génère des fichiers appelés **classes** à partir du code source. Ces fichiers **classes** peuvent être utilisés par d'autres fichiers sources en Java pour construire de nouveaux objets.

Afin de mieux comprendre les liens entre les divers objets, on peut construire un **diagramme de classes**. Un tel diagramme des objets Espèce, Particule et Trace est présenté à la figure 12 à titre d'exemple. Des diagrammes similaires pourraient être



construits pour chaque classe de base de Java et pour tous les objets définis dans l'interface.

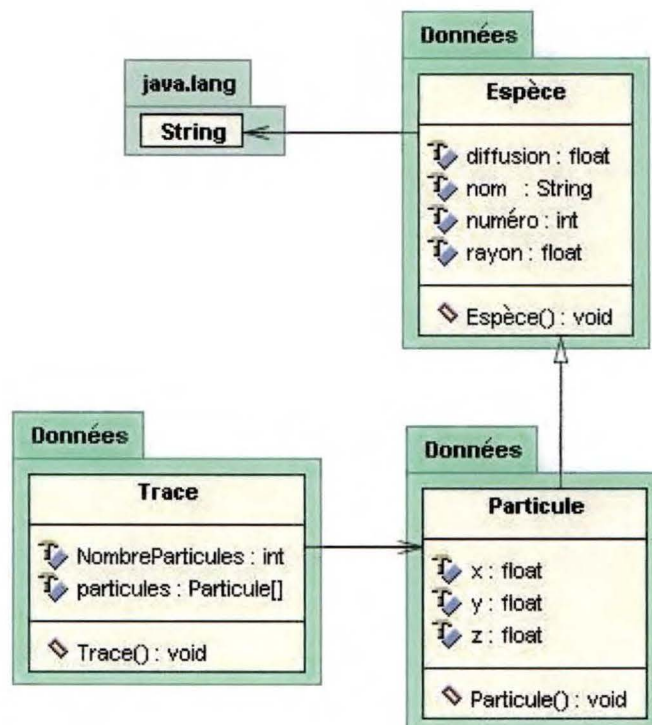


Figure 12 : Diagramme de classes des objets Espèce, Particule et Trace.

### B) Les classes de base du langage Java

Il s'agit de classes Java utilisées lors du développement d'une interface. Ces classes incluent des composantes appelées AWT (« Abstract Windows Toolkit ») et Swing, qui comprennent des objets utilisés pour la conception des fenêtres comme des menus, des boutons, des champs de texte, etc. Ces classes sont habituellement incluses avec l'interface de développement dans un répertoire appelé « JDK », et sont également

disponibles sur le site web de Sun: [www.java.sun.com](http://www.java.sun.com). Les diagrammes de classes de tous ces objets sont également présentés sur ce dernier site.

### **C) Utilisation de bibliothèques**

Lors du développement d'un logiciel, certains problèmes ou certains calculs sont fréquemment rencontrés. Afin de faciliter le développement de logiciels, il existe de nombreux sites Internet qui permettent aux programmeurs de retrouver des bibliothèques qui sont des programmes compilés et qui peuvent être incluses dans leurs propres logiciels. À l'occasion, le code source est fourni et permet au programmeur de le modifier selon ses besoins.

En ce qui nous concerne, pour rendre possible la visualisation des trajectoires des particules, nous avons absolument besoin d'une manière simple de placer des points en 3-D sur un graphique. La programmation de telles classes était impensable à réaliser dans un temps acceptable.

Des recherches sur Internet ont permis de trouver plusieurs bibliothèques permettant de faire de tels graphiques, mais la plupart étaient inutilisables ou trop complexes. Néanmoins, une bibliothèque, appelée JView3D de Tomsoft ([www.visualbeans.com](http://www.visualbeans.com)), répondait bien aux attentes et a finalement été incluse dans le projet. Le principal reproche qui pourrait lui être fait est sa lenteur avec l'augmentation du nombre de particules; il en existe sans aucun doute de plus rapides.

### **III. L'environnement de développement**

Ce logiciel a été développé sur un ordinateur PC de 1.4 GHz à l'aide du logiciel JBuilder 4.0 de Borland. Le programme nécessite au moins 256 mégoctets de mémoire vive pour fonctionner.

#### **A) Structure du projet**

Dans l'environnement de développement utilisé, un **projet** consiste en un ensemble de classes Java qui peuvent interagir. Une classe principale est choisie par le programmeur. Cette classe doit contenir une méthode principale appelée « main() », qui est exécutée la première. Dans un projet comme celui-ci, il faut programmer plusieurs classes afin d'être en mesure d'effectuer toutes les tâches. Le projet actuel compte plus de 100 classes, dans lesquelles sont définis les objets nécessaires au fonctionnement de l'interface. Afin de s'y retrouver, il est possible de regrouper les classes dans des répertoires (appelés « packages ») qui comportent plusieurs classes reliées entre elles. Par exemple, dans le projet, il y a un répertoire de classes pour les fenêtres, un pour les contrôles, un pour la lecture et l'écriture de fichiers, un pour les calculs et un pour les graphiques.

#### **B) Liens entre Java et Fortran**

Nous avons décidé d'exploiter les forces du Java et du Fortran en créant un logiciel combinant les deux langages. Or la combinaison de Java, qui est un langage orienté objet, avec le Fortran, qui ne l'est pas, constitue un défi important. De plus, le Java est un langage qui est indépendant du système d'exploitation (Windows, Unix, ...), ce qui n'est pas le cas du Fortran. La communication entre les deux langages n'est donc pas facile.

Le compilateur Fortran de Microsoft, qui a été utilisé au cours de ce projet, permet de compiler le code Fortran en applications EXE (« exécutable ») ou DLL (« librairie de liaison dynamique ») dans le système d'exploitation Windows. Les DLL sont en fait des bibliothèques de codes compilés pouvant être utilisés par d'autres applications. Idéalement, donc, il aurait fallu être capable d'utiliser les DLL créés par le compilateur Fortran à partir de notre application de contrôle en Java. D'après nos recherches, il aurait été possible de le faire en passant par l'intermédiaire du C++ et via des classes du Java appelées « Java Native Interface ». Cette solution, qui faisait appel à trois langages de programmation différents, était trop complexe pour une utilisation pratique. Or, il est possible, en Java, d'exécuter un programme EXE en utilisant une commande simple et d'en contrôler l'exécution par la suite (GEARY, 1999; ECKEL, 2000). C'est cette dernière option que nous avons choisie, puisqu'elle était la plus accessible.

Mentionnons également que les paramètres utilisés par l'interface et par les programmes Fortran sont transmis au moyen de fichiers. Ces paramètres incluent des données comme le type et l'énergie de la radiation incidente, la longueur de la trace, le pH de la solution, etc... Les résultats comme le calcul du TEL et les positions des espèces en fonction du temps sont également transmis à l'interface au moyen de fichiers. Cette situation est schématisée à la figure 1 de l'article inclus dans ce mémoire.

## IV. Le logiciel d'installation

Durant la conception d'un logiciel, plusieurs points sont importants à considérer. Une attention particulière doit être apportée au logiciel réalisé afin qu'il puisse être installé facilement sur une autre machine dans un répertoire préalablement choisi par l'utilisateur. Cet aspect est particulièrement important dans ce projet puisque l'interface implique l'interaction de deux langages de programmation différents. De plus, même à l'intérieur de notre propre laboratoire, il faut installer l'interface sur plusieurs ordinateurs.

Le compilateur JBuilder de Borland ne permet pas de créer une application d'installation qui puisse accomplir cette tâche. Un autre logiciel a été utilisé, le "InstallAnywhere" de la compagnie ZeroG Software. Il permet d'utiliser des classes de Java et de créer un logiciel d'installation. InstallAnywhere, qui est lui-même programmé en Java, possède une autre caractéristique intéressante, soit celle de permettre de choisir la plate-forme d'installation. Il peut donc créer un programme d'installation pour un environnement Windows, mais pourrait également le faire dans les cas de Macintosh et Unix. Ceci est particulièrement intéressant, car il existe des versions Unix des programmes Fortran. Ce qui nous limite ici, ce sont les programmes Fortran qui devraient être adaptés aux autres environnements pour fonctionner.

## Résultats et discussion

L'interface développée a pour but principal de permettre la visualisation animée des phénomènes intervenant lors de la phase chimique hétérogène de la radiolyse de l'eau. Dans ce contexte, l'article "SimulRad: A Java interface for a Monte-Carlo simulation code to visualize in 3D the early stages of water radiolysis", publié dans "Radiation Physics and Chemistry" (Vol. 72, pp. 173-180, Fév. 2005), et qui présente le logiciel succinctement, est inclus dans cette section. Ensuite, d'autres fenêtres et d'autres exemples de trajectoires, qui ne sont pas inclus dans l'article, sont présentés ici. Enfin, certains rendements obtenus par le code pas à pas sont comparés avec ceux obtenus par la méthode IRT, qui est notre référence en ce qui concerne le calcul des rendements.

### I. Article

---

<b>L'article publié a été retiré de la thèse</b>
--

## II. Fenêtres du logiciel

Dans cette partie, les fenêtres les plus importantes de l'application sont présentées. Des explications sur leur fonctionnement sont aussi données.

### A) Fenêtre principale de l'application

La figure 13 présente la fenêtre principale de l'application, qui apparaît lors de l'ouverture du programme.

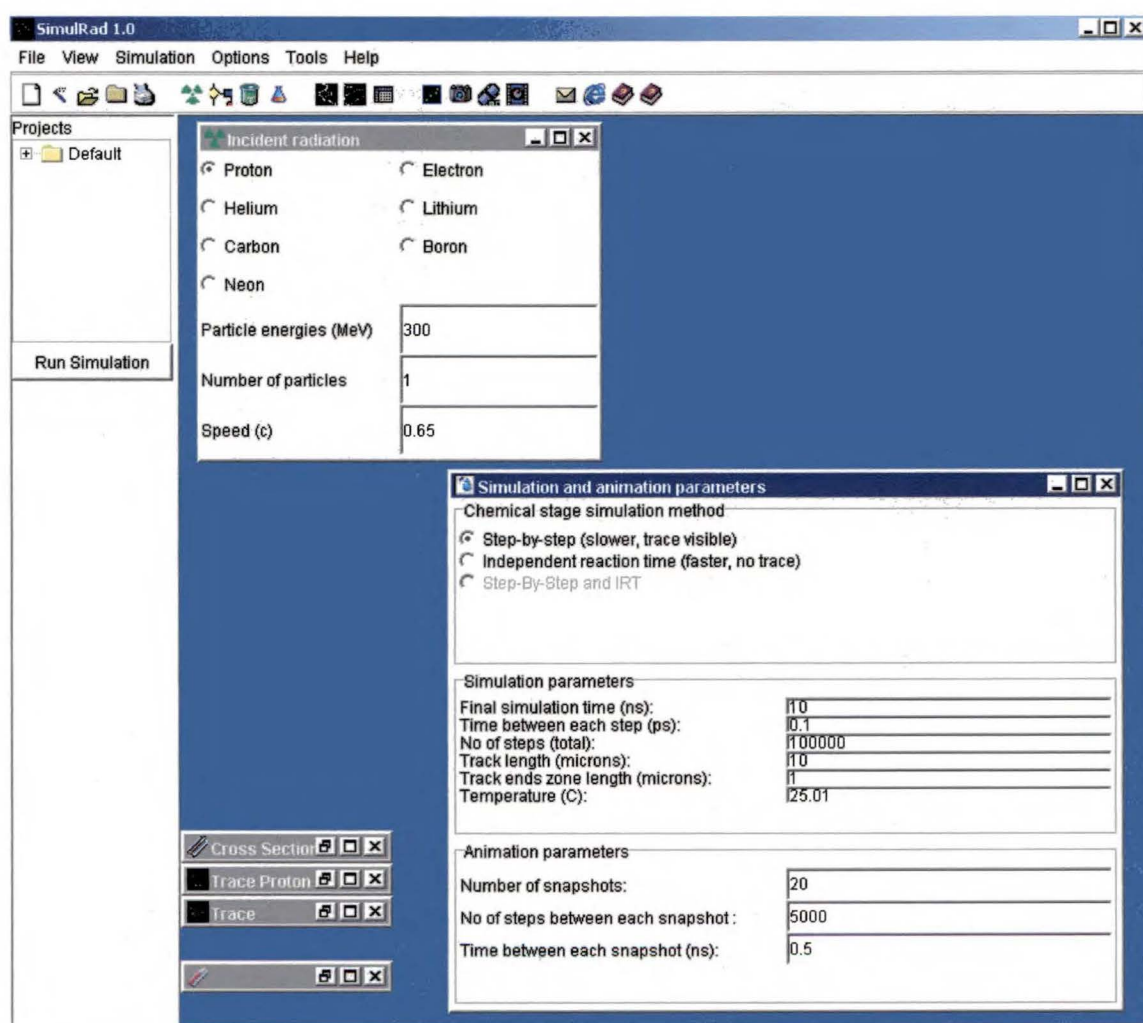


Figure 13 : Fenêtre principale de l'interface

On constate que cette fenêtre est divisée en plusieurs parties : une section supérieure, une section latérale gauche et une section centrale.

À la section supérieure, il existe une barre d'outils comportant des boutons qui permettent à l'utilisateur de choisir l'opération désirée. Ces boutons représentent les opérations qui sont fréquemment utilisées, à savoir, par exemple, ouvrir un fichier, visualiser la trajectoire des particules, enregistrer une fenêtre en format « jpeg » ou « bitmap », dessiner un graphique des rendements ou même visiter le site web du département. Grâce à la barre d'outils, il est possible également de faire apparaître une fenêtre qui permet de choisir les caractéristiques de la radiation incidente ainsi qu'une autre fenêtre permettant de déterminer les paramètres de la simulation et de l'animation. Ces deux dernières fenêtres, étant donné leur importance, sont présentées plus loin.

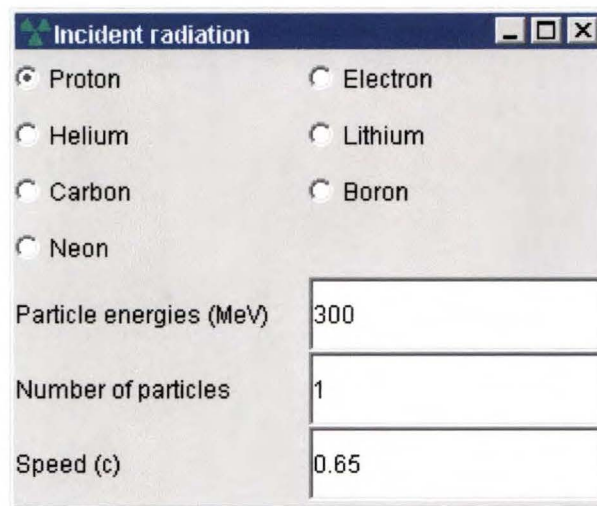
Les menus permettent essentiellement d'effectuer les mêmes tâches que celles présentées à la barre d'outils. À la section latérale gauche se trouve un bouton qui permet de démarrer la simulation.

La section centrale est un espace qui permet de gérer les fenêtres incluses dans un projet de simulation donné. Les fenêtres internes peuvent être agrandies ou réduites à l'intérieur de cet espace au besoin.



## B) Fenêtre des données de la radiation incidente

C'est dans cette fenêtre que sont entrées les données de la radiation incidente. Cette fenêtre, qui est présentée à la figure 14, apparaît lorsque le bouton de la radiation incidente est sélectionné :



Incident radiation	
<input checked="" type="radio"/> Proton	<input type="radio"/> Electron
<input type="radio"/> Helium	<input type="radio"/> Lithium
<input type="radio"/> Carbon	<input type="radio"/> Boron
<input type="radio"/> Neon	
Particle energies (MeV)	300
Number of particles	1
Speed (c)	0.65

Figure 14: Fenêtre de la radiation incidente

Dans cette fenêtre, l'utilisateur doit choisir le type de radiation incidente. Les choix présentés à l'utilisateur sont l'électron, le proton, ou des ions lourds comme  ${}^4\text{He}^{++}$ ,  ${}^7\text{Li}^{3+}$ ,  ${}^{12}\text{C}^{6+}$ , etc. Par la suite, l'utilisateur entre le nombre et l'énergie des particules incidentes utilisées pour l'irradiation. Le programme calcule ensuite une vitesse des particules en unités c (vitesse de la lumière =  $3 \times 10^8$  m/s). Ainsi, l'utilisateur peut savoir si les particules incidentes sont relativistes ou pas.

### C) Fenêtre des paramètres de la simulation

Dans cette fenêtre, certains paramètres de la simulation et de l'animation sont choisis. Ainsi, le temps initial et le temps final, ainsi que le nombre de pas temporels et de photos de la trajectoire (prises à intervalles réguliers) sont déterminés par l'utilisateur. Ces données sont utilisées par les codes Fortran lors de la simulation.

**Simulation and animation parameters**

Chemical stage simulation method

- Step-by-step (slower, trace visible)
- Independent reaction time (faster, no trace)
- Step-By-Step and IRT

Simulation parameters

Final simulation time (ns):	1000
Time between each step (ps):	10.1
No of steps (total):	100000000
Track length (microns):	100
Track ends zone length (microns):	1
Temperature (C):	125.01

Animation parameters

Number of snapshots:	20
No of steps between each snapshot :	500000
Time between each snapshot (ns):	50.0

Figure 15 : Fenêtre des paramètres de la simulation et de l'animation

#### D) Fenêtre de la progression de la simulation

Grâce à cette fenêtre, il est possible de suivre la progression de la simulation, de l'arrêter temporairement (pause), et également de voir le temps de durée de celle-ci. Ce temps, qui correspond au temps de calcul, était jusqu'alors difficile à obtenir. La connaissance de ce dernier est parfois très utile pour estimer le temps des simulations plus longues.



Figure 16: Fenêtre de la progression de la simulation

### E) Fenêtre de la trajectoire avec les contrôles

Dans cette section, la fenêtre de la trajectoire est présentée. Cette dernière, bien qu'elle soit relativement simple, affiche plusieurs informations importantes et comporte de nombreux contrôles graphiques et temporels pour faciliter la visualisation et l'animation des trajectoires des particules. Le contenu de cette fenêtre est expliqué aux figures 2 à 4 de l'article inclus dans ce mémoire, ainsi que dans le prochain paragraphe.

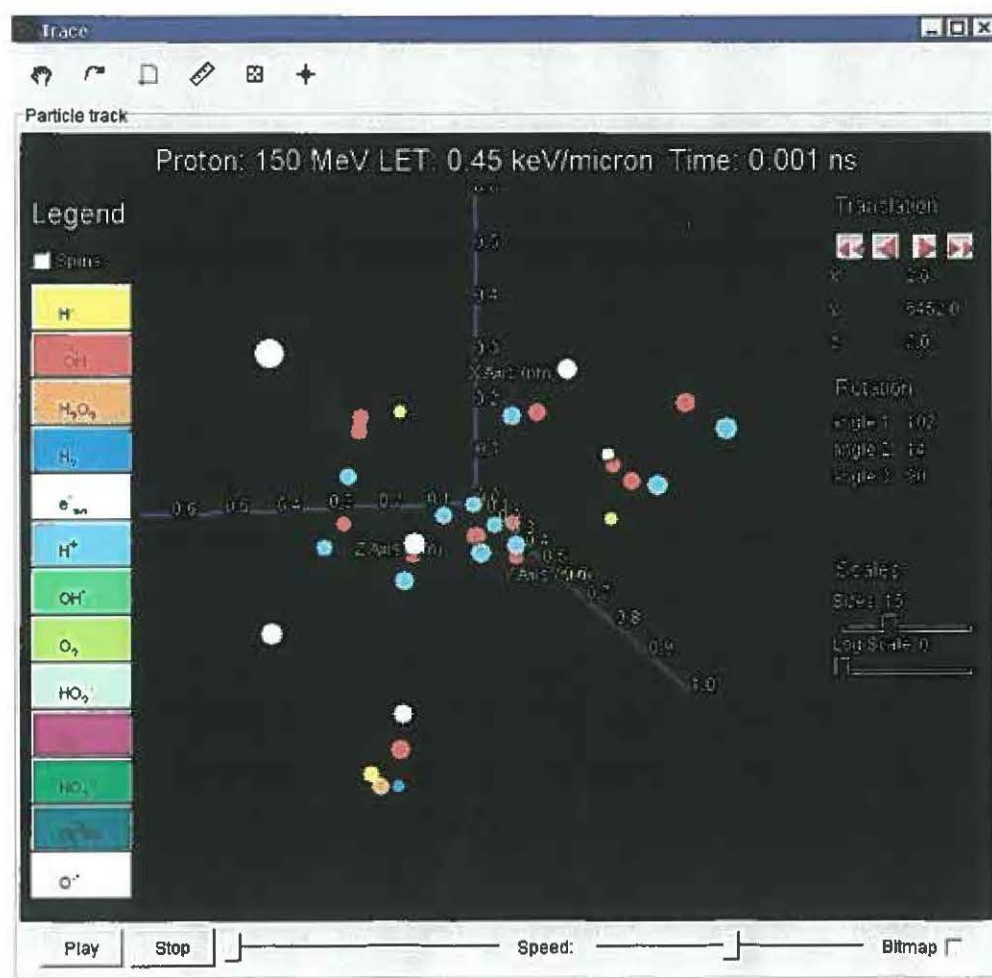





Figure 17 : Fenêtre de la trajectoire avec différents contrôles

### **Les contrôles graphiques**

La fenêtre de la trajectoire possède plusieurs contrôles graphiques afin de faciliter la visualisation. On remarque qu'il y a plusieurs onglets sur la partie supérieure, qui regroupent certaines fonctions graphiques similaires. La main () est utilisée pour déplacer l'image dans le plan de l'écran, la flèche () est utilisée pour effectuer une rotation de la figure par rapport à l'origine et la règle () permet de changer facilement d'échelle de taille.

Il est possible de modifier des variables comme les coordonnées de l'origine du système d'axes par rapport au centre de la fenêtre et les angles du système d'axes par rapport à l'origine. Dans la section gauche de cette fenêtre se trouve une légende comportant le nom des espèces. En cliquant sur un élément de la légende, il est possible de modifier la couleur des particules. Il devient alors possible de se concentrer sur le destin d'une des espèces en modifiant sa taille et sa couleur. Ceci facilite la détection de certaines réactions chimiques. Mentionnons enfin qu'il y a une échelle logarithmique qui permet de changer facilement l'ordre de grandeur du graphique.

### **Les contrôles temporels**

Le contrôle temporel de l'animation est également fait par la fenêtre de la trajectoire. Au bas de cette fenêtre, il y a une barre de progression que l'utilisateur peut manipuler à sa guise pour changer le temps de la simulation. Il y a également un bouton 'play' pour démarrer l'animation. Une autre barre de progression permet de modifier la vitesse de l'animation.

### III. Exemples de trajectoires

La trajectoire d'un proton de 300 MeV (faible TEL:  $\sim 0.2$  keV/ $\mu$ m) et celle d'un proton de 5 MeV (TEL élevé:  $\sim 7.9$  keV/ $\mu$ m) sont présentées aux figures 2 et 3 de l'article publié dans "Radiation Physics and Chemistry". La figure ci-dessous montre l'évolution temporelle de la trajectoire d'un électron de 10 keV:

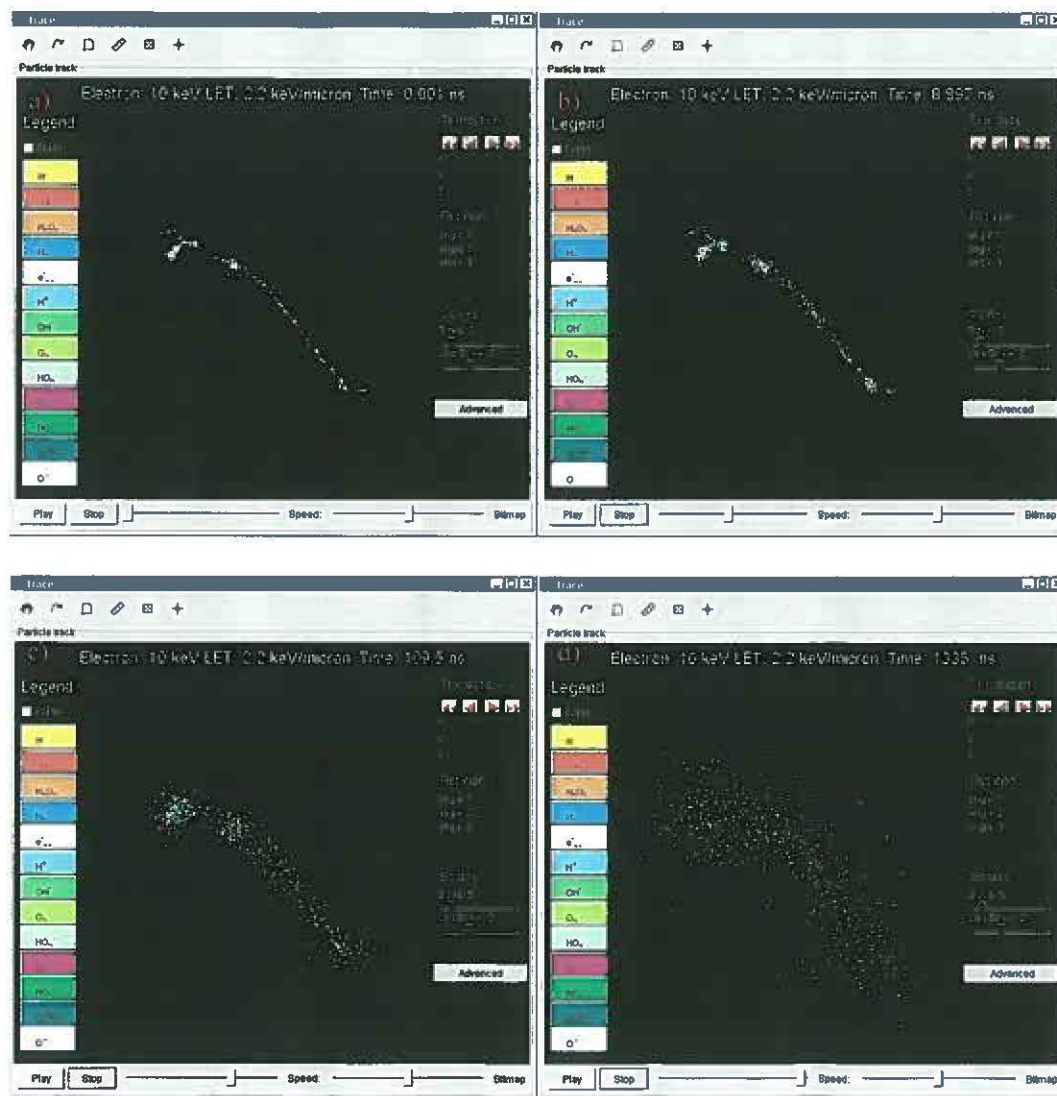


Figure 18: Trajectoire d'un électron de 10 keV. On remarque la dispersion progressive des grappes et la trajectoire globale brisée, caractéristique d'une telle trajectoire.

a)  $t=10^{-12}$  s, b)  $t=8.897$  ns, c)  $t=109.5$  ns, d)  $t=1.335$   $\mu$ s

Les trajectoires qui sont observées sont bien celles attendues. Dans le cas de l'électron, on retrouve la trajectoire brisée, ce qui est conforme aux attentes. Les protons suivent des trajectoires rectilignes, ce qui est également prévisible. Pour les valeurs faibles de TEL, les dépôts d'énergie se font principalement sous forme de grappes bien séparées les unes des autres aux temps courts. Pour les trajectoires à TEL élevé, on retrouve la structure cylindrique attendue avec un cœur central et une pénombre composée de rayons delta.

En vérifiant en détail l'évolution temporelle de certaines grappes, il a été possible d'observer des réactions chimiques. À l'aide des couleurs, il est facile d'identifier avec certitude les réactifs et les produits. Il est donc possible de vérifier si ces réactions sont effectivement simulées par notre code. Une telle vérification a été effectuée avec succès (voir la figure 4 de l'article publié dans « Radiation Physics and Chemistry »).

#### **IV. Rendements des principales espèces radiolytiques**

Le programme de simulation pas à pas, en plus du calcul des trajectoires des particules, permet de calculer les rendements des différentes espèces en fonction du temps, mais moins rapidement que par la méthode IRT. C'est pour cette raison que le programme IRT est utilisé à l'heure actuelle au laboratoire pour les simulations. Initialement, c'est le programme pas à pas qui a été utilisé pour valider les résultats du code IRT (GOULET et al., 1998). Or, c'est principalement IRT qui a été développé durant les années qui ont suivi, et le code de simulation pas à pas n'a pas été retouché. Le programme IRT réussit à reproduire les données expérimentales (rendements) dans des conditions très variées avec une précision remarquable, et c'est à ce code qu'on se réfère maintenant. Dans le présent projet de recherche, les constantes de vitesse des réactions chimiques utilisées par le programme IRT ont été incluses dans le code pas à pas afin de le mettre à jour.

Afin de valider les résultats obtenus par le code pas à pas, les valeurs de rendements obtenues avec le code de simulation pas à pas ont été comparées (voir figure 19) avec celles obtenues avec la méthode IRT (HERVÉ DU PENHOAT et al., 2000; MEESUNGNOEN et al., 2001 a-c, 2002 a-c, 2003; MUROYA et al., 2002).



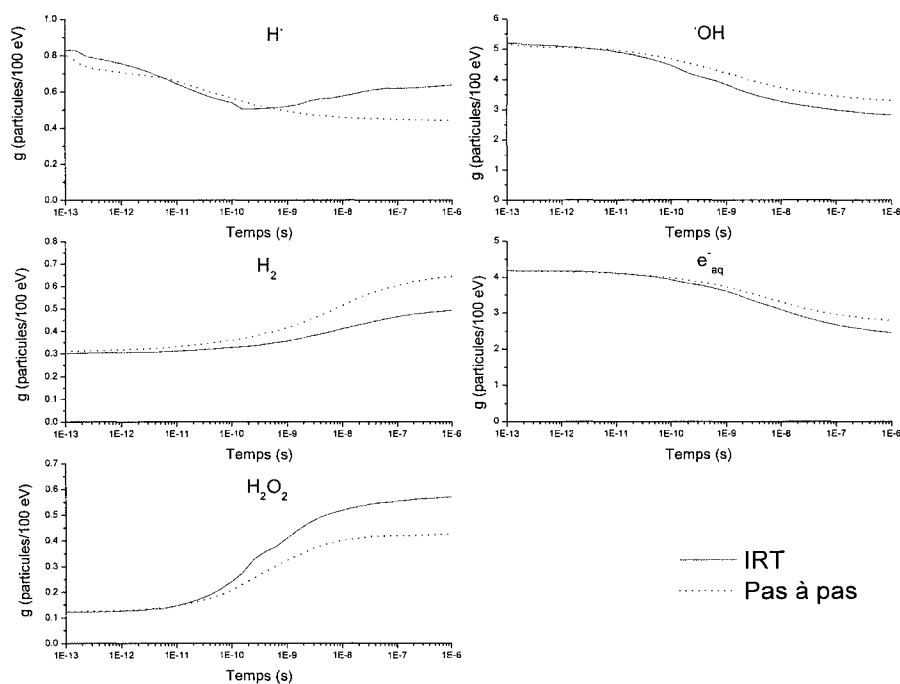


Figure 19: Comparaison des rendements des principales espèces obtenus par les deux méthodes, pas à pas et IRT, pour des protons de 300 MeV dans l'eau liquide à 25 °C et pH 7.0, pour des segments de trajectoires de 50  $\mu\text{m}$  (moyenne effectuée sur 50 simulations).

En comparant les rendements calculés par les deux programmes, on constate que les résultats donnés par le programme de simulation pas à pas, même s'ils ne sont pas parfaitement identiques à ceux donnés par le programme IRT, sont néanmoins très acceptables. Par ailleurs, dans le cadre du présent travail, une étude des rendements en fonction du nombre de simulations a été effectuée. Cette étude de convergence a permis de montrer que les valeurs des rendements des diverses espèces se stabilisent lorsque 25 simulations (ou plus) de traces de protons de 300 MeV sont effectuées.

## **Conclusion et perspectives**

### **I. Un nouvel outil pour la simulation de la radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses**

Il existe plusieurs équipes de recherche qui travaillent à l'obtention d'une meilleure compréhension des phénomènes qui surviennent lors de l'irradiation de l'eau et des solutions aqueuses. Certaines de ces équipes ont développé des programmes capables de simuler cette radiolyse et représenter les trajectoires des particules à un instant donné. Cependant, les longs temps de calcul impliqués ont jusqu'ici fait en sorte qu'il était difficile de générer des trajectoires de particules et surtout de suivre leur évolution temporelle. Or, le développement phénoménal de la puissance des ordinateurs et les améliorations effectuées lors de ce travail font en sorte qu'il est maintenant possible de réaliser ce genre de simulation dans un temps raisonnable.

À notre connaissance, il n'existe aucun logiciel permettant à la fois la simulation complète, la visualisation et l'animation des trajectoires de radiations ionisantes dans l'eau en fonction du temps. Grâce à l'interface développée, il est désormais possible de représenter des phénomènes locaux, dans l'espace et dans le temps, durant l'étape de chimie hétérogène.

La relative simplicité du logiciel fait en sorte qu'il pourrait être utilisé comme aide pédagogique. Il pourrait, par ailleurs, être utilisé comme un outil précieux dans le cadre d'autres projets de recherche où l'on aurait, par exemple, à simuler et à visualiser l'action de rayonnements ionisants dans des solutions aqueuses contenant des structures

biomoléculaires d'une certaine complexité telles que l'ADN, ou encore des compartiments cellulaires entiers, préalablement modélisés.

## **II. Améliorations au plan informatique**

### **A) Un code de simulation écrit dans un langage orienté objet**

Ici, on peut se rappeler que le code de simulation de la radiolyse de l'eau a été écrit en Fortran, qui n'est pas un langage orienté objet. Cela est peut-être regrettable, car la modélisation de particules interagissant entre elles pourrait très bien se prêter à la programmation orientée objet. Cependant, le Fortran demeure le meilleur langage pour effectuer des calculs numériques. Il n'est donc pas certain qu'il y ait un gain réel à reconstruire ce programme dans un autre langage de programmation.

Si un tel travail devait être fait un jour, le langage idéal pour effectuer cette tâche serait fort probablement le C++. En effet, ce langage est pratiquement aussi performant que le Fortran pour effectuer des calculs numériques et certainement plus performant que le Java pour la visualisation des trajectoires en 3-D. De plus, le C++ permet de réaliser des interfaces facilement.

### **B) Base de données**

L'interface que nous avons développée facilite l'entrée de certains paramètres de départ de la simulation, comme l'énergie et le type de particule incidente. Il pourrait également être souhaitable de faciliter l'entrée des autres données du programme, en particulier les

constantes de vitesse des réactions chimiques et les sections efficaces. Dans les circonstances, on pourrait envisager l'utilisation d'une base de données pour mieux gérer les paramètres du programme tout en conservant en Fortran la partie du code qui effectue les calculs. Il y aurait plusieurs avantages à faire cette modification : le code serait plus clair, l'ajout de nouvelles sortes d'espèces et de nouvelles réactions chimiques serait facilité et le code n'aurait pas besoin d'être modifié. Dans ce contexte, le C++ serait également un bon choix pour la gestion des bases de données.

### **C) Animation 3-D**

La partie animation de l'interface a tendance à ralentir lorsque le nombre de particules à représenter augmente. Ceci peut être un inconvénient, car l'étude des trajectoires des ions lourds de TEL élevé (où le nombre d'espèces générées peut être considérable) est un sujet de recherche très actif à l'heure actuelle. Bien que la puissance des ordinateurs et des cartes graphiques augmente constamment, il faudrait considérer l'utilisation d'un langage plus performant comme C++ ou OpenGL si ce projet devait prendre de l'ampleur.

## **III. Perspectives au plan scientifique**

L'interface et le programme pas à pas qui ont été développés à l'occasion de ce projet pourraient être utiles dans le cadre de certains travaux touchant la radiolyse de l'eau ainsi que dans des domaines connexes. Dans cette section, quelques exemples d'études qui pourraient être effectuées sont présentés.

### **A) Simulation des étapes physique et physico-chimique**

Il serait particulièrement intéressant de visualiser les phénomènes qui se produisent durant l'étape physico-chimique. Au cours de cette période de temps relativement brève ( $\sim 10^{-15}$ - $10^{-12}$  s), les électrons secondaires éjectés effectuent de multiples interactions et peuvent parcourir de grandes distances avant leur thermalisation et leur solvation (MEESUNGNOEN et al., 2002b). Cette possibilité pour l'électron de parcourir une grande distance joue peut-être un rôle important au niveau biologique, en particulier au niveau de l'interaction de l'électron avec l'ADN (BASS et SANCHE, 2004).

### **B) Étude d'autres paramètres**

La radiolyse de l'eau est influencée par beaucoup de facteurs, dont la plupart sont déjà inclus dans les programmes. Par exemple, on peut penser au TEL, au pH, à la présence de certains solutés, à la température, etc. Parmi ces possibilités, l'irradiation d'une solution aqueuse serait très intéressante à visualiser avec le programme pas à pas. Le problème, dans cette situation, est la présence de nombreuses molécules supplémentaires, ce qui pourrait augmenter le temps de calcul de façon importante. À titre d'exemple, une concentration de 1 M d'une molécule quelconque en solution, dans le seul volume occupé par la trajectoire des espèces générées lors de la radiolyse de l'eau par un proton, correspond à des millions de particules supplémentaires.

### **C) Simulation de la radiolyse de structures moléculaires complexes**

Ce logiciel ouvre la voie vers la simulation de l'irradiation de systèmes aqueux beaucoup plus complexes. Par exemple, on pourrait penser étudier l'action indirecte des espèces produites par la radiolyse de l'eau sur l'ADN ou d'autres macromolécules biologiques. Pour ce faire, il faudrait connaître les coordonnées et la configuration tridimensionnelle de ces macromolécules. Ensuite, il faudrait inclure des réactions chimiques entre les espèces produites lors de la radiolyse de l'eau et les macromolécules. Enfin, divers éléments de dynamique moléculaire devraient être inclus.

Un tel projet représenterait alors une première étape vers l'étude de l'irradiation de structures plus complexes comme la cellule. On pourrait également envisager d'étudier un sujet important en radiobiologie, l'effet bystander (LITTLE, 2000; MOTHERSILL et SEYMOUR, 2001). Mais il y aurait sûrement beaucoup d'étapes à franchir.

## Annexe I : Rapports de branchement

**Tableau 1.** Rapports de branchement de la décomposition des molécules d'eau directement excitées électroniquement.

$\text{H}_2\text{O}^* (\tilde{A}^1B_1)$	→	Déexcitation non dissociative	45%	→	$\text{H}_2\text{O}$
	→	Déexcitation dissociative	55%	→	$\text{H}^* + \cdot\text{OH}$
$\text{H}_2\text{O}^* (\tilde{B}^1A_1)$	→	Auto-ionisation	50%	→	$\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{e}^-$
	→	Déexcitation non dissociative	22.5%	→	$\text{H}_2\text{O}$
	→	Déexcitation dissociative	27.5%	$\left\{ \begin{array}{ll} \text{H}^* + \cdot\text{OH} & 79\% \\ 2\text{H}^* + \text{O}(^3\text{P}) & 8\% \\ \text{H}_2 + \text{O}(^1\text{D}) & 13\% \end{array} \right.$	

**Tableau 2.** Rapports de branchement de la décomposition des molécules d'eau lorsque l'excitation vibrationnelle résulte d'une recombinaison de l'électron avec son cation parent.

$\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{e}^-$	→	$\text{H}_2\text{O}^*_{\text{vib}}$			
$\text{H}_2\text{O}^*_{\text{vib}}$	→	Déexcitation non dissociative	45%	→	$\text{H}_2\text{O}$
	→	Déexcitation dissociative	55%	$\left\{ \begin{array}{ll} \text{H}^* + \cdot\text{OH} & 79\% \\ 2\text{H}^* + \text{O}(^3\text{P}) & 8\% \\ \text{H}_2 + \text{O}(^1\text{D}) & 13\% \end{array} \right.$	

## Annexe II : Données utilisées pour la simulation de l'étape de chimie hétérogène

Espèce	Coefficient de diffusion ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	R (nm)
$\text{H}^\cdot$	7.0	0.19
$\cdot\text{OH}$	2.2	0.22
$\text{H}_2\text{O}_2$	2.3	0.21
$\text{H}_2$	4.8	0.14
$\text{e}^-_{\text{aq}}$	4.9	0.50
$\text{H}^+$	9.46	0.25
$\text{OH}^-$	5.3	0.33
$\text{O}_2$	2.4	0.17
$\text{O}_2^-$	1.75	0.22
$\text{HO}_2^\cdot$	2.3	0.21
$\text{HO}_2^-$	1.4	0.25
$\text{O}(\text{}^3\text{P})$	2.0	0.20
$\text{O}^-$	2.0	0.25
$\text{O}_3^-$	2.0	0.20
$\text{O}_3$	2.0	0.20

Tableau 3: Coefficients de diffusion et rayons des espèces dans l'eau à 25 °C



	k (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	R (nm)	Réaction	k (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	R(nm)
H <sup>+</sup> +H <sup>-</sup> →H <sub>2</sub>	5.03 x 10 <sup>9</sup>	0.38	e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> +O <sub>2</sub> →O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.74 x 10 <sup>10</sup>	0.67
H <sup>+</sup> +OH <sup>-</sup> →H <sub>2</sub> O	1.55 x 10 <sup>10</sup>	0.41	e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> +HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> →HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.29 x 10 <sup>10</sup>	0.71
H <sup>+</sup> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> →H <sub>2</sub> O+OH <sup>-</sup>	3.50 x 10 <sup>7</sup>	0.40	e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> +O <sub>2</sub> <sup>-</sup> →H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +2OH <sup>-</sup>	1.29 x 10 <sup>10</sup>	0.72
H <sup>+</sup> +e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> →H <sub>2</sub> +OH <sup>-</sup>	2.50 x 10 <sup>10</sup>	1.11	e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> +HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> →O <sup>-</sup> +OH <sup>-</sup>	3.51 x 10 <sup>9</sup>	0.75
H <sup>+</sup> +OH <sup>-</sup> →H <sub>2</sub> O+e <sup>-</sup> <sub>aq</sub>	2.51 x 10 <sup>7</sup>	0.52	e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> +O <sup>-</sup> →2OH <sup>-</sup>	2.31 x 10 <sup>10</sup>	0.75
H <sup>+</sup> +O <sub>2</sub> →HO <sub>2</sub> <sup>·</sup>	2.10 x 10 <sup>10</sup>	0.36	e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> +H <sub>2</sub> O→H <sup>·</sup> +OH <sup>-</sup>	1.58 x 10 <sup>1</sup>	0.65
H <sup>+</sup> +HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> →H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.00 x 10 <sup>10</sup>	0.40	H <sup>+</sup> +OH <sup>-</sup> →H <sub>2</sub> O	1.125 x 10 <sup>11</sup>	0.58
H <sup>+</sup> +O <sub>2</sub> <sup>-</sup> →HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.00 x 10 <sup>10</sup>	0.41	H <sup>+</sup> +O <sub>2</sub> <sup>-</sup> →HO <sub>2</sub> <sup>·</sup>	4.78 x 10 <sup>10</sup>	0.47
H <sup>+</sup> +O( <sup>3</sup> P)→OH <sup>-</sup>	2.02 x 10 <sup>10</sup>	0.29	H <sup>+</sup> +HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> →H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5.00 x 10 <sup>10</sup>	0.50
H <sup>+</sup> +O <sup>-</sup> →OH <sup>-</sup>	2.00 x 10 <sup>10</sup>	0.29	H <sup>+</sup> +O <sup>-</sup> →OH <sup>-</sup>	4.78 x 10 <sup>10</sup>	0.50
H <sup>·</sup> →H <sup>+</sup> +e <sup>-</sup> <sub>aq</sub>	5.94 x 10 <sup>0</sup> *	-	H <sup>+</sup> +O <sub>3</sub> <sup>-</sup> →OH+O <sub>2</sub>	9.00 x 10 <sup>10</sup>	0.61
·OH+OH <sup>-</sup> →H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5.50 x 10 <sup>9</sup>	0.44	OH <sup>-</sup> +HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> →O <sub>2</sub> <sup>-</sup> +H <sub>2</sub> O	6.23 x 10 <sup>9</sup>	0.54
·OH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> →HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> +H <sub>2</sub> O	2.88 x 10 <sup>7</sup>	0.43	OH <sup>-</sup> +O( <sup>3</sup> P)→HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4.20 x 10 <sup>8</sup>	0.53
·OH+H <sub>2</sub> →H <sup>·</sup> +H <sub>2</sub> O	3.28 x 10 <sup>7</sup>	0.36	O <sub>2</sub> +O( <sup>3</sup> P)→O <sub>3</sub>	4.00 x 10 <sup>9</sup>	0.37
·OH+e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> →OH <sup>-</sup>	2.95 x 10 <sup>10</sup>	0.72	O <sub>2</sub> +O <sup>-</sup> →O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.70 x 10 <sup>9</sup>	0.42
·OH+OH <sup>-</sup> →O <sup>-</sup> +H <sub>2</sub> O	6.30 x 10 <sup>9</sup>	0.55	HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> +HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> →H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	9.80 x 10 <sup>5</sup>	0.42
·OH+HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> →O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	7.90 x 10 <sup>9</sup>	0.43	HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> +O <sub>2</sub> <sup>-</sup> →HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> +O <sub>2</sub>	9.70 x 10 <sup>7</sup>	0.43
·OH+O <sub>2</sub> <sup>-</sup> →O <sub>2</sub> +OH <sup>-</sup>	1.07 x 10 <sup>10</sup>	0.44	HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> +O( <sup>3</sup> P)→O <sub>2</sub> +OH <sup>-</sup>	2.02 x 10 <sup>10</sup>	0.62
·OH+HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> →HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> +OH <sup>-</sup>	8.32 x 10 <sup>9</sup>	0.47	HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> →H <sup>+</sup> +O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	7.15 x 10 <sup>5</sup> *	-
·OH+O( <sup>3</sup> P)→HO <sub>2</sub> <sup>·</sup>	2.02 x 10 <sup>10</sup>	0.63	O <sub>2</sub> <sup>-</sup> +O <sup>-</sup> →O <sub>2</sub> +2OH <sup>-</sup>	6.00 x 10 <sup>8</sup>	0.47
·OH+O <sup>-</sup> →HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.00 x 10 <sup>9</sup>	0.47	O <sub>2</sub> <sup>-</sup> +H <sub>2</sub> O→HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> +OH <sup>-</sup>	7.47 x 10 <sup>-2</sup>	0.37
·OH+O <sub>3</sub> <sup>-</sup> →O <sub>2</sub> <sup>-</sup> +HO <sub>2</sub> <sup>·</sup>	8.50 x 10 <sup>9</sup>	0.42	HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> +O( <sup>3</sup> P)→O <sub>2</sub> <sup>-</sup> +OH <sup>-</sup>	5.30 x 10 <sup>9</sup>	0.45
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> →OH <sup>-</sup> +OH <sup>-</sup>	1.10 x 10 <sup>10</sup>	0.71	HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> +O <sup>-</sup> →O <sub>2</sub> <sup>-</sup> +OH <sup>-</sup>	3.50 x 10 <sup>8</sup>	0.50
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +OH <sup>-</sup> →HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> +H <sub>2</sub> O	4.75 x 10 <sup>8</sup>	0.54	HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> +H <sub>2</sub> O→H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +OH <sup>-</sup>	3.83x 10 <sup>4</sup>	0.40
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O( <sup>3</sup> P)→HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> +OH <sup>-</sup>	1.60 x 10 <sup>9</sup>	0.41	O( <sup>3</sup> P)+O( <sup>3</sup> P)→O <sub>2</sub>	2.20 x 10 <sup>10</sup>	1.45
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O <sup>-</sup> →HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> +OH <sup>-</sup>	5.55 x 10 <sup>8</sup>	0.46	O( <sup>3</sup> P)+H <sub>2</sub> O→2OH <sup>-</sup>	1.90 x 10 <sup>3</sup>	0.35
H <sub>2</sub> +O( <sup>3</sup> P)→H <sup>·</sup> +OH <sup>-</sup>	4.77 x 10 <sup>3</sup>	0.34	O <sup>-</sup> +O <sup>-</sup> →H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +2OH <sup>-</sup>	1.00 x 10 <sup>8</sup>	0.5
H <sub>2</sub> +O <sup>-</sup> →H <sup>·</sup> +OH <sup>-</sup>	1.21 x 10 <sup>8</sup>	0.39	O <sup>-</sup> +O <sub>3</sub> <sup>-</sup> →2O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	7.00 x 10 <sup>8</sup>	0.45
e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> +e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> →H <sub>2</sub> +2OH <sup>-</sup>	5.00 x 10 <sup>9</sup>	0.85	O <sup>-</sup> +H <sub>2</sub> O→OH+OH <sup>-</sup>	1.02 x 10 <sup>6</sup>	0.40
e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> +H <sup>+</sup> →H <sup>·</sup>	2.11 x 10 <sup>10</sup>	0.75	O <sub>3</sub> <sup>-</sup> →O <sub>2</sub> +O <sup>-</sup>	2.66 x 10 <sup>3</sup> *	-

Tableau 4: Constantes de vitesse (k) des réactions des diverses espèces chimiques intervenant lors de la radiolyse de l'eau pure à 25 °C, ainsi que leurs rayons de réaction.

(\*) Réactions chimiques de premier ordre (ATKINS, 1998). Les unités de k, pour ces réactions, sont des s<sup>-1</sup>.

## Annexe III : Simulation des réactions chimiques

Cette section présente les différents types de réaction avec leur traitement par le programme. Les probabilités de réaction présentées dans cette section sont tirées de l'article de GREEN et al. (1990). Tous ces calculs sont inclus dans le programme IRT et ont été ajoutés dans le programme pas à pas afin de l'améliorer.

### Type I : Particules neutres, réactions contrôlées par la diffusion

Dans ce cas, chaque collision entre deux réactants donne lieu à une réaction chimique. C'est la situation la plus simple. Remarquons d'abord que la probabilité que deux espèces A et B, de constantes de diffusion  $D_A$  et  $D_B$ , se trouvant séparées par une distance  $r$  initialement, réagissent au cours de l'intervalle  $\delta t$  est de la forme :

$$P_{\text{réac}}(r, \delta t) = W_{\infty} W^*$$

Dans le cas des réactions entre particules neutres, on a :

$$W_{\infty} = \frac{R}{r} \text{ et } W^* = \text{erfc} \left[ \frac{r - R}{\sqrt{4D'\delta t}} \right]$$

où  $D' = D_A + D_B$ ,

$R$  est le rayon de réaction entre les deux espèces considérées

$\text{erfc}(x)$  est la fonction d'erreur complémentaire de  $x$

Dans cette situation, on peut obtenir le  $R$  à partir de la constante de vitesse  $k_{\text{obs}}$  :

$$R = \frac{k_{\text{obs}}}{4\pi D'}$$

## Type II : Particules neutres, réactions non complètement contrôlées par la diffusion

Dans ce cas, ce ne sont pas toutes les collisions qui donnent lieu à une réaction chimique. Le problème devient un peu plus complexe. La probabilité que deux espèces A et B, de constantes de diffusion  $D_A$  et  $D_B$  et de rayon de réaction  $R$ , se trouvant séparées par une distance  $r$  initialement, réagissent au cours de l'intervalle  $\delta t$  demeure de la forme :

$$P_{\text{réac}}(r, \delta t) = W_{\infty} W^*$$

Les quantités  $W_{\infty}$  et  $W^*$ , par contre, prennent une forme différente de celles obtenues précédemment :

$$W_{\infty} = \frac{R'_{\text{eff}}}{r} \quad \text{et} \quad W^* = \text{erfc}(b) - e^{a^2+2ab} \text{erfc}(a+b)$$

Pour obtenir les coefficients  $R'_{\text{eff}}$ ,  $a$  et  $b$ , il faut d'abord séparer la constante  $k_{\text{obs}}$  en deux parties  $k_{\text{act}}$  et  $k_{\text{dif}}$  (FRONGILLO et al., 1998) :

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{k_{\text{dif}}} + \frac{1}{k_{\text{act}}}$$

$k_{\text{obs}}$  est connue, et  $k_{\text{dif}}$  est définie par

$$k_{\text{dif}} = 4\pi D' R$$

Il est alors possible d'obtenir  $k_{\text{act}}$ . À partir de  $k_{\text{act}}$ , on définit une vitesse de réaction  $v$  :

$$v = \frac{k_{\text{act}}}{4\pi R^2}$$

Grâce à cette vitesse de réaction, on peut finalement obtenir  $R'_{\text{eff}}$ ,  $a$  et  $b$  :

$$R'_{\text{eff}} = \frac{vR^2}{Rv + D'}$$

$$a = \frac{Rv + D'}{R} \sqrt{\frac{\delta t}{D'}} \quad b = \frac{r - R}{2\sqrt{D'\delta t}}$$

### Type III : Particules chargées, réactions contrôlées par la diffusion

Quand les particules sont chargées, le mouvement des particules est biaisé par la force coulombienne. On définit d'abord le rayon d'Onsager ( $r_c$ ), qui est la distance à laquelle le potentiel de Coulomb entre deux charges est égal à l'énergie thermique ( $k_B T$ ) :

$$r_c = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r k_B T}$$

où  $z_1 e$  et  $z_2 e$  sont les charges des réactants,  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide,  $\epsilon_r$  est la permittivité relative du milieu,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température en degré K. Dans ce cas, la probabilité de réaction est donnée approximativement par les équations suivantes :

$$P_{\text{réac}}(r, \delta t) = W_\infty W^*$$

$$W_\infty = \frac{R_{\text{eff}}}{r_{\text{eff}}} \text{ et } W^* = \text{erfc} \left[ \frac{r_{\text{eff}} - R_{\text{eff}}}{\sqrt{4D' \delta t}} \right]$$

Les quantités  $R_{\text{eff}}$  et  $r_{\text{eff}}$  sont définies à l'aide des équations suivantes :

$$R_{\text{eff}} = \frac{r_c}{e^{r_c/R} - 1} \text{ et } r_{\text{eff}} = \frac{r_c}{e^{r_c/r} - 1}$$

### Type IV : Particules chargées, réactions partiellement contrôlées par la diffusion

Dans ce cas, la probabilité de réaction est toujours  $P_{\text{réac}}(r, \delta t) = W_{\infty} W^*$  avec

$$W_{\infty} = \frac{R''_{\text{eff}}}{r_{\text{eff}}} \text{ et } W^* = \text{erfc}(b) - e^{a^2+2ab} \text{erfc}(a+b)$$

Par contre, les quantités  $a$  et  $b$  sont définies différemment :

$$a = \frac{4R^2\alpha}{r_c^2} \sqrt{\frac{\delta t}{D'}} \sinh^2\left(\frac{r_c}{2R}\right)$$

$$b = \frac{r_c}{4\sqrt{D'\delta t}} \left[ \coth\left(\frac{r_c}{2r}\right) - \coth\left(\frac{r_c}{2R}\right) \right]$$

où

$$\alpha = v + \frac{r_c D'}{R^2(1 - e^{-r_c/R})}, \quad v = \frac{k_{\text{act}}}{4\pi R^2}$$

De plus,  $R''_{\text{eff}}$  est défini par :

$$R''_{\text{eff}} = \frac{r_c}{e^{r_c/R} \left( 1 + \frac{D' r_c}{v R^2} \right) - 1}$$

### Type V : Réaction avec spin

Le traitement est le même que pour les réactions de type I ou de type III, mais les spins des deux espèces en cause doivent être différents pour que la réaction ait lieu.

## Remerciements

Je tiens à remercier plusieurs personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de cette maîtrise.

Tout d'abord, merci à Ali Filali-Mouhim, qui a été l'instigateur du projet.

Merci à toute ma famille, Ludovic, Michelle, Martin et Nicolas de m'avoir soutenu durant cette maîtrise. Un gros merci également à ma conjointe Julie d'avoir été à mes côtés pendant ces années.

Merci à Daniel Robillard, pour son aide précieuse au niveau informatique. Merci à Jintana Meesungnoen, à Narongchai Autsavapromporn, à Yusa Muroya et à Jean-Paul de m'avoir permis de vivre l'expérience inoubliable de la Thaïlande et du Japon.

Merci à Jean-Paul, Ali, Michel Barrette et Nelly Khouzam d'avoir pris la peine de lire ce travail et de m'avoir fait part de leurs commentaires constructifs.

Finalement, un gros merci à Jean-Paul, mon directeur de thèse, de m'avoir fait confiance pour mener à bien ce projet. Je dois également le remercier d'avoir cru en mon potentiel afin de réaliser ce travail informatique malgré le peu de connaissances que j'avais initialement dans le domaine de la radiolyse de l'eau.

## Bibliographie

### Livres et articles:

- Alpen, E.L. (1998), "Radiation Biophysics", 2<sup>ème</sup> éd., Academic Press, San Diego, CA.
- Anderson, D.W. (1984), "Absorption of Ionizing Radiation", University Park Press, Baltimore, MD.
- Atkins, P. (1998), "Physical Chemistry", 6<sup>ème</sup> éd., W.H. Freeman, New York.
- Ballarini, F., Biaggi, M., Merzagora, M., Ottolenghi, A., Dingfelder, M., Friedland, W., Jacob, P. et Paretzke, H.G. (2000), "Stochastic aspects and uncertainties in the prechemical and chemical stages of electron tracks in liquid water: A quantitative analysis based on Monte Carlo simulations", *Radiat. Environ. Biophys.*, **39**: 179-188.
- Bartels, D.M., Cook, A.R., Mudaliar, M. et Jonah, C.D. (2000), "Spur decay of the solvated electron in picosecond radiolysis measured with time-correlated absorption spectroscopy", *J. Phys. Chem. A*, **104**: 1686-1691.
- Bass, A.D. et Sanche, L. (2004), "Interactions of low-energy electrons with atomic and molecular solids", dans Mozumder A. et Hatano, Y. (Éds.), "Charged Particle and Photon Interactions with Matter. Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications.", Marcel Dekker, New York, 207-257.
- Boag, J.W. et Hart, E.J. (1963), "Absorption spectra of 'hydrated' electron", *Nature*, **197**: 45-47.
- Bratley, P., Fox B.L., Schrage, L.E. (1983), "A Guide to Simulation", Springer-Verlag, New York.
- Breen, A.P. et Murphy, J.A. (1995), "Reactions of oxyl radicals with DNA", *Free Radic. Biol. Med.* **18**: 1033-1077.
- Brenner, D.J. et Zaider M. (1983), "A computationally convenient parameterisation of experimental angular distributions of low energy electrons elastically scattered off water vapour", *Phys. Med. Biol.*, **29**: 443-447.
- Burton, M. (1969), "Dr. Milton Burton looks at a half-century of radiation chemistry", *Chem. Eng. News*, **47**: 86-96.
- Cadet, J., Delatour, T., Douki, T., Gasparutto, D., Pouget, J.-P., Ravanat, J.-L. et Sauvaigo, S. (1999), "Hydroxyl radicals and DNA base damage", *Mutat. Res.*, **424**: 9-21.

Clifford, P., Green, N.J.B, Oldfield, M., Pilling, M.J. et Pimblott, S.M. (1986), "Stochastic models of multi-species kinetics in radiation-induced spurs", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**: 2673-2689.

Cobut, V. (1993), "Simulation Monte-Carlo du transport d'électrons non relativistes dans l'eau liquide pure et de l'évolution du milieu irradié: rendements des espèces créées de  $10^{-15}$  à  $10^{-7}$  s", Thèse de doctorat (Université de Sherbrooke).

Cobut, V., Frongillo, Y., Patau, J.P., Goulet, T., Fraser, M.-J. et Jay-Gerin, J.-P. (1998), "Monte-Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water - I. Physical and physicochemical aspects", *Radiat. Phys. Chem.*, **51**: 229-243.

Cobut, V., Jay-Gerin, J.-P., Frongillo, Y. et Patau, J.P. (1996), "On the dissociative electron attachment as a potential source of molecular hydrogen in irradiated liquid water", *Radiat. Phys. Chem.*, **47**: 247-250.

Danjo, A. et Nishimura H. (1985), "Elastic scattering of electrons from H<sub>2</sub>O molecule", *J. Phys. Soc. Japan*, **54**: 1224-1227.

Eckel, B. (2000), "Thinking in Java", 2<sup>ème</sup> éd., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.

Ferradini, C. (1979), "Actions chimiques des radiations ionisantes", *J. Chim. Phys.*, **76**: 636-644.

Frongillo, Y., Fraser, M.-J., Cobut, V., Goulet, T., Jay-Gerin, J.-P. et Patau, J.P. (1996), "Évolution des espèces produites par le ralentissement de protons rapides dans l'eau liquide: simulation fondée sur l'approximation des temps de réaction indépendants", *J. Chim. Phys.*, **93**: 93-102.

Frongillo, Y., Goulet, T., Fraser, M.-J., Cobut, V., Patau, J.P. et Jay-Gerin, J.-P. (1998), "Monte Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water - II. Nonhomogeneous chemistry", *Radiat. Phys. Chem.*, **51**: 245-254.

Geary, D.M. (1999), "Graphic Java 2", Volume II: Swing, 3<sup>ème</sup> éd., Sun Microsystems Press, Palo Alto, CA.

Goulet, T., Fraser, M.-J., Frongillo, Y. et Jay-Gerin, J.-P. (1998), "On the validity of the independent reaction times approximation for the description of the nonhomogeneous kinetics of liquid water radiolysis", *Radiat. Phys. Chem.*, **51**: 85-91.

Goulet, T. et Jay-Gerin, J.-P. (1989), "Thermalization of subexcitation electrons in solid water", *Radiat. Res.*, **118**: 46-62.

Goulet, T., Patau, J.P. et Jay-Gerin, J.-P. (1990), "Influence of the parent cation on the thermalization of subexcitation electrons in solid water", *J. Phys. Chem.*, **94**: 7312-7316.



- Green, N.J.B., Pilling, M.J., Pimblott, S.M., et Clifford, P. (1990), "Stochastic modeling of fast kinetics in a radiation track", *J. Phys. Chem.*, **94**: 251-258.
- Hall, E.J. (2000), "Radiobiology for the Radiologist", Lippincott, Williams & Wilkins, Philadelphia, PA.
- Harris, R.E. et Pimblott, S.M. (2002), "On  $^3\text{H}$   $\beta$ -particle and  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  irradiation of aqueous systems", *Radiat. Res.*, **158**: 493-504.
- Hart, E.J. et Boag, J.W. (1962), "Absorption spectrum of the hydrated electron in water and in aqueous solutions", *J. Am. Chem. Soc.*, **84**: 4090-4095.
- Hervé du Penhoat, M.-A., Goulet, T., Frongillo, Y., Fraser, M.-J., Bernat, P. et Jay-Gerin, J.-P. (2000), "Radiolysis of liquid water at temperatures up to 300 °C: A Monte Carlo simulation study", *J. Phys. Chem. A*, **104**: 11757-11770.
- Hervé du Penhoat, M.-A., Meesungnoen, J., Goulet, T., Filali-Mouhim, A., Mankhetkorn, S. et Jay-Gerin, J.-P. (2001), "Linear-energy-transfer effects on the radiolysis of liquid water at temperatures up to 300°C – A Monte-Carlo study", *Chem. Phys. Lett.*, **341**: 135-143.
- Jain, S. (1992), "Monte Carlo Simulations of Disordered Systems", World Scientific, Singapore.
- Jakob, B., Scholz, M. et Taucher-Scholz, G. (2003), "Biological imaging of heavy charged-particle tracks", *Radiat. Res.*, **159**: 676-684.
- Katase, A. Ishibashi, K., Matsumoto, Y., Sakae, T., Maezono, S., Murakami, E., Watanabe, K. et Maki, H. (1986), "Elastic scattering of electrons by water molecules over the range 100-1000 eV", *J. Phys. B*, **19**: 2715-2734.
- Keene, J.P. (1963), "Optical absorptions in irradiated water", *Nature*, **197**: 47-48.
- Kutcher, G.J. et Green, A.E.S. (1976), "A model for energy deposition in liquid water", *Radiat. Res.*, **67**: 408-425.
- LaVerne, J.A. et Pimblott, S.M. (2000), "New mechanism for  $\text{H}_2$  formation in water", *J. Phys. Chim. A*, **104**: 9820-9822.
- Little, J.B. (2000), "Radiation carcinogenesis", *Carcinogenesis* **21**: 397-404.
- Meesungnoen, J., Benrahmoune, M., Filali-Mouhim, A., Mankhetkorn, S. et Jay-Gerin, J.-P. (2001a), "Monte-Carlo calculation of the primary radical and molecular yields of liquid water radiolysis in the linear energy transfer range 0.3-6.5 keV/ $\mu\text{m}$ : Application to  $^{137}\text{Cs}$  gamma rays", *Radiat. Res.*, **155**: 269-278.

Meesungnoen, J., Filali-Mouhim, A., Mankhetkorn, S. et Jay-Gerin, J.-P. (2001b), "Comment on 'Experimental determination of the dependence of OH radical yield on photon energy: A comparison with theoretical simulations' by Fulford et al. (*J. Phys. Chem. A*, **103**: 11345-11349)", *J. Phys. Chem. A*, **105**: 2125-2126.

Meesungnoen, J., Filali-Mouhim, A., Snitwongse Na Ayudhya, N., Mankhetkorn, S. et Jay-Gerin, J.-P. (2003), "Multiple ionization effects on the yields of HO<sub>2</sub>·/O<sub>2</sub>· and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produced in the radiolysis of liquid water with high-LET <sup>12</sup>C<sup>6+</sup> ions: A Monte-Carlo simulation study", *Chem. Phys. Lett.*, **377**: 419-425.

Meesungnoen, J., Jay-Gerin, J.-P., Filali-Mouhim, A. et Mankhetkorn, S. (2001c), "Monte-Carlo calculation of the primary H· atom yield in liquid water radiolysis: Effects of radiation type and temperature", *Chem. Phys. Lett.*, **335**: 458-464.

Meesungnoen, J., Jay-Gerin, J.-P., Filali-Mouhim, A. et Mankhetkorn, S. (2002a), "Monte-Carlo calculation of the primary yields of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the <sup>1</sup>H<sup>+</sup>, <sup>2</sup>H<sup>+</sup>, <sup>4</sup>He<sup>2+</sup>, <sup>7</sup>Li<sup>3+</sup>, and <sup>12</sup>C<sup>6+</sup> radiolysis of liquid water at 25 and 300°C", *Can. J. Chem.*, **80**: 68-75.

Meesungnoen, J., Jay-Gerin, J.-P., Filali-Mouhim, A. et Mankhetkorn, S. (2002b), "Low-energy electron penetration range in liquid water", *Radiat. Res.*, **158**: 657-660.

Meesungnoen, J., Jay-Gerin, J.-P., Filali-Mouhim, A. et Mankhetkorn, S. (2002c), "On the temperature dependence of the primary yield and the product G<sub>ε<sub>max</sub></sub> of hydrated electrons in the low-LET radiolysis of liquid water", *Can. J. Chem.*, **80**: 767-773.

Michaud, M. et L. Sanche (1987), "Absolute vibrational excitation cross sections for slow-electron (1-18 eV) scattering in solid H<sub>2</sub>O", *Phys. Rev. A*, **36**: 4684-4699.

Michaud, M., Wen, A. et Sanche, L. (2003), "Cross sections for low-energy (1-100 eV) electron elastic and inelastic scattering in amorphous ice", *Radiat. Res.*, **159**: 3-22.

Mothersill, C. et Seymour, C. (2001), "Radiation-induced bystander effects: Past history and future directions", *Radiat. Res.*, **155**: 759-767.

Mozumder, A. (1999), "Fundamentals of Radiation Chemistry", Academic Press, San Diego, CA.

Mozumder, A. et Magee J.L. (1966), "Model of tracks of ionizing radiations for radical reaction mechanisms", *Radiat. Res.*, **28**: 203-214.

Muroya, Y., Lin, M., Wu, G., Iijima, H., Yoshii, K., Ueda, T., Kudo, H. et Katsumura, Y. (2005), "A re-evaluation of the initial yield of the hydrated electron in the picosecond time range", *Radiat. Phys. Chem.*, **72**: 169-172.

Muroya, Y., Meesungnoen, J., Jay-Gerin, J.-P., Filali-Mouhim, A., Goulet, T., Katsumura, Y. et Mankhetkorn, S. (2002), "Radiolysis of liquid water: An attempt to reconcile Monte-Carlo calculations with new experimental hydrated electron yield data at early times", *Can. J. Chem.*, **80**: 1367-1374.

Pastina, B., LaVerne, J.A. et Pimblott, S.M. (1999), "Dependence of molecular hydrogen formation in water on scavengers of the precursor to the hydrated electron", *J. Phys. Chem. A.*, **103**: 5841-5846.

Pimblott, S.M., Pilling, M.J. et Green, N.J.B. (1991), "Stochastic models of spur kinetics in water", *Radiat. Phys. Chem.*, **37**: 377-388.

Platzman, R.L. (1958), "The physical and chemical basis of mechanisms in radiation biology" dans Claus, W.D. (Ed.), "Radiation Biology and Medicine. Selected Reviews in the Life Sciences", Addison-Wesley, Reading, MA, 15-72.

Press, W.H., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T. et Flannery, B.P. (1992), "Numerical Recipes in Fortran: The Art of Scientific Computing", 2<sup>ème</sup> éd., Cambridge University Press, Cambridge.

Press, W.H., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T. et Flannery, B.P. (1996), "Numerical Recipes in Fortran 90: The Art of Parallel Scientific Computing", Vol. 2, Cambridge University Press, Cambridge.

Rowntree, P., Parenteau, L. et Sanche, L. (1991), "Electron stimulated desorption via dissociative attachment in amorphous H<sub>2</sub>O", *J. Chem. Phys.*, **94**: 8570-8576.

Rudd, M.E. (1990), "Cross sections for production of secondary electrons by charged particles", *Radiat. Prot. Dosim.*, **31**: 17-22.

Siegbahn, H., Asplund, L. et Kelfve, P. (1975), "The Auger electron spectrum of water vapour", *Chem. Phys. Lett.*, **35**: 330-335.

Tubiana, M. et Dautray, R. (1996), "La radioactivité et ses applications", 2<sup>ème</sup> éd., Presses Universitaires de France, Paris.

Turner, J.E., Magee, J.L., Wright, H.A., Chatterjee, A., Hamm, R.N. et Ritchie, R.H. (1983), "Physical and chemical development of electron tracks in liquid water", *Radiat. Res.* **96**: 437-449.

Turner, J.E., Hamm, R.N., Wright, H.A., Ritchie, R.H., Magee, J.L., Chatterjee, A. et Bolch, W.E. (1988), "Studies to link the basic radiation physics and chemistry of liquid water", *Radiat. Phys. Chem.*, **32**: 503-510.

**Sites Web:**

[www.zerog.com](http://www.zerog.com)

[www.visualbeans.com](http://www.visualbeans.com)

[www.sun.com](http://www.sun.com)

[www.borland.com](http://www.borland.com)

[www.onjava.com](http://www.onjava.com)

## Plante Ianik

---

**De:** Wojn [wojn@iki.kfki.hu]  
**Envoyé:** Thursday, July 07, 2005 2:47 AM  
**À:** Plante Ianik  
**Objet:** Re:

Dear Ianik L. Plante,

Please include the

**SimulRad: a Java interface for a Monte-Carlo simulation code to visualize in 3D the early stages of water radiolysis**

written by Ianik L. Plante, Abdelali Filali-Mouhim and Jean-Paul Jay-Gerin  
Radiat. Phys.Chem. 72, 173-180 (2005)  
paper in your thesis.

You don't need a special permission for this.

Best wishes to your Ph.D. work.

L. Wojnarovits, editor-in-chief of Rad. Phys. Chem.