

Université de Sherbrooke

**Développement de codes de simulation Monte-Carlo de la radiolyse de
l'eau par des électrons, ions lourds, photons et neutrons. Applications à
divers sujets d'intérêt expérimental**

Par

Ianik Plante

Département de médecine nucléaire et radiobiologie

Thèse présentée à la Faculté de médecine en vue de l'obtention du grade de
philosophiae doctor (Ph.D.)

Mai 2008

Évaluateurs :	Pr. Daniel Houde	Université de Sherbrooke
	Pr. David Sénéchal	Université de Sherbrooke
	Pr. Edouard Azzam	New Jersey Medical School
	Pr. Yosuke Katsumura	University of Tokyo
	Pr. Jean-Paul Jay-Gerin	Université de Sherbrooke



Library and Archives
Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file *Votre référence*
ISBN: 978-0-494-62837-9
Our file *Notre référence*
ISBN: 978-0-494-62837-9

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.

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

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

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


Canada

À ma famille

If the facts don't fit the theory, change the facts

Albert Einstein

Table des matières

Liste des illustrations (figures et tableaux)	i
Liste des symboles	viii
Valeur numérique de constantes physiques	ix
Fonctions mathématiques	ix
Résumé	x
Abstract	xiii
I. Introduction	1
I.1 Importance de la radiolyse de l'eau en radiobiologie	1
I.2 Effets directs et indirects de la radiation	4
I.3 Déposition d'énergie par la radiation ionisante et traces des particules	7
I.3.1 Transfert d'énergie linéaire (TEL)	7
I.3.2 Traces des particules des radiations de faible TEL	8
I.3.3 Traces des particules des radiations de TEL élevé	9
I.4 Mécanismes de la radiolyse de l'eau	11
I.4.1 Étape physique ($t < 10^{-15}$ s)	12
I.4.2 Étape physico-chimique ($\sim 10^{-15}$ à 10^{-12} s)	14
I.4.2.1 Les molécules excitées	14
I.4.2.2 Les électrons	15
I.4.2.3 Les ions positifs	16
I.4.2.4 Les ions négatifs	16
I.4.2.5 Autres éléments	17
I.4.3 Étape de chimie hétérogène ($\sim 10^{-12}$ à 10^{-6} s)	18
I.5 Objectifs du projet	19

II. Simulation Monte-Carlo du transport de particules	21
II.1 Méthodes Monte-Carlo	21
II.1.1 Générateur de nombres aléatoires	21
II.1.2 Échantillonnage dans un tableau	21
II.1.3 Méthode d'inversion	22
II.1.4 Méthode de rejet	24
II.1.5. Méthode de composition	25
II.1.6 Applications	26
II.1.6.1 Distribution isotrope en 2D	26
II.1.6.2 Distribution isotrope en 3D	27
II.1.6.3 Méthode de Box-Muller	27
II.1.6.4 Distribution de Maxwell	28
II.2 Section efficace et libre parcours moyen	29
II.3 Choix de l'interaction	31
II.4 Changements de direction et déplacements	32
III. Simulation Monte-Carlo de la radiolyse de l'eau par des radiations ionisantes	35
III.1 Simulation de la radiolyse de l'eau par des électrons	35
III.1.1 Interaction des électrons avec l'eau	36
III.1.1.1 Ionisation	36
III.1.1.2 Excitation électronique	39
III.1.1.3 Excitation de niveaux de vibration et de rotation	42
III.1.1.4 Attachement dissociatif	43
III.1.1.5 Collisions élastiques	44
III.2 Simulation de la radiolyse de l'eau par des ions lourds	45
III.2.1 Interaction des protons avec l'eau	46
III.2.1.1 Ionisation	47
III.2.1.2 Excitation	49

III.2.2 Interaction des ions lourds avec l'eau	51
III.3 Simulation de la radiolyse de l'eau par des photons	52
III.3.1 Interaction des photons avec l'eau	52
III.3.1.1 Effet Compton	53
III.3.1.2 Diffusion cohérente	60
III.3.1.3 Effet photoélectrique	65
III.3.2 Résultats de simulation	70
III.3.2.1 Nombre d'électrons émis par photon	71
III.3.2.2 Distribution en énergie des électrons émis	72
III.4 Simulation de la radiolyse de l'eau par des neutrons	72
III.4.1 Interactions des neutrons avec la matière	73
III.4.2 Sections efficaces et libre parcours moyen	74
III.4.3 Collisions élastiques	76
III.4.3.1 Cinétique du transfert d'énergie	77
III.4.3.2 Distribution de probabilité de la perte d'énergie	78
III.4.3.3 Logarithme de la décroissance en énergie par collision	78
III.4.4 Modèle optique	79
III.4.5 Résultats de simulation	82
IV. Simulation Monte-Carlo de l'étape de chimie hétérogène	86
IV.1. Introduction	86
IV.2 Simulation Monte-Carlo de la diffusion	88
IV.2.1 Particule libre	88
IV.2.2 Particule dans un champ de force	91
IV.2.3. Particule dans un potentiel linéaire en 1D	92
IV.3 Simulation Monte-Carlo des réactions chimiques	93
IV.3.1 Réactions totalement contrôlées par la diffusion entre particules Neutres (type I)	94
IV.3.2 Réactions partiellement contrôlées par la diffusion entre particules Neutres (type II)	96

IV.3.3 Réactions totalement contrôlées par la diffusion entre particules Chargées (type III)	99
IV.3.4 Réactions partiellement contrôlées par la diffusion entre particules Chargées (type IV)	101
IV.3.5 Réactions avec facteur de spin (type V)	103
IV.3.6 Réactions avec le fond continu (type VI)	103
IV.3.7 Réactions d'équilibre	104
IV.4 Réactions de contact vs réactions en solution	107
IV.5 Position des particules après une réaction chimique	108
IV.6 Implémentation de l'algorithme de simulation	109
IV.7 Méthode des temps de réaction indépendants (IRT)	112
IV.8. Simulation de systèmes modèles	114
IV.8.1. Simulation de systèmes simples	114
IV.8.2. Simulation de systèmes mixtes	117
V. Calcul des rendements de la radiolyse de l'eau	119
V.1 Évolution temporelle de la trajectoire des particules	119
V.1.1 Visualisation de la trajectoire de particules	120
V.1.2 Évolution temporelle des rendements radiolytiques	121
V.2. Rendements primaires	123
V.2.1. Effet du pH sur les rendements radiolytiques	123
V.2.2. Effet du TEL sur les rendements radiolytiques	126
V.2.3. Effet du type d'ion sur les rendements radiolytiques	128
V.2.4. Effet de la température sur les rendements radiolytiques	130
V.2.5. Radiolyse de l'eau par des électrons et des photons	133
V.3. Différence des rendements avec IRT	134
VI. Applications du programme SBS	135
VI.1 Simulation du dosimètre de Fricke	135
VI.1.1 Avec oxygène	135
VI.1.2 Sans oxygène	137

VI.1.3 Effet du TEL	138
VI.1.4 Simulations par des électrons et des photons	140
VI.2 Simulation du dosimètre cérique	140
VI.2.1 Avec oxygène	141
VI.2.2 Sans oxygène	143
VI.2.3 Effet de la concentration du Ce^{3+}	144
VI.2.4 Effet du TEL	147
VI.3 Étude du débit de dose	148
VI.3.1 Simulation du débit de dose	149
VI.3.2 Résultats de simulation	151
VI.3.3 Modèle mathématique	158
VII. Conclusion et perspectives	166
VII.1 Évolution à long terme d'une solution irradiée	166
VII.2 Radiolyse de la glycine en solution	169
VII.2.1 Rendements	169
VII.2.2 Diagramme des espèces et fraction d'ionisation de la glycine	170
VII.2.3 Réactions d'initiation	173
VII.2.4 Réactions des molécules intermédiaires	174
VII.3 Dosimétrie par gels de polymères	177
VII.4 Évolution chimique	180
VII.4.1 Chiralité moléculaire	181
VII.4.2 Chimie de HCN en solution irradiée	182
VII.4.2.1 Réactions d'initiation	183
VII.4.2.2 Réactions intermédiaires	185
VII.4.2.3 Voie de polymérisation	186
VII.4.2.4 Formation de la glycine (voie de Strecker)	186
VII.5. Conclusion	187
Remerciements	190
Bibliographie	191

Annexe I –Article

221

High-LET Ion Radiolysis of Water: Visualization of the Formation and Evolution of Ion Tracks and Relevance to the Radiation-Induced Bystander Effect

Yusa Muroya, Ianik Plante, Edouard I. Azzam, Jintana Meesungnoen, Yosuke Katsumura et Jean-Paul Jay-Gerin

Radiation Research **165**, 458-491 (2006)

Annexe II-Article

239

Monte-Carlo «step-by-step» simulation of the early stages of liquid water radiolysis : 3D visualization of the initial radiation track structure and its subsequent chemical development

Ianik Plante et Jean-Paul Jay-Gerin

Journal of Physics: Conference Series **56**, 153-155 (2006)

Annexe III-Article

245

Ionization and excitation cross sections for the interaction of HZE particles in liquid water and application to Monte-Carlo simulation of radiation tracks

Ianik Plante et Francis A Cucinotta

New Journal of Physics **10**, 125020 (2008)

Liste des illustrations (figures et tableaux)

CHAPITRE I – Introduction

Figure 1	Effets directs et indirects de la radiation.	5
Figure 2	Foyers de γ -H2AX fluorescent chez des fibroblastes humains	6
Tableau 1	Valeurs de TEL de certaines radiations.	8
Figure 3	Déposition de l'énergie et création d'espèces radiolytiques par un électron de 1 MeV et un ion lourd de TEL élevé	9
Figure 4	Projections sur le plan XY de trajectoires d'ions de 150 keV/ μ m	11
Tableau 2	Rapports d'embranchement des molécules d'eau directement excitées	15
Tableau 3	Rapports d'embranchement des molécules d'eau excitées formées par la recombinaison de l'électron avec son cation parent	16

CHAPITRE II – Simulation Monte-Carlo du transport de particules

Figure 1	Distributions de probabilités cumulées	22
Algorithme 1	Méthode de rejet	24
Figure 2	Méthode de rejet	25
Figure 3	Coordonnées sphériques	30
Figure 4	Sections efficaces	30

CHAPITRE III - Simulation Monte-Carlo de la radiolyse de l'eau par des radiations ionisantes

Tableau 1	Paramètres utilisés dans l'équation de Rudd (électrons)	37
Figure 1	Sections efficaces différentielles et totales d'ionisation de l'eau par des électrons	38
Tableau 2	Paramètres utilisés pour calculer les fonctions $f_i(W)$	41
Figure 2	Sections efficaces différentielles et totales d'excitation du plasmon et des niveaux A^1B_1 et B^1A_1 de la molécule d'eau	42
Tableau 3	Paramètres utilisés pour le calcul des pertes d'énergie par excitation des niveaux de vibration et de rotation	43

Figure 3	Sections efficaces différentielle et totale de diffusion élastique de l'électron par la molécule d'eau	45
Figure 4	(a) Nombre relatif d'ions lourds en fonction du numéro atomique (Z) et (b) spectre d'énergie des ions $^1\text{H}^+$, $^4\text{He}^{2+}$, $^{12}\text{C}^{6+}$ et $^{56}\text{Fe}^{26+}$ présents dans le rayonnement cosmique	46
Tableau 4	Paramètres utilisés dans l'équation de Rudd (protons)	48
Figure 5	Sections efficaces différentielles et totales d'ionisation de l'eau par des protons	49
Figure 6	Sections efficaces différentielles et totales d'excitation du plasmon et des niveaux A^1B_1 et B^1A_1 de la molécule d'eau par des protons	51
Figure 7	Coefficients d'absorption des photons dans l'eau liquide à 25 °C	53
Figure 8	Effet Compton	53
Figure 9	Facteurs de forme atomique de ^1H et ^8O pour l'effet Compton	56
Algorithme 1	Algorithme de rejet permettant de générer des valeurs d'angles de l'effet Compton pour un photon d'énergie donnée	58
Figure 10	Distributions angulaires du photon diffusé (haut) et de l'électron Compton (bas) pour des photons de différentes énergies	59
Figure 11	Distribution en énergie des électrons Compton pour des photons de différentes énergies initiales	60
Figure 12	Facteurs de forme atomique de ^1H et ^8O et effets sur les sections efficaces de la diffusion cohérente	62
Algorithme 2	Algorithme d'échantillonnage des angles de diffusion cohérente	63
Figure 13	Distribution angulaire des photons sur ^8O après une diffusion Cohérente	64
Figure 14	Effet photoélectrique	65
Figure 15	Exposant Z et coefficient d'absorption de l'effet photoélectrique en fonction de l'énergie du photon incident	67
Algorithme 3	Algorithme d'échantillonnage de la distribution de Sauter	69
Figure 16	Distribution angulaire de la direction des photoélectrons générés par échantillonnage de la distribution de Sauter	70
Figure 17	Nombre d'électrons émis par photon	71

Figure 18	Distribution en énergie des électrons produits l'interaction des photons avec l'eau	72
Figure 19	Section efficace typique des neutrons en fonction de l'énergie	74
Figure 20	Sections efficaces de l'interaction élastique des neutrons avec ^1H et ^8O et libre parcours moyen des neutrons en fonction de l'énergie	75
Figure 21	Collision du neutron avec une cible au repos	77
Figure 22	Distribution en énergie des neutrons après 1, 2, 3, 6 et 10 collisions et 200 collisions pour un neutron initial de 1 MeV. $A=12$.	83
Figure 23	$\ln(E)$ en fonction du nombre de collisions	84
Tableau 5	Nombre de collisions nécessaires pour thermaliser des neutrons d'énergie de 1 MeV	85

CHAPITRE IV - Simulations Monte-Carlo de l'étape de chimie hétérogène

Tableau 1	Coefficients de diffusion et rayons des espèces chimiques	90
Tableau 2	Réactions de type I	96
Tableau 3	Réactions de type II	99
Tableau 4	Réactions de type IV	103
Tableau 5	Réactions avec le fond continu (type VI)	104
Tableau 6	Réactions d'équilibre	106
Figure 1	Algorithme de simulation de la chimie hétérogène par la méthode SBS	110
Figure 2	Simulation de réactions chimiques dans des systèmes simples	116
Figure 3	Simulation de réactions chimiques dans des systèmes mixtes	117

CHAPITRE V - Calcul des rendements de la radiolyse de l'eau

Figure 1	Évolution temporelle de la trajectoire des espèces chimiques produites par un ion $^{12}\text{C}^{6+}$ de 25 MeV/amu	120
Figure 2	Évolution temporelle des rendements des espèces chimiques produites lors de la radiolyse de l'eau pure par des protons de 300 MeV	122
Figure 3	Rendements primaires de $\cdot\text{OH}$, H_2O_2 , H_2 , $\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}^+$ en fonction de $-\text{Log}[\text{H}^+]$ pour des protons de 300 MeV à 25 °C	124

Figure 4	Variation des rendements radicalaires et moléculaires primaires de la radiolyse de l'eau liquide neutre en fonction du TEL	126
Figure 5	Variation des rendements radicalaires et moléculaires primaires d'une solution de 0.4 M H ₂ SO ₄ (pH~0.38) en fonction du TEL	127
Figure 6	Effet du type d'ion sur les rendements radiolytiques	129
Figure 7	Effet de la température sur les rendements radiolytiques	132
Figure 8	Rendements primaires du radical hydroxyle (\cdot OH) en fonction de l'énergie pour des photons et des électrons	133

CHAPITRE VI – Applications du programme SBS

Tableau 1	Réactions chimiques du dosimètre de Fricke	135
Figure 1	Évolution temporelle de G(Fe ³⁺) du dosimètre de Fricke avec O ₂	137
Figure 2	Évolution temporelle de G(Fe ³⁺) et de G(H ₂) du dosimètre de Fricke sans O ₂	138
Figure 3	Étude de G(Fe ³⁺) du dosimètre de Fricke en fonction du TEL	139
Figure 4	Étude de G(Fe ³⁺) du dosimètre de Fricke en fonction de l'énergie des photons	140
Tableau 2	Réactions chimiques du dosimètre cérique	141
Figure 5	Évolution temporelle des rendements et des réactions chimiques du dosimètre cérique avec O ₂ par des protons de 300 MeV	143
Figure 6	Évolution temporelle des rendements et des réactions chimiques du dosimètre cérique sans O ₂ par des protons de 300 MeV	144
Figure 7	Effet de [Ce ³⁺] sur G(Ce ³⁺) dans le dosimètre cérique avec et sans O ₂	146
Figure 8	Effet du TEL sur G(Ce ³⁺) dans le dosimètre cérique avec O ₂	148
Figure 9	Irradiation de la surface circulaire d'une région cylindrique par des protons de 300 MeV répartis aléatoirement	150
Figure 10	Évolution temporelle des rendements des espèces radiolytiques dans un volume cylindrique irradié par 1, 5, 10, 20 et 40 protons	151
Figure 11	Temps d'interaction entre des particules de traces différentes en fonction du flux de protons	153

Figure 12	Dose déposée dans un volume par une radiation de TEL faible et de TEL élevé	154
Figure 13	Conditions de frontières périodiques	155
Figure 14	$G(e^-_{aq})$ dans un volume irradié par une dose de 80 Gy par les méthodes IRT, SBS et SBS avec frontières périodiques	156
Figure 15	Simulation de l'effet du débit de dose réalisée en utilisant le programme SBS avec conditions de frontières périodiques	157
Figure 16	Distribution de probabilités des plus proches voisins en 1D et 2D	160
 CHAPITRE VII – Conclusion et perspectives		
Tableau 1	Réactions chimiques de N_2O en solution irradiée	167
Tableau 2	Réactions chimiques de l'hydrogène moléculaire en solution irradiée	168
Tableau 3	Principaux produits observés lors de la radiolyse de la glycine en solution	170
Figure 1	Formes de la glycine en solution	170
Figure 2	Fraction d'ionisation et diagramme des espèces de la glycine en fonction du pH	173
Tableau 4	Réactions d'initiation de la radiolyse de la glycine	174
Tableau 5	Réactions chimiques des intermédiaires formées lors de la radiolyse de la glycine	175
Tableau 6	Réactions des molécules inorganiques en solution irradiée	176
Figure 3	Gel de polymères irradié avec le Gamma Knife de Sherbrooke et image de ce gel par IRM.	177
Figure 4	Molécules monomères utilisées dans la fabrication de dosimètres par gel de polymères	179
Figure 5	Réactions chimiques se produisant dans les gels de polymères	179
Figure 6	Chiralité de l'acide aminé alanine	181
Tableau 7	Produits observés lors de la radiolyse de 6 mM de HCN	183
Tableau 8	Réactions d'initiation de la radiolyse de la molécule HCN en solution	184

Tableau 9	Réactions chimiques des intermédiaires formés lors de la radiolyse de HCN	185
------------------	---	-----

ANNEXE I – Article 1

Figure 1	Projections over the XY plane of track segments calculated (at 10^{-13} s) for $^1\text{H}^+$, $^4\text{He}^{2+}$, $^{12}\text{C}^{6+}$ and $^{20}\text{Ne}^{10+}$ (~ 70 keV/ μm)	227
Figure 2	Initial radial distribution profiles of the main water decomposition products perpendicular to the trajectory of the four incident ions from figure 1	229
Tableau 1	Maximum δ -ray energies (Q_{max}) and average penetration ranges (R_{av}) corresponding to these energies	230
Figure 3	Time-dependent cross sections of the nonhomogeneous spatial distributions of the main radiolytic species in liquid water exposed to 24-MeV $^4\text{He}^{2+}$ ions (LET ~ 26 keV/ μm) from 1 ps to 10 μs	232

ANNEXE II – Article 2

Figure 1	Projection over the XY plane of a 5- μm track segment calculated at $\sim 10^{-13}$ s for a 24-MeV $^4\text{He}^{2+}$ ion (LET ~ 26 keV/ μm)	241
Figure 2	Time-dependent cross sections of the nonhomogeneous spatial distributions of the main radiolytic species in liquid water exposed to 24-MeV $^4\text{He}^{2+}$ ions (LET ~ 26 keV/ μm) from 1 ps to 10 μs	243

ANNEXE III – Article 3

Tableau 1	Parameters used in Rudd's equations	250
Figure 1	Semi-empirical cross sections of ionization of liquid water molecular orbitals by protons	252
Figure 2	Sampling of the differential cross sections for a 100 keV proton on liquid water for the molecular orbitals	254
Tableau 2	Parameters for the excitation level cross sections	255
Figure 3	Semi-empirical cross section for the excitation levels $\tilde{\text{A}}^1\text{B}_1$, $\tilde{\text{B}}^1\text{A}_1$	

	and plasmon of liquid water by protons	257
Figure 4	Sampling of the energy loss of 1 MeV proton by excitation for levels \tilde{A}^1B_1 , \tilde{B}^1A_1 and plasmon of liquid water	259
Figure 5	Calculation of the LET as a function of energy for $^1H^+$, $^4He^{2+}$, $^{12}C^{6+}$, $^{20}Ne^{10+}$ and $^{56}Fe^{26+}$ ions using the cross sections	261
Figure 6	Projections over the XY-plane of simulated track segments calculated at 10^{-12} s for $^4He^{2+}$ (0.45 MeV/amu), $^{12}C^{6+}$ (10 MeV/amu), $^{28}Si^{14+}$ (90 MeV/amu) and $^{56}Fe^{26+}$ (1 GeV/amu)	262
Figure 7	Radial distribution profiles of the main water decomposition products ($H\cdot$, $\cdot OH$, H_2 , H_2O_2 and e_{aq}^-) perpendicular to the trajectory of the four incident ions at $\sim 10^{-12}$ s	263
Figure 8	Calculation of radial dose profiles for $^1H^+$ (1 MeV/amu), $^{20}Ne^{10+}$ (377 MeV/amu), $^4He^{2+}$ (0.55 MeV/amu) and $^{56}Fe^{26+}$ (1 GeV/amu)	264

Liste des symboles

3-D	Trois dimensions
γ -H2AX	Protéine histone H2AX phosphorylée
ADN	Acide désoxyribonucléique
ATP	Adénosine triphosphate
DAPI	4',6' Di Amidino-2-Phényl Indole
DEA	Attachement dissociatif
DSB	Cassure double brin (Double Stand Break)
ERO	Espèces réactives de l'oxygène
eV	Électron-Volt
fdp	Fonction de distribution de probabilité
G(X)	Rendement radiolytique de l'espèce X
G_x	Rendement primaire de l'espèce X
IRT	Méthode des temps de réaction indépendants
HZE	Ions de haute charge et énergie
K_a	Constante d'équilibre chimique
M	Concentration molaire (1 M = 1 mole/litre)
pH	$-\text{Log}[\text{H}^+]$
pKa	$-\text{Log}(K_a)$
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SSB	Cassure simple brin (Single Stand Break)
SOD	Superoxide Dismutase
SMC	Simulation Monte-Carlo
TEL	Transfert d'énergie linéaire
U,V,W	Nombres aléatoires uniformément distribués entre 0 et 1
σ	Section efficace microscopique totale
$d\sigma/dE$	Section efficace microscopique différentielle en énergie
$d\sigma/d\Omega$	Section efficace différentielle en angle
$d\Omega$	Élément différentiel d'angle solide
[X]	Concentration de l'espèce chimique « X » en solution

Valeurs numériques de constantes physiques

$\alpha = e^2 / \hbar c$	Constante de structure fine	1/137
c	Vitesse de la lumière dans le vide	2.998×10^8 m/s
e	Charge élémentaire	1.602×10^{-19} C
h	Constante de Planck	4.136×10^{-15} eV.s
k_B	Constante de Boltzmann	8.6174×10^{-5} eV/K
m	Masse de l'électron	9.106×10^{-31} Kg
N_A	Nombre d'Avogadro	6.022×10^{23} mol ⁻¹
$\sigma_0 = 8\pi r_0^2 / 3$	Section efficace de Thompson	6.6537×10^{-25} cm ²
$r_0 = e^2 / mc^2$	Rayon classique de l'électron	2.82×10^{-13} m
R	Constante de Rydberg	8.3145 J/(Kg.mol)
\mathcal{R}	Énergie de Rydberg	13.6 eV
ϵ	Permittivité	8.85×10^{-12} F/m

Fonctions mathématiques

$\delta(x)$	Fonction delta de Dirac
Erfc(x)	Fonction d'erreur complémentaire
$\Gamma(x)$	Fonction Gamma
Ln	Logarithme naturel
Log	Logarithme base 10
$\bar{\nabla} u$	Gradient
$\bar{\nabla} \cdot \bar{v}$	Divergence
$\nabla^2 u$	Laplacien
$P_l(\cos(\theta))$	Polynômes de Legendre

Développement de codes de simulation Monte-Carlo de la radiolyse de l'eau par des électrons, ions lourds, photons et neutrons. Applications à divers sujets d'intérêt expérimental

Par

Ianik Plante
Département de médecine nucléaire et radiobiologie
Université de Sherbrooke

Résumé

L'eau est un constituant majeur des organismes vivants, composant de 70 à 85% du poids de certaines cellules. Pour cette raison, étant une cible importante des radiations ionisantes, l'eau joue un rôle central en radiobiologie. Les ions lourds, les électrons et les photons vont interagir avec les molécules d'eau par ionisations et excitations. Les neutrons, quant à eux, vont interagir avec les molécules d'eau par collisions élastiques, générant des ions de recul créant ainsi, à leur tour, des ionisations et des excitations parmi les molécules d'eau. Ces événements très rapides ($\sim 10^{-12}$ s) amènent la formation d'espèces chimiques excitées de l'oxygène, appelées espèces réactives de l'oxygène (ERO). Les ERO, et en particulier le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$), interagissent avec les molécules environnantes comme les protéines, les lipides et les acides nucléiques en les modifiant chimiquement.

Des études de microdosimétrie capables d'effectuer l'irradiation sélective de la membrane externe, du cytoplasme et du noyau cellulaire ont démontré que la survie

cellulaire était très affectée lorsque le noyau était irradié, contrairement à l'irradiation du cytoplasme ou de la membrane cellulaire. Ces études montrent que l'ADN est un site très sensible aux radicaux libres. Pour cette raison, l'ADN (structure à double hélice, site du code génétique) a longtemps été considérée la molécule la plus importante pour expliquer les effets radiobiologiques, comme la létalité ou l'apoptose cellulaire. Or, ce concept a été ébranlé par des recherches plus récentes démontrant que les rayonnements ionisants n'affectent pas seulement les cellules qui subissent directement l'irradiation, mais également les cellules voisines non touchées par le rayonnement par effet « bystander ». D'autres études ont aussi trouvé qu'un groupe de cellules et son environnement réagissent collectivement lorsqu'ils sont irradiés. Une hypothèse avancée pour expliquer ces phénomènes radiobiologiques suggère qu'une cellule irradiée réagit en sécrétant certaines molécules, affectant ainsi les cellules voisines non-irradiées. Les molécules et les mécanismes impliqués demeurent très mal compris à ce jour.

L'objectif de cette thèse de doctorat est d'améliorer la compréhension des phénomènes survenant durant les premiers instants d'une irradiation, soit jusqu'à la microseconde avec la conception d'un nouveau programme de simulation de la radiolyse de l'eau par des photons.

Les photons interagissent par effets Compton et photoélectrique, créant des électrons dans le milieu. Un nouveau programme développé permet de calculer les positions et les énergies de ces électrons. Or, il existe des programmes pouvant simuler la radiolyse de l'eau par les électrons. Cette combinaison des programmes permet d'obtenir des simulations plus réalistes des photons. De même, un programme de simulation Monte-Carlo de la radiolyse de l'eau par des neutrons a été développé. Les neutrons

interagissent principalement par des collisions élastiques, ce qui génère des protons et des atomes d'oxygène. Tout comme dans le cas des électrons, il existe des programmes qui peuvent être utilisés pour simuler les ions lourds. Ces deux programmes sont utilisés pour simuler les parties physiques et physico-chimiques de la radiolyse de l'eau.

Pour simuler la chimie inhomogène, un autre programme a été conçu, développé et est validé dans cette thèse. Ces programmes sont utilisés pour mieux comprendre la chimie intervenant dans des systèmes simples et ont permis une meilleure compréhension du dosimètre cérique. D'autres systèmes plus complexes (glycine, gels de polymères et HCN) ont également été abordés.

Mots-clés : Radiolyse de l'eau, simulation Monte-Carlo, transport de particules, chimie hétérogène, dosimètre de Fricke, dosimètre cérique, débit de dose, évolution chimique.

Développement de codes de simulation Monte-Carlo de la radiolyse de l'eau par des électrons, ions lourds, photons et neutrons. Applications à divers sujets d'intérêt expérimental

Par

Ianik Plante
Département de médecine nucléaire et radiobiologie
Université de Sherbrooke

Abstract

Water is a major component of living organisms, which can be 70-85% of the weight of cells. For this reason, water is a main target of ionizing radiations and plays a central role in radiobiology. Heavy ions, electrons and photons interact with water molecules; mainly by ionization and excitation. Neutrons interact with water molecules by elastic interactions, which generate recoil ions that will create ionizations and excitations in water molecules. These fast events ($\sim 10^{-12}$ s) lead to the formation of Reactive Oxygen Species (ROS). The ROS, in particular the hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$), interact with neighbour molecules such as proteins, lipids and nucleic acids by chemical interaction.

Microbeams can irradiate selectively either the external membrane, the cytoplasm and the cell nucleus. These studies have shown that cell survival is greatly reduced when the nucleus is irradiated, but that this is not the case when cytoplasm or cell membrane is irradiated. Thus, DNA is a very sensitive site to ionizing radiation and ROS. For this reason, DNA has long been considered the most important molecule to explain

radiobiological effects such as cell death. However, this concept has been challenged recently by new experimental results that have shown that cells which have not been directly in contact with radiation are also affected. This is called the bystander effect. Further studies have shown that a group of cells and their environment reacts collectively to radiation. A hypothesis put forward to explain this radiobiological phenomenon is that an irradiated cell will secrete signalling molecules that will affect non-irradiated cells. The implicated phenomenon and molecules are poorly understood at this moment.

The purpose of this work is to improve our comprehension of the phenomenon in the microsecond that follows the irradiation. To these ends, a new Monte-Carlo simulation program of water radiolysis by photons has been generated. For photons of energy < 2 MeV, they interact with water mainly by Compton and photoelectric effects, which create energetic electrons in water. The created electrons are then followed by our existing programs to simulate the radiolysis of water by photons. Similarly, a new code has been built to simulate the neutrons interaction with water. This code simulates the elastic collisions of a neutron with water molecules and calculates the number and energy of recoil protons and oxygen ions.

The main part of this Ph.D. work was the generation of a non-homogeneous Monte-Carlo Step-By-Step (SBS) simulation code of non-homogeneous radiation chemistry. This new program has been used successfully to simulate radiolysis of water by ions of various LET, pH, ion types ($^1\text{H}^+$, $^4\text{He}^{2+}$, $^{12}\text{C}^{6+}$) and temperature. The program has also been used to simulate the dose-rate effect and the Fricke and Ceric dosimeters. More complex systems (glycine, polymer gels and HCN) have also been simulated.

Keywords : Water radiolysis, Monte-Carlo simulations, radiation transport codes, non-homogeneous chemistry, Fricke dosimeter, ceric dosimeter, dose-rate, chemical evolution.

I. Introduction

I.1. Importance de la radiolyse de l'eau en radiobiologie

L'eau est un constituant majeur de la plupart des organismes vivants, composant 70 à 85% du poids de certaines cellules (SELMAN, 1983). Elle joue un rôle central en radiobiologie, car sa radiolyse produit des espèces chimiques réactives responsables d'effets indirects et/ou quasi directs (HALL, 2000). De plus, ses propriétés d'absorption des radiations étant similaires à celles du corps humain (MEDIN et al., 2006), elle est donc un matériel de référence important pour la dosimétrie en radiothérapie clinique. Ainsi, les gels de polymères, qui sont des dosimètres basés sur la polymérisation post-irradiation, sont composés d'environ 90% d'eau (GOCHBERG et al., 2001). Pour ces raisons, une grande partie des travaux réalisés en chimie sous rayonnement s'est intéressée à la radiolyse des solutions aqueuses.

L'action de la radiation sur l'eau produit des espèces chimiques excitées de l'oxygène, appelées espèces réactives de l'oxygène (ERO). Parmi les ERO, on compte le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'anion superoxyde ($\text{O}_2^{\cdot-}$), le radical hydroperoxyde (HO_2^{\cdot}) et l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$). Dans les cellules, des processus biochimiques et physiologiques normaux comme la β -oxydation des acides gras dans les peroxysomes, la chaîne de transport des électrons dans les mitochondries et la respiration cellulaire qui réduit l'oxygène en eau à travers la chaîne de transport d'électrons mitochondriale pour la production d'énergie sous forme d'ATP sont des sources endogènes d'ERO (HALLIWELL et GUTTERIDGE, 1999). Les radiations sont une

source exogène d'ERO, pouvant produire tous les ERO mentionnés plus haut (FERRADINI et JAY-GERIN, 1999).

Les ERO sont impliquées dans le stress oxydatif des cellules. Les ERO très réactives, comme le radical $\cdot\text{OH}$, réagissent dans un rayon très restreint avec les molécules environnantes comme les protéines, les lipides et les acides nucléique en les modifiant chimiquement (VON SONNTAG, 1987). D'autres espèces comme H_2O_2 ne sont pas très réactives face aux bases de l'ADN (CADET et TÉOULE, 1978); par contre, en présence des métaux de transitions comme le fer et le cuivre, H_2O_2 peut effectuer la réaction de Fenton et générer un radical $\cdot\text{OH}$:



La cellule, étant constamment exposée aux ERO, est munie de systèmes afin de s'en débarrasser : un système enzymatique (ex. : Superoxyde Dismutase (SOD)), des molécules antioxydantes (ex. : vitamine C, glutathione) et la séquestration de métaux (ex. : ferritine) pour empêcher les réactions de Fenton. Les ERO jouent un rôle important dans de nombreuses maladies, car un déséquilibre entre la production et la destruction des ERO peut entraîner la carcinogénèse, le vieillissement, l'apoptose ou la mort cellulaire. (BECKHAM et AMES, 1998).

Des études de microdosimétrie capables d'effectuer l'irradiation sélective de la membrane externe, du cytoplasme et du noyau cellulaire ont montré que l'irradiation du noyau influence beaucoup la survie cellulaire, contrairement à l'irradiation du cytoplasme ou de la membrane (DATTA et al., 1976). Ces études suggèrent que l'ADN est un site très sensible aux radicaux libres. Pour ces raisons, l'ADN a longtemps été considéré la

cible la plus importante des radiations et des radicaux libres pour expliquer les effets radiobiologiques, comme la létalité cellulaire (TUBIANA et al., 1986).

Des travaux récents ont ébranlé ce concept en démontrant que les rayonnements ionisants n'affectent pas seulement les cellules exposées directement à l'irradiation, mais également les cellules voisines qui n'ont pas été touchées par le rayonnement par effet « bystander » (LITTLE, 2000; MOTHERSILL et SEYMOUR, 2001). Parmi les effets observés chez les cellules non-irradiées, on note : la formation de micronoyaux (AZZAM et al., 2002), une augmentation du nombre de mutations (ZHOU et al., 2002), des changements dans la fréquence de transformation (SAWANT et al., 2001), une réduction de la survie clonogénique (MOTHERSILL et SEYMOUR, 1997) et une augmentation de l'apoptose (LYNG et al., 2000). Ainsi, des cellules situées jusqu'à 1 mm en périphérie de la zone irradiée sont affectées (BELYAKOV et al., 2005). D'autres études ont aussi montré qu'un groupe de cellules et son environnement réagissent collectivement lorsqu'elles sont irradiées (BARCELLO-HOFF et COSTE, 2006). Certains effets tissulaires qui ne sont pas dépendants des dommages à l'ADN ont été associés à l'initiation et/ou à la progression des cellules normales vers le cancer : instabilité génomique (PARK et al., 2003), remodelage de la matrice extra-cellulaire (BARCELLO-HOFF et al., 2005), persistance de l'inflammation (BARCELLO-HOFF et al., 2005) et dommages oxydatifs (MOTHERSILL et SEYMOUR, 2004).

Parmi les hypothèses avancées pour expliquer l'effet « bystander », on note la sécrétion de facteurs solubles, le métabolisme oxydatif et la communication par les jonctions intercellulaires (AZZAM et al., 2003). Plusieurs molécules sont possiblement impliquées: le Transforming Growth Factor β (TGF β) (PORTESS et al., 2007), les ERO

(AZZAM et al., 2002), le radical $\text{NO}\cdot$ (MATSUMOTO et al., 2001) et les NADPH oxydases reliées à la membrane (LITTLE et al., 2002). Les mécanismes demeurent très mal compris à ce jour. Par contre, on sait que le radical $\cdot\text{OH}$ est impliqué dans l'effet « bystander » car ce dernier active les molécules $\text{TGF}\beta$ (JOBBLING et al., 2006), qui est une cytokine impliquée dans de nombreux effets biologiques, dont l'apoptose (PORTESS et al., 2007).

I.2 Effets directs et indirects de la radiation

L'effet direct est l'interaction de la radiation avec l'ADN, qui va effectuer une ionisation, ce qui donne un cation radicalaire de l'ADN ($\text{DNA}\cdot^+$) et un électron (SELMAN, 1983). L'ADN excité (DNA^*) peut également être formé, directement ou par recombinaison entre l'électron et cation parent. Dans le cas du cation $\text{DNA}\cdot^+$, la charge positive créée par l'ionisation va migrer vers certains sites de l'ADN, principalement la guanine, tandis que les électrons ionisés vont migrer vers les bases de potentiel de réduction élevé, soient la cytosine et la thymine (BECKER et SEVILLA, 1993; VON SONNTAG, 2006). L'effet « quasi-direct », introduit par BECKER et SEVILLA (1993) correspond à l'ionisation des molécules d'eau qui se trouvent dans la couche d'hydratation primaire¹ suivi par le transfert d'électrons et de charges positives (trous) à l'ADN. L'effet indirect est la réaction chimique entre les espèces créées lors de la radiolyse de l'eau (en particulier le radical $\cdot\text{OH}$) et l'ADN (HALL et GIACCIA, 2006). Le radical $\cdot\text{OH}$, qui est le ROS le plus réactif connu, réagit avec la plupart des molécules retrouvées dans les cellules avec des constantes de vitesse de réaction très élevées (VON

¹ On compte ~12-15 molécules d'eau par nucléotide dans la forme B de l'ADN (SAENGER, 1984)

SONNTAG, 2006). Étant donné leur grande réactivité, seulement les radicaux $\cdot\text{OH}$ créés à $\sim 3\text{-}4$ nm de l'ADN vont réagir avec celle-ci (ONEILL et al., 1991). On estime qu'environ deux tiers des dommages créés à l'ADN par des rayons X ou des rayons γ du ^{60}Co sont dus à l'effet indirect.

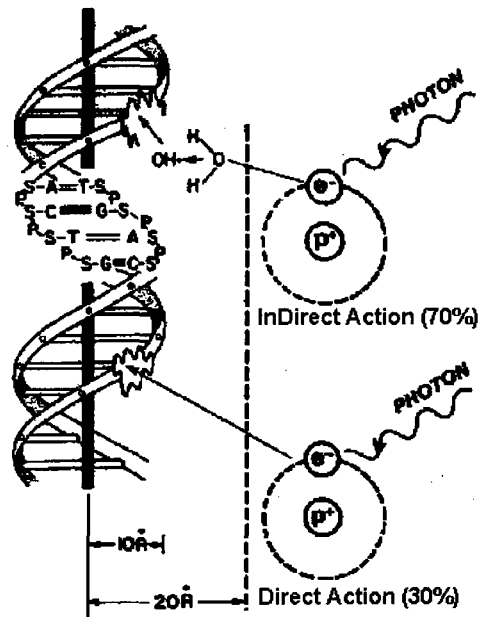


Figure 1 : Effets directs et indirects de la radiation. Figure tirée de HALL (2000).

Les effets biologiques des radiations sont principalement attribuables aux lésions à l'ADN. Les dommages induits par la radiation sont nombreux : modification de la base et du ribose, cassures simple brin (SSB) et double brin (DSB), perte de base, lésions en tandem, etc. (NIKJOO et al., 1997; NIKJOO, 2002; GOODHEAD, 1994). Parmi les lésions radio-induites, la cassure double-brin (DSB), qui est vraisemblablement causée par des multiples lésions rapprochées (i.e. éloignées d'environ $\sim 10\text{-}20$ paires de bases sur un brin ou sur le brin complémentaire de l'ADN) (WARD, 1981; WARD, 1988) est

considérée depuis plusieurs années comme la plus importante dans les effets aigus et tardifs des radiations (FRANKENBERG, D. et al., 1981; GOODHEAD, 1994; PRISE et al., 1998). Les DSB activent la phosphorylation d'une protéine histone appelée γ -H2AX, qui peut être visualisée grâce à des anticorps fluorescents qui peuvent s'y fixer (figure 2).

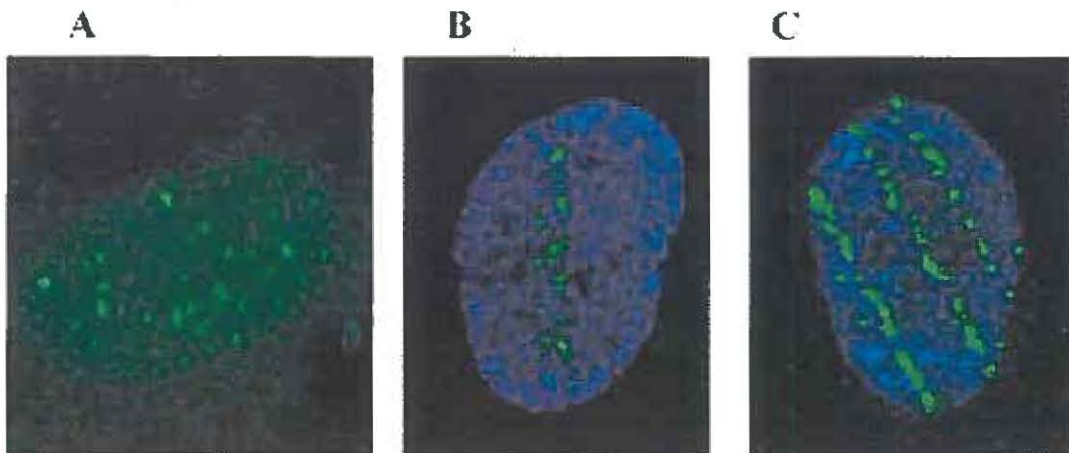


Figure 2 : Foyers de γ -H2AX fluorescent chez des fibroblastes humains 10 min post-irradiation avec (A) Rayons- γ , 2 Gy; (B) $^{28}\text{Si}^{14+}$, 54 keV/ μm , 0.5 Gy et (C) $^{56}\text{Fe}^{26+}$, 176 keV/ μm , 0.5 Gy (DESAI et al., 2005). Le DAPI est utilisé pour visualiser le noyau (bleu), tandis que l'anticorps anti- γ -H2AX (vert) se localise près des DSB.

Pour une même dose, la formation et la réparation des dommages à l'ADN dépend fortement du type et de l'énergie de la radiation (PRISE et al., 1998; LEATHERBARROW et al., 2006; DURANTE et CUCINOTTA, 2008). Ainsi, le nombre de lésions à l'ADN varie peu en fonction du type de radiation (GOODHEAD, 1994). Par contre, la fraction des dommages complexes, c'est-à-dire comportant deux ou plusieurs types de dommages (SSB, DSB, etc.) dans une région localisée de l'ADN, est beaucoup plus élevée pour les ions lourds que pour les rayons γ ou les rayons X (DURANTE et CUCINOTTA, 2008).

I.3 Dépôt d'énergie par la radiation ionisante et trace des particules

Il existe plusieurs types de radiations. Dans le cadre de ce travail, des simulations ont été réalisées avec des électrons, des photons (rayons X et rayons γ), des ions lourds ($^1\text{H}^+$, $^4\text{He}^{2+}$, $^{12}\text{C}^{6+}$, ...) et des neutrons. Les mécanismes d'interaction de ces radiations avec la matière seront détaillés au chapitre III.

I.3.1 Transfert d'énergie linéaire (TEL)

Une quantité importante caractéristique de la radiation, le « transfert d'énergie linéaire » (TEL), a été introduite pour la première fois par ZIRKLE et al. (1952). Il s'agit de la perte d'énergie de la radiation par unité de longueur :

$$\text{TEL} = -\frac{dE}{dx} \quad (2)$$

où dE est l'énergie moyenne déposée localement dans le milieu par une particule traversant une distance dx (ICRU REPORT 16, 1970). Le TEL est habituellement exprimé en « keV/ μm »². Dans les gammes d'énergie qui ont été étudiées dans ce travail, le TEL correspond au « pouvoir d'arrêt » du milieu (ANDERSON, 1984; MOZUMDER, 1999; WATT, 1996). La théorie de Bethe du pouvoir d'arrêt décrit la perte d'énergie moyenne due aux interactions électromagnétiques entre les particules chargées et les électrons des atomes du milieu (BETHE, 1930). Ainsi, pour des ions d'énergie cinétique non-relativiste, la formule de Bethe peut s'écrire

$$-\frac{dE}{dx} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{4\pi Z^2 e^4}{m_0 V^2} N \ln\left(\frac{2m_0 V^2}{I}\right) \quad (3)$$

Dans cette équation, Ze et V sont la charge et la vitesse de l'ion incident, m_0 est la masse de l'électron, N est la densité d'électrons de la cible et I est la moyenne des potentiels

² En unités SI, $1 \text{ keV}/\mu\text{m} \approx 1.602 \times 10^{-19} \text{ J/nm}$.

d'ionisation et d'excitation des électrons du milieu. Cette équation illustre certains aspects importants dans le pouvoir d'arrêt. On constate que la masse de l'ion incident n'apparaît pas. Étant donné que deux ions de même énergie par nucléon ont la même vitesse (DINGFELDER, 2006), on peut supposer qu'ils seront de même TEL s'ils ont la même charge. Ainsi, les rendements radiolytiques des protons ($^1\text{H}^+$) et des deutérons ($^2\text{H}^+$) de même vitesse sont similaires (ANDERSON et HART, 1961). Le deuxième aspect important est la charge du projectile. Le TEL et, comme il sera vu plus loin, les sections efficaces sont proportionnels au carré de la charge de l'ion incident. Les valeurs de TEL de certaines radiations sont présentées au tableau 1.

Tableau 1. Valeurs de TEL de certaines radiations. Valeurs tirées de WATT (1996) et ICRU report 16 (1970)

Radiation	TEL (keV/ μm)	Radiation	TEL (keV/ μm)
Électrons 1 MeV	0.3	$^1\text{H}^+$ 300 MeV/amu	0.3
Rayons γ ^{60}Co	0.3	$^4\text{He}^{2+}$ 6 MeV/amu	26
Rayons γ ^{137}Cs	0.9	$^{56}\text{Fe}^{26+}$ 1 GeV/amu	150
Rayons X 200 kV	1.7		

I.3.2 Trace des particules des radiations de faible TEL

Le TEL moyen d'un électron de 1 MeV ou d'un rayon γ émis par le ^{60}Co est ~ 0.3 keV/ μm . D'autre part, la perte moyenne d'énergie par collision d'un électron rapide est $\sim 48\text{--}65$ eV (LAVERNE et PIMBLOTT, 1995; AUTSAVAPROMPORN, 2006; PIMBLOTT et LAVERNE, 2007). Ainsi, en moyenne, les événements de déposition d'énergie dans le milieu sont séparés d'environ 2000 Å. Les électrons ionisés effectuent des collisions avec les molécules du milieu pour perdre leur énergie et devenir thermalisés (~ 0.025 eV) à environ 80–120 Å de distance de leur molécule d'origine (GOULET et JAY-GERIN, 1988; MUROYA et al., 2002; MEESUNGNOEN et al.,

2002a; PIMBLOTT et MOZUMDER, 2004). Cette distance de thermalisation définit une région plus ou moins sphérique appelée « spur » ou « grappe ». Étant donné que le rayon des grappes est beaucoup plus petit que leur distance moyenne de séparation, ces dernières ne se recouvrent pas au moment de leur création. Les événements isolés de déposition de l'énergie donnent lieu à la théorie des « spurs » (SAMUEL et MAGEE, 1953; MAGEE et 1953). Ainsi MOZUMDER et MAGEE (1966a,b) ont considéré trois entités, définies en fonction du dépôt de l'énergie : les « spurs » (<100 eV), les « blobs » (100-500 eV), les « short tracks » (500-5000 eV) et les « branch tracks » (>5000 eV). Ce modèle est représenté à la figure 3 à gauche.

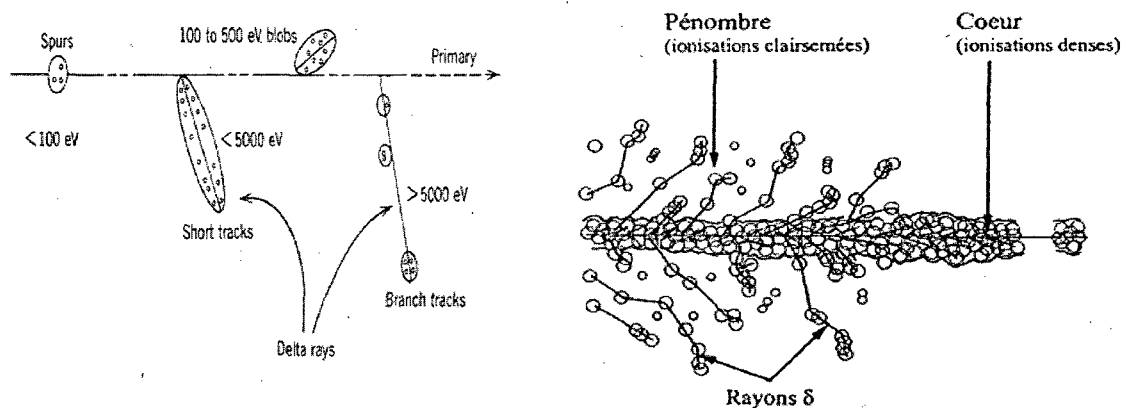


Figure 3 Gauche : Déposition de l'énergie et création d'espèces radiolytiques par un électron de 1 MeV (BURTON, 1969). Les entités suivantes sont définies en fonction du dépôt de l'énergie : les « spurs » (<100 eV), les « blobs » (100-500 eV), les « short tracks » (500-5000 eV) et les « branch tracks » (>5000 eV). Droite : Déposition de l'énergie par un ion lourd de TEL élevé (FERRADINI, 1979). Pour ces ions, un cœur dense cylindrique d'ionisation et d'excitations est formé. Ce cœur est entouré par une région constituée de rayons δ appelée la pénombre.

I.3.3 Trace des particules des radiations de TEL élevé

Le TEL des ions lourds ($^1\text{H}^+$, $^4\text{He}^{2+}$, $^{12}\text{C}^{6+}$, ...) dépend de leur énergie. À faible énergie, le TEL de certains ions peut atteindre 1000 keV/ μm , et même plus. Pour des

valeurs de TEL supérieures à $\sim 10\text{-}20 \text{ keV}/\mu\text{m}$, la distance entre les grappes est inférieure à $\sim 60\text{-}80 \text{ \AA}$, ce qui correspond à leur taille. Les grappes s'entrecroisent et forment une colonne cylindrique dense d'espèces radiolytiques appelée « cœur » et entourée par une région concentrique formée par des électrons secondaires (les rayons δ) appelée la « pénombre ». Cette situation est illustrée à la figure 3 à droite.

Le TEL est un aspect très important d'une radiation ionisante. Cependant, le TEL seul n'est pas suffisant pour décrire les effets radiochimiques d'une radiation (SCHULER et ALLEN, 1957; FERRADINI et JAY-GERIN, 1999; PIMBLOTT et LAVERNE, 2002). La théorie de Bethe stipule que la vitesse au carré de deux ions de charges différentes de même TEL est inversement proportionnelle au rapport des charges. D'autre part, la théorie des collisions cinétiques classiques montre que la quantité d'énergie maximale E_{max} pouvant être transférée d'un ion de masse M et d'énergie E à un électron de masse m au repos est donnée par (TURNER, 2007) :

$$E_{\text{max}} = \frac{4mME}{(M+m)^2} \cong 4 \frac{m}{M} E \quad (4)$$

Ainsi, seulement une faible proportion de l'énergie de l'ion est transmise à un électron dans une collision, ce qui fait que l'ion n'est pas ou peu dévié de sa trajectoire³.

Donc, des ions de même TEL peuvent transférer leur énergie aux électrons de façon très différente. La figure 5 montre les trajectoires de particules d'ions ${}^4\text{He}^{2+}$ ($0.45 \text{ MeV amu}^{-1}$), ${}^{12}\text{C}^{6+}$ (10 MeV amu^{-1}), ${}^{28}\text{Si}^{14+}$ (90 MeV amu^{-1}) et ${}^{56}\text{Fe}^{26+}$ (1 GeV amu^{-1}), qui ont tous un TEL d'environ $150 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$. Comme on peut s'y attendre, les ions les plus

³ Dans le cas d'un électron incident, M est remplacé par m dans l'équation (4); la totalité de l'énergie pourrait être transférée. Cependant, à cause de l'indiscernabilité de l'électron incident et diffusé, l'énergie maximale transférée durant une collision est la moitié de son énergie initiale. De plus, puisque l'électron est beaucoup plus léger qu'un ion, il est dévié à chaque collision et donne des trajectoires non rectilignes.

énergétiques transfèrent plus d'énergie aux électrons. Ce sont ces électrons qui déterminent l'étendue de la pénombre dans ces traces (PLANTE et CUCINOTTA, 2008; PLANTE et CUCINOTTA, 2009; MUROYA et al., 2007; MEESUNGNOEN et al., 2002a).

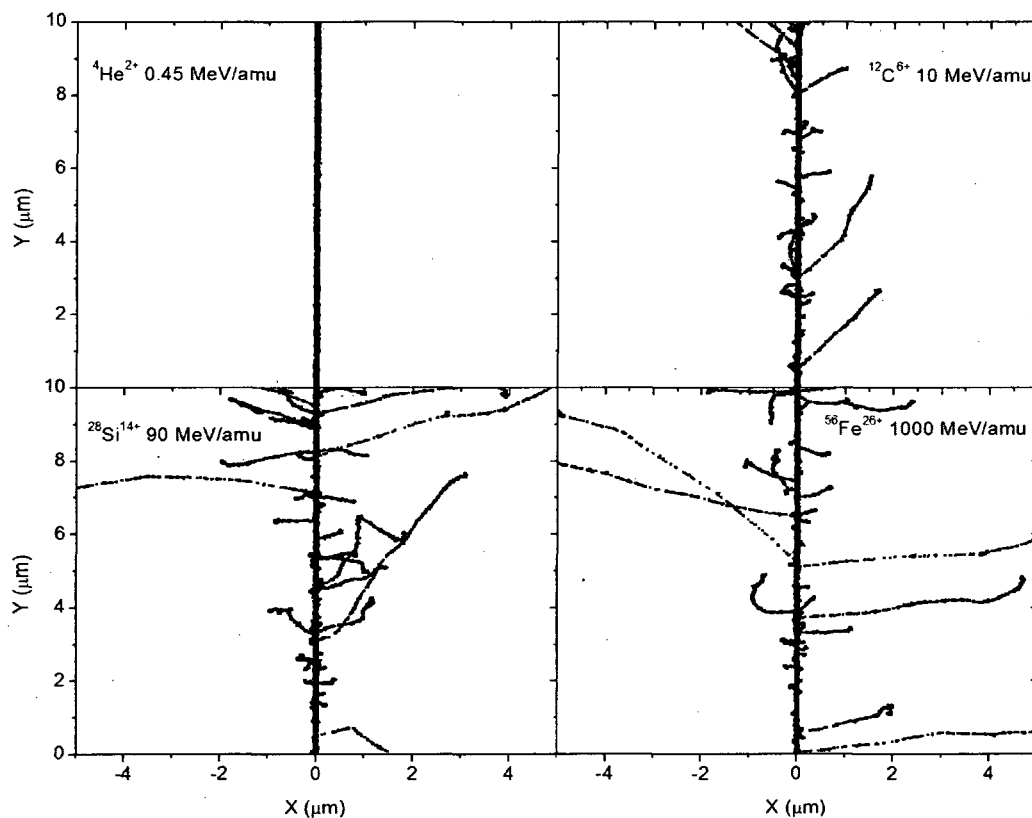


Figure 4 : Projections sur plan XY de trace de particules (à $\sim 10^{-12}$ s) pour les ions suivants: ${}^4\text{He}^{2+}$ ($0.45 \text{ MeV amu}^{-1}$), ${}^{12}\text{C}^{6+}$ (10 MeV amu^{-1}), ${}^{28}\text{Si}^{14+}$ (90 MeV amu^{-1}) et ${}^{56}\text{Fe}^{26+}$ (1 GeV amu^{-1}). Les ions sont générés à l'origine le long de l'axe des Y. Le TEL de ces ions est $\sim 150 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$. Chaque point représente une espèce radiolytique. Figure tirée de PLANTE et CUCINOTTA (2008).

I.4. Mécanismes de la radiolyse de l'eau

Le but de cette section est de donner un aperçu des mécanismes qui interviennent dans la radiolyse de l'eau et qui sont inclus dans nos programmes de simulation

(COBUT, 1993; COBUT et al., 1998). PLATZMANN (1958) a proposé trois étapes successives plus ou moins distinctes: physique ($\sim 10^{-15}$ s), physico-chimique (10^{-15} - 10^{-12} s) et chimique hétérogène (10^{-12} - 10^{-6} s). Bien que cette division, qui pourrait s'appliquer à tous les types de radiations (photons, neutrons, électrons et ions lourds) ne fasse pas l'unanimité, elle est très utile pour décrire les phénomènes.

I.4.1. Étape physique ($t < 10^{-15}$ s)

L'étape physique correspond au passage et à l'absorption de la radiation incidente, qui se termine environ 10^{-15} s après le début de l'irradiation. Durant cette étape, la radiation incidente va ioniser et exciter les molécules du milieu. Lors d'une *ionisation*, un électron est arraché à une couche périphérique de la molécule, créant ainsi un électron et un ion positif. L'ionisation est représentée comme suit :



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. L'excitation d'une molécule d'eau par une radiation est représentée à l'équation (6)



Les radiations directement ionisantes sont des particules chargées (électrons ou ions lourds) qui ionisent les molécules d'eau par interaction Coulombienne. Les radiations indirectement ionisantes comme la radiation électromagnétiques (rayons X ou rayons γ) et les neutrons vont également ioniser des électrons à la suite d'une interaction primaire. Les photons vont interagir avec le milieu par effet Compton et effet photoélectrique. Les neutrons vont interagir avec la matière par interactions élastiques ou nucléaires, libérant

des protons ou d'autres atomes énergétiques qui vont à leur tour ioniser et/ou exciter d'autres molécules. La géométrie de la déposition de l'énergie dépend fortement du type et de l'énergie de la radiation incidente.

En général, les niveaux d'ionisation et les états d'excitation d'une molécule ne sont pas uniques. Dans le cas de l'eau, ces niveaux sont bien connus (COBUT et al., 1998) et seront détaillés plus loin. Mentionnons également que les électrons de faible énergie (<100 eV) peuvent aussi exciter des niveaux d'énergie de rotation et de vibration des molécules d'eau (MICHAUD et al., 2003).

D'autre part, à l'étape physique, l'effet Auger (ANDERSON, 1984) se produit lors de l'ionisation de l'orbitale moléculaire interne (nommé $1a_1$). 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. L'électron Auger de la molécule d'eau a une énergie de 500 eV (SIEGBAHN et al., 1975). La molécule d'eau se retrouve alors dans l'état H_2O^{++} (doublement ionisé) à la suite de l'effet Auger.

Plus récemment, FERRADINI et JAY-GERIN (1998) ont proposé que l'ionisation multiple est nécessaire pour expliquer certains résultats expérimentaux, notamment l'augmentation du rendement primaire du couple ($HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$) à haut TEL (APPLEBY et SCHWARTZ, 1969) et la présence d'un maximum du rendement de H_2O_2 vers un TEL de $\sim 100-200$ keV/ μm (PASTINA et LAVERNE, 1999). Cette hypothèse a été étudiée en détails par MEENSUNGNOEN (2007). Ces travaux ont montré que l'ionisation multiple, et en particulier la double ionisation, lorsqu'elle est incluse dans les calculs, permet d'expliquer ces résultats (MEESUNGNOEN et JAY-GERIN, 2005).

I.4.2 Étape physico-chimique ($\sim 10^{-15}$ à 10^{-12} s)

Les molécules excitées et ionisées 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.

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 H_2O^+
- 4) Des molécules d'eau multiplement ionisées

Dans cette section, le devenir de ces molécules est discuté brièvement.

I.4.2.1. Les molécules excitées

Il existe plusieurs états électroniques excités de la molécule d'eau, qui ne sont pas occupés à l'état fondamental. Certains calculs effectués antérieurement (COBUT, 1993) ont montré que les états excités nommés $\tilde{\text{A}}^1\text{B}_1$ et $\tilde{\text{B}}^1\text{A}_1$ sont les plus importants pour la radiolyse de l'eau. Les molécules excitées peuvent revenir à leur état initial (non excité), mais peuvent également s'auto-ioniser ou se dissocier selon 3 modes différents, soit $\text{H}^+ + \cdot\text{OH}$, $2\text{H}^+ + \text{O}(^3\text{P})$ et $\text{H}_2 + \text{O}(^1\text{D})$. Ici, $\text{O}(^1\text{D})$ représente l'atome d'oxygène à l'état singulet ^1D tandis que $\text{O}(^3\text{P})$ correspond à l'oxygène à l'état triplet ^3P . La dissociation $\text{H}_2 + \text{O}(^1\text{D})$ explique, en partie, la présence d'hydrogène moléculaire à cette étape (LAVERNE et PIMBLOTT, 2000). D'autre part, $\text{O}(^1\text{D})$ réagit très rapidement avec une

molécule d'eau voisine pour former H_2O_2 (BIEDENKAPP et al., 1970), tandis que l'atome $\text{O}(^3\text{P})$ ne réagit pas avec l'eau mais peut réagir avec la plupart des molécules en solution (AMICHAÏ et TREINEIN, 1969).

Tableau 2: Rapports d'embranchement de molécules d'eau directement excitées (MEESUNGNOEN et JAY-GERIN, 2005)

$\text{H}_2\text{O}^*(\tilde{\text{A}}^1\text{B}_1) \rightarrow$	Déexcitation non-dissociative	45 %	\rightarrow	H_2O
	\rightarrow Déexcitation dissociative	55 %	\rightarrow	$\text{H}^* + \cdot\text{OH}$
$\text{H}_2\text{O}^*(\tilde{\text{B}}^1\text{A}_1) \rightarrow$	Auto-ionisation	50 %	\rightarrow	$\text{H}_2\text{O}^{*+} + \text{e}^-$
	\rightarrow Déexcitation non-dissociative	22.5 %	\rightarrow	H_2O
	\rightarrow Déexcitation dissociative	27.5 %	\rightarrow	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}^* + \cdot\text{OH} (79\%) \\ 2\text{H}^* + \text{O}(^3\text{P}) (8\%) \\ \text{H}_2 + \text{O}(^1\text{D}) (13\%) \end{array} \right.$

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 d'embranchement » ont été modifiées récemment pour tenir compte de nouveaux résultats expérimentaux (BARTELS et al., 2000; MUROYA et al., 2002, 2005; PASTINA et LAVERNE., 1999).

I.4.2.2 Les électrons

Tout électron créé avec une énergie inférieure au seuil d'excitation électronique (~ 7.3 eV) a une probabilité de se recombiner avec son cation parent H_2O^{*+} . La probabilité de recombinaison, qui dépend de l'énergie, a été déterminée précédemment à l'aide d'un calcul Monte-Carlo (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.

Tableau 3: Rapport d'embranchement de molécules d'eau excitées formées par recombinaison d'un électron avec son cation parent (MEESUNGNOEN et JAY-GERIN, 2005)

$H_2O^{*+} + e^- \rightarrow$	$H_2O_{vib}^*$			
$H_2O_{vib}^* \rightarrow$	Désexcitation non-dissociative	45 %	\rightarrow	H_2O
\rightarrow	Désexcitation dissociative	55 %	\rightarrow	$\left\{ \begin{array}{l} H^\bullet + \bullet OH \text{ (79\%)} \\ 2H^\bullet + O(^3P) \text{ (8\%)} \\ H_2 + O(^1D) \text{ (13\%)} \end{array} \right.$

Les électrons qui ne se sont pas recombines vont perdre leur énergie résiduelle par divers mécanismes jusqu'à ce que leur énergie corresponde à l'énergie thermique du milieu⁴ (thermalisation). Ensuite, ces électrons thermalisés vont s'hydrater pour se comporter comme une espèce chimique appelée électron hydraté (HART et BOAG, 1962; BOAG et HART, 1963; KEENE, 1963; MOZUMDER, 1999).

I.4.2.3. Les ions positifs

Les ions H_2O^{*+} , durant leur courte demi-vie ($\sim 10^{-14}$ s), peuvent suivre une marche aléatoire (OGURA et HAMILL, 1973), puis transférer un proton vers une molécule d'eau voisine, ce qui donne un ion H_3O^+ et un radical $\bullet OH$ (MOZUMDER et MAGEE, 1975). Ce mécanisme est en compétition avec la recombinaison de l'électron.

I.4.2.4. Les ions négatifs

L'ion H_2O^- 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,

⁴ Cette énergie est donnée par $k_B T \sim 0.025$ eV à 25°C (k_B est la constante de Boltzmann et T la température en degrés Kelvin).

qui se dissocie selon le mode $\cdot\text{OH} + \text{H}$. Ce H , très réactif, réagit ensuite avec une molécule d'eau voisine pour donner H_2 et OH (MELTON et NEECE 1971). Ce mécanisme d'attachement dissociatif est aussi une source d'hydrogène moléculaire à l'étape physico-chimique (COBUT et al., 1996).

I.4.2.5. Autres éléments

Après avoir subi l'effet Auger ou une ionisation multiple, l'ion H_2O^{++} se dissocie selon (OHNO et al., 1975)



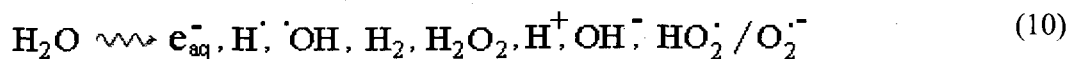
suivi de



Lorsque l'ionisation multiple est importante, les atomes $\text{O}({}^3\text{P})$ vont réagir avec $\cdot\text{OH}$ (à l'étape chimique) :



Cette réaction est responsable de la formation de $\text{HO}_2\cdot$ et compétitionne avec la réaction $\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$. Ceci peut donc expliquer le maximum du rendement de H_2O_2 observé expérimentalement. Pour les valeurs de TEL utilisées dans ce travail, l'effet Auger et l'ionisation multiple ne sont pas très importants. On peut donc représenter la radiolyse de l'eau à l'étape physico-chimique comme suit :



I.4.3. 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 , $\cdot OH$, H_2 , H_2O_2 , OH^- et H^+ . D'autres espèces ($O(^3P)$, ...) sont également présentes, mais en quantité peu importante. La concentration de ces espèces chimiques est très élevée dans les grappes. Les espèces vont diffuser dans le milieu et auront l'occasion de réagir chimiquement entre elles et avec les solutés présents en solution. 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. On définit le *rendement radiolytique* de l'espèce X, noté $G(X)$, par :

$$G(X) = \frac{\text{Nombre d'espèces X créées (ou détruites)}}{100 \text{ eV d'énergie déposée}} \quad (11)$$

Les unités du rendement radiolytique sont données en molécules/100 eV⁵. De même, on définit les rendements primaires, notés G_X , qui correspondent aux rendements à la fin de l'expansion des grappes, soit $\sim 10^{-6}$ s. Des valeurs récentes des rendements primaires de la radiolyse de l'eau liquide pure à 25 °C par irradiation avec des rayons γ du ^{60}Co sont donnés par (LAVERNE, 2004)

$$G_{e^-_{aq}} = 2.50 \quad G_{H^\bullet} = 0.56; \quad G_{H_2O_2} = 0.7; \quad G_{H_2} = 0.45; \quad G_{\cdot OH} = 2.50 \quad (12)$$

On peut également définir la quantité ΔG^6 d'une réaction chimique par :

$$\Delta G(R) = \frac{\text{Nombre de réaction chimique R}}{100 \text{ eV d'énergie déposée}} \quad (13)$$

⁵ En unités SI, 1 molec./100 eV \approx 0.10364 $\mu\text{mol/J}$

⁶ Une réaction chimique va entraîner un changement (Δ) dans les valeurs de rendements. À ne pas confondre avec la différence d'enthalpie libre (ΔG) en thermodynamique.

La simulation de l'étape chimique hétérogène ayant occupé une partie importante de mes activités de recherches, elle sera détaillée au chapitre III.

I.5 Objectifs du projet

Afin de mieux comprendre l'effet du rayonnement sur les cellules et les tissus, la radiolyse de l'eau a donc été l'objet d'études intensives depuis la découverte de la radioactivité (FERRADINI et JAY-GERIN, 1999). Ainsi, au cours des 50 dernières années, beaucoup d'efforts ont été investis dans les modèles expliquant les aspects géométriques de la déposition de l'énergie par la radiation incidente (PARETZKE, 1987), la compréhension de la séquence complexe des événements suivant la déposition de l'énergie, qui comprend, entre autres, la dissociation de molécules ionisées et excitées (SWIATLA-WOJCIK et BUXTON, 1995; MOZUMDER et MAGEE, 1975), l'attachement dissociatif (ROWNTREE et al., 1991) et la solvation de l'électron (MOZUMDER, 1999). Ces mécanismes conduisent à la formation d'espèces radiolytiques qui, durant leur diffusion, auront l'opportunité de réagir chimiquement. Ainsi, de nombreux codes et modèles ont permis de réaliser des progrès importants dans la simulation de trajectoires de particules créées par la radiation ionisante (résumés dans NIKJOO et al., 2006). La radiolyse de l'eau pure par le rayonnement de faible transfert d'énergie linéaire (TEL) tels que les rayons γ du ^{60}Co ou les électrons accélérés est maintenant très bien comprise.

Notre approche est de simuler la radiolyse de l'eau pure et de solutions aqueuses diluées pour éventuellement appliquer les méthodes développées à des molécules plus complexes. En fait, la simulation de l'irradiation de molécules simples en solution peut nous en apprendre beaucoup sur la chimie. Au chapitre II, les méthodes Monte-Carlo

appliquées au transport de particules qui sont utilisées dans nos programmes sont présentées. Au chapitre III, la simulation de l'étape physique de la radiolyse de l'eau par des électrons, des ions lourds, des photons et des neutrons est présentée. Au chapitre IV, la simulation Monte-Carlo de la chimie inhomogène par les méthodes pas-à-pas et des temps de réaction indépendants sont présentés. Au chapitre V, les rendements des espèces radiolytiques obtenues par simulation de la radiolyse de l'eau en fonction du pH, du TEL et du type d'ion incident sont présentés. Au chapitre VI, la simulation du dosimètre de Fricke et du dosimètre cérique par des radiations de faible TEL réalisées avec le programme pas-à-pas sont présentées. Au chapitre VII, des applications possibles du programme sont suggérées : l'étude du débit de dose, l'évolution à long terme d'une solution irradiée, la dosimétrie par gel de polymères et le possible rôle des radiations dans l'évolution chimique.

II. Simulation Monte-Carlo du transport de particules

Les méthodes de simulation Monte-Carlo du transport de particules qui sont utilisées dans nos programmes sont présentées dans ce chapitre. Ces techniques peuvent s'appliquer à la simulation du transport des ions lourds, des électrons, des neutrons et des photons. La première partie est une brève introduction aux méthodes Monte-Carlo. La deuxième partie concerne le transport des particules en général.

II.1. Méthodes Monte-Carlo

Les méthodes Monte-Carlo sont utilisées dans beaucoup d'applications. Ici les principales méthodes utilisées dans le cadre de ce travail seront présentées, à savoir la génération de distributions de probabilités à partir de nombres aléatoires uniformément distribués (DEVROYE, 1986).

II.1.1 Générateur de nombres aléatoires

Pour effectuer les simulations, il faut générer des nombres aléatoires uniformément distribués entre 0 et 1. Un générateur de nombres pseudo-aléatoires sera utilisé, c'est-à-dire une fonction qui va générer une série de nombres aléatoires à partir d'une valeur ISEED donnée. Celui qui a été choisi est présenté dans PRESS et al. (1992). Ce générateur compte une dizaine de lignes de codes et sa période d'environ $\sim 10^9$ est largement suffisante pour nos besoins⁷.

II.1.2 Échantillonnage dans un tableau

Soit un certain nombre (N) d'événements, chacun avec une probabilité p_i . Il s'agit d'une distribution de probabilité discrète. Les probabilités sont normalisées :

⁷ La plupart des algorithmes utilisés par les programmes nécessitent plusieurs nombres aléatoires. Les nombres aléatoires étant utilisés par plusieurs algorithmes différents dans nos codes, la probabilité que la même série de nombres aléatoires soient utilisés par le même algorithme est réduite.

$$\sum_{i=1}^N p_i = 1 \quad (1)$$

Les probabilités cumulées P_k sont obtenues en sommant les probabilités p_i de $i=1$ à $i=k$:

$$P_k = \sum_{i=1}^k p_i \quad (2)$$

Nous souhaitons simuler les événements « i » selon leurs probabilités respectives p_i . Pour ce faire, les probabilités cumulées sont utilisées (figure 1b). Un nombre aléatoire R uniformément distribué entre 0 et 1 est généré, ce qui donne une valeur sur l'axe de gauche du graphique. On détermine ensuite la valeur de k qui vérifie

$$P_k < R \leq P_{k+1} \quad (3)$$

La valeur de k ainsi obtenue indique l'événement k qui va se produire.

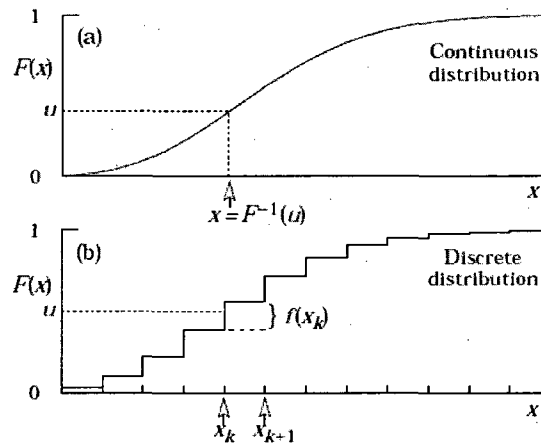


Figure 1 : Distributions de probabilités cumulées (a) pour une fonction continue et (b) pour une distribution discrète.

II.1.3 Méthode d'inversion

Dans certains cas, le nombre d'événements possibles est infini (par exemple, une position x sur l'axe réel). La probabilité de trouver une distance entre x et $x+dx$ est

décrite par la distribution de probabilité continue $f(x)dx$. Cette distribution est normalisée :

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x')dx' = 1 \quad (4)$$

La distribution de probabilité cumulée $F(x)$ est donnée par :

$$F(x) = \int_{-\infty}^x f(x')dx' \quad (5)$$

Soit X , un nombre aléatoire distribué selon la distribution de probabilité continue $f(x)$ et R , un nombre aléatoire uniformément distribué entre 0 et 1. Si la primitive de $f(x)$ est $F(x)$ et que son inverse est facile à obtenir⁸, on peut utiliser la relation

$$F(X) = \int_{-\infty}^X f(x')dx' = R \quad (6a)$$

$$X = F^{-1}(R) \quad (6b)$$

pour générer une valeur de X . L'exemple classique utilisé pour illustrer le fonctionnement de cette méthode est la distribution exponentielle. Cette dernière s'écrit :

$$f(x) = \frac{e^{-x/\lambda}}{\lambda}, \quad x \geq 0, \lambda > 0 \quad (7)$$

En intégrant et en inversant, on trouve :

$$X = -\lambda \log(1 - R) \quad \text{ou} \quad X = -\lambda \log(R) \quad (8)$$

car $1-R$ a la même distribution que R . Sur la figure 1, on remarque que cette méthode est la limite continue de l'échantillonnage dans un tableau.

⁸ Lorsque l'inverse est difficile ou impossible à obtenir analytiquement, on peut quand même utiliser cette méthode en calculant les valeurs de probabilités cumulées à certaines valeurs de x , qui sont enregistrées dans des tables. On peut alors procéder de la manière décrite à l'échantillonnage dans un tableau, mais cette fois en interpolant les valeurs trouvées.

II.1.4 Méthode de rejet

Dans certains cas, la distribution de probabilité cumulée est impossible à obtenir ou à inverser. Soit $f(x)$, la distribution de probabilité à générer. Supposons que $f(x)$ puisse s'écrire sous la forme

$$f(x) = g(x)\rho(x) \tag{9}$$

où $g(x)$ est une distribution de probabilité normalisée et facile à échantillonner (exemple : exponentielle) et la densité $\rho(x)$ est bornée par une constante $c \geq 1$ ($\rho(x) \leq c$). Dans ce cas, on peut générer des nombres aléatoires distribués selon la distribution $f(x)$ grâce à l'algorithme 1 :

Algorithme 1 : Méthode de rejet

RÉPÉTER

{

 Générer une valeur de X distribué selon $g(x)$

 Générer une valeur de R (nombre aléatoire entre 0 et 1)

}

TANT QUE $cR > \rho(X)$

RETOURNER X ■

Intuitivement, on peut expliquer cette méthode de la façon suivante (figure 2). On génère un couple de points dans le plan (X, cR) . On vérifie ensuite si $cR \leq \rho(X)$. Si la condition est vraie, alors la distribution X est distribuée selon la densité $\rho(X)$.

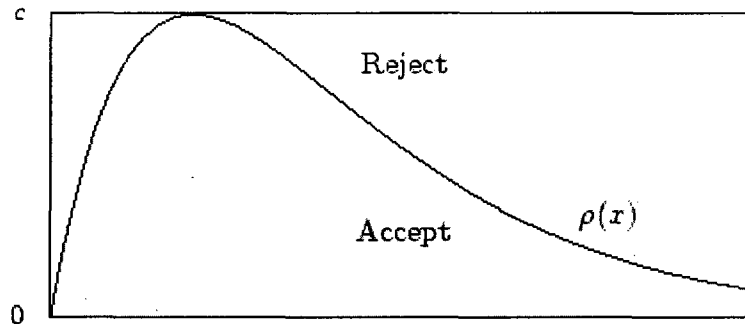


Figure 2 : Méthode de rejet. Deux nombres aléatoires sont utilisés pour générer un point dans le plan (X, cR) ⁹.

II.1.5 Méthode de composition

Cette méthode est une combinaison des méthodes précédentes. Supposons que la distribution à échantillonner puisse se mettre sous la forme

$$f(x) = \sum_{i=1}^n \alpha_i \psi_i(x) \phi_i(x) \quad (10)$$

où les fonctions $\phi_i(x)$ sont des distributions normalisées pour lesquelles on peut appliquer l'échantillonnage direct. De plus, on a les conditions $\phi_i(x) \geq 0$, $\alpha_i \geq 0$, $\alpha = \sum \alpha_i$ et $0 \leq \psi \leq 1$. On va générer trois nombres aléatoires R_1 , R_2 et R_3 . Le nombre R_1 va déterminer quel embranchement sera choisi :

$$\alpha_{j-1} / \alpha \leq R_1 \leq \alpha_j / \alpha \quad (11)$$

Une valeur X est ensuite échantillonnée selon la méthode d'inversion pour $\phi_i(x)$, i.e. $X = \Phi_j^{-1}(R_2)$, où Φ est la distribution de probabilité cumulée de $\phi_i(x)$. Si $R_3 \leq \psi_j(x)$, la valeur de X est conservée. Sinon, on génère trois nouveaux nombres aléatoires et on recommence.

⁹ Figure tirée de <http://planetmath.org/encyclopedia/AcceptanceRejectionMethod.html>

II.1.6. Applications

Dans cette section, des exemples importants qui sont utilisés dans nos programmes pour la génération de nombres aléatoires de distributions plus complexes à partir de distributions simples sont présentés.

II.1.6.1 Direction isotrope en 2D

Il arrive souvent que l'on doive générer une direction aléatoire dans un plan. Par exemple, lors d'un effet Compton, on connaît l'angle de déviation du photon diffusé par rapport à la trajectoire incidente. Par contre, cette déviation peut se produire dans n'importe quel plan. Une méthode décrite par VON NEUMANN (1951) a l'avantage de ne pas utiliser les fonctions trigonométriques pour le calcul. Soient deux nombres aléatoires R_1 et R_2 uniformément distribués entre 0 et 1. De plus, soient $X=2R_1-1$ et $Y=R_2$. On choisit les nombres qui respectent la condition $X^2 + Y^2 \leq 1$. En normalisant, on génère un vecteur $(\cos(\alpha), \sin(\alpha))$, uniformément distribué pour α variant entre 0 et π :

$$(\cos(\alpha), \sin(\alpha)) = \left(\frac{X}{\sqrt{X^2 + Y^2}}, \frac{Y}{\sqrt{X^2 + Y^2}} \right) \quad (12)$$

En posant $\theta=2\alpha$ et en utilisant des identités trigonométriques¹⁰, on trouve :

$$(\cos(\theta), \sin(\theta)) = \left(\frac{X^2 - Y^2}{X^2 + Y^2}, \frac{2XY}{X^2 + Y^2} \right) \quad (13)$$

Il est ainsi possible de générer une direction aléatoire dans le plan sans avoir à calculer des fonctions trigonométriques ni de racine carrée.

¹⁰ $\cos(\theta) = \cos(2\alpha) = \cos^2(\alpha) - \sin^2(\alpha)$

$\sin(\theta) = \sin(2\alpha) = 2 \sin(\alpha) \cos(\alpha)$

II.1.6.2 Direction isotrope en 3D

Un autre cas fréquent qui se présente lors de la simulation du transport de particules est la génération d'une direction aléatoire dans l'espace 3D. La méthode intuitive serait de choisir des angle θ et φ dans les intervalles $[0, \pi]$ et $[0, 2\pi]$ respectivement. Cependant, les directions générées ne seraient pas distribuées de façon isotrope dans l'espace. On peut écrire l'élément différentiel de direction en coordonnées sphériques comme

$$f(\theta, \varphi)d\theta d\varphi = \frac{1}{4\pi} \sin(\theta)d\theta d\varphi = g(\theta)h(\varphi)d\theta d\varphi \quad (14a)$$

$$g(\theta) = \frac{1}{2} \sin(\theta) \quad (14b)$$

$$h(\varphi) = \frac{1}{2\pi} \quad (14c)$$

On peut donc générer les angles Θ et Φ correspondants aux distributions (14b) et (14c) par échantillonnage direct à partir de deux nombres aléatoires R_1 et R_2 :

$$\Theta = \cos^{-1}(1 - 2R_1) \quad (15a)$$

$$\Phi = 2\pi R_2 \quad (15b)$$

II.1.6.3 Méthode de Box-Muller

La méthode de Box-Muller (PRESS et al., 1992) est très importante en simulation, car elle permet de générer des nombres aléatoires distribués selon la distribution Gaussienne :

$$p(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}} dx \quad (16)$$

Pour ce faire, considérons les variables aléatoires x_1 et x_2 , dont la distribution de probabilité conjointe est $p(x_1, x_2)$. Supposons maintenant qu'il existe deux variables y_1 et y_2 , qui sont fonction des variables x_1 et x_2 . On a donc :

$$p(y_1, y_2) dy_1 dy_2 = p(x_1, x_2) \left| \frac{\partial(x_1, x_2)}{\partial(y_1, y_2)} \right| dx_1 dx_2 \quad (17)$$

La quantité à gauche de $dx_1 dx_2$ est le Jacobien de la transformation (GRADSHTEYN et RYZHIK, 2000). Supposons que les variables x_1 et x_2 sont distribuées uniformément dans l'intervalle $[0,1]$. Considérons la transformation suivante :

$$y_1 = \sqrt{-2 \ln(x_1)} \cos(2\pi x_2) \quad (18a)$$

$$y_2 = \sqrt{-2 \ln(x_1)} \sin(2\pi x_2) \quad (18b)$$

La transformation inverse s'écrit :

$$x_1 = e^{-\frac{(y_1^2 + y_2^2)}{2}} \quad (19a)$$

$$x_2 = \frac{1}{2\pi} \arctan\left(\frac{y_2}{y_1}\right) \quad (19b)$$

Le Jacobien de la transformation est alors:

$$\left| \frac{\partial(x_1, x_2)}{\partial(y_1, y_2)} \right| = \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial y_1} & \frac{\partial x_1}{\partial y_2} \\ \frac{\partial x_2}{\partial y_1} & \frac{\partial x_2}{\partial y_2} \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{y_1^2}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{y_2^2}{2}} \quad (20)$$

Donc, étant donné qu'il s'agit du produit de fonctions de y_1 et y_2 seulement, chaque y est distribué indépendamment. La méthode de Box-Muller permet ainsi de générer deux nombres aléatoires indépendants distribués selon une Gaussienne.

II.1.6.4 Distribution de Maxwell

Cette distribution est très importante en physique, car plusieurs phénomènes sont décrits par cette distribution. La distribution des vitesses des molécules dans un gaz ou un liquide en est un exemple (REIF, 1965).

$$f_v(v_x, v_y, v_z) = f_{v_x}(v_x) f_{v_y}(v_y) f_{v_z}(v_z) \quad (21a)$$

$$f_{v_i}(v_i) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv_i^2}{2k_B T}} \quad (21b)$$

$$f_{\vec{v}}(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}} \quad (21c)$$

La distribution des vitesses est donnée par :

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (22)$$

Le facteur $4\pi v^2$ apparaît comme élément de volume. Pour générer cette distribution, trois nombres aléatoires indépendants distribués selon la distribution Gaussienne seront générés par la méthode de Box-Muller, de variance $k_B T/m$. La distribution des vitesses ainsi générées est Maxwellienne (DEVROYE, 1986).

II.2 Sections efficaces et libre parcours moyen

La simulation Monte-Carlo du transport de particules consiste à suivre une particule et ses interactions dans le milieu. Elle sera suivie jusqu'à ce qu'elle ait perdu son énergie ou qu'elle disparaisse par un processus physique (exemple : effet photoélectrique dans le cas du photon). Soit une particule qui, au départ, a une énergie E donnée, est située dans le plan cartésien à la position x, y, z et se dirige vers une direction donnée par θ et φ , qui sont respectivement les angles entre le vecteur direction et l'axe Oz et l'angle azimutal dans le plan Oxy . Le vecteur direction de la particule à cet instant est donné par :

$$\vec{v} = \begin{pmatrix} \sin(\theta) \cos(\varphi) \\ \sin(\theta) \sin(\varphi) \\ \cos(\theta) \end{pmatrix} \quad (23)$$

Ce sont les cosinus directeurs. Ce système de coordonnées est représenté à la figure 3.

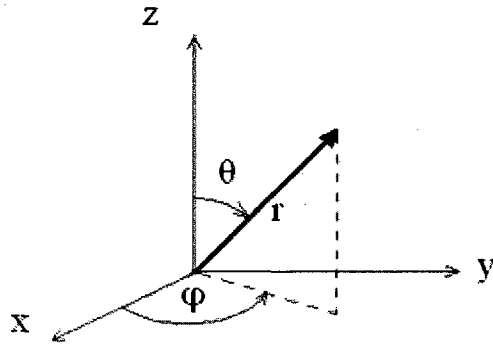


Figure 3 : Système de coordonnées sphériques. Ici $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ et $0 \leq \theta \leq \pi$.

Soit un faisceau de particules d'intensité I et d'énergie E qui interagissent avec une couche de matière de densité N , d'épaisseur dx (figure 4). Après avoir traversé la couche, l'intensité du faisceau incident est diminuée de

$$dI = -\sigma(E)NIdx \quad (24)$$

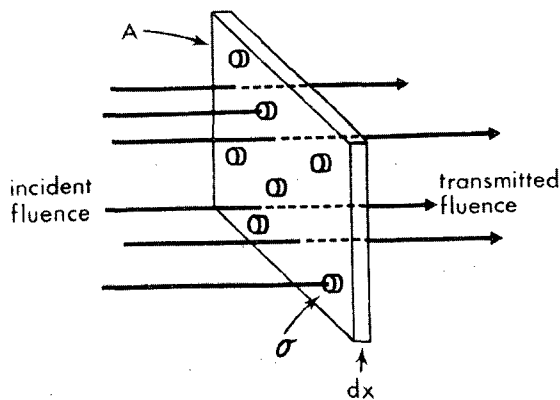


Figure 4 : Notion de section efficace. Des particules irradient une surface A d'épaisseur dx . Les molécules cibles ont une surface projetée σ , représentant leur probabilité d'interaction avec les particules incidentes. Figure tirée d'ANDERSON (1984).

Où $\sigma(E)$ est la section efficace totale d'interaction par atome cible (unités : 1 barn = 10^{-24} cm²), ou *section efficace microscopique*, tandis que $\Sigma(E) = N\sigma(E)$ est la *section efficace macroscopique* (unités : cm⁻¹). Si $\sigma(E)$ reste constante entre deux interactions consécutives, on peut écrire

$$I(x) = I(0)e^{-x/\lambda(E)} \quad (25)$$

où $\lambda(E) = 1/(N\sigma(E))$ est le *libre parcours moyen*¹¹. La probabilité d'interaction suit donc une distribution exponentielle. On peut échantillonner une valeur du libre parcours (s) entre deux interactions à partir d'un nombre aléatoire R uniformément distribué entre 0 et 1 en utilisant la méthode d'inversion mentionnée précédemment :

$$s = -\lambda \log(R) \quad (26)$$

Après un déplacement d'une distance s dans la direction donnée par l'équation (23), la nouvelle position de la particule est :

$$\begin{aligned} x' &= x + s \sin(\theta) \cos(\varphi) \\ y' &= y + s \sin(\theta) \sin(\varphi) \\ z' &= z + s \cos(\theta) \end{aligned} \quad (27)$$

Remarquons finalement que les sections efficaces présentées dans cette section sont les *sections efficaces totales*. Elles sont souvent calculées en intégrant la *section efficace différentielle* en angle et/ou en énergie.

II.3 Choix de l'interaction

En général, la section efficace totale est la somme de plusieurs sections efficaces. La section efficace totale est utilisée pour déterminer le libre parcours de la particule. Le

¹¹ On suppose ici que le libre parcours moyen est beaucoup plus grand que la longueur d'onde typique des particules impliquées, afin que les collisions multiples soient incohérentes. Mentionnons également que certains articles présentent la quantité « inverse mean free path » au lieu de la section efficace.

rapport entre la section efficace d'un phénomène par rapport à la section efficace totale représente la probabilité que cette interaction se produise. La technique d'échantillonnage dans un tableau peut donc être utilisée pour déterminer le phénomène qui aura lieu pour une particule d'énergie donnée.

On peut aisément comprendre l'importance de connaître les sections efficaces totales et différentielles en fonction de l'énergie pour les codes de transport de particules. Or, ces sections efficaces d'interaction avec l'eau sont facilement mesurables en phase gazeuse, mais ces mêmes mesures sont très difficiles à réaliser dans l'eau liquide (PIMBLOTT et LAVERNE, 2007).

II.4. Changement de direction et déplacements

Lorsque la particule subit une interaction, la direction de la trajectoire de la particule change. Supposons que les trajectoires avant et après l'interaction soient décrites par les vecteurs directeurs \bar{v}_0 et \bar{v}_1 :

$$\bar{v}_0 = \begin{pmatrix} v_{0_x} \\ v_{0_y} \\ v_{0_z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin(\theta_0) \cos(\varphi_0) \\ \sin(\theta_0) \sin(\varphi_0) \\ \cos(\theta_0) \end{pmatrix}; \bar{v}_1 = \begin{pmatrix} v_{1_x} \\ v_{1_y} \\ v_{1_z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin(\theta_1) \cos(\varphi_1) \\ \sin(\theta_1) \sin(\varphi_1) \\ \cos(\theta_1) \end{pmatrix} \quad (28)$$

Les angles θ_0 , φ_0 , φ_1 et θ_1 sont les angles de la trajectoire de la particule donnés dans le système du laboratoire en coordonnées sphériques (voir figure 3). On définit également

$$A_{1,0} = \sin(\theta_0) \cos(\varphi_0) \quad (29a)$$

$$A_{2,0} = \sin(\theta_0) \sin(\varphi_0) \quad (29b)$$

Nous souhaitons connaître la nouvelle direction \bar{v}_1 dans le référentiel du laboratoire sachant que la trajectoire subit une déflexion φ et θ par rapport à sa trajectoire originale. Pour faire cela, on fait un changement de système de coordonnées. Soit R, le référentiel

du laboratoire et R'' , un système de coordonnées dans lequel \bar{v}_0 est orienté selon un axe z'' . La déviation de la trajectoire sera effectuée dans le système de coordonnées R'' . On va ensuite appliquer une transformation qui permet de passer de R'' à R .

Pour passer de R à R'' on doit :

- 1) Faire une rotation de φ_0 autour de z (x vers y) pour amener la projection de \bar{v}_0 qui est perpendiculaire à z' sur x' .
- 2) Faire une rotation de θ_0 autour de y' pour amener l'axe z'' dans la direction de \bar{v}_0 .

Les rotations inverses peuvent s'écrire :

$$\bar{v}'_0 = \begin{pmatrix} v'_{0x} \\ v'_{0y} \\ v'_{0z} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\theta_0) & 0 & \sin(\theta_0) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\theta_0) & 0 & \cos(\theta_0) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} v''_{0x} \\ v''_{0y} \\ v''_{0z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v''_{0x} \cos(\theta_0) + v''_{0z} \sin(\theta_0) \\ v''_{0y} \\ -v''_{0x} \sin(\theta_0) + v''_{0z} \cos(\theta_0) \end{pmatrix} \quad (30)$$

et

$$\bar{v}_0 = \begin{pmatrix} v_{0x} \\ v_{0y} \\ v_{0z} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(-\varphi_0) & \sin(-\varphi_0) & 0 \\ -\sin(-\varphi_0) & \cos(-\varphi_0) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} v'_0 \\ v'_0 \\ v'_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v'_{0x} \cos(\varphi_0) - v'_{0y} \sin(\varphi_0) \\ v'_{0x} \sin(\varphi_0) + v'_{0y} \cos(\varphi_0) \\ v'_{0z} \end{pmatrix} \quad (31)$$

En combinant les équations, on trouve :

$$\bar{v}_0 = \begin{pmatrix} v_{0x} \\ v_{0y} \\ v_{0z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (v''_{0x} \cos(\theta_0) + v''_{0z} \sin(\theta_0)) \cos(\varphi_0) - v''_{0y} \sin(\varphi_0) \\ (v''_{0x} \cos(\theta_0) + v''_{0z} \sin(\theta_0)) \sin(\varphi_0) + v''_{0y} \cos(\varphi_0) \\ -v''_{0x} \sin(\theta_0) + v''_{0z} \cos(\theta_0) \end{pmatrix} \quad (32)$$

Or, dans le système R'' , le vecteur direction après l'interaction est donné par :

$$\bar{v}''_1 = \begin{pmatrix} v''_{1x} \\ v''_{1y} \\ v''_{1z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin(\theta) \cos(\varphi) \\ \sin(\theta) \sin(\varphi) \\ \cos(\theta) \end{pmatrix} \quad (33)$$

Il suffit maintenant d'appliquer la transformation $R'' \rightarrow R$ pour calculer \bar{v}_1 dans le système du laboratoire :

$$\cos(\theta_1) = \cos(\theta) \cos(\theta_0) - \sin(\theta) \cos(\varphi) \sin(\theta_0) \quad (34)$$

$$\cos(\varphi_1) = \frac{1}{\sin(\theta_1)} [(\sin(\theta) \cos(\varphi) \cos(\theta_0) + \cos(\theta) \sin(\theta_0)) \cos(\varphi_0) - \sin(\theta) \sin(\varphi) \sin(\varphi_0)]$$

$$\sin(\varphi_1) = \frac{1}{\sin(\theta_1)} [(\sin(\theta) \cos(\varphi) \cos(\theta_0) + \cos(\theta) \sin(\theta_0)) \sin(\varphi_0) + \sin(\theta) \sin(\varphi) \cos(\varphi_0)]$$

D'où l'algorithme de changement de direction Diran utilisé dans nos programmes. On calcule d'abord les quantités $A_{1,0}$, $A_{2,0}$, A_3 , A_4 et A_5 :

$$A_{1,0} = \sin(\theta_0) \cos(\varphi_0) \quad (35a)$$

$$A_{2,0} = \sin(\theta_0) \sin(\varphi_0) \quad (35b)$$

$$A_3 = \sin(\theta) \cos(\varphi) \quad (35c)$$

$$A_4 = A_3 \cos(\theta_0) + \cos(\theta) \sin(\theta_0) \quad (35d)$$

$$A_5 = \sin(\theta) \sin(\varphi) \quad (35e)$$

Après l'interaction, A_1 et A_2 deviennent :

$$A_{2,1} = A_4 \sin(\varphi_0) + A_5 \cos(\varphi_0) \quad (36a)$$

$$A_{1,1} = A_4 \cos(\varphi_0) - A_5 \sin(\varphi_0) \quad (36b)$$

On peut maintenant calculer les valeurs de θ_1 et φ_1 dans le système de coordonnées du laboratoire après l'interaction :

$$\cos(\theta_1) = \cos(\theta_0) \cos(\theta) - A_3 \sin(\theta_0) \quad (37a)$$

$$\sin(\theta_1) = \sqrt{1 - \cos^2(\theta_1)} \quad (37b)$$

$$\cos(\varphi_1) = A_{1,1} / \sin(\theta_1) \quad (37c)$$

$$\sin(\varphi_1) = A_{2,1} / \sin(\theta_1) \quad (37d)$$

III. Simulation Monte-Carlo de la radiolyse de l'eau par des radiations ionisantes

Dans ce chapitre, la simulation Monte-Carlo de la radiolyse de l'eau par des électrons, des ions lourds, des photons et des neutrons est présentée. Les méthodes de transport de particules présentées au chapitre II sont utilisées. Les sections efficaces sont d'une importance cruciale dans les programmes de transport de particules, car elles déterminent le libre parcours moyen, les types d'interaction ainsi que les pertes d'énergie et la déflexion angulaire ayant lieu à chaque interaction. Elles seront donc détaillées dans ce chapitre. Les interactions des radiations ionisantes conduisent à la formation de molécules ionisées et excitées, qui vont par la suite se dissocier pour donner les espèces radiolytiques. Ceci a été discuté au chapitre I. La simulation de l'étape de chimie hétérogène, qui est la même pour tous les types de radiations, sera présentée au chapitre suivant. La simulation de cette étape permettra de calculer les rendements radiolytiques à partir de la déposition initiale des espèces radiolytiques (traces des particules).

III.1. Simulation Monte-Carlo de la radiolyse de l'eau par des électrons

La simulation Monte-Carlo de la radiolyse de l'eau par des électrons a été beaucoup étudiée; une revue des programmes de simulation existants est présentée dans NIKJOO et al. (2006). Puisque tous les autres types de radiations ionisantes vont générer un grand nombre d'électrons dans le milieu irradié (PIMBLOTT et LAVERNE, 2007), cette étude est grandement justifiée. Le code de simulation Monte-Carlo de la radiolyse de l'eau par des électrons sera donc utilisé pour calculer les trajectoires des électrons secondaires produits par les autres types de radiations. Dans cette section, une revue des phénomènes

et des sections efficaces utilisée dans nos codes est présentée. Le lecteur pourra retrouver plus de détails dans la thèse de COBUT (1993).

III.1.1 Interaction des électrons avec l'eau

La grande majorité des électrons créés par la radiation ionisante sont d'énergie inférieure à 100 eV (PIMBLOTT et LAVERNE, 2007). Cependant, ces électrons de faible énergie sont très importants, car ils peuvent créer des cassures double-brin dans l'ADN (BOUDAÏFFA et al., 2000). Cette étude est limitée aux électrons d'énergie non-relativistes, soit inférieure à 150 keV. Sauf pour les énergies très faibles (<10-20 eV), les principaux mécanismes d'interaction sont l'ionisation et l'excitation de molécules du milieu, ainsi que les collisions élastiques. Aux faibles énergies, il faut ajouter l'excitation de niveaux de vibration et de rotation et l'attachement dissociatif.

III.1.1.1 Ionisation

L'ionisation est le phénomène le plus important pour des électrons d'énergie supérieure à 10 eV. Il existe 5 orbitales moléculaires de la molécule d'eau, nommés 1b_1 , 3a_1 , 1b_2 , 2a_1 et 1a_1 . Pour obtenir les sections efficaces différentielles et totales, l'équation semi-empirique de Rudd (RUDD, 1990) est utilisée.

$$\frac{d\sigma_{ion}^i}{dw} = \frac{d\sigma_{ion}^{i(1)}}{dw} + \frac{d\sigma_{ion}^{i(2)}}{dw} \quad (1a)$$

$$\frac{d\sigma_{ion}^{i(1)}}{dw} = \frac{S_i}{I_i} F_1(t) \left[\frac{1}{(1+w)^3} + \frac{1}{(t-w)^3} - \frac{1}{(1+w)^{3/2}(t-w)^{3/2}} \right] \quad (1b)$$

$$\frac{d\sigma_{ion}^{i(2)}}{dw} = \frac{S_i}{I_i} F_2(t) \left[\frac{1}{(1+w)^2} + \frac{1}{(t-w)^2} - \frac{1}{(1+w)(t-w)} \right] \quad (1c)$$

La section efficace différentielle est écrite en fonction de $t=T/I_i$ et $w=W/I_i$, où T est l'énergie de l'électron primaire, W est l'énergie de l'électron ionisé et I_i est l'énergie de liaison de l'orbitale moléculaire i . Le facteur multiplicatif $S_i = 4\pi a_0^2 N_i (\mathcal{R}/I_i)^2$, a_0 est le

rayon de Bohr (5.3×10^{-11} m), \mathfrak{R} est l'énergie de Rydberg (13.6 eV) et N_i est le nombre d'électrons de l'orbitale, qui est égal à 2 dans tous les cas. Les fonctions $F_1(t)$ et $F_2(t)$ sont données par

$$F_1(t) = A_1 \frac{\ln(t)}{t + B_1} \quad (2a)$$

$$F_2(t) = \frac{A_2}{t + B_2} \quad (2b)$$

Les paramètres A_1 , A_2 , B_1 et B_2 (table 1) ont été déterminés par lissage des données expérimentales.

Tableau 1. Paramètres utilisés dans l'équation de Rudd (électrons)

Paramètre	Couches externes	Couche interne
A_1	0.94	1.31
A_2	1.13	0.37
B_1	2.30	0.00
B_2	22.0	0.00

La section efficace totale d'ionisation est calculée en intégrant la section efficace différentielle sur toutes les pertes d'énergie possibles :

$$\sigma_{\text{ion}}^i = \int_0^{E_{\text{max}} + I_i} \frac{d\sigma_{\text{ion}}^i}{dW} dW \quad (3)$$

Le transfert d'énergie maximal possible (E_{max}) pour des électrons classiques ou relativistes est $T/2$, à cause de l'indiscernabilité entre l'électron incident et l'électron secondaire. L'intégrale (3) peut être évaluée analytiquement, pour donner :

$$\sigma_{\text{ion}}^i = S_i F_1(t) \frac{t-1}{2t^2} \left(t+1 - \frac{4\sqrt{t}}{3+t} \right) + S_i F_2(t) \left(1 - \frac{1}{t} - \frac{\ln(t)}{t+1} \right) \quad (4)$$

La section efficace d'ionisation pour chaque niveau est présentée à la figure 1. La perte d'énergie pour une ionisation du niveau 1b_1 de l'eau par des électrons est obtenue en

échantillonnant l'équation (1a) par la méthode d'échantillonnage dans un tableau décrite à la section du Monte-Carlo. Les résultats de l'échantillonnage pour des électrons de 0.1, 1, 10 et 100 keV sont également présentés à la figure 1 et comparés à l'équation (1a).

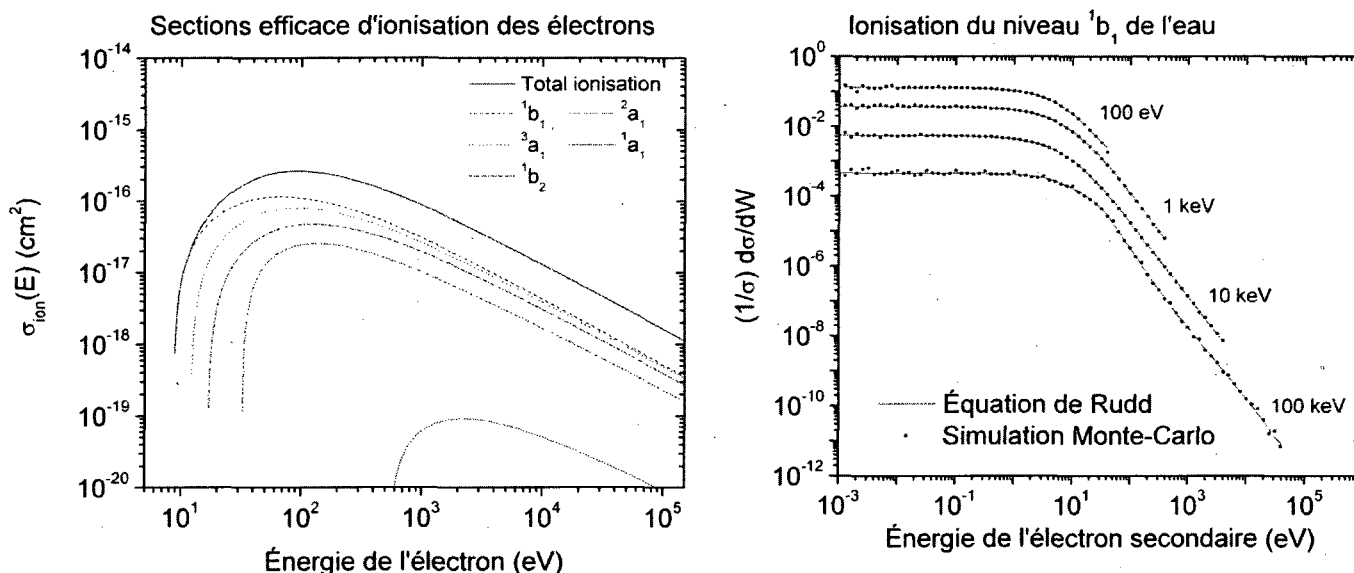


Figure 1 : (Gauche) : Sections efficaces d'ionisation des électrons avec l'eau liquide pour les niveaux 1b_1 , 3a_1 , 1b_2 , 2a_1 et 1a_1 . (Droite) : Échantillonnage de la section efficace différentielle d'ionisation 1b_1 par des électrons de 0.1, 1, 10 et 100 keV (points) et comparaison à l'équation de Rudd (lignes).

L'orbitale 1a_1 est en fait une couche interne de la molécule d'eau. L'ionisation de cette couche est un événement beaucoup plus rare que l'ionisation des couches externes (TOBUREN, 2004). Le manque d'électron créé dans la couche interne conduit à une réorganisation de l'atome, ce qui résulte en l'émission d'un électron Auger. Ceci est détaillé dans la section de l'ionisation de la molécule d'eau par des ions. Remarquons finalement que l'équation de Rudd ne s'applique pas à des électrons d'énergies

relativistes (>150 keV). Le cas échéant, on pourrait utiliser l'équation de Seltzer (UEHARA et al., 1992; NIKJOO et al., 2008; PLANTE et CUCINOTTA, 2009).

III.1.1.2 Excitation électronique

La section efficace d'excitation est environ un ordre de grandeur inférieure à la section efficace d'ionisation, sauf à faible énergie. La contribution relative de différents états excités \tilde{A}^1B_1 , \tilde{B}^1A_1 , des séries de Rydberg A+B et C+D, des bandes diffuses et de l'excitation du plasmon (excitation collective) est un sujet de controverse (DINGFELDER et al., 1999; NIKJOO et al., 2006). Dans nos programmes, seulement les sections efficaces des niveaux d'excitation \tilde{A}^1B_1 , \tilde{B}^1A_1 et de l'excitation du plasmon sont incluses (COBUT et al., 1998).

Un modèle de section efficace différentielle pour la perte d'énergie W par excitation dans l'eau liquide a été proposé par KUTCHER et GREEN (1976). On peut l'écrire comme :

$$\frac{d\sigma_{ex}^i}{dW} = \rho(W)Wf_i(W) \ln \left[\frac{4T}{Q_{min}} \right] \quad (5)$$

où T est l'énergie de l'électron incident, $\rho(W)$ est la section efficace différentielle pour des particules chargées interagissant avec des électrons au repos, $f_i(W)$ sont des fonctions qui seront définies plus loin et Q_{min} est l'énergie minimale transférée durant une interaction, qui est donnée par:

$$Q_{min} = 2T \left(1 - \frac{1}{2} \frac{W}{T} - \sqrt{1 - \frac{W}{T}} \right) \quad (6)$$

La section efficace $\rho(W)$ est donnée par:

$$\rho(W) = \frac{z^2 e^4}{8\pi\epsilon_0^2 m v^2 W^2} = \frac{4\pi z a_0^2 z^2}{T} \left(\frac{\mathfrak{R}}{W} \right)^2 \quad (7)$$

Dans cette équation, a_0 est le rayon de Bohr, ϵ_0 est la permittivité du vide, \mathfrak{R} est l'énergie de Rydberg, m , v et ze sont la masse, la vitesse et la charge de l'électron. Pour des électrons d'énergie beaucoup plus grande que les énergies d'excitation, $W/T \ll 1$. L'expansion en séries de Taylor de l'équation (8) avec $W/T \ll 1$ donne le résultat de MAGEE et CHATTERJEE (1987):

$$\frac{d\sigma_{ex}^i}{dW} = \rho(W)Wf_i(W) \ln \left[\frac{4T}{W} \right] \quad (8)$$

Cette approximation n'est pas valide lorsque l'énergie des électrons est similaire à l'énergie d'excitation. Pour des électrons d'énergie $< 50-100$ eV, KAPLAN et SUKHONOSOV [23] ont proposé l'équation suivante:

$$\frac{d\sigma_{ex}^i}{dW} = \rho(W)Wf_i(W) \ln \left[\frac{T}{W} \right] \quad (9)$$

Pour joindre les sections efficaces d'excitation à faible et haute énergies, un paramètre $\alpha(T)$ a été introduit dans l'équation (5) par COBUT (1993):

$$\frac{d\sigma_{ex}^i}{dW} = \rho(W)Wf_i(W) \ln \left[\frac{\alpha(T)T}{W} \right] \quad (10)$$

Où

$$\alpha(T) = 4 - 3 \exp[-(W - W_{0,i})/\alpha_i] \quad (11)$$

Ici, $\alpha_j = E_{\min}(\beta^* - 1)/\ln(2)$, $\beta^* = 5$ et $E_{\min} = 7.34$ eV est l'énergie minimale transférée par excitation (COBUT et al., 1998). Lorsque $T \rightarrow W_{0,i}$, $\alpha(T) \rightarrow 1$. De même, lorsque $T \rightarrow \infty$, $\alpha(T) \rightarrow 4$. Ce paramètre varie doucement entre 1 et 4. En fait, pour l'excitation du premier niveau par un électron de 100 eV, $\alpha(T) \sim 3.7$, ce qui est près de 4.

Les fonctions $f_i(W)$ pour les niveaux d'excitation \tilde{A}^1B_1 et \tilde{B}^1A_1 sont Gaussiennes :

$$f_i(W) = f_{0,i} \sqrt{\frac{\alpha_i}{\pi}} \exp[-\alpha_i (W - W_{0,i})^2] \quad (12)$$

Pour l'excitation du plasmon, la fonction $f_i(W)$ est:

$$f_i(W) = f_{0,pl} \alpha_{pl} \frac{e^\tau}{(1 + e^\tau)^2} \quad (13)$$

$$\tau = \alpha_{pl} (W - W_0) \quad (14)$$

Les paramètres $f_{0,i}$, α_i et $W_{0,i}$ sont donnés au tableau 2.

Tableau 2. Paramètres utilisés pour calculer les fonctions $f_i(W)$

	\tilde{A}^1B_1	\tilde{B}^1A_1	Plasmon
f_{0i}	0.0187	0.0157	0.7843
α_i	3 (eV ⁻²)	1 (eV ⁻²)	0.6 (eV ⁻¹)
W_{0i} (eV)	8.4	10.1	21.3

La section efficace d'excitation totale du niveau i est calculée en intégrant numériquement l'équation (10):

$$\sigma_{ex}^i = \int_{7.34}^{\min(100,T)} \rho(W) W f_i(W) \ln \left[\frac{\alpha(T)T}{W} \right] dW \quad (15)$$

La borne inférieure est de 7.34 eV, soit l'énergie minimale transférée par excitation. La limite supérieure est la plus petite valeur entre 100 eV et l'énergie de l'électron incident. Ces limites d'intégration couvrent amplement les limites pour lesquelles les fonctions f_i sont significatives, car les fonctions f_i sont des pics très étroits entre [7.18, 9.63] et [7.98,12.2] eV pour les niveaux d'excitation \tilde{A}^1B_1 et \tilde{B}^1A_1 et entre [12.5-30.1] eV pour l'excitation du plasmon.

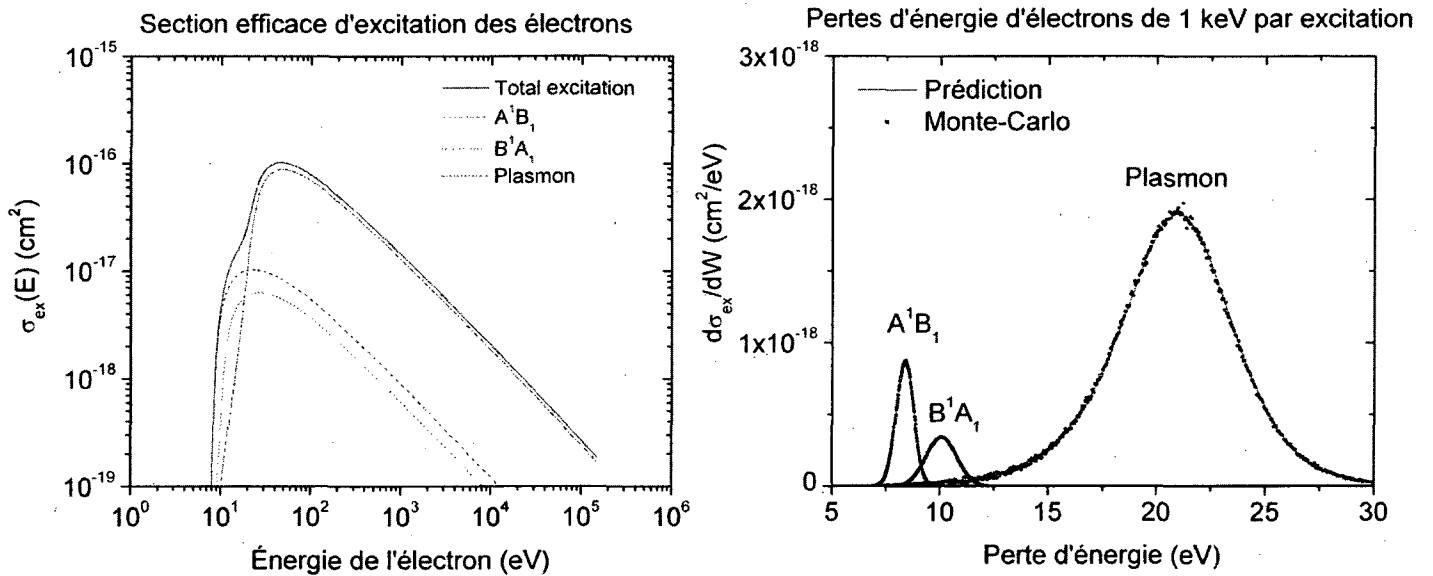


Figure 2 : (Gauche) : section efficace de l'excitation du plasmon et des niveaux \tilde{A}^1B_1 et \tilde{B}^1A_1 de la molécule d'eau par des électrons. (Droite) : Échantillonnage de la perte d'énergie d'un électron de 1 keV par excitation de ces niveaux d'énergie.

III.1.1.3 Excitation de niveaux de vibration et de rotation

Des expériences sur film mince effectuées par MICHAUD et al. (2003) pour des électrons de 1-100 eV ont montré qu'il est possible d'exciter des niveaux d'énergie de vibration et de rotation des molécules d'eau. Contrairement aux niveaux d'excitation décrits à la section précédente, ils ne conduisent pas à la dissociation des molécules d'eau. Les sections efficaces des excitations vibrationnelles et rotationnelles ont été incluses dans nos codes. La perte d'énergie est calculée en échantillonnant un nombre Gaussien de moyenne et d'écart-types décrits au tableau 3.

Tableau 3. Paramètres pour la perte d'énergie par excitation de niveaux de vibration et de rotation

Nom du mode	Énergie d'excitation (meV)	FWHM/2 (meV)	Coefficient d'anisotropie
v_T'	10	0.5	0
v_T''	24	12.5	0.72
v_L'	61	15.0	0.94
v_L''	92	20.0	0.99
v_2	204	8.0	0.96
$v_{1,3}$	417	25.0	0.70
v_3	460	2.5	0
$v_{1,3} + v_L$	500	20.0	0.30
$2(v_{1,3})$	835	37.5	0

Pour ces processus, la diffusion angulaire est déterminée par un composante isotrope et un composante de la forme

$$\frac{d\sigma}{d\theta} \propto \cos(\theta) \quad (16)$$

La proportion de chaque composante est déterminée par le coefficient d'anisotropie angulaire.

III.1.1.4 Attachement dissociatif

L'attachement d'un électron avec une molécule d'eau conduit à la séquence d'événements suivante:



Ce processus est l'attachement dissociatif (DEA). Dans l'eau, H^- est très instable et va réagir avec une molécule d'eau voisine pour donner de l'hydrogène moléculaire non captable (JAY-GERIN et FERRADINI, 1999):



L'attachement dissociatif a été observé expérimentalement (ROWNTREE et al., 1991).

Elle ne se produit qu'à faible énergie (~6-7 eV).

III.1.1.5 Collisions élastiques

L'électron qui subit une collision élastique ne perd pas d'énergie. Ainsi, seulement l'angle de déflexion doit être calculé quand une collision élastique a lieu.

Pour des énergies inférieures à 200 eV, la section efficace élastique expérimentale de MICHAUD et al. (2003) est utilisée. Lorsqu'une collision élastique a lieu, l'angle de déflexion est obtenu en échantillonnant la section efficace semi-empirique de BRENNER et ZAIDER (1983). Cette section efficace différentielle peut s'écrire:

$$\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} = \alpha(T) \left\{ \frac{1}{[1 + 2\gamma(T) - \cos(\theta)]^2} + \frac{\beta(T)}{[1 + 2\delta(T) + \cos(\theta)]^2} \right\} \quad (19)$$

Où $\alpha(T)$ est une constante de proportionnalité, $\beta(T)$, $\gamma(T)$ et $\delta(T)$ sont des fonctions paramétriques sous forme d'exponentielles et de polynômes, θ est l'angle de déflexion et $d\Omega = 2\pi \sin(\theta) d\theta$ est l'angle solide différentiel dans la direction θ . Une méthode de composition est utilisée pour échantillonner cette section efficace (COBUT, 1993).

Entre 200 eV et 150 keV, COBUT et al. (1998) ont utilisé une technique d'expansion en ondes partielles pour résoudre l'équation de Dirac pour un double potentiel de Yukawa de la molécule d'eau, tel que proposé par KATASE et al. (1986). Les sections efficaces différentielles et totales sont alors obtenues à partir des déphasages. Ces calculs sont expliqués en annexe de la thèse de COBUT (1993).

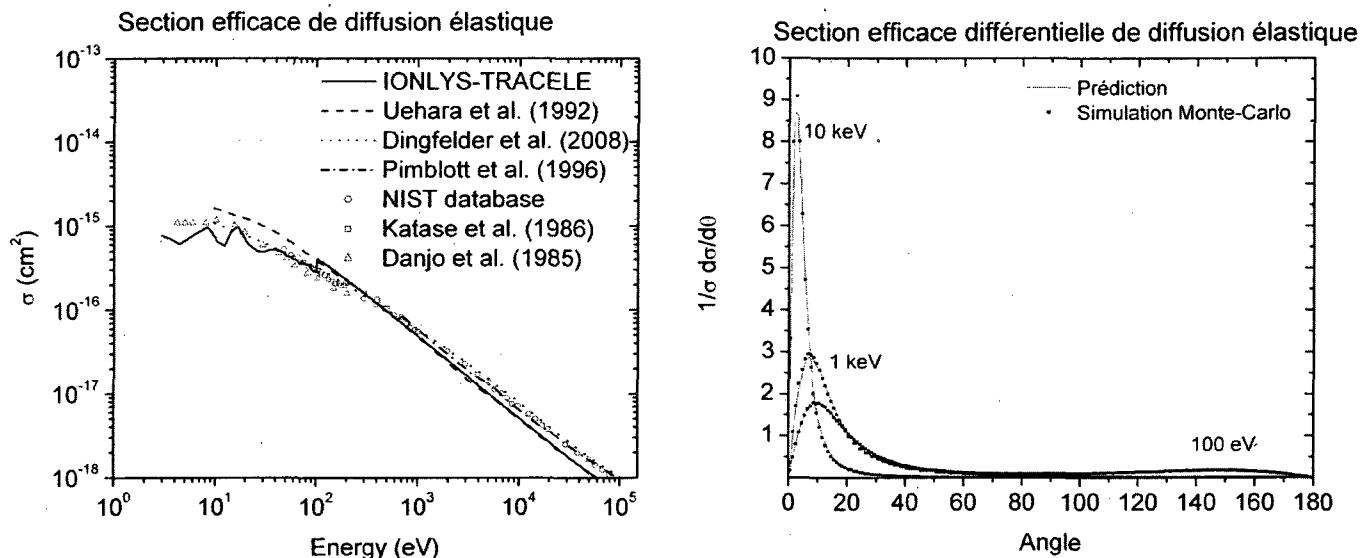


Figure 3 : (Gauche) : Section efficace de diffusion élastique totale utilisée dans le programme IONLYS-TRACELE. (Droite) : Section efficace élastique différentielle et échantillonnage.

III.2. Simulation Monte-Carlo de la radiolyse de l'eau par des ions lourds

Les ions lourds sont des particules chargées, qui sont présents en abondance dans l'espace mais qui doivent être produits artificiellement sur Terre. Les ions lourds, cependant, occupent une place de plus en plus importante en médecine (ELSÄSSER et al., 2008). Les ions les plus fréquents dans la radiation cosmique sont les protons et les noyaux d'hélium, mais on retrouve tous les ions jusqu'à l'uranium (CUCINOTTA et DURANTE, 2006). La NASA s'intéresse particulièrement aux ions jusqu'au Fer, car les ions plus lourds sont plus rares. Les énergies de ces ions couvrent un large spectre, dont le maximum se situe à ~ 1 GeV/amu (TOWNSEND, 2005). Il est très difficile de blinder complètement l'intérieur d'un vaisseau spatial contre ces particules, car elles sont très pénétrantes. De plus, elles peuvent interagir avec la paroi du vaisseau spatial et créent des

réactions nucléaires, ce qui va générer de nouvelles particules, dont des neutrons (ARMSTRONG et COLBORN, 2001). Ainsi, lors de la mission à la planète Mars, on estime que chaque noyau cellulaire du corps d'un astronaute sera touché par un proton ou un électron secondaire (rayon δ) à quelques jours d'intervalle en moyenne et par un ion lourd de charge et d'énergie élevée (HZE) environ une fois par mois (CUCINOTTA et al., 1998).

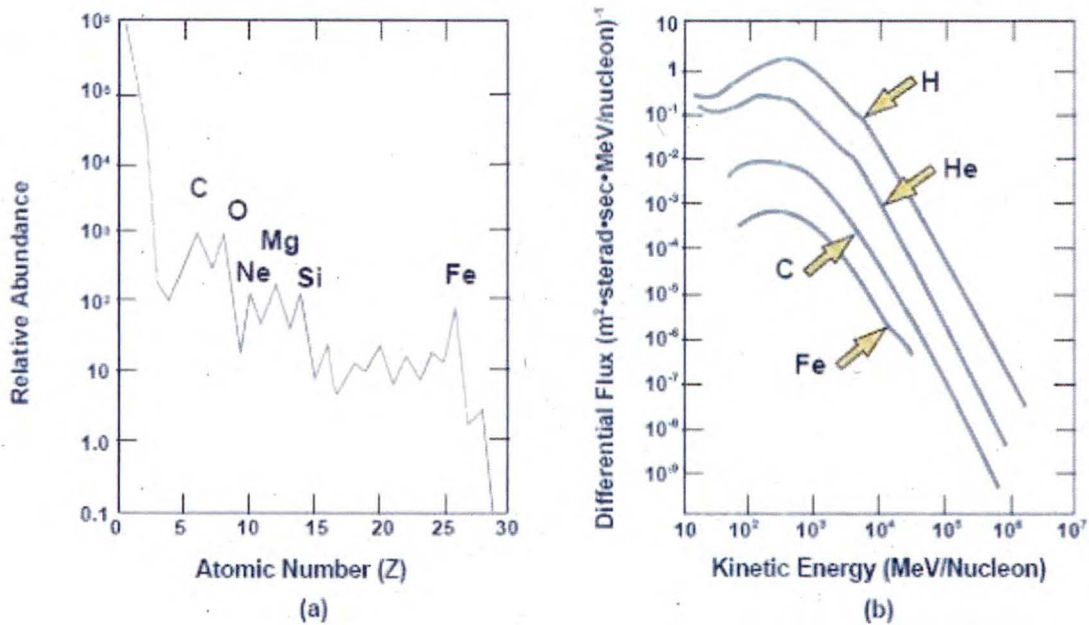


Figure 4. (a) Nombre relatif d'ions lourds en fonction du numéro atomique (Z) et (b) spectre d'énergie des ions $^1\text{H}^+$, $^4\text{He}^{2+}$, $^{12}\text{C}^{6+}$ et $^{56}\text{Fe}^{26+}$ présents dans le rayonnement cosmique (VERNIKOS et NICOGSIAN, 1998).

III.2.1 Interaction des protons avec l'eau

Dans la gamme d'énergie qui nous intéresse, les protons interagissent avec l'eau par ionisation et par excitation. Les sections efficaces utilisées sont très similaires à celles utilisées pour les électrons.

III.2.1.1 Ionisation

RUDD (1990) a également proposé une équation semi-empirique pour la section efficace différentielle d'ionisation des orbitales moléculaires 1b_1 , 3a_1 , 1b_2 , 2a_1 et 1a_1 de l'eau liquide par des protons :

$$\frac{d\sigma_{ion}^i}{dw} = \frac{S_i}{I_i} \frac{F_1(v) + wF_2(v)}{(1+w)^3 \{1 + \exp[\alpha(w - w_{c_i})/v]\}} \quad (20)$$

Ici, i est l'indice de l'orbitale, I_i est l'énergie de liaison de l'électron cible, $w=W/I_i$, W est l'énergie de l'électron secondaire, $T=E_p(m/M_p)$, M_p et E_p sont la masse et l'énergie du proton incident, m est la masse de l'électron, et $v = \sqrt{T/I_i}$. Comme pour les sections efficaces de l'électron, $S_i = 4\pi a_0^2 N_i (\mathcal{R}/I_i)^2$, $a_0 = 5.3 \times 10^{-11}$ m est le rayon de Bohr et $\mathcal{R} = 13.6$ eV est l'énergie de Rydberg, N_i est le nombre d'électrons de l'orbitale moléculaire et $w_{c_i} = 4v^2 - 2v - \mathcal{R}/4I_i$. Les fonctions $F_1(v)$ et $F_2(v)$ sont définies par:

$$F_1(v) = L_1 + H_1 \quad (21a)$$

$$F_2(v) = \frac{L_2 H_2}{L_2 + H_2} \quad (21b)$$

Où

$$L_1 = \frac{C_1 v^{D_1}}{1 + E_1 v^{D_1+4}} \quad (22a)$$

$$H_1 = \frac{A_1 \ln(1 + v^2)}{v^2 + B_1/v^2} \quad (22b)$$

$$L_2(v) = C_2 v^{D_2} \quad (22c)$$

$$H_2 = A_2/v^2 + B_2/v^4 \quad (22d)$$

Les dix paramètres $A_1, B_1, \dots, E_1, A_2, B_2, \dots, D_2$ et α ont été déterminés par lissage des données expérimentales et sont présentés au tableau I.

Tableau 4. Paramètres utilisés dans l'équation de Rudd (protons)

Paramètre	Orbitales externes	Couche interne
A ₁	0.97	1.25
B ₁	82.0	0.50
C ₁	0.40	1.00
D ₁	-0.30	1.00
E ₁	0.38	3.00
A ₂	1.04	1.10
B ₂	17.3	1.30
C ₂	0.76	1.00
D ₂	0.04	0.00
α	0.64	0.66

La section efficace totale est obtenue en intégrant numériquement la section efficace différentielle:

$$\sigma_{\text{ion}}^i = \int_0^{E_{\text{max}}+I_i} \frac{d\sigma_{\text{ion}}^i}{dW} dW \quad (23)$$

La quantité E_{max} est l'énergie maximale pouvant être transférée par un ion de masse M à un électron de masse m lors d'une collision. Cette valeur est obtenue par la théorie des collisions en mécanique classique (TURNER, 2007):

$$E_{\text{max}} = \frac{4mME}{(M+m)^2} \cong 4 \frac{m}{M} E \quad (24)$$

Les sections efficaces totales d'ionisation des niveaux 1b_1 , 3a_1 , 1b_2 , 2a_1 et 1a_1 de l'eau et les sections efficaces différentielles d'ionisation du niveau 1b_1 par des protons sont présentées à la figure 5.

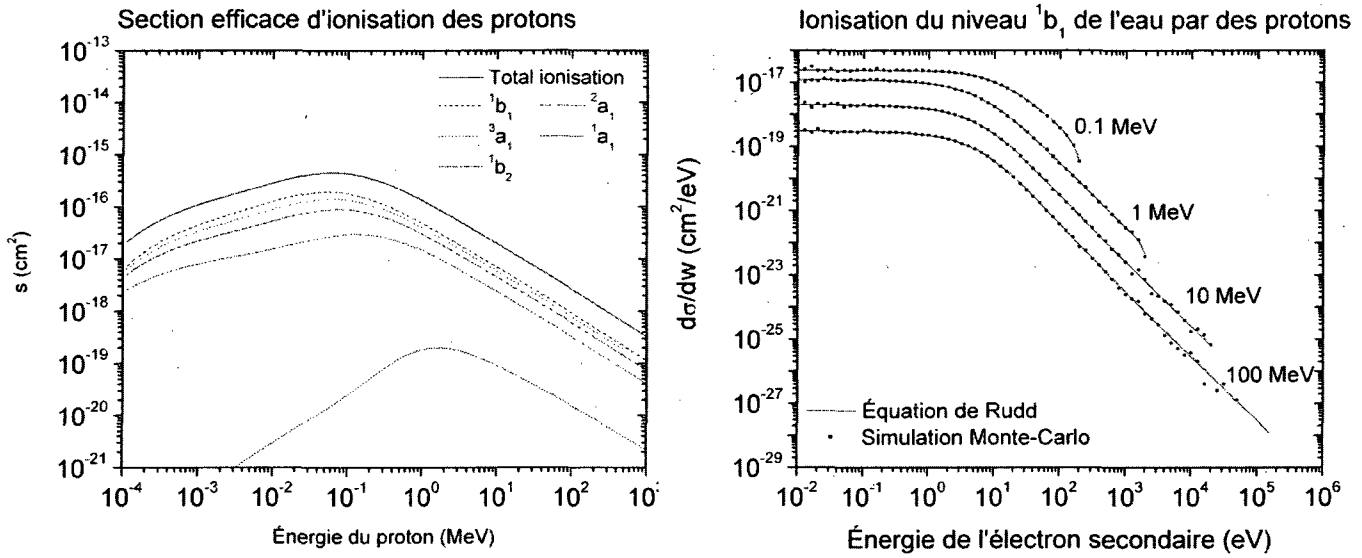


Figure 5: (Gauche): Sections efficaces d'ionisation des protons avec l'eau liquide pour les niveaux ¹b₁, ³a₁, ¹b₂, ²a₁ et ¹a₁. (Droite): Échantillonnage de la section efficace différentielle d'ionisation du niveau ¹b₁ par des protons de 0.1, 1, 10 et 100 MeV et comparaison à l'équation de Rudd.

III.2.1.2 Excitation

La section efficace d'excitation est d'environ un ordre de grandeur plus faible que celle d'ionisation, sauf à faible énergie. Comme c'est le cas pour les électrons, nous considérons seulement les niveaux d'excitation électronique \tilde{A}^1B_1 et \tilde{B}^1A_1 de la molécule d'eau et l'excitation collective (plasmon). De même, l'équation semi-empirique de KUTCHER et GREEN (1976) est également utilisée pour calculer ces sections efficaces. La section efficace peut être écrite

$$\frac{d\sigma_{\text{ex}}^i}{dW} = \rho(W) W f_i(W) \ln\left(\frac{4T}{W}\right) \quad (25)$$

Où

$$\rho(W) = \frac{z^2 e^4}{8\pi\epsilon_0^2 m v^2 W^2} = \frac{4\pi a_0^2 z^2}{T} \left(\frac{\mathcal{R}}{W}\right)^2 \quad (26)$$

Ici, W est la perte d'énergie par excitation, $\rho(W)$ est la section efficace différentielle d'une particule chargée sur des sections électrons libres au repos, $T=E(m/M_p)$, a_0 est le rayon de Bohr, ϵ_0 est la permittivité du vide, m et e sont la masse et la charge de l'électron; M_p , E , v et z sont la masse, l'énergie, la vitesse et la charge du proton incident. On note ici que W et v sont définis différemment qu'à la section précédente. On utilise les mêmes fonctions $f_i(W)$ qui ont été définies pour les électrons (voir section précédente) pour les niveaux d'excitation \tilde{A}^1B_1 et \tilde{B}^1A_1 et pour le plasmon. La section efficace totale est calculée en intégrant numériquement l'équation (25):

$$\sigma_{\text{ex}}^i = \int_{0.01}^{100} \rho(W) W f_i(W) \ln \left[\frac{4T}{W} \right] dW \quad (27)$$

Les limites d'intégration utilisées ici sont empiriques; comme dans le cas des électrons, ces limites ont été choisies pour couvrir le domaine pour lequel les fonctions $f_i(W)$ sont significatives. Ces sections efficaces sont représentées à la figure 6.

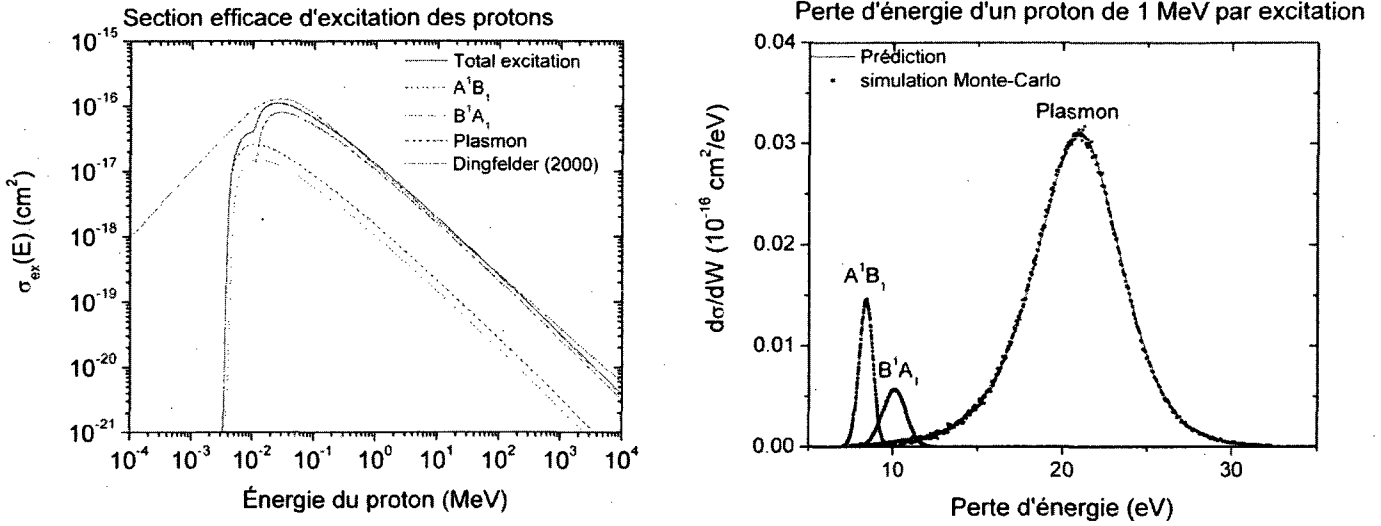


Figure 6 : (Gauche) : section efficace de l'excitation du plasmon et des niveaux \tilde{A}^1B_1 et \tilde{B}^1A_1 de la molécule d'eau par des protons. (Droite) : Échantillonnage de la perte d'énergie d'un proton de 1 MeV par excitation de ces niveaux d'énergie

III.2.2 Interaction des ions lourds avec l'eau

Un ion lourd de masse M avec une énergie cinétique $E_{ion} = (M/M_p)\tau$ a la même vitesse qu'un proton de masse M_p avec une énergie cinétique τ . Ceci est vrai pour les ions non-relativistes et relativistes (DINGFELDER, 2006). Dans le cadre de l'approximation de Born, la section efficace pour des ions lourds de vitesse v peuvent être obtenus à partir de la section efficace des protons de même vitesse en multipliant la valeur par la charge Z de l'ion au carré (DINGFELDER et al., 2006):

$$\frac{d\sigma_{ion}(v)}{dW} = Z^2 \frac{d\sigma_{proton}(v)}{dW} \quad (28)$$

III.3. Simulation Monte-Carlo de la radiolyse de l'eau par des photons

Dans cette section, les techniques Monte-Carlo utilisées dans le transport des photons sont détaillées.

III.3.1. Interaction des photons avec l'eau

Dans la gamme d'énergie qui nous intéresse (100 eV – 2 MeV), les phénomènes dominants sont les effets Compton, l'effet photoélectrique et la diffusion cohérente. Bien que la création de paires soit possible pour des photons de 1.022 MeV et plus, elle demeure peu probable et sera négligée dans ce travail. Les coefficients d'absorption de STORM et ISRAEL (1967), à la figure 7, sont utilisés pour déterminer le libre parcours moyen et les phénomènes à une énergie donnée¹². Par convention, on utilise la notation σ pour le coefficient d'absorption dû à l'effet Compton, τ pour l'effet photoélectrique et κ pour la création de paires.

¹² Les coefficients d'absorption (μ) sont proportionnels à la section efficace (σ): $\mu = \rho N_A (Z/A) \sigma$, où N_A est le nombre d'Avogadro, Z et A sont le numéro atomique et la masse atomique de l'élément ou la molécule

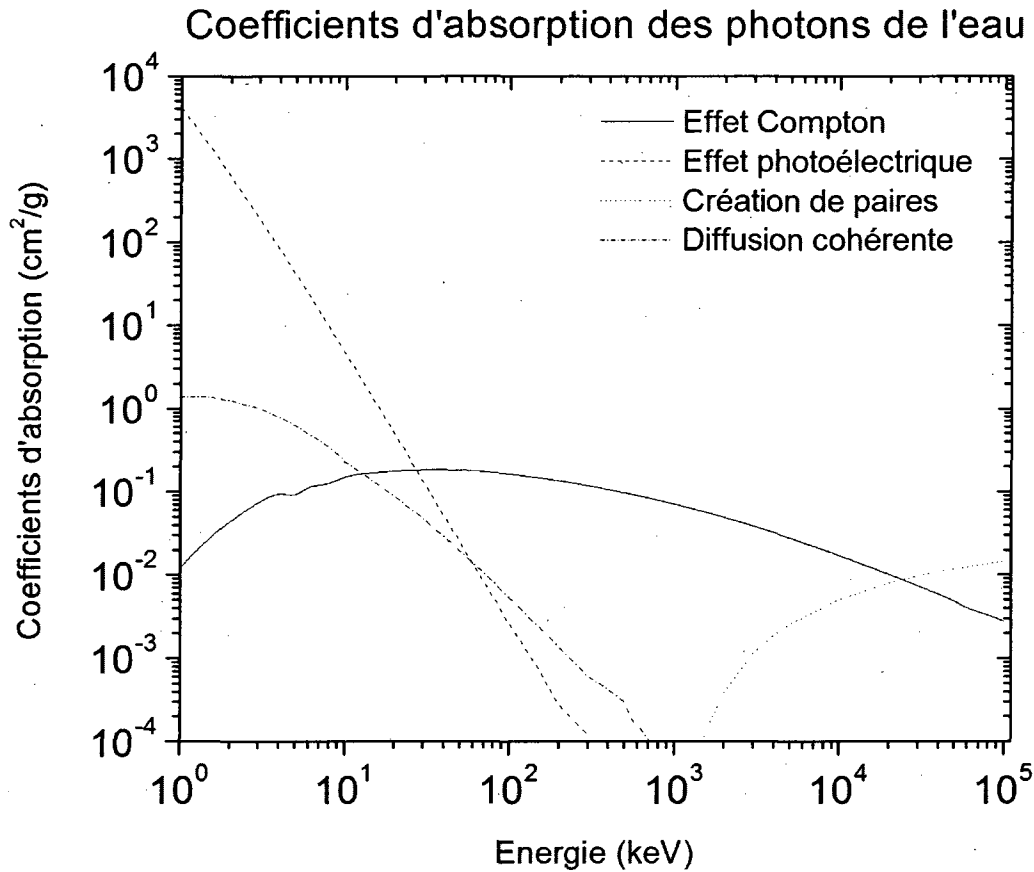


Figure 7 : Coefficients d'absorption des photons de l'eau liquide à 25 °C. Les données proviennent de STORM et ISRAEL (1967).

III.3.1.1 Effet Compton

Lors d'une interaction de type Compton, un photon d'énergie $h\nu$ transfère une partie de son énergie à un électron, et un nouveau photon diffuse avec une énergie $h\nu'$.

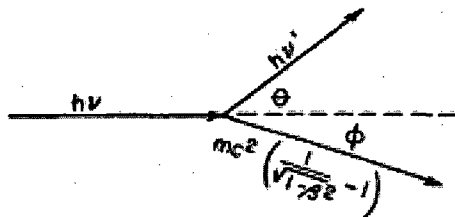


Figure 8 : Effet Compton. Un photon d'énergie initiale $h\nu$ interagit avec un électron. L'électron est éjecté à l'angle ϕ avec une énergie $mc^2 \left((1-\beta^2)^{-1/2} - 1 \right)$ et un photon est émis à l'angle θ avec une énergie $h\nu'$ (DAVISSON et EVANS, 1952).

En utilisant les équations relativistes de conservation de quantité de mouvement et d'énergie, on peut obtenir des relations entre les angles et les énergies de l'électron

Compton et du photon diffusé :

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \alpha(1 - \cos(\theta))} \quad (29)$$

$$E_{\text{electron}} = h\nu \left(1 - \frac{1}{1 + \alpha(1 - \cos(\theta))} \right) \quad (30)$$

$$\cos(\theta) = 1 - \frac{2}{(1 + \alpha)^2 \tan^2(\phi) + 1} \quad (31)$$

$$\tan(\phi) = \frac{1}{1 + \alpha} \sqrt{\frac{2}{1 - \cos(\theta)} - 1} \quad (32)$$

Ici, $\alpha = h\nu/mc^2$, m est la masse au repos de l'électron et c est la vitesse de la lumière. Quand une interaction Compton a lieu, l'électron et le photon diffusent dans les directions θ et ϕ , avec une probabilité qui dépend de l'énergie initiale du photon. En résolvant l'équation de Dirac pour un électron libre, cette probabilité de déflexion dans la direction de l'angle solide $d\Omega$ a été calculée par KLEIN et NISHINA (1929) :

$$\frac{d\sigma_{\text{KN}}(\theta)}{d\Omega} = k(\theta) = \frac{r_0^2}{2} \left\{ \frac{1}{[1 + \alpha(1 - \cos(\theta))]^2} \left[1 + \cos^2(\theta) + \frac{\alpha^2(1 - \cos(\theta))^2}{1 + \alpha(1 - \cos(\theta))} \right] \right\} \quad (33)$$

Ici, $r_0 = e^2/mc^2 = 2.82 \times 10^{-13} \text{ cm}^{13}$. La section efficace différentielle des électrons Compton est obtenue de la façon suivante. Les lois de conservation imposent que la probabilité qu'un électron soit émis dans l'angle solide $d\Omega'$ dans la direction ϕ est la même que celle du photon d'être émis dans l'angle solide $d\Omega$ en direction θ . On peut donc écrire:

¹³ r_0 est aussi appelé *rayon classique de l'électron*, soit le rayon d'une coquille sphérique d'énergie électrostatique égale à la masse au repos de l'électron

$$d\sigma_{KN} = k(\theta)d\Omega = k(\phi)d\Omega' \quad (34)$$

où

$$k(\phi) = k(\theta) \frac{d\Omega}{d\Omega'} \quad (35)$$

En utilisant les relations entre les angles, on peut montrer:

$$\frac{d\Omega}{d\Omega'} = \frac{\sin(\theta)(1 + \cos(\theta))}{(1 + \alpha)\sin^3(\phi)} = -4 \frac{(1 + \alpha)^2 \cos(\phi)}{\left[(1 + \alpha)^2 - \alpha(2 + \alpha)\cos^2(\phi) \right]^2} \quad (36)$$

Il est donc possible de calculer $k(\phi)$, la distribution angulaire des électrons Compton. Par ailleurs, la section efficace totale est obtenue en intégrant la distribution (41) sur tous les angles solides (DAVISSON et EVANS, 1952):

$$\sigma_{KN} = 2\pi r_0^2 \left[\frac{\alpha + 1}{\alpha^2} \left\{ \frac{2(\alpha + 1)}{1 + 2\alpha} - \frac{1}{\alpha} \ln[1 + 2\alpha] \right\} - \frac{1 + 3\alpha}{(1 + 2\alpha)^2} + \frac{1}{2\alpha} \ln[1 + 2\alpha] \right] \quad (37)$$

Une remarque importante s'impose quant à la section efficace de l'effet Compton. La section efficace de Klein et Nishina suppose que le photon incident interagit avec un électron libre au repos. En réalité, les électrons sont liés; c'est donc l'atome entier qui interagit avec le photon incident. Pour mieux décrire la situation, un facteur de forme atomique $S(q,Z)$ est introduit (CHIBANI, 1994):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{d\sigma_{KN}}{d\Omega} S(q, \theta) \quad (38)$$

$$q = k \sin(\theta/2) = \frac{h\nu(\text{MeV})\sin(\theta/2)}{12.3885 \times 10^{-3}} \quad (39)$$

Ici, k est la quantité de mouvement et θ l'angle de diffusion du photon incident et q est la quantité de mouvement transférée à l'électron (\AA^{-1}). La fonction $S(q,Z)$ est une fonction croissante de q , de valeur maximale Z . $S(q,Z)$ a pour effet de réduire la section efficace

totale calculée à partir de la section efficace de Klein et Nishina seul. $S(q,Z)$ défavorise également la diffusion aux faibles angles. Les valeurs de $S(q,Z)$ ont été tabulées par HUBELL et al. (1975) pour Z variant de 1 à 100 et pour q variant entre 0 et 10^9 \AA^{-1} . Dans le cas d'un matériau constitué des éléments simples Z_n dans les proportions p_n , $S(q,z)$ devrait être remplacé par :

$$S_T(q) = \sum_n p_n S(q, Z_n) \quad (40)$$

On peut voir l'effet du facteur de forme atomique sur la section efficace totale à la figure 9. On peut constater que ce facteur n'a pas d'effets au-delà de 20 keV pour ^1H et de 100 keV pour ^8O .

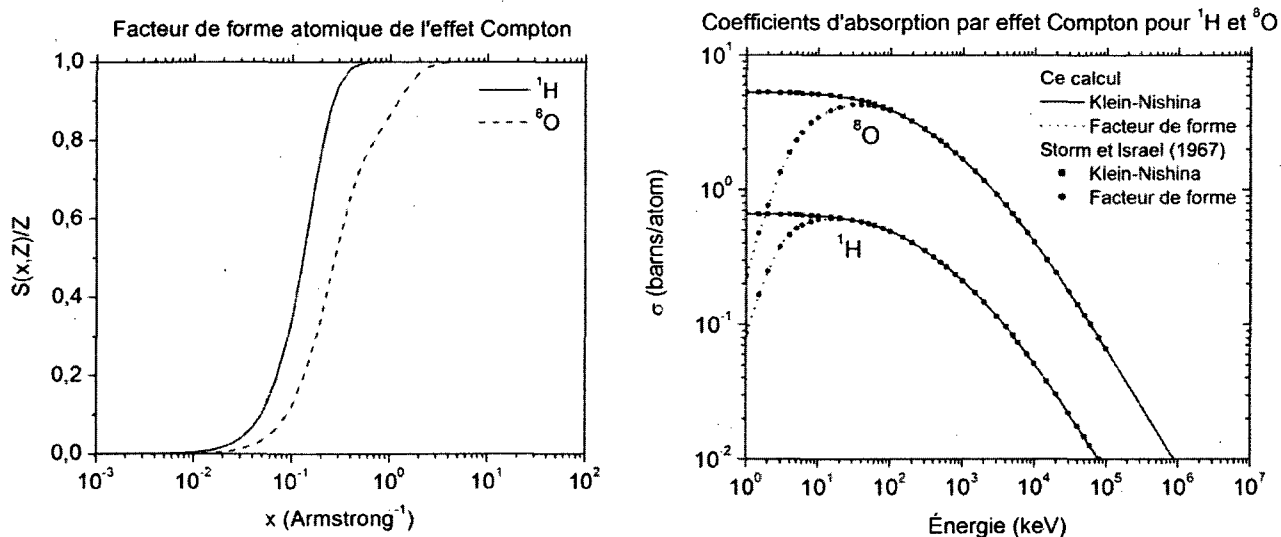


Figure 9 : (a) Facteur de forme atomique de ^1H et ^8O pour l'effet Compton (HUBELL et al., 1975). (b) Effet du facteur de forme atomique sur les sections efficaces de l'effet Compton pour ^1H et ^8O . Les données sont obtenues en intégrant numériquement la section efficace différentielle multipliée par le facteur de forme. Les résultats des calculs sont comparés aux données tabulées de STORM et ISRAEL (1967).

Il faut maintenant une méthode pour générer des angles qui vont être distribués aléatoirement selon la distribution de Klein-Nishina, multipliée par le facteur de forme atomique. S'il n'y avait pas ce facteur de forme atomique, on pourrait utiliser

l'algorithme de KAHN (1952) présenté dans RAESIDE (1976) et BALL (1997). On pourrait également utiliser cet algorithme en combinaison avec un algorithme de rejet du facteur de forme. Cette approche fonctionne, mais elle est lente car l'algorithme de KAHN possède déjà une fonction de rejet. On va plutôt utiliser l'algorithme présenté au paragraphe qui suit.

La première étape est d'effectuer le changement de variable :

$$x = 1 + \alpha(1 - \cos(\theta)) \quad (41)$$

Ici, x varie entre 1 ($\theta=0$) et $1+2\alpha$ ($\theta=\pi$). On peut donc écrire :

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{x^2} \left[1 - \frac{\sin^2(\theta)}{2} + \frac{(x-1)^2}{2x} \right] \quad (42)$$

La fonction se prête à l'échantillonnage par rejet. On génère d'abord la distribution $1/x^2$ (normalisée) à partir d'un nombre aléatoire U par :

$$x = \frac{1 + 2\alpha}{1 + 2\alpha U} \quad (43)$$

La fonction entre les crochets dans l'équation (42) est la fonction de rejet, dont la valeur maximale est $(1+2\alpha)/2$. Comme la constante de rejet doit être supérieure ou égale à 1, on la choisit égale à 1 pour $\alpha < 1/2$, ou $(1+2\alpha)/2$ dans le cas contraire. À partir de la valeur de x , on calcule θ :

$$\cos(\theta) = 1 - \frac{x-1}{\alpha} \quad (44)$$

On introduit ensuite les valeurs de x et θ dans la fonction de rejet :

$$FR = 1 - \frac{\sin^2(\theta)}{2} + \frac{(x-1)^2}{2x} \quad (45)$$

On obtient ainsi l'algorithme 1. À partir de l'angle θ obtenu grâce à cet algorithme, on peut facilement calculer toutes les autres données (angle φ , énergie de l'électron Compton et du gamma diffusé) en utilisant les formules (1-3).

Algorithme 1 : Échantillonnage des angles de l'effet Compton pour un photon d'énergie donnée, selon la distribution de Klein et Nishina multipliée par le facteur de forme. La définition de x est utilisée pour calculer θ .

CALCULER $FF_{Max}=S(E,\pi,Z)$

SI $\alpha < 1/2$ { **RC**=1 } **SINON** { **RC**=(1+2 α)/2 }

RÉPÉTER

{

Générer deux variables aléatoires R_1 et R_2 entre 0 et 1

$$X = \frac{1 + 2\alpha}{1 + 2\alpha U_1}$$

$$\Theta = \cos^{-1} \left(1 - \frac{X-1}{\alpha} \right)$$

$$FR = 1 - \frac{\sin^2(\Theta)}{2} + \frac{(X-1)^2}{2X}$$

$$FF = S(E, \Theta, Z)$$

}

TANT QUE $FF \times FR < U_2 \times RC \times FF_{Max}$

RETOURNER Θ ■

Cet algorithme a été utilisé 1 000 000 de fois pour obtenir la distribution des angles θ et φ (figure 10). La partie du haut est la direction du rayon γ diffusé, tandis que la partie du bas est la direction de l'électron. Les calculs ont été effectués pour 5 valeurs d'énergie différentes. Il n'y a pratiquement pas de différence entre les courbes analytiques (lignes) et les simulations Monte-Carlo (points). Aux valeurs d'énergie présentées à la figure 10

(gauche), le facteur de forme n'a pas d'effet. La différence apparaît aux énergies plus faibles, comme présenté à la figure 10 (droite).

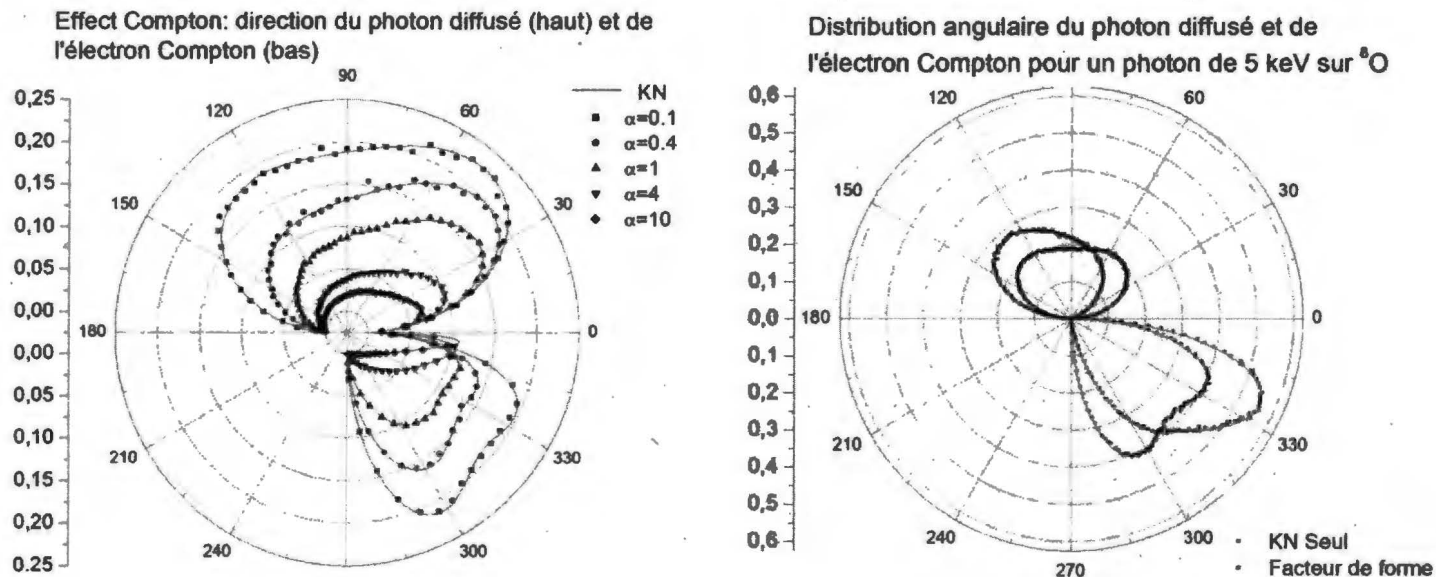


Figure 10: (Gauche) Distributions angulaires du photon diffusé (haut) et de l'électron Compton (bas) pour des énergies initiales de 0.0511 MeV, 0.2044 MeV, 0.511 MeV, 2.044 MeV et 5.11 MeV. (Droite) Effet du facteur de forme atomique sur les distributions angulaires du photon diffusé (haut) et de l'électron Compton (bas) pour l'effet Compton sur l'atome d'oxygène, à 5 keV. Pour ces deux figures, les points sont obtenus par l'échantillonnage, tandis que les lignes sont les prédictions analytiques.

Une quantité importante est la distribution en énergie des électrons Compton (figure 11). On constate sur cette figure que le facteur de forme n'affecte que les photons d'énergie faible (<100 keV).

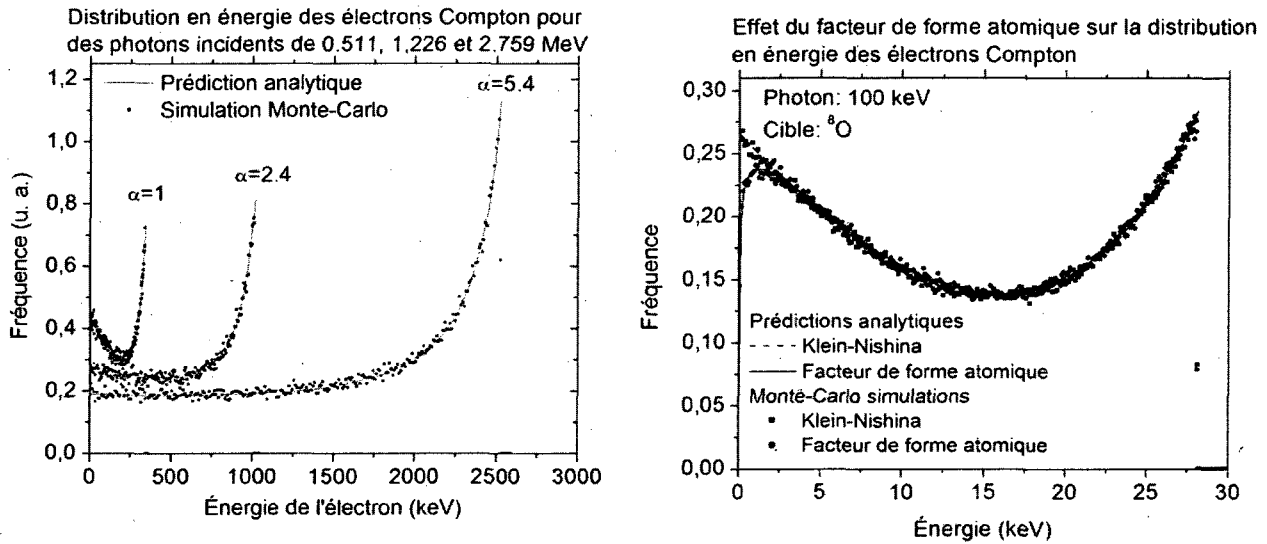


Figure 11: (Gauche) Distribution en énergie des électrons Compton pour des photons incidents de 0.511 MeV, 1.2264 MeV et 2759.4 MeV. (Droite) Effet du facteur de forme atomique sur la distribution en énergie des électrons Compton pour des photons incidents de 100 keV, sur l'oxygène. Pour ces deux figures, les points sont obtenus par l'échantillonnage, tandis que les lignes sont les prédictions analytiques.

III.3.1.2. Diffusion cohérente

Lorsqu'une onde électromagnétique agit sur une particule chargée, les composantes des champs électriques et magnétiques exercent une force de Lorentz sur la particule, la mettant en mouvement. Plus exactement, l'énergie absorbée par la particule est réémise comme une radiation électromagnétique. Ce processus est équivalent à la diffusion de l'onde électromagnétique par les particules. La section efficace différentielle est donnée par :

$$\frac{d\sigma_T}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} (1 + \cos^2(\theta)) \quad (46)$$

La section efficace totale σ_T^{14} se calcule en intégrant la section efficace $d\sigma/d\Omega$ sur tous les angles solides :

$$\sigma_T = \int \frac{d\sigma_T}{d\Omega} d\Omega = 2\pi \int_0^\pi \frac{r_0^2}{2} (1 + \cos^2(\theta)) \sin(\theta) d\theta = \frac{8\pi r_0^2}{3} \quad (47)$$

C'est également la limite de l'effet Compton sans transfert d'énergie ($\lambda'=\lambda$). On remarque que la section efficace totale (55) n'est pas fonction de l'énergie, ce qui n'est évidemment pas le cas si on regarde la figure 7. Comme dans le cas de l'effet Compton, il faut introduire un facteur de forme atomique $F(z,q)$ (CHIBANI, 1994):

$$\frac{d\sigma_T}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} (1 + \cos^2(\theta)) |F(q, Z_n)|^2 \quad (48)$$

Les valeurs de $F(q,z)$ ont été tabulées par HUBELL et ØVERBØ (1979). Si un matériau est composé des éléments Z_n dans des proportions p_n , on remplace $|F(q,z)|^2$ par

$$F_T(q) = \sum_n p_n |F(q, z_n)|^2 \quad (49)$$

L'effet de ce facteur de forme atomique sur les sections efficaces est illustré à la figure 12.

¹⁴ σ_T est la section efficace de Thompson

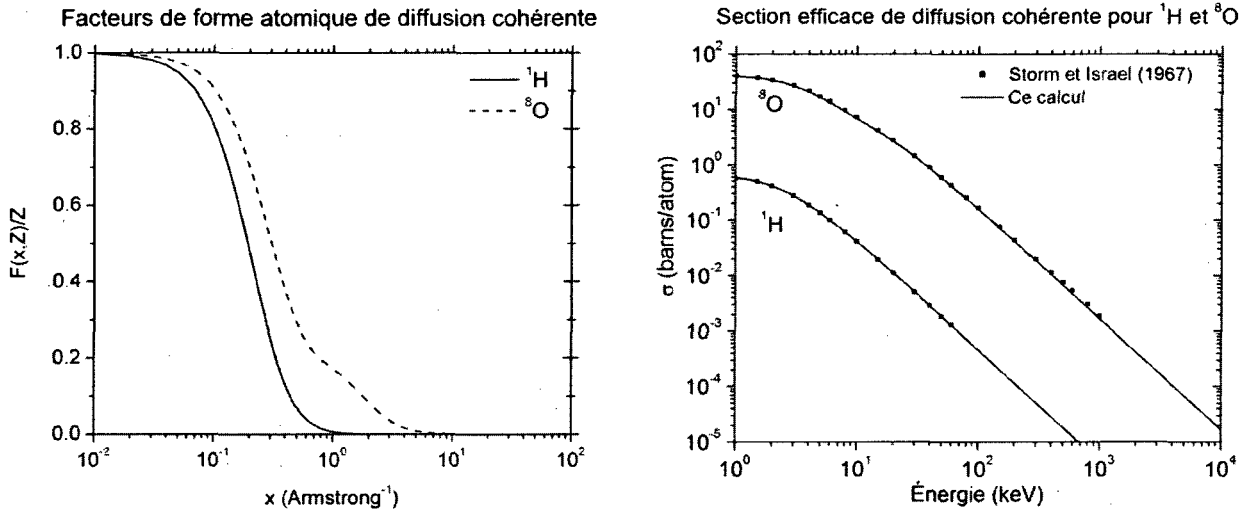


Figure 12 : (a) Facteur de forme atomique de ¹H et ⁸O pour la diffusion cohérente. (HUBELL et al., 1975). (b) Effet du facteur de forme atomique sur les sections efficaces de la diffusion cohérente pour ¹H et ⁸O. Les données sont obtenues en intégrant numériquement la section efficace différentielle multipliée par le facteur de forme. Les résultats des calculs sont comparés aux les données tabulées de STORM et ISRAEL (1967).

Il faut maintenant un algorithme pour générer des angles qui correspondent à la distribution angulaire de la diffusion cohérente tout en tenant compte du facteur de forme atomique. La section efficace différentielle normalisée peut s'écrire

$$\frac{d\sigma_T}{d\theta} = r_0^2 (1 + \cos^2(\theta)) |F(q, Z_n)|^2 \frac{\sin(\theta)}{2} \quad (50)$$

La distribution $\sin(\theta)/2$ est normalisée; un nombre aléatoire Θ ayant cette distribution peut donc être généré par la méthode d'inversion (R est un nombre aléatoire entre 0 et 1) :

$$\Theta = \cos^{-1}(1 - 2R) \quad (51)$$

La fonction de rejet est alors :

$$FR = \left(\frac{F(q, Z)}{Z} \right)^2 \left(\frac{1 + \cos^2(\theta)}{2} \right) \quad (52)$$

On obtient l'algorithme permettant de générer des angles distribués selon la section efficace différentielle de diffusion cohérente (figure 13).

Algorithme 2 : Échantillonnage des angles de la diffusion cohérente. La fonction $F(q, Z)$ a une valeur maximale de Z .

RÉPÉTER

{

Générer deux variables aléatoires R_1 et R_2 entre 0 et 1

$$\Theta = \cos^{-1}(1 - 2R_1)$$

$$FR = \left(\frac{F(q, Z)}{Z} \right)^2 \left(\frac{1 + \cos(\Theta)}{2} \right)$$

}

TANT QUE $FR * R_2 > R_1$

RETOURNER Θ ■

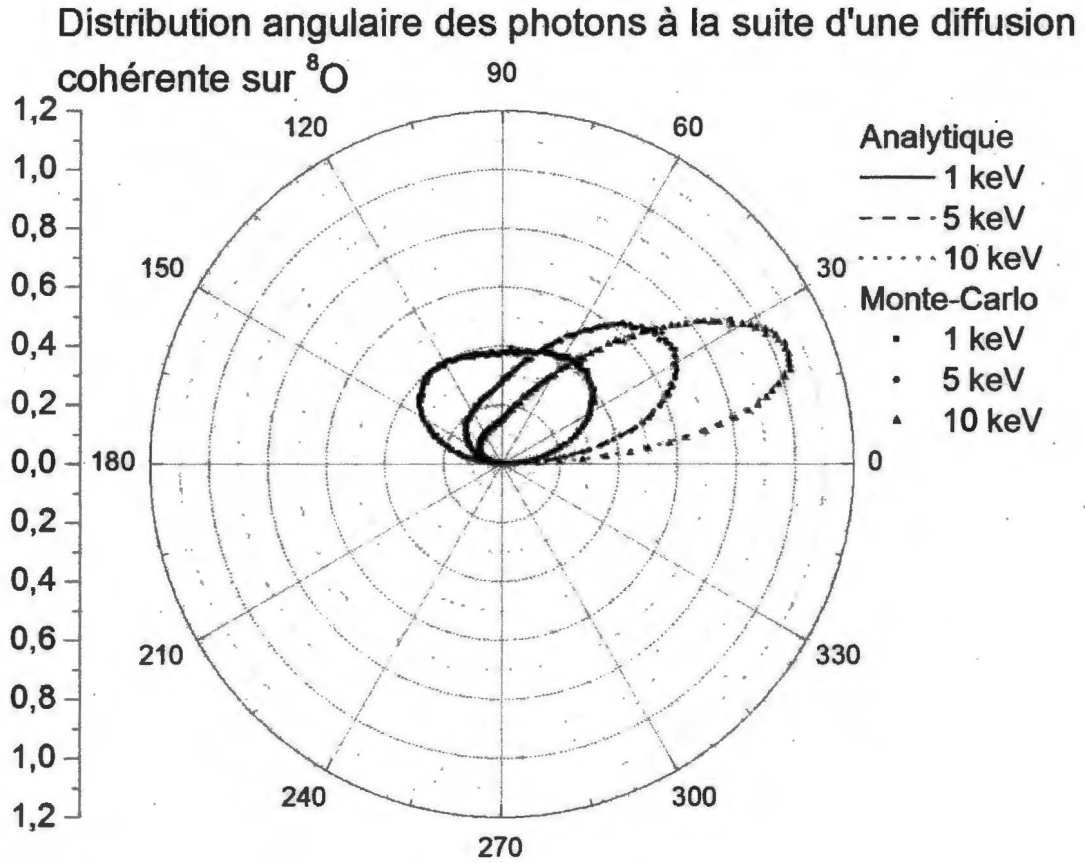


Figure 13: Échantillonnage de la distribution angulaire cohérente avec l'algorithme précédent pour des photons de 1 keV, 5 keV et 10 keV sur ^8O , qui tient compte du facteur de forme atomique. Les points sont obtenus par simulations Monte-Carlo en échantillonnant l'algorithme précédent 1000000 fois. Les lignes sont les prédictions analytiques.

Les résultats de simulation (points) sont comparés aux courbes analytiques de la figure 13. Les points sont si près de la fonction analytique qu'il est difficile de voir les lignes.

III.3.1.3. Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique est le processus par lequel un électron orbital absorbe totalement l'énergie d'un photon incident et est éjecté. L'énergie du photoélectron est alors l'énergie du photon incident moins l'énergie de liaison de l'électron.

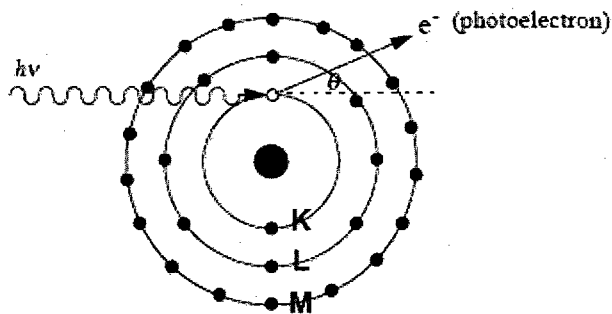


Figure 14 : Effet photoélectrique. La probabilité d'interaction est plus grande avec les électrons des couches internes, qui sont plus fortement liés.

Puisqu'un électron libre ne peut pas absorber un photon (ceci violerait les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement), l'effet photoélectrique se produit sur un électron lié et la probabilité de l'effet photoélectrique augmente avec l'énergie de liaison de l'électron (HEITLER, 1954). Dans le livre de ANDERSON (1984) et dans STORM et ISRAEL (1967), une formule empirique donne le ratio de la section efficace d'effet photoélectrique totale (σ_{τ}) par rapport à l'effet photoélectrique de la couche K (σ_K):

$$\sigma_{\tau} / \sigma_K = 1 + 0.01481(\ln(Z))^2 - 0.00079(\ln(Z))^3 \quad (53)$$

Pour l'oxygène, si $\sigma_{\tau} = \sigma_K + \sigma_L$, ce calcul donne $\sigma_L = 0.057\sigma_K$. Certains auteurs (HILL et SMITH, 1996; TURNER et al., 1979) ont supposé que les photons dont l'énergie est supérieure à l'énergie de liaison de la couche K de l'oxygène, $I_K = 539.7$ eV, interagissent seulement avec ces électrons. Dans le cas contraire, l'énergie de liaison $I_L = 19.6$ eV est

supposée. Lors de l'émission d'un électron de la couche K, un électron Auger d'énergie $E_{\text{Auger}}=520.1$ eV est également émis (HILL et SMITH, 1996). Notons que TURNER et al. (1979), qui ont effectué des calculs similaires, ont utilisé $I_K=532$ eV, $I_L=12$ eV et $E_{\text{Auger}} = 508$ eV pour leurs calculs.

En résolvant l'équation de Dirac pour des électrons liés, SAUTER (1931) a obtenu la distribution angulaire des photoélectrons. Cette dernière peut s'écrire (TSENG et al, 1978):

$$\frac{d\sigma_{\tau}}{d\Omega} = \frac{\lambda \sin^2(\theta)}{(1-\beta \cos(\theta))^4} \{1 + \kappa(1-\beta \cos(\theta))\} \quad (54)$$

$$\kappa = \gamma \left(-\frac{1-\sqrt{1-\beta^2}}{2\sqrt{1-\beta^2}} + \frac{(1-\sqrt{1-\beta^2})^2}{2(1-\beta^2)} \right) = \frac{\gamma(\gamma-1)(\gamma-2)}{2} \quad (55)$$

$$\lambda = \frac{4Z^5 \alpha \beta (\gamma+1)}{(\gamma-1)^4 \gamma^3} = \frac{4Z^5 \alpha \beta (\gamma+1) n^4}{\gamma^3} \quad (56)$$

Les quantités r_0 et φ_0 ont été définies précédemment; $h\nu$ est l'énergie du photon incident, E_B est l'énergie de liaison de l'électron et $\alpha=e^2/\hbar c$ est la constante de structure fine.

$$n = \frac{h\nu}{mc^2} \quad (57)$$

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{h\nu - E_B + mc^2}{mc^2} 1 + 1/n \quad (58)$$

La section efficace totale est calculée en intégrant $d\sigma_{\tau}/d\Omega$ sur tous les angles solides. On retrouve ainsi le résultat donné dans DAVISSON et EVANS (1952) :

$$\sigma_{\tau} = \frac{3}{2} \varphi_0 \frac{Z^5}{(137)^4} n^5 (\gamma^2 - 1)^{3/2} \left[\frac{4}{3} + \frac{\gamma(\gamma-2)}{\gamma+1} \left[1 - \frac{1}{2\gamma\sqrt{\gamma^2-1}} \ln \left(\frac{\gamma + \sqrt{\gamma^2-1}}{\gamma - \sqrt{\gamma^2-1}} \right) \right] \right] \quad (59)$$

Des calculs non relativistes (HEITLER, 1954) donnent une expression plus simple :

$$\sigma_{\tau} = \varphi_0 \frac{Z^5}{(137)^4} 4\sqrt{2}n^{7/2} \quad (60)$$

Si on fait un graphique des fonctions (68) ou (69), on n'arrive pas à reproduire le coefficient d'absorption de l'effet photoélectrique. La différence s'explique en tenant compte du fait que l'exposant du Z varie en fonction de l'énergie (ANDERSON, 1984). Cependant, en utilisant un exposant Z variable dans le calcul de σ_{τ} , on retrouve des résultats très similaires aux données de STORM et ISRAEL (1967). La figure 15 illustre cette variation.

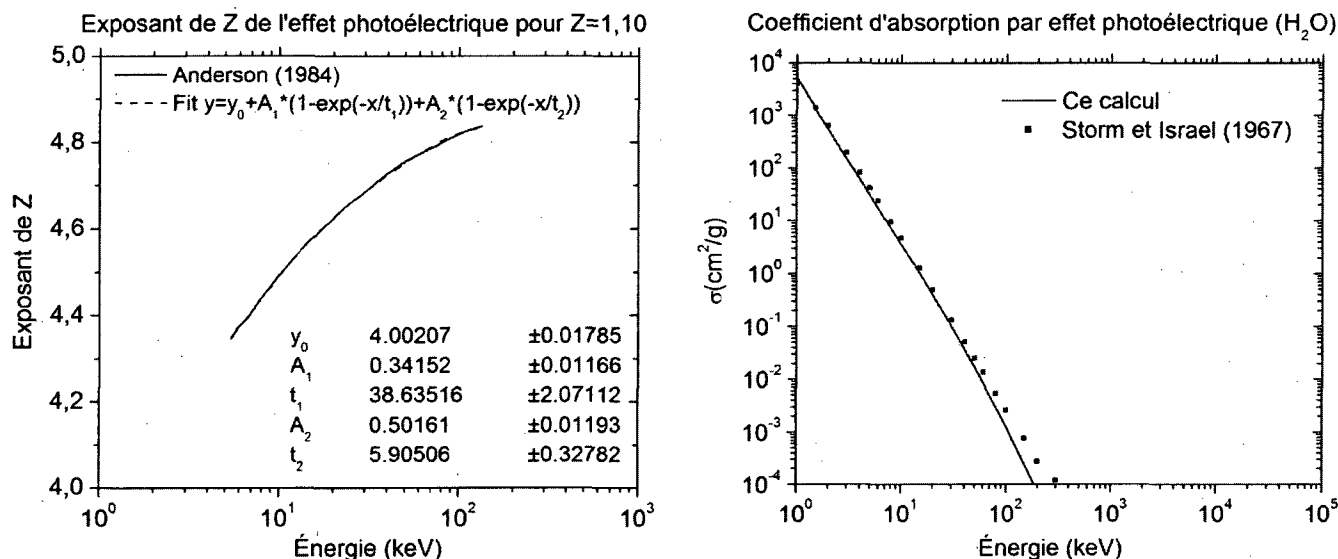


Figure 15 : (Gauche) Exposant de Z en fonction de l'énergie du photon pour l'effet photoélectrique. (Droite) Coefficients d'absorption de l'effet photoélectrique calculés à partir de la formule de Sauter tenant compte de la variation de l'exposant en fonction de l'énergie.

Il faut maintenant connaître la distribution angulaire des photoélectrons émis. Pour ce faire, la distribution de Sauter est écrite sous la forme suivante :

$$d\sigma_{\tau} = \frac{2\pi\lambda \sin^3(\theta)}{(1-\beta \cos(\theta))^4} \{1 + \kappa(1 - \beta \cos(\theta))\} d\theta \quad (61)$$

En introduisant $u = \cos(\theta)$, on peut écrire :

$$f(u) \propto \frac{1-u^2}{(1-\beta u)^4} [1 + \kappa(1-\beta u)] \quad (62)$$

Cette forme se prête à l'échantillonnage par rejet. En effet, définissons deux fonctions $g(u)$ et $h(u)$, telles que $f(u) \propto g(u)h(u)$, $g(u)$ est normalisée et $h(u) \geq 1$:

$$g(u) = \frac{1}{2\gamma^2(\kappa + \gamma^2)} \frac{[1 + \kappa(1-\beta u)]}{(1-\beta u)^3} \quad (63)$$

$$h(u) = \frac{\gamma-1}{2\gamma} \left(\frac{1-u^2}{1-\beta u} \right) \quad (64)$$

On va maintenant échantillonner la fonction $g(u)$ par la méthode d'inversion. Pour ce faire, il faut isoler Y dans l'équation

$$R = \int_{-1}^Y \frac{1}{2\gamma^2(\kappa + \gamma^2)} \frac{[1 + \kappa(1-\beta u)]}{(1-\beta u)^3} du \quad (65)$$

L'intégrale donne¹⁵

$$R = \frac{1}{4\beta\gamma^2(\kappa + \gamma^2)} \left[\frac{1}{(1-\beta Y)^2} + \frac{2\kappa}{(1-\beta Y)} - \frac{1}{(1+\beta)^2} - \frac{2\kappa}{(1+\beta)} \right] \quad (66)$$

En complétant les carrés, on trouve :

$$R = \frac{1}{4\beta\gamma^2(\kappa + \gamma^2)} \left[\left(\kappa + \frac{1}{1-\beta Y} \right)^2 - \left(\kappa + \frac{1}{1+\beta} \right)^2 \right] \quad (67)$$

Il est maintenant possible d'isoler Y (KAWRAKOW et ROGERS, 2003):

¹⁵ En utilisant $Y=1$ dans l'équation, on trouverait que $g(u)$ est bien normalisée, i.e. $\int_{-1}^1 g(u) du = 1$

$$Y = \frac{1}{\beta} \left[1 - \left(\sqrt{4\beta\gamma^2(\kappa + \gamma^2)R + \left(\kappa + \frac{1}{1+\beta}\right)^2} - \kappa \right)^{-1} \right] \quad (68)$$

L'algorithme 3 ainsi obtenu peut être utilisé pour générer la distribution angulaire des photoélectrons. À la figure 16, la distribution angulaire obtenue en utilisant l'algorithme précédent est comparée à la distribution analytique.

Algorithme 3 : Échantillonnage de la distribution de Sauter de la distribution angulaire des photoélectrons. Les quantités β , γ et κ sont définies dans le texte.

CALCULER β , γ et κ

RÉPÉTER

{

Générer deux variables aléatoires R_1 et R_2 entre 0 et 1

$$Y = \frac{1}{\beta} \left[1 - \left(\sqrt{4\beta\gamma^2(\kappa + \gamma^2)R_1 + \left(\kappa + \frac{1}{1+\beta}\right)^2} - \kappa \right)^{-1} \right]$$

$$h(Y) = \frac{\gamma - 1}{2\gamma} \left(\frac{1 - Y^2}{1 - \beta Y} \right)$$

}

TANT QUE $R_2 > h(Y)$

RETOURNER $\Theta = \cos^{-1}(Y)$ ■

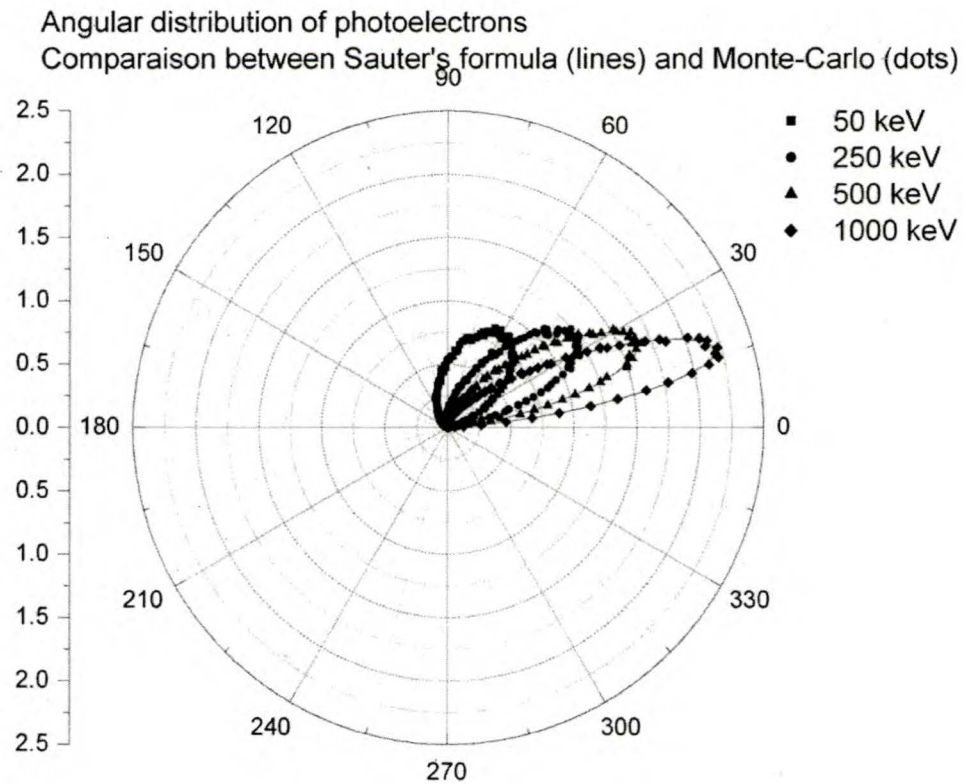


Figure 16: Distribution angulaire des photoélectrons obtenue en échantillonnant la formule de Sauter 100000 fois avec l'algorithme précédent. Les points sont obtenus par simulations Monte-Carlo. Les lignes sont les prédictions analytiques (distribution de Sauter).

III.3.2. Résultats de simulation

Le ralentissement des photons a été simulé en utilisant les coefficients d'absorption et les algorithmes d'échantillonnage de la perte d'énergie par effet Compton, ainsi que ceux de la diffusion cohérente et de l'effet photoélectrique.

III.3.2.1 Nombre d'électrons émis par photon

La première quantité en importance est le nombre d'électrons produits par photon (figure 17). Lorsque l'énergie du photon est supérieure à l'énergie de liaison de la couche K de l'oxygène, soit $I_K=539.7$ eV, un électron Auger est émis, donc à énergie relativement faible (~ 540 eV), deux électrons sont produits par photon incident. Le nombre d'électrons émis augmente ensuite rapidement pour atteindre un plateau à ~ 17 électrons par photon. Ceci s'explique par le fait que les photons transfèrent une fraction plus importante à l'électron lorsque leur énergie est grande. Ces calculs sont comparables aux résultats obtenus par TURNER et al. (1980).

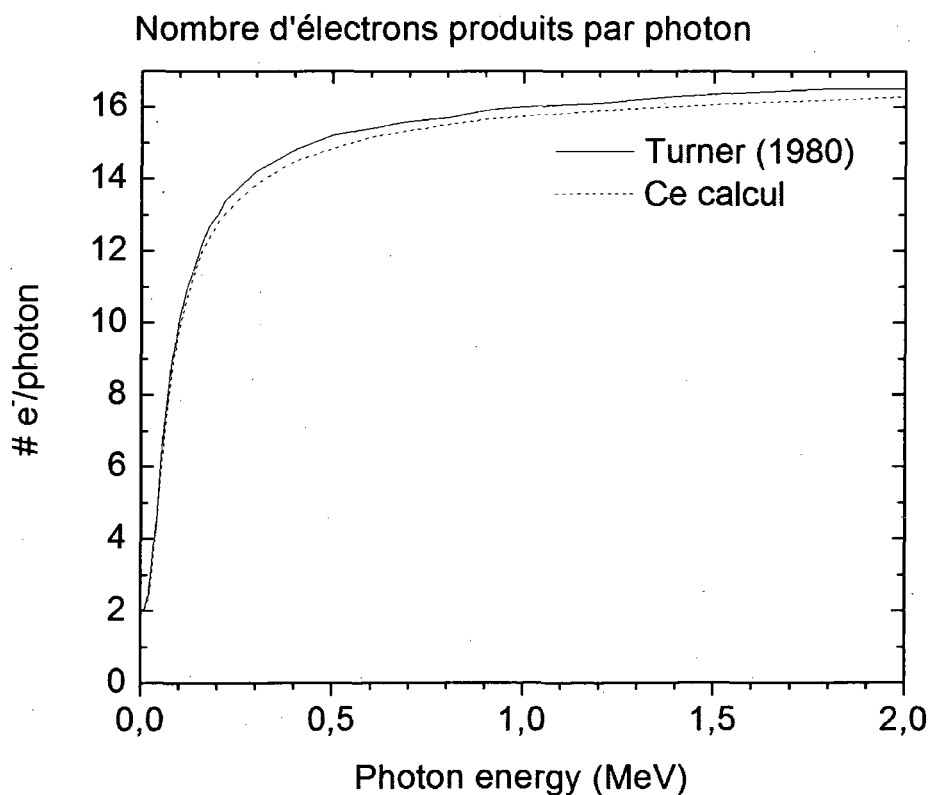


Figure 17: Nombre d'électrons émis par photon. Quand l'énergie du photon est supérieure à 500 eV, un électron Auger est émis, donc à faible énergie 2 électrons sont produits par photon incident. Nos résultats sont comparés à ceux obtenus par TURNER et al. (1980).

III. 3.2.2. Distribution en énergie des électrons émis

La seconde quantité importante est la distribution en énergie des électrons émis par un photon. Ces distributions ont été calculées pour des photons de 0.05, 0.2, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 et 2.0 MeV. TURNER et al. (1980) ont également calculé les distributions pour ces valeurs d'énergie (figure 18). En général, un excellent accord est observé entre nos résultats et leurs valeurs.

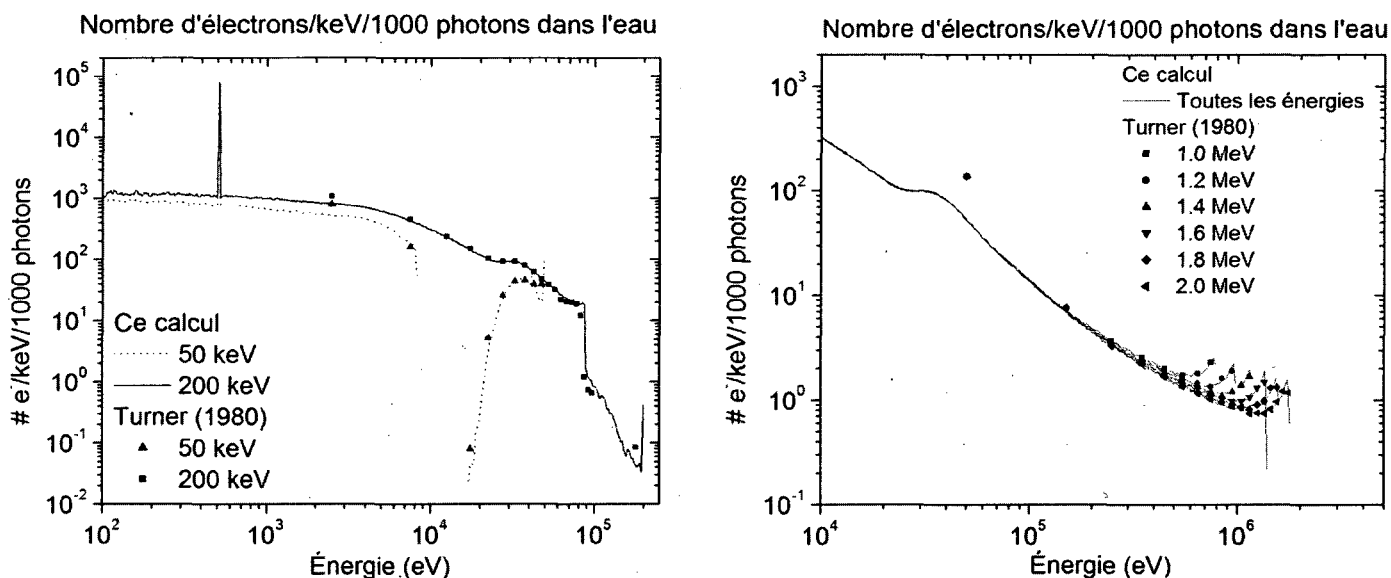


Figure 18: Distribution en énergie des électrons produits par des photons d'énergie initiale de (a) 50 et 200 keV (b) 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 et 2.0 MeV. Le pic observé à ~500 eV correspond aux électrons Auger. Les points correspondent aux calculs de TURNER et al. (1980).

III.4. Simulation Monte-Carlo de la radiolyse de l'eau par des neutrons

Les neutrons libres sont ceux qui se trouvent à l'extérieur des noyaux atomiques. Les neutrons libres sont instables, se désintègrent par la force nucléaire faible en produisant un proton, un électron et un antineutrino (YAO et al., 2006) :



La demi-vie de ce processus n'est que d'environ 15 minutes, ce qui fait qu'il n'y a pas de neutrons libres en temps normal ni dans l'espace ni sur terre. Il peut néanmoins être utile d'étudier la radiolyse de l'eau par les neutrons. Par exemple, les réacteurs nucléaires produisent un flux important de neutrons, qui en ralentissant dans l'eau vont générer une quantité importante de radicaux libres qui seront responsables de la corrosion des composantes du réacteur. D'autre part, dans l'espace, des neutrons sont produits lors de l'interaction des radiations cosmiques avec le blindage du vaisseau spatial. Les neutrons n'étant pas chargés, ils sont très pénétrants et très difficiles à blinder. Ils interagissent par collisions élastiques avec la matière, créant des noyaux de recul qui ont un TEL important et contribuent ainsi à la dose (BADHWAR et al, 2001). Ainsi, jusqu'à 30% de la dose reçue par les astronautes dans la Station Spatiale Internationale provient des neutrons (HEILBRONN et al., 2005; NAKAMURA et HEIBRONN, 2006). Une autre source de neutrons est l'interaction des radiations cosmiques avec le sol (par exemple sur Mars), ce qui peut générer un flux important de neutrons (ADAMS et al., 2007).

Dans cette section, les sections efficaces d'interaction des neutrons avec l'eau seront détaillées et appliquées à la simulation Monte-Carlo du transport des neutrons. Des résultats généraux concernant l'interaction des neutrons avec l'eau seront donnés. Ensuite, des résultats de simulation seront présentés.

III.4.1 Interaction des neutrons avec la matière

Les neutrons interagissent avec la matière par interaction élastique ou absorption. Les neutrons n'étant pas chargés, ils vont effectuer des collisions élastiques avec les noyaux et leur transférer une certaine partie de leur énergie. Le neutron incident va être

dévié et poursuivre sa route avec une énergie moindre. L'absorption du neutron par le noyau va habituellement provoquer une réaction nucléaire et générer des nouveaux noyaux et/ou des particules comme des protons, des particules alpha, des rayons gamma ou d'autres neutrons. Les probabilités de ces phénomènes dépendent fortement de l'énergie du neutron incident. La figure 19 illustre la section efficace typique d'interaction d'un neutron avec la matière en fonction de l'énergie.

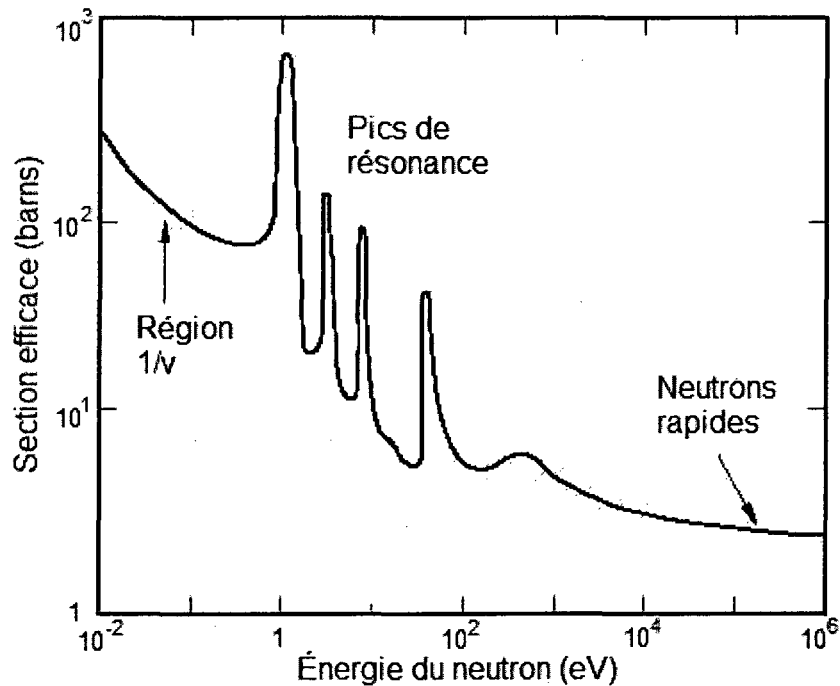


Figure 19 : Section efficace typique des neutrons en fonction de l'énergie

III.4.2. Sections efficaces et libre parcours moyen

La molécule d'eau est composée de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène. Pour effectuer les simulations, les sections efficaces d'interaction du neutron avec l'hydrogène et de l'oxygène sont nécessaires. Ces dernières proviennent du livre de

WATT (1996) et du site web ENDF (<http://www.nndc.bnl.gov/exfor7/endl00.htm>), qui contient les données les plus récentes. Les sections efficaces sont illustrées à la figure 20. On constate que la section efficace varie peu jusqu'à ~200 keV. On remarque aussi que la section efficace de l'hydrogène est ~5 fois plus importante que celle de l'oxygène dans cette gamme d'énergie. Dans le cas de l'oxygène, on constate l'apparition de plusieurs pics de résonance à plus haute énergie.

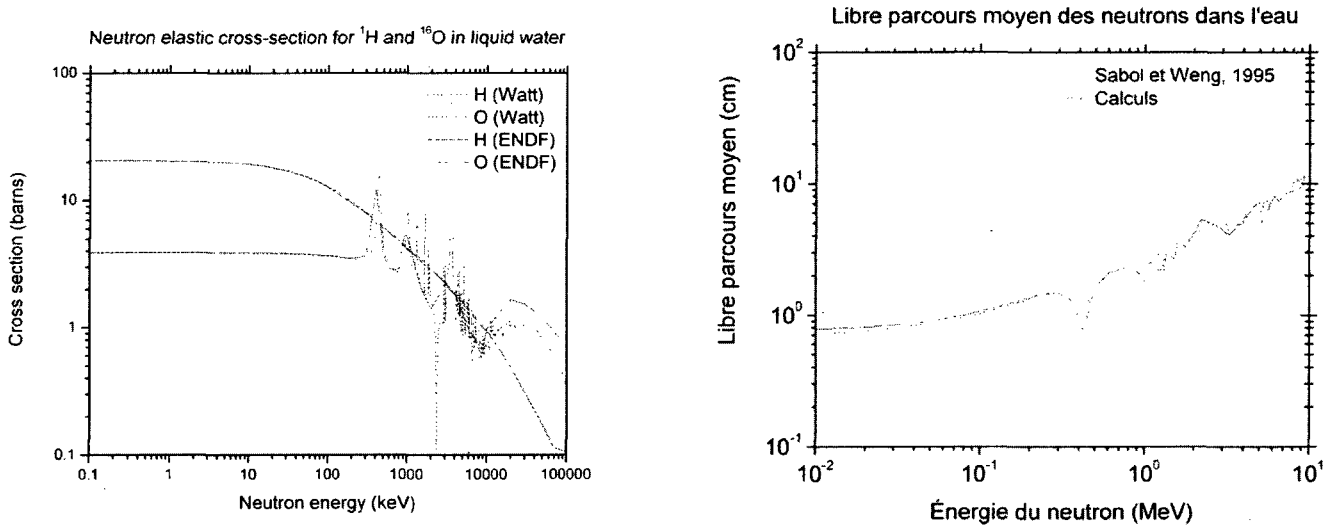


Figure 20 : Sections efficace (gauche) de l'interaction des neutrons avec l'oxygène et l'hydrogène et libre parcours moyen des neutrons dans l'eau (droite) en fonction de l'énergie. Les données sont tirées des livres de WATT (1996) et de SABOL et WENG (1995) et du site web ENDF. On constate plusieurs résonances dans la section efficace de l'interaction avec l'oxygène.

On peut confirmer la cohérence de nos données en calculant le libre parcours moyen à partir des sections efficaces, puis en comparant les libre parcours moyens calculés à ceux provenant d'une autre source (SABOL et WENG, 1985) (figure 20).

III.4.3 Collisions élastiques

Ce type d'interaction est le plus important dans la gamme d'énergie qui nous intéresse. Dans cette section, les principales relations entre les différentes quantités impliquées sont présentées ici.

La cinématique des interactions élastiques est plus facile à étudier dans le référentiel du Centre de Masse (CM), plutôt que dans le référentiel du laboratoire (LAB).

Le système présente les caractéristiques suivantes dans le référentiel du centre de masse :

- 1) La quantité de mouvement totale est nulle.
- 2) L'amplitude des vitesses ne change pas. Une collision dans ce référentiel est équivalente à une rotation des vecteurs vitesses.
- 3) L'énergie totale du système est supérieure dans le référentiel du laboratoire, car une partie de l'énergie est prise par le mouvement du centre de masse.

Les quantités suivantes seront définies (illustrées à la figure 21) :

\vec{v}_L	Vecteur vitesse du neutron incident dans le laboratoire avant la collision
\vec{V}_L	Vecteur vitesse du noyau incident dans le laboratoire avant la collision
\vec{v}_{CM}	Vecteur vitesse du centre de masse
\vec{v}'_L	Vecteur vitesse du neutron incident dans le laboratoire après la collision
\vec{V}'_L	Vecteur vitesse du noyau incident dans le laboratoire après la collision
θ_L	Angle de diffusion dans le laboratoire après une collision
\vec{v}_C	Vecteur vitesse du neutron incident dans le CM avant la collision
\vec{V}_C	Vecteur vitesse du noyau incident dans le CM avant la collision
\vec{v}'_C	Vecteur vitesse du neutron incident dans le CM après la collision
\vec{V}'_C	Vecteur vitesse du noyau incident dans le CM après la collision
θ_C	Angle de diffusion dans le CM après la collision

On considère également que le neutron a une masse de 1 et le noyau une masse A.

Dans un premier temps, on considère que le noyau cible est au repos ($\vec{V}_L = 0$), ce qui ne sera pas le cas dans nos simulations. En effet, un mouvement thermique sera donné au

noyau cible. Nous verrons plus loin de quelle manière ceci est fait et comment ceci affecte nos simulations.

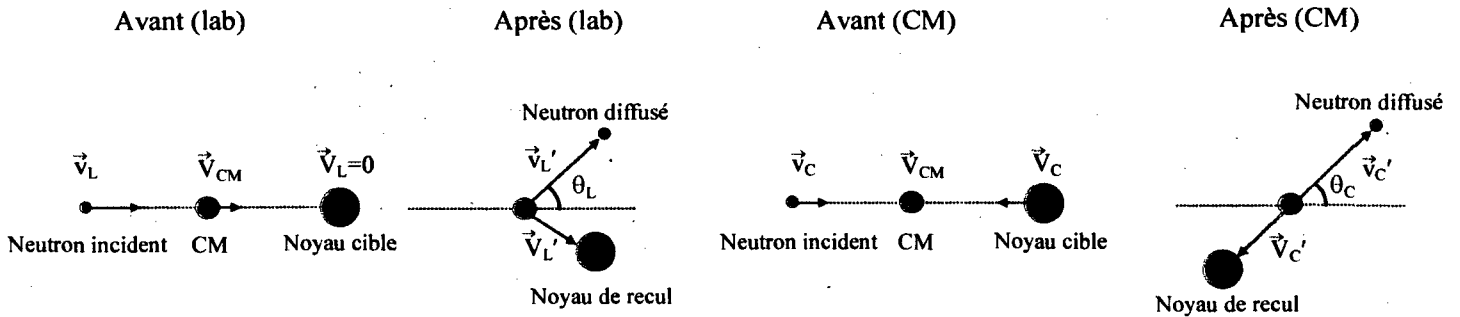


Figure 21 : Collision du neutron avec une cible au repos. (a) dans le référentiel du laboratoire, la cible est au repos. (b) Dans le référentiel du centre de masse, la quantité de mouvement totale est nulle.

III.4.3.1 Cinétique du transfert d'énergie

Les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement permettent d'établir des relations entre les variables. On définit le paramètre de collision α :

$$\alpha = \left(\frac{A-1}{A+1} \right)^2 \quad (70)$$

La relation entre la vitesse du neutron dans le laboratoire avant et après la collision peut être établie à partir de l'angle θ_C :

$$\frac{v_L'^2}{v_L^2} = \frac{1 + A^2 + 2A \cos(\theta_C)}{(1 + A)^2} \quad (71)$$

Grâce à cette relation, on peut obtenir le rapport entre l'énergie finale et l'énergie initiale du neutron dans le système du laboratoire :

$$\frac{E'}{E} = \frac{1 + A^2 + 2A \cos(\theta_C)}{(1 + A)^2} \quad (72)$$

$$E' = \frac{1}{2} [(1 + \alpha) + (1 - \alpha) \cos(\theta_C)] E \quad (73)$$

Dans le cas où $\theta_C=0$, on a $E'=E$ (pas de transfert d'énergie). La perte d'énergie maximale se produit lorsque $\theta_C=\pi$. On a alors $E'=\alpha E$ et la perte d'énergie maximale ΔE_{\max} est :

$$\Delta E_{\max} = E - E' = (1 - \alpha)E \quad (74)$$

Ceci est vrai pour une cible stationnaire. Ce n'est pas le cas si une énergie thermique est attribuée au noyau.

III.4.3.2. Distribution de probabilité de perte d'énergie

Dans le référentiel du centre de masse, la diffusion est isotrope¹⁶, c'est-à-dire que le vecteur vitesse du neutron ou du noyau va prendre une direction aléatoire dans l'espace. Cette règle s'applique également même si le noyau n'est pas au repos dans le référentiel du laboratoire. Si le noyau cible est au repos, on peut alors montrer que la perte d'énergie du neutron est distribuée uniformément entre 0 et $(1-\alpha)E$. L'énergie moyenne du neutron après une collision est $(1+\alpha)E/2$.

III.4.3.3 Logarithme de la décroissance en énergie par collision

Ici, il faut tenir compte du fait que le logarithme de la moyenne d'une distribution n'est pas égal à la moyenne du logarithme de la distribution.

$$\xi = \overline{\ln\left(\frac{E}{E'}\right)} = \overline{\ln(E) - \ln(E')} \quad (75)$$

On peut montrer que

¹⁶ Il s'agit ici d'une approximation, dont la validité sera discutée à la section III.4.4.

$$\xi = 1 + \frac{(A-1)^2}{2A} \ln\left(\frac{A-1}{A+1}\right) \quad (76)$$

Dans le cas de l'hydrogène (A=1), en utilisant les limites, on trouve $\xi=1$.

III.4.4. Modèle optique

Il est possible de calculer la section efficace élastique du neutron par le modèle optique. Soit Λ , la longueur d'onde¹⁷ du neutron dans le référentiel du centre de masse ($\Lambda=h/P$), où P est quantité de mouvement dans le référentiel CM. On suppose que le neutron incident est une onde d'amplitude $\sin(2\pi r / \Lambda - \phi_0)$, où r est la distance radiale par rapport au noyau, et ϕ_0 le facteur de phase. À grande distance par rapport au noyau, après une interaction, le neutron émergent peut être affecté par le noyau de deux façons : 1) l'amplitude de l'onde peut être réduite par absorption; 2) la phase de l'onde peut avoir été modifiée par rapport à celle de l'onde incidente. On peut donc représenter ces effets par un facteur de perturbation η :

$$\eta = N \exp(2i\delta) = N(\cos(2\delta) + i \sin(2\delta)) \quad (77)$$

Ici, N est un facteur d'amplitude compris en 0 (absorption maximale) et 1 (diffusion seulement). Le déphasage δ représente la diffusion élastique des neutrons. En utilisant ces hypothèses, dans le référentiel du centre de masse, on peut écrire la section efficace comme une somme d'ondes partielles, représentées par le nombre entier l:

$$\frac{d\sigma(\Lambda, \Theta')}{d\Omega_{CM}} = \left[\frac{\Lambda}{2\pi} \right]^2 \left| \sum_{l=0}^{\infty} (1 - n_l) \left[\frac{2l+1}{2} \right] P_l(\cos(\Theta')) \right|^2 \quad (78)$$

¹⁷ Il s'agit de la longueur d'onde de DeBroglie.

Les facteurs η_l sont des facteurs de perturbation de la forme (1), et les $P_l(x)$ sont les polynômes de Legendre¹⁸ (GRADSHTEYN et RYZHIK, 1994).

Dans la gamme d'énergie où la longueur d'onde du neutron est grande devant la taille du noyau, seulement le premier terme ($l=0$) de cette somme doit être considéré. Le premier polynôme de Legendre n'est pas fonction de l'angle. Ceci indique donc une distribution isotrope de la diffusion élastique dans le système du centre de masse. On a alors

$$\frac{d\sigma(\Lambda, \Theta')}{d\Omega'_{CM}} = \left[\frac{\Lambda}{2\pi} \right]^2 \left| 1 - e^{4\pi i R_A / \Lambda} \right|^2 = R_A^2 = \frac{\sigma_0(\Lambda)}{4\pi} \quad (79)$$

Lorsque cette approximation est valide, la section efficace est constante. Nous souhaitons maintenant calculer la section efficace totale dans le référentiel du centre de masse. On peut le faire en intégrant (78) sur tous les angles solides d'une sphère.

$$\sigma(\Lambda) = \int \frac{d\sigma(\Lambda, \Theta')}{d\Omega'_{CM}} d\Omega'_{CM} \quad (80)$$

$$\sigma(\Lambda) = \left[\frac{\Lambda}{2\pi} \right]^2 \int_0^\pi \sum_{l=0}^\infty (1 - \eta_l) \left(\frac{2l+1}{2} \right) P_l(\cos(\Theta'))^2 2\pi \sin(\Theta') d\Theta' \quad (81)$$

On va également utiliser le fait que les polynômes de Legendre sont orthogonaux :

$$\int_{-1}^1 \frac{2l+1}{2} P_l^2(x) dx = 1 \quad (82)$$

En utilisant cette relation, on trouve

$$\sigma(\Lambda) = \left[\frac{\Lambda}{2\pi} \right]^2 \sum_{l=0}^\infty |1 - \eta_l|^2 (2l+1) \quad (83)$$

¹⁸ Les premiers polynômes de Legendre sont :

$$P_0(\cos(\theta)) = 1$$

$$P_1(\cos(\theta)) = \cos(\theta)$$

$$P_2(\cos(\theta)) = \frac{1}{2}(3\cos^2(\theta) - 1) = \frac{1}{4}(3\cos(2\theta) + 1)$$

Ceci donne la section efficace évaluée dans le référentiel du centre de masse. On voudrait maintenant calculer la section efficace dans le référentiel du laboratoire. Le moment cinétique P du neutron dans le système CM est relié au moment cinétique p du neutron dans le laboratoire par

$$P = M_n(v - v_{CM}) = p \left[1 - \frac{1}{A+1} \right] = p \frac{A}{A+1} \quad (84)$$

On utilise donc la définition de Λ pour trouver

$$\Lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{p} \left[\frac{A+1}{A} \right] = \frac{h}{\sqrt{2M_n T}} \left[\frac{A+1}{A} \right] \quad (85)$$

On obtient donc la section efficace totale en fonction de l'énergie du neutron

$$\sigma(T) = \frac{h^2}{8\pi M_n T} \left[\frac{A+1}{A} \right]^2 \sum_{l=0}^{\infty} |1 - \eta_l|^2 (2l+1) \quad (86)$$

À faible énergie, l'onde neutronique est exclue de l'intérieur du noyau. Dans ce cas, on a $l=0$, $N_0=1$ et $\delta_0=2\pi R_A/\Lambda \ll 1$. On peut donc calculer $\sigma_0(A)$:

$$\sigma_0(\Lambda) = \frac{\Lambda^2}{4\pi} \sum_{l=0}^{\infty} |1 - \eta_l|^2 (2l+1) = \frac{\Lambda^2}{4\pi} \left| 1 - e^{4\pi i R_A / \Lambda} \right|^2 = 4\pi R_A^2 \quad (87)$$

Cette expression a été obtenue dans le référentiel du centre de masse, mais elle est également valide dans le référentiel du laboratoire. La section efficace est donc constante en fonction de l'énergie du neutron incident. Comme nous pouvons le constater en partie sur le graphique 15, ceci est vrai pour la gamme d'énergie s'étendant de 10^{-8} jusqu'à 10^{-1} MeV pour H et O. Or nous étudions des neutrons d'énergie plus élevée (jusqu'à 10 MeV). Dans ces gammes d'énergie, la section efficace a tendance à diminuer, ce qui indique que l'approximation précédente n'est plus valide et qu'il faudrait ajouter des termes en l . De plus, dans le cas de l'oxygène, on constate qu'il y a des résonances.

La distribution angulaire des neutrons émis après une collision est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{d\sigma_0(\theta')}{d\theta'} = \frac{\sigma_0(A) \left[\cos(\theta') + \sqrt{A^2 - \sin^2(\theta')} \right]^2 \sin(\theta')}{2A\sqrt{A^2 - \sin^2(\theta')}} \quad (88)$$

Pour calculer la distribution angulaire des noyaux de recul, on utilise

$$\frac{d\sigma_0(\theta'_A)}{d\theta'_A} d\theta'_A = \frac{d\sigma_0(\theta')}{d\theta'} d\theta' \quad (89)$$

$$\cot(\theta) = \frac{1 - A \cos(2\theta'_A)}{A \sin(2\theta'_A)} \quad (90)$$

III.4.5. Résultats de simulation

Dans cette section, les résultats de la simulation du ralentissement des neutrons sont présentés. Ces simulations pourront éventuellement être utilisées pour calculer la distribution en énergie des noyaux de recul. Le premier résultat est la perte d'énergie par interaction élastique. On suppose qu'un neutron incident de 1 MeV interagit avec du carbone ($A=12$). Les distributions en énergie des neutrons après 1, 2, 3, 6 et 10 collisions ont présentées. Après une collision, on constate une distribution uniforme entre 0.716 et 1.0 MeV, tel que prévu par la théorie. Après une dizaine de collisions, la distribution a déjà une allure Maxwellienne.

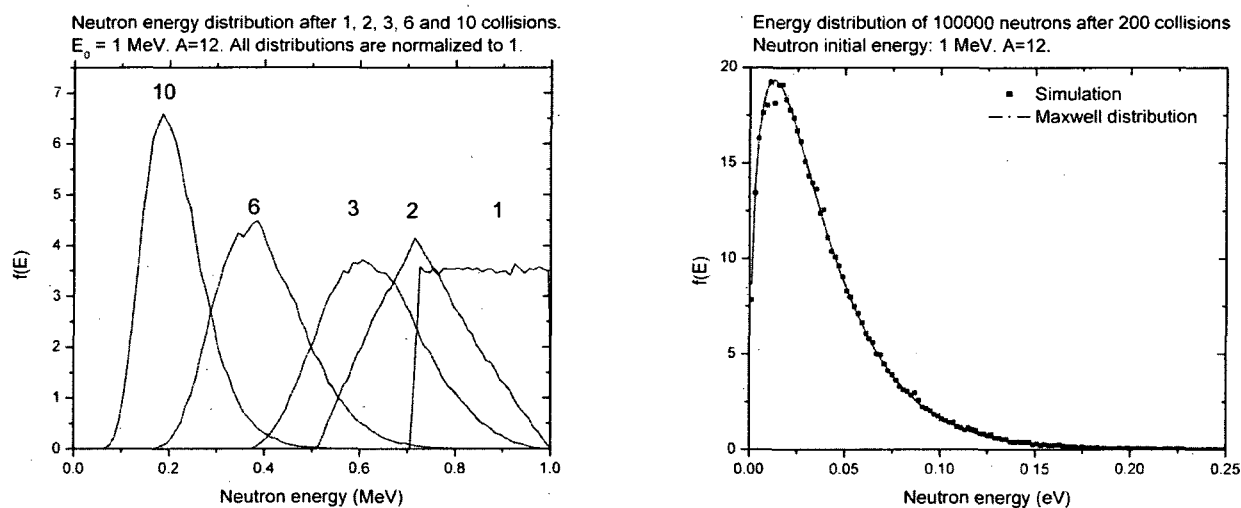


Figure 22 : (Gauche) Distribution en énergie des neutrons après 1, 2, 3, 6 et 10 collisions pour un neutron initial de 1 MeV. $A=12$. (Droite) Distribution en énergie de 100000 neutrons d'énergie initiale de 1 MeV, après 200 collisions avec des noyaux ($A=12$) à l'énergie thermique ($T=25$ °C).

Si on augmente le nombre de collisions jusqu'à 200, la distribution en énergie des neutrons va être une distribution de Maxwell (voir figure 22). Pour obtenir ce dernier résultat, on doit assigner un mouvement thermique au noyau cible. Pour ce faire, on va assigner un vecteur vitesse aléatoire au noyau qui correspond à son énergie thermique $k_B T$ par la procédure décrite au chapitre du Monte-Carlo.

Il est également possible de voir l'effet de donner une vitesse initiale au noyau. À la figure 23, on constate que l'énergie du neutron diminue de façon logarithmique en fonction du nombre de collisions si le noyau incident n'a pas de vitesse initiale. Dans le

cas plus réaliste où une vitesse initiale est incluse, la distribution en énergie va tendre vers une distribution de Maxwell. De plus, l'énergie moyenne des neutrons est stable.

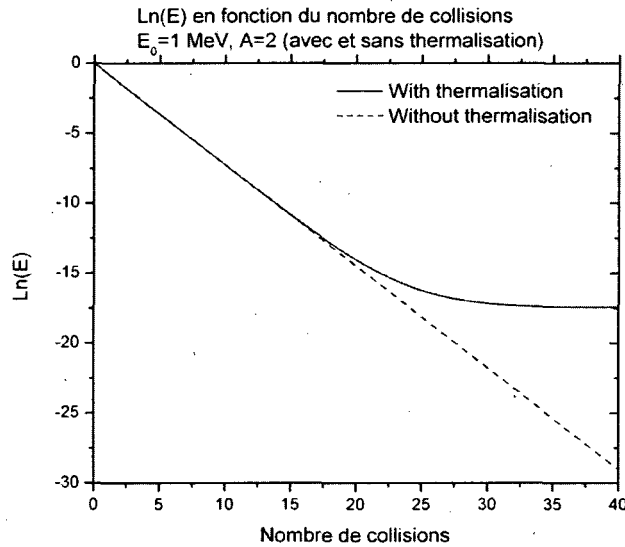


Figure 23 : Ln(E), l'énergie du neutron, en fonction du nombre de collisions avec des noyaux ($A=2$) à l'énergie thermique (ligne solide) et au repos (ligne pointillée).

Le nombre approximatif de collisions pour réduire l'énergie d'un neutron jusqu'à l'énergie thermique peut également être estimé avec une bonne précision. Pour ce faire, les collisions élastiques d'un neutron de 1 MeV avec les noyaux du milieu sont simulées jusqu'à ce que l'énergie du neutron soit inférieure à la valeur $(3/2)k_B T$. Le nombre de collisions nécessaires est calculé pour 10^6 histoires. Le calcul est effectué avec des noyaux incidents au repos ou avec une vitesse due au mouvement thermique (donnée par la distribution de Maxwell). Les résultats sont présentés au tableau suivant et comparés à ceux obtenus par PERALTA (2002).

Tableau 5 : Nombre de collisions nécessaires pour thermaliser des neutrons de 1 MeV

Masse (A)	Modèle analytique	Simulation (Peralta)	Simulation sans therm	Simulation avec therm
1	17.1	19.5	16.3	19.5
2	23.6	26.0	23.2	26.0
4	40.2	43.0	40.0	43.1
10	91.3	95.6	91.2	95.7
12	108.4	113.0	108.2	113.2
56	484.5	498.0	484.2	498.3
112	963.2	987.5	962.6	987.0
207	1775.4	1816.4	1774.3	1815.3
238	2040.5	2084.4	2039.1	2086.7

Chapitre IV – Simulations Monte-Carlo de l'étape de chimie hétérogène

IV.1. Introduction

L'importance de la radiolyse de l'eau dans l'irradiation de systèmes biologiques a motivé plusieurs études de la chimie de solutions aqueuses irradiées. Au cours des dernières années, beaucoup d'efforts ont été investis pour comprendre (i) la géométrie de la déposition de l'énergie des radiations ionisantes (BURTON, 1969; BALLARINI et al., 2000; MOZUMDER, 1999), (ii) les événements pré-diffusionnels, notamment la solvation de l'électron (GOULET et JAY-GERIN, 1988, 1989; MUROYA et al., 2002) et (iii) la chimie inhomogène suivant l'irradiation. Il existe maintenant de nombreux programmes de simulations de la radiolyse de l'eau (NIKJOO et al., 2006), qui ont permis de reproduire avec succès les rendements des espèces radiolytiques ($H\cdot$, $\cdot OH$, H_2 , H_2O_2 , e_{aq}^- ,...) pour des ions de TEL divers dans différentes conditions de pH et de température (AUTSAVAPROMPORN et al., 2007; MUROYA et al., 2002; HERVÉ du PENHOAT et al., 2000, 2001; MESUNGNOEN et JAY-GERIN, 2005a, 2005b; MEESUNGNOEN et al., 2002, 2003; PIMBLOTT et LAVERNE, 1997).

La plupart des calculs de l'évolution temporelle des rendements à partir de traces de particules créées par des radiations incidentes dans l'eau ont utilisé la méthode des temps de réaction indépendants (IRT) (FRONGILLO et al., 1996; FRONGILLO et al., 1998; GREEN et al., 1990; PIMBLOTT et LAVERNE, 1997; CLIFFORD et al., 1986). Cette méthode de calcul est très rapide; cependant, la position des espèces chimiques n'est pas calculée en fonction du temps et cette méthode serait difficilement applicable pour la simulation de l'interaction chimique des radicaux libres avec des molécules complexes comme l'ADN ou les protéines. Il s'agit d'une limitation importante, car l'effet indirect

des radicaux libres sur l'ADN (BREEN et MURPHY, 1995; CADET et al., 1999) est un sujet très important en radiobiologie. Cette méthode serait également difficilement applicable pour simuler la diffusion et les réactions chimiques dans un milieu comportant des obstacles comme dans un organelle cellulaire.

La méthode pas à pas (SBS) a été utilisée avec succès pour simuler plusieurs phénomènes biologiques, comme la liaison d'une molécule avec une membrane cellulaire comportant des récepteurs (BATSILAS et al., 2003), la diffusion de macromolécules près des surfaces (PETERS, 2000), la diffusion de molécules dans les organelles cellulaires (ÖLVECZKY et VERKMAN, 1998) et le mouvement des membranes cellulaires (LIN et BROWN, 2004; LIN et BROWN, 2005).

Un programme de simulation Monte-Carlo SBS a été développé dans les années 80 par TURNER et al. (1983, 1988) pour calculer l'évolution temporelle (de $\sim 10^{-12}$ à 10^{-7} s) des trajectoires d'espèces radiolytiques générées par des électrons de 5 keV dans l'eau liquide. Des programmes similaires ont ensuite été développés par d'autres groupes (TERRISOL et BAUDRÉ, 1990; MICHALIK et al., 1998; UEHARA et NIKJOO, 2005).

Notre groupe a également développé un tel programme, qui a été le premier à être combiné avec une interface pour visualiser directement les réactions chimiques en temps réel et en 3D (PLANTE et al., 2005; PLANTE et JAY-GERIN, 2006; MUROYA et al., 2006).

Comme on peut le constater dans l'article de revue de NIKJOO et al. (2006), il existe de très nombreux codes effectuant la simulation de la structure de la trace des particules par les radiations, mais très peu d'entre eux effectuent la simulation du développement en fonction du temps. De plus, la grande majorité de ces codes sont

utilisés pour des calculs dosimétriques, mais pas la chimie hétérogène. Ainsi, à présent, il n'y a pas d'article décrivant en détail la méthode SBS et son implémentation sauf peut-être celui d'ANDREW et BRAY (2004). Plusieurs considérations importantes ne sont pas incluses dans les programmes existants: la distinction entre les réactions de contact et les réactions de particules en solution (SANO et TACHIYA, 1979), la présence de champ électrique entre les espèces chargées et les effets de spin sur les réactions (FRONGILLO et al., 1998).

Dans les années à venir, en raison de l'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs, la méthode SBS devrait trouver de nombreuses applications en chimie des radiations et éventuellement en radiobiologie. Le but de ce chapitre est d'expliquer les bases théoriques de la méthode SBS et de discuter de l'implémentation du code. Le programme est ensuite validé avec des simulations de systèmes modèles. Au chapitre suivant, le programme est utilisé pour simuler la radiolyse de l'eau et de solutions aqueuses par des ions lourds de différents TEL dans différentes conditions de pH et de température.

IV.2. Simulation Monte-Carlo de la diffusion

IV.2.1. Particule libre

La marche aléatoire des espèces chimiques dans le milieu aqueux est appelée la diffusion. La première loi de Fick (RICE, 1985) relie le flux de particules (\mathbf{j})¹⁹ au gradient de concentration $\nabla u(\mathbf{r}, t)$ par le coefficient de diffusion D :

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -D\nabla u(\mathbf{r}, t) \quad (1)$$

¹⁹ Dans cette section, les variables en caractère gras indiquent des quantités vectorielles. De plus, le symbole correspondant en caractère ordinaire correspond à la norme du vecteur (ex. : $r = |\mathbf{r}|^{1/2}$)

où \mathbf{r} est le vecteur position et t est le temps. En combinant (1) avec l'équation de conservation de la masse

$$\frac{\partial u(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2)$$

l'équation de la diffusion (RICE, 1985) est obtenue:

$$\frac{\partial u(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 u(\mathbf{r}, t) \quad (3)$$

Ici, $u(\mathbf{r}, t)$ est la distribution de probabilité de trouver une particule à la position \mathbf{r} au temps t . L'équation (3) est valide en 1, 2, 3 dimensions. Pour le travail actuel, l'étude sera limitée à 1 et 3 dimensions. Pour une particule ponctuelle située à la position $\mathbf{r}=\mathbf{r}_0$ au temps $t=0$ dans un espace à n dimensions, la condition initiale suivante²⁰ peut être écrite:

$$u(\mathbf{r}, t) = \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)}{S_n} \quad (4)$$

Où S_n est la « surface » de la sphère de rayon r_0 en n dimensions²¹. La solution de l'équation (3), qui est également appelée la fonction de Green, est (LINDHALL, 2001):

$$u(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{n/2}} e^{-\frac{(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)^2}{4Dt}} \quad (5)$$

Les coefficients de diffusion des espèces chimiques dans l'eau liquide à 25°C utilisés dans les programmes sont présentés au tableau 1.

²⁰ La fonction $\delta(x)$ est la fonction Delta de Dirac, i.e. $\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0)$

²¹ $S_n = 2\pi^{n/2} r_0^{n-1} / \Gamma(n/2)$, où $\Gamma(n)$ est la fonction gamma. On a donc $S_1=2$ et $S_3=4\pi r_0^2$ (ZELENYĚI et MILOVANOV, 2004)

Tableau 1 : Coefficients de diffusion (D) et rayon des espèces chimiques

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

La simulation de la marche aléatoire d'une particule doit être conforme à la distribution de probabilité $u(\mathbf{r},t)$. Pour calculer la position d'une particule après un pas temporel Δt dans un espace 3D, un vecteur de trois nombre Gaussiens indépendants, noté $\mathbf{N}_3()$, de moyenne $\mu=0$ et de variance $\sigma^2=2D\Delta t$ est utilisé:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{N}_3(\mu = 0, \sigma_i^2 = 2D\Delta t) \quad (6)$$

En effet, on peut montrer qu'un vecteur de n variables indépendantes Gaussiennes de variance σ^2 est radialement symétrique avec une densité radiale $v(r)$ (DEVROYE, 1986) :

$$v(r) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{n/2}} e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} \quad (7)$$

La simulation de la diffusion d'une particule libre par la distribution Gaussienne (6) est indépendante du nombre de pas temporels. En effet, en 1D, la position X d'une particule après deux pas temporels consécutifs (Δt_1 et Δt_2) est X_1+X_2 , où X_1 et X_2 sont des variables aléatoires Gaussiennes de moyennes $\mu_1=\mu_2=0$ et de variances $\sigma_1^2=2D\Delta t_1$ et $\sigma_2^2=2D\Delta t_2$. Or, la somme de deux variables Gaussiennes aléatoires indépendantes est une variable Gaussienne de moyenne égale à la somme des moyennes et de variance égale à

la somme des variances (DEVROYE, 1986); X est donc Gaussienne, de moyenne 0 et de variance $2D(\Delta t_1 + \Delta t_2)$. Ceci peut être généralisé à la marche aléatoire d'une particule après n pas temporels consécutifs: la position de la particule est Gaussienne, de variance $2D(\Delta t_1 + \dots + \Delta t_n)$. En 3D, puisque chacune des coordonnées (X, Y, Z) de la particule est indépendante, chacune est Gaussienne avec une variance $2D(\Delta t_1 + \dots + \Delta t_n)$. Ainsi la simulation de la diffusion d'une particule par le générateur de nombres aléatoires Gaussiens est indépendante du nombre et de la grandeur des pas temporels.

IV.2.2. Particule dans un champ de force

Si les particules se trouvent dans un champ de force $\mathbf{F}(\mathbf{r})$, un terme doit être ajouté au calcul du flux de particules $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -D\nabla u(\mathbf{r}, t) - f^{-1}u(\mathbf{r}, t)\mathbf{F}(\mathbf{r}) \quad (8)$$

où f est le coefficient de friction. Ce dernier est relié au coefficient de diffusion D par $D = k_B T / f$ (EINSTEIN, 1905). En combinant l'équation (8) avec l'équation (2), on trouve (MOZUMDER, 1968):

$$\frac{\partial u(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D\nabla^2 u(\mathbf{r}, t) - D\beta \nabla \cdot (u(\mathbf{r}, t)\mathbf{F}(\mathbf{r})) \quad (9)$$

où $\beta = 1/k_B T$. En coordonnées sphériques, si la force est reliée à un potentiel U par la relation $\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla U(\mathbf{r})$, on peut écrire (MONTROLL, 1946):

$$\frac{\partial u(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 u(\mathbf{r}, t)}{\partial r^2} + \frac{\partial u(\mathbf{r}, t)}{\partial r} \left(\frac{2}{r} - \beta \frac{\partial U(\mathbf{r})}{\partial r} \right) \right] \quad (10)$$

C'est l'équation de Debye-Smoluchowski (MOZUMDER, 1968), qui sera utilisée dans les sections à venir.

²² La quantité $k_B T$ est l'énergie thermique, où k_B est la constante de Boltzmann et T est la température en Kelvins. Plus l'énergie thermique est grande, plus l'influence de la force est faible.

IV.2.3. Particule dans un potentiel linéaire en 1D

Soient des particules diffusant un champ de force constant en 1D, comme par exemple un champ électrique (AGMON, 1984). Dans ce cas, $U(x) = cx$ et $F(x) = c$. L'équation (9), en 1D, peut alors s'écrire :

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \beta c \frac{\partial}{\partial x} \right) u(x, t) \quad (11)$$

L'équation (11) est résolue par un changement de variables. On trouve alors:

$$u(x, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}} e^{-\frac{(x + D\beta ct)^2}{4Dt}} \quad (12)$$

Cette solution est identique à celle de particules diffusant librement, sauf que le centre de la distribution dérive en direction du gradient de potentiel avec une vitesse $-D\beta c$. Le dernier exemple peut être généralisé en 3D en considérant chaque composante du vecteur de force séparément. Pour un champ électrique E , $c = eE^{23}$. Pour le champ électrique créé par des ions, l'approximation est valide quand le pas temporel est "petit". Dans le système d'unités de HONG et NOOLANDI (1978), les pas temporels sont exprimés en unités $r_c^2 / 4D$ ($r_c = e^2 / 4\pi\epsilon k_B T$ est le rayon d'Onsager²⁴). Un pas temporel est considéré petit si sa valeur est < 0.1 dans ce système d'unité. Le générateur de nombres Gaussiens peut toujours être utilisé pour simuler la diffusion, mais la moyenne devrait être $-D\beta c \Delta t$, où Δt est le pas temporel. De nouveau, si l'approximation du potentiel linéaire est applicable, la diffusion après n pas temporels consécutifs est équivalente à la

²³ La constante de proportionnalité entre la vitesse de dérive et le champ électrique ($eD/k_B T$) est parfois appelée *mobilité ionique* (ATKINS, 1998).

²⁴ Le *rayon d'Onsager* correspond à la distance pour laquelle l'énergie Coulombienne de deux charges unitaires est égale à l'énergie thermique $k_B T$.

diffusion après un seul pas temporel égal à la somme des n pas temporels (voir la section précédente).

IV.3. Simulation Monte-Carlo des réactions chimiques

En général, les réactions chimiques peuvent être écrites de la façon suivante :



Pour des concentrations *homogènes* de réactants, la *constante de vitesse de réaction* k est définie comme la constante de proportionnalité reliant le changement dans la concentration de produits durant l'intervalle de temps dt avec le produit de la concentration de réactants et de dt ²⁵ (ATKINS, 1998):

$$d[\text{Produits}] = k[A][B]dt \quad (14)$$

L'équation (14) ne peut pas être appliquée directement en cas d'une concentration non homogène de réactants, comme c'est le cas dans la radiolyse de l'eau. Cependant, la diffusion *relative* de particules libres et de particules soumises à un champ de force est aussi décrite par les équations (3) et (9) (KIM et al., 2001). Ainsi, les probabilités de réactions peuvent être calculées en utilisant une approche basée sur la diffusion relative de particules. L'équation (3) en coordonnées sphérique

$$\frac{\partial p(r,t|r_0)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 p(r,t|r_0)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial p(r,t|r_0)}{\partial r} \right) \quad (15)$$

est utilisée pour les réactions entre les particules sans force électrostatique et l'équation

$$\frac{\partial p(r,t|r_0)}{\partial t} = D \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial p(r,t|r_0)}{\partial r} \right) + \frac{r_c}{r^2} \frac{\partial p(r,t|r_0)}{r} \right] \quad (16)$$

est utilisée pour les réactions entre particules chargées. Dans ces équations, D est la somme des coefficients de diffusion des espèces et $p(r,t|r_0)$ est la fonction de Green, soit

²⁵ Il ne faut pas confondre cette constante de vitesse de réaction (k) avec la constante d'équilibre (K)

la probabilité que deux espèces initialement positionnées à distance r_0 se retrouvent séparées par une distance r au temps t . On calcule d'abord la probabilité de survie d'une paire de particules $Q(t|r_0)$ en intégrant la fonction de Green sur les distances possibles de r . La probabilité de réaction est alors $W(r,t|r_0)=1-Q(t|r_0)$.

IV.3.1. Réactions totalement contrôlées par la diffusion entre particules neutres (type I)

Dans ce cas, l'équation (15) doit être résolue pour $p(r,t|r_0)$. Au départ, les particules se trouvent séparées par une distance r_0 . La condition initiale peut donc s'écrire :

$$p(r,t=0|r_0) = \frac{\delta(r-r_0)}{4\pi r_0^2} \quad (17)$$

Par définition des réactions complètement contrôlées de diffusion, si les particules se trouvent à une distance inférieure au rayon de réaction (R), elles réagissent. Dans ce cas, le mouvement relatif de deux particules est équivalent à la diffusion autour d'un objet sphérique, avec un puits à $r=R$. On peut ainsi écrire la condition limite intérieure suivante:

$$p(R,t|r_0) = 0 \text{ pour } t \geq 0 \quad (18)$$

La condition limite extérieure pourrait s'écrire: "la probabilité de retrouver deux particules à très grande distance est nulle".

$$p(r \rightarrow \infty, t|r_0) = 0 \text{ pour } t \geq 0 \quad (19)$$

La validité des conditions aux limites précédentes est discutée dans RICE (1985). La solution de l'équation (15) pour les conditions spécifiées est obtenue par la transformation de Laplace. Le résultat est :

$$p(r, t | r_0) = \frac{1}{4\pi r r_0} \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \left[\exp\left(-\frac{(r-r_0)^2}{4Dt}\right) - \exp\left(-\frac{(r+r_0-2R)^2}{4Dt}\right) \right] \quad (20)$$

La probabilité de survie d'une particule $Q(t|r_0)$ est donnée en intégrant la fonction de Green sur toutes les distances possibles²⁶ :

$$Q(t | r_0) = \int_R^\infty 4\pi r^2 p(r, t) dr = 1 - \frac{R}{r_0} \operatorname{Erfc}\left[\frac{r_0 - R}{\sqrt{4Dt}}\right] \quad (21)$$

La constante de vitesse de réaction expérimentale k peut être liée au rayon de réaction R . Remarquons premièrement que la constante de réaction est égale au nombre total de particules B traversant une surface sphérique de rayon R par unité de temps. Utilisant l'équation (1), on peut écrire:

$$k(t) = 4\pi R^2 j(R, t) = 4\pi R^2 D \left. \frac{\partial p(r, t | r_0)}{\partial r} \right]_{r=R} \quad (22)$$

En utilisant la probabilité de réaction (20) à $r=R$ dans (22), on trouve:

$$k(t) = 4\pi RD \left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}} \right] \quad (23)$$

À concentration homogène, ou lorsque $t \rightarrow \infty$, on obtient une relation entre la constante de réaction k et le rayon de réaction R :

$$k(\infty) = 4\pi RD \quad (24)$$

Cela donne un algorithme pour calculer les probabilités de réactions de type I à chaque pas temporel. Premièrement, on utilise les coefficients de diffusion des deux particules et la constante de réaction pour calculer R . À chaque pas temporel Δt , nous utilisons directement :

²⁶ La définition de la fonction d'erreur complémentaire $\operatorname{Erfc}(x)$ est : $\operatorname{Erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-u^2} du$

$$W(r_0, \Delta t) = \frac{R}{r_0} \operatorname{Erfc} \left[\frac{r_0 - R}{\sqrt{4D\Delta t}} \right] \quad (25)$$

pour calculer la probabilité de réaction $W(r_0, \Delta t)$ entre deux particules. Si les particules n'ont pas réagi, on vérifie s'ils peuvent réagir avec d'autres molécules voisines. S'il n'y a pas de réaction, les particules diffusent.

Tableau 2: Réactions de type I

Réaction	k ($M^{-1}s^{-1}$)	R (nm)	P_{Reac}
$H+H \rightarrow H_2$	5.03×10^9	0.38	0.25*
$H+e_{\text{aq}}^- \rightarrow H_2+OH^-$	2.50×10^{10}	1.11	0.25*
$H+O(^3P) \rightarrow OH$	2.02×10^{10}	0.29	1.00
$H+O^- \rightarrow OH^-$	2.00×10^{10}	0.29	1.00
$OH+O(^3P) \rightarrow HO_2$	2.02×10^{10}	0.63	1.00
$H^++O_3^- \rightarrow OH+O_2$	9.00×10^{10}	0.61	1.00
$HO_2+O(^3P) \rightarrow O_2+OH$	2.02×10^{10}	0.62	1.00
$O(^3P)+O(^3P) \rightarrow O_2$	2.20×10^{10}	1.45	1.00

(*) Il s'agit ici de réactions avec facteur de spin (type V)

IV.3.2 Réactions partiellement contrôlées par la diffusion entre particules neutres (type II)

Dans ce cas, une collision entre deux particules peut donner une réaction chimique avec une probabilité qui dépend de la vitesse de réaction k . Dans cette section, deux nouvelles constantes de vitesses sont introduites, soient la constante de réaction par diffusion k_{dif} et la constante de réaction par activation k_{act} . La diffusion relative des particules est également décrite par l'équation (15). De même, les conditions initiales (17) et la condition de limite externe (19) s'appliquent. Cependant, les conditions limites intérieures changent :

$$k_{act}p(R, t | r_0) = 4\pi R^2 D \left. \frac{\partial p(r, t | r_0)}{\partial r} \right]_{r=R} \quad (26)$$

Pour simplifier des calculs, nous pouvons définir k_{dif} et v , la vitesse de réaction, par:

$$k_{dif} = 4\pi DR \text{ et } v = \frac{k_{act}}{4\pi R^2} \quad (27)$$

Les quantités suivantes peuvent également être définies:

$$R'_{eff} = \frac{vR^2}{Rv + D}, \quad a = \frac{Rv + D}{R} \sqrt{\frac{t}{D}}, \quad b = \frac{r_0 - R}{\sqrt{4Dt}} \quad (28)$$

Par un développement similaire à celui présenté à la section précédente, en utilisant de nouveau les transformées de Laplace, nous retrouvons une expression compliquée pour la probabilité de survie des particules :

$$Q(t | r_0) = 1 - \frac{R'_{eff}}{r_0} \left[\text{erfc}(b) - e^{a^2 + 2ab} \text{erfc}(a + b) \right] \quad (29)$$

Nous voudrions obtenir k_{dif} et k_{act} à partir de la constante de vitesse de réaction k . Dans ce cas, la constante de réaction observée est égale au taux auquel les espèces A et B réagiraient si la diffusion était infiniment rapide, k_{act} multipliée par la probabilité de réaction à $r=R$, soit $p(R, t | r_0)$. Ceci peut s'écrire de la façon suivante (NOYES 1961, RICE 1985):

$$k(t) = k_{act}p(R, t | r_0) = \frac{k_{act}k_{dif}}{k_{dif} + k_{act}} \left[1 + \frac{k_{act}}{k_{dif}} e^{a^2} \text{Erfc}(a) \right] \quad (30)$$

À la limite des temps très longs²⁷, $k(t)$ peut être écrit (NOYES, 1961):

$$k(t) = \frac{k_{act}k_{dif}}{k_{dif} + k_{act}} \left[1 + \frac{k_{act}R}{(k_{act} + k_{dif})\sqrt{\pi Dt}} \right] \quad (31)$$

²⁷ On peut utiliser le développement en séries $e^{z^2} \text{Erfc}(z) = \frac{1}{z\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{1}{2z^2} + \frac{3}{4z^4} - \dots \right)$

La constante de vitesse de réaction expérimentale k correspond à $t \rightarrow \infty$. L'équation (31) devient alors²⁸:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_{\text{dif}}} + \frac{1}{k_{\text{act}}} \quad (32)$$

La probabilité de réaction devient alors :

$$W(r_0, t) = \frac{R'_{\text{eff}}}{r_0} \left[\text{Erfc}(b) - e^{a^2 + 2ab} \text{Erfc}(a + b) \right] \quad (33)$$

Ainsi, la somme du rayon de deux réactants peut être utilisée comme le rayon de réaction R . Puisque k et k_{dif} sont connus, il est possible d'obtenir k_{act} . Pour simuler ces réactions, l'algorithme suivant peut être utilisé:

1. Simuler la diffusion des particules
2. Si $b > 0$, utiliser l'équation (33). Générer un nombre aléatoire et vérifier si une réaction a lieu
3. Si $b < 0$ ($r_0 < R$), remettre les particules à leur position précédente et revenir à l'étape 1

L'expansion en séries décrite à la page précédente est très utile pour calculer (33), puisque $e^{z^2} \text{Erfc}(z) \cong 1/(\sqrt{\pi}z)$ est précis à 0.5% pour $z > 10$ (RZAD et al., 1970). Ceci évite le calcul de la fonction d'erreur complémentaire. On remarque également que pour la limite $v \rightarrow \infty$ (limite des réactions totalement contrôlées par la diffusion), $R'_{\text{eff}} \rightarrow R$ et le deuxième terme de l'équation (33) est nul, ce qui donne l'équation (25).

²⁸ Si $k_{\text{act}} \rightarrow \infty$, $k_{\text{dif}} \rightarrow k$; on retrouve alors les résultats de la section précédente.

Tableau 3: Réactions de type II

Réaction	k (M ⁻¹ s ⁻¹)	R (nm)	P _{Reac}	Réaction	k (M ⁻¹ s ⁻¹)	R (nm)	P _{Reac}
H ⁺ +OH ⁻ →H ₂ O	1.55 x 10 ¹⁰	0.41	0.33	H ₂ O ₂ +e ⁻ _{aq} →OH ⁻ +OH	1.10 x 10 ¹⁰	0.71	0.11
H ⁺ +H ₂ O ₂ →H ₂ O+OH	3.50 x 10 ⁷	0.40	0.00	H ₂ O ₂ +OH ⁻ →HO ₂ ⁻ +H ₂ O	4.75 x 10 ⁸	0.54	0.01
H ⁺ +OH ⁻ →H ₂ O+e ⁻ _{aq}	2.51 x 10 ⁷	0.52	0.00	H ₂ O ₂ +O(³ P)→HO ₂ ⁻ +OH	1.60 x 10 ⁹	0.41	0.05
H ⁺ +O ₂ →HO ₂ ⁻	2.10 x 10 ¹⁰	0.36	0.67	H ₂ O ₂ +O ⁻ →HO ₂ ⁻ +OH ⁻	5.55 x 10 ⁸	0.46	0.01
H ⁺ +HO ₂ ⁻ →H ₂ O ₂	1.00 x 10 ¹⁰	0.40	0.19	H ₂ +O(³ P)→H+OH	4.77 x 10 ³	0.34	0.00
H ⁺ +O ₂ ⁻ →HO ₂ ⁻	1.00 x 10 ¹⁰	0.41	0.20	H ₂ +O ⁻ →H+OH ⁻	1.21 x 10 ⁸	0.39	0.00
OH+OH→H ₂ O ₂	5.50 x 10 ⁹	0.44	0.55	e ⁻ _{aq} +O ₂ →O ₂ ⁻	1.74 x 10 ¹⁰	0.67	0.22
OH+H ₂ O ₂ →HO ₂ ⁻ +H ₂ O	2.88 x 10 ⁷	0.43	0.00	e ⁻ _{aq} +HO ₂ ⁻ →HO ₂ ⁻	1.29 x 10 ¹⁰	0.71	0.13
OH+H ₂ →H+H ₂ O	3.28 x 10 ⁷	0.36	0.00	OH ⁻ +HO ₂ ⁻ →O ₂ ⁻ +H ₂ O	6.23 x 10 ⁹	0.54	0.08
OH+e ⁻ _{aq} →OH ⁻	2.95 x 10 ¹⁰	0.72	0.49	OH ⁻ +O(³ P)→HO ₂ ⁻	4.20 x 10 ⁸	0.53	0.01
OH+OH ⁻ →O ⁻ +H ₂ O	6.30 x 10 ⁹	0.55	0.08	O ₂ +O(³ P)→O ₃	4.00 x 10 ⁹	0.37	0.18
OH+HO ₂ ⁻ →O ₂ +H ₂ O	7.90 x 10 ⁹	0.43	0.33	O ₂ +O ⁻ →O ₃ ⁻	3.70 x 10 ⁹	0.42	0.13
OH+O ₂ ⁻ →O ₂ +OH ⁻	1.07 x 10 ¹⁰	0.44	0.64	HO ₂ ⁻ +HO ₂ ⁻ →H ₂ O ₂ +O ₂	9.80 x 10 ⁵	0.42	0.00
OH+HO ₂ ⁻ →HO ₂ ⁻ +OH ⁻	8.32 x 10 ⁹	0.47	0.42	HO ₂ ⁻ +O ₂ ⁻ →HO ₂ ⁻ +O ₂	9.70 x 10 ⁷	0.43	0.00
OH+O ⁻ →HO ₂ ⁻	1.00 x 10 ⁹	0.47	0.03	HO ₂ ⁻ +O(³ P)→O ₂ ⁻ +OH	5.30 x 10 ⁹	0.45	0.25
OH+O ₃ ⁻ →O ₂ ⁻ +HO ₂ ⁻	8.50 x 10 ⁹	0.42	0.42				

IV.3.3. Réactions totalement contrôlées par la diffusion entre particules chargées (type III)

Dans le cas de particules chargées, il existe une interaction Coulombienne entre les espèces. Comme pour les réactions précédentes, on calcule d'abord la fonction de Green $p(r,t)$ puis la probabilité de survie des espèces $Q(r,t)$. En coordonnées sphériques, le flux de particules (8) peut s'écrire:

$$j(r,t) = D \left[\frac{\partial}{\partial r} - \frac{r_c}{r^2} \right] p(r,t) = e^{-r_c/r} \frac{\partial}{\partial r} (e^{r_c/r} p(r,t)) \quad (34)$$

De même, l'équation de Debye-Smoluchowski (9) peut être écrite :

$$\frac{\partial p(r,t)}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 e^{r_c/r} \frac{\partial}{\partial r} (e^{-r_c/r} p(r,t)) \right] \quad (35)$$

Ici, r_c est le rayon d'Onsager défini à la section 2. Pour des réactions complètement contrôlées par la diffusion, la condition initiale (17) et les conditions de frontières (18) et (19) continuent de s'appliquer.

C'est un problème très difficile, qui doit être résolu numériquement ou par approximations (DELAIRE et al., 1981). CLIFFORD et al. (1984) ont introduit la probabilité de réaction ultime $W_\infty(r)$, qui est la probabilité de réaction de particules initialement séparées par r à $t \rightarrow \infty$. La probabilité de réaction peut alors s'écrire :

$$P_{\text{rac}}(r, t) = W_\infty(r)W^*(r, t) \quad (36)$$

Reprenons l'équation (36). À l'équilibre, $dp(r)/dt = 0$, ce qui donne :

$$0 = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 e^{r_c/r} \frac{d}{dr} (e^{-r_c/r} p(r)) \right] \quad (37)$$

On définit

$$r_{\text{eff}} = \frac{-r_c}{1 - e^{r_c/R}} \quad \text{et} \quad R_{\text{eff}} = \frac{-r_c}{1 - e^{r_c/R}} \quad (38)$$

Après deux intégrations de l'équation (38) et utilisant les conditions initiales et de frontière, on trouve $W_\infty(r)$ en termes de r_{eff} et R_{eff} :

$$W_\infty(r) = \frac{R_{\text{eff}}}{r_{\text{eff}}} \quad (39)$$

En utilisant plusieurs approximations, CLIFFORD et al. (1984) écrivent la probabilité de réaction suivante :

$$W(r, t) = \frac{R_{\text{eff}}}{r_{\text{eff}}} \operatorname{erfc} \left[\frac{r_{\text{eff}} - R_{\text{eff}}}{\sqrt{4Dt}} \right] \quad (40)$$

La validité de l'équation (40) est discutée dans RICE (1985). Cette formule est précise pour des solvants de haute permittivité comme l'eau. Par analogie avec l'équation (35), on peut relier la constante de réaction k à R_{eff} :

$$k(\infty) = 4\pi DR_{\text{eff}} \quad (41)$$

Le rayon de réaction est donné par l'inversion de (38) :

$$R = \frac{r_c}{\ln(1 + r_c/R_{\text{eff}})} \quad (42)$$

Pour calculer la probabilité de réaction à chaque pas temporel, on peut utiliser directement (41) avec r_{eff} et R_{eff} . On peut noter qu'en prenant la limite $r_c \rightarrow 0$ (pas de champ électrique entre les particules), $r_{\text{eff}} \rightarrow r$ et $R_{\text{eff}} \rightarrow R$ l'équation (40) est alors équivalente à l'équation (25). Il n'y a que deux réactions de ce type incluses dans les programmes: $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ et $e^-_{\text{aq}} + e^-_{\text{aq}} \rightarrow H_2 + 2OH^-$.

IV.3.4. Réactions partiellement contrôlées par la diffusion entre particules chargées (type IV)

Cette section explique le traitement des réactions entre particules chargées dans le cas de réaction partiellement contrôlée par la diffusion. C'est une généralisation des réactions de type II et III. Comme à la section précédente, l'équation de Debye-Smoluchowski avec potentiel Coulombien est utilisée :

$$\frac{\partial p(r,t)}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 e^{r_c/r} \frac{\partial}{\partial r} \left(e^{-r_c/r} p(r,t) \right) \right] \quad (43)$$

la probabilité de réaction est encore sous la forme

$$P_{\text{reac}}(r,t) = W_{\infty}(r)W^*(r,t) \quad (44)$$

dans ce cas, on utilise une condition de frontière interne différente:

$$-\frac{\partial W^*(r,t)}{\partial r} = \frac{v}{D}(1 - W^*(r,t)) \quad (45)$$

En utilisant les transformées de Laplace, une expression familière est retrouvée:

$$W_\infty(r) = \frac{R''_{\text{eff}}}{r_{\text{eff}}} \text{ and } W^*(r,t) = \text{Erfc}(b) - e^{a^2+2ab} \text{Erfc}(a+b) \quad (46)$$

Dans ce cas, cependant, a et b sont définis de la façon suivante:

$$a = \frac{4R^2\alpha}{r_c^2} \sqrt{\frac{\delta t}{D}} \sinh^2\left(\frac{r_c}{2R}\right) \quad (47)$$

$$b = \frac{r_c}{4\sqrt{D't}} \left[\coth\left(\frac{r_c}{2r}\right) - \coth\left(\frac{r_c}{2R}\right) \right] \quad (48)$$

où

$$\alpha = v + \frac{r_c D'}{R^2(1 - e^{-r_c/R})}, \quad v = \frac{k_{\text{act}}}{4\pi R^2} \quad (49)$$

Ici, R''_{eff} est défini comme:

$$R''_{\text{eff}} = \frac{r_c}{e^{r_c/R} \left(1 + \frac{D'r_c}{vR^2} \right) - 1} \quad (50)$$

En prenant la limite $r_c \rightarrow 0$ (pas de champ électrique) dans les équations de la section précédente, les expressions de a, b et R''_{eff} se réduisent à celles des réactions de type II. De même, à la limite $v \rightarrow \infty$ (réactions contrôlées par la diffusion), la probabilité de réaction se réduit à l'équation (40).

Les réactions de type IV sont présentées au tableau 4. À l'exception de la réaction $e^-_{\text{aq}} + H^+ \rightarrow H$, la plupart des réactions impliquent des espèces chimiques qui sont présentes en quantité peu importante dans les conditions normales de la radiolyse de l'eau.

Tableau 4: Réactions de type IV

Réaction	k ($M^{-1}s^{-1}$)	R (nm)	P_{Reac}
$e_{\text{aq}}^- + H^+ \rightarrow H\cdot$	2.11×10^{10}	0.75	0.04
$e_{\text{aq}}^- + O_2 \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-$	1.29×10^{10}	0.72	0.39
$e_{\text{aq}}^- + HO_2 \rightarrow O\cdot^- + OH^-$	3.51×10^9	0.75	0.07
$e_{\text{aq}}^- + O\cdot^- \rightarrow 2OH^-$	2.31×10^{10}	0.75	0.96
$H^+ + O_2 \rightarrow HO_2\cdot$	4.78×10^{10}	0.47	0.27
$H^+ + HO_2 \rightarrow H_2O_2$	5.00×10^{10}	0.50	0.29
$H^+ + O\cdot^- \rightarrow OH^-$	4.78×10^{10}	0.50	0.24
$O_2\cdot^- + O\cdot^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$	6.00×10^8	0.47	0.06
$HO_2\cdot + O\cdot^- \rightarrow O_2\cdot^- + OH^-$	3.50×10^8	0.50	0.03
$O\cdot^- + O\cdot^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-$	1.00×10^8	0.50	0.02
$O\cdot^- + O_3 \rightarrow 2O_2\cdot^-$	7.00×10^8	0.45	0.08

IV.3.5 Réactions avec facteur de spin (type V)

Ces réactions sont celles entre les espèces dont le temps de relaxation des spins est long (FESSENDEN et al., 1981). Dans ce cas, le spin des particules doit être différent pour que la réaction se produise. Les réactions concernées sont $H\cdot + H\cdot \rightarrow H_2$, $H\cdot + e_{\text{aq}}^- \rightarrow H_2 + OH^-$ et $e_{\text{aq}}^- + e_{\text{aq}}^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$. Pour ces espèces, un spin (\uparrow ou \downarrow) est attribué de manière aléatoire. Ces réactions sont traitées exactement comme celles de type I ou de type III selon leur charge, mais la réaction peut se produire seulement si leurs spins sont différents. Si c'est le cas, la probabilité de réaction (type I or III) est multipliée par un facteur 0.5.

IV.3.6 Réactions avec le fond continu (type VI)

Pour ces réactions, on suppose que l'espèce B est présente en concentration homogène connue dans la solution. La concentration de cette espèce ne doit pas être trop élevée car il faudrait alors tenir compte de l'effet direct de la radiation sur les molécules en solution. Dans ce cas, par définition de la constante de vitesse de réaction k , on peut écrire l'équation différentielle suivante :

$$d[A] = -k[A][B]dt \quad (51)$$

En assumant [B] constant²⁹, on trouve :

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k[B]dt \quad (52)$$

Pour le programme SBS, la quantité $d[A]/[A]$ peut être interprétée comme la probabilité qu'une espèce de type A réagisse avec une espèce de type B du fond continu. Les valeurs de k et $[B]$ étant connues, on peut calculer la probabilité que l'espèce A réagisse avec B durant un pas temporel dt en utilisant l'équation (53). La quantité $k[B]$ est appelée le *pouvoir de capture*, ou *scavenging power*, dont les unités sont des s^{-1} . L'inverse du pouvoir de capture donne une valeur approximative du temps nécessaire pour que la réaction se produise. Les réactions avec le fond continu qui n'ont pas de réaction inverse sont présentées au tableau suivant.

Tableau 5: Réactions avec le fond continu (type VI)

Réaction	k ($M^{-1}s^{-1}$)
$H + O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot}$	2.10×10^{10}
$\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O$	2.88×10^7
$O(^3P) + H_2O \rightarrow 2 \cdot OH$	1.90×10^3
$e^-_{aq} + O_2 \rightarrow O_2^{\cdot -}$	1.74×10^{10}

IV.3.7. Réactions d'équilibre

Il existe plusieurs réactions pour lesquelles la réaction inverse peut se produire avec une probabilité significative (réactions d'équilibre). Un exemple important dans la radiolyse de l'eau est la réaction:

²⁹ Pour certaines réactions, par exemple $HO_2^{\cdot} \rightarrow H^+ + O_2^{\cdot -}$, il n'y a pas d'espèces de type « B ». Ce sont des réactions d'ordre 0; les unités des constantes de vitesses sont des s^{-1} . Pour traiter ces réactions chimiques, on considère la réaction équivalente $HO_2^{\cdot} + H_2O \rightarrow H_3O^+ + O_2^{\cdot -}$, et on utilise $[H_2O] \sim 55.5$ Mol/L. Ces réactions sont dites de pseudo-ordre 1. Les deux approches sont équivalentes.



La réaction inverse peut être très importante, car les formes acides et basiques de la molécule réagissent différemment avec les autres espèces. Ces réactions sont traitées comme des réactions avec le fond continu, avec une constante de vitesse pour la réaction directe (k_a) et une pour la réaction inverse (k_b). Les probabilités de réaction sont données par l'équation (53). Certains problèmes surviennent lorsque cette approche est utilisée en milieu acide ou lorsque le temps de simulation est plus grand que la microseconde, dans le programmes SBS et également IRT. On remarque d'abord que la probabilité de réaction peut être supérieure à 1 si le pas temporel dt et/ou $[B]$ sont suffisamment élevés. De plus, pour la réaction (53) en milieu acide, la probabilité de réaction directe est *élevée*, mais la probabilité de réaction inverse est *beaucoup plus élevée*. Ainsi, en milieu acide, lorsqu'une molécule HO_2^\bullet effectue la réaction directe, la réaction inverse se produit immédiatement. La création d'une nouvelle particule (qui est suivie par sa disparition) a plusieurs conséquences. Non seulement cette opération est inutile, mais on doit calculer la probabilité de réaction de la nouvelle particule avec tous ses voisins, ce qui implique le calcul de distances. Dans le programme IRT, des temps de réaction doivent être échantillonnés avec les voisins et insérés dans une liste triée. Ces opérations sont très coûteuses en temps de calcul. Par exemple, lors de la simulation du dosimètre de Fricke, une seule molécule de HO_2^\bullet peut faire la réaction directe-inverse 10^7 fois en 50 s.

Pour éviter ces problèmes, l'équation de Henderson-Hasselbalch peut être utilisée :

$$r = \frac{[\text{O}_2^{\bullet-}]}{[\text{HO}_2^\bullet]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}
 \tag{54}$$

Ici, par définition, $pK_a = -\log_{10}(K)$, où K est la constante d'équilibre, qui est le ratio des constantes de vitesse de la réaction directe et de la réaction inverse. Pour le radical $HO_2\cdot$ ce calcul donne $pK_a = 4.83$, en accord avec la valeur acceptée (4.8). Si r est le ratio de probabilité entre les formes basique/acide, on trouve que les probabilités p_1 et p_2 d'une molécule d'être sous forme acide et basique sont:

$$p_1 = \frac{1}{1+r} \text{ et } p_2 = \frac{r}{1+r} \quad (55)$$

À chaque pas temporel, l'équation (57) est utilisée pour déterminer dans quelle forme se trouve la molécule. En utilisant cette approche pour la simulation du dosimètre de Fricke, le temps de calcul par les programmes SBS et IRT a été réduit d'un ordre de grandeur.

Les réactions avec le fond continu qui possèdent une réaction inverse sont présentées au tableau 6. Remarquons finalement que certaines réactions avec le fond continu peuvent également se retrouver dans un autre tableau (type II et VI, par exemple).

Tableau 6: Réactions d'équilibre

Réaction	k ($M^{-1}s^{-1}$)	Réaction	k ($M^{-1}s^{-1}$)	pK_a
$H^+ + OH^- \rightarrow e^-_{aq} + H_2O$	2.51×10^7	$e^-_{aq} + H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$	1.58×10^1	
$H^+ \rightarrow e^-_{aq} + H^+$	5.94×10^0 (*)	$e^-_{aq} + H^+ \rightarrow H^+$	2.11×10^{10}	9.6
$OH + OH^- \rightarrow O^- + H_2O$	6.30×10^9	$O^- + H_2O \rightarrow OH + OH^-$	1.02×10^6	11.9
$OH \rightarrow O^- + H^+$? (*)	$O^- + H^+ \rightarrow OH$	4.78×10^{10}	11.9
$H_2O_2 + OH^- \rightarrow HO_2^- + H_2O$	4.75×10^8	$HO_2^- + H_2O \rightarrow H_2O_2 + OH^-$	3.83×10^4	
$H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+$? (*)	$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$	5.00×10^{10}	11.75
$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	1.125×10^{11}	$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$	N/A	$pK_w = 14$
$HO_2 + OH^- \rightarrow OH + HO_2^-$	6.23×10^9	$O_2^- + H_2O \rightarrow HO_2 + OH^-$	7.47×10^{-2}	
$HO_2 \rightarrow H^+ + O_2^-$	7.15×10^5 (*)	$O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2$	4.78×10^{10}	4.8
$O_2 + O^- \rightarrow O_3^-$	3.70×10^9	$O_3^- \rightarrow O_2 + O^-$	2.66×10^3 (*)	

Note : les réactions en rouge du tableau ne sont pas incluses dans les programmes SBS et IRT

IV.4. Réactions de contact vs réactions en solution

SANO et TACHIYA (1981) font la distinction entre la recombinaison géminée et la recombinaison en solution. La recombinaison en solution correspond aux réactions chimiques discutées à la section précédente. La recombinaison géminée est la recombinaison immédiate qui suit la création des espèces chimiques. Les probabilités de ces réactions pour une collision sont (GOULET and JAY-GERIN, 1992; FRONGILLO and al., 1998) :

$$P_{\text{reac}} = \frac{e^{-r_c/R} - e^{-r_c/(R+R_s)}}{e^{-r_c/R} - e^{-r_c/(R+R_s)} - \frac{k_{\text{dif}}}{k_{\text{act}}} (1 - e^{-r_c/R})} \quad (56)$$

R est le rayon de réaction, k_{dif} , k_{act} and r_c ont été définis plus tôt et R_s est la distance de séparation après une rencontre infructueuse, pris ici comme 0.3 nm. Pour les réactions totalement contrôlées par la diffusion, $P_{\text{reac}}=1$, comme prévu. Pour les particules neutres, l'expression (58) peut être simplifiée:

$$P_{\text{reac}} = \frac{R_s}{R_s - \frac{k_{\text{dif}}}{k_{\text{act}}} (R + R_s)} \quad (57)$$

Un exemple important qui illustre la différence entre la réaction en solution et la recombinaison géminée est la réaction $\text{H}^+ + \text{e}_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{H}^\cdot$. Dans ce cas, la probabilité de réaction à chaque collision est seulement 3.8×10^{-2} pour la recombinaison géminée; cependant, le ΔG de cette réaction est ~ 0.5 lors de la radiolyse de l'eau liquide par des protons de 300 MeV.

IV.5. Position des nouvelles particules après une réaction chimique

Supposons que deux particules initialement aux positions \mathbf{r}_1' et \mathbf{r}_2' réagissent, au temps t . Il faut déterminer la position des nouvelles particules si le rayon de réaction est R . En première approximation, on peut placer le vecteur position du site de réaction \mathbf{r}_r entre les deux anciennes particules, à distance un poids correspondant aux coefficients de diffusion (BOLCH et al., 1988, 1990) :

$$\mathbf{r}_r = \frac{\sqrt{D_2}}{\sqrt{D_1} + \sqrt{D_2}} \mathbf{r}_1' + \frac{\sqrt{D_1}}{\sqrt{D_1} + \sqrt{D_2}} \mathbf{r}_2' \quad (58)$$

S'il y a un produit, il est placé à la position \mathbf{r}_r . S'il y a deux produits ou plus, ils sont placés de manière aléatoire autour du site de réaction \mathbf{r}_r , séparés par une distance égale au rayon de réaction. Une approche plus générale a été développée pour le programme IRT, qui permet de calculer la position de deux produits à des temps longs (CLIFFORD et al., 1986). Pour que le programme SBS donne des résultats similaires à IRT, cette méthode est également utilisée dans le programme SBS. L'algorithme est rappelé brièvement ici. Il faut d'abord générer deux vecteurs aléatoires \mathbf{S}_1 et \mathbf{S}_2 .

Le vecteur \mathbf{S}_1 est de longueur égale au rayon de réaction R . En coordonnées sphériques, seulement la direction du vecteur, donnée par Θ et ϑ , doit être déterminée. Étant donné la symétrie cylindrique autour de \mathbf{r}' , l'angle ϑ est distribué uniformément entre 0 et 2π . Cet angle peut être généré par:

$$\vartheta = 2\pi U_1 \quad (59)$$

L'angle Θ est généré de la façon suivante:

$$\Theta = \text{Cos}^{-1} \left(1 + \frac{1}{\alpha} \ln(1 - U_2 [1 - e^{-2\alpha}]) \right) \quad (60)$$

Ici U_1 et U_2 sont deux nombres aléatoires uniformément distribués entre 0 et 1, r' est la distance initiale entre les réactants et

$$\alpha = \frac{Rr'}{2Dt} \quad (61)$$

Le vecteur S_2 est généré en échantillonnant une distribution Gaussienne de variance $\sigma_1^2(1 + \sigma_1^2/\sigma_2^2)$ par la méthode de Box-Muller.

$$S_2 = \left(r_1 + \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2} r_2 \right) + N_3 \left(0, \left(\sigma_1^2 + \frac{\sigma_1^4}{\sigma_2^2} \right) \mathbf{1} \right) \quad (62)$$

Le vecteur S_1 est décrit complètement en coordonnées sphériques par (R, Θ, ϑ) . En utilisant (20) pour générer S_2 , on peut obtenir les vecteurs positions r_1 et r_2 des nouvelles particules en utilisant:

$$r_1 = \frac{D_1 S_1 + D_2 S_2}{D_1 + D_2} \quad (63a)$$

$$r_2 = \frac{D_2 (S_2 - S_1)}{D_1 + D_2} \quad (63b)$$

Si la réaction donne un produit, on peut placer ce dernier à mi-chemin entre r_1 et r_2 . S'il y a trois produits, les deux premiers sont aux positions r_1 et r_2 et le troisième sera placé à mi-chemin entre r_1 et r_2 .

IV.6. Implémentation de l'algorithme de simulation

L'algorithme de simulation Monte-Carlo SBS est présenté à la figure 1. L'utilisation du langage C++ est recommandé pour implémenter l'algorithme, pour son efficacité dans le calcul numérique, la programmation orientée objet qui permet de créer des structures pour modéliser un système et la possibilité d'incorporer des bibliothèques de visualisation comme OpenGL ou DirectX.

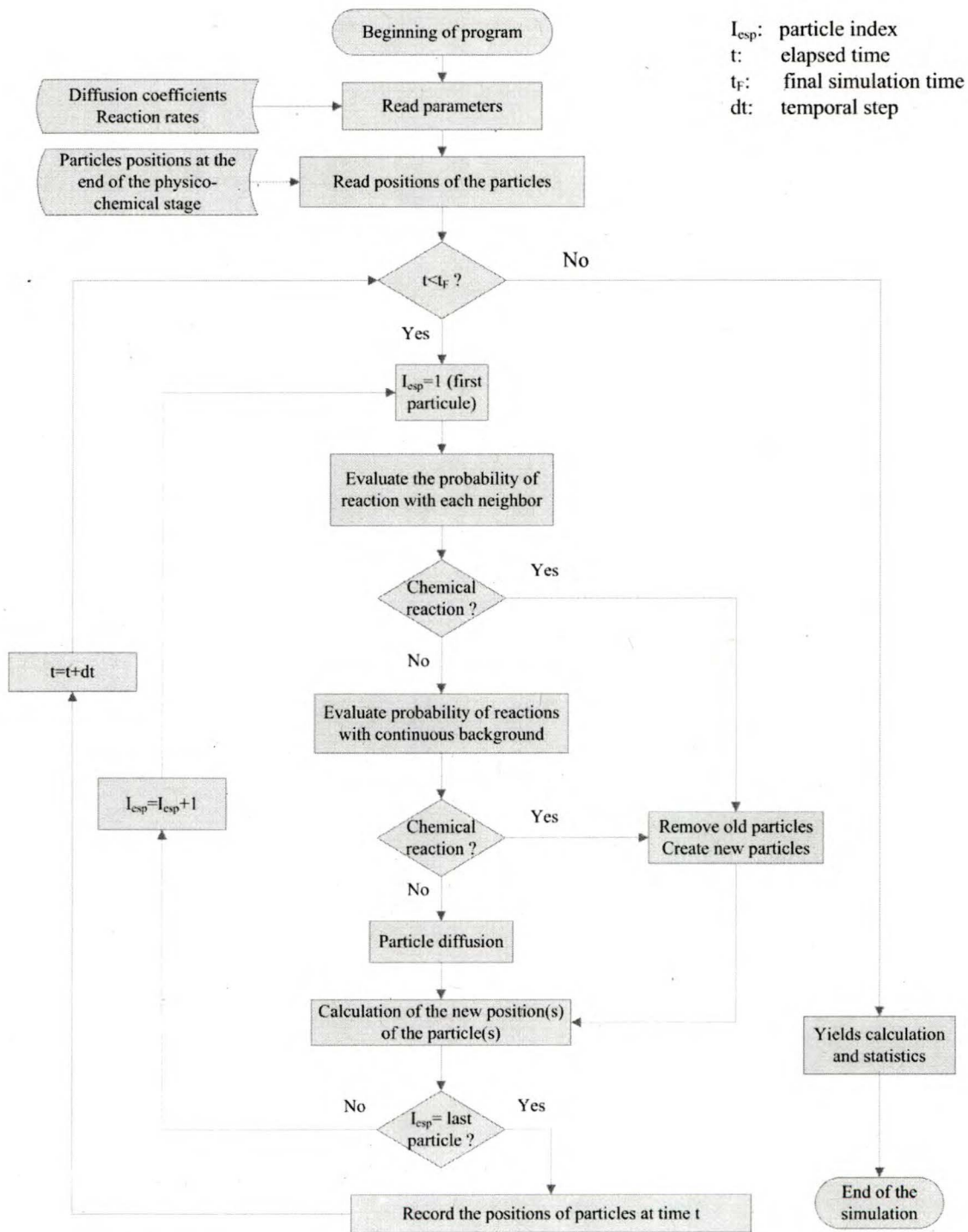


Figure 1: Algorithme de simulation de la chimie hétérogène par la méthode SBS

La marche aléatoire des particules est calculée à partir du générateur de nombres aléatoires Gaussiens. Si une particule est chargée et que $\Delta t < 0.1$ dans le système d'unités de HONG et NOOLANDI (1978), un champ électrique est calculé à partir des ions voisins et leur contribution est ajoutée au mouvement des particules. Pour chaque paire de particules voisines, une probabilité de réaction est calculée en utilisant les équations présentées à la section précédente. Les probabilités de réaction sont également échantillonnées pour les possibles réactions avec le fond continu.

En examinant l'algorithme de simulation, on constate qu'il y a une boucle sur les particules imbriquée dans une boucle sur le temps. Il y a également une boucle sur les particules voisines dans le programme lorsque les probabilités de réaction avec les voisins sont évaluées. Ainsi, à chaque pas temporel, les probabilités de réaction avec toutes les particules voisines doivent être échantillonnées. Le nombre de voisins étant environ égal au carré du nombre total de particules (N), le programme doit déterminer efficacement les particules voisines. Une évaluation de la performance du programme a montré que cet aspect est plus important que le calcul des probabilités de réaction en ce qui concerne le temps de calcul.

Certaines techniques peuvent être utilisées pour déterminer efficacement les particules voisines. Une liste de voisins construite à partir des particules de départ est un choix possible, mais puisque le nombre de voisins est de l'ordre de $\sim N^2$, il faut énormément de mémoire (>1 Go) même pour des systèmes de taille moyenne. Dans notre

programme, le volume initial est divisé en volumes plus petits « bins »³⁰, qui contiennent un petit nombre de particules. La taille du « bin » est déterminée à partir du plus long pas temporel par la relation $\langle r^2 \rangle = 6D\Delta t$. Les particules appartenant à un « bin » sont voisines. De même, les particules des « bins » adjacents sont également voisines des particules de ce « bin ». Cette technique est un peu plus lente que celle de la liste de voisins, mais elle a l'avantage de nécessiter très peu de mémoire.

Avant de calculer une probabilité de réaction, la possibilité de réaction entre deux espèces est vérifiée en associant un numéro de réaction à deux réactants dans un tableau. Si l'élément associé aux espèces 1 et 2 est 0, alors il n'y a pas de réaction possible et le programme passe à la prochaine paire de particules.

IV.7. Méthode des temps de réaction indépendants (IRT)

La simulation des étapes physiques et physico-chimiques est habituellement très rapide, ne demandant que quelques secondes ou quelques minutes dans la plupart des cas. Le temps de calcul est beaucoup plus long pour la simulation de l'étape de chimie hétérogène, qui demande le calcul de probabilités de réaction pour chaque paire d'espèces chimiques. La méthode des temps de réaction indépendants (« Independent Reaction Times », ou IRT) permet également de faire le calcul des rendements de façon beaucoup plus rapide. Cette méthode est décrite ici.

On utilise d'abord les constantes de vitesse des réactions chimiques et les coefficients de diffusion (qui varient en fonction de la température) pour calculer les

³⁰Les calculs de rendements de l'étape de chimie hétérogène sont habituellement beaucoup plus longs que les calculs des étapes physiques et physico-chimiques. En divisant le volume d'intérêt en « bins », il est possible de diviser la tâche à accomplir entre différents processeurs. Il a donc été possible de « paralléliser » le code, ce qui a permis un gain important en performance.

différentes quantités telles que les rayons de réaction et les probabilités de réaction de contact en utilisant les équations données à la section précédente.

Le programme va ensuite lire un fichier de position des particules radiolytiques à 10^{-12} s. Certaines espèces chimiques sont déjà en contact à ce moment; pour ces particules, on utilise les probabilités de réaction de contact et on détermine s'il y a réaction. S'il n'y a pas de réaction, les espèces sont séparées par une distance égale au rayon de réaction plus 0.3 nm, le diamètre d'une molécule d'eau. Dans le cas où il y a réaction, on remplace les particules par les produits et on vérifie également si ces nouvelles particules sont en contact avec celles déjà en place. À la suite des réactions de contact, toutes les particules sont séparées d'une distance au moins égale aux rayons de réactions. On considère ensuite les paires de particules une à une. Pour chacune de ces paires, on génère un nombre aléatoire et on vérifie si cette paire va survivre en la comparant à la quantité W_{inf} définie à la section précédente. Si la paire ne survit pas, il y a réaction. Connaissant la distance entre les deux particules et le rayon de réaction, on détermine le temps auquel la paire va réagir à partir d'un autre nombre aléatoire. Dans le cas des réactions de type II et IV, une inversion numérique est utilisée. Le temps de réaction est alors inséré dans un tableau selon un ordre croissant.

Lorsque tous les temps sont calculés, le tableau des temps de réaction est lu par le programme; une réaction chimique a lieu au temps donné. Les particules de la paire en question sont alors éliminées du tableau, car les particules ont déjà réagi. Par contre, les produits sont placés et ces derniers peuvent également réagir avec des particules en place. On va donc échantillonner les temps de réaction des nouvelles particules avec celles déjà en place puis insérer ces temps dans le tableau, en prenant soin d'y ajouter le temps de

création des nouvelles particules au temps de réaction. Le programme va ainsi parcourir le tableau des temps de réaction jusqu'au temps final, habituellement 10^{-6} s.

IV.8. Simulation de systèmes modèles

Avant de présenter les résultats de simulation de la radiolyse de l'eau (au chapitre suivant), les algorithmes ont été testés sur des systèmes modèles, qui sont des trajectoires de particules générées par les programmes IONLYS-TRACION and IONLYS-TRACELE (COBUT et al., 1998) pour lesquelles toutes les particules du système sont remplacées par un ou deux types différents. Ces systèmes modèles sont utilisés par les programmes IRT et SBS pour simuler les réactions chimiques durant la phase de chimie hétérogène ($\sim 10^{-12}$ - 10^{-6} s). Cette procédure permet de vérifier les algorithmes du programme pas-à-pas pour des réactions individuelles. Des simulations semblables ont déjà été publiées (GREEN et al., 1990) pour valider la méthode IRT. Dans tous les systèmes modèles, certaines espèces sont déjà en contact (i.e. leur distance est plus petite que le rayon de réaction) au moment de leur création. Le ΔG de ces « réactions de contact » est calculé en utilisant les équations de recombinaison géminée, comme c'est également le cas dans le programme IRT. Dans tous les systèmes modèles, l'accord des résultats des réactions de contact entre les deux programmes est presque parfait.

IV.8.1. Simulation de systèmes simples

Des systèmes modèles comportant un seul type de particules au départ ont été utilisés pour tester les réactions de type I, II, III, V et VI (figure 2). Le premier est un système comprenant seulement des particules $O(^3P)$. La seule réaction importante qui a lieu est $O(^3P)+O(^3P)\rightarrow O_2$. Le deuxième ne comporte que des radicaux $H\cdot$. La seule réaction importante est $H\cdot+H\cdot\rightarrow H_2$, une réaction de type I pour laquelle un facteur de spin

statistique a été inclus (type V selon notre classification). L'accord entre les valeurs de ΔG calculés par IRT et SBS pour ces réactions est excellent. Pour les réactions de type II, un système comportant seulement des molécules $\cdot\text{OH}$ a été simulé. Ce système permet de tester la réaction $\cdot\text{OH}+\cdot\text{OH}\rightarrow\text{H}_2\text{O}_2$. On constate également un bon accord entre résultats des deux programmes. Pour tester les réactions de type III, un système modèle d'électrons hydratés a été simulé. La réaction la plus importante est $e_{\text{aq}}^-+e_{\text{aq}}^-\rightarrow\text{H}_2+2\text{OH}^-$, qui est en réalité de type V car un facteur de spin statistique est également pris en considération. Dans ce cas également, l'accord entre les résultats des deux programmes est excellent. Un système modèle d'ions H^+ a été simulé pour tester les réactions de type VI. Dans ce cas, les H^+ vont réagir avec les OH^- du fond continu pour former H_2O par la réaction $\text{H}^++\text{OH}^-\rightarrow\text{H}_2\text{O}$. Dans ce cas, les résultats des programmes SBS et IRT sont pratiquement confondus.

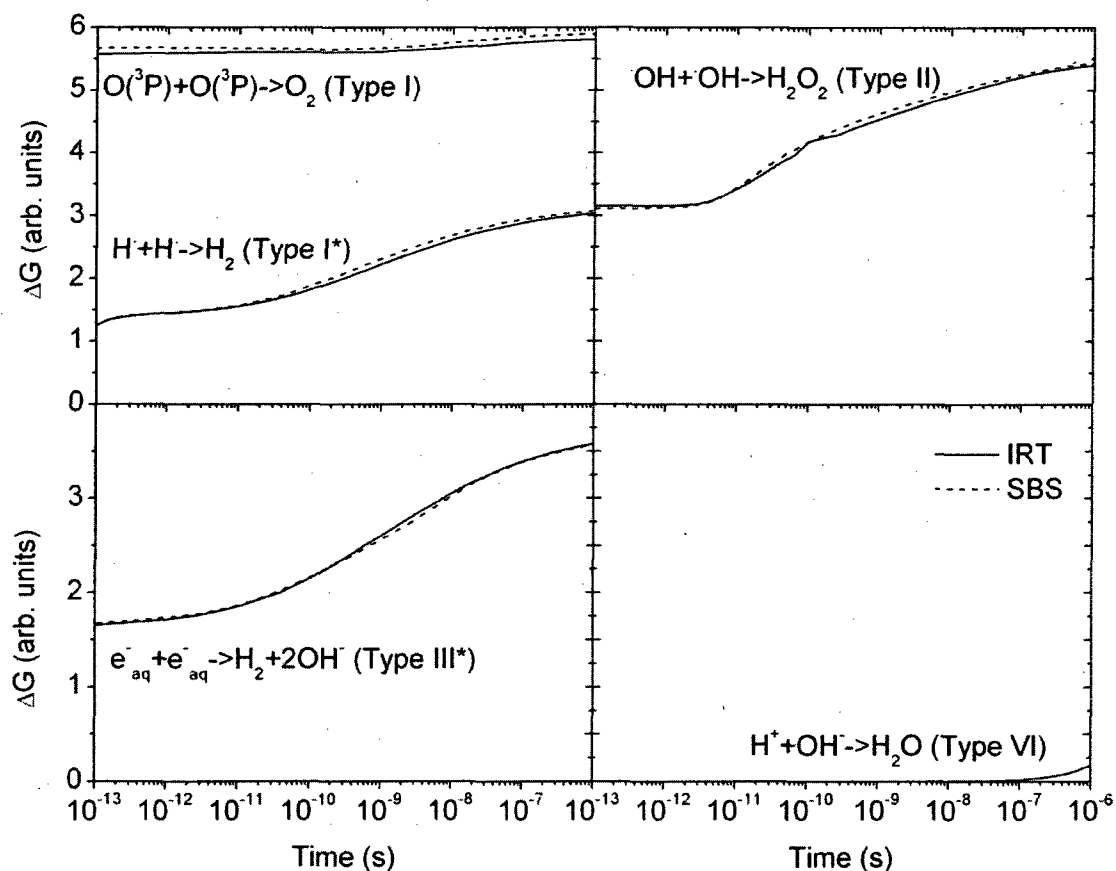


Figure 2: Simulation de systèmes modèles comportant un seul type d'espèce chimique; calcul du ΔG par SBS(—) et IRT (---). Réactions de type I: (1) $H\cdot$ et (2) $O(^3P)$; type II: $\cdot OH$; type III: e_{aq}^- et type VI: H^+ . Les réactions concernées sont indiquées sur les graphiques. Dans le cas du système d'espèces H^+ , ces derniers réagissent avec les OH^- présents dans l'eau.

IV.8.2. Simulation de systèmes mixtes

Des simulations de systèmes modèles comportant deux types de réactants ont également été effectuées. Le premier système comporte des molécules $H\cdot$ et $\cdot OH$. Les ΔG des trois réactions possibles sont en bon accord avec ceux calculés par IRT. Cependant, le ΔG de la réaction $H\cdot + \cdot OH$ calculé par SBS est un peu plus élevé que celui calculé par IRT. La cause de cette différence n'a pu être établie.

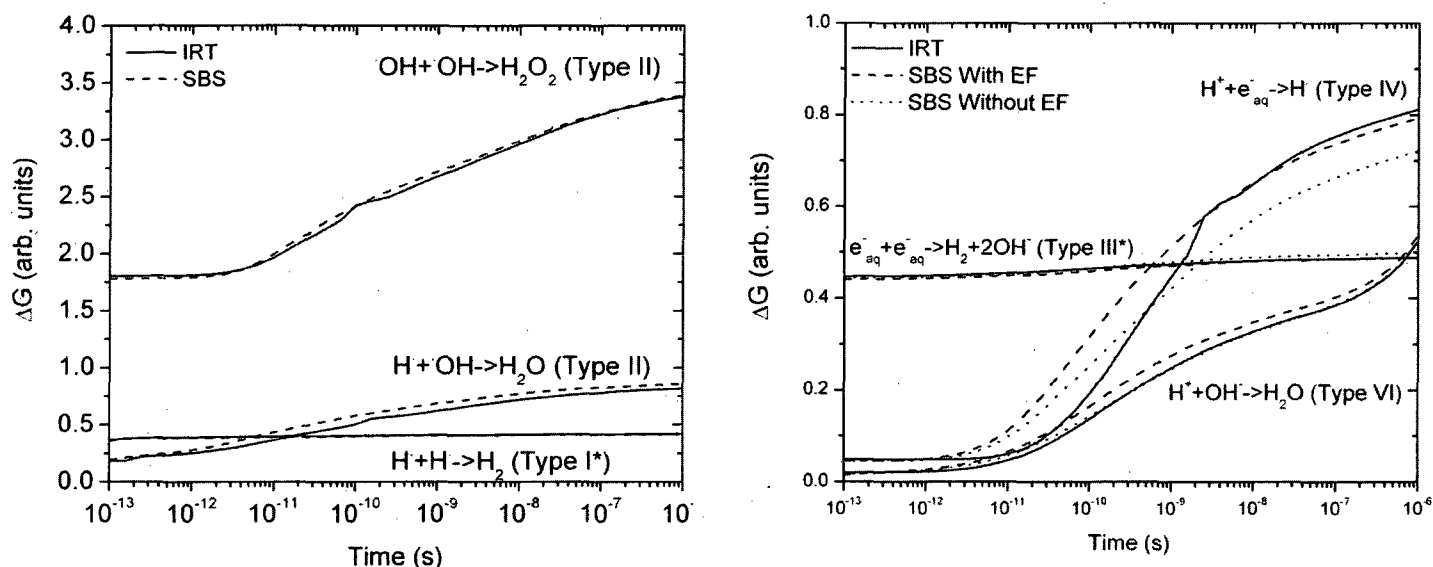


Figure 3: (Gauche): Simulation de systèmes mixtes de $H\cdot$ et $\cdot OH$. Les réactions importantes dans ce système sont $H\cdot + H\cdot \rightarrow H_2$, $\cdot OH + \cdot OH \rightarrow H_2O_2$ et $H\cdot + \cdot OH \rightarrow H_2O$. Le ΔG pour ces réactions calculé par SBS (—) et IRT (---) sont montrés. (Droite) Simulation de systèmes mixtes de H^+ et e^-_{aq} . Les réactions importantes pour ce système sont $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ (réaction avec le fond continu), $e^-_{aq} + e^-_{aq} \rightarrow H_2 + 2OH^-$ et $H^+ + e^-_{aq} \rightarrow H_2 + OH^-$. Le ΔG pour les réactions calculées par IRT (—), SBS avec champ électrique (---) et SBS sans champ électrique (···) sont montrés.

Pour les réactions de type IV, la réaction la plus importante est $H^+ + e^-_{aq} \rightarrow H_2 + OH^-$; la contribution des autres réactions de ce type étant négligeable dans la radiolyse de l'eau. Un système modèle de H^+ et e^-_{aq} a été simulé. Les réactions pour ce système sont $H^+ + OH^-$

$\rightarrow\text{H}_2\text{O}$ (réaction avec le fond continu), $e^-_{\text{aq}}+e^-_{\text{aq}}\rightarrow\text{H}_2+2\text{OH}^-$ et $\text{H}^++e^-_{\text{aq}}\rightarrow\text{H}_2+\text{OH}^-$. Les deux premières réactions ont déjà été étudiées avec des systèmes modèles. La troisième réaction est de type IV. Les résultats de simulation pour ce système sont montrés à la figure 7. Une différence significative est constatée entre les résultats de IRT et SBS. La simulation a également été effectuée sans calculer la contribution du champ électrique. Les résultats obtenus en incluant le champ électrique sont meilleurs. Comme il sera vu plus loin, le rendement de H^\bullet calculé par SBS pour la radiolyse de l'eau est inférieur à celui calculé par IRT; c'est cette dernière réaction qui est à l'origine de cette différence.

Chapitre V – Calcul des rendements de la radiolyse de l'eau

La simulation Monte-Carlo de la chimie hétérogène par la méthode SBS a été détaillée au chapitre précédent et le programme développé a été validé par des simulations sur des systèmes modèles. Dans ce chapitre, les résultats de simulations de la radiolyse de l'eau par cette méthode sont comparés aux résultats des simulations obtenus par la méthode IRT et aux données expérimentales. La comparaison entre les deux méthodes a déjà été effectuée (GOULET et al., 1998), mais elle a été réalisée avec des protons de 0.5, 5 et 300 MeV seulement. Les programmes IONLYS-TRACION et IONLYS-TRACELE (COBUT et al., 1998) sont utilisés pour simuler les événements des étapes physique ($<10^{-15}$ s) et physico-chimique ($\sim 10^{-15}$ - 10^{-12} s). Le fichier de position des espèces chimiques à la fin de l'étape physico-chimique est utilisé comme point de départ pour la simulation de la phase de chimie hétérogène ($\sim 10^{-12}$ - 10^{-6} s). Les simulations suivantes ont été effectuées avec des ions lourds: l'évolution temporelle des rendements des principales espèces radiolytiques pour des radiations de faible TEL et l'effet du pH, du TEL, du type d'ion et de la température sur les rendements primaires. Enfin, une étude du rendement de $\cdot\text{OH}$ produit lors de la radiolyse de l'eau par des électrons et des photons en fonction de l'énergie a été réalisée.

V.1. Évolution temporelle de la trajectoire des particules

Le développement du code SBS a occupé la majeure partie de mes activités de recherches au doctorat. Le programme comporte une partie permettant de faire les calculs et une autre partie permettant la visualisation des traces. Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que non seulement des figures représentant les trajectoires de particules

en 3D peuvent être générées, mais que les rendements calculés par ces programmes sont excellents.

V.1.1. Visualisation de la trajectoire des particules en fonction du temps

Le partie visualisation 3D du programme permet d'obtenir des images spectaculaires de l'évolution temporelle des trajectoires de particules (PLANTE et al., 2005; MUROYA et al., 2006).

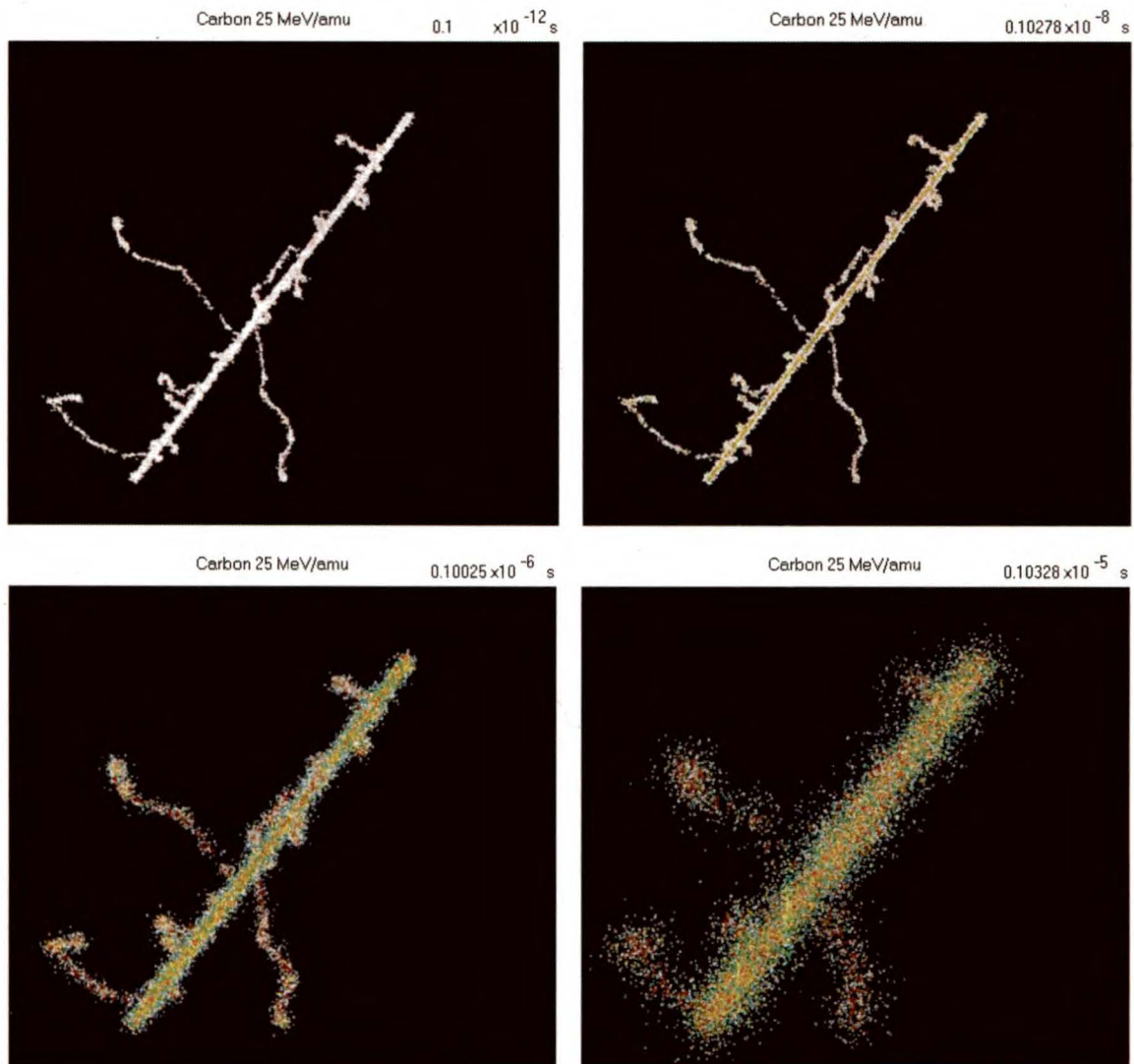


Figure 1 : Trajectoire des espèces chimiques produites par un ion $^{12}\text{C}^{6+}$ de 25 MeV/amu à 10^{-13} , 10^{-9} , 10^{-7} et 10^{-6} s. Chaque point correspond à une espèce radiolytique.

La figure 1 illustre la trajectoire de particules d'un ion $^{12}\text{C}^{6+}$, 25 MeV/amu (TEL~75 keV/ μm) dans l'eau liquide pure à 10^{-13} , 10^{-9} , 10^{-7} et 10^{-6} s. Chaque couleur représente une espèce radiolytique différente. La couleur de la trace évolue en fonction du temps, ce qui indique que des réactions chimiques ont eu lieu. Vers $\sim 10^{-6}$ s, la structure originale de la trace est perdue. Avec cette version du programme, il est également possible de faire des projections dans un plan (MUROYA et al., 2006). Cette étude a permis de montrer que les molécules $\cdot\text{OH}$ et H_2O_2 ont tendance à demeurer au centre de la trace, tandis que les électrons hydratés ont tendance à s'éloigner davantage.

V.1.2. Évolution temporelle des rendements radiolytiques

À la figure 2, l'évolution temporelle des rendements des espèces $\text{H}\cdot$, $\cdot\text{OH}$, H_2 , H_2O_2 et e^-_{aq} obtenue par simulation de la radiolyse de l'eau liquide pure par des protons de 300 MeV (TEL ~ 0.3 keV/ μm) à pH neutre et 25 °C est présentée. Typiquement, des trajectoires courtes (100 μm) sont utilisées afin que le TEL soit constant. Environ 5000-30000 espèces chimiques réactives sont produites par la radiation incidente et ~ 150 histoires sont nécessaires afin d'obtenir des résultats avec de petites fluctuations statistiques des valeurs de rendements³¹. Les résultats montrent que les rendements radicalaires diminuent et que les rendements moléculaires augmentent en fonction du temps, indiquant la recombinaison des radicaux pour former des produits moléculaires. Ceci concorde bien avec les résultats du programme IRT et les données expérimentales.

³¹ En augmentant le nombre d'histoires, il est possible d'obtenir la précision désirée dans les valeurs de rendements. Cependant, certains paramètres utilisés dans les programmes sont peu connus et doivent être estimés. Une incertitude d'environ 0.1 moléc. /100 eV dans les calculs de rendements semble réaliste.

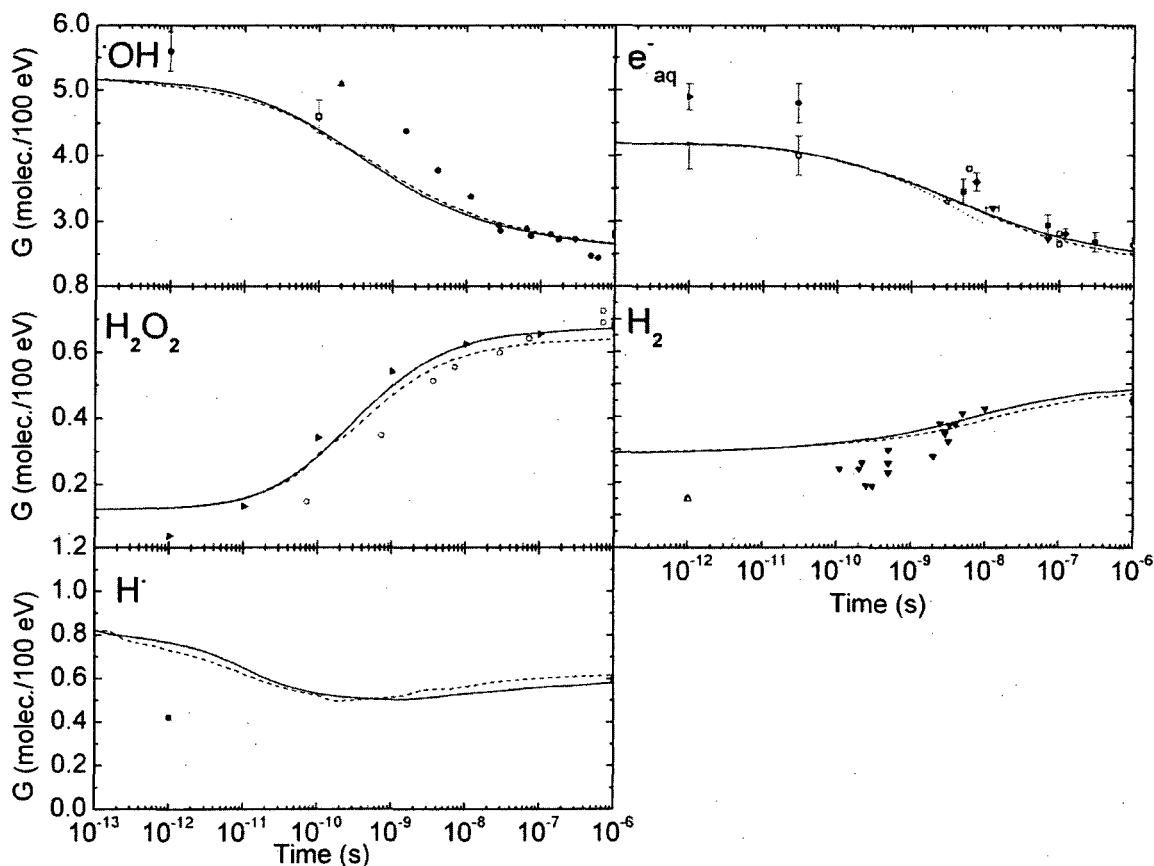


Figure 2: Évolution temporelle des rendements des espèces chimiques produits lors de la radiolyse de l'eau pure à 25 °C par des protons de 300 MeV (TEL ~ 0.3 keV/ μ m), calculés par le programme IRT (---) et SBS (···). Données expérimentales: SHIRAIISHI et al., 1988 (■); SUMIYOSHI et KATAYAMA, 1982 (●); WOLFF et al., 1973 (□); THOMAS et BENSASSON, 1967 (▼); BUXTON 1972 (◆); DRAGANIĆ et al., 1969 (▽); APPLEBY et SCHWARTZ, 1969 (▷); DRAGANIĆ et DRAGANIĆ, 1975 (▼); SCHWARTZ 1969 (△); ELLIOT et al., 1993 (▷); LAVERNE, 2000 (○); BARTELS et al., 2000 (▲); JAY-GERIN et FERRADINI, 2000 (□); PIMBLOTT et LAVERNE, 1997 (▶).

Les différents rendements primaires (les rendements à $\sim 10^{-6}$ s, notés G_X) doivent également observer certaines équations de conservation. Pour la cohérence des résultats, les rendements primaires des espèces « réductrices » (e_{aq}^- , $H\cdot$ et H_2) et « oxydantes » ($\cdot OH$ et H_2O_2) devraient être égales :

$$G_{\text{red}} = G_{\text{e}_{\text{aq}}^-} + G_{\text{H}^\bullet} + 2G_{\text{H}_2} \quad (1)$$

$$G_{\text{ox}} = G_{\text{OH}^\bullet} + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (2)$$

Leurs valeurs sont égales au rendement de la décomposition de l'eau:

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = G_{\text{e}_{\text{aq}}^-} + G_{\text{H}^\bullet} + 2G_{\text{H}_2} = G_{\text{OH}^\bullet} + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (3)$$

Pour un TEL d'environ ~ 0.3 keV/ μm , nos calculs donnent $G_{\text{red}} = 4.06$ et $G_{\text{ox}} = 3.97$ molécules/100 eV. Ces valeurs sont en bon accord avec la valeur expérimentale $G_{\text{H}_2\text{O}} = 4.15$ molécules/100 eV.

V.2. Rendements primaires

Dans cette section, l'effet du pH, du TEL, du type d'ion, de la température et des simulations réalisées avec le nouveau code des photons sont présentées.

V.2.1. Effet du pH sur les rendements radiolytiques

Une étude de l'effet du pH sur les rendements primaires de la radiolyse de l'eau en milieu acide a été réalisée en simulant des concentrations d'acide sulfurique variant entre 0 et ~ 0.4 M (AUTSAVAPROMPORN et al., 2007). Le modèle de Brönsted-Bjerrum des réactions ioniques et la théorie étendue de Debye-Hückel ont été ajoutés dans le programme pour tenir compte de la force ionique dans les réactions chimiques. La constante de réaction (k) qui tient compte de la force ionique est calculée en fonction de celle qui ne tient pas compte de la force ionique (k_0) et des charges des réactants Z_a et Z_b :

$$\log\left(\frac{k}{k_0}\right) = 1.02Z_aZ_b\left(\frac{I^{1/2}}{1+I^{1/2}}\right) - 2bI \quad (4a)$$

$$I = (1/2)\sum_i C_i Z_i^2 \quad (4b)$$

Où C_i est la concentration du réactant Z_i (SOLOMON, 2001).

La figure 2 illustre les valeurs de $G_{\text{OH}\cdot}$, $G_{e_{\text{aq}}^- + \text{H}\cdot}$, G_{H_2} et $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$ pour la radiolyse de solutions d'acide sulfurique désaérée à 25 °C, par des protons de 300 MeV ($\text{TEL} \sim 0.3 \text{ keV}/\mu\text{m}$), en fonction de $-\text{Log}[\text{H}^+]^{32}$, pour des concentrations d'acide sulfurique variant entre 0 et 0.4 M, calculées par les programmes SBS et IRT.

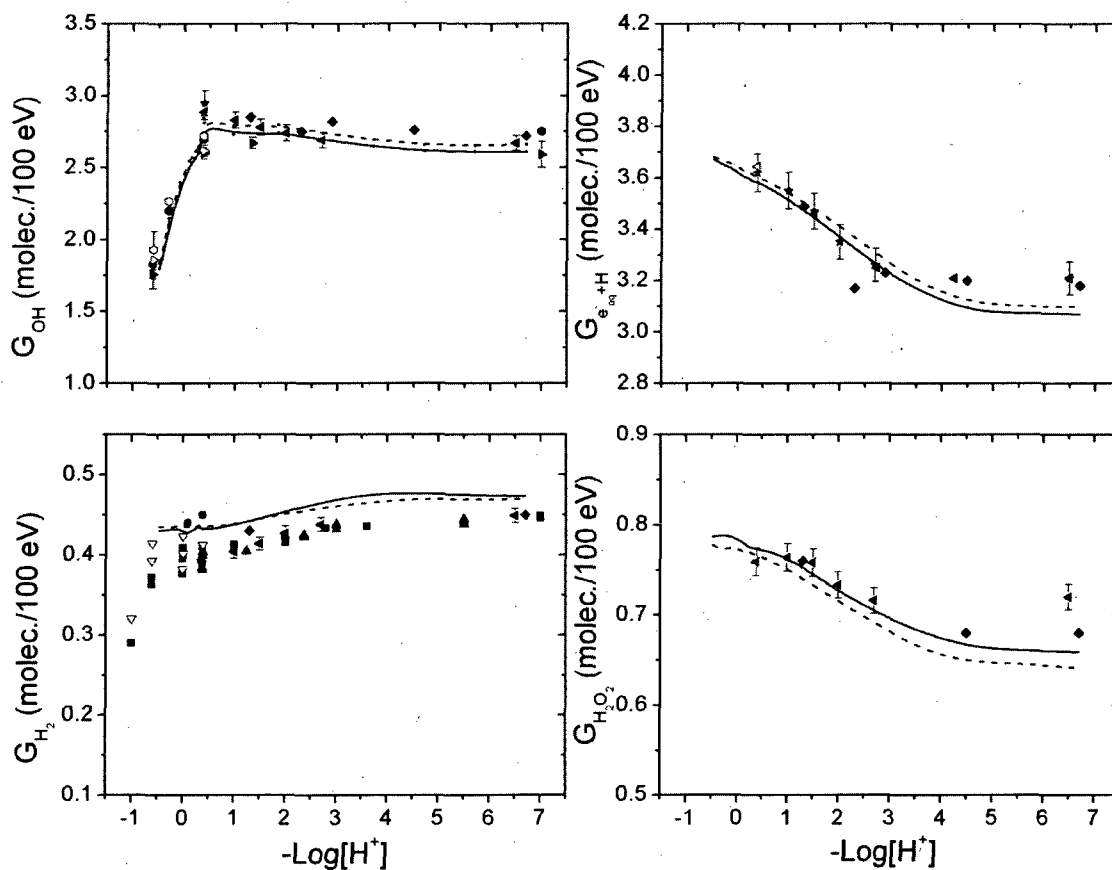


Figure 3: Rendements primaires de $\cdot\text{OH}$, H_2O_2 , H_2 et $e_{\text{aq}}^- + \text{H}\cdot$ en fonction de $-\text{Log}[\text{H}^+]$ pour des protons de 300 MeV à 25 °C. Calculs par IRT(--); SBS(—). Données expérimentales: HAYTON, 1961 (\blacktriangle); CHEEK et al., 1963 (\blacksquare); MATTHEWS et al., 1972 (\blacktriangleright); SEHESTED et al., 1973 (\blacktriangleleft); LESIGNE et al., 1973 (\bullet); ALLEN, 1961 (\star); DRAGANIĆ, I. G. et DRAGANIĆ, Z.D. 2004 (\blacklozenge).

³²La définition formelle du pH est $-\text{Log}_{10}(\gamma[\text{H}^+])$, où γ est le coefficient d'activité.

À la figure 2, on remarque que les résultats des calculs des programmes IRT et SBS sont très similaires. Seulement les points importants seront rappelés ici; une discussion plus formelle des résultats, incluant la contribution des réactions individuelles, est présentée dans AUTSAVAPROMPORN et al. (2007).

La première observation importante est que les rendements primaires sont plus ou moins constants pour des valeurs de pH variant entre 4 et 7. Ceci peut être expliqué en observant le pouvoir de capture de la réaction $H^+ + e_{aq}^- \rightarrow H^\bullet$. À pH 4, la constante de vitesse de réaction est $2.05 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ et $[H^+]$ est 10^{-4} M ; la réaction se produit donc à environ $\sim 5 \times 10^{-7} \text{ s}$. Ce temps correspond à la fin de l'expansion des grappes ($\sim 10^{-6} \text{ s}$); ceci explique donc pourquoi il n'y pas d'effet sur les rendements primaires à pH 4 et plus. À $\text{pH} < 4$, la concentration de l'ion H^+ est suffisante pour convertir certains e_{aq}^- en radical H^\bullet avant la fin de la phase de chimie hétérogène. Étant donné que la réaction $^\bullet\text{OH} + e_{aq}^- \rightarrow \text{OH}^-$ ($k=2.95 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) est plus efficace que la réaction $^\bullet\text{OH} + H^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ($k=1.55 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), le rendement de $e_{aq}^- + H^\bullet$ augmente à pH faible, en accord avec l'expérience.

Le rendement de $^\bullet\text{OH}$ augmente un peu pour les valeurs de pH variant entre 0.5-4 pour la même raison, ce qui permet plus de recombinaison de $^\bullet\text{OH}$ pour former H_2O_2 . Ceci explique l'augmentation du rendement de H_2O_2 en milieu acide. La décroissance très rapide de G_{OH} en milieu très acide est due à la réaction $^\bullet\text{OH} + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{\cdot-}$. Le rendement de H_2 (0.45) à pH neutre décroît graduellement à $\text{pH} < 4$. Ceci s'explique par le fait que la réaction $H^\bullet + H^\bullet \rightarrow \text{H}_2$ ($k=5.03 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) est moins efficace que la réaction $H^\bullet + e_{aq}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$ ($k=2.5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) pour produire H_2 .

V.2.2. Effet du TEL sur les rendements radiolytiques

Les rendements primaires sont calculés par les méthodes SBS et IRT pour l'eau liquide neutre (figure 3) et pour une solution acide de 0.4M H₂SO₄ (figure 4) en fonction du TEL pour des protons. Des données expérimentales de diverses sources sont également montrées.

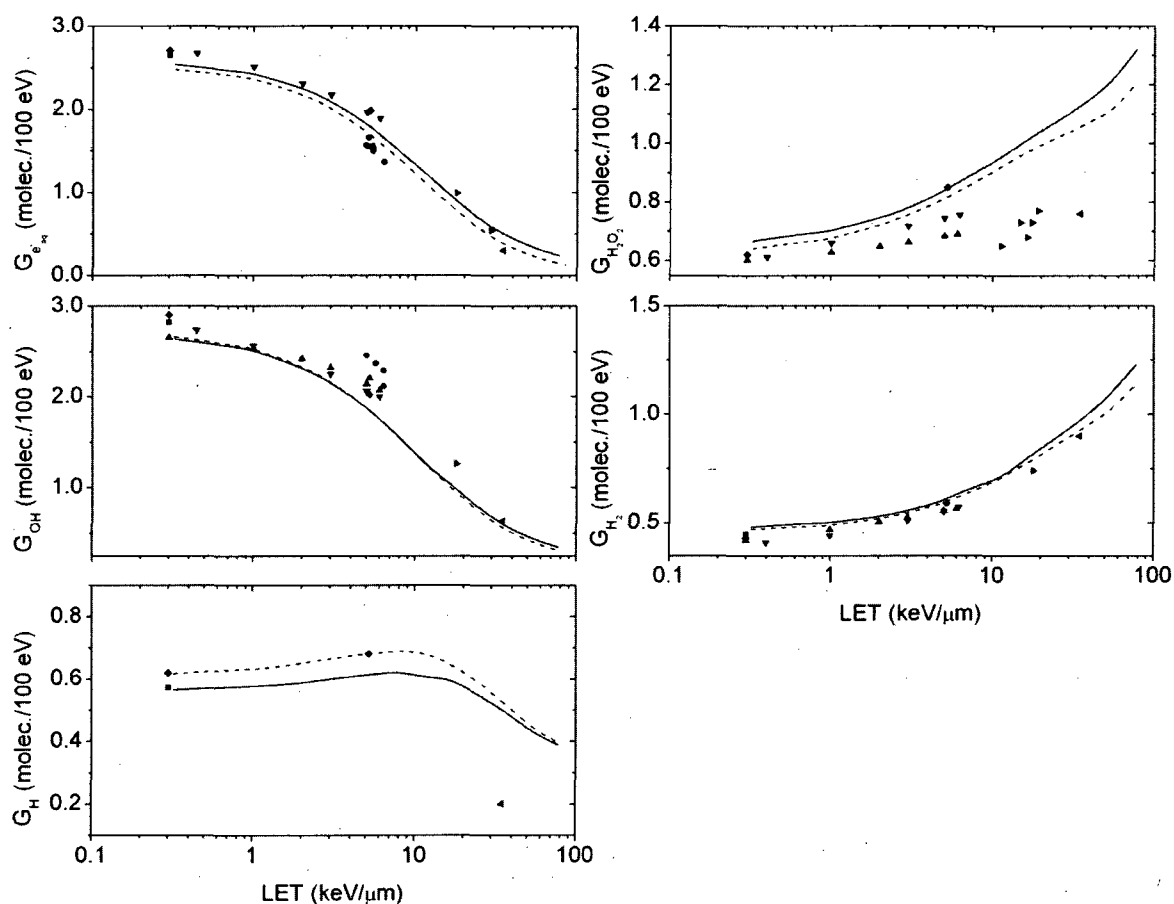


Figure 4: Variation des rendements radicalaires et moléculaires primaires de l'eau liquide neutre en fonction du LET dans l'intervalle 0.3-6.5 keV/μm. Calculs: IRT(---); SBS(—). Valeurs expérimentales: ELLIOT et al., 1993 (■); MCCRACKEN et al., 1998 (▼); BURNS et SIMS, 1981 (▲); BISBY et al., 1977; (◆); SAUER et al., 1977 (►); NALEWAY et al., 1979 (●); SAUER et al., 1983 (◄).

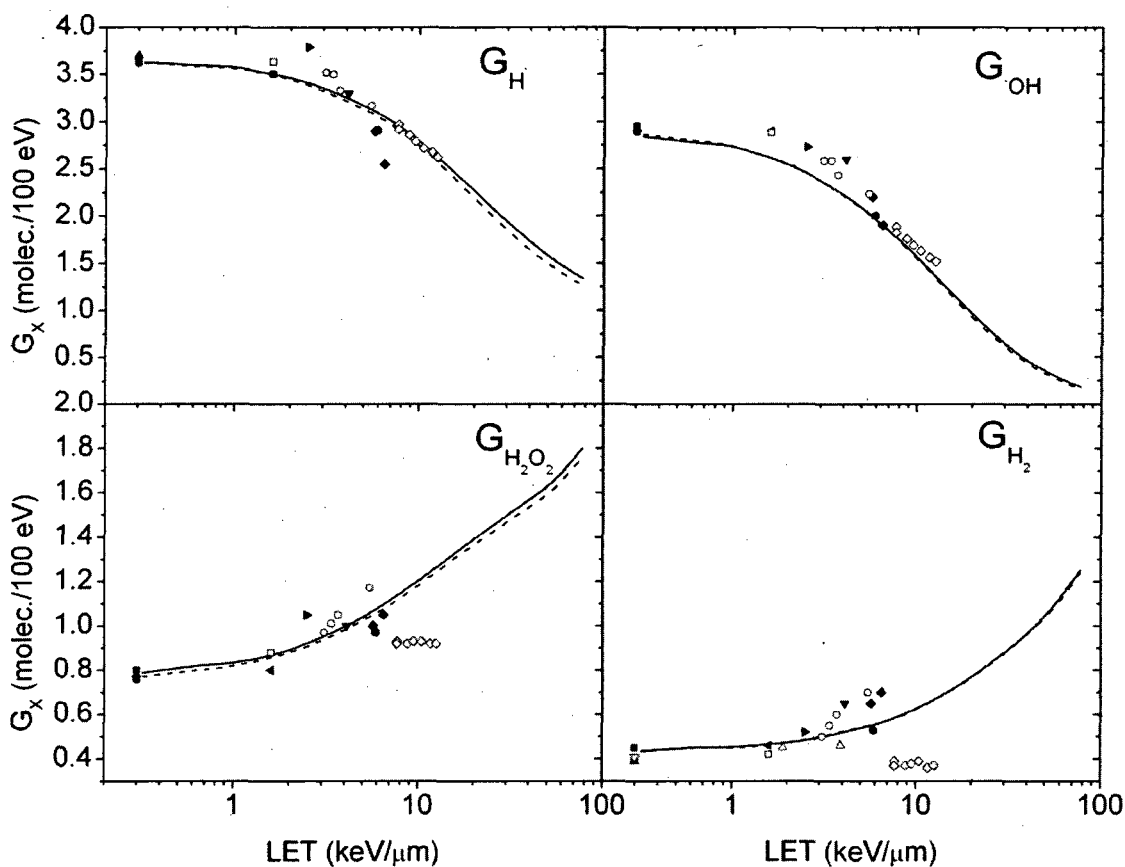


Figure 5: Variation des rendements primaires radicalaires et moléculaires de la radiolyse d'une solution de 0.4 M H₂SO₄ (pH ~0.38) à 25°C en fonction du TEL. Calculs : IRT(---), SBS(—). Valeurs expérimentales: ALLEN, 1961 (■); SEHESTED et al., 1973 (a vérifier) (●); SWORSKI, 1964 (▲); LEFORT, 1957 (▼); LEFORT, 1958 (◆); COATSWORTH et al., 1960 (◄); BEDNÁŘ et TEPLÝ, 1959(►); COLLISON et DAITON, 1962 (●); BALKAS et al., 1966 (□); HARDWICK, 1952 (○); BACK et MILLER, 1955 (△); CHEEK et AL., 1963 (▽).

On constate que les résultats obtenus sont généralement en bon accord avec les données expérimentales. Dans les deux cas, les rendements moléculaires augmentent et les rendements radicalaires diminuent lorsque le TEL augmente. Ceci s'explique par la plus grande densité d'espèces créées dans les traces de particules, ce qui augmente le

nombre de recombinaisons et ainsi le nombre d'espèces moléculaires. Dans le cas de $H\cdot$, le rendement atteint une valeur maximale à ~ 6.5 keV/ μm et décroît ensuite à plus grand TEL. Ce maximum a été observé et son origine discutée (MEESUNGNOEN et al., 2001). L'augmentation continue du rendement de H_2O_2 en fonction du TEL est en accord avec le fait que l'ionisation multiple doit être incluse dans le programme de l'étape physique pour obtenir un maximum (MEESUNGNOEN et JAY-GERIN, 2005). Les calculs présentés ici n'incluent pas l'ionisation multiple.

V.2.3. Effet du type d'ion sur les rendements radiolytiques

Comme il a été discuté à la section précédente, le TEL de la radiation incidente est un facteur important qui influence la structure de trace de particules et affecte les rendements primaires. Cependant, le TEL seul n'est pas suffisant prédire ces rendements. Des calculs de rendements sont présentés à la figure 5 pour des ions $^1H^+$, $^4He^{2+}$ et $^{12}C^{6+}$ de TEL variant entre 0.3 et 500 keV/ μm .

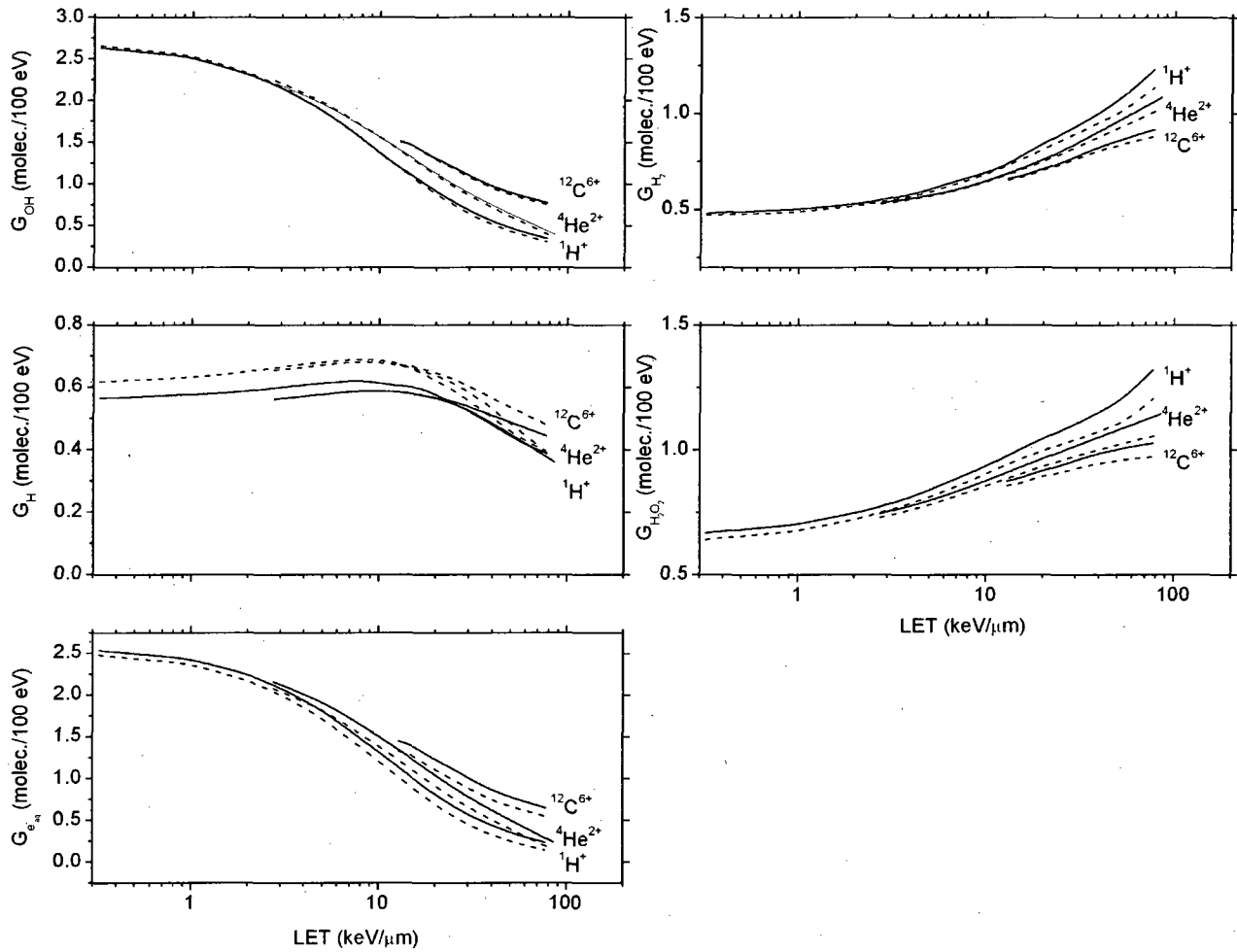


Figure 6: Effet du type d'ion sur les rendements radiolytiques. Les calculs sont effectués pour des ions ${}^1\text{H}^+$, ${}^4\text{He}^{2+}$ et ${}^{12}\text{C}^{6+}$ (TEL ~ 0.3 et $500 \text{ keV}/\mu\text{m}$). IRT(---); SBS(—).

La différence entre les ions peut être comprise en observant les distributions initiales d'ions de même TEL, mais de charge différente (MUROYA et al., 2006; PLANTE et CUCINOTTA, 2008). Pour des ions de même valeur de TEL, la région de pénombre est plus importante chez les ions plus lourds que les ions chargés. Pour ces ions

plus lourds, une proportion plus importante des molécules radicalaires se retrouvent dans la pénombre (loin du centre de la trace), ce qui leur permet d'échapper plus facilement aux réactions chimiques. Ainsi, pour le même TEL, les rendements radicalaires diminuent tandis que les rendements moléculaires augmentent pour les ions plus lourds. La différence entre les résultats de SBS et IRT n'excède pas ~ 0.1 moléc./100 eV, ce qui est très acceptable.

V.2.4. Effets de la température sur les rendements radiolytiques

La connaissance des rendements primaires est importante pour la radiolyse de l'eau à haute température, car la plupart des réacteurs nucléaires utilisent un système de modération des radiations qui fonctionne à des températures entre $\sim 250-315$ °C. La quantité de radiations produites étant très importante, les produits radicalaires de la radiolyse de l'eau sont générés en grande quantité et constituent un facteur important dans la corrosion des composantes du réacteur.

Plusieurs paramètres sont affectés par un changement de la température de l'eau: la densité, les coefficients de diffusion, les constantes de vitesse des réactions chimiques et le rayon d'Onsager. Les événements pré-diffusionnels sont aussi affectés (HERVÉ DU PENHOAT et al., 2001), notamment la distance de thermalisation r_{th} , qui est la distance qui sépare l'électron de subexcitation du point où il se thermalise. Puisque plusieurs paramètres sont changés, le problème devient très complexe. Cependant, les événements pré-diffusionnels sont simulés en utilisant les mêmes programmes (IONLYS-TRACION et IONLYS-TRACELE); ainsi, pour une température donnée, les trajectoires de particules initiales sont les mêmes pour IRT et SBS. La plupart des coefficients de

diffusion, qui dépendent de la température, sont calculés comme dans le programme IRT :

$$D(T) = D(25^\circ \text{C}) \rho_{\text{H}_2\text{O}}(T) / \rho_{\text{H}_2\text{O}}(25^\circ \text{C}) \quad (5)$$

De même, la plupart des constantes de vitesse de réaction sont calculées comme dans le programme IRT, en utilisant la loi d'Arrhenius

$$k(T) = A e^{-E_{\text{act}}/k_B T} \quad (6)$$

Dans certains cas, les coefficients de diffusion et les constantes de vitesse de réaction sont calculés en utilisant des lissages en fonction de la température.

Les rendements des principales espèces radiolytiques calculés par SBS sont comparés aux résultats du programme IRT et des données expérimentales de diverses origines. Puisque le but de cette étude est de comparer les résultats de SBS à ceux du programme IRT à haute température, une étude systématique de la variation des paramètres sur ces résultats n'a pas été effectuée. Une discussion plus formelle de l'effet de la température sur les paramètres influençant la radiolyse de l'eau est discutée dans HERVÉ DU PENHOAT et al. (2001). Les résultats présentés sont les rendements à 10^{-6} s, ce qui est différent de résultats publiés à 10^{-7} s. En général, les rendements ont tendance à augmenter avec la température, sauf celui de H_2O_2 . Ceci pourrait être expliqué par le fait que les coefficients de diffusion augmentent plus rapidement que les constantes de vitesse de réaction avec la température, ce qui permet aux espèces radicalaires d'échapper aux réactions chimiques.

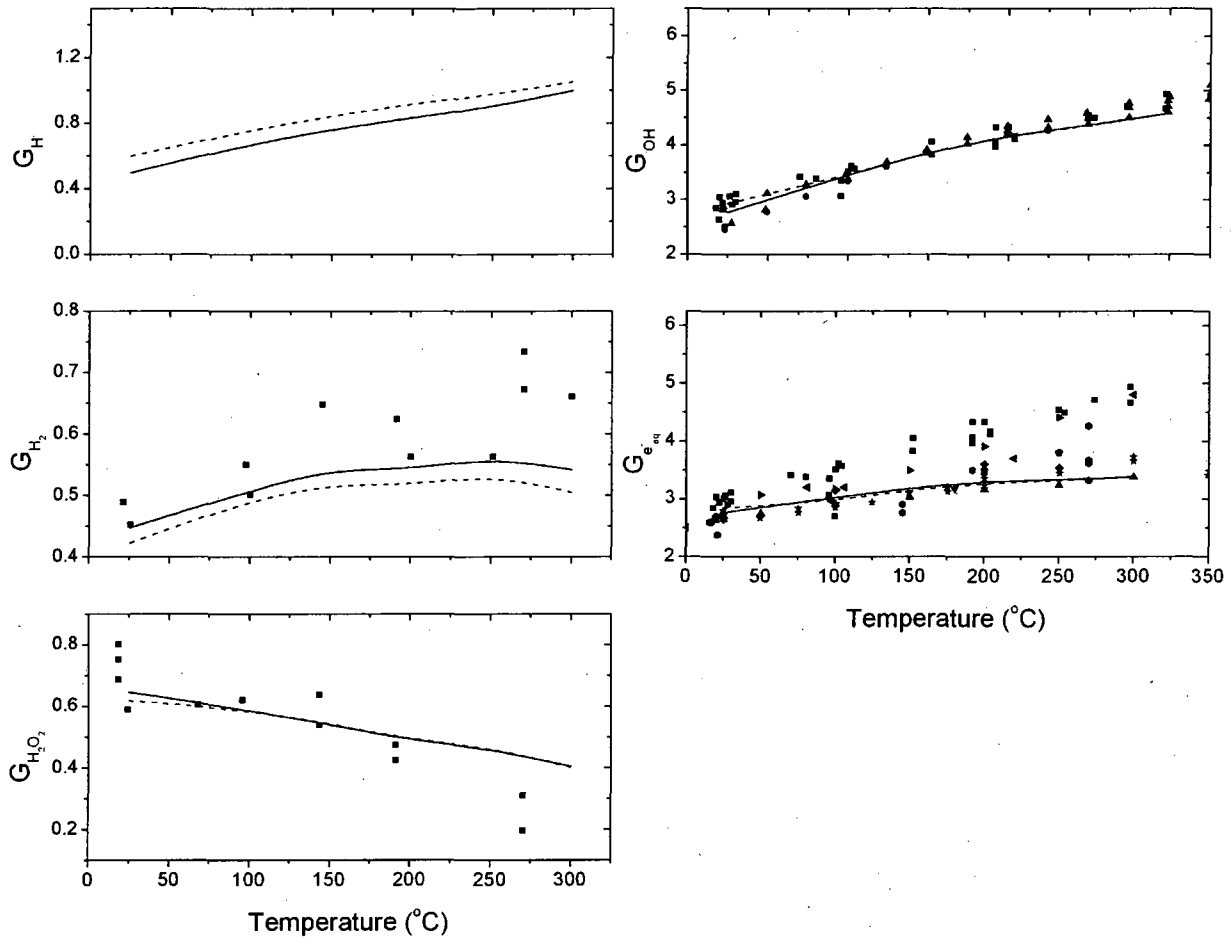


Figure 7: Effet de la température sur les rendements. Calculs : IRT(---), SBS(—). Données expérimentales: KENT et SIMS, 1992 (■); SWIATLA-WOJCIK et BUXTON (1998) Avec les coefficients d'extinction de ELLIOT et OUELLETTE 1994 (▲); ELLIOT et al., 1993 (▼); ISHIGURE et al., 1995 (◆); JHA et al., 1975 (◄); BUXTON et al., 1988 (●); KENT et SIMS, 1992 (●); LIN et al., 2004 (☆); SHIRAISHI et al., 1988 (◆)

V.2.5. Radiolyse de l'eau par des électrons et des photons

La radiolyse de l'eau par des photons génère plusieurs électrons, dont le nombre et la distribution énergétique sont très différents de ceux produits par les ions lourds. Le programme IONLYS-TRACELE (COBUT et al., 1998) peut donc être utilisé pour simuler le ralentissement des électrons produits par la radiolyse de l'eau par des photons. Il suffit d'avoir un fichier d'entrée similaire à celui créé par le programme IONLYS-TRACION, dont les données sont essentiellement la position initiale, la direction et l'énergie des électrons secondaires. Le programme de simulation des photons a été adapté pour effectuer cette tâche. Sur la figure 8, nos calculs du rendement primaire $\cdot\text{OH}$ sont présentés en fonction de l'énergie de l'électron.

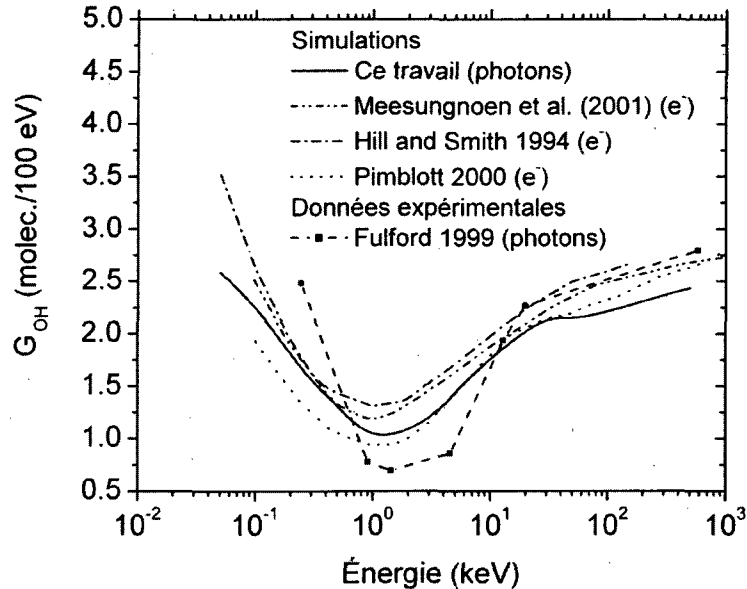


Figure 8. Rendement primaire du radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) en fonction de l'énergie pour des photons et des électrons. Simulations : ce travail (—) (photons); MEESUNGNOEN et al., 2001 (---) (e⁻); HILL et SMITH 1994 (---) (e⁻); PIMBLOTT 2000 (---) (e⁻). Données expérimentales : FULFORD et al. 1999 (-■-) (photons)

On retrouve le minimum prévu aux environs 0.1-10 keV. Or, le maximum TEL de l'électron est situé à ces valeurs d'énergie. Plus le TEL est élevé, plus la recombinaison est importante; on peut s'attendre à retrouver une diminution du rendement de $\cdot\text{OH}$ à ces énergies.

V.3. Différence des rendements avec IRT

En général, on constate un bon accord entre les rendements obtenus par le programme SBS comparativement à ceux calculés par le programme IRT. Sur la plupart des graphiques, la différence est faible (<0.1 moléc./100 eV), mais paraît plus grande sur les graphiques à petite échelle. La différence provient principalement du fait que les algorithmes présentés dans au chapitre IV ne sont pas exactement équivalents à ceux utilisés par le programme IRT, bien qu'ils soient très similaires. En fait, il n'y a que l'algorithme simulant les réactions de type VI (réactions avec le fond continu) qui soit exactement équivalent pour les deux méthodes. La différence la plus importante entre les résultats provient de la réaction de type IV $\text{H}^+ + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{H}\cdot$. On remarque d'ailleurs que les rendements primaires en milieu acide sont plus proches des résultats du programme IRT, car la réaction $\text{H}^+ + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{H}\cdot$ est alors de type VI.

Chapitre VI – Applications du programme SBS

VI.1. Simulation du dosimètre de Fricke

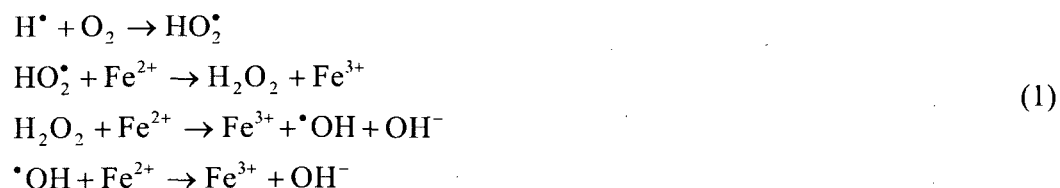
Le dosimètre de Fricke a fait l'objet d'études par notre groupe. Il s'agit d'une solution de 0.4 M H₂SO₄ et 5 mM FeSO₄. Si la solution est aérée, on ajoute 0.25 mM de O₂. Les résultats obtenus en présence d'oxygène ont été publiés (AUTSAVAPROMPORN et al., 2006). La même étude a été faite avec le programme pas-à-pas en présence et en l'absence d'oxygène. Les réactions chimiques impliquées dans le dosimètre de Fricke sont rappelées au tableau 1 :

Tableau 1 : Réactions chimiques du dosimètre de Fricke

No	Réaction	k (M ⁻¹ s ⁻¹)	Pouvoir de capture (s ⁻¹)	Référence
[F1]	$e_{aq}^- + H^+ \rightarrow H^\bullet$	2.1×10^{10}		
[F2]	$H^\bullet + O_2 \rightarrow HO_2^\bullet$	2.1×10^{10}	5.25×10^6	Neta et al. 1988
[F3]	$^\bullet OH + HSO_4^- \rightarrow SO_4^{\bullet -} + H_2O$	1.5×10^5	5.9×10^4	Autsavapromporn 2007
[F4]	$^\bullet OH + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	3.4×10^8	1.7×10^6	Lundström 2004
[F5]	$H^\bullet + Fe^{2+} \xrightarrow{H^+} H_2 + Fe^{3+}$	1.3×10^7	6.5×10^4	Bjergbakke 1989
[F6]	$HO_2^\bullet + Fe^{2+} \xrightarrow{H^+} H_2O_2 + Fe^{3+}$	7.9×10^5	3.95×10^3	Lundström 2004
[F7]	$H_2O_2 + Fe^{2+} \xrightarrow{H^+} ^\bullet OH + OH^- + Fe^{3+}$	5.2×10^1	2.6×10^{-1}	Lundström 2004
[F8]	$SO_4^{\bullet -} + Fe^{2+} \rightarrow SO_4^{2-} + Fe^{3+}$	2.79×10^8	1.4×10^6	Neta et al. 1988

VI.1.1 Avec oxygène

Dans la solution de Fricke oxygénée, les réactions suivantes oxydent Fe²⁺ en Fe³⁺:



À partir de ces réactions, on peut obtenir $G(\text{Fe}^{3+})$ à partir des rendements primaires des espèces radiolytiques en milieu acide par conservation de la masse:

$$G(\text{Fe}^{3+}) = G_{\cdot\text{OH}} + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} + 3G_{\text{H}\cdot} \quad (2)$$

Les rendements primaires en milieu acide sont connus (FERRADINI et JAY-GERIN, 2000):

$$G_{e_{aq}^- + \text{H}\cdot} = 3.66; G_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.78; G_{\text{H}_2} = 0.40; G_{\cdot\text{OH}} = 2.84; G_{\text{HO}_2^\cdot / \text{O}_2^\cdot} = 0.02 \quad (3)$$

En utilisant ces valeurs, on trouve $G(\text{Fe}^{3+}) = 15.38$ moléc./100 eV. La valeur acceptée (pour des radiations de faible TEL) est de 15.6 moléc./100 eV.

La constante de vitesse de la réaction de Fenton [F3] est $\sim 52 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, et $[\text{Fe}^{2+}] = 0.005 \text{ M}$. Le pouvoir de capture de cette réaction est donc 0.26 s^{-1} . Donc, cette réaction se produit vers $\sim 3.85 \text{ s}$ après l'irradiation. Ainsi, pour effectuer la simulation complète du dosimètre de Fricke, on doit fixer la valeur du temps final à 50 s afin de s'assurer que toutes les molécules de H_2O_2 présentes dans la solution ont effectué la réaction de Fenton; ceci est ~ 7 ordres de grandeur de plus que la microseconde utilisée habituellement pour calculer les rendements primaires.

Sur la figure 1, on peut voir l'évolution de $G(\text{Fe}^{3+})$ calculée par les programmes SBS et IRT pour des protons de 300 MeV (TEL $\sim 0.3 \text{ keV}/\mu\text{m}$). On observe trois montées très distinctes dans le rendement, qui correspondent au début des réactions [F4], [F6] et [F7]. La valeur de $G(\text{Fe}^{3+})$ atteint un plateau vers 15.5 moléc./100 eV, ce qui est en excellent accord avec la valeur acceptée de 15.6 ± 0.2 moléc./100 eV.

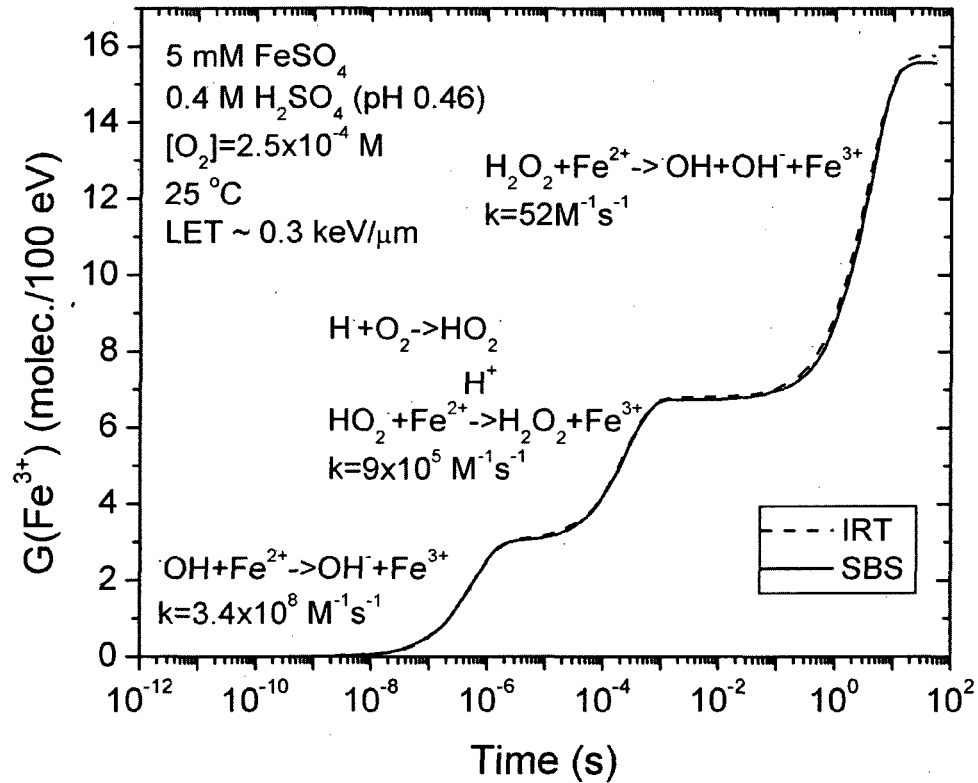


Figure 1: Dosimètre de Fricke. Évolution temporelle de $G(\text{Fe}^{3+})$, calculée par les méthodes IRT (---) et SBS (—) jusqu'à 50 s. .

VI.1.2 Sans oxygène

En absence d'oxygène, le radical H^\bullet va disparaître en réagissant directement avec Fe^{2+} [F5]. Cette réaction produit l'hydrogène moléculaire. Dans ce cas, on peut estimer $G(\text{Fe}^{3+})$ et $G(\text{H}_2)$ (LAVERNE, 1988) :

$$\begin{aligned}
 G(\text{Fe}^{3+}) &= G_{\cdot\text{OH}} + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} + G_{\text{H}^\bullet} = 8.2 \\
 G(\text{H}_2) &= G_{\text{H}_2} + G_{\text{H}^\bullet} = 4.1
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

La figure 2 illustre bien les réactions chimiques qui ont lieu dans le dosimètre de Fricke sans oxygène, chaque montée dans $G(\text{Fe}^{3+})$ correspondant au début d'une réaction

chimique. À la fin de la simulation, on trouve $G(\text{Fe}^{3+}) = 8.2$ et $G(\text{H}_2) = 4.11$, en accord avec les valeurs attendues.

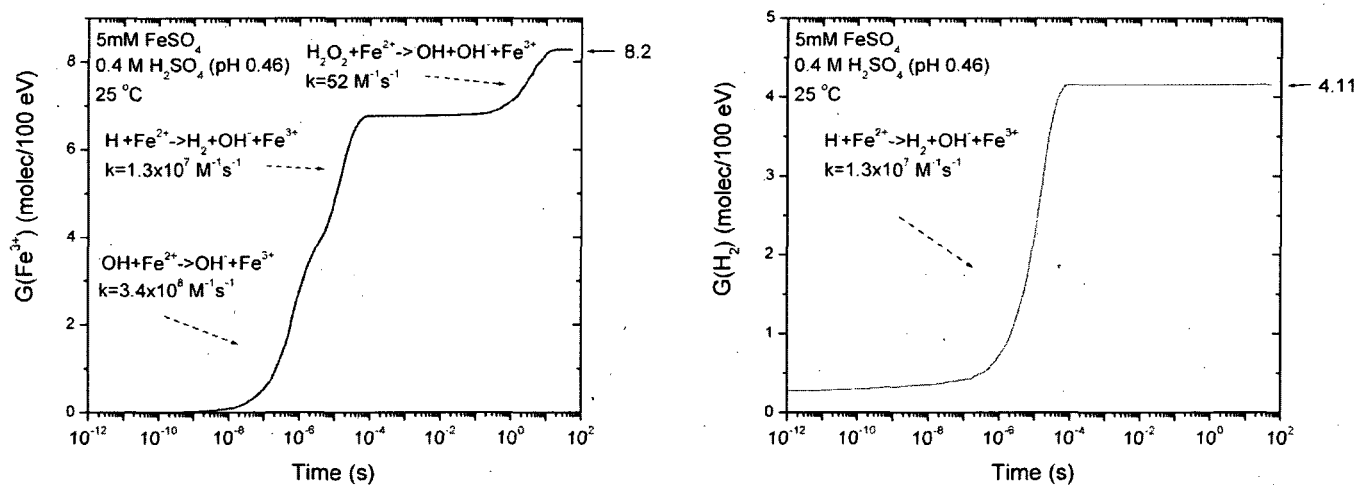


Figure 2: Évolution temporelle de $G(\text{Fe}^{3+})$ (gauche) et de $G(\text{H}_2)$ (droite) dans le dosimètre de Fricke sans oxygène.

VI.1.3 Effet du TEL

Une étude de $G(\text{Fe}^{3+})$ en fonction du TEL a été faite avec les programmes SBS et IRT, en faisant varier l'énergie des protons incidents de 300 à 2.1 MeV, correspondant à une variation du TEL de ~ 0.3 -15 keV/ μm . Il y a deux façons d'effectuer le calcul. La première est d'utiliser l'équation stochiométrique (2) à partir des rendements primaires des espèces radiolytiques, qui peuvent être choisis à $\sim 10^{-7}$ ou 10^{-6} s (voir chapitre précédent). L'autre méthode consiste à simuler la radiolyse de la solution de Fricke jusqu'à 50 s. La première méthode est plus rapide, car elle ne nécessite que le calcul des rendements jusqu'à 10^{-6} s, au plus. Cependant, elle est moins précise que la simulation complète jusqu'à 50 s, étant donné l'imprécision quant à la fin de l'expansion des

grappes. La deuxième méthode est donc utilisée ici (figure 3). Les valeurs expérimentales sont très dispersées, mais les calculs de SBS et d'IRT sont quand même en bon accord. L'équation (2) montre que $G(\text{Fe}^{3+})$ est plus sensible aux rendements des espèces radicalaires que moléculaires. Lorsque le TEL augmente, les rendements des espèces radicalaires diminuent, ce qui fait décroître $G(\text{Fe}^{3+})$:

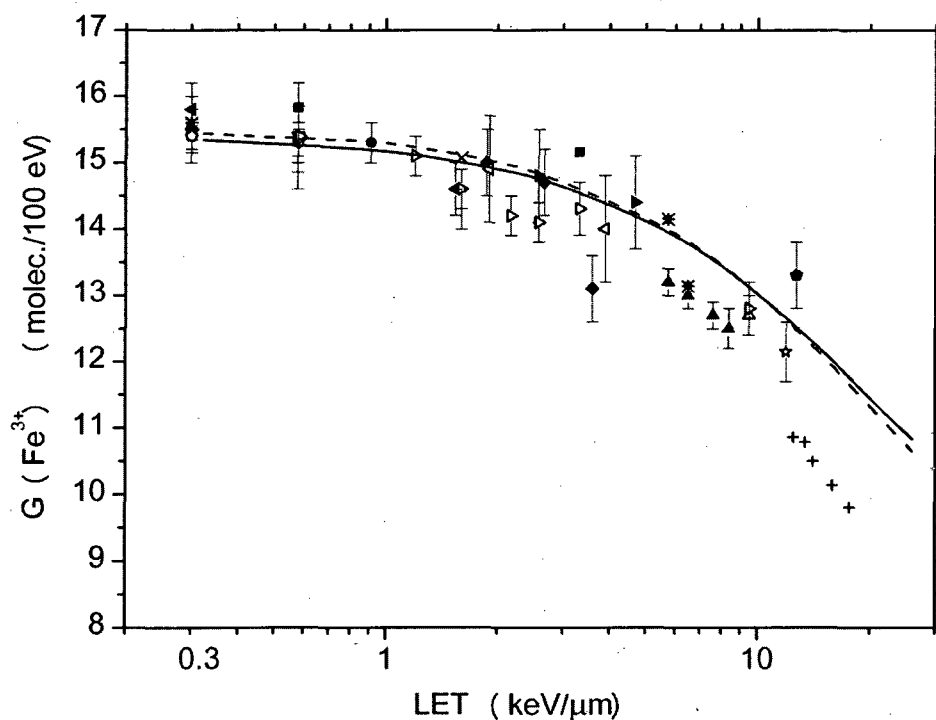


Figure 3: Simulation du dosimètre de Fricke par des protons incidents de 300 à 2.1 MeV (TEL \sim 0.3-15 keV/ μ m) par les méthodes IRT(---) et SBS(—). Données expérimentales : HARDWICK, 1952b (■); HART, 1954 (Δ); DONALDSON et MILLER, 1955 (∇); HART et al., 1956 (+); HAYBITTLE et al., 1956 (\diamond); BACK et MILLER, 1957 (\triangleleft); LEFORT, 1958 (*); GEVANTMAN et PESTANER 1959 (\blacktriangleright); COATSWORTH et al., 1960 (X); PEISACH et STEYN (\odot); SHALEK et al., 1962 (\blacktriangleleft); DAVIES et al., 1963 (\triangle); FREGENE, 1967 (\triangleright); ICRU report 17 (1970) (\blacktriangle); SAUER et al., 1978 (\blacklozenge); ICRU report 34 (1982) (\bullet); ELLIOT et al., 1996 (\star).

VI.1.4 Simulation du dosimètre de Fricke par des électrons et des photons

Le nouveau programme de transport des photons qui a été développé et présenté au chapitre III a également été utilisé pour simuler le dosimètre de Fricke (figure 4). Un minimum est obtenu dans le calcul de $G(\text{Fe}^{3+})$ vers ~ 1 keV, ce qui est environ au même endroit que pour le minimum du rendement primaire de $\cdot\text{OH}$. On constate qu'il existe une très grande dispersion des données pour des énergies inférieures à 10 keV.

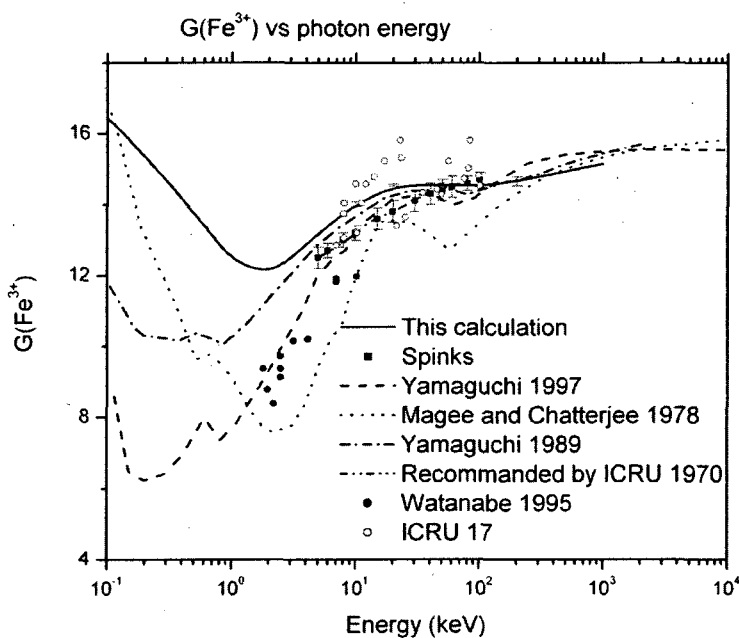


Figure 4 : Simulation du dosimètre de Fricke par des photons d'énergie variant entre 100 eV et 2 MeV.

VI.2 Simulation du dosimètre cérique

Le dosimètre cérique est parfois utilisé au lieu du dosimètre de Fricke. C'est un système dosimétrique bien connu et accepté. En fait, la *International Commission on Radiological Units and Measurements* considère que c'est le deuxième dosimètre

chimique le plus utile (le premier étant le dosimètre de Fricke) et recommande son utilisation pour des doses excédant 0.05 Mégarads. Il s'agit d'un système basé sur la radoréduction de Ce^{4+} en milieu acide. Ce dosimètre fonctionne de façon optimale en utilisant une solution de 0.4 M H_2SO_4 ; 3×10^{-5} M de Ce^{4+} et 1×10^{-5} M de Ce^{3+} (FERRADINI et PUCHEAULT, 1983). Le rendement $G(Ce^{3+})$ en présence ou en l'absence d'oxygène est de 2.4 moléc./100 eV.

Tableau 2 : Réactions chimiques du dosimètre cérique

No	Réaction	k ($M^{-1}s^{-1}$)	Pouvoir de capture (s^{-1})	Référence
[C1]	$\cdot OH + HSO_4^- \rightarrow SO_4^{\cdot-} + H_2O$	1.5×10^5	5.9×10^4	Autsavapromporn 2007
[C2]	$\cdot OH + Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + OH^-$	3.0×10^8	3.0×10^3	Matthews 1984
[C3]	$H^\cdot + Ce^{4+} \rightarrow H^+ + Ce^{3+}$	3.6×10^7	1.1×10^3	Nichiporov 1970
[C4]	$H^\cdot + O_2 \rightarrow HO_2^\cdot$	2.1×10^{10}	5.25×10^6	Neta et al. 1988
[C5]	$HO_2^\cdot + Ce^{4+} \rightarrow H^+ + Ce^{3+} + O_2$	2.7×10^6	8.1×10^1	Czapski et al 1963
[C6]	$H_2O_2 + Ce^{4+} \rightarrow H^+ + Ce^{3+} + HO_2^\cdot$	5.2×10^4	1.6×10^0	
[C7]	$SO_4^{\cdot-} + Ce^{3+} \rightarrow SO_4^{2-} + Ce^{4+}$	5.0×10^7	5.0×10^2	Jiang et al. 1992

VI.2.1. Avec oxygène

Comme dans le cas du dosimètre de Fricke, en milieu acide, les électrons hydratés sont captés par les protons pour former le radical H^\cdot . En présence d'oxygène, on aura production du radical hydroperoxyl (HO_2^\cdot) via la réaction [C4]. Ce dernier réagit avec Ce^{4+} via la réaction [C5], entraînant la production d'oxygène. Ensuite, on suppose que $\cdot OH$ va réagir avec Ce^{3+} via [C2] et H_2O_2 via [C6]. En utilisant ces réactions, on trouve

$$\begin{aligned}
 G(Ce^{3+}) &= 2G_{H_2O_2} - G_{\cdot OH} + G_{H^\cdot} = 2.4 \\
 G(O_2) &= G_{H_2O_2} = 0.8 \\
 G(H_2) &= G_{H_2} = 0.4
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

Ces données correspondent bien aux valeurs expérimentales (JOHNSON et WEISS, 1957; FERRADINI et PUCHEAULT, 1983).

Ce travail a permis de montrer un point important. Bien que la réaction [C2] puisse se produire, c'est plutôt la réaction [C1] qui va éliminer les radicaux $\cdot\text{OH}$. En effet, bien que la première réaction soit plus rapide, le pouvoir de capture de la deuxième réaction est beaucoup plus grand, étant donné la forte concentration d'acide. Par la suite, le radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ va réagir avec Ce^{3+} [C7]. Des simulations ont été effectuées avec le programme pas-à-pas. Si la réaction [C7] n'est pas incluse, il est impossible d'obtenir les résultats attendus. En incluant cette réaction, par contre, les rendements d'hydrogène, d'oxygène et de Ce^{3+} sont très bien reproduits.

La figure 5 permet de comprendre ce qui se passe. On constate d'abord que le radical $\text{H}\cdot$ disparaît en totalité par la réaction [C4], ce qui fait descendre le rendement en O_2 jusqu'à ~ -3.7 . Beaucoup plus tard, grâce à la réaction [C5], le rendement en oxygène revient à 0. C'est à peu près à cet instant que la réaction [C6] va débiter et produire une molécule d'oxygène pour chaque molécule de H_2O_2 . Par ailleurs, $\cdot\text{OH}$ va disparaître par la réaction [C1] (en pointillé sur la figure 5). Par la suite, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ va réagir avec Ce^{3+} pour donner Ce^{4+} . La valeur de -2.7 du ΔG de cette réaction indique que la majorité du $\cdot\text{OH}$ suit cette réaction.

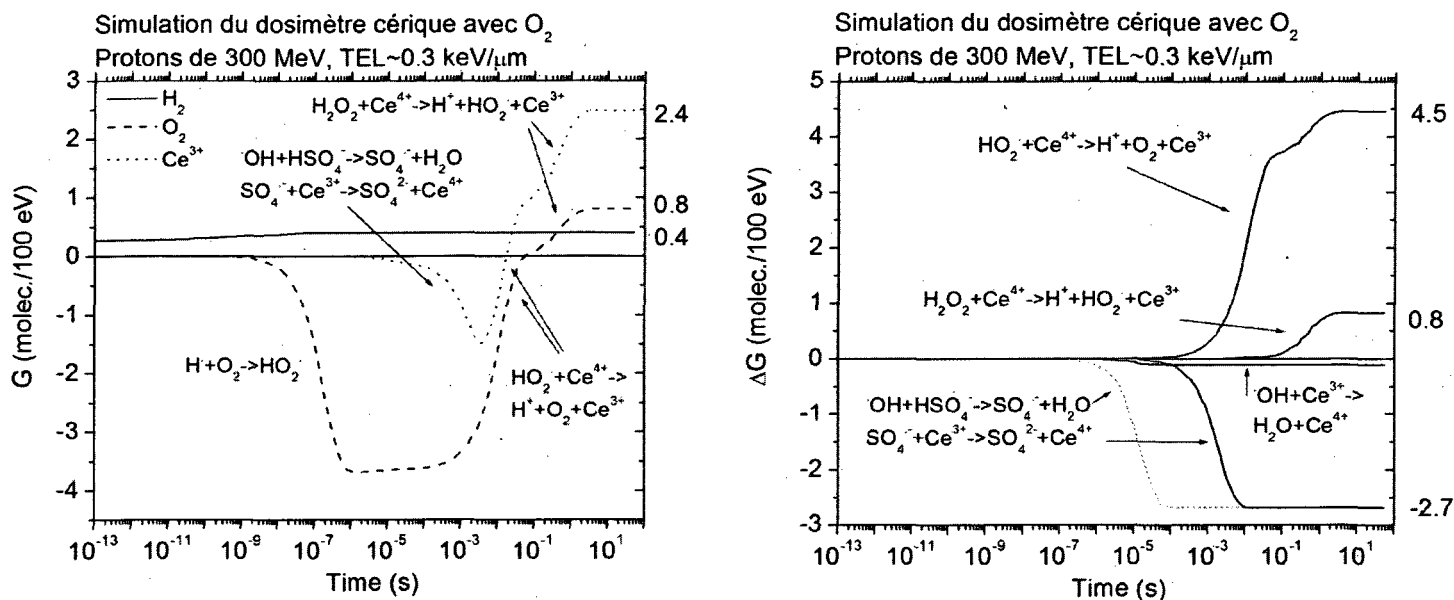


Figure 5 : Simulation du dosimètre cérique avec oxygène par des protons de 300 MeV. Réactions chimiques intervenant dans le dosimètre cérique avec oxygène.

VI.2.2. Sans oxygène

Dans le dosimètre cérique sans oxygène, la réaction [C5] n'interviendra que pour le HO₂ produit par la réaction [C6]. Par contre, le H⁺ va réagir avec Ce⁴⁺ [C3]. On retrouve les mêmes rendements que dans le cas du dosimètre cérique avec oxygène, mais les courbes de cinétique sont très différentes.

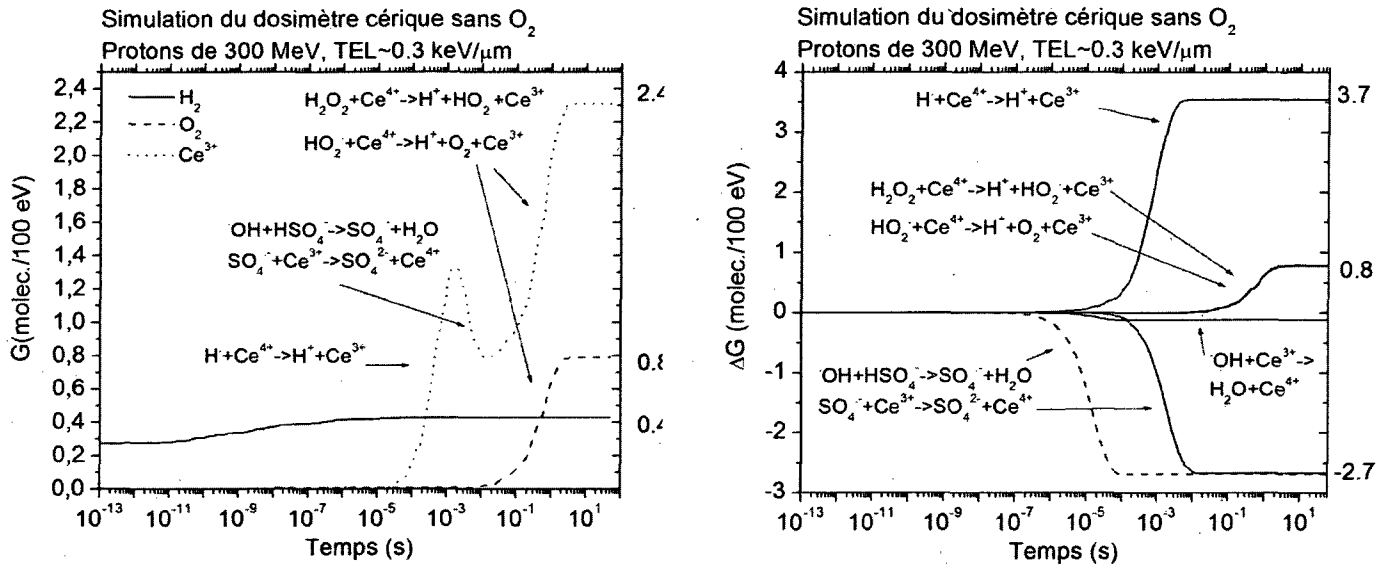


Figure 6 : Simulation du dosimètre cérique sans oxygène par des protons de 300 MeV. Réactions chimiques intervenant dans le dosimètre cérique sans oxygène.

Dans ce cas, la différence majeure provient du radical H[•], qui va disparaître par la réaction [C4], qui survient beaucoup plus tard. De plus, seulement H₂O₂ va donner HO₂[•] puis de l'oxygène. C'est pourquoi les deux réactions chimiques sont confondues sur le graphique des ΔG.

VI.2.3 Effet de la concentration du Ce³⁺

Bien que la valeur acceptée de G(Ce³⁺) soit ~2.4 mol/c./100 eV, une différence a été rapportée dans la littérature entre la solution aérée et désoxygénée (MATTHEWS, 1973):

$$G(\text{Ce}^{3+})_{\text{ox}} = 2.49 - 0.97[\text{Ce}^{3+}]^{1/3} \quad (6)$$

$$G(\text{Ce}^{3+})_{\text{deox}} = 2.37 - 0.87[\text{Ce}^{3+}]^{1/3} \quad (7)$$

En utilisant $[Ce^{3+}] = 1 \times 10^{-5} M$, on trouve $G(Ce^{3+})_{ox} = 2.47$ et $G(Ce^{3+})_{deox} = 2.35$. En fait, cette petite différence a été trouvée dans les calculs : on obtient $G(Ce^{3+})_{ox} = 2.48$ et $G(Ce^{3+})_{deox} = 2.31$.

Pour tenter de comprendre cette différence, les réactions impliquant H^\bullet et $\bullet OH$ sont examinées en détails. On pourrait penser que la réaction [C1] va compétitionner avec la réaction $H^\bullet + \bullet OH \rightarrow H_2O$. Cependant, puisque H^\bullet et $\bullet OH$ ont des effets opposés sur $G(Ce^{3+})$, cette réaction n'a pas d'effet net. En présence d'oxygène, la réaction $HO_2^\bullet + \bullet OH \rightarrow O_2 + H_2O$ se produit, avec un ΔG de ~ 0.1 . Dans ce cas également, $\bullet OH$ et HO_2^\bullet ont des effets opposés sur $G(Ce^{3+})$. D'autre part, la réaction $\bullet OH + \bullet OH \rightarrow H_2O_2$ pourrait expliquer la différence des rendements, car la conséquence de cette réaction est de produire deux Ce^{3+} supplémentaires et de ne pas transformer deux Ce^{4+} . La différence des ΔG pour cette réaction entre les solutions avec et sans oxygène n'est que de ~ 0.01 , ce qui contribue de 0.04 à l'augmentation de $G(Ce^{3+})$ en solution oxygénée. Une autre réaction à considérer est $H^\bullet + H^\bullet \rightarrow H_2$. En fait, une petite différence a été trouvée pour $G(H_2)$ entre les solutions oxygénées et désoxygénées, d'environ ~ 0.03 . Puisque 2 H^\bullet sont consommés pour cette réaction, l'effet devrait être $\sim 0,06$ sur $G(Ce^{3+})$. Ainsi, en compétitionnant avec H^\bullet , l'oxygène décroît les réactions (9) et (11), ce qui permet d'augmenter un peu la réaction (10). Il est intéressant de reproduire cette petite différence de $G(Ce^{3+})$, mais il est difficile de déterminer exactement la cause de cette différence.

Le rendement $G(Ce^{3+})$ est indépendant de $[Ce^{3+}]$ pour des concentrations variant entre $2 \times 10^{-6} M$ à $\sim 10^{-2} M$ (HARDWICK, 1952c). Une étude a été effectuée en variant $[Ce^{3+}]$ pour vérifier cette hypothèse (figure 7). En conditions oxygénées et désoxygénées,

$G(\text{Ce}^{3+})$ est constant jusqu'à 10^{-4} M, puis décroît à plus haute concentration. Nos résultats sont comparés à ceux de MATTHEWS (1973); l'accord est relativement bon sauf à haute concentration.

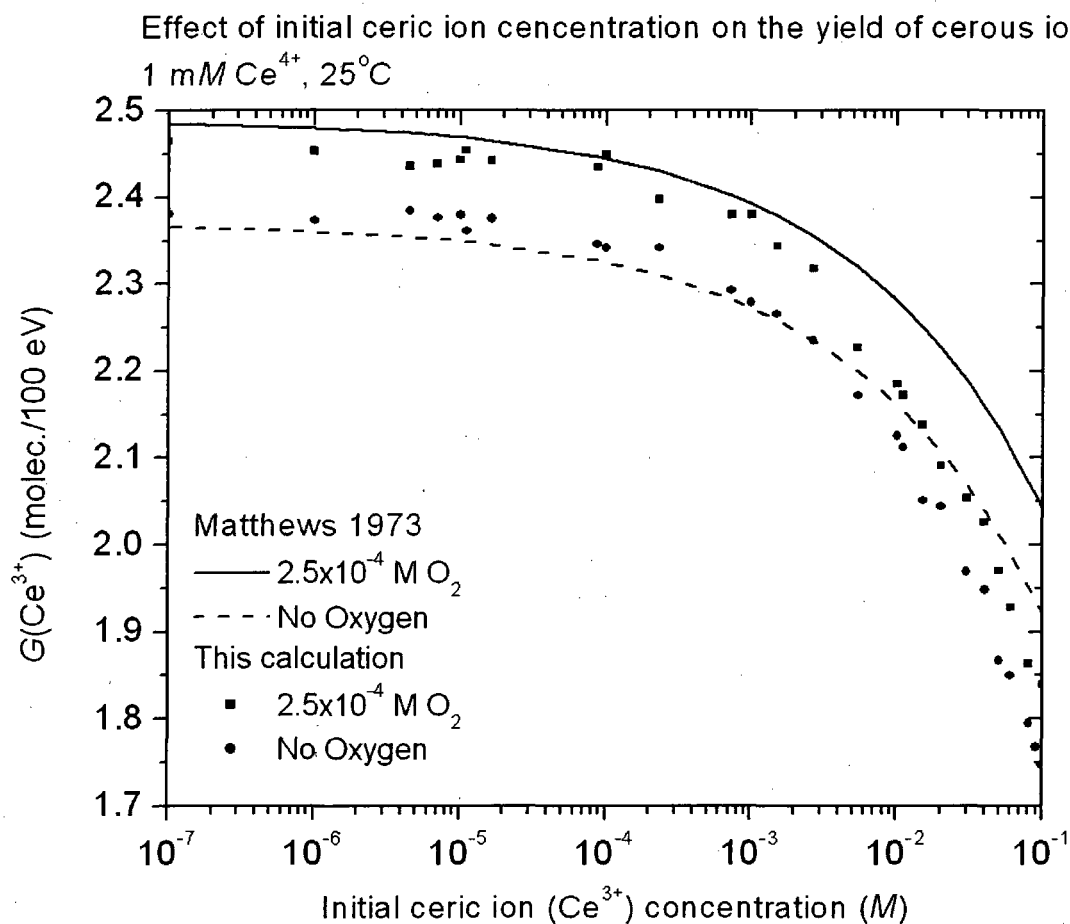


Figure 7: Effet de $[\text{Ce}^{3+}]$ sur $G(\text{Ce}^{3+})$, avec et sans oxygène. Les résultats des calculs sont comparés aux valeurs de MATTHEWS (1973).

On peut tenter d'expliquer pourquoi $G(\text{Ce}^{3+})$ diminue en augmentant $[\text{Ce}^{3+}]$. En effet, l'augmentation de $[\text{Ce}^{3+}]$ favorise la réaction [C2], qui compétitionne avec la réaction $\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$. La réaction précédente augmente $G(\text{Ce}^{3+})$ lorsqu'elle se

produit. Ainsi, compétitionner avec cette réaction va diminuer $G(\text{Ce}^{3+})$. On remarque que l'exposant de $[\text{Ce}^{3+}]$ est 1/3, ce qui rappelle les courbes de SCHWARZ (1969).

VI.2.4 Effet du TEL

La plupart des études du dosimètre cérique ont été effectuées en utilisant les rayons γ du ^{60}Co . Beaucoup moins d'études ont été faites en fonction du TEL. Pour étudier l'effet du TEL sur ce système, des simulations ont été effectuées avec des protons d'énergies variant entre 300 à 0.2 MeV, ce qui correspond à des valeurs de TEL variant entre ~ 0.3 et $65 \text{ keV}/\mu\text{m}$. Les valeurs simulées de $G(\text{Ce}^{3+})$ sont comparées aux données expérimentales disponibles (figure 8). On constate que $G(\text{Ce}^{3+})$ augmente avec le TEL, passant de ~ 2.45 à ~ 4.85 . Ceci est compatible avec les résultats de BARR et SCHULER (1959). Lorsque le TEL augmente, le rendement des espèces moléculaires augmente et le rendement des espèces radicalaires diminue, en particulier celui de $\cdot\text{OH}$. En conséquence, $G(\text{Ce}^{3+})$ augmente (voir équations stochiométriques). En général, même si les données expérimentales sont dispersées, les résultats de nos calculs sont en bon accord avec ces dernières.

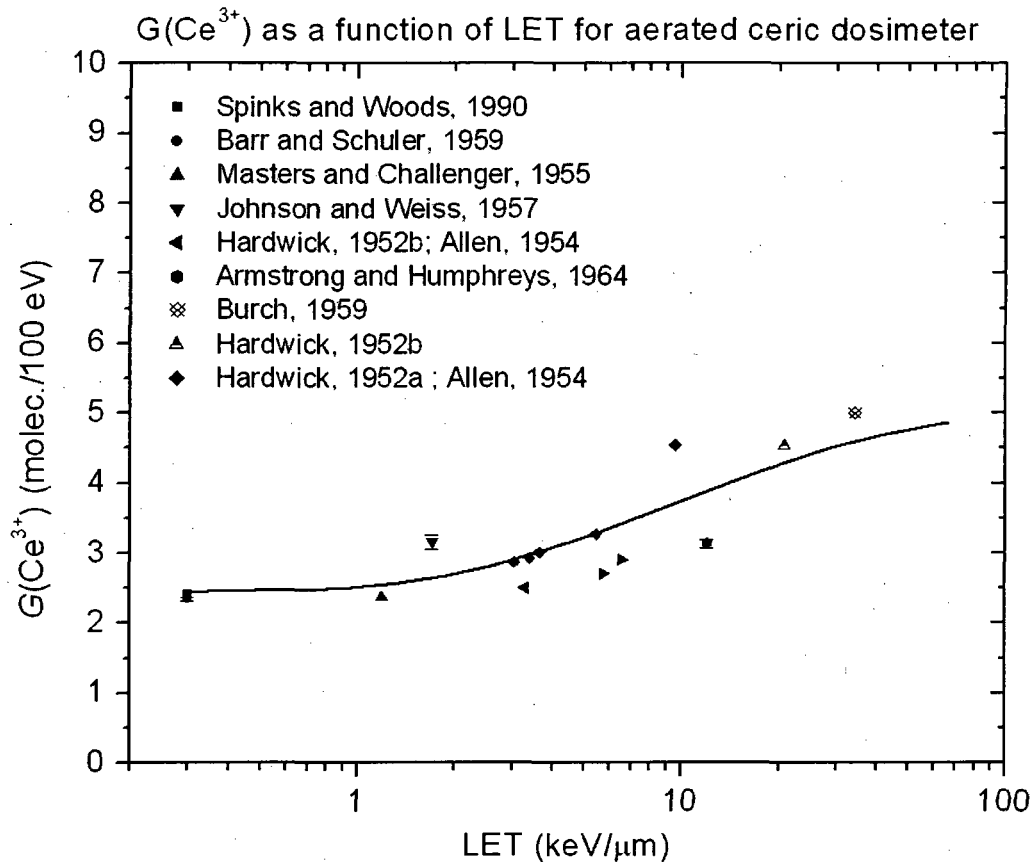


Figure 8: $G(\text{Ce}^{3+})$ pour la simulation de la radiolyse d'une solution aérée du dosimètre cérique à 25°C, pour des valeurs de TEL variant dans l'intervalle $\sim 0.3 - 65$ keV/μm. Calculs par SBS (—). Données expérimentales: (■) SPINKS et WOODS, 1990; (●) BARR et SCHULER, 1959; (▲) MASTERS et CHALLENGER, 1955; (▼) JOHNSON et WEISS, 1957; (◄) HARDWICK, 1952c et ALLEN, 1954; (◆) ARMSTRONG et HUMPHREYS, 1964; (⊗) BURCH, 1969; (△) HARDWICK, 1952 et (♦) ALLEN, 1954.

VI.3. Étude du débit de dose

En radiobiologie, plusieurs expériences montrent que le débit de dose d'une irradiation a des effets biologiques significatifs (HALL et GIACCIA, 2006). Parmi les effets observés à débit de dose élevé, on note : une diminution du $^{30}\text{LD}_{50}$ (dose létale de 50% des cellules 30 jours après une irradiation) des cellules de la moelle osseuse, une

augmentation des fréquences des mutations et une diminution de la radiosensibilité des cellules tumorales (PRASAD, 1995). Ceci peut avoir des implications importantes dans des disciplines reliées comme la radiothérapie (HALL et GIACCIA, 2006) et la radioprotection dans l'espace (VERNIKOS et NICOSSIAN, 1998).

L'irradiation de solutions aqueuses par des impulsions d'électrons de 13 MeV (0.4-5.0 μ s) à haute intensité ont montré une augmentation du rendement de H_2O_2 en fonction de l'intensité d'irradiation (THOMAS et HART, 1962; THOMAS, 1965). Cet effet a également été observé pour des impulsions de 100 ns d'électrons de 1.7 MeV (WILLIS et al., 1969) ainsi que pour des impulsions de 50 ns d'électrons de 2 MeV (MULLER et al., 1975). D'autres études réalisées avec des impulsions de 20 ns d'électrons de 15 MeV ont révélé une diminution du rendement de e^-_{aq} lorsque le débit de dose est augmenté (FANNING et al., 1977a; TRUMBORE et al., 1984). Une diminution du rendement e^-_{aq} a également été observée lors des études de radiolyse pulsée à 20, 100 et 200 °C lorsque la dose augmente de ~ 3.6 à 20 Gy (SHIRAISHI et al., 1988). Une étude de simulation attribuant la diminution du rendement de e^-_{aq} à l'interaction des grappes provenant de traces différentes a été proposée (FANNING et al., 1977b; TRUMBORE et al., 1978). Récemment, une étude de simulation d'un volume irradié par des électrons de 1 keV et de 1 MeV a montré que le rendement de $\cdot\text{OH}$ diminue vers ~ 1 ns lorsque le débit de dose augmente de 1.28 μ Gy à 80 Gy (WATANABE et SAITO, 2001).

VI.3.1 Simulation du débit de dose

Afin d'étudier l'effet du débit de dose sur la radiolyse de l'eau, une géométrie particulière d'irradiation a été adoptée, soit un cylindre de rayon R et de longueur L.

Typiquement, $R=0.1 \mu\text{m}$ et $L=100 \mu\text{m}$. La surface circulaire est irradiée uniformément et aléatoirement par un nombre donné (N) de protons de 300 MeV (TEL $\sim 0.3 \text{ keV}/\mu\text{m}$), N pouvant varier entre 1 et 100 (figure 9). Les trajectoires des protons sont parallèles à l'axe du cylindre. Le flux des protons est $\sim 10^{10} - 10^{12} \text{ protons}/\text{cm}^2$. À titre de comparaison, le flux de protons observé durant les « Solar Particle Events » (SPE) peut atteindre $6 \times 10^{10} \text{ protons}/\text{cm}^2$. (VERNIKOS et NICOGOSSIAN, 1988). Dans les réacteurs nucléaires, le flux de neutrons est $\sim 10^{13} - 10^{15} \text{ n}/\text{cm}^2\text{s}$ (PAKSBI).

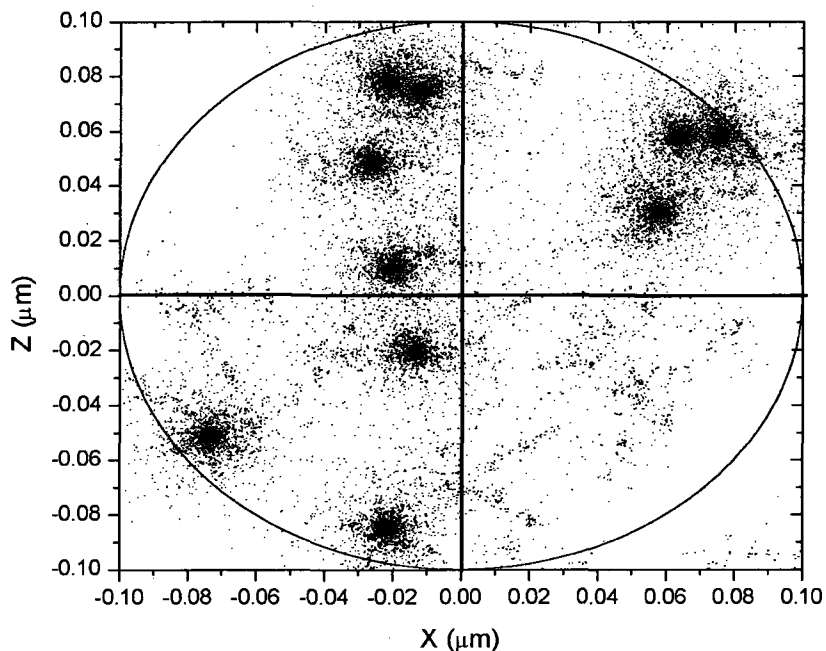


Figure 9: Irradiation d'une région cylindrique de $0.1 \mu\text{m}$ de rayon par $100 \mu\text{m}$ de longueur par 10 protons de 300 MeV (TEL $\sim 0.3 \text{ keV}/\mu\text{m}$) répartis aléatoirement. Chaque point représente une espèce radiolytique.

VI.3.2. Résultats de simulation

Les premiers résultats obtenus (calculés avec la méthode IRT) ont montré que les rendements des espèces radiolytiques sont fortement influencés par le nombre de protons incidents (fluence) et le rayon du cylindre (figure 10).

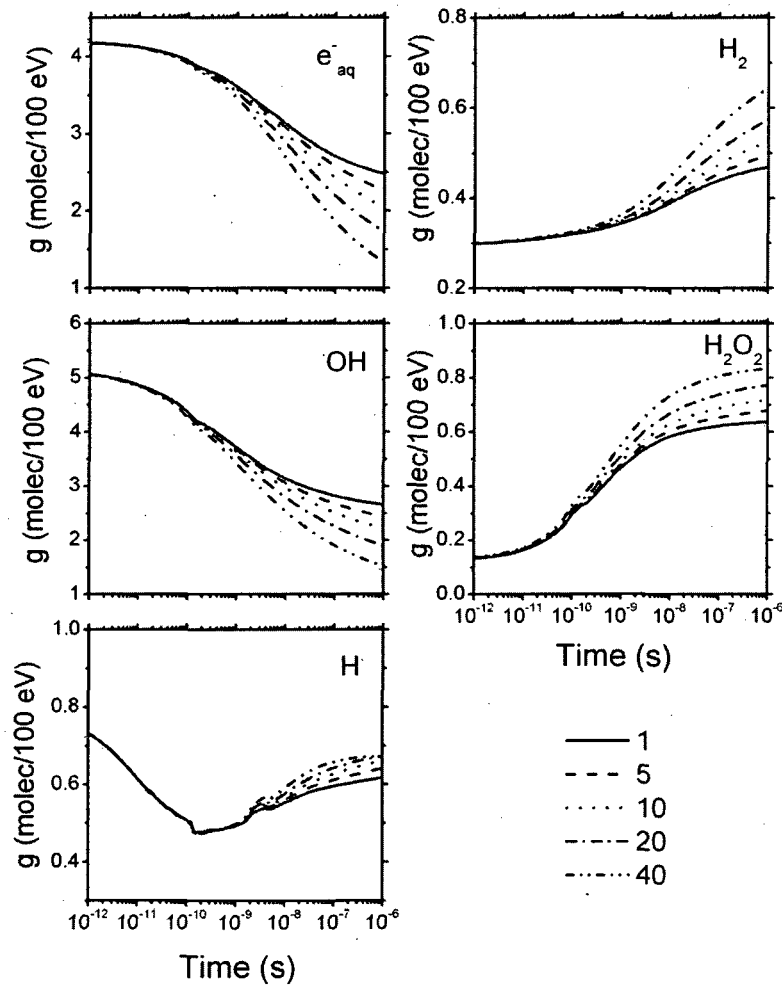


Figure 10 : Évolution temporelle des rendements des espèces radiolytiques d'un volume cylindrique de $0.1 \mu\text{m}$ de rayon par $100 \mu\text{m}$ de longueur irradié par 1, 5, 10, 20 et 40 protons de 300 MeV, calculés par la méthode IRT.

On constate que les rendements sont tous égaux à $\sim 10^{-13}$ s, indépendamment du nombre de protons incidents. Ceci n'est pas surprenant, étant donné que les traces créées par les protons n'ont pas interagi. Par la suite, les particules de traces voisines interagissent, ce qui résulte en une diminution du rendement de e_{aq}^- et $\cdot OH$ et une augmentation du rendement de H_2 et de H_2O_2 . À cause de sa distance de thermalisation relativement grande (GOULET et al., 1996), l'électron hydraté est l'espèce radiolytique qui est située le plus en périphérie de la trace des particules à la fin de l'étape physico-chimique (MUROYA et al., 2006; PLANTE et CUCINOTTA, 2008). De plus, son coefficient de diffusion est parmi les plus élevés des espèces radiolytiques (FRONGILLO et al., 1998). Il est donc raisonnable de penser que c'est cette espèce qui, la première, va réagir avec les particules appartenant à des traces voisines. Ainsi, à partir des valeurs de rendements de l'électron hydraté, nous avons déterminé le temps minimum nécessaire (noté τ_c) pour que les grappes issues de traces provenant de protons différents se recourent (figure 11). Les simulations ont été réalisées avec des cylindres de 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 et 1 μm de rayon. On remarque qu'il existe une relation pratiquement linéaire entre le temps d'interaction et le flux de protons (nombre de protons/unité de surface) sur le graphique log-log.

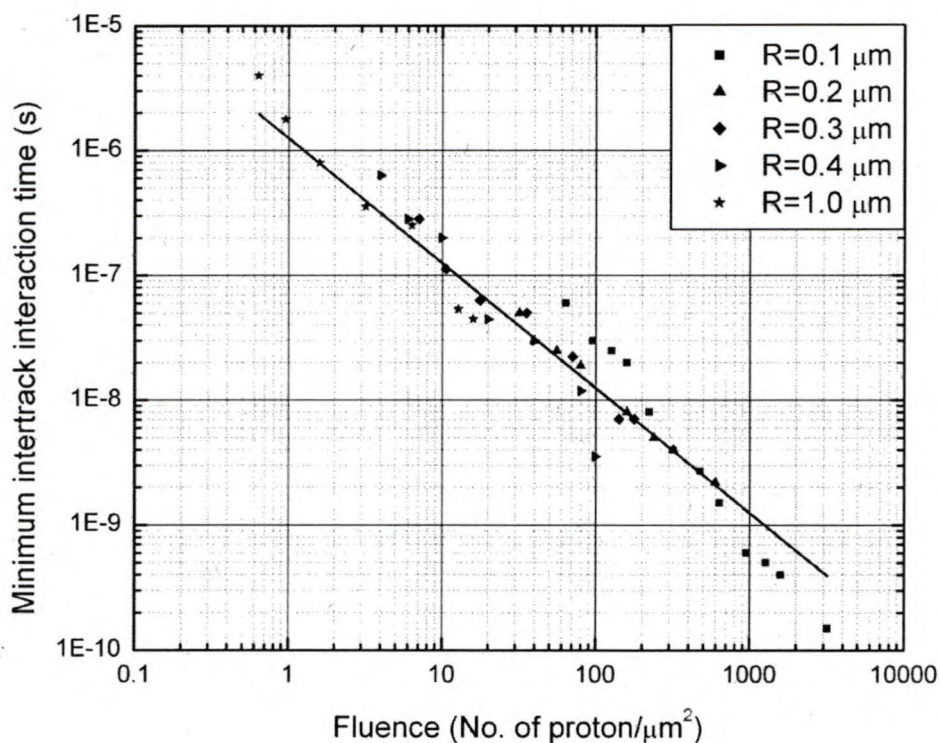


Figure 11 : Temps d'interaction entre des particules de différentes traces en fonction du flux de protons.

TRUMBORE et al. (1978) ont proposé un modèle qui donne la valeur temporelle (τ_c) à laquelle un recouvrement des grappes provenant de traces d'électrons différentes est observé expérimentalement:

$$\tau_c (\text{ns}) = \frac{1.2 \times 10^4}{[\text{dose}(\text{rads})]^{2/3}} \quad (8)$$

Cette équation n'est pas en accord avec nos résultats. De plus, comme il sera vu plus loin, les rendements calculés ne sont pas compatibles avec les données expérimentales (obtenues avec des électrons), surtout à haut débit de dose. Étant donné que le programme IRT reproduit habituellement très bien les rendements de la radiolyse de

l'eau, ces résultats nous ont surpris. Pour fins de validation et de comparaison, cette étude a été répétée avec le programme IONLYS-SBS, et des résultats similaires ont été obtenus. Nous avons tenté de comprendre pourquoi il en était ainsi.

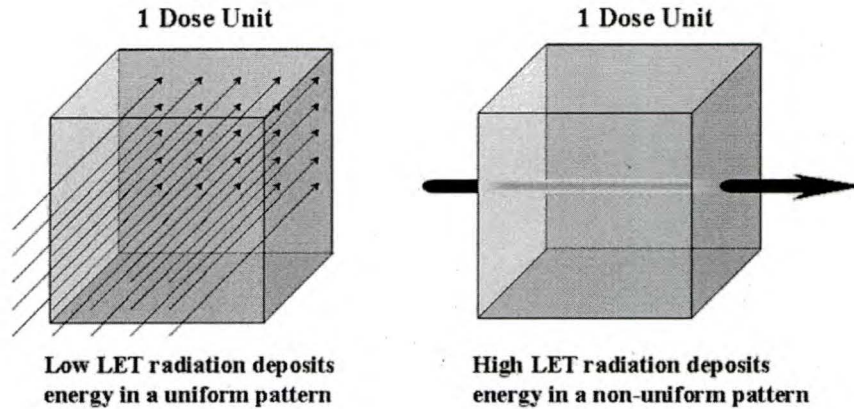


Figure 12 : Dose déposée dans un volume par une radiation de TEL faible et de TEL élevé.

À la figure 12, on constate que les électrons (ou les photons) vont déposer la dose de façon uniforme dans le volume irradié. Dans le cas des ions lourds, la dose est déposée le long d'une région cylindrique de rayon très mince. Ce cylindre est beaucoup plus long que large et ressemble plutôt à un fil vu de loin. En fait, un simple calcul nous permet de montrer que pour un cylindre de $0.1 \mu\text{m}$ de rayon et de $100 \mu\text{m}$ de longueur, la dose déposée par un seul proton de $0.3 \text{ keV}/\mu\text{m}$ est $\sim 1.7 \text{ Gy}$. Comme nous l'avons vu précédemment, lors de l'étape chimique hétérogène (pour les ions lourds), les espèces chimiques diffusent et les rendements ne vont pas changer après $\sim 10^{-6} \text{ s}$. Dans le cas des radiations de faible TEL, les espèces chimiques vont diffuser, mais elles finiront par rencontrer des espèces provenant de la trace d'un autre électron, ce qui permettra des réactions chimiques entre les espèces radicalaires et va donc influencer les rendements.

Les programmes SBS et IRT sont basés sur la diffusion des particules. En principe, à la fin de l'expansion des grappes, les espèces chimiques diffusent et s'éloignent continuellement; les réactions chimiques ne sont donc plus possibles, sauf avec les espèces du fond continu, s'il y en a (c'est ce qui permet de simuler le dosimètre de Fricke et le dosimètre cérique). Dans le cas présent, il semble que la géométrie de l'irradiation joue un rôle critique. Afin de mieux représenter l'effet du débit de dose, le programme SBS a été modifié de façon à inclure des conditions de périodicité aux frontières, une technique utilisée fréquemment en simulation.

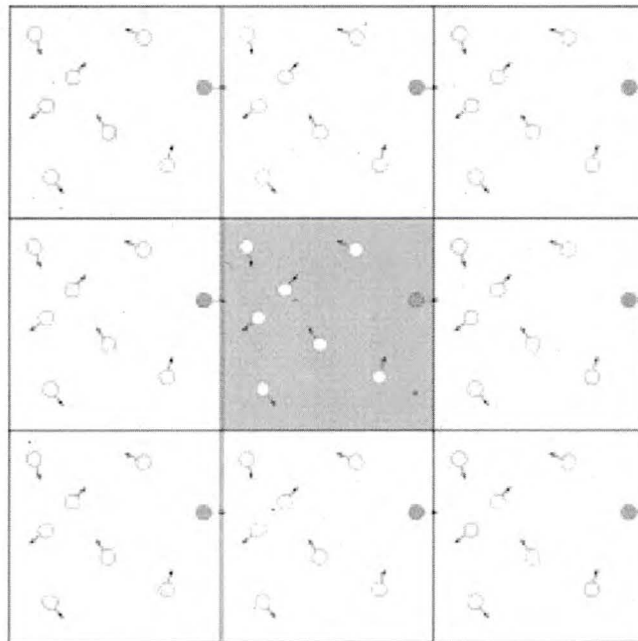


Figure 13 : Conditions de frontières périodiques³³.

Pour implémenter la condition de périodicité à la frontière, le plus simple est d'utiliser une cellule cubique. Des formes plus complexes comme le prisme hexagonal ou

³³ Figure tirée du site <http://www.pumma.nl/index.php/Theory/NumericalApproaches>

le dodécaèdre rhombique peuvent également être utilisées. Lorsqu'une particule traverse une frontière, elle se retrouve de l'autre côté de la boîte (figure 13). En incluant ces conditions de périodicité aux frontières, on obtient une meilleure représentation de l'effet du débit de dose. Ce genre d'études serait impossible à réaliser avec le programme IRT. En utilisant le programme IONLYS-SBS avec les conditions de périodicité aux frontières le rendement de l'électron hydraté à débit de dose élevé se rapproche beaucoup plus des résultats expérimentaux (figure 14). Pour inclure les conditions de périodicité, il faut modifier la section d'irradiation, utilisant un prisme rectangulaire au lieu d'un cylindre.

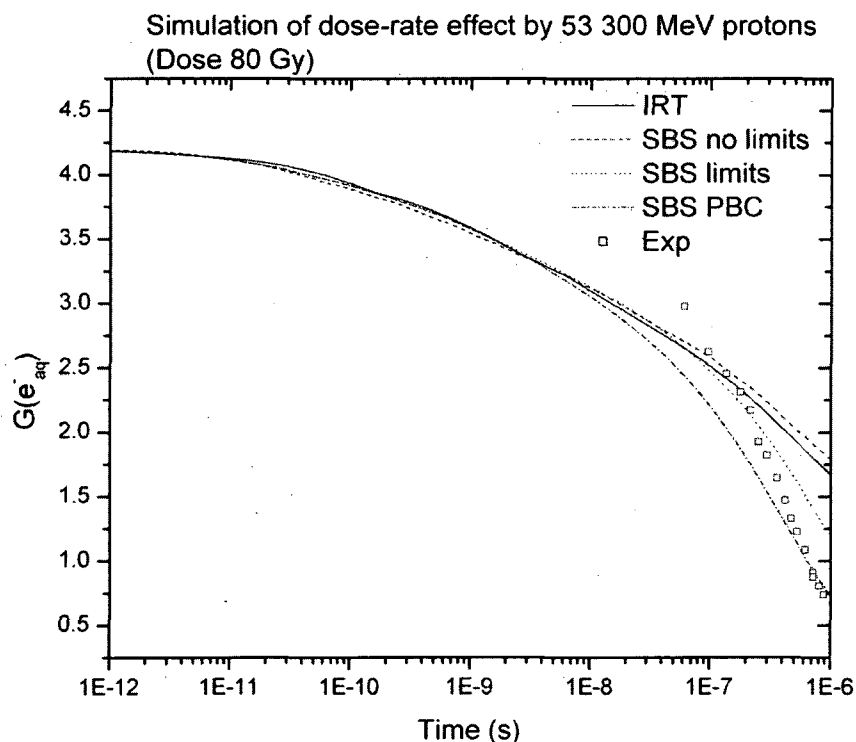


Figure 14 : Simulation de l'irradiation d'un volume d'eau par une dose de 80 Gy par des protons de 300 MeV par les méthodes IRT, SBS et SBS avec conditions de frontières périodiques. Les points sont des résultats expérimentaux

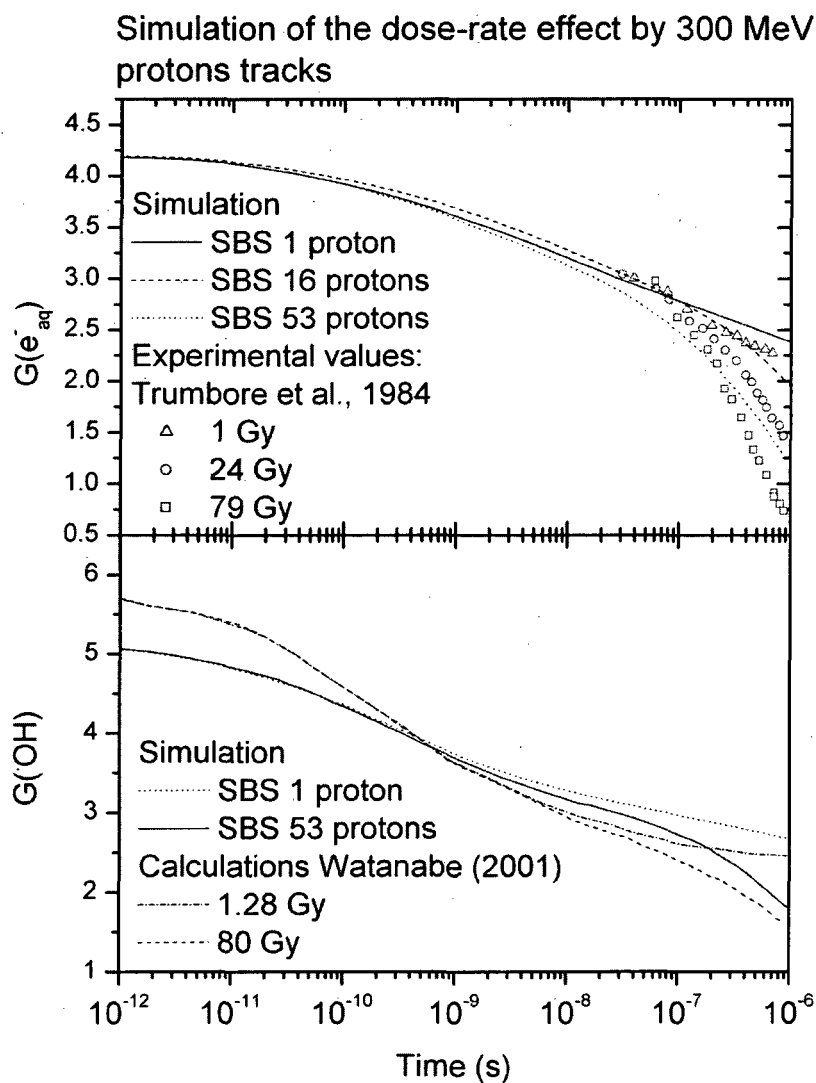


Figure 15 : Simulation de l'effet de débit de dose réalisée en utilisant le programme SBS avec conditions de frontières

Cette étude a été répétée à d'autres valeurs de dose (figure 15). On constate que les rendements de e^-_{aq} sont beaucoup mieux reproduits. De plus on observe une diminution du rendement de $\cdot OH$ prévue par WATANABE et al. (2001).

VI.3.3. Modèle mathématique

Un modèle mathématique tentant d'expliquer le temps critique d'interaction entre les traces, basé sur géométrie stochastique est présenté. Dans notre modèle, ce temps a lieu lorsque les espèces d'une trace donnée rencontrent les espèces d'une trace différente. Il faut donc calculer la plus petite distance moyenne entre deux traces voisines. Ceci est un problème de la géométrie stochastique.

En premier lieu, pour simplifier le problème, nous considérerons que les espèces radiolytiques à $\sim 10^{-12}$ s sont toutes situées le long de la trajectoire des protons (sur des lignes perpendiculaires à l'axe). Le cylindre définit une géométrie particulière, qui peut être séparée en une dimension (1D), qui correspond à la distribution des grappes sur une trace individuelle) et deux dimensions (2D), qui correspond à l'irradiation uniforme de la surface circulaire du cylindre.

Supposons une région limitée (exemple: cercle). On définit la fonction $w_1(x)$, qui est la distribution des distances de deux points choisis au hasard dans cette région. On peut maintenant introduire un résultat important de la géométrie stochastique : dans une région limitée où il y a $N+1$ points répartis au hasard, la distribution des distances au premier voisin est donnée par (SANTOS, 1986) :

$$w_N(x) = (N+1)w_1(x) \left(\int_x^L w_1(s) ds \right)^N \quad (9)$$

où L est la plus grande valeur possible de la distance entre deux points dans cette région. Cette équation ressemble à une distribution binomiale et s'applique pour n'importe quelle distribution de points et pour des régions de différentes dimensions.

On considère d'abord le cas 1D, où toutes les traces sont situées à l'origine. Ce problème, qui correspond à $R=0$, est purement théorique mais est un pré-requis à une géométrie plus compliquée.

Avant d'analyser plusieurs traces, considérons une seule trace. Assumant que l'énergie E du proton est constant le long de la trace, la distribution de probabilité d'une interaction du proton entre x et $x+dx$ par rapport à la dernière interaction est donnée par la distribution exponentielle (COBUT et al., 1998):

$$P_E(x)dx = \rho\sigma_t(E)e^{-\rho\sigma_t(E)x} dx \quad (10)$$

où ρ est la densité de molécules du milieu irradié et σ_t est la section efficace totale. On rappelle également que le libre parcours moyen (lpm) est défini comme $lpm=1/(\rho\sigma_t(E))$. Les positions des grappes sont générées par le programme IONLYS-TRACION en échantillonnant la distribution exponentielle (voir chapitre II).

On note que la distribution exponentielle est la seule distribution à être "sans mémoire" (DEVROYE, 1986). Cette propriété permet de supposer que la probabilité d'occurrence d'un événement est indépendante des événements passés. On considère que la longueur de la trace L est infinie, ce qui est raisonnable car $L \gg lpm$. La probabilité de trouver la grappe de la même trace la plus rapprochée à une distance entre x et $x+dx$ ($0 < x < \infty$) est donnée par l'application de l'équation (9) avec la distribution (10) :

$$P_E(x)dx = \frac{2e^{-2x/lpm} dx}{lpm} \quad (11)$$

Le facteur 2 apparaît pour tenir compte de deux directions possibles. Connaissant maintenant la distribution des grappes d'une trace donnée, on considère maintenant la

situation où $N+1$ traces du même TEL (même lpm) sont superposées. Bien entendu, la fonction $w_1(x)$ est donnée par la distribution exponentielle (7). Ensuite, nous ne sommes pas intéressés à connaître la distance à une grappe de la même trace, alors nous devons réduire $(N+1)$ par 1. Utilisant encore l'équation (10) avec la distribution de probabilité (11), on trouve la distribution de probabilité d'une grappe d'une trace voisine $w_N^{(1D)}(x)$:

$$w_N^{(1D)}(x) = \frac{2N}{lpm} e^{-\frac{2Nx}{lpm}} \quad (12)$$

À la figure 16, on constate que les résultats de simulation sont très bien expliqués par la distribution exponentielle.

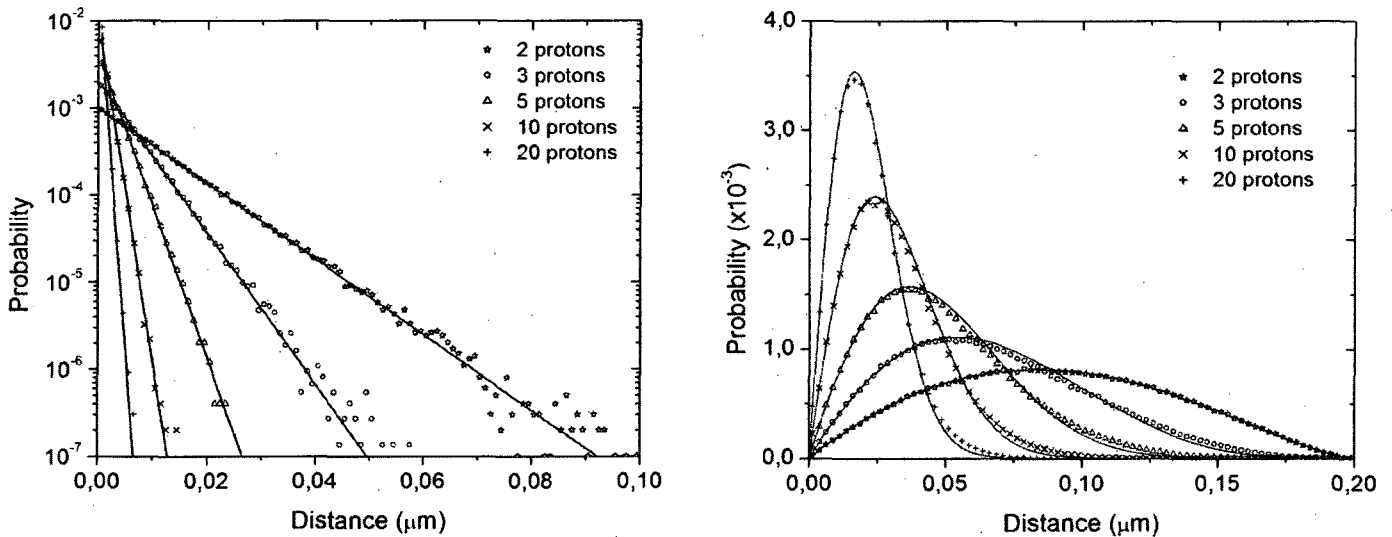


Figure 16: distribution de probabilité des voisins les plus proches en 1D (gauche) et en 2D (droite)³⁴.

La valeur moyenne de x est:

$$\langle x \rangle = \frac{lpm}{2N} \quad (13)$$

³⁴ Il existe une différence systématique entre la courbe analytique (équation 5) et les résultats de simulation pour $N > 2$. Cette différence, bien que mineure, soulève des doutes sur la validité de l'équation (5).

En 2D, le problème est plus complexe. Dans ce cas, la distribution des distance de deux points répartis au hasard sur un disque de rayon R $w_1^{(2D)}(r)$ est donnée par (LORD, 1954; HAMMERSLEY, 1954) :

$$w_1^{(2D)}(r) = \frac{4r}{\pi R^2} \cos^{-1}(r/2R) - \frac{2r^2}{\pi R^3} \sqrt{1 - \frac{r^2}{4R^2}} \quad (14)$$

La distribution $w_1^{(2D)}(r)$ est normalisée:

$$\int_0^{2R} w_1^{(2D)}(r) dr = 1 \quad (15)$$

À partir de cette distribution, on peut obtenir la distribution de la distance au premier voisin: $w_N^{(2D)}(r)$:

$$w_N^{(2D)}(r) = N w_1^{(2D)}(r) \left(\int_r^{2R} w_1^{(2D)}(r) dr \right)^{N-1} \quad (16)$$

La valeur de l'intégrale, notée $I(r)$, est :

$$I(r) = \frac{4\pi R^3 + \left(r^3 + 2rR^2 \right) \sqrt{4 - \frac{r^2}{R^2}} - 8r^2 R \cdot \cos^{-1}\left(\frac{r}{2R}\right) - 8R^3 \cdot \sin^{-1}\left(\frac{r}{2R}\right)}{4\pi R^3} \quad (17)$$

La distribution (14) correspond bien aux résultats obtenus en simulation (figure 16). Puisque $I(0)=1$, $I(2R)=0$, et

$$w_1^{(2D)}(r) = -\frac{dI(r)}{dr} \quad (18)$$

On peut également vérifier que $w_N(r)$ est normalisée:

$$\int_0^{2R} w_N^{(2D)}(r) dr = -\int_0^{2R} N I^{N-1}(r) \frac{dI(r)}{dr} dr = -I^N(r) \Big|_0^{2R} = 1 \quad (19)$$

La valeur moyenne de la distance au premier voisin est donnée par:

$$\langle r \rangle = \int_0^{2R} r w_N^{(2D)}(r) dr \quad (20)$$

Le résultat (analytique) de cette intégrale est très complexe, même pour des petites valeurs de N (N<5). Il est toutefois possible de calculer numériquement l'intégrale pour des valeurs de N connues.

La distribution analytique exacte des distances au premier voisin $w_N^{(2D)}(r)$ est une fonction compliquée avec le terme $I(r)^{N-1}$. Afin d'obtenir une distribution plus simple, on utilise le développement en série de Taylor pour $w_1^{(2D)}(r)$ et $I(r)$. L'expansion de $w_1^{(2D)}(r)$ donne:

$$w_1^{(2D)}(r) = \frac{2r}{R^2} - \frac{4r^2}{\pi R^3} + \frac{r^4}{6\pi R^5} + \dots \quad (21)$$

L'expansion en séries de $I(r)$ donne:

$$I(r) = 1 - \frac{r^2}{R^2} + \frac{4r^3}{3\pi R^3} + \dots \quad (22)$$

Pour des grandes valeurs de N, utilisant la définition du nombre d'Euler e, $w_N^{(2D)}(r)$ est approximativement égal à la distribution de Rayleigh:

$$w_N^{(2D)}(r) \approx \frac{2rN}{R^2} e^{-\frac{Nr^2}{R^2}} \quad (23)$$

La valeur moyenne des distances au premier voisin calculée en utilisant la distribution de Rayleigh est :

$$\langle r \rangle = \sqrt{\frac{\pi}{N}} \frac{R}{2} \quad (24)$$

Les valeurs moyennes données par la distribution de Rayleigh ont été comparées à celles obtenues par intégration numérique de l'équation (20) pour des valeurs de N connues. La valeur donnée par la distribution de Rayleigh ne diffère pas plus que 6.3% de la distribution exacte, même pour des petites valeurs de N.

Il n'a pas été possible de déterminer analytiquement la distance moyenne de deux grappes provenant deux traces voisines par combinaison des géométries 1D et 2D. Cependant, la composante 2D semble jouer un rôle plus important, car les distances sont plus petites que le libre parcours moyen.

Pour mieux établir le lien entre la géométrie stochastique et les résultats de TRUMBORE et al. (1978), on considère une région sphérique en 3D. Pour une région sphérique de rayon R, la distribution exacte des distances est donnée par (SANTOS, 1986) :

$$w_1^{(3D)}(r) = \frac{3r^2}{R^3} - \frac{9r^3}{4R^4} + \frac{3r^5}{16R^6} \quad (25)$$

Utilisant encore l'équation (9) et la définition du nombre d'Euler e, on trouve :

$$w_N^{(3D)}(r) \approx \frac{3r^2 N}{R^3} e^{-\frac{Nr^3}{R^3}} \quad (26)$$

La valeur moyenne de la distance moyenne au premier voisin donnée par la dernière distribution (26) est:

$$\langle r \rangle = \frac{\Gamma(4/3)R}{N^{1/3}} = \Gamma(4/3) \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \quad (27)$$

Où ρ est la densité de points à l'intérieur de la sphère.

Maintenant, rappelons l'équation de Schmoluchowski, qui donne la distribution de probabilité d'une particule de se trouver à une distance r de son point d'origine au temps t:

$$p(r,t)dr = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-\frac{r^2}{4Dt}} dr \quad (28)$$

Cette équation est le produit d'une fonction exponentielle par une fonction contenant $t^{-3/2}$. Aux faibles valeurs de t , le terme exponentiel est largement dominant. Donc, la probabilité globale est près de 0 jusqu'à ce que l'exponentielle atteigne une certaine valeur. En choisissant la valeur de -5 ($e^{-5} \sim 0.0067$), la probabilité est d'environ 1%, ce qui peut être observé sur les courbes de rendement. On peut donc écrire :

$$\frac{\langle r \rangle^2}{4D\tau_c} = 5 \quad (29)$$

Ce qui donne

$$\tau_c = \frac{\langle r \rangle^2}{20D} = \frac{1}{80D} \left(\frac{mfp^2}{N^2} \right) \quad (30)$$

en 1D

$$\tau_c = \frac{\langle r \rangle^2}{20D} = \frac{1}{80D} \left(\frac{\pi R^2}{4N} \right) \quad (31)$$

en 2D. On remarque que le flux de protons apparaît dans l'équation (31). En utilisant les valeurs $D=5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, on obtient la ligne qui apparaît à la figure 11, et qui correspond bien aux résultats obtenus en simulation. En 3D, le résultat serait :

$$\tau_c = \frac{\langle r \rangle^2}{20D} = \frac{\Gamma(4/3)^2}{80D} \frac{R^2}{N^{2/3}} = \frac{\Gamma(4/3)^2}{80D} \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{2/3} \quad (32)$$

Dans les trois équations précédentes, la valeur de r est divisée par 2 car seulement la moitié de la distance est parcourue par une espèce. Comme l'énergie moyenne déposée dans une grappe est $\sim 60 \text{ eV}$ (PIMBLOTT et al., 1996), on peut estimer la densité de grappes dans le milieu à $\sim 1.04 \times 10^{15} \text{ grappes}/(\text{m}^3 \text{rad})$. En insérant les valeurs numériques dans (32), on trouve

$$\tau_c(\text{ns}) = \frac{7.5 \times 10^4}{[\text{dose}(\text{rads})]^{2/3}} \quad (33)$$

Cette valeur est différente de celle obtenue par TRUMBORE et al. (1978), mais la dépendance $\text{dose}^{-2/3}$ apparaît. En conclusion, cette étude a montré que la géométrie de l'irradiation influence le temps d'interaction entre les particules et les rendements radiolytiques.

Chapitre VII: Conclusion et perspectives

Dans ce dernier chapitre, certaines études qui ont été tentées sont décrites : l'évolution à long terme d'une solution irradiée, la radiolyse de la glycine en solution aqueuse, la simulation de radiolyse de gels de polymères et enfin la radiolyse de la molécule HCN. Ces études sont particulièrement intéressantes, car les programmes développés permettent d'étudier des systèmes qui se rapprochent de plus en plus de ceux retrouvés en radiobiologie. Cependant, ces systèmes comportent des molécules organiques, qui vont s'assembler et former des molécules plus complexes lors de l'irradiation. Ainsi, plusieurs difficultés apparaissent lorsque ces simulations sont tentées.

VII.1 : Évolution à long terme d'une solution irradiée

Il existe certaines situations dans lesquelles il pourrait être intéressant d'introduire les conditions aux frontières, autres que dans l'étude du débit de dose. Un exemple important est l'évolution d'une solution irradiée à long terme. Considérons une solution d'oxyde nitrique (N_2O), souvent utilisée pour éliminer les électrons hydratés et les radicaux $H\cdot$ d'une solution irradiée. Ces derniers réagissent avec N_2O par les réactions [N1] et [N2] décrites au tableau 1. Ces deux réactions produisent de l'azote moléculaire. Le rendement en azote (N_2) est de 3.20 moléc./100 eV pour une solution de 1.6×10^{-2} M de N_2O (SCHOLES et SIMIC, 1964). En supposant que tous les e_{aq}^- et $H\cdot$ présents en solution à la fin de l'expansion des grappes effectuent les réactions [N1] et [N2], $G(N_2) \sim G_{e_{aq}^-} + G_{H\cdot} = 3.06$; la valeur de 3.20 n'est pas surprenante. Par contre, le même article rapporte que $G(O_2) = 1.68$ est obtenu lors de la même expérience. Il est beaucoup plus difficile de comprendre la séquence de réactions conduisant à la formation de cet oxygène moléculaire. Comme les e_{aq}^- et les $H\cdot$ sont remplacés par des radicaux $\cdot OH$, il y a

une grande quantité de ce radical dans le système. On pourrait tenter d'expliquer la production d'oxygène par les réactions [N3], [N4], [N5] et [N6].

Tableau 1 : Réactions chimiques de N₂O en solution irradiée

No	Réaction	k (M ⁻¹ s ⁻¹)	Référence
[N1]	$e_{aq}^- + N_2O \xrightarrow{H_2O} N_2 + \cdot OH + OH^-$	9.1x10 ⁹	Buxton, 1988
[N2]	$H \cdot + N_2O \rightarrow N_2 + \cdot OH$	2.1x10 ⁶	Czapski et Peled, 1968
[N3]	$\cdot OH + \cdot OH \rightarrow H_2O_2$	4.2x10 ⁹	Elliot et al., 1990
[N4]	$\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2 \cdot$	2.7x10 ⁷	Buxton et al., 1988
[N5]	$\cdot OH + HO_2 \cdot \rightarrow H_2O + O_2$	1.0x10 ¹⁰	Elliot et Buxton, 1992
[N6]	$\cdot OH + O_2^{\cdot -} \rightarrow O_2 + OH^-$		
[N7]	$HO_2 \cdot + HO_2 \cdot \rightarrow O_2 + H_2O_2$	3.4x10 ⁷	Christensen, 1988
[N8]	$O^{3P} + O^{3P} \rightarrow O_2$		
[N9]	$O_2^{\cdot -} + HO_2^- \rightarrow H_2O_2 + O_2??$	<2.0	Marklund, 1976

Certaines de ces réactions sont très lentes. De plus, N₂ n'est pas réactif par rapport aux espèces de la radiolyse de l'eau. Si des conditions aux frontières ne sont pas incluses, il est clair que les radicaux $\cdot OH$ vont diffuser et s'éloigner en fonction du temps, rendant ces réactions impossibles. Pour reproduire le rendement d'O₂, il faut une certaine concentration des espèces $\cdot OH$, HO₂ \cdot et H₂O₂ en solution. En imposant des conditions aux frontières, on définit un volume d'irradiation et une certaine concentration de ces espèces sera produite. Dans ce cas, on peut s'attendre à ce que les radicaux $\cdot OH$ finissent par réagir et former H₂O₂ et O₂. On pourrait alors penser à utiliser plutôt un programme de chimie homogène pour étudier l'évolution des concentrations des espèces chimiques. Un autre point à considérer est que le système est irradié plusieurs minutes (heures) de

façon continue, ce qui crée une concentration de $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ et H_2O_2 avec le temps. Ces conditions sont différentes de ce que nous simulons, soit la radiolyse pulsée.

Un problème similaire survient si on étudie la radiolyse de l'eau pure à des temps très longs. Comme l'ont montré FRICKE et BROWNSCOMBE (1933), les rayons X ne sont pas capables de décomposer l'eau, c'est-à-dire que le rendement de toutes les espèces est nul après un certain temps. Il n'est pas possible d'expliquer ce résultat en utilisant IRT ou SBS sans les conditions aux frontières, étant donné que les espèces créées vont diffuser et ne pourront pas réagir entre elles. Pour obtenir des rendements nuls, toutes les espèces chimiques créées lors de la radiolyse, incluant H_2 , doivent réagir entre elles pour donner l'eau. Cependant, H_2 est très peu réactif vis-à-vis des autres espèces radiolytiques (voir réactions du tableau 2).

Tableau 2 : Réactions chimiques de l'hydrogène moléculaire en solution irradiée

No	Réaction	k ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Référence
[H1]	$\text{H}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}\cdot$	3.4×10^7	Christensen, H. et al. 1983
[H2]	$\text{H}_2 + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}\cdot$	$< 1 \times 10^0$	Field, R.J. et al. 1976
[H3]	$\text{H}_2 + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{e}_{\text{aq}}^-$	$< 1 \times 10^0$	Field, R.J. et al. 1976
[H4]	$\text{H}_2 + \text{O}^{\cdot-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{e}_{\text{aq}}^-$	1.1×10^8	Hickel et al. 1991
[H5]	$\text{H}_2 + \text{e}_{\text{aq}}^- \rightarrow$	1.0×10^7	Hart, E.J. et al. 1964

Même ces réactions et celles concernant H_2O_2 discutées précédemment expliquent difficilement comment ces dernières espèces disparaissent, étant donné qu'une concentration importante de $\cdot\text{OH}$ semble nécessaire. Dans ce cas également, il vaudrait la peine d'étudier ce système avec un code de chimie homogène. Dans les deux cas, les tentatives d'obtenir les rendements attendus n'ont pas fonctionné. Il est probable que le système doive évoluer très longtemps pour éliminer les espèces comme H_2 .

VII.2 Radiolyse de la glycine en solution

La radiolyse des acides aminés en solution a été très étudiée dans les années 1950-1960 (GARRISON et WEEKS, 1956; MAXWELL et al., 1954, 1955) pour deux raisons. La première était de bien comprendre la radiolyse de l'eau. L'intérêt principal, cependant, était de comprendre la radiolyse des acides aminés simples pour ensuite généraliser les mécanismes aux molécules plus complexes comme les protéines. D'autres groupes (BOLCH et al., 1988; BOLCH et al., 1990) ont également étudié la radiolyse de solution de glycylglycine, un dimère de glycine.

VII.2.1 Rendements

Une revue de la littérature montre que la chimie de la glycine en solution irradiée n'est pas simple (BONIFACIĆ et al, 1998, 2000; ŠTEFANIĆ et al., 2001). En effet, la radiolyse des acides aminés en solution peut mener à la formation d'acides aminés plus complexes que celui ou ceux de départ (NAVARRO-GONZÁLEZ et al, 1996). Les deux mécanismes principaux d'interaction des espèces radiolytiques avec la glycine sont la déamination (perte du NH_3) et la décarboxylation (perte du COOH). Les principaux produits retrouvés lors de l'irradiation de glycine en solution sont : l'hydrogène (H_2), l'ammoniaque (NH_3), le gaz carbonique (CO_2), l'acide glyoxylique (HCOCOOH), l'acide acétique (CH_3COOH), le méthylamine (CH_3NH_2), le formaldéhyde (HCHO), l'acide aspartique et l'acide diaminosuccinique (DRAGANIĆ et al, 1985; GARRISON et WEEKS, 1956; MAXWELL et al., 1954, 1955). Comme nous allons le voir, plusieurs difficultés apparaissent lorsque l'approche utilisée pour les dosimètres cériques et de Fricke est tentée.

Tableau 3 : Principaux produits observés lors de la radiolyse de la glycine (DRAGANIĆ et al., 1985). D'autres acides aminés sont également observés, avec des rendements faibles (<0.1).

Produit	1M G ⁰	0.1M G ⁰	Produit	1M G ⁰	0.1M G ⁰
Glycine		-3.2	HCHO	0.57	
H ₂	2.18	2.1	HCOCOOH	2.27	
NH ₃	4.29	2.0	CH ₃ COOH	1.30	
CO ₂	0.67	0.68	CH ₃ NH ₂	0.36	0.03
CO	Trace	0.001	A. diaminosuccinique	0.08	0.02
CH ₄		0.001			

VII.2.2 Diagramme des espèces et fractions d'ionisation de la glycine

La glycine est un acide aminé de type diprotique, c'est-à-dire qu'elle peut libérer deux protons. Elle peut donc exister sous trois formes, dépendamment du pH. La forme sous laquelle l'acide aminé se trouve influence, entre autres, la réaction avec ·OH (NETA et al., 1970; MÖNIG et al, 1985; ŠTEFANIĆ et al., 2001); il est donc très important de connaître la forme dans laquelle se trouve l'acide au départ. Les valeurs de pKa de la glycine sont de 2.37 et 9.58 (NAVARRO-GONZÁLEZ et al, 1996). On peut donc représenter l'équilibre chimique par :

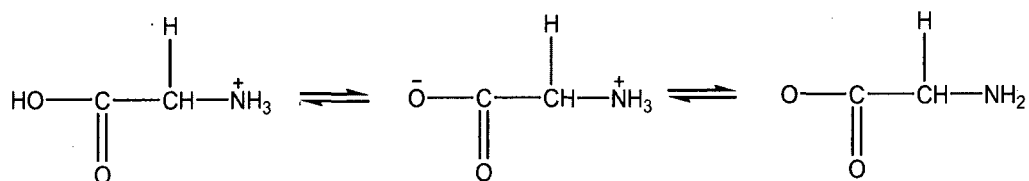


Figure 1 : Formes de la glycine en solution

La forme centrale est appelée *Zwitterion*. Deux approches peuvent être utilisées pour calculer les concentrations des formes d'un acide diprotique. La première approche est de débiter avec une concentration initiale de l'acide puis calculer les concentrations

de toutes les formes, ce qui donnera une valeur de pH. C'est cette approche qui devrait être utilisée lorsqu'une concentration donnée de la substance est introduite dans l'eau pure. La deuxième approche est de fixer une valeur de pH et de calculer les concentrations des différentes formes de l'acide en solution.

Soit une concentration de départ C d'un acide diprotique H_2X . Il faut calculer $[H_2X]$, $[HX^-]$ et $[X^{2-}]$. On peut donc écrire les équations suivantes³⁵:

$$K_{a1} = \frac{[HX^-][H^+]}{[H_2X]} \quad (\text{définition de } K_{a1}) \quad (1a)$$

$$K_{a2} = \frac{[X^{2-}][H^+]}{[HX^-]} \quad (\text{définition de } K_{a2}) \quad (1b)$$

$$K_w = [OH^-][H^+] = 1 \times 10^{-14}. \quad (\text{définition de } K_w) \quad (1c)$$

$$[H_2X] + [HX^-] + [X^{2-}] = C \quad (\text{Conservation de la masse}) \quad (1d)$$

$$[H^+] = [HX^-] + 2[X^{2-}] + [OH^-] \quad (\text{électroneutralité}) \quad (1e)$$

On a donc un système de 5 équations et 5 inconnues à résoudre³⁶. Le plus simple est d'isoler $[H^+]$. Après un peu d'algèbre, on trouve :

$$[H^+]^4 + K_{a1}[H^+]^3 + (K_{a1}K_{a2} - CK_{a1} - K_w)[H^+]^2 - (K_{a1}K_w + 2CK_{a1}K_{a2})[H^+] - K_wK_{a1}K_{a2} = 0 \quad (2)$$

Dans le cas d'un acide monoprotique (ex. : HCl), on trouverait :

$$[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 - (K_w + CK_{a1})[H^+] - K_wK_{a1} = 0 \quad (3)$$

Si on avait un acide triprotique (ex. : H_3PO_4), on obtiendrait

$$[H^+]^5 + K_{a1}[H^+]^4 + (K_{a1}K_{a2} - K_w - CK_{a1})[H^+]^3 + (K_{a1}K_{a2}K_{a3} - 2CK_{a1}K_{a2} - K_{a1}K_w)[H^+]^2 - (3CK_{a1}K_{a2}K_{a3} + K_{a1}K_{a2}K_w)[H^+] - K_wK_{a1}K_{a2}K_{a3} = 0 \quad (4)$$

³⁵ Dans certains cas, les « constantes » d'équilibre chimique K_a peuvent varier en fonction du pH. Il vaut donc mieux utiliser les données expérimentales si elles sont disponibles.

³⁶ Il est souvent possible d'utiliser certaines approximations. Par exemple, dans le cas d'un acide fort, $[H^+] \gg [OH^-]$. Ici le système sera résolu numériquement, alors le recours aux approximations n'est pas nécessaire.

Il s'agit de polynômes de degrés 3, 4 et 5. On peut obtenir les racines des polynômes de degré 3 et 4 analytiquement, mais les formules sont très complexes, surtout dans le cas du polynôme de degré 4. Il n'y a pas de formule analytique pour le degré 5. De plus, il est possible d'avoir des racines complexes ou plusieurs racines. Il est plus simple de résoudre l'équation numériquement, dans ce cas par la méthode de Jenkins-Traub³⁷. Il faut évidemment choisir une racine réelle, positive et inférieure ou égale à 2C (2C correspond au cas où toutes les molécules perdent leurs deux protons). Ayant calculé $[H^+]$, on peut facilement obtenir les concentrations de toutes les espèces chimiques en utilisant le système d'équations (1) :

$$\frac{[X^{2-}]}{C} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (5a)$$

$$\frac{[HX^-]}{C} = \frac{K_{a1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (5b)$$

$$\frac{[H_2X]}{C} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (5c)$$

Dans le cas où le pH est fixé, les équations (5) peuvent être utilisées pour calculer les concentrations des molécules sous les formes H_2X , HX^- et X^{2-} ³⁸. Des formules similaires existent pour des acides monoprotiques et triprotiques. Un programme développé en C++ permet de calculer les différentes proportions en fonction de $[H^+]$ pour différents acides. Sur la figure 2, on montre comment évoluent les fractions d'ionisation et les concentrations des espèces chimiques en fonction du pH.

³⁷ Une sous-routine C++ permettant le calcul des racines d'un polynôme de degré n est donnée à l'adresse suivante : <http://www.crbond.com/download/misc/rpoly.cpp>

³⁸ Si $K_{a2}=0$ (acide monoprotique), les équations (5) correspondent à l'équation de Henderson-Hasselbalch

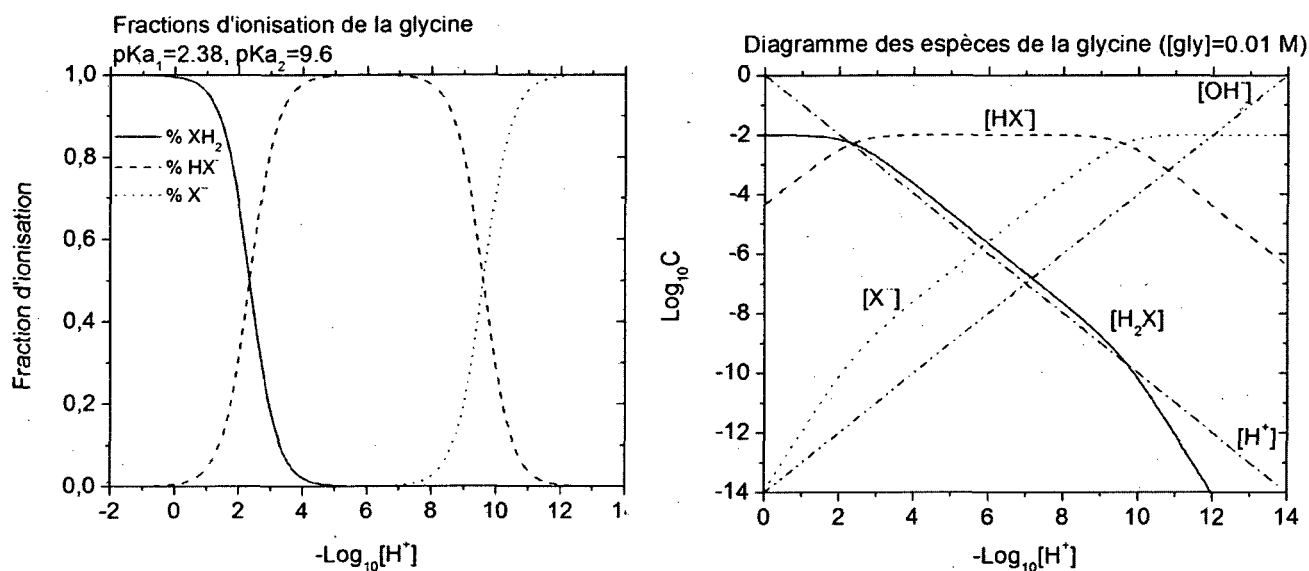


Figure 2 : (a) Fraction d'ionisation de la molécule de glycine en fonction du pH. Les fractions d'ionisation sont de 0.5 lorsque le pH est égal au pKa. (b) Diagramme des espèces en fonction du pH pour une concentration initiale de 0.01 M de glycine.

Pour 0.1 M de glycine (X) ajouté dans l'eau pure, la résolution du système donne $[\text{HX}^+]=0.0808$ M, $[\text{HX}^-]=0.0192$ M, $[\text{X}^-]<10^{-5}$, $[\text{H}^+]=0.0192$ M (pH~1.7) et $[\text{OH}^-]=5.204 \times 10^{-13}$ M. Pour 1 M de glycine, on trouve $[\text{HX}^+]=0.93464$ M, $[\text{HX}^-]=0.06536$ M, $[\text{X}^-]<10^{-5}$, $[\text{H}^+]=0.06536$ (pH~1.2) et $[\text{OH}^-]=1.53 \times 10^{-13}$. Le pH des expériences réalisées par DRAGANIĆ et al. (1985) varie entre ~6.2 et 7.7. À ces valeurs de pH, la majorité de la glycine se retrouve sous la forme *Zwitterion*.

VII.2.3. Réactions d'initiation

Les espèces radicalaires créées lors de la radiolyse de l'eau vont réagir avec la glycine. Ce sont les réactions d'initiation, présentées au tableau 4. Une remarque s'impose par rapport aux données expérimentales, dont certaines ont été réalisées à 1 M. À cette concentration, un calcul basé sur la fraction d'électrons permet d'estimer qu'il faut compter ~6.2% d'effet direct (NAVARRO-GONZÁLEZ et al., 1996). À 0.1 M, l'effet direct est négligeable.

Tableau 4 : Réactions d'initiation de la radiolyse de la glycine. Ces constantes de vitesse sont tirées de NAVARRO-GONZÁLEZ et al, 1996.

No	Réaction	k (M ⁻¹ s ⁻¹)
[G1]	$\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$4.46 \times 10^{-3} (*)$
[G2]	$\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$1.65 \times 10^{-10} (*)$
[G3]	$\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{H}^\bullet \rightarrow \overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\dot{\text{C}}\text{HCOO}^- + \text{H}_2$	7.7×10^4
[G4]	$\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + \bullet\text{OH} \rightarrow \overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\dot{\text{C}}\text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.7×10^7
[G5]	$\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + e_{\text{aq}}^- \rightarrow \begin{cases} \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COO}^- + \text{NH}_3 \\ \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{H}^\bullet \\ \overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{O} + 2\text{OH}^- \end{cases}$	$\begin{matrix} 2.5 \times 10^6 \\ 4.7 \times 10^6 \\ 1.6 \times 10^6 \end{matrix}$

(*) Ici, il s'agit de constantes d'équilibre.

Les réactions d'initiation nous permettent déjà de comprendre certains rendements. Par exemple, considérons le rendement de H₂. À pH=7, $G_{e_{\text{aq}}^-} = 2.50$, $G_{\text{H}^\bullet} = 0.56$ et $G_{\text{H}_2} = 0.45$. Selon la proportion des constantes de vitesse, on peut s'attendre à ce que ~53% des électrons hydratés effectuant les réactions [G5] vont suivre la voie 2 et produire un radical H[•]. Cette contribution de ~1.325 moléc./100 eV de radicaux H[•] va s'ajouter au H[•] créé par la radiolyse de l'eau, ~0.56 moléc./100 eV, qui devraient en principe tous suivre la réaction [G3] et donner l'hydrogène moléculaire. En additionnant G_{H_2} , on trouve $G(\text{H}_2) = 2.335$. La valeur expérimentale est 2.1-2.2.

VII.2.4. Réactions des molécules intermédiaires

Certains rendements sont beaucoup plus difficiles à expliquer. Par exemple, la réaction de la glycine avec e_{aq}^- peut donner, en partie, la molécule intermédiaire $\text{CH}_2(\text{NH}_3^+)\text{CO}^\bullet$. La constante de vitesse de cette réaction correspond à 18% de la somme

des constantes de réaction de la glycine avec e^-_{aq} . Ainsi, on devrait s'attendre à retrouver ~ 0.45 moléc./100 eV de cette molécule. Cette molécule est extrêmement instable et s'hydrolyse avec une constante de vitesse de l'ordre de $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, ce qui donne la molécule CO. Or, le rendement de CO est très faible: ~ 0.001 moléc./100 eV.

Tableau 5 : Réactions chimiques des intermédiaires formés lors de la radiolyse de la glycine. Ces constantes de vitesse sont tirées de NAVARRO-GONZÁLEZ et al, 1996.

Réaction	k
$\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3 - \overset{\bullet}{\text{C}}\text{H} - \text{COO}^- + \overset{\bullet}{\text{C}}\text{H}_2 - \text{COO}^- \rightarrow \begin{cases} \overset{+}{\text{N}}\text{H}_2 = \text{CHCOO}^- + \text{CH}_3 - \text{COO}^- \\ \text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH} \end{cases}$	8.3×10^7 1.7×10^7
$\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3 - \overset{\bullet}{\text{C}}\text{H} - \text{COO}^- + \overset{+}{\text{N}}\text{H}_3 - \overset{\bullet}{\text{C}}\text{H} - \text{COO}^- \rightarrow \begin{cases} \overset{+}{\text{N}}\text{H}_2 = \text{CHCOO}^- + \text{CH}_2(\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3) - \text{COO}^- \\ \text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \end{cases}$	9.4×10^7 6.0×10^6
$\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2 = \text{CHCOO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O} = \text{CH} - \text{COO}^- + \overset{+}{\text{N}}\text{H}_4$	2.8×10^{-6}
$\text{O} = \text{CH} - \text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO} + \text{OH}^-$	1.9×10^{-6}
$\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3 - \overset{\bullet}{\text{C}}\text{H} - \text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \overset{+}{\text{N}}\text{H}_2 = \text{CH} - \text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} + \bullet\text{OH}$	1.0×10^4
$\text{CH}_2(\text{NH}_3^+)\text{CO}^\bullet$	$\rightarrow \text{CO} + \bullet\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 1.0×10^{10}
$\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3 - \overset{\bullet}{\text{C}}\text{H}_2 + \overset{+}{\text{N}}\text{H}_3 - \overset{\bullet}{\text{C}}\text{H}_2 \rightarrow \overset{+}{\text{N}}\text{H}_3 - \text{CH}_3 + \overset{+}{\text{N}}\text{H}_3 = \text{CH}_2$	1.0×10^9
$\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \overset{+}{\text{N}}\text{H}_4$	

On peut également tenter de comprendre $G(-\text{gly}) = -3.2$. Ce rendement est plus faible que $G_{e^-_{aq}} + G_{\bullet\text{OH}} + G_{\text{H}^\bullet} = 5.56$, ce qui indique que la glycine est formée par réaction entre les intermédiaires. Les simulations tentées n'ont pas réussi à expliquer la plupart des rendements attendus. Le schéma des réactions chimiques est probablement incomplet. De plus, on remarque que certaines molécules « inorganiques » telles que CO_2 ou NH_3

sont produites en quantité non-négligeable. Ces molécules participent à des réactions acido-basiques et peuvent également réagir avec les espèces radiolytiques.

Tableau 6 : Réactions des molécules inorganiques en solution irradiée. Ces constantes de vitesse sont tirées de NAVARRO-GONZÁLEZ et al. (1996)

No	Réaction	$k (M^{-1}s^{-1})$
[I1]	$CO_2 + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$	$3.47 \times 10^{-7(*)}$
[I2]	$HCO_3^- + OH^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_2O$	$5.01 \times 10^{-11(*)}$
[I3]	$CO_2 + \cdot OH \rightarrow \cdot CO_3 + H^+$	1.0×10^6
[I4]	$CO_2 + e_{aq}^- \rightarrow \cdot CO_2^-$	7.7×10^9
[I5]	$HCO_3^- + H^+ \rightarrow \cdot CO_3 + H_2O$	4.4×10^4
[I6]	$HCO_3^- + \cdot OH \rightarrow \cdot CO_3 + H_2O$	8.5×10^6
[I7]	$NH_4^+ + e_{aq}^- \rightarrow H^+ + NH_3$	2.0×10^6
[I8]	$2 \cdot NH_2 \rightarrow N_2H_4$	2.2×10^9
[I9]	$\cdot NH_2 + \cdot OH \rightarrow NH_2OH$	9.5×10^9
[I10]	$NH_3 + H^+ \leftrightarrow NH_4^+$	

(*) Ici, il s'agit de constantes d'équilibre.

Les réactions entre les intermédiaires formés posent plusieurs problèmes. Comme c'est le cas pour des solutions de N_2O , les espèces chimiques intermédiaires doivent atteindre une certaine concentration pour effectuer des réactions entre elles. D'autre part, leurs constantes de diffusion et les rayons de réaction ne sont pas connus et doivent être estimés.

Il serait intéressant d'étudier la radiolyse de solutions de NH_3 et de CO_2 avec le programme pour s'assurer que la radiolyse de solutions de ces molécules plus simples soit bien maîtrisée. De plus, certaines études de la radiolyse d'acides aminés en solution ont été réalisées à pH élevé (6-12) dans le but d'étudier le rôle possible de l'état de protonation du groupement amine lors de la réaction avec $\cdot OH$. Le pH étant très souvent

modifié dans les expériences, il vaudrait la peine de poursuivre notre étude du pH en milieu alcalin avant d'étudier les molécules organiques.

VII.3 : Dosimétrie par gels de polymères

GORE et al. (1984) ont montré que la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) pouvait être utilisée pour quantifier les changements produits par les radiations dans une solution de Fricke. Poursuivant la même idée, APPLEBY et al. (1986) ont démontré que l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) pouvait être utilisée pour obtenir des informations 3D sur une dose déposée dans une solution de Fricke sur une matrice de gel. Cependant, les gels de Fricke ne conservent pas la distribution spatiale de dose dans le temps à cause de la diffusion des ions. Différents agents gelants comme la gélatine, l'agarose et l'alcool polyvinyle et des chélateurs comme le Xylenol Orange ont été tentés pour réduire la diffusion, avec un succès limité (BALDOCK et al., 2001).

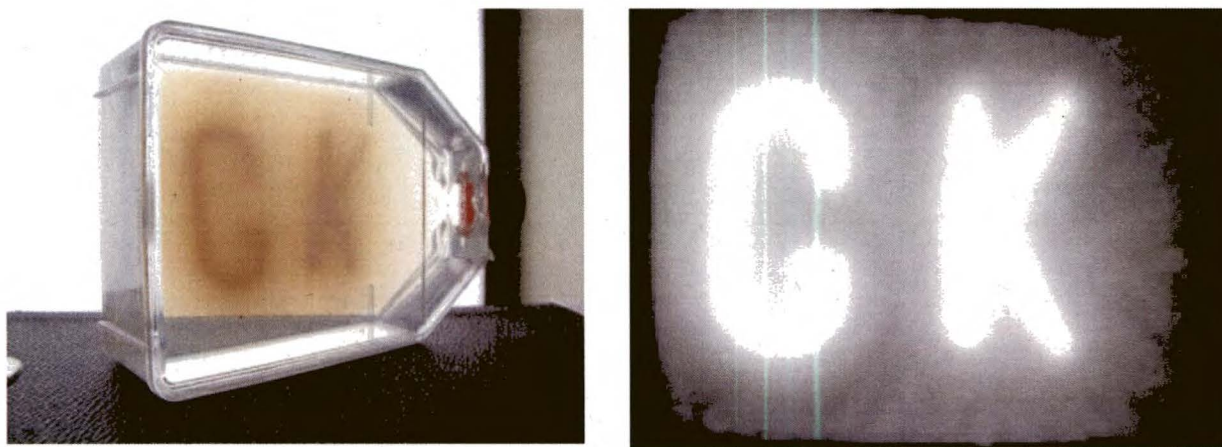


Figure 3 : (a) Gel de polymère irradié avec le Gamma Knife de Sherbrooke. (b) Image de ce gel par Résonance Magnétique. Ces photos sont du Pr. Martin Lepage.

Des systèmes de dosimétrie basés sur la polymérisation du méthylmethacrylate ont été proposés par ALEXANDER et al. (1954). Cependant, il aura fallu attendre les années 1990 pour être capable de mesurer ces changements par RMN (AUDET et al., 1991). Ces gels ne présentent pas les problèmes de diffusion des gels de Fricke et présentent une distribution de dose stable. Dans ces gels, les réactions de polymérisation sont initiées par les radicaux libres produits lors de la radiolyse de l'eau. Plusieurs compositions des gels de polymère existent à l'heure actuelle (LEPAGE et al., 2001). Les monomères les plus souvent utilisés sont l'acrylamide (AA), l'acide acrylique (ACA), l'acide méthacrylique (MCA), le 1-vinyl-2-pyrrolidinone (VP), le 2-hydroxyméthyl méthacrylate (HEMA) et le 2-hydroxyéthyl d'acrylate (HEA) (figure 4). La gélatine et l'agarose sont utilisés comme agents gelants et le N,N'-methylene-bis-acrylamide (BIS) sont utilisés comme co-monomères dans les systèmes. Ces gels de polymères sont représentatifs du tissu humain. Un gel typique, par exemple, pourrait être composé en pourcentage de masse de 89% d'eau, 5% de gélatine, 3% d'acrylamide et de 3% de BIS (GOCHBERT et al., 2001).

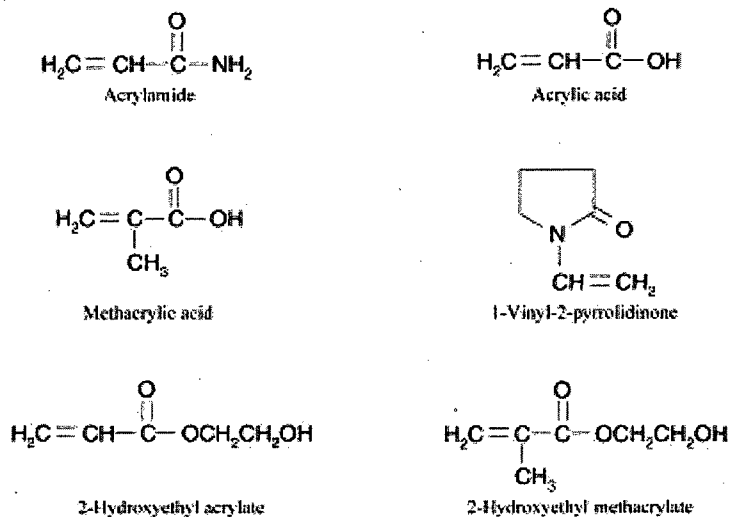


Figure 4 : Molécules monomères utilisées dans la fabrication de dosimètres par gels de polymères

Les réactions chimiques ont lieu dans les gels :

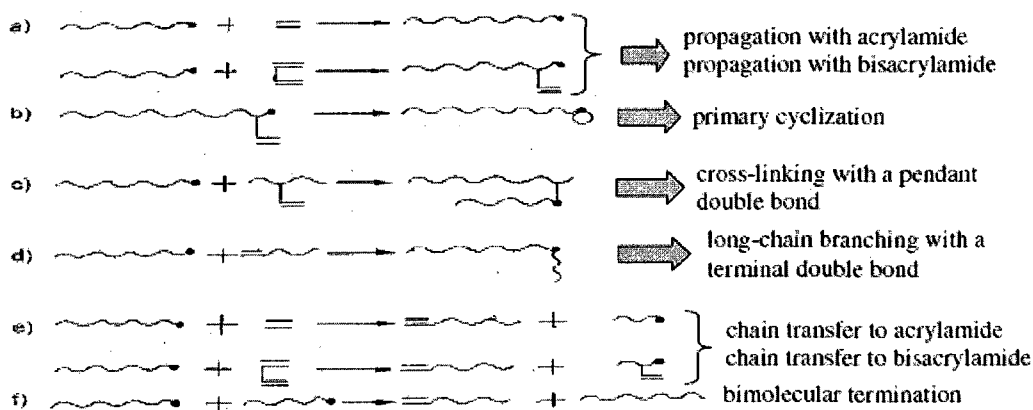


Figure 5: Réactions chimiques se produisant dans les gels de polymères. Figure tirée de MCAULEY et al. (2004).

Les gels de polymères représentent un exemple très intéressant pour lequel les programmes développés pourraient être appliqués. Premièrement, même s'ils ne sont pas

aussi avantageux que les ions lourds en radiothérapie, les rayons gamma et les électrons demeurent largement utilisés. Le programme de simulation des photons peut donc être utilisé avec IONLYS-TRACELE pour calculer la position initiale des radicaux libres dans un gel de polymères. Ensuite, il est bien connu que les réactions de polymérisation sont exothermiques (SALOMONS et al., 2002). Étant donné que la taille du contenant du gel influence le changement de température, le taux de polymérisation peut être modifié (DUMAS et al., 2006). Les programmes de simulation de l'étape de chimie hétérogène permettent déjà d'introduire la température dans les calculs. Les premières simulations tentées ont été rapidement abandonnées car elles nécessitent trop de mémoire.

VII.4. Évolution chimique

Un domaine important appelé « évolution moléculaire » concerne les événements chimiques qui se sont produits il y a ~4 milliards d'années sur la terre primitive jusqu'à l'apparition de la première cellule. Il apparaît très important de comprendre les étapes chimiques qui ont permis de générer les acides aminés, les acides nucléiques, les sucres et les lipides nécessaires à la structure, au métabolisme et à la transmission de l'information génétique des cellules (DARTNELL, 2007). Plusieurs auteurs se sont attardés sur le problème de l'évolution moléculaire. Dans les années 1920, deux auteurs indépendants (OPARIN, 1924 et HALDANE, 1929) ont suggéré que des molécules organiques devaient s'être accumulées sur terre, particulièrement dans les océans (LEMMON, 1970) pour permettre l'apparition de la vie. Certaines données expérimentales ont par la suite confirmé cette hypothèse (MILLER, 1953).

VII.4.1. Chiralité moléculaire

Il existe de nombreuses molécules pour lesquelles des formes miroirs (appelées *énantiomères*) existent. Les énantiomères sont des molécules *optiquement actives*, c'est-à-dire qu'elles tournent le plan de polarisation de la lumière polarisée³⁹. Un *mélange racémique* comporte la même proportion de chaque énantiomère et n'est pas optiquement actif. Un exemple important est une molécule dont un carbone comporte quatre groupements différents, comme l'alanine (figure 1). Chez les organismes vivants sur terre, seuls les acides aminés « L » et les sucres « D » sont retrouvés, ce qui est parfois appelé la *chiralité moléculaire*.

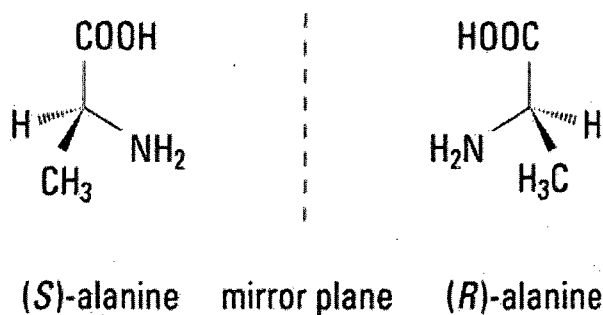


Figure 6: Chiralité de l'acide aminé alanine. Bien que les deux molécules ont la même formule chimique, elles sont différentes. Cette figure fait partie du prix Nobel de chimie 2001. <http://www.rowland.harvard.edu/rjf/fischer/background.php>.

Il n'y a pas, à l'heure actuelle, d'explication scientifique satisfaisante de l'origine de la chiralité moléculaire dans les organismes vivants (YUASA, 1994). Il est possible que les radiations aient joué un rôle dans le processus de sélection d'un énantiomère des acides aminés. Par exemple, AKABOSHI et al (1990) ont trouvé qu'une solution de D,L-acide aspartique combinée avec du L-alanine diminuait la radiosensibilité de

³⁹ Les énantiomères sont notés « L » pour Levogyre et « D » pour Dextrogyre, selon le sens de la déviation du plan de polarisation de la lumière polarisée.

l'énantiomère L de l'acide aspartique. De même, BONNER et LEMMON (1978) ont trouvé que la radiolyse de certaines solutions d'acides aminés engendrait un certain pourcentage de racémisation (sélection d'un énantiomère d'un acide aminé).

VII.4.2. Chimie de HCN en solution irradiée

Il est généralement admis que les radiations ionisantes sont une source d'énergie ayant pu contribuer aux processus de l'évolution chimique, et que les réactions chimiques induites par ces radiations ionisantes est d'intérêt pour la chimie prébiotique (DRAGANIĆ et DRAGANIĆ, 1980). Les radiations ionisantes ont été une source d'énergie pour les processus d'évolution chimique sur la Terre à l'ère Précambrienne⁴⁰ (DRAGANIĆ et al., 1983) et dans les noyaux des comètes (DRAGANIĆ et al., 1985). D'autre part, il est pratiquement certain que l'acide hydrocyanique (HCN) et les dérivés alkylés étaient présents en grande quantité dans l'atmosphère et les océans de la Terre primitive (ABELSON, 1966). Ceci est suggéré par l'abondance de ce composé dans l'espace interstellaire de même que par la facilité avec laquelle il est formé lors des expériences de chimie prébiotique (YUASA, 1994). Une solution aérée de ce composé comporte les principaux éléments nécessaires à la vie : H,C,N et O. L'irradiation de HCN en solution produit plusieurs composés organiques importants comme des acides aminés (glycine, alanine, valine, sérine, thréonine, acide aspartique et acide glutamique) (SWEENEY et al., 1976; DRAGANIĆ et al., 1977); des purines et des pyrimidines (FERRIS et al., 1978) et des acides carboxyliques (oxalique, malonique, succinique, carboxysuccinique, tricarballique, aconitrique, citrique, 1,2,4-butanetrièncarboxylique et

⁴⁰ Récemment, des communautés isolés de bactéries qui utilisent uniquement l'hydrogène moléculaire (produites par la radiolyse de l'eau) comme source d'énergie ont été retrouvées dans des roches précambriennes (SHERWOOD LOLLAR et al., 2007; LIN et al., 2005a, 2005b).

1,2,3,4-butanetétracarboxylique) (NEGRÓN-MENDOZA et al., 2001). Les rendements des principaux produits sont donnés au tableau 7.

Tableau 7: Produits observés lors de la radiolyse de 6 mM de HCN (OGURA, 1968)

Produit	Rendement (moléc./100 eV)
NH ₃	1.9
H ₂ CO	1.1
CO ₂	0.8
HCOOH	0.1
N ₂	<0.1
H ₂	0.42
H ₂ O ₂	0.3
Polymère HCN	4.
HCN	-5.8

Ces données expérimentales laissent supposer que la chimie de la molécule HCN en solution irradiée est très complexe. Plusieurs auteurs se sont intéressés à la radiolyse du HCN en solution aqueuse (DRAGANIĆ et al., 1980; OGURA, 1967a, 1967b; OGURA et al., 1972). Pour étudier l'effet des radiations sur les solutions de HCN, il faut connaître les réactions des molécules HCN avec les radicaux libres (H[•], [•]OH et e_{aq}⁻) produits par la radiolyse de l'eau.

VII.4.2.1. Réactions d'initiation

Les réactions d'initiation sont données au tableau 8. On note que certaines réactions qui pourraient avoir lieu ne sont pas incluses dans le tableau. La réaction $\text{HCN} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \dot{\text{C}}\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ est exclue sur des bases thermochimiques (OGURA, 1968). De même, $G(\text{H}_2) \approx G_{\text{H}_2}$; ceci permet d'exclure la réaction $\text{HCN} + \text{H}^\bullet \rightarrow \dot{\text{C}}\text{N} + \text{H}_2$.

Tableau 8: Réactions d'initiation de la radiolyse de la molécule HCN en solution.

Réaction	k ($M^{-1}s^{-1}$)	Référence
$HCN + \cdot OH \rightarrow HC(OH) = \dot{N}$ (ou $H\dot{C} = NOH$)	6.0×10^7	Buechler et al. 1976
$HCN + H\cdot \rightarrow CH_2 = \dot{N}$ (ou $H\dot{C} = NH$)	$3.6 \times 10^{7(1)}$; $1.0 \times 10^{8(2)}$	Draganic et al. 1980 ⁽¹⁾ ; Ogura et al. 1968 ⁽²⁾
$HCN + e_{aq}^- \rightarrow (HCN)^- \xrightarrow{H_2O} CH_2 = \dot{N}$ (ou $H\dot{C} = NH$) + OH^-	$6.6 \times 10^{8(1)}$; $2 \times 10^{8(2)}$	Draganic et al. 1980 ⁽¹⁾ ; Ogura 1968 ⁽²⁾

On peut essayer d'expliquer les résultats expérimentaux en examinant les réactions chimiques. À $[HCN]=6$ mM, les pouvoirs de capture de toutes les réactions d'initiations est de l'ordre de $\sim 10^6$ s⁻¹, correspondant à un temps de réaction typique de $\sim 10^{-6}$ s. Donc, à cette concentration, HCN n'interfère pas avec la radiolyse de l'eau durant la première microseconde. La valeur expérimentale de $G(-HCN)$ est ~ 5.8 , ce qui correspond pratiquement à la somme des rendements primaires des espèces radicalaires de la radiolyse de l'eau ($G_{e_{aq}^-} = 2.5$; $G_{H\cdot} = 0.65$ et $G_{\cdot OH} = 2.5$), ce qui laisse supposer que ces espèces radicalaires effectuent les réactions d'initiation.

Une étude de la radiolyse de HCN été effectuée en ajoutant une concentration d'ions nitrates (NO_3^-) dans le système. Ces ions captent les électrons hydratés par la réaction $e_{aq}^- + NO_3^- \rightarrow \cdot NO_3^{2-}$ (OGURA, 1968); la constante de vitesse de cette réaction est $\sim 9.7 \times 10^9$ M⁻¹s⁻¹ (BUXTON et al., 1988). À environ 0.5 mM, le pouvoir de capture de cette réaction est $\sim 4.85 \times 10^6$ s⁻¹, correspondant à un temps caractéristique d'environ 2.1×10^{-7} s. Ainsi, à cette concentration, pratiquement tous les électrons hydratés sont

captés; $G(-\text{HCN})$ diminue d'environ 2.9, ce qui est $\sim G_{e_{\text{aq}}^-}$. D'autre part, le même article rapporte que l'addition d'une concentration de 16 mM de N_2O (qui transforme e_{aq}^- et H^\bullet en radical $\cdot\text{OH}$) laisse $G(-\text{HCN})$ inchangé.

En milieu acide, OGURA (1972) rapporte que les rendements d'ammoniaque, de formaldéhyde et de gaz carbonique ne sont pas affectés, mais que la formation de HCN polymérique est supprimée et que $G(-\text{HCN})$ décroît à 2.9. Il n'est pas possible d'expliquer ce résultat en ne considérant que les réactions d'initiation, car $G(-\text{HCN})$ devrait demeurer inchangé.

VII.4.2.2. Réactions intermédiaires

Les espèces chimiques créées par les réactions d'initiation ont des temps de demi-vie de l'ordre de la picoseconde (DRAGANIĆ et al., 1980). Les réactions chimiques des espèces intermédiaires créées lors de la radiolyse de HCN en solution sont présentées au tableau 9.

Tableau 9 : Réactions chimiques des intermédiaires formés lors de la radiolyse de HCN

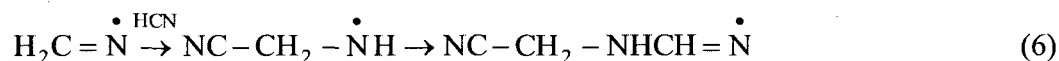
Réaction	
$2\text{H}_2\text{C} = \dot{\text{N}}$ (ou $\text{H}\dot{\text{C}} = \text{NH}$)	$\rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2\text{C} = \text{NH}$
$\text{H}_2\text{C} = \dot{\text{N}} + \text{HC}(\text{OH}) = \dot{\text{N}}$	$\rightarrow \begin{cases} (\text{HCN})_2 + \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{C} = \text{NH} + \text{HOC} = \text{N} \end{cases}$
$\text{HC}(\text{OH}) = \dot{\text{N}}$ (ou $\text{H}\dot{\text{C}} = \text{NOH}$) + HCN	$\rightarrow \text{H}_2\text{C} = \dot{\text{N}} + \text{HOCH}$
$\text{H}_2\text{C} = \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{HCHO} + \text{NH}_3$
$\text{HOC} = \dot{\text{N}} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}_2$

La formation de certains produits (tels que NH_3 et CO_2 , par exemple) implique des réactions chimiques entre des intermédiaires radicalaires. La valeur des rendements de

ces produits indique que ces réactions ne sont pas négligeables. Comme il a été mentionné précédemment lors de l'analyse de problèmes similaires, les réactions entre intermédiaires nécessitent une certaine concentration des produits, ce qui ne peut se produire qu'en incluant des conditions de frontières ou en irradiant le système de façon continue.

VII.4.2.3. Voie de polymérisation

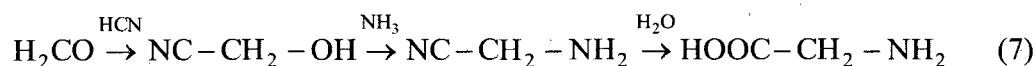
Le radical $\text{H}_2\text{C}=\dot{\text{N}}$ peut initier un processus de polymérisation en effectuant des réactions avec des molécules HCN en solution. Plusieurs voies de polymérisation ont été décrites (DRAGANIĆ et al., 1980). Parmi les voies décrites, certaines mentionnent la possibilité de produire des embranchements dans le polymère. Un exemple du début de la polymérisation est donné par :



On peut supposer que le polymère ainsi formé, lorsqu'il est hydrolysé, produit les acides aminés qui ont été observés expérimentalement. Il n'est pas possible, avec le programme actuel, de simuler cette polymérisation. Il faut d'abord reproduire le rendement des molécules plus simples.

VII.4.2.4. Formation de la glycine

Il est théoriquement possible de former la glycine par la voie de Strecker (MATTHEWS et MOSER, 1966) :



Cette hypothèse a également été avancée par OGURA et al. (1972). Elle apparaît plausible étant donné que des produits similaires sont formés. Il serait intéressant de retrouver les constantes de vitesse des réactions et d'étudier cette possibilité. Il faudrait cependant mieux comprendre la formation de H_2CO , qui est le point de départ de cette réaction.

VII-5 : Conclusion

Cette thèse de doctorat a permis de développer plusieurs codes, notamment des codes de transport des photons et des neutrons et un code de simulation de l'étape chimique se produisant dans la radiolyse de l'eau. Le code de transport des photons permet de calculer le nombre et la distribution en énergie des électrons produits par effet Compton et effet photoélectrique. De même, le code de transport des neutrons permet de connaître la distribution en énergie des protons de recul créés par les collisions élastiques des neutrons avec les molécules d'eau.

Le programme le plus important développé durant cette thèse est le code de simulation de l'étape chimique SBS. Ce dernier est basé sur la théorie de la diffusion et permet de visualiser l'évolution temporelle et en 3D de toutes les espèces chimiques créées lors de la radiolyse de l'eau. Des études comparatives du programme avec IRT ont été réalisées et ont permis de valider le programme. Plusieurs études des rendements ont été réalisées : l'évolution temporelle et l'étude des rendements primaires en fonction du TEL, du pH, du type d'ion et de la température. Les rendements calculés sont comparables à ceux obtenus par la méthode IRT et aux données expérimentales.

Le programme a ensuite été appliqué avec succès pour simuler le dosimètre de Fricke avec et sans oxygène. Dans le cas du dosimètre de Fricke avec oxygène, les

valeurs de rendements obtenus en fonction du temps et réalisées en fonction du TEL sont tout à fait en accord avec une étude réalisée précédemment avec IRT. Dans le cas du dosimètre de Fricke sans oxygène, on trouve $G(\text{Fe}^{3+})=8.2$ et $G(\text{H}_2)=4.11$, également en excellent accord avec les valeurs attendues. Le dosimètre de Fricke représente également une application très intéressante du code développé pour la simulation du transport des photons, qui a permis de reproduire le minimum de $G(\text{Fe}^{3+})$ vers $\sim 1-2$ keV.

Le programme a ensuite été utilisé pour étudier le dosimètre cérique avec et sans oxygène. Les courbes cinétiques de $G(\text{Ce}^{3+})$, $G(\text{O}_2)$ et $G(\text{H}_2)$ ont été obtenues et ont permis de comprendre le rôle des différentes réactions chimiques. À la fin de la simulation, on trouve $G(\text{Ce}^{3+})_{\text{ox}}=2.48$ et $G(\text{Ce}^{3+})_{\text{deox}}=2.31$, près de la valeur attendue (2.4), avec et sans oxygène. Cette étude a permis de mettre en évidence le rôle de la réaction $\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Ce}^{4+}$ lors de la réduction de Ce^{3+} en Ce^{4+} . Une étude en a montré une augmentation de $G(\text{Ce}^{3+})$ en fonction du TEL et une diminution de $G(\text{Ce}^{3+})$ en fonction de la concentration de Ce^{3+} , en accord avec les données expérimentales, ce qui confirme le modèle réactionnel proposé pour le dosimètre cérique.

Les programmes IRT et SBS ont été utilisés pour étudier l'effet du débit de dose sur les rendements obtenus lors de la radiolyse de l'eau pure. Plusieurs observations intéressantes ont été notées. Les simulations ont permis d'établir un temps d'interaction entre les particules provenant de différentes traces. Ces simulations ont montré l'importance de la géométrie d'irradiation et également de la nécessité d'inclure des conditions de frontière périodiques pour reproduire les données expérimentales. Un modèle mathématique confirme l'importance de la géométrie.

La radiolyse de solution de molécules organiques a été tentée. Plusieurs difficultés apparaissent lorsque cette simulation est tentée : la forme des acides aminés doit être déterminée en fonction du pH, les intermédiaires formés nécessitent une certaine

concentration pour réagir et beaucoup de molécules sont formées, ce qui est difficile à implémenter. Ces tentatives d'appliquer la méthode actuelle a permis d'apprendre plusieurs choses qui seront applicables lors de nouvelles simulations. Parmi les molécules qui pourraient être intéressantes à étudier, on note les gels de polymères et les molécules telles que HCN. Le programme SBS pourrait permettre, entre autres, de visualiser les réactions de polymérisation et les réactions en chaîne.

La plupart des expériences de radiolyse de ces molécules ont été réalisées en variant le pH en milieu acide, mais également en milieu alcalin. Il vaudrait donc la peine de poursuivre l'étude en milieu alcalin. Ceci serait en continuité avec l'étude du pH qui a déjà été entreprise. De même, la plupart de ces études expérimentales ont tenté d'isoler le rôle de certains radicaux en utilisant des capteurs tels que N_2O , Cl^- ou NO_3^- . Il vaudrait la peine d'entrer les réactions chimiques des espèces radicalaires avec ces capteurs dans les programmes SBS et IRT et peut-être même de faire des études des rendements. Il pourrait également être intéressant d'inclure certaines molécules simples telles que NH_3 ou CO_2 dans le schéma réactionnel, étant donné qu'elles sont produites dans la radiolyse de molécules organiques.

Cette étude a montré que la méthode utilisée pourrait être appliquée dans d'autres situations d'intérêt biologique. Les systèmes étudiés se rapprochent de plus en plus des systèmes biologiques et pourront permettre de mieux comprendre l'effet des radiations sur les êtres vivants.

Remerciements

Je tiens à remercier plusieurs personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail de doctorat. Merci à toute ma famille, et en particulier ma conjointe Julie, pour leur support durant cette thèse. Je remercie les gens du Centre de Calcul Scientifique de l'Université de Sherbrooke pour leur aide avec le superordinateur Mammouth ainsi que le Réseau québécois de calcul de haute performance (RQCHP) qui ont fourni les ressources de calcul pour ce travail. Je dois également remercier le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie (CRSNG) et l'Agence Spatiale Canadienne (ASC) pour leur appui financier.

Je remercie le Pr. Luc Devroye pour m'avoir apporté son aide et son expertise avec les algorithmes Monte-Carlo. Je remercie particulièrement le Pr. Édouard Azzam, qui m'a permis, entre autres, d'aller à l'École d'Été en Sciences des Radiations de la NASA et également le Dr. Francis Cucinotta qui m'a permis d'acquérir une expérience extraordinaire à la Division of Space Life Sciences de Universities Space Research Association au Centre Spatial Johnson de la NASA.

Merci à tous les membres du jury d'avoir pris la peine de lire ce travail et de m'avoir fait part de leurs commentaires constructifs. Merci également à tous mes collègues du laboratoire pour leur support et également la découverte de la culture Thaïlandaise. Finalement, un merci spécial à Jean-Paul, mon directeur de thèse, de m'avoir fait confiance pour mener à bien ce projet. Je dois également le remercier de m'avoir fait découvrir le milieu de la recherche et d'avoir cru en mon potentiel afin de réaliser ce projet multidisciplinaire qui allie la physique, la chimie, la biochimie, la biologie, l'informatique et la médecine.

Articles et livres :

ABELSON, P.H., 1966. Chemical events on the primitive Earth. *PNAS* **55**, 1365-1372. [doi:10.1073/pnas.55.6.1365](https://doi.org/10.1073/pnas.55.6.1365)

ADAMS, J.H., BHATTACHARYA, M., LIN, Z.W., PENDLETON, G. et WATTS, J.W., 2007. The ionizing radiation environment on the Moon. *Adv. Space Res.* **40**, 338-341. [doi:10.1016/j.asr.2007.05.032](https://doi.org/10.1016/j.asr.2007.05.032)

AGMON, N., 1984. Diffusion with back reaction. *J. Chem. Phys.* **81**, 2811-2817. [doi:10.1063/1.447954](https://doi.org/10.1063/1.447954)

AKABOSHI, M., KAWAI, K., MAKI, H., EHRLICH, W. et HONDA, Y., 1990. Selective decomposition of either enantiomer or aspartic acid irradiated with ^{60}Co - γ -rays in the mixed aqueous solutions with D- or L-alanine. *Orig. Life and Evol. Biosph.* **20**, 111-119. [doi: 10.1007/BF01808271](https://doi.org/10.1007/BF01808271)

ALEXANDER, A., CHARLESBY et ROSS, M., 1954. The degradation of solid polymethylmethacrylate by ionizing radiation. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A., Mathematical and Physical Sciences* **223**, 392-404. [doi:10.1098/rspa.1954.0123](https://doi.org/10.1098/rspa.1954.0123)

ALLEN, A.O., 1954. The yields of free H^{\bullet} and OH^{\bullet} in the irradiation of water. *Radiat. Res.* **1**, 85-96. [doi:10.2307/3570181](https://doi.org/10.2307/3570181)

ALLEN, A.O., 1961. *The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions*. D. Van Nostrand Co., Princeton, New Jersey.

AMICHAÏ, O. et TREININ, A., 1969. Chemical reactivity of $\text{O}(^3\text{P})$ atoms in aqueous solution. *Chem. Phys. Lett.* **3**, 611-613. [doi:10.1016/0009-2614\(69\)85123-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(69)85123-7)

ANDERSON, A.R. et HART, E.J., 1961. Molecular product and free radical yields in the decomposition of water by protons, deuterons, and helium ions. *Radiat. Res.* **14**, 689-704. [doi:10.2307/3571010](https://doi.org/10.2307/3571010)

ANDERSON, D.W. 1984. *Absorption of Ionizing Radiation*, University Park Press, Baltimore, MD, USA.

ANDREWS, S.S. et BRAY, D. 2004. Stochastic simulation of chemical reactions with spatial resolution and single molecule detail. *Phys. Biol.* **1**, 137-151. [doi: 10.1088/1478-3967/1/3/001](https://doi.org/10.1088/1478-3967/1/3/001)

APPLEBY A., CHRISTMAN E.A. et LEGHROUZ, A., 1986. Imaging of spatial radiation dose distribution in agarose gels using magnetic resonance. *Med. Phys.* **14**, 382-384. [doi:10.1118/1.596052](https://doi.org/10.1118/1.596052)

- APPLEBY, A. et SCHWARTZ, H.A., 1969. Radical and molecular yields in water irradiated by γ -Rays and heavy ions. *J. Phys. Chem.* **73**, 1937-1941. doi: [10.1021/j100726a048](https://doi.org/10.1021/j100726a048)
- ARMSTRONG, T.W. et COLBORN, B. L., 2001. Predictions of secondary neutrons and their importance to radiation effects inside the international space station. *Radiat. Meas.* **33**, 229–234. doi: [10.1016/S1350-4487\(00\)00152-9](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(00)00152-9)
- ARMSTRONG W.A. et HUMPHREYS, W.G. 1964. The response to 14 Mev neutrons of some chemical dosimeter systems. *Can. J. Chem.* **42**, 1092-1097. doi: [10.1139/v64-168](https://doi.org/10.1139/v64-168)
- ATKINS, P. 1998. *Physical Chemistry*, 6^{ème} éd., W.H. Freeman, New York.
- AUTSAVAPROMPORN, N., 2006. The effects of pH and radiation quality (LET) on the radiolysis of liquid water and aqueous solutions: a study by using Monte-Carlo simulations. Mémoire de maîtrise, Université Burapha, Thaïlande.
- AUTSAVAPROMPORN, N., MEESUNGNOEN, J., PLANTE, I. et JAY-GERIN, J.-P., 2007. Monte Carlo simulation study of the effects of acidity and LET on the primary free-radical and molecular yields of water radiolysis – Application to the Fricke Dosimeter. *Can. J. Chem.* **85**, 214-229. doi: [10.1139/V07-021](https://doi.org/10.1139/V07-021)
- AZZAM, E.I., DE TOLEDO, S.M., SPITZ, D.R. et LITTLE, J.B., 2002. Oxidative metabolism modulates signal transduction and micro-nucleus formation in bystander cells from α -particle-irradiated normal fibroblast cultures. *Cancer Res.* **62**, 5436-5432.
- AZZAM, E.I., DE TOLEDO, S.M. et LITTLE, J.B., 2003. Oxidative metabolism, gap junctions and the ionizing radiation-induced bystander effect. *Oncogene* **22**, 7050–7057. doi: [10.1038/sj.onc.1206961](https://doi.org/10.1038/sj.onc.1206961)
- BACK, M.H. et MILLER, N., 1957. Use of ferrous sulfate solutions for X-Ray dosimetry. *Nature* **179**, 321-322. doi: [10.1038/179321a0](https://doi.org/10.1038/179321a0)
- BADHWAR, D.G., KEITH, J.E. et CLEGHORN, T.F., 2001. Neutron measurements onboard the space shuttle. *Radiat. Meas.* **33**, 235–241. doi: [10.1016/S1350-4487\(00\)00159-1](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(00)00159-1)
- BALDOCK, C., HARRIS, P.J., PIERCY, A.R. et HEALY, B., 2001. Experimental determination of the diffusion coefficient in two-dimensions in ferrous sulphate gels using the finite element method. *Australas. Phys. Eng. Sci. Med.* **24** 19-30.
- BALL, A.J., 1997. Measuring physical properties at the surface of a comet nucleus. Thèse de doctorat, University of Kent, Canterbury, UK.
- BALLARINI, F., BIAGGI, M., MERZAGORA, M., OTTOLENGHI, A., DINGFELDER, M., FRIEDLAND, W., JACOB, P. et PARETZKE, 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. [doi:10.1007/s004110000060](https://doi.org/10.1007/s004110000060)

BALKAS, T., DAITON, F.S., DISHMAN, J.K. et SMITHIES, D., 1966. Radiation chemistry of aqueous solutions containing carbon monoxide and oxygen between pH 0.4 and 12. *Trans. Faraday Soc.* **62**, 81-87. [doi:10.1039/tf9666200081](https://doi.org/10.1039/tf9666200081)

BARCELLOS-HOFF, M.H. et COSTE, S.V., 2006. A systems biology approach to multicellular and multi-generational radiation responses. *Mutat. Res.* **597**, 32-38. [doi:10.1016/j.mrfmmm.2005.09.008](https://doi.org/10.1016/j.mrfmmm.2005.09.008)

BARCELLO-HOFF, M.H., PARK, C. et WRIGHT, E.G., 2005. Radiation and the microenvironment - tumorigenesis and therapy. *Nat. Rev. Cancer* **5**, 867-875. [doi:10.1038/nrc1735](https://doi.org/10.1038/nrc1735)

BARR, N.F. et SCHULER, R.H., 1959. The dependence of radical and molecular yields on linear energy transfer in the radiation decomposition of 0.8 N sulfuric acid solutions. *J. Phys. Chem.* **63**, 808-813. [doi: 10.1021/j150576a008](https://doi.org/10.1021/j150576a008)

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. [doi:10.1021/jp992723e](https://doi.org/10.1021/jp992723e)

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.

BATSILAS, L., BEREZHKOVSII, A.M. et SHVARTSMAN, Y., 2003. Stochastic model of autocrine and paracrine signals in cell culture assays, *Biophys. J.* **85**, 1-8. [doi: 10.1016/S0006-3495\(03\)74783-3](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(03)74783-3)

BECKER, D. et SEVILLA, M.D., 1993. The chemical consequences of radiation damage to DNA. *Adv. Radiat. Biol.* **17**, 121-180.

BECKHAM, K.B. et AMES, B.N., 1998. The free radical theory of aging matures. *Physiol. Rev.* **78**, 547-581.

BEDNÁŘ, J. et TĚPLÝ, J., 1959. Collection Czechoslov. *Chem. Commun.* **24**, 127.

BELYAKOV, O.V., MITCHELL, S.A, PARIKH, D., RANDERS-PEHRSON, H., MARINO, S.A., AMUNDSON, S.A., GEARD, G.R. et BRENNER, D.J., 2005. Biological effects in unirradiated human tissue induced by radiation damage up to 1 mm away. *PNAS* **102**, 14203-14208. [doi:10.1073/pnas.0505020102](https://doi.org/10.1073/pnas.0505020102)

- BETHE, H., 1930. Zur theorie des durchgangs schneller korpuskularstrahlen durch materie. *Ann. Physik (Leipzig)* **397**, 325-400. [doi: 10.1002/andp.19303970303](https://doi.org/10.1002/andp.19303970303)
- BIEDENKAPP, D., HARTSHORN, L.G., et BAIR, E.J., 1970. The O(¹D) + H₂O reaction. *Chem. Phys. Lett.* **5**, 379-381. [doi:10.1016/0009-2614\(70\)85172-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(70)85172-7)
- BIELAJEV, A.F. *Lecture notes: Photon Monte Carlo simulation*. Report PIRS-0393, Institute for National Measurement Standards, National Research Council of Canada, Ottawa, Canada.
- BISBY, R.H., CUNDALL, R.B., SIMS, H.E. ET BURNS, W.G., 1977. Linear energy transfer (LET) effects in the radiation-induced inactivation of papain. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **63**, 237-247. [doi:10.1039/dc9776300237](https://doi.org/10.1039/dc9776300237)
- BJERGBAKKE, E., DRAGANIĆ, Z.D., SEHESTED, K. et DRAGANIĆ, I.G., 1989. Radiolytic products in waters: Part I: Computer simulation of some radiolytic processes in the laboratory. *Radiochim. Acta* **48**, 73-77.
- BOAG, J.W. et HART, E.J., 1963. Absorption spectra in irradiated water and some solutions: absorption spectra of 'hydrated' electron. *Nature* **197**, 45-47. [doi: 10.1038/197045a0](https://doi.org/10.1038/197045a0)
- BOLCH, W.E., TURNER, J.E., YOSHIDA, H., BRUCE JACOBSON, K., WRIGHT, H.A. et HAMM, R.N., 1990. Monte Carlo calculations of free ammonia production in deoxygenated solutions of glycyglycine irradiated by X Rays and ⁶⁰Co γ Rays. *Radiat. Res.* **121**, 248-256. [doi:10.2307/3577773](https://doi.org/10.2307/3577773)
- BOLCH, W.E., TURNER, J.E., YOSHIDA, H., BRUCE JACOBSON, K., HAMM, R.N., WRIGHT, H.A., RITCHIE, R.H. et KLOTS, C.E., 1988. Monte Carlo simulation of indirect damage to biomolecules irradiated in aqueous solutions – The radiolysis of glycyglycine. ORNL Report 10851, Oak Ridge, TN. <http://www.ornl.gov/info/reports/1988/3445602771409.pdf>
- BONNER, W.A. et LEMMON, R.M., 1978. Radiolysis, racemization and the origin of optical activity. *Bioorg. Chem.* **7**, 175-187. [doi:10.1016/0045-2068\(78\)90047-0](https://doi.org/10.1016/0045-2068(78)90047-0)
- BONIFACIĆ, M., ARMSTRONG, D.A., CARMICHAEL, I. et KLAUS-DIETER, A., 2000. β-fragmentation and other reactions involving aminyl radicals from amino acids. *J. Phys. Chem. B* **104**, 643-649. [doi:10.1021/jp993390o](https://doi.org/10.1021/jp993390o)
- BONIFACIĆ, M., ŠTEFANIĆ, I., HUG, G.L., ARMSTRONG, D.R. et KLAUS-DIETER, A., 1998. Glycine decarboxylation: the free radical mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 9930-9940. [doi: 10.1021/ja9815428](https://doi.org/10.1021/ja9815428)

- BOUDAÏFFA, B., CLOUTIER, P., HUNTING, D., HUELS, M.A. et SANCHE, L., 2000. Resonant formation of DNA strand breaks by low energy (3 to 20 eV) electrons. *Science* **287**, 1658-1659. [doi:10.1126/science.287.5458.1658](https://doi.org/10.1126/science.287.5458.1658)
- BRANNIGAN, G., PHILIPS, P.F., BROWN, F.L.H., 2005. Flexible lipid bilayers in implicit solvent. *Phys. Rev. E* **72**, 11915-11919. [doi:10.1103/PhysRevE.72.011915](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.72.011915)
- BRATLEY, P., FOX, B.L. and 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. [doi:10.1016/0891-5849\(94\)00209-3](https://doi.org/10.1016/0891-5849(94)00209-3)
- BRENNER D.J. et ZAIDER, M., 1984. A computationally convenient parameterisation of experimental angular distributions of low energy electrons elastically scattered off water vapour. *Phys. Med. Biol.* **29**, 443-447. [doi:10.1088/0031-9155/29/4/015](https://doi.org/10.1088/0031-9155/29/4/015)
- BURCH, P.R.J., 1959. A theoretical interpretation of the effect of radiation quality on yield in the ferrous and ceric sulfate dosimeters. *Radiat. Res.* **11**, 481-497 [doi:10.2307/3570803](https://doi.org/10.2307/3570803)
- BURNS, W.G. et SIMS, H.E., 1981. Effect of radiation type in water radiolysis. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **77**, 2803-2813. [doi:10.1039/f19817702803](https://doi.org/10.1039/f19817702803)
- BURTON, M., 1969. Radiation chemistry: A godfatherly look at its history and its relation to liquids. *Chem. Eng. News* **47**, 86-96.
- BUXTON, G.V., GREENSTOCK, C.L., HELMAN, W.P. et ROSS, A.B., 1988. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 3: propane. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, 513-886. [doi:10.1063/1.555805](https://doi.org/10.1063/1.555805)
- BUXTON, G.V., WOOD, N.D. et DYSTER, S., 1988. Ionisation constants of $\cdot\text{OH}$ and $\text{HO}_2\cdot$ in aqueous solution up to 200 °C. A pulse radiolysis study. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **84**, 1113-1121. [doi:10.1039/f19888401113](https://doi.org/10.1039/f19888401113)
- 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. [doi:10.1016/S0027-5107\(99\)00004-4](https://doi.org/10.1016/S0027-5107(99)00004-4)
- CADET, J. et TÉOULE, R., 1978. Comparative study of oxydation of nucleic acid components by hydroxyl radicals, singlet oxygen and superoxide anion radicals. *Photochem. Photobiol.* **28**, 661-665. [doi:10.1111/j.1751-1097.1978.tb06991.x](https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1978.tb06991.x)

- CHEEK, C.H., LINNENBOM, V.J. et SWINNERTON, J.W., 1963. The effect of acidity on the hydrogen yield in Gamma-irradiated aqueous solutions. *Radiat. Res.* **19**, 636-642. doi:10.2307/3571484
- CHIBANI, O., 1994. Simulation du transport de particules (Photons, électrons et positrons) – Le système GEPTS. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- CHRISTENSEN, H. et SEHESTED, K., 1983. Reaction of hydroxyl radicals with hydrogen at elevated temperatures. Determination of the activation energy. *J. Phys. Chem.* **87**, 118-120. doi: 10.1021/j100224a027
- CHRISTENSEN, H. et SEHESTED, K., 1988. Hydroperoxo and oxygen(1-) radicals at elevated temperatures. *J. Phys. Chem.* **92**, 3007-3011. doi : 10.1021/j100321a060
- CLIFFORD, P., GREEN, N.J.B et PILLING, M.J., 1984. Analysis of the Debye-Smoluchowski equation. Approximations for high-permittivity solvents. *J. Phys. Chem.* **88**, 4171-4176. doi: 10.1021/j150662a064
- CLIFFORD, P., GREEN, N.J.B., PILLING, M.J. et PIMBLOTT, S.M., 1987. Stochastic models of diffusion-controlled ionic reactions in radiation-induced spurs. *J. Phys. Chem.* **91**, 4417-4422. doi: 10.1021/j100300a043
- 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. doi:10.1039/f19868202673
- COATSWORTH, K., COLLISON E. et DANTON, F.S., 1960. Radical and molecular yields in acidified deuterium oxide. *Trans. Faraday. Soc.* **56**, 1008-1013. doi: 10.1039/tf9605601008
- 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, Québec, Canada.
- COBUT, V., FRONGILLO, Y., PATAU, J.P., GOULET, T., FRASER, M.-J. et JAYGERIN, 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. doi: 10.1016/S0969-806X(97)00096-0
- COLLISON, E., DAITON, F.S. et KROH, J., 1962. The radiation chemistry of aqueous solutions. III. The isotope effect for Polonium α -particles and Tritium β -particles. *Proc. R. Soc. London A*, **265**, 422-429. doi:10.1098/rspa.1962.0030

- CUCINOTTA, F.A. et DURANTE, M. 2006. Cancer risk from exposure to galactic cosmic rays: implications for space exploration by human beings. *Lancet Oncol.* **7**, 431-435. doi: [10.1016/S1470-2045\(06\)70695-7](https://doi.org/10.1016/S1470-2045(06)70695-7)
- CUCINOTTA, F.A., NIKJOO, H. et GOODHEAD, D.T., 1998. The effects of delta-rays on the number of particle-track transversals per cell in laboratory and space exposures. *Radiat. Res.* **150**, 115-119. doi: [10.2307/3579651](https://doi.org/10.2307/3579651)
- CUCINOTTA, F.A., NIKJOO, H. et GOODHEAD, D.T., 2000. Model of the radial distribution of energy imparted in nanometer volumes from HZE particle. *Radiat. Res.* **153**, 459-468.
- CZAPSKI, G. et PELED, E., 1968. On the pH dependence of G-reducing in the radiation chemistry of aqueous solutions. *Isr. J. Chem.* **6**, 421-436.
- DARTNELL, L., 2007. *Life in the Universe*. Oneworld Publications, Oxford, England.
- DATTA, R., COLE, A. et ROBINSON, S., 1976. Use of track-end alpha particles from ^{241}Am to study radiosensitive sites in CHO cells. *Radiat. Res.* **65**, 139-151. doi: [10.2307/3574294](https://doi.org/10.2307/3574294)
- DAVIES J.V., GREENE, D., KEENE, J.P., LAW, J. et MASSEY, J.B., 1963. A comparison of ionization, calorimetric and ferrous sulphate dosimetry. *Phys. Med. Biol.* **8**, 97-102. doi: [10.1088/0031-9155/8/1/309](https://doi.org/10.1088/0031-9155/8/1/309)
- DAVISSON, C.M. et EVANS, R.D., 1952. Gamma rays absorption coefficients. *Rev. Mod. Phys.* **24**, 79-107. doi: [10.1103/RevModPhys.24.79](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.24.79)
- DEBLOIS, F., 2001. Dose measurements in heterogeneous phantoms with an extrapolation chamber. Thèse de doctorat, Université McGill, Montréal.
- DESAI, N., DAVIS, E., O'NEILL, P., DURANTE, M., CUCINOTTA, F.A. et WU, H., 2005. Immunofluorescence detection of clustered $\gamma\text{-H2AX}$ foci induced by HZE-particle radiation. *Radiat. Res.* **164**, 518-522. doi: [10.1667/RR3431.1](https://doi.org/10.1667/RR3431.1)
- DELAIRE, J.A., CROC, E. et CORDIER, P., 1981. Numerical solution of the Smoluchowski equation applied to the radiolysis of aliphatic amines and hydrazine. *J. Phys. Chem.* **85**, 1549-1555. doi: [10.1021/j150611a018](https://doi.org/10.1021/j150611a018)
- DEVROYE, L. 1986. *Non-Uniform Random Variate Generation*. Springer-Verlag, New York. Une version électronique du livre peut être téléchargée sur le site <http://cg.scs.carleton.ca/~luc/rnbookindex.html>
- DINGFELDER, M., 2006. Track structure: Time evolution from physics to chemistry. *Radiat. Prot. Dosim.* **122**, 16-21. doi: [10.1093/rpd/ncl494](https://doi.org/10.1093/rpd/ncl494)

- DINGFELDER, M., INOKUTI, M. et PARETZKE, H.G., 1998. Electron inelastic-scattering cross sections in liquid water. *Radiat. Phys. Chem.* **53**, 1-18. doi: [10.1016/S0969-806X\(97\)00317-4](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(97)00317-4)
- DINGFELDER, M., JORJISHVILI, I. G., GERSH, J.A. et TOBUREN, L.H., 2006. Heavy ion track structure simulations in liquid water at relativistic energies. *Radiat. Prot. Dosim.* **122**, 26-27. doi: [10.1093/rpd/ncl415](https://doi.org/10.1093/rpd/ncl415)
- DIERCKSEN, G.H.F., KRAEMER, W.P., RESCIGNO, T.N., BENDER, C.F., McKOY, B.V., LANGHOFF, S.R. et LANGHOFF, P.W., 1982. Theoretical studies of photoexcitation and ionization in H₂O. *J. Chem. Phys.* **76**, 1043-1050. doi: [10.1063/1.443072](https://doi.org/10.1063/1.443072)
- DONALDSON, D.M. et MILLER, N., 1955. *J. Chim. Phys.* **52**, 578.
- DRAGANIĆ, Z.D., NIKETIĆ, V., JOVANOVIĆ, S. et DRAGANIĆ, I.G., 1980. The radiolysis of aqueous ammonium cyanide : Compounds of interest to chemical evolution studies. *J. Mol. Evol.* **15**, 239-260. doi: [10.1007/BF01732951](https://doi.org/10.1007/BF01732951)
- DRAGANIĆ, I.G. et DRAGANIĆ, Z.D., 1980. Radiation-chemical aspects of chemical evolution and radiation chemistry of simple cyano compounds. *Radiat. Phys. Chem.* **15**, 195-201. doi: [10.1016/0146-5724\(80\)90131-4](https://doi.org/10.1016/0146-5724(80)90131-4)
- DRAGANIĆ, I.G., DRAGANIĆ, Z.D. et ALTIPARMAKÓV, D., 1983. Natural nuclear reactors and ionizing radiation in the Precambrian. *Precamb. Res.* **20**, 283-298. doi: [10.1016/0301-9268\(83\)90077-3](https://doi.org/10.1016/0301-9268(83)90077-3)
- DRAGANIĆ, I.G., DRAGANIĆ, Z.D., SHIMOYAMA, A. et PONNAMPERUMA, C., 1977. Evidence for amino acids in hydrolysates of compounds formed by ionizing radiations. *Origins of Life* **8**, 371-376. doi: [10.1007/BF00927908](https://doi.org/10.1007/BF00927908)
- DRAGANIĆ, Z.D. et DRAGANIĆ, I.G., 1975. Formation of primary reducing yields ($G_{e_{aq}^-}$ and G_{H_2}) in the radiolysis of aqueous solutions of some positive ions. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **7**, 381-386. doi: [10.1016/0020-7055\(75\)90077-7](https://doi.org/10.1016/0020-7055(75)90077-7)
- DRAGANIĆ, I.G. et DRAGANIĆ, Z.D., 1971. *The Radiation Chemistry of Water*. Academic Press, New York.
- DRAGANIĆ, I.G., NEDANOVIĆ, M.T. et DRAGANIĆ, Z.D., 1969. Radiolysis of HCOOH + O₂ at pH 1.3-13 and the yields of primary products in γ radiolysis of water. *J. Phys. Chem.* **75**, 2564-2571. doi: [10.1021/j100842a018](https://doi.org/10.1021/j100842a018)
- DRAGANIĆ, Z.D., NIKETIĆ, V. et VUJOŠEVIĆ, S.I. 1985. Radiation chemistry of aqueous solutions of glycine: Compounds of interest to chemical evolution studies. *J. Mol. Evol.* **22**, 82-90. doi: [10.1007/BF02105808](https://doi.org/10.1007/BF02105808)

- DRAGANIĆ, Z.D., VUJOŠEVIĆ, S.I., NEGRON-MENDOZA, A., AZAMAR, J.A. et DRAGANIĆ, I.G., 1985. Radiation chemistry of a multi component aqueous system relevant to chemistry of a cometary nuclei. *J. Mol. Evol.* **22**, 175-187. doi: [10.1007/BF02101695](https://doi.org/10.1007/BF02101695)
- DUMAS, E.-M., LECLERC, G. et LEPAGE, M., 2006. Effect of container size on the accuracy of polymer gel dosimetry. *J. of Phys. Conf. Ser.* **56**, 239-241. doi: [10.1088/1742-6596/56/1/038](https://doi.org/10.1088/1742-6596/56/1/038)
- DURANTE, M. et CUCINOTTA, F.A., 2008. Heavy ion carcinogenesis and human space exploration. *Nat. Rev. Cancer* **8**, 465-472. doi: [10.1038/nrc2391](https://doi.org/10.1038/nrc2391)
- EINSTEIN, A., 1905. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Ann. Physik* **322**, 549-560. doi: [10.1002/andp.19053220806](https://doi.org/10.1002/andp.19053220806)
- ELLIOT, A.J., CHENIER, M.P. et OUELLETTE, D.C., 1993. Temperature dependence of *g* values for H₂O and D₂O irradiated with low linear energy transfer radiation. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **89**, 1193-1197. doi: [10.1039/ft9938901193](https://doi.org/10.1039/ft9938901193)
- ELLIOT A.J., CHENIER, M.P., OUELLETTE, D.C. et KOSLOWSKY, V.T., 1996. Temperature dependence of *g* values for aqueous solutions irradiated with 23 MeV ²H⁺ and 157 MeV ⁷Li³⁺ ion beams. *J. Phys. Chem.* **100**, 9014-9020. doi : [10.1021/jp953593m](https://doi.org/10.1021/jp953593m)
- ELLIOT, A.J., McCracken, D.R., BUXTON, G.V. et WOOD, N.D., 1990. Estimation of rate constants for near-diffusion-controlled reactions in water at high temperatures. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86**, 1539-1547. doi: [10.1039/ft9908601539](https://doi.org/10.1039/ft9908601539)
- ELLIOT, A.J. et BUXTON, G.V., 1992. Temperature dependence of the reactions OH + O-2 and OH + HO₂ in water up to 200 °C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **88**, 2465-2470. doi: [10.1039/ft9928802465](https://doi.org/10.1039/ft9928802465)
- ELLIOTT, A.J. et OUELLETTE, D.C., 1994. Temperature dependence of the rate constant for the reaction e⁻_{aq} + ·OH in water up to 150 °C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **90**, 837-841. doi: [10.1039/ft9949000837](https://doi.org/10.1039/ft9949000837)
- ELSÄSSER, T., CUNRATH, R., KRÄMER, M. et SCHOLZ, M., 2008. Impact of track structure calculations on biological treatment planning in ion radiotherapy. *New J. Phys.* **10**, 075005. doi: [10.1088/1367-2630/10/7/075005](https://doi.org/10.1088/1367-2630/10/7/075005)
- FANNING, J.E., TRUMBORE, C.N., BARKLEY, P.G. et OLSON, J.H., 1977. Evidence for spur overlap in the pulse radiolysis of water. *J. Phys. Chem.* **81**, 1264-1268. doi: [10.1021/j100528a009](https://doi.org/10.1021/j100528a009)

- FANNING, J.E., TRUMBORE, C.N., BARKLEY, P.G., SHORT, D.R. et OLSON, J.H., 1977. Preliminary report of a spur model including spur overlap. *J. Phys. Chem.* **81**, 1026-1029. doi : [10.1021/j100525a020](https://doi.org/10.1021/j100525a020)
- FERRADINI, C., 1979. Actions chimiques des radiations ionisantes. *J. Phys. Chim.* **76**, 636-644.
- FERRADINI, C. et JAY-GERIN, J.-P., 1998. Does multiple ionization intervene for the production of HO₂[•] radicals in high-LET liquid water radiolysis? *Radiat. Phys. Chem.* **51**, 263-267. doi:10.1016/S0969-806X(97)00127-8
- FERRADINI, C. et JAY-GERIN, J.-P., 1999. La radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses : historique et actualité. *Can. J. Chem.* **77**, 1542-1575. doi:10.1139/cjc-77-9-1542
- FERRADINI, C. et JAY-GERIN, J.-P., 2000. The effect of pH on water radiolysis: a still open question - a minireview. *Res. Chem. Interm.* **26**, 549-565. doi: [10.1163/156856700X00525](https://doi.org/10.1163/156856700X00525)
- FERRADINI, C. et PUCHEAULT, J., 1983. *Biologie de l'Action des Rayonnements Ionisants*. Masson, Paris.
- FERRIS, J.P., JOSHI, P.C., EDELSON, E.H. et LAWLESS, J.G., 1978. HCN: A plausible source of purines, pyrimidines and amino acids on the primitive earth. *J. Mol. Evol.* **11**, 293-311. doi:10.1007/BF01733839
- FESSENDEN, R.W., HORNAK, J.P. et VENTAKARAMAN, B. 1981. Electron spin-lattice relaxation times of transient free radicals. *J. Phys. Chem.* **74**, 3694-3704. doi:10.1063/1.441597
- FIELD, R.J., NOYES, R.M. et POSTLETHWAITE, D., 1976. Photoreduction of hydrogen peroxide by hydrogen. *J. Phys. Chem.* **80**, 223-229. doi: [10.1021/j100544a002](https://doi.org/10.1021/j100544a002)
- FRANKENBERG, D., FRANKENBERG-SCHWAGER, M., BLOECHER, M. et HARBICH, R., 1981. Evidence for DNA double strand breaks as the critical lesion in yeast cells irradiated with sparsely or densely ionizing radiation under oxic or anoxic conditions. *Radiat. Res.* **88**, 524-532. doi:10.2307/3575641
- FREGENE, A.O., 1967. Calibration of the ferrous sulfate dosimeter by ionometric and calorimetric methods for radiations of a wide range of energy. *Radiat. Res.* **31**, 256-272. doi:10.2307/3572325
- FRICKE, H. et BROWNSCOMBE, E.R. 1933. Inability of X-rays to decompose water. *Phys. Rev.* **44**, 240-240. doi: [10.1103/PhysRev.44.240.2](https://doi.org/10.1103/PhysRev.44.240.2)

- 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. Phys-Chim. Biol.* **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. doi: [10.1016/S0969-806X\(97\)00097-2](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(97)00097-2)
- FULFORD, J., BONNER, P., GOODHEAD, D.T., HILL, M.A. et O'NEILL, P., 1999. Experimental determination of the dependence of $\cdot\text{OH}$ radical yield on photon energy: A comparison with theoretical simulations. *J. Phys. Chem. A* **103**, 11345-11349. doi: [10.1021/jp993087n](https://doi.org/10.1021/jp993087n)
- GARRISON, W.M. et WEEKS, B.M., 1956. Mechanism in the radiolysis of aqueous glycine solutions. *J. Chem. Phys.* **24**, 616-617. doi: [10.1063/1.1742556](https://doi.org/10.1063/1.1742556)
- GEORGE, K., DURANTE, M., WILLINGHAM, V., WU, H., YANG, T.C. et CUCINOTTA, F.A., 2003. Biological effectiveness of accelerated particles for the induction of chromosome damage measured in metaphase and interphase human leucocytes. *Radiat. Res.* **160**, 425-435. doi: [10.1667/RR3064](https://doi.org/10.1667/RR3064)
- GEVANTMAN, L.H. et PESTANER, J.F., 1959. Ferric ion yields in ferrous sulfate solutions irradiated with low-energy X-rays. *J. Chem. Phys.* **31**, 1140. doi: [10.1063/1.1730530](https://doi.org/10.1063/1.1730530)
- GOCHBERG, D.F., FONG, P.M. et GORE, J.C., 2001. Studies of magnetization transfer and relaxation in irradiated polymer gels – interpretation of MRI-based dosimetry. *Phys. Med. Biol.* **46**, 799-811. doi: [10.1088/0031-9155/46/3/314](https://doi.org/10.1088/0031-9155/46/3/314)
- GOODHEAD D.T., 1994. Initial events in the cellular effects of ionizing radiations: clustered damage in DNA. *Int. J. Radiat Biol.* **65**, 7-17. doi: [10.1080/09553009414550021](https://doi.org/10.1080/09553009414550021)
- GOULET, T. et JAY-GERIN, J.-P., 1988. Thermalization distances and times for subexcitation electrons in solid water. *J. Phys. Chem.* **92**, 6871-6874. doi: [10.1021/j100335a007](https://doi.org/10.1021/j100335a007)
- GOULET, T. et JAY-GERIN, J.-P., 1989. Thermalization of subexcitation electrons in solid water. *Radiat. Res.* **118**, 46-62. doi: [10.2307/3577422](https://doi.org/10.2307/3577422)
- 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. doi: [10.1016/S0969-806X\(97\)00060-1](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(97)00060-1)

- GOULET, T., JAY-GERIN, J.-P., FRONGILLO, Y., COBUT, V. et FRASER, M.-J., 1996. The role of electron thermalization distances in liquid water radiolysis. *J. Chim. Phys.* **93**, 111-116.
- GORE, J.C., KANG, Y.S. et SCHULZ, R.J., 1984. Measurement of radiation dose distributions by nuclear magnetic resonance (NMR) imaging. *Phys. Med. Biol.* **29** 1189-1197. [doi:10.1088/0031-9155/29/10/002](https://doi.org/10.1088/0031-9155/29/10/002)
- GRADSHTEYN, I.S. et RYZHIK, I.M., 2000. Jacobian Determinant. §14.313 in *Tables of Integral, Series, and Products*, 6th edition, San Diego, CA: Academic Press, pp. 1068-1069.
- 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. [doi: 10.1021/j100364a041](https://doi.org/10.1021/j100364a041)
- HALDANE, J.B.S., 1929. The Origin of Life. *Rationalist Annu.* **148**, 3-10.
- HALL, E.J. et GIACCIA, A.J., 2006. *Radiobiology for the Radiologist*, 6th ed. Lippincott, Williams & Wilkins, Philadelphia, PA.
- HALLIWELL, B. et GUTTERIDGE, J.M.C., 1999. *Free Radicals in Biology and Medicine*. 3^{ème} édition. Oxford University Press, Oxford, UK
- HAMMERSLEY, J.M., 1950. The distribution of distance in a hypersphere. *Ann. Math. Stat.* **21**, 447-452. [doi:10.1214/aoms/1177729805](https://doi.org/10.1214/aoms/1177729805)
- HARDWICK, T.J., 1952a. The effect of the energy of the ionizing electron on the yield in irradiated aqueous systems. *Discuss. Farad. Soc.* **12**, 203-211. [doi: 10.1039/df9521200203](https://doi.org/10.1039/df9521200203)
- HARDWICK, T.J., 1952b. The oxidation of ferrous sulfate solutions by γ rays – The absolute yield. *Can. J. Chem.* **39**, 17-22. [doi:10.1139/v52-003](https://doi.org/10.1139/v52-003)
- HARDWICK, T.J., 1952c. The reduction of ceric sulphate solutions by ionizing radiation. *Can. J. Chem.* **30**, 23-38. [doi: 10.1139/v52-004](https://doi.org/10.1139/v52-004)
- HART, E.J., 1954. Molecular product and free radical yields of ionizing radiations in aqueous solutions. *Radiat. Res.* **1**, 53-61. [doi:10.2307/3570179](https://doi.org/10.2307/3570179)
- 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. [doi: 10.1021/ja00880a025](https://doi.org/10.1021/ja00880a025)

- HART, E.J., RAMLER, W.J. et ROCKLIN, S.R., 1956. Chemical yields of ionizing particles in aqueous solutions: Effect of energy of protons and deuterons. *Radiat. Res.* **4**, 378-393. [doi:10.2307/3570261](https://doi.org/10.2307/3570261).
- HART, E.J., THOMAS, J.K. et GORDON, S. 1964. A review of the radiation chemistry of single-carbon compounds and some reactions of the hydrated electron in aqueous solution. *Radiat. Res., Suppl.* **4**, 74-88. [doi:10.2307/3583570](https://doi.org/10.2307/3583570)
- HAYBITTLE, J.L., SAUNDERS, R.D. et SWALLOW, A.J., 1956. X- and γ irradiation of ferrous sulfate in dilute aqueous solution. *J. Chem. Phys.* **25**, 1213-1217. [doi:10.1063/1.1743182](https://doi.org/10.1063/1.1743182)
- HAYON, E., 1961. Effect of solute concentration on the recombination of H \cdot and \cdot OH in γ -irradiated aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* **65**, 1502-1505 [doi: 10.1021/j100905a007](https://doi.org/10.1021/j100905a007)
- HEILBRONN, L.; NAKAMURA, T., IWATA, Y., KUROSAWA, T., IWASE, H. et TOWNSEND, L.W., 2005. Overview of secondary neutron production relevant to shielding in space. *Radiat. Prot. Dosim.* **116**, 140-143. [doi:10.1093/rpd/nci033](https://doi.org/10.1093/rpd/nci033)
- HEITLER, W., 1954. *The Quantum Theory of Radiation*. Dover, New York.
- 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. [doi:10.1021/jp001662d](https://doi.org/10.1021/jp001662d)
- 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. [doi:10.1016/S0009-2614\(01\)00462-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00462-6)
- HICKEL, B. et SEHESTED, K., 1991. Activation energies for the reactions oxide + hydrogen and oxide + deuterium in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* **95**, 744-747. [doi:10.1021/j100155a047](https://doi.org/10.1021/j100155a047)
- HILL, M.A. et SMITH, F.A., 1994. Calculation of initial and primary yields in the radiolysis of water. *Radiat. Phys. Chem.* **43**, 265-280. [doi:10.1016/0969-806X\(94\)90190-2](https://doi.org/10.1016/0969-806X(94)90190-2)
- HILL, M.A. et SMITH, F.A., 1996. Is the response of the Fricke dosimeter constant for high energy electrons and photons? *Radiat. Phys. Chem.* **47**, 637-647. [doi:10.1016/0969-806X\(95\)00062-3](https://doi.org/10.1016/0969-806X(95)00062-3)
- HONG, K.M. et NOOLANDI, J., 1978. Solution of the Smoluchowski equation with a Coulomb potential. I. General results. *J. Chem. Phys.* **68**, 5163-5171. [doi:10.1063/1.435636](https://doi.org/10.1063/1.435636)

HUBBELL, J.H., VEIGELE, W.J., BRIGGS, E.A., BROWN, R.T., CROMER, D.T. et HOWERTON, R.J., 1975. Atomic form factors, incoherent scattering functions and photon scattering cross sections. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **4**, 471-538. doi: [10.1063/1.555523](https://doi.org/10.1063/1.555523)

HUBBELL, J.H. et ØVERBØ, I., 1979. Relativistic atomic form factors and photon coherent scattering cross sections. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 69-106. doi: [10.1063/1.555593](https://doi.org/10.1063/1.555593) (verifier doi)

ICRU Report 17, 1970. *Radiation Dosimetry, X-ray generated and potential of 5 to 150 Kv*. International Commission on Measurements Units and Measurements, Washington, D.C.

ICRU report 34, 1982. *The dosimetry of pulsed radiation*. International Commission on Measurements Units and Measurements, Washington, D.C.

ISHIGURE, K., KATSUMURA, Y., SUNARYO, G.R. et HIROSHI, D., 1995. Radiolysis of high temperature water. *Radiat. Phys. Chem.* **46**, 557-560. doi: [10.1016/0969-806X\(95\)00217-L](https://doi.org/10.1016/0969-806X(95)00217-L)

JAY-GERIN, J.-P. et FERRADINI, C., 1999. La radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses: historique et actualité. *Can. J. Chem.* **77**, 1542-1575. doi : [10.1139/cjc-77-9-1542](https://doi.org/10.1139/cjc-77-9-1542)

JAY-GERIN, J.-P. et FERRADINI, C., 2000. A new estimate of the $\cdot\text{OH}$ radical yield at early times in the radiolysis of liquid water. *Chem. Phys. Lett.* **317**, 388-391. doi: [10.1016/S0009-2614\(99\)01397-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01397-4)

JHA, K.N., RYAN, T.G. et FREEMAN, G.R., 1975. Radiolysis of H_2O and D_2O between 0 and 300° . *J. Phys. Chem.* **79**, 868-870. doi:[10.1021/j100576a004](https://doi.org/10.1021/j100576a004)

JIANG, P.-Y., KATSUMURA, Y., NAGAISHI, R., DOMAE, M., ISHIKAWA, K., ISHIGURE, K. et YOSHIDA, Y., 1992. Pulse radiolysis study of concentrated sulfuric acid solutions. Formation mechanism, yield and reactivity of sulfate radicals. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **88**, 1653-1658. doi:[10.1039/ft9928801653](https://doi.org/10.1039/ft9928801653)

JOBLING, M.F., MOTT, J.D., FINNEGAN, M.T., JURUKOVSKI, V., ERICKSON, A.C., WALIAN, P.J., TAYLOR, S.E., LEDBETTER, S., LAWRENCE, C.M., RIFKIN, D.B. et BARCELLOS-HOFF, M.H., 2006. Isoform-specific activation of Latent Transforming Growth Factor β (LTGF- β) by Reactive Oxygen Species. *Radiat. Res.* **166**, 839-848. doi:[10.1667/RR0695.1](https://doi.org/10.1667/RR0695.1)

JOHNSON, G.R.A. et WEISS, J., 1957. The action of X-rays (200 kV) and γ -rays (^{60}Co) on dilute aqueous solutions of ceric salts. *Proc. Roy. Soc. A* **240**, 189-205. doi: [10.1098/rspa.1957.0076](https://doi.org/10.1098/rspa.1957.0076)

- KAPLAN, I.G. et SUKHONOSOV, W.Y., 1991. Simulation of the passage of fast electrons and the early stage of water radiolysis by Monte-Carlo method. *Radiat. Res.* **127**, 1-10. doi:10.2307/3578081
- 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. doi:10.1088/0022-3700/19/17/020
- KATAYAMA, D.H., HUFFMAN, R.E. and O'BRYAN, C.L., 1973. Absorption and photoionization cross sections for H₂O and D₂O in the vacuum ultraviolet. *J. Chem. Phys.* **59**, 4309-4319. doi:10.1063/1.1680627
- KAWRAKOW, I. et ROGERS, D.W.O., 2003. *The EGSnrc Code System: Monte Carlo Simulation of Electron and Photon Transport*. NRCC Report PIRS-701.
- KENT, M.C. et SIMS, H.E., 1992. *Proceedings of the 6th International Conference on Water Chemistry of Reactor Systems*. British Nuclear Energy Society: London. p. 153.
- KEENE, J.P., 1963. Absorption spectra in irradiated water and some solutions. Optical absorptions in irradiated water. *Nature* **197**, 47-48. doi:10.1038/197047a0
- KIM, H., SHIN, K.J. et AGMÓN, N., 2001. Diffusion-influenced reversible geminate recombination in one dimension. II. Effect of a constant field. *J. Chem. Phys.* **114**, 3905-3912. doi:10.1063/1.1344607
- KLEIN, O. et NISHINA, Y., 1929. Über die Streuung von Strahlung durch freie Elektronen nach der neuen relativistischen Quantendynamik von Dirac. *Z. Phys.* **52**, 853-868. doi: 10.1007/BF01366453
- KUTCHER, G.J. et GREEN, A.E.S., 1976. A model for energy deposition in liquid water. *Radiat. Res.* **67**, 408-425. doi:10.2307/3574338
- LAVERNE, J.A., 2000. •OH radicals and oxidizing products in the gamma radiolysis of water. *Radiat. Res.* **153**, 196-200. doi:10.1667/0033-7587(2000)153[0196:ORAOP]2.0.CO;2
- LAVERNE, J.A., 2004. Radiation chemical effects of heavy ions. In: Mozumder, A. and Hatano, Y. (Eds.), *Charged Particle and Photon Interactions with Matter: Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications*. Marcel Dekker, New York, pp. 403-429.
- LAVERNE, J.A., 1988. Detection of gaseous products in the radiolysis of aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* **92**, 2808-2809. doi: 10.1021/j100321a022
- LAVERNE, J.A. et PIMBLOTT, S.M., 1995. Electron energy-loss distributions in solid, dry DNA. *Radiat. Res.* **141**, 208-215. doi:10.2307/3579049

- LEATHERBARROW, E.L., HARPER, J.V., CUCINOTTA, F.A. et O'NEILL, P., 2006. Induction and quantification of γ -H2AX foci following low and high LET-irradiation. *Int. J. Radiat. Biol.* **82**, 111–118. doi:10.1080/09553000600599783
- LEFORT, M., 1957. Phénomènes de réductions provoqués par les rayonnements nucléaires sur les solutions aqueuses de composés minéraux. *J. Chim. Phys.* **54**, 782-788.
- LEFORT, M., 1958. Radiation chemistry. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **9**, 123-156. doi:10.1146/annurev.pc.09.100158.001011.
- LEMMON, R.M., 1970. Chemical evolution. *Chem. Rev.* **70**, 95-109. doi:10.1021/cr60263a003
- LEPAGE, M., JAYASAKERA, P.M., BÄCK, S.Å.J. et BALDOCK, C., 2001. Dose resolution optimization of polymer gel dosimeters using different monomers. *Phys. Med. Biol.* **46**, 2665-2680. doi:10.1088/0031-9155/46/10/310
- LESIGNE, B., FERRADINI, C. et PUCHEAULT, J., 1973. Pulse radiolysis study of the direct effect on sulfuric acid. *J. Phys. Chem.* **77**, 2156-2158. doi:10.1021/j100636a026
- LIN, L. et BROWN, F., 2004. Dynamics of pinned membranes with application to protein diffusion on the surface of red blood cells. *Biophys. J.* **86**, 764-780. doi:10.1016/S0006-3495(04)74153-3
- LIN, L.-H., HALL, J., LIPPMANN-PIPKER, J., WARD, J.A., SHERWOOD LOLLAR, B., DEFLAUN, B., ROTHMEL, R., MOSER, D., GIHRING, T.M., MISLOWACK, B. et ONSTOTT, T.C., 2005. Radiolytic H₂ in continental crust: nuclear power for deep subsurface microbial communities. *Geochem., Geophys., Geosyst.* **6**, Q07003. doi:10.1029/2004GC000907
- LIN, M., KATSUMURA, Y., MUROYA, Y., HE, H., WU, G., HAN, Z., MIYAZAKI, T. et KUDO, H., 2004. Pulse radiolysis study on the estimation of radiolytic yields of water decomposition products in high-temperature and supercritical water: Use of methyl viologen as a scavenger. *J. Phys. Chem. A* **108**, 8287-8295. doi:10.1021/jp048854j
- LIN, L.-H., SLATER, G.F., SHERWOOD LOLLAR, B., LACRAMPE-COULOMBE, G. et ONSTOTT, T.C., 2005. The yield and isotopic composition of radiolytic H₂, a potential energy source for deep subsurface biosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 893-903. doi:10.1016/j.gca.2004.07.032
- LINDHALL, E., 2001. Computational modeling of biological membrane and interface dynamics. Thèse de doctorat, Royal Institute of Technology, Stockholm, Suède.
- LITTLE, J.B., 2000. Radiation carcinogenesis. *Carcinogenesis* **21**, 397-404. doi:10.1093/carcin/21.3.397

- LITTLE, J.B., AZZAM, E.I., de TOLEDO, S.M. et NAGASAWA, H., 2002. Bystander effects: intercellular transmission of radiation damage signals. *Radiat. Prot. Dosim.* **99**, 159–162.
- LORD, R.D., 1954. The distribution of distance in a hypersphere. *Ann. Math. Stat.* **25**, 794-798. [doi:10.1214/aoms/1177728669](https://doi.org/10.1214/aoms/1177728669)
- LUNDSTRÖM, T., CHRISTENSEN, H. et SEHESTED, K., 2004. Reactions of the HO₂ radical with OH, H, Fe²⁺ and Cu²⁺ at elevated temperatures. *Radiat. Phys. Chem.* **69**, 211-216. [doi:10.1016/S0969-806X\(03\)00462-6](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(03)00462-6)
- LYNG, F.M., SEYMOUR, C.B. et MOTHERSILL, C., 2000. Production of a signal by irradiated cells which lead to a response in unirradiated cells characteristic of the initiation of apoptosis. *Br. J. Cancer* **83**, 1223-1230. [doi:10.1054/bjoc.2000.1433](https://doi.org/10.1054/bjoc.2000.1433)
- MAGEE, J.L., 1953. Radiation chemistry. *Annu. Rev. Nucl. Sci.* **3**, 171-192. [doi:10.1146/annurev.ns.03.120153.001131](https://doi.org/10.1146/annurev.ns.03.120153.001131)
- MAGEE, J.L. et CHATTERJEE, A., 1987. Theoretical aspects of radiation chemistry *Radiation Chemistry. Principles and Applications* ed Farhatziz et M.A.J. Rodgers (New York, NY: VCH) p. 137.
- MARKLUND, S., 1976. Spectrophotometric study of spontaneous disproportionation of superoxide anion radical and sensitive direct assay for superoxide dismutase. *J. Biol. Chem.* **251**, 7504-7507.
- MASTERS, B.J. et CHALLENGER, G.E., 1955. The reduction of Ce(IV) in solutions irradiated by Au¹⁹⁸ β-particles. *J. Phys. Chem.* **59**, 1093-1096. [doi:10.1021/j150532a026](https://doi.org/10.1021/j150532a026)
- MATSUMOTO, H., HAYASHI, S., HATASHITA, M., OHNISHI, K., SHIOURA, H., OHTSUBO, T., KITAI, R., OHNISHI, T. et KANO, E., 2001. Induction of radioresistance by a nitric oxide-mediated bystander effect. *Radiat. Res.* **155**, 387–396. [doi:10.1667/0033-7587\(2001\)155\[0387:IORBAN\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1667/0033-7587(2001)155[0387:IORBAN]2.0.CO;2)
- MATTHEWS, C.N. et MOSER, R.E., 1966. Prebiological protein synthesis. *PNAS* **56**, 1087-1094. [doi:10.1073/pnas.56.4.1087](https://doi.org/10.1073/pnas.56.4.1087)
- MATTHEWS, C.N. et MOSER, R.E., 1967. Peptide synthesis from hydrogen cyanide and water. *Nature* **215**, 1230-1232. [doi:10.1038/2151230a0](https://doi.org/10.1038/2151230a0)
- MATTHEWS, R.W., 1973. Effect of solute concentration and temperature on the ceric-cerous dosimeter. *Radiat. Res.* **55**, 242-255. [doi:10.2307/3573680](https://doi.org/10.2307/3573680)
- MATTHEWS, R.W., 1984. Wavelength controlled production of SO₄⁻ radicals in the ultraviolet photolysis of ceric sulfate solutions. *Aust. J. Chem.* **37**, 475-488. [doi:10.1071/CH9840475](https://doi.org/10.1071/CH9840475)

- MATTHEWS, R.W., MAHLMAN, H.A. et SWORSKI, T.J., 1972. Elementary processes in the radiolysis of aqueous sulfuric acid solutions. Determinations of both G_{OH} and G_{SO_4} . *J. Phys. Chem.* **76**, 1265. doi:10.1021/j100653a007
- MAXWELL, C.R., PETERSON, D.C. et SHARPLESS, N.E., 1954. The effect of ionizing radiation on amino acids. I. The effect of X-rays on aqueous solutions of glycine. *Radiat. Res.* **1**, 530-545. doi:10.2307/3570220
- MAXWELL, C.R., PETERSON, D.C. et WHITE, W.C., 1955. The effect of ionizing radiation on amino acids. III. The effect of electron irradiation on aqueous solutions of glycine. *Radiat. Res.* **2**, 431-438. doi:10.2307/3570188
- McAULEY, K.B., FUXMAN, A.M. et SCHREINER, L.J., 2004. Modeling chemical and physical phenomena in polyacrylamide gel dosimeters. *J. of Phys.: Conf. Ser.* **3**, 159-162. doi: 0.1088/1742-6596/3/1/017
- McCRACKEN, D.R., TSANG, K.T. et LAUGHTON, P.J., 1998. Aspects of the physics and chemistry of water radiolysis by fast neutrons and fast electrons in nuclear reactors. Report AECL-11895, Atomic Energy of Canada Ltd., Chalk River, Ontario.
- MEDIN, J., ROSS, C.K., KLASSEN, N.V., PALMANS, H., GRUSELL, E. et GRINDBORG, J.-E., 2006. Experimental determination of beam quality factors, k_Q , for two types of Farmer chamber in a 10 MV photon and a 175 MeV proton beam. *Phys. Med. Biol.* **51**, 1503-1521. doi : 10.1088/0031-9155/51/6/010
- MEESUNGNOEN, J., BENRAHMOUNE, M., FILALI-MOUHIM, A., MANKHETKORN, S. et JAY-GERIN, J.-P., 2001. 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/ μ m: Application to ^{137}Cs gamma rays. *Radiat.Res.* **155**, 269-278. doi: 10.1667/0033-7587(2001)155[0269:MCCOTP]2.0.CO;2
- MEESUNGNOEN, J., FILALI-MOUHIM, A., MANKHETKORN, S. et JAY-GERIN, J.-P., 2001. Monte-Carlo calculation of the primary $\text{H}\cdot$ atom yield in liquid water radiolysis: effects of radiation type and temperature. *Chem. Phys. Lett.* **335**, 458-464. doi: 10.1016/S0009-2614(01)00073-2
- MEESUNGNOEN, J. et JAY-GERIN, J.-P., 2005. High-LET radiolysis of liquid water with $^1\text{H}^+$, $^4\text{He}^{2+}$, $^{12}\text{C}^{6+}$, and $^{20}\text{Ne}^{9+}$ ions: Effects of multiple ionization. *J. Phys. Chem. A* **109**, 6406-6419. doi: 10.1021/jp058037z
- MEESUNGNOEN, J. et JAY-GERIN, J.-P., 2005. Effect of multiple ionization on the yield of H_2O_2 produced in the radiolysis of aqueous 0.4 M H_2SO_4 solutions by high-LET $^{12}\text{C}^{6+}$ and $^{20}\text{Ne}^{9+}$ ions. *Radiat. Res.* **164**, 688-694. doi:10.1667/RR3459.1

MEESUNGNOEN, J., JAY-GERIN, J.-P., FILALI-MOUHIM, A. et MANKHETKORN, S., 2002. Low-energy electron penetration range in liquid water. *Radiat. Res.* **158**, 657-660. doi: [10.1667/0033-7587\(2002\)158\[0657:LEEPRI\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1667/0033-7587(2002)158[0657:LEEPRI]2.0.CO;2)

MEESUNGNOEN, J., 2007. Effect of multiple ionization on the radiolysis of liquid water irradiated with heavy ions: A theoretical study using Monte-Carlo simulations. Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke.

MEESUNGNOEN, J., FILALI-MOUHIM, A., MANKHETKORN, S. et JAY-GERIN, J.-P., 2001. 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* 1999, **103**, 11345-11349). *J. Phys. Chem. A* **105**, 2125-2126. doi: [10.1021/jp002647b](https://doi.org/10.1021/jp002647b)

MELTON, C.E. et NEECE, G.A., 1971. Rate constants and cross sections for the production of OH⁻ from O⁻, and H⁻ in water. *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6757-6759. doi: [10.1021/ja00754a007](https://doi.org/10.1021/ja00754a007)

MICHALIK, V., BEGUSOVÁ, M. et BIGILDEEV, E.A., 1998. Computer-aided stochastic modeling of the radiolysis of liquid water. *Radiat. Res.* **149**, 224-236. doi: [10.2307/3579955](https://doi.org/10.2307/3579955)

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. doi: [10.1667/0033-7587\(2003\)159\[0003:CSFLEE\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1667/0033-7587(2003)159[0003:CSFLEE]2.0.CO;2)

MILLER, S.L., 1953. A production of amino acids under possible Earth conditions. *Science* **117**, 528-529. doi: [10.1126/science.117.3046.528](https://doi.org/10.1126/science.117.3046.528)

MÖNIG, J., CHAPMAN, R. et ASMUS, K.-D., 1985. Effect of the protonation state of the amino group on the [•]OH radical induced decarboxylation of amino acids in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* **89**, 3139-3144. doi: [10.1021/j100260a037](https://doi.org/10.1021/j100260a037)

MONTROLL, E.W., 1946. A note on the theory of diffusion controlled reactions with application to the quenching of fluorescence. *J. Chem. Phys.* **14**, 202-211. doi: [10.1063/1.1724118](https://doi.org/10.1063/1.1724118)

MOTHERSILL, C. et SEYMOUR, C., 2001. Radiation-induced bystander effects: past history and future directions. *Radiat. Res.* **155**, 759-767. doi: [10.1667/0033-7587\(2001\)155\[0759:RIBEPH\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1667/0033-7587(2001)155[0759:RIBEPH]2.0.CO;2)

MOTHERSILL, C. et SEYMOUR, C., 2004. Radiation-induced bystander effects: implications for cancer. *Nat. Rev. Cancer* **4**, 158-164. doi: [10.1038/nrc1277](https://doi.org/10.1038/nrc1277)

- MOTHERSILL, C. et SEYMOUR, C., 1997. Medium from irradiated human epithelial cells but not human fibroblasts reduces the clonogenic survival of unirradiated cells. *Int. J. Radiat. Biol.* **71**, 421-427. doi:[10.1080/095530097144030](https://doi.org/10.1080/095530097144030)
- MOZUMDER, A., 1968. Theory of neutralization of an isolated ion pair: Application of the method of prescribed diffusion to random walk in a Coulomb field. *J. Chem. Phys.* **48**, 1659-1665. doi:[10.1063/1.1668892](https://doi.org/10.1063/1.1668892)
- MOZUMDER, A., 1999. *Fundamentals of Radiation Chemistry*. Academic Press, San Diego, CA.
- MOZUMDER, A. and MAGEE, J.L., 1966. Model of tracks of ionizing radiations for radical reaction mechanisms. *Radiat. Res.* **28**, 203-214. doi:[10.2307/3572190](https://doi.org/10.2307/3572190)
- MOZUMDER, A. et MAGEE, J.L., 1966. Theory of radiation chemistry. VII. Structure and reactions in low LET tracks. *J. Chem. Phys.* **45**, 3332-3341. doi: [10.1063/1.1728111](https://doi.org/10.1063/1.1728111)
- MOZUMDER, A. et MAGEE, J.L., 1975. The early events of radiation chemistry. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **7**, 83-93. doi:[10.1016/0020-7055\(75\)90052-2](https://doi.org/10.1016/0020-7055(75)90052-2)
- MULLER, J.C., FERRADINI, C. et PUCHEAULT, J., 1975. Radiolyse de l'eau à intensité élevée-I. Formation de peroxyde d'hydrogène en solution acide désaérée. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **7**, 635-641. doi:[10.1016/0020-7055\(75\)90007-8](https://doi.org/10.1016/0020-7055(75)90007-8)
- 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. doi:[10.1139/v02-173](https://doi.org/10.1139/v02-173)
- MUROYA, Y., PLANTE, I., AZZAM, E.I., MEESUNGNOEN, J., KATSUMURA, Y. et JAY-GERIN, J.-P., 2006. High-LET ion radiolysis of water: Visualization of the formation and evolution of ion tracks and relevance to the radiation-induced bystander effect. *Radiat. Res.* **165**, 485-491. doi: [10.1667/RR3540.1](https://doi.org/10.1667/RR3540.1)
- NAKAMURA, T. et HEILBRONN, L., 2006. *Handbook on Secondary Particles Production and Transport by High-Energy Ions*. World Scientific Publishing Hackensack, NJ.
- NALEWAY, C.A, SAUER, M.C., JONAH, C.D. et SCHMIDT, K.H., 1979. Theoretical analysis of the LET dependence of transient yields observed in pulse radiolysis with ion beams. *Radiat. Res.* **77**, 47-61. doi:[10.2307/3575076](https://doi.org/10.2307/3575076)
- NAVARRO-GONZALEZ, R., AKABOSHI, M., ROMERO, A. et PONNAMPERUMA, C., 1996. An inquiry into the selective protection of glycine during the radiolysis of glycine-alanine mixtures in aqueous solutions and its implications to the preservation of

- optically active amino acids in the early Earth. *J. Biol. Phys.* **22**, 87-100. doi: [10.1007/BF00954457](https://doi.org/10.1007/BF00954457)
- NEGRÓN-MENDOZA, A., RAMOS-BERNAL, S., CRUZ, E. et JUÁREZ, J. M., 2001. Radiolysis of HCN in heterogeneous phase. *Radiat. Phys. Chem.* **61**, 771-772. doi: [10.1016/S0969-806X\(01\)00400-5](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(01)00400-5)
- NETA, P., HUIE, R.E. et ROSS, A.B., 1988. Rate constants for the reactions of inorganic radicals in aqueous solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, 1027-1284. doi: [10.1063/1.555808](https://doi.org/10.1063/1.555808)
- NETA, P., SIMIC, M. et HAYON, E., 1970. Pulse radiolysis of aliphatic acids in aqueous solution. III. Simple amino acids. *J. Phys. Chem.* **74**, 1214-1220. doi: [10.1021/j100701a010](https://doi.org/10.1021/j100701a010)
- NICHIPOROV, F.G. et BYAKOV, V.M., 1970. Reactivity of Ce^{4+} ions in irradiated aqueous solutions of sulfuric acid. *High Energy Chem.* **4**, 496-497 (Traduit de *Khim. Vys. Energ.* **6**, 546-547).
- NIKJOO, H., 2003. Radiation track and DNA damage. *Iran. J. Radiat. Res.* **1**, 3-16.
- NIKJOO, H., UEHARA, S., EMFIETZOGLOU, D. et CUCINOTTA, F.A., 2006. Track-structure codes in radiation research. *Radiat. Meas.* **41**, 1052-1074. doi: [10.1016/j.radmeas.2006.02.001](https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2006.02.001)
- NIKJOO, H., UEHARA, S., EMFIETZOGLOU, D. et BRAHME, A., 2008. Heavy charged particles in radiation biology and biophysics. *New J. Phys.* **10**, 075006. doi: [10.1088/1367-2630/10/7/075006](https://doi.org/10.1088/1367-2630/10/7/075006)
- NIKJOO, H., O'NEILL, P., GOODHEAD, D.T. et TERRISSOL, M., 1997. Computational modelling of low-energy electron-induced DNA damage by early physical and chemical events. *Int. J. Radiat. Biol.* **71**, 467- 483. doi: [10.1080/095530097143798](https://doi.org/10.1080/095530097143798)
- NOYES, R.M., 1961. *Progress in Reaction Kinetics*. Edited by G. Porter and B. Stevens, Vol. 1, p. 129, Pergamon, Oxford.
- OGURA, H., 1967. Radiolysis of hydrogen cyanide in an aqueous system. Part 1. Estimation of radiolytic yield of hydrogen cyanide and product investigation. *J. Radiat. Res.* **8-3-4**, 93-99.
- OGURA, H., 1968. Radiolysis of hydrogen cyanide in an aqueous system. II. Effects of additives and reaction mechanism. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 2871-2876. doi: [10.1246/bcsj.41.2871](https://doi.org/10.1246/bcsj.41.2871)

- OGURA, H., FUJIMURA, T., MUROZONO, S., HIRANO, K. et KONDO, M., 1972. Radiolysis of Hydrogen Cyanide in an Aqueous System. III. pH Dependence of Radiolysis. *J. Nucl. Sci. Tech.* **9**, 339-343.
- OGURA, H. et HAMILL, W.H., 1973. Positive hole migration in pulse-irradiated water and heavy water. *J. Phys. Chem.* **77**, 2952-2954. [doi: 10.1021/j100643a005](https://doi.org/10.1021/j100643a005)
- OHNO, S.-I., NAGAYAMA, H., OKAZAKI, K. et SATO, S., 1975. The calculation of the primary radiolysis yield of water vapor irradiated by 10-keV electrons. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 2153-2157. [doi:10.1246/bcsj.48.2153](https://doi.org/10.1246/bcsj.48.2153)
- ÖLVE CZKY, B. et VERKMAN, A., 1998. Monte Carlo analysis of obstructed diffusion in three dimensions: Application to molecular diffusion in organelles. *Biophys. J.* **74**, 2722-2730 [doi:10.1016/S0006-3495\(98\)77978-0](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(98)77978-0)
- O'NEILL, P., AL-KAZWINI, A.T., LAND, E.J., et FIELDEN, E.M., 1991. Early chemical events in the development of radiation damage of DNA – Novel approaches. Dand: Fielden, E.M. et O'Neill, P. (Eds.). *The Early Effects of Radiation on DNA*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 125-140.
- OPARIN, A.I., 1924. Proischogdeni Zhizni. Moskovsky Rabotchii, Moscou; (1938) "The Origin of Life". Macmillan Company, New York.
- PAKSBI, A. K. The natural nuclear reactor at Olko: a comparison with modern nuclear reactors. <http://www.physics.isu.edu/radinf/Files/Okloreactor.pdf>
- PARK, C. C., HENSHALL-POWELL, R. L., ERICKSON, A. C., TALKHOUK, R., PARVIN, B., BISSEL, M.J. et BARCELLOS-HOFF, M. H., 2003. Ionizing radiation induces heritable disruption of epithelial cell interactions. *PNAS* **100**, 10728–10733. [doi:10.1073/pnas.1832185100](https://doi.org/10.1073/pnas.1832185100)
- PASTINA, B. et LAVERNE, J.A., 1999. Hydrogen peroxyde production in the radiolysis of water with heavy ions. *J. Phys. Chem. A* **103**, 1592-1597. [doi: 10.1021/jp984433o](https://doi.org/10.1021/jp984433o)
- PARETZKE, H.G., 1987. Radiation track structure theory. In: Freeman, G.R. (Ed.), *Kinetics of Nonhomogeneous Processes*. Wiley, New York, pp. 89-170.
- PEISACH, M. et STEYN, J., 1960. Radiolytic oxidation of ferrous solutions with standardized internal sources of Phosphorus-32. *Nature* **187**, 58-59. [doi: 10.1038/187058a0](https://doi.org/10.1038/187058a0)
- PERALTA, L., 2002. Monte Carlo simulation of neutron thermalization in matter. *Eur. J. Phys.* **23**, 307-314. [doi:10.1088/0143-0807/23/3/309](https://doi.org/10.1088/0143-0807/23/3/309)

- PETERS, M.H., 2000. The Smoluchowski diffusion equation for structured macromolecules near structured surfaces. *J. Chem. Phys.* **112**, 5488-5498. doi: [10.1063/1.481115](https://doi.org/10.1063/1.481115)
- PIMBLOTT, S.M. et LAVERNE, J.A., 1997. Stochastic simulation of the electron radiolysis of water and aqueous solutions. *J. Phys. Chem. A* **101**, 5828-5838. doi: [10.1021/jp970637d](https://doi.org/10.1021/jp970637d)
- PIMBLOTT, S.M. et LAVERNE, J.A., 2002. Effects of track structure on the ion radiolysis of the Fricke dosimeter. *J. Phys. Chem. A* **106**, 9420-9427. doi: [10.1021/jp020830u](https://doi.org/10.1021/jp020830u)
- PIMBLOTT, S.M., LAVERNE, J.A. et MOZUMDER, A., 1996. Monte Carlo simulation of range and energy deposition by electrons in gaseous and liquid water. *J. Phys. Chem.* **100**, 8595-8606. doi: [10.1021/jp9536559](https://doi.org/10.1021/jp9536559)
- PIMBLOTT, S.M. et MOZUMDER, A., 2004. Modeling of physicochemical and chemical processes in the interactions of fast charged particles with matter. Dans: Mozumder, A. et Hatano, Y. (Eds.), *Charged Particle and Photon Interactions with Matter: Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications*. Marcel Dekker, New York, pp. 75-103.
- PIMBLOTT, S.M. et LAVERNE, J.A., 2007. Production of low-energy electrons by ionizing radiation. *Radiat. Phys. Chem.* **76**, 1244-1247. doi: [10.1016/j.radphyschem.2007.02.012](https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2007.02.012)
- PLANTE, I. et CUCINOTTA, F.A., 2008. Ionization and excitation cross sections for the interaction of HZE particles in liquid water and application to Monte-Carlo simulation of radiation tracks. *New J. Phys.* **10**, 125020. doi: [10.1088/1367-2630/10/12/125020](https://doi.org/10.1088/1367-2630/10/12/125020)
- PLANTE, I. et CUCINOTTA, F.A., 2009. Cross sections for the interactions of 1 eV – 100 MeV electrons in liquid water and application to Monte-Carlo simulation of HZE radiation tracks. *New J. Phys.* **11**, 063047. doi: [10.1088/1367-2630/11/6/063047](https://doi.org/10.1088/1367-2630/11/6/063047)
- PLANTE, I.L., FILALI-MOUHIM, A. et JAY-GERIN, J.-P., 2005. SimulRad: a Java interface for a Monte-Carlo simulation code to visualize in 3D the early stages of water radiolysis. *Radiat. Phys. Chem.* **72**, 173–180. doi: [10.1016/j.radphyschem.2004.04.141](https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.04.141)
- PLANTE, I. et JAY-GERIN, J.-P., 2006. Monte-Carlo “step-by-step” simulation of the early stages of liquid water radiolysis: 3D visualization of the initial radiation track structure and its subsequent chemical development. *J. of Phys.: Conf. Series* **56**, 153–155. doi: [10.1088/1742-6596/56/1/015](https://doi.org/10.1088/1742-6596/56/1/015)
- 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.

- PORTESS, D.I., BAUER, G., HILL, M.A. et O'NEILL, P., 2007. Low-dose irradiation of nontransformed cells stimulates the selective removal of precancerous cells via intercellular induction of apoptosis *Cancer Res.* **67**, 1246-1253. doi: [10.1158/0008-5472.CAN-06-2985](https://doi.org/10.1158/0008-5472.CAN-06-2985)
- PRASAD, K.N., 1995. *Handbook of Radiobiology*. 2^{ème} édition. CRC Press, Boca Raton, Fl.
- PRESS, W.H., TEUKOLSKY, S.A., VETTERLING, W.T. et FLANNERY, B.P., 1992. *Numerical Recipes in Fortran*. 2^{ème} Édition, Cambridge University Press, Cambridge.
- PRISE, K. M., AHNSTROM, G., BELLI, M., CARLSSON, J., FRANKENBERG, D., KIEFER, J., LOBRICH, M., MICHAEL, B. D., NYGREN, J. SIMONE, G. et STENERLOW, B., 1998. A review of dsb induction data for varying quality radiations. *Int. J. Radiat. Biol.* **74**, 173–184. doi:[10.1080/095530098141564](https://doi.org/10.1080/095530098141564)
- RAESIDE, D.E., 1976. Monte-Carlo principles and applications. *Phys. Med. Biol.* **21**, 181-197. doi : [10.1088/0031-9155/21/2/001](https://doi.org/10.1088/0031-9155/21/2/001)
- REIF, F., 1965. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. McGraw-Hill, New York, NY.
- RICE, S.A., 1985. *Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 25 (Diffusion-Limited Reactions)*. Elsevier, Amsterdam, 1985.
- ROWNTREE, P., PARENTEAU, L. et SANCHE, L., 1991. Electron stimulated desorption via dissociative attachment in amorphous H₂O. *J. Chem. Phys.* **94**, 8570-8576. doi:[10.1063/1.460090](https://doi.org/10.1063/1.460090)
- RUDD, M.E., 1990. Cross sections for production of secondary electrons by charged particles. *Radiat. Prot. Dosim.* **31** 17-22.
- RZAD, S.J., INFELTA, P., WARMAN, J.M. et SCHULER, R.H., 1970. Kinetics of electron scavenging and ion recombination in the radiolysis of hydrocarbon solutions. *J. Chem. Phys.* **52**, 3971-3983. doi:[10.1063/1.1673597](https://doi.org/10.1063/1.1673597)
- SABOL, J. et WENG, P.-S., 1995. *Introduction to Radiation Protection Dosimetry*. World Scientific, Hackensack, NJ, USA.
- SAENGER, W., 1984. *Principles of Nucleic Acid Structure*. Springer-Verlag, New York.
- SALOMONS, G.J., PARK, Y.S., McAULEY, K.B. et SCHREINER, L.J., 2002. Temperature increases associated with polymerization of irradiated PAG dosimeters. *Phys. Med. Biol.* **47**, 1435-1448. doi : [10.1088/0031-9155/47/9/301](https://doi.org/10.1088/0031-9155/47/9/301)

- SAMUEL, A.H. et MAGEE, J.L., 1953. Theory of radiation chemistry. II. Track effects in radiolysis of water. *J. Chem. Phys.* **21**, 1080-1087. [doi:10.1063/1.1699113](https://doi.org/10.1063/1.1699113)
- SANTOS, B.M., 1986. On the distribution of the nearest neighbor. *Am. J. Phys.* **54**, 1139-1141. [doi:10.1119/1.14731](https://doi.org/10.1119/1.14731)
- SANO, H. et TACHYIA, M., 1979. Partially diffusion-controlled recombination. *J. Chem. Phys.* **71**, 1276-1282. [doi:10.1063/1.438427](https://doi.org/10.1063/1.438427)
- SAUER, M.C., Jr., HART, E.J., NALEWAY, C.A., JONAH, C.D. et SCHMIDT, K.H., 1978. Pulse radiolysis with $^2\text{H}^+$ and $^4\text{He}^{2+}$. Fast and slow formation of Fe^{3+} in acidic Fe^{2+} solutions. *J. Phys. Chem.* **82**, 2246-2248. [doi: 10.1021/j100509a019](https://doi.org/10.1021/j100509a019)
- SAUER, M.C., Jr., JONAH, C.D., SCHMIDT, K.H. et NALEWAY, C.A., 1983. LET dependences of yields in the pulse radiolysis of aqueous systems with $^2\text{H}^+$ and $^4\text{He}^{2+}$. *Radiat. Res.* **93**, 40-50. [doi:10.2307/3575942](https://doi.org/10.2307/3575942)
- SAUER, M.C., Jr, SCHMIDT, K.H., HART, E.J. NALEWAY, C.A. et JONAH, C.D., 1977. LET dependence of transient yields in the pulse radiolysis of aqueous systems with deuterons and α Particles. *Radiat. Res.* **70**, 91-106. [doi:10.2307/3574734](https://doi.org/10.2307/3574734)
- SAUTER, F., 1931. Über den Atomaren Photoeffekt in der K-Schale nach der Relativistischen Wellenmechanik Diracs. *Ann. Phys.* **11**, 454-488. [doi: 10.1002/andp.19314030406](https://doi.org/10.1002/andp.19314030406)
- SAWANT, S.G., RANDERS-PEHRSON, G., GEARD, C.R., BRENNER, D.J. and HALL, E. J. 2001. The bystander effect in radiation oncogenesis: I. Transformation of C3H 10T1/2 cells in vitro can be initiated in the unirradiated neighbors of irradiated cells. *Radiat. Res.* **155**, 397-401. [doi: 10.1667/0033-7587\(2001\)155\[0397:TBEIRO\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1667/0033-7587(2001)155[0397:TBEIRO]2.0.CO;2)
- SCHOLES, G. et SIMIC, M., 1964. Action of γ -rays on aqueous solutions of nitrous oxyde and the effects of added solutes. *J. Phys. Chem.* **68**, 1731-1737. [doi: 10.1021/j100789a010](https://doi.org/10.1021/j100789a010)
- SCHULER, R.H. et ALLEN, A.O., 1957. Radiation chemistry studies with cyclotron beams of variable energy: Yields in aerated ferrous sulfate solution. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1565-1572. [doi: 10.1021/ja01564a012](https://doi.org/10.1021/ja01564a012)
- SCHWARZ, H.A., 1969. Applications of the spur diffusion model to the radiation chemistry of aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* **73**, 1928-1937. [doi:10.1021/j100726a047](https://doi.org/10.1021/j100726a047)
- SEHESTED, K., BJERGBAKKE, E. et FRICKE, H., 1993. The primary species yields in the ^{60}Co γ -ray radiolysis of aqueous solutions of H_2SO_4 between pH 7 and 0.46. *Radiat. Res.* **56**, 385-399. [doi:10.2307/3573674](https://doi.org/10.2307/3573674)
- SELMAN, J., 1983. *Elements of Radiobiology*. Charles C. Thomas, Springfield, IL.

SIEGBAHN, H., ASPLUND, L. et KELFVE, P., 1975. The Auger electron spectrum of water vapour. *Chem. Phys. Lett.* **35**, 330-335. [doi:10.1016/0009-2614\(75\)85615-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(75)85615-6)

SHALEK, R.J., SINCLAIR W.K. et CALKINS, J.C., 1962. The relative biological effectiveness of 22-Mevp X-rays, cobalt-60 gamma rays, and 200-Kvcp X-rays: II. The use of the ferrous sulfate dosimeter for X-ray and gamma-ray beams. *Radiat. Res.* **16**, 344-351. [doi:10.2307/3571164](https://doi.org/10.2307/3571164)

SHERWOOD LOLLAR, B., VOGLESONGER, K., LIN, L.-H., LACRAMPE- COULOUME, G., TELLING, J., ABRAJANO, T.A., ONSTOTT, T.C. et PRATT, L.M., 2007. Hydrogeologic controls on episodic H₂ release from Precambrian fractured rocks – Energy for subsurface life on Earth and Mars. *Astrobiology* **7**, 971-986. [doi: 10.1089/ast.2006.0096](https://doi.org/10.1089/ast.2006.0096)

SHIRAISHI, H., KATSUMURA, Y., HIROISHI, D. et ISHIGURE, K., 1988. Pulse-radiolysis study on the yield of hydrated electron at elevated temperatures. *J. Phys. Chem.* **92**, 3011-3017. [doi: 10.1021/j100321a061](https://doi.org/10.1021/j100321a061)

SOLOMON, T. 2001. The definition and unit of ionic strength. *J. Chem. Edu.* **78**, 1691-1692

SPINKS, J.W.T. et WOODS, R.J., 1990. *An Introduction to Radiation Chemistry*. John Wiley & Sons, New York, NY.

ŠTEFANIĆ, I., BONIFACIĆ, M., KLAUS-DIETER, A. et ARMSTRONG, D.A., 2001. Absolute rate constants and yields of transients from hydroxyl radical and H atom attack on glycine and methyl-substitute glycine anions. *J. Phys. Chem. A* **105**, 8681-8690. [doi:10.1021/jp011975o](https://doi.org/10.1021/jp011975o)

STORM, E. et ISRAEL, H.I., 1967. *Photon Cross Sections from 0.001 to MeV for Elements 1 through 100*. Los Alamos Scientific Laboratory report 3753, New Mexico.

SUMIYOSHI, T. et KATAYAMA, M., 1982. The yield of hydrated electrons at 30 picoseconds. *Chem. Lett.* **11**, 1887-1890. [doi:10.1246/cl.1982.1887](https://doi.org/10.1246/cl.1982.1887)

SWEENEY, M.A., TOSTE, A.P. et PONNAMPERUMA, C., 1976. Formation of amino acids by cobalt-60 irradiation of hydrogen cyanide solutions. *Origins of Life* **7**, 187-189. [doi:10.1007/BF00926936](https://doi.org/10.1007/BF00926936)

SWIATLA-WOJCIK, D. et BUXTON, G.V., 1995. Modeling of radiation spur processes in water at temperatures up to 300 °C. *J. Phys. Chem.* **99**, 11464-11471. [doi: 10.1021/j100029a026](https://doi.org/10.1021/j100029a026)

SWIATLA-WOJCIK, D. et BUXTON, G.V., 1998. Modelling of linear energy transfer effects on track core processes in the radiolysis of water up to 300°C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94**, 2135-2141. [doi:10.1039/a802075b](https://doi.org/10.1039/a802075b)

- SWORSKI, T.J., 1954. Yields of hydrogen peroxide in the decomposition of water by Cobalt γ -radiation. I. Effect of bromide ion. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4687-4692. doi: [10.1021/ja01647a058](https://doi.org/10.1021/ja01647a058)
- TAI, H., BICHSEL, H., WILSON, J.W., SHINN, J.L., CUCINOTTA, F.A. et BADAVI, F.F., 1997. Comparison of stopping power and range databases for radiation transport studies. *NASA Technical paper* 3644.
- TERRISOL, M. et BAUDRÉ, A., 1990. Simulation of space and time evolution of radiolytic species induced by electrons in water. *Radiat. Prot. Dosim.* **31**, 175-177. <http://rpd.oxfordjournals.org/cgi/content/abstract/31/1-4/175>
- THOMAS, J.K., 1965. The nature of the reducing species in the radiolysis of acidic aqueous solutions at high intensities. *Int. J. App. Rad. Isotop.* **16**, 451-456. doi: [10.1016/0020-708X\(65\)90002-5](https://doi.org/10.1016/0020-708X(65)90002-5)
- THOMAS, J.K. et BENSASSON, R.V., 1967. Direct observation of regions of high ion and radical concentration in the radiolysis of water and ethanol. *J. Chem. Phys.* **46**, 4147-4148. doi: [10.1063/1.1840498](https://doi.org/10.1063/1.1840498)
- THOMAS, J.K. et HART, E.J., 1962. The radiolysis of aqueous solutions at high intensities. *Radiat. Res.* **17**, 408-412. doi: [10.2307/3571103](https://doi.org/10.2307/3571103)
- TOBUREN, L.H., 2004. Ionization and secondary electron production by fast charged particles. Dans: Mozumder, A. et Hatano, Y. (Eds.), *Charged Particle and Photon Interactions with Matter: Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications*. Marcel Dekker, New York, pp. 31-74.
- TOWNSEND, L.W., 2005. Implications of the space radiation environment for human exploration in deep space. *Radiat. Prot. Dosim.* **115**, 44-50. doi: [10.1093/rpd/nci141](https://doi.org/10.1093/rpd/nci141)
- TRUMBORE, C. N., SHORT, D. R., FANNING, J. E. et OLSON, J. H., 1978. Effects of pulse dose on hydrated electron decay kinetics in the pulse radiolysis of water. A computer modeling study. *J. Phys. Chem.* **82**, 2762-2767. doi: [10.1021/j100515a002](https://doi.org/10.1021/j100515a002)
- TRUMBORE, C.N., YOUNGBLADE, W et SHORT, D. R., 1984. Computer modeling of data from pulse radiolysis studies of aqueous solutions containing scavengers of spur intermediates. *J. Phys. Chem.* **88**, 5057-5061. doi: [10.1021/j150665a052](https://doi.org/10.1021/j150665a052)
- TSENG, H.K., PRATT, R.H., YU, S. et RON, A., 1978. Photoelectron angular distributions. *Phys. Rev. A* **17**, 1061-1079. doi: [10.1103/PhysRevA.17.1061](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.17.1061)
- TUBIANA, M., DUTREIX, J. et WAMBERSIE, A., 1986. *Radiobiologie*. Hermann, Paris.
- TURNER, J., 2007. *Atoms, Radiation and Radiation Protection*. Wiley-VCH, 3rd Edition.

- TURNER, J.E., HAMM, R.N., WRIGHT, H.A., MÓDOLO, J.T. et SORDI, G.M.A.A., 1980. Monte Carlo calculation of initial energies of Compton electrons and photoelectrons in water irradiated by photons with energies up to 2 MeV. *Health Phys.* **39**, 49-55.
- 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. [doi:10.1016/1359-0197\(88\)90056-2](https://doi.org/10.1016/1359-0197(88)90056-2)
- 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. [doi:10.2307/3576111](https://doi.org/10.2307/3576111)
- UEHARA, S. et NIKJOO, H., 2006. Monte Carlo simulation of water radiolysis for low-energy charged particles. *J. Rad. Res.* **47**, 69-81. [doi:10.1269/jrr.47.69](https://doi.org/10.1269/jrr.47.69)
- VERNIKOS, J. et NICOGOSSIAN, A. E., 1998. *Strategic Program Plan for Space Radiation Health Research*. NASA Life Sciences Division, Office of Life and Microgravity Sciences and Applications.
- VON NEUMANN, J., 1951. Various techniques used in connection with random digits. *NBS Appl. Math. Ser.* **12**, 36-38. Washington, D.C.: US government printing office.
- VON SONNTAG, C., 2006. *Free-Radical-Induced DNA Damage and its Repair*. Springer-Verlag, Berlin.
- VON SONNTAG, C., 1987. *Chemical Basis of Radiation Biology*. Taylor & Francis, London, UK.
- WARD, J.F., 1981. Some biochemical consequences of the spatial distribution of ionizing radiation produced free radical. *Radiat. Res.* **86**, 185-195. [doi:10.2307/3575500](https://doi.org/10.2307/3575500)
- WARD, J.F., 1988. DNA damage produced by ionizing radiation in mammalian cells: identities, mechanisms of formation, and repairability. *Prog. Nucleic Acid. Res. Mol. Biol.* **35** 95-128. [doi:10.1016/S0079-6603\(08\)60611-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6603(08)60611-X)
- WATANABE, R. et SAITO, K., 2001. Monte Carlo simulation of water radiolysis in oxygenated condition for monoenergetic electrons from 100 eV to 1 MeV. *Radiat. Phys. Chem.* **62**, 217-228. [doi:10.1016/S0969-806X\(01\)00195-5](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(01)00195-5)
- WATT, D.E., 1996. *Quantities for Dosimetry of Ionizing Radiations in Liquid Water*. Taylor & Francis, London, UK.

- WILLIS, C., BOYD, A.W., ROTHWELL, A.E. et MILLER, O.A., 1969. Experimental and calculated yield in the radiolysis of water at very high dose rates. *Int. J. radiat. Phys. Chem.* **1**, 373-381. [doi:10.1016/0020-7055\(69\)90034-5](https://doi.org/10.1016/0020-7055(69)90034-5)
- WOLFF, R.K., BRONSKILL, M.J., ALDRICH, J.E., et HUNT, J.W., 1973. Picosecond pulse radiolysis. IV. Yield of the solvated electron at 30 picoseconds. *J. Phys. Chem.* **77**, 1350-1355. [doi: 10.1021/j100630a008](https://doi.org/10.1021/j100630a008)
- YAMAGUCHI, H., 1989. A spur diffusion model applied to estimate the yields of species in water irradiated by monoenergetic photons of 50 eV-2 MeV. *Radiat. Phys. Chem.* **34**, 801-807. [doi:10.1016/1359-0197\(89\)90288-9](https://doi.org/10.1016/1359-0197(89)90288-9)
- YAMAGUCHI, H., 1997. Calculation of G-Value of Fricke Dosimeter Irradiated by Photons of 100 eV-10 MeV. Dans: *Microdosimetry: An Interdisciplinary Approach*, edited by Goodhead, D.T., O'Neill, P. et Menzel, H.G., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- YAMAGUCHI, H., UCHIHORI, Y., YASUDA, N., TAKADA, M. et KITAMURA, H., 2005. Estimation of yields of OH radicals in water irradiated by ionizing radiation. *J. Radiat. Res.* **46**, 333-341. [doi:10.1269/jrr.46.333](https://doi.org/10.1269/jrr.46.333)
- YAO, W.-M. *et al.* (Particle Data Group), 2006. Review of particle physics. *J. Phys. G: Nucl. Part. Phys.* **33**, 1-1232. [doi:10.1088/0954-3899/33/1/001](https://doi.org/10.1088/0954-3899/33/1/001)
- YUASA, S., 1994. Molecular chirality and the origin of life. *J. Biol. Phys.* **20**, 229-233. [doi: 10.1007/BF00700440](https://doi.org/10.1007/BF00700440)
- ZELNYI, L.M. et MILOVANOV, A.V., 2004. Fractal topology and strange kinetics: from percolation theory to problems in cosmic electrodynamics. *Phys. Usp.* **47**, 749-788. [doi: 10.1070/PU2004v047n08ABEH001705](https://doi.org/10.1070/PU2004v047n08ABEH001705)
- ZHOU, H., RANDERS-PEHRSON, G., WALDREN, C.A., VANNAIS, D. et HEI, T.K., 2000. Induction of a bystander mutagenic effect of alpha particles in mammalian cells. *PNAS* **97**, 2099-2104. [doi:10.1073/pnas.030420797](https://doi.org/10.1073/pnas.030420797)
- ZIRKLE, R.E., MARCHBANK, D.F. et KUCK, K.D., 1952. Exponential and sigmoid survival curves resulting from alpha and X irradiation of aspergillus spores. *J. Cellular Comp. Physiol.* **39**, 75-85.

Liens Internet:

<http://astronomy.swin.edu.au/sao/guest/knebe/>

<http://www.crbond.com/download/misc/rpoly.cpp>

Weisstein, Eric W. "Sphere Point Picking." From *MathWorld*--A Wolfram Web Resource. <http://mathworld.wolfram.com/SpherePointPicking.html>

<http://www.nndc.bnl.gov/exfor7/endl00.htm>

<http://planetmath.org/encyclopedia/AcceptanceRejectionMethod.html>

<http://www.pumma.nl/index.php/Theory/NumericalApproaches>

Annexe I

High-LET Ion Radiolysis of Water: Visualization of the Formation and Evolution of Ion Tracks and Relevance to the Radiation-Induced Bystander Effect

Yusa Muroya, Ianik Plante, Edouard I. Azzam, Jintana Meesungnoen, Yosuke Katsumura et Jean-Paul Jay-Gerin

Radiation Research **165**, 458-491 (2006)

High-LET ion radiolysis of water: visualization of the formation and evolution of ion tracks and relevance to the radiation-induced bystander effect

by

Yusa Muroya,^{a,b} Ianik Plante,^a Edouard I. Azzam,^c Jintana Meesungnoen,^a
Yosuke Katsumura^d and Jean-Paul Jay-Gerin^{a,1}

Manuscript category: **“Short communication”** (18 p.)

Web submission (August 26, 2005)

Number of figures: **3**

Number of footnotes: **7**

Running head: **Structure of Ion Tracks in Liquid Water**

Radiation Research

August 2005

Muroya, Y., Plante, I., Azzam, E.I., Meesungnoen, J., Katsumura, Y. and Jay-Gerin, J.-P. High-LET Ion Radiolysis of Water: Visualization of the Formation and Evolution of Ion Tracks and Relevance to the Radiation-Induced Bystander Effect. *Radiat. Res.*

ABSTRACT

Ionizing radiation-induced bystander effects, commonly observed in cell populations exposed to high linear energy transfer (LET) radiations, is initiated by damage to a cellular molecule which then gives rise to a toxic signal exported to other neighboring cells not directly hit by radiation. A major goal in studies of this phenomenon is the identification of this initial radiation-induced lesion. Liquid water being the main constituent of biological matter, reactive species involved in the induction of this lesion are likely those produced by water radiolysis in the cellular environment. In this context, the radiation track structure is of crucial importance in specifying the precise location of the radiolytic species and their subsequent signaling or damaging effects. We report here Monte-Carlo track structure simulations of the radiolysis of liquid water by four different impacting ions $^1\text{H}^+$, $^4\text{He}^{2+}$, $^{12}\text{C}^{6+}$, and $^{20}\text{Ne}^{10+}$ with the same LET ($\sim 70 \text{ keV}/\mu\text{m}$). The initial radial distribution profiles of the various water decomposition products (e_{aq}^- , $\cdot\text{OH}$, H^\cdot , H_2 , and H_2O_2) for the different ions considered are presented and discussed briefly in the context of track structure theory. As an example, the formation and temporal evolution of simulated 24-MeV $^4\text{He}^{2+}$ ion tracks (LET $\sim 26 \text{ keV}/\mu\text{m}$) are also reported for each radiolytic species from 1 ps to 10 μs . In particular, examination of the calculations reveals that the ion track structure is completely lost by $\sim 1 \mu\text{s}$.

Keywords: Liquid water; Radiolysis; Accelerated heavy ions; Linear energy transfer; Monte-Carlo track structure simulations; Temporal evolution of ion tracks; Radiolytic yields; Bystander effect.

INTRODUCTION

It has long been considered that the genotoxic effects of ionizing radiation are a consequence of residual DNA damage that arises from the direct interaction of radiation with the nuclei of exposed cells (1). However, evidence accumulated over the past two decades indicates that genetic damage in cells need not be the effect of direct nuclear irradiation. Radiation-induced genomic instability experiments show that the progeny of cells that survive a radiation exposure harbors genetic lesions that are different in nature from those that initially occurred in the irradiated parental cells (2). Furthermore, gene mutations may also occur when the cytoplasm (not the nucleus) is specifically targeted with charged particles using microbeam irradiation (3). More importantly, bystander effect studies mainly with cell populations exposed to very low fluences of α -particles show that biological changes, including genetic alterations, occur in cells that are not directly irradiated (4). These studies indicate that molecular signals transmitted from irradiated to neighboring nonirradiated cells lead to biological responses in bystander cells, and the target for genetic damage is much larger than the nucleus of the irradiated cell (reviewed in refs. 5, 6).

Radiation-induced bystander effects have been observed in cells of varying genetic background, lineage and organ origin. Their widespread occurrence is likely to have important consequences to radiation risk assessment, radiotherapy, and diagnostic radiology. While adequate evidence for such effects exists, a clear understanding of the basic mechanisms by which they occur is only beginning to emerge. Gap-junction intercellular communication and diffusible factor(s) secreted by irradiated cells have been implicated in expression of bystander responses. Metabolic redox reactions appear to be common to both mechanisms (7). Cellular phenotype, radiation quality or linear energy transfer (LET) (i.e., the stopping power, $-dE/dx$), and dose are also likely modulators of the molecular and biochemical signaling events involved.

Liquid water being the main constituent of living cells (~85%), knowledge of the yield and precise location of water radiolytic species is critical to our understanding of early

events involved in signaling the bystander effect. In fact, the water decomposition products e_{aq}^- (hydrated electron), $\cdot\text{OH}$, H^\cdot , H_2 , and H_2O_2 (for a review, see ref. 8) generated initially in the cellular environment traversed by ionizing particle tracks can react efficiently with many cellular molecules causing both covalent modifications and change in cell signaling that may subsequently act as triggers of bystander effects (9-12).^{2,3} In this context, the radiation track structure is of crucial importance in specifying the spatial distribution of all the radiolytic species and free radical intermediates created by the passage of the impacting ion (15, 16) and the subsequent damage or signaling effects. For example, the finding that similar doses of different radiation types like α -particles or γ -rays lead to biological changes with varying effectiveness (see, for example, refs. 17, 18), where a more nonuniform geometric distribution of absorbed energy is biologically more efficient, emphasizes the importance of the initial local distribution of reactants in the response of irradiated cells. Such knowledge would be significant in the development of predictive computational models that bridge together data characterizing the various steps involved in biological processes leading to propagation of bystander effects.

Successful prediction of the effects of radiation type and energy in radiolysis not only requires a realistic description of the early physical aspects of the radiation track structure, but also an accurate modeling of the temporal dependence of the spatial distributions of the various radiation-induced reactive species in the tracks. Here, as an example, we have studied the initial, nonhomogeneous deposition of radiation energy in water exposed to 24-MeV helium ions (LET ~ 26 keV/ μm). The temporal, three-dimensional development of the track, in which the various water decomposition products are specified and allowed to diffuse and react with one another (or with the milieu), is modeled using Monte-Carlo ion track structure simulations between 1 ps and 10 μs . The initial radial distribution profiles of the different radiolytic species for four different impacting ions ($^1\text{H}^+$, $^4\text{He}^{2+}$, $^{12}\text{C}^{6+}$, and $^{20}\text{Ne}^{10+}$) with the same LET (~ 70 keV/ μm) are also presented and discussed briefly in the context of the theory of track structure.

MONTE-CARLO SIMULATIONS

The complex succession of events that follow the irradiation of a biological system can usually be divided into four, more or less distinct, consecutive stages: (i) deposition of radiant energy and formation of initial products in a specific, highly nonhomogeneous track structure geometry ("physical" stage), (ii) establishment of thermal equilibrium in the bulk medium with reactions and reorganization of initial products to give stable molecules and chemically reactive species such as free atoms and radicals ("physicochemical" stage), (iii) thermal chemistry during which the various reactive species diffuse and react with one another (or with the environment) until all intratrack reactions are complete ("chemical" stage), and (iv) biological system response to chemical products of irradiation ("biological" stage) (19). Since this study deals with the ion radiolysis of pure, deaerated liquid water, only the first three stages need to be considered here.

In the calculations reported, the complete sequence of all individual stochastic events is modeled using our Monte-Carlo code IONLYS-SBS for the simulation of ion track segments in water and their subsequent diffusion-kinetic development up to $\sim 10 \mu\text{s}$. This code, which follows the reactant trajectories on an event-by-event basis, enables one to keep control of the spatial distribution of all generated radical and molecular species (e_{aq}^- , $\cdot\text{OH}$, H^\cdot , H_2 , and H_2O_2) at all times. The detailed implementation of this code has been given elsewhere (20, 21 and references cited).

Short (1-5 μm) track segments of four different incident ions $^1\text{H}^+$, $^4\text{He}^{2+}$, $^{12}\text{C}^{6+}$, and $^{20}\text{Ne}^{10+}$ have been calculated at the same LET. The chosen LET value is $\sim 70 \text{ keV}/\mu\text{m}$, which is less than the maximum LET at the Bragg peak of the stopping power curve for each ion in water. The corresponding ion energies are 150 keV for $^1\text{H}^+$, 1.75 MeV/nucleon for $^4\text{He}^{2+}$, 25.5 MeV/nucleon for $^{12}\text{C}^{6+}$, and 97.5 MeV/nucleon for $^{20}\text{Ne}^{10+}$. Within these segments of tracks, the energy and LET of the ions are kept constant. Finally, at the incident ion energies considered here, interactions involving electron capture and loss by the moving ions (charge-changing collisions) have been neglected (22).

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows typical two-dimensional representations of 1-5 μm track segments of $^1\text{H}^+$, $^4\text{He}^{2+}$, $^{12}\text{C}^{6+}$, and $^{20}\text{Ne}^{10+}$ ions generated at the origin and along the Y-axis, calculated (at 10^{-13} s) under the same LET conditions (~ 70 keV/ μm).

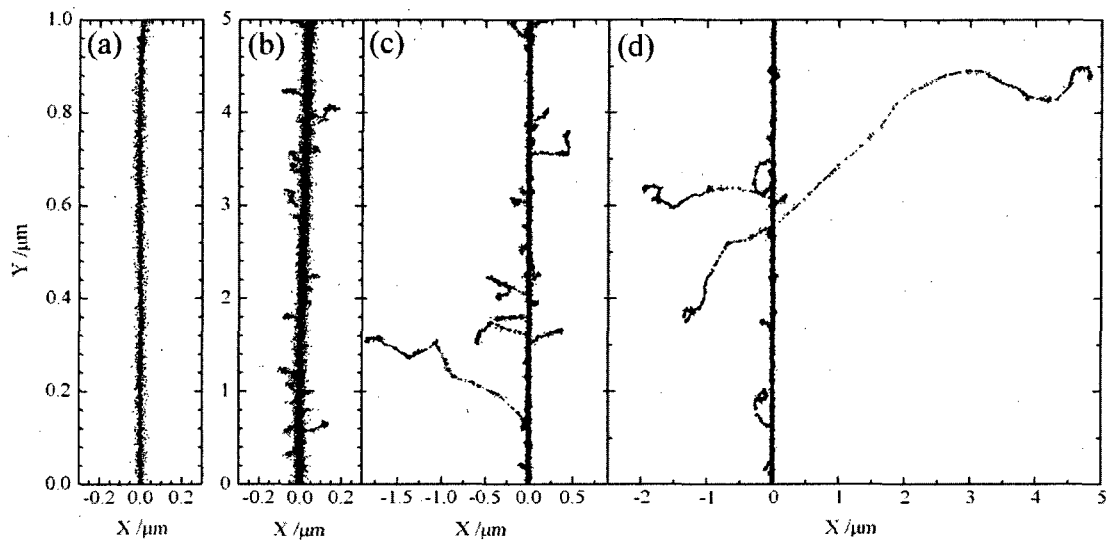


Figure 1: Projections over the XY plane of track segments calculated (at 10^{-13} s) for impacting $^1\text{H}^+$ (0.15 MeV), $^4\text{He}^{2+}$ (1.75 MeV/nucleon), $^{12}\text{C}^{6+}$ (25.5 MeV/nucleon), and $^{20}\text{Ne}^{10+}$ (97.5 MeV/nucleon) ions generated at the origin and along the Y-axis in liquid water at 25 $^{\circ}\text{C}$ under identical LET conditions (~ 70 keV/ μm) (see text). Dots represent the energy deposited at points where an interaction occurred. Note that the track segments for the different ions have been chosen equal to 5 μm , except for $^1\text{H}^+$ for which we have adopted a track length of 1 μm . This reduction in the track length for $^1\text{H}^+$ was dictated by the fact that the penetration range of this ion in liquid water, at the considered energy of 150 keV, amounts only to ~ 2.3 μm (see ref. 23).

As we can see, the tracks consist of a cylindrical “core” produced by the ion track itself, and a surrounding “penumbra” of ejected, comparatively low-LET, secondary electrons [the so-called “short” (~500 eV-5 keV) and “branch” (> 5 keV) tracks in the terminology of Mozumder and Magee (24), or “ δ -rays”] (8, 15, 16, 25). Our simulated results also show that these energetic secondary electrons travel to a greater average distance away from the track core as the velocity of the incident ion increases, from protons to neon ions. This irradiating-ion dependence of the track structure at a given LET is in accord with Bethe’s theory of stopping power⁴ and explains why LET is not a unique parameter to correctly describe the radiation chemical effects within heavy-ion tracks (8, 16, 21, 22).

The initial radial distribution profiles of the various water decomposition products (e_{aq}^- , $\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, H_2 , and H_2O_2) around the trajectory of the different ions of the same LET considered in Fig. 1 are presented in Fig. 2. To generate these distribution profiles, the initial locations of a large number ($\sim 2 \times 10^6$) of each radiation-induced species were collected by accumulating the data obtained from 200 simulations of 5- μm ion track segments (10^3 simulations of 1- μm tracks in the case of protons) and projecting in a plane perpendicular to the direction of the incident ion.

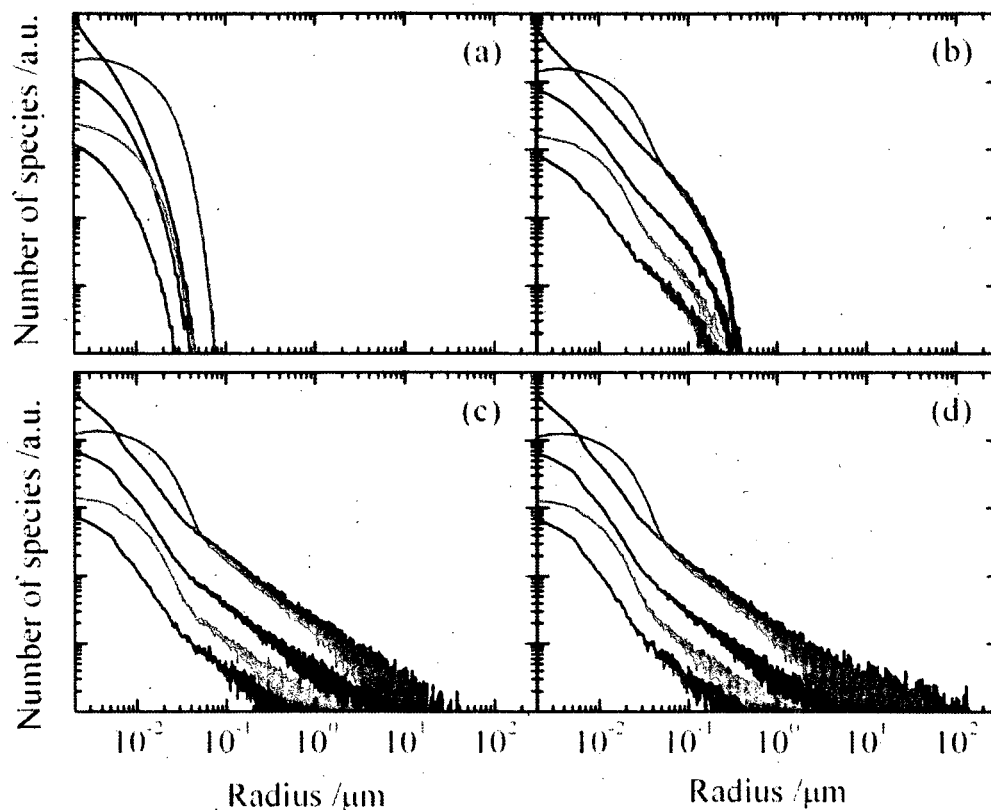


Figure 2: Initial radial distribution profiles of the main water decomposition products perpendicular to the trajectory of the four incident ions from Fig. 1 (see text). The different colors green, red, blue, cyan, and magenta are associated with the radiation-induced chemical species e_{aq}^- , $\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, H_2 , and H_2O_2 , respectively.

As seen in Fig. 2, the spatial extent of the distributions of all species increases with increasing energy of the incident ion. This is readily explained by the greater penetration range (or thermalization length) of the ejected secondary electrons from the higher velocity ion (see Fig. 1 and Table 1).⁵ Figure 2 also reveals the presence of two different regions.

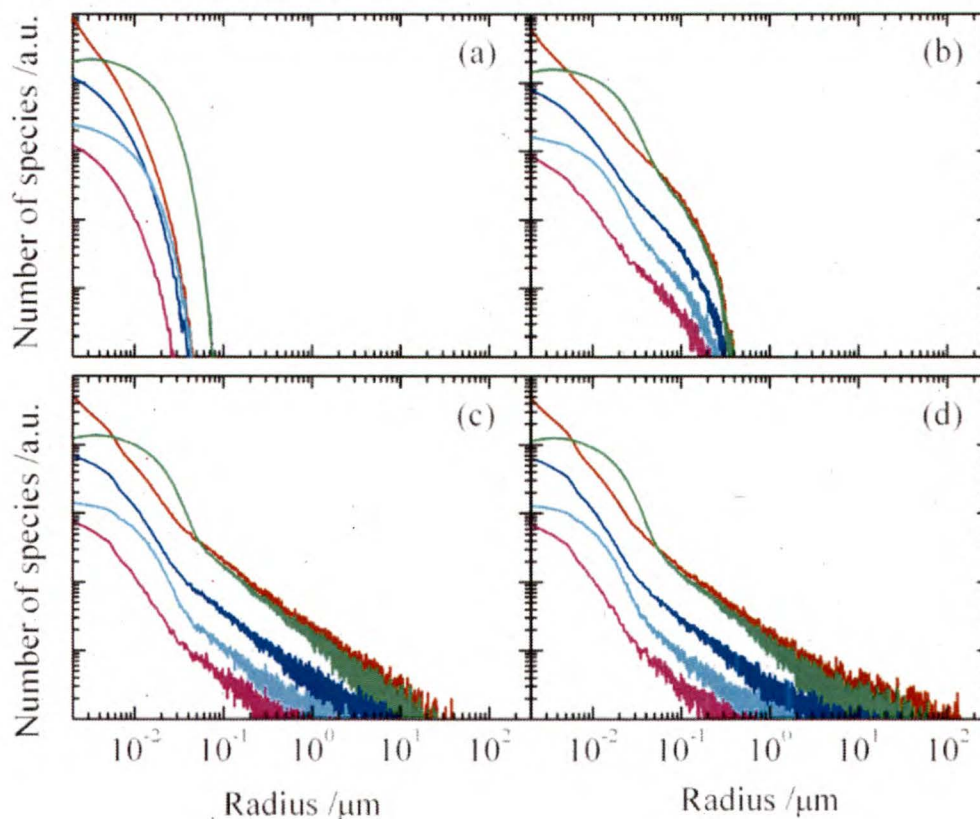


Figure 2: Initial radial distribution profiles of the main water decomposition products perpendicular to the trajectory of the four incident ions from Fig. 1 (see text). The different colors green, red, blue, cyan, and magenta are associated with the radiation-induced chemical species e_{aq}^- , $\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, H_2 , and H_2O_2 , respectively.

As seen in Fig. 2, the spatial extent of the distributions of all species increases with increasing energy of the incident ion. This is readily explained by the greater penetration range (or thermalization length) of the ejected secondary electrons from the higher velocity ion (see Fig. 1 and Table 1).⁵ Figure 2 also reveals the presence of two different regions.

The first, central region extends to radial distances up to ~20-50 nm or so from the ion trajectory and contains a high concentration of chemical reactants. This is larger than the physical core radius calculated by Magee and Chatterjee (25, 28) and Mozumder and LaVerne (15, 29), which corresponds to the tiny radial region within the first few nanometers around the path of the irradiating ion where the energy is deposited. In fact, it can be seen that this central region is made up of the reactive species that are generated not only by the heavy ion itself, but also by the numerous low-energy secondary electrons that are ejected from the ion trajectory, mainly in glancing collisions. The core of tracks is then initially comprised of “spurs” (< 100 eV) and “blobs” (~100-500 eV) (24) with sizes reaching a few tens of nanometers (27). As we can see from Fig. 1, these secondary electrons are so dense that this central region appears continuous and symmetrically symmetric. The second, peripheral region extends above ~20-50 nm from the incident ion path. It is much larger and less dense in radiolytic species. Figures 1 and 2 clearly show that this region is almost absent for the proton track while its importance increases with the energy of the irradiating ion, from helium to neon ions (see Table 1).

TABLE 1

Maximum δ -ray energies (Q_{\max}) (ref. 23) and average penetration ranges (R_{av}) (ref. 27) corresponding to these energies. R_{av} gives an estimate of the radius of the penumbra. Comparison is made with the penumbra radii (r_p) reported in refs. 25 and 28.

Ion	Energy (MeV/nucleon)	Q_{\max} (keV)	R_{av} (nm)	r_p (nm)
$^1\text{H}^+$	0.15	0.327	15.7	7.65
$^4\text{He}^{2+}$	1.75	3.81	3.6×10^2	2.0×10^2
$^{12}\text{C}^{6+}$	25.5	56.3	3.7×10^4	7.4×10^3
$^{20}\text{Ne}^{10+}$	97.5	2.23×10^2	2.4×10^5 ^a	3.8×10^4

^a Extrapolated value from the electron penetration ranges calculated in ref. 27.

It corresponds, obviously, to the region where energetic secondary electrons (δ -rays), ejected from the core in knock-on collisions, can go. As seen in Fig. 1, the production of these δ -rays is sporadic and their tracks are generally well separated from each other, giving a highly nonuniform geometric distribution of absorbed energy.

Figure 3 displays, as an example, the three-dimensional expansion of a 5- μm track segment (generated at the origin and along the Y-axis, and viewed end-on over the plane XZ) of 24-MeV $^4\text{He}^{2+}$ ions. More precisely, this figure visualises the time-dependent cross sections of the nonhomogeneous spatial distributions of each of the radiolytic species shown in Fig. 2, calculated with our Monte-Carlo track structure simulation code IONLYS-SBS (20, 21) from 1 ps to 10 μs . As it can be seen, these radial distribution profiles of species reflect essentially the trajectories of the ejected energetic δ -rays. At an early stage of track development, it is clear from Figs. 2 and 3 that the e_{aq}^- and $\cdot\text{OH}$ radial distributions are far denser than those of the other radiation-induced reactants ($\text{H}\cdot$, H_2 , and H_2O_2). This observation is consistent with the much greater radiolytic yields found for these two radical species; in fact, for the case of 24-MeV $^4\text{He}^{2+}$ ions (LET $\sim 26 \text{ keV}/\mu\text{m}$), our calculated values of $G(e_{\text{aq}}^-)$ and $G(\cdot\text{OH})$ at 1 ps are, respectively, ~ 4.2 and $5.0 \text{ molec.}/100 \text{ eV}$,⁶ while the corresponding yields of $\text{H}\cdot$, H_2 , and H_2O_2 are only ~ 0.69 , 0.33 , and $0.18 \text{ molec.}/100 \text{ eV}$, respectively.⁷ Finally, Fig. 3 also clearly reveals that the ion track structure, very well-defined at early time, is gradually lost as time progresses because of the diffusion of the species, and has completely disappeared by about 1 μs .

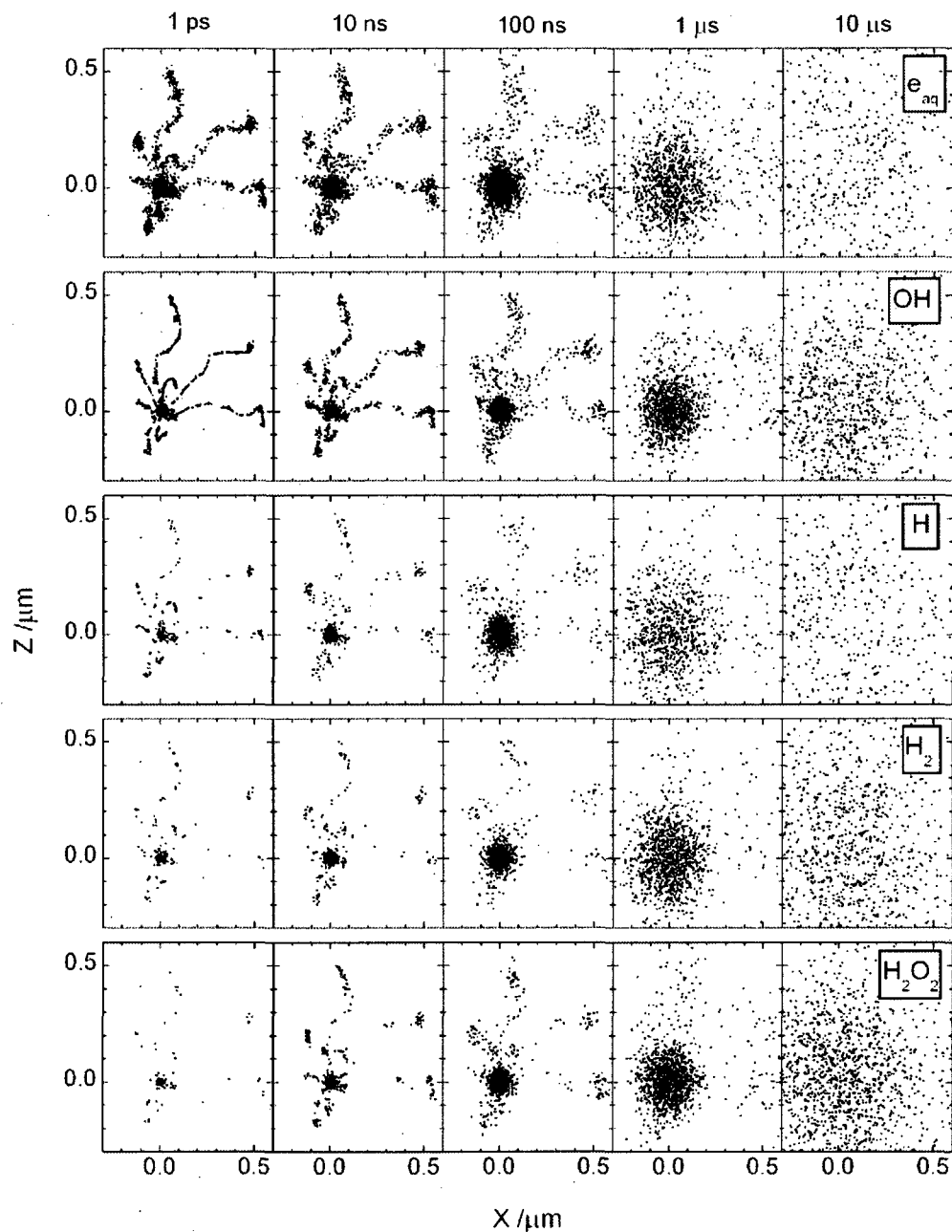


Figure 3: Time-dependent cross sections of the nonhomogeneous spatial distributions of the main radiolytic species (e_{aq}^- , $\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, H_2 , and H_2O_2) in liquid water exposed to 24-MeV $^4\text{He}^{2+}$ ions (LET ~ 26 keV/ μm) from 1 ps to 10 μs (see text). The track geometry is the same as that in Fig. 1, but here the track segment is viewed end-on over the XZ plane.

CONCLUSION

Liquid water radiolysis studies have greatly contributed to our understanding of the cellular response to ionizing radiation. Determination of the yield, as well as the time and spatial distribution of radiolytic species generated by energetic ions in the vicinity of target molecules are likely to be highly informative of the relationship among radiolysis products, compartmentalization of signaling molecules, and the lesion(s) that trigger the bystander effect. These studies are of particular significance to health protection issues related to evaluating the effects of galactic cosmic rays to which astronauts are exposed during prolonged space exploration missions.

ACKNOWLEDGMENTS

The financial assistance of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (Grant No. 9020-04) is gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. R. E. Zirkle and W. Bloom, Irradiation of parts of individual cells. *Science* **117**, 487-493 (1953).
2. M. A. Kadhim, D. A. Macdonald, D. T. Goodhead, S. A. Lorimore, S. J. Marsden and E. G. Wright, Transmission of chromosomal instability after plutonium α -particle irradiation. *Nature* **355**, 738-740 (1992).
3. L.-J. Wu, G. Randers-Pehrson, A. Xu, C. A. Waldren, C. R. Geard, Z. Yu and T. K. Hei, Targeted cytoplasmic irradiation with alpha particles induces mutations in mammalian cells. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **96**, 4959-4964 (1999).
4. H. Nagasawa and J. B. Little, Induction of sister chromatid exchanges by extremely low doses of α -particles. *Cancer Res.* **52**, 6394-6396 (1992).
5. J. B. Little, Genomic instability and bystander effects: a historical perspective. *Oncogene* **22**, 6978-6987 (2003).
6. W. F. Morgan, Is there a common mechanism underlying genomic instability, bystander effects and other nontargeted effects of exposure to ionizing radiation? *Oncogene* **22**, 7094-7099 (2003).
7. E. I. Azzam, S. M. de Toledo and J. B. Little, Oxidative metabolism, gap junctions and the ionizing radiation-induced bystander effect. *Oncogene* **22**, 7050-7057 (2003).
8. C. Ferradini and J.-P. Jay-Gerin, La radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses: historique et actualité. *Can. J. Chem.* **77**, 1542-1575 (1999).
9. L. E. Feinendegen, Reactive oxygen species in cell responses to toxic agents. *Hum. Exp. Toxicol.* **21**, 85-90 (2002).
10. J. W. Ward, The radiation-induced lesions which trigger the bystander effect. *Mutat. Res.* **499**, 151-154 (2002).
11. J.-P. Jay-Gerin, J. Meesungnoen, P. Banville and S. Mankhetkorn, Comment on "The radiation-induced lesions which trigger the bystander effect" by J. F. Ward [Mutat. Res. 499 (2002) 151-154]. *Mutat. Res.* **525**, 125-127 (2003).

12. D. R. Spitz, E. I. Azzam, J. J. Li and D. Gius, Metabolic oxidation/reduction reactions and cellular responses to ionizing radiation: a unifying concept in stress response biology. *Cancer Metastasis Rev.* **23**, 311-322 (2004).
13. B. H. J. Bielski, D. E. Cabelli, R. L. Arudi and A. B. Ross, Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, 1041-1100 (1985).
14. Z. B. Alfassi (Ed.), *Peroxyl Radicals*. Wiley, Chichester, 1997.
15. A. Mozumder, *Fundamentals of Radiation Chemistry*, pp. 41-69. Academic Press, San-Diego, 1999.
16. J. A. LaVerne, Radiation chemical effects of heavy ions. In *Charged Particle and Photon Interactions with Matter. Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications* (A. Mozumder and Y. Hatano, Eds.), pp. 403-429. Marcel Dekker, New York, 2004.
17. G. W. Barendsen, Responses of cultured cells, tumours and normal tissues to radiations of different linear energy transfer. *Curr. Top. Radiat. Res. Quarterly* **4**, 293-356 (1968).
18. C. Tsuruoka, M. Suzuki, T. Kanai and K. Fujitaka, LET and ion species dependence for cell killing in normal human skin fibroblasts. *Radiat. Res.* **163**, 494-500 (2005).
19. R. L. Platzman, The physical and chemical basis of mechanisms in radiation biology. In *Radiation Biology and Medicine. Selected Reviews in the Life Sciences* (W. D. Claus, Ed.), pp. 15-72. Addison-Wesley, Reading, MA, 1958.
20. I. L. Plante, A. Filali-Mouhim and J.-P. Jay-Gerin, SimulRad: a Java interface for a Monte-Carlo simulation code to visualize in 3D the early stages of water radiolysis. *Radiat. Phys. Chem.* **72**, 173-180 (2005).
21. J. Meesungnoen and J.-P. Jay-Gerin, High-LET radiolysis of liquid water with ¹H⁺, ⁴He²⁺, ¹²C⁶⁺, and ²⁰Ne⁹⁺ ions: effects of multiple ionization. *J. Phys. Chem. A* **109**, 6406-6419 (2005).
22. S. M. Pimblott and J. A. LaVerne, Effects of track structure on the ion radiolysis of the Fricke dosimeter. *J. Phys. Chem. A* **106**, 9420-9427 (2002).

23. D. E. Watt, *Quantities for Dosimetry of Ionizing Radiations in Liquid Water*. Taylor and Francis, London, 1996.
24. A. Mozumder and J. L. Magee, Model of tracks of ionizing radiations for radical reaction mechanisms. *Radiat. Res.* **28**, 203-214 (1966).
25. J. L. Magee and A. Chatterjee, Track reactions of radiation chemistry. In *Kinetics of Nonhomogeneous Processes. A Practical Introduction for Chemists, Biologists, Physicists, and Materials Scientists* (G. R. Freeman, Ed.), pp. 171-214. Wiley-Interscience, New York, 1987.
26. H. A. Bethe and J. Ashkin, Passage of radiations through matter. In *Experimental Nuclear Physics* (E. Segrè, Ed.), Vol. 1, pp. 166-357. Wiley, New York, 1953.
27. J. Meesungnoen, J.-P. Jay-Gerin, A. Filali-Mouhim and S. Mankhetkorn, Low-energy electron penetration range in liquid water. *Radiat. Res.* **158**, 657-660 (2002).
28. J. L. Magee and A. Chatterjee, Radiation chemistry of heavy-particle tracks. 1. General considerations. *J. Phys. Chem.* **84**, 3529-3536 (1980).
29. A. Mozumder and J. A. LaVerne, Theoretical aspects of heavy-ion tracks in radiation chemistry. In *Radiation Research: Proceedings of the 8th International Congress of Radiation Research, Edinburgh, July 19-24, 1987* (E. M. Fielden, J. F. Fowler, J. H. Hendry, and D. Scott, Eds.), Vol. 2, pp. 11-16. Taylor & Francis, London, 1987.

FOOTNOTES

1. Address for correspondence: Département de médecine nucléaire et de radiobiologie, Faculté de médecine et des sciences de la santé, Université de Sherbrooke, Sherbrooke (Québec) J1H 5N4, Canada; e-mail: jean-paul.jay-gerin@USherbrooke.ca.
2. In the presence of oxygen, e_{aq}^- and H^\bullet atoms are rapidly (on the microsecond time scale) converted to the superoxide anion/hydroperoxyl ($O_2^{\bullet-}/HO_2^\bullet$) radicals, where $O_2^{\bullet-}$ is always in a pH-dependent equilibrium with its conjugate acid ($pK_a = 4.8$) (13). In an aerobic cellular environment at physiological pH, the major reactive species present at $\sim 1 \mu s$ are thus $O_2^{\bullet-}$, $^\bullet OH$, and H_2O_2 (H_2 plays only a limited role in the radiolysis of aqueous solutions, and most of it generally escapes from solution). In biological systems, organic radicals (R^\bullet) are also formed, most often by H-abstraction reactions (initiated by $^\bullet OH$ radicals for example). These carbon-centered radicals usually react rapidly with O_2 to give peroxy radicals (RO_2^\bullet), which are better oxidizing agents than their parent radicals (14).
3. These reactions are extremely rapid in living cells and are generally difficult to detect directly.
4. For kinetic energies of ions small compared to their rest-mass energy, the nonrelativistic Bethe stopping power equation (26) is well approximated by (in SI units):

$$-\frac{dE}{dx} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{4\pi Z^2 e^4}{m_0 V^2} N \ln \left(\frac{2m_0 V^2}{I} \right),$$

where Ze is the charge on the incident ion, V is the ion velocity, m_0 is the rest mass of an electron, N is the number of electrons per m^3 of the absorbing medium, and I is the mean excitation and ionization potential of the bound electrons in the absorber. It follows from this equation that for two different ions of equal LET, the one with the higher charge will have the higher velocity.

-
5. The nature of the initial spatial nonhomogeneity of the chemical species is that their concentrations are high in the vicinity of the sites of energy deposition along the ejected, secondary electron tracks traversing the penumbra.
 6. Radiation chemical yields (G -values) are given in the units of molecules per 100 eV (molec./100 eV). For conversion into SI units (mol/J): 1 molec./100 eV \approx 0.10364 μ mol/J.
 7. Our calculated primary (or "escape") yield values (at 1 μ s) are: $G_{e_{aq}^-} = 0.81$, $G_{\cdot OH} = 0.92$, $G_{H\cdot} = 0.62$, $G_{H_2} = 0.83$, and $G_{H_2O_2} = 1.03$ molec./100 eV.
-

Annexe II

Monte-Carlo «step-by-step» simulation of the early stages of liquid water radiolysis : 3D visualization of the initial radiation track structure and its subsequent chemical development

Ianik Plante et Jean-Paul Jay-Gerin

Journal of Physics: Conference Series **56**, 153-155 (2006)

**Monte-Carlo “step-by-step” simulation of the early stages of liquid water radiolysis:
3D visualization of the initial radiation track structure and its subsequent chemical
development**

Ianik Plante and Jean-Paul Jay-Gerin

Département de médecine nucléaire et de radiobiologie, Faculté de médecine et des sciences de la santé, Université de Sherbrooke, Sherbrooke (Québec) J1H 5N4, Canada

The understanding of radiation action on liquid water, an important constituent of cells and living organisms (~85%), is a crucial prerequisite for the accurate description of the effects of radiation on more complex chemical and biological systems. Gel dosimeters, which are used to modelize the biological medium upon irradiation, also have an important water content (~90%) and are another example that requires a detailed knowledge of the complex succession of events that follow absorption in water of ionizing radiation.

Radiation interacts with water molecules mainly by ionization and excitation (“physical” stage). These ionized and excited molecules, and the ejected secondary electrons, will reorganize on the picosecond time scale to generate the primary free radical, ionic and molecular species distributed in small clusters called spurs (“physicochemical” stage). For low linear energy transfer (LET) radiation (such as ^{60}Co γ -rays or fast electrons), the spurs are separated by large distances relative to their diameter. For high-LET radiation, they overlap to form a continuous cylinder. This initial distribution of radiolytic species, the so-called radiation track structure, is the starting point for the “nonhomogeneous chemical” stage, which extends from $\sim 10^{-12}$ s, that is, the beginning of molecular diffusion, up to $\sim 10^{-6}$ s, the time at which the spur processes are complete. At this time, the species that have escaped from spur reactions become homogeneously distributed throughout the bulk of the solution. The radical and molecular products are then available for reaction with added solutes at moderate concentrations. For an extensive review of the radiolysis of water and aqueous solutions, see ref. 1.

In the calculations reported here, the complete sequence of all individual stochastic events that take place following the irradiation of water is modeled using our Monte-Carlo code IONLYS-SBS (2-4). This code, which we use to describe the three consecutive, temporal stages (physical, physicochemical, and chemical) of radiation action, follows the reactant trajectories on an event-by-event basis, enables one to keep control of the spatial distribution and identity of all generated radical and molecular species (e_{aq}^- , $\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, H_2 ,

H_2O_2 , H^+ , OH^\cdot , $\text{HO}_2^\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$,...) at all times. At present, our “step-by-step” program is able to simulate ion and electron track structures and their subsequent chemical development for various LET varying from ~ 0.3 to $1000 \text{ keV}/\mu\text{m}$. It also takes account of the possibility of multiple ionization of water at high LET. As an example, **Fig. 1** shows the initial, nonhomogeneous deposition of radiation energy in water exposed to 24-MeV helium ions (LET $\sim 26 \text{ keV}/\mu\text{m}$). As we can see, the track consists of a cylindrical “core” produced by the ion track itself and a surrounding “penumbra” of ejected, comparatively low-LET, secondary electrons (“ δ -rays”).

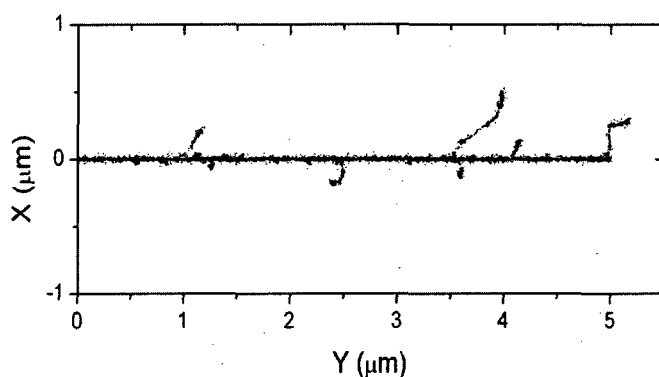


Figure 1: Projection over the XY plane of a short ($5\text{-}\mu\text{m}$) track segment calculated at $\sim 10^{-13} \text{ s}$ for a 24-MeV $^4\text{He}^{2+}$ ion (LET $\sim 26 \text{ keV}/\mu\text{m}$) in liquid water at 25°C . The impacting ion is generated at the origin and along the Y axis. Each point represents the energy deposited at points where an interaction occurred.

The three-dimensional expansion of the track structure shown in **Fig. 1** is displayed in **Fig. 2**. This figure shows the time-dependent cross sections of the nonhomogeneous spatial distributions of each of the radiolytic species produced, calculated with our code IONLYS-SBS from 1 ps to $10 \mu\text{s}$. As can be seen, these radial distribution profiles of species essentially reflect the trajectories of the ejected δ -rays. At an early stage of track development, the e_{aq}^- and $\cdot\text{OH}$ distributions are far denser than those of the other radiation-induced reactants (H^\cdot , H_2 , and H_2O_2). This observation is consistent with the much greater radiolytic yields (or G -values, representing the numbers of species formed or destroyed per 100 eV of deposited energy) found for these two radical species; in fact, for 24-MeV $^4\text{He}^{2+}$ ions, our calculated values of $G(e_{\text{aq}}^-)$ and $G(\cdot\text{OH})$ at 1 ps are, respectively, ~ 4.2 and 5.0 molecules/ 100 eV , while the corresponding yields of H^\cdot , H_2 , and H_2O_2 are only ~ 0.69 , 0.33 , and 0.18 molecules/ 100 eV , respectively (3). **Figure 2** also clearly reveals that the initial ion track structure is gradually lost as time progresses because of the diffusion of the species, and has completely disappeared by about $1 \mu\text{s}$.

In order to offer a better understanding of radiation action on more complex chemical and biological aqueous systems, our code enables a user, in a 3D environment and in real time, to either visualize the spatial distribution of all reactive species present in the track at a chosen simulation time, or to present an animation of the chemical development of the radiation track over a chosen time interval.

As polymer gel dosimeters consist basically of a hydrogel in which monomers are dissolved and in view of their potential use as 3D dosimeters in radiotherapy, we believe that our simulations could play a useful role in the development of our knowledge of the underlying physical and chemical processes that take place in those systems upon irradiation, and in the optimization of their chemical composition in terms of both dose and spatial accuracy.

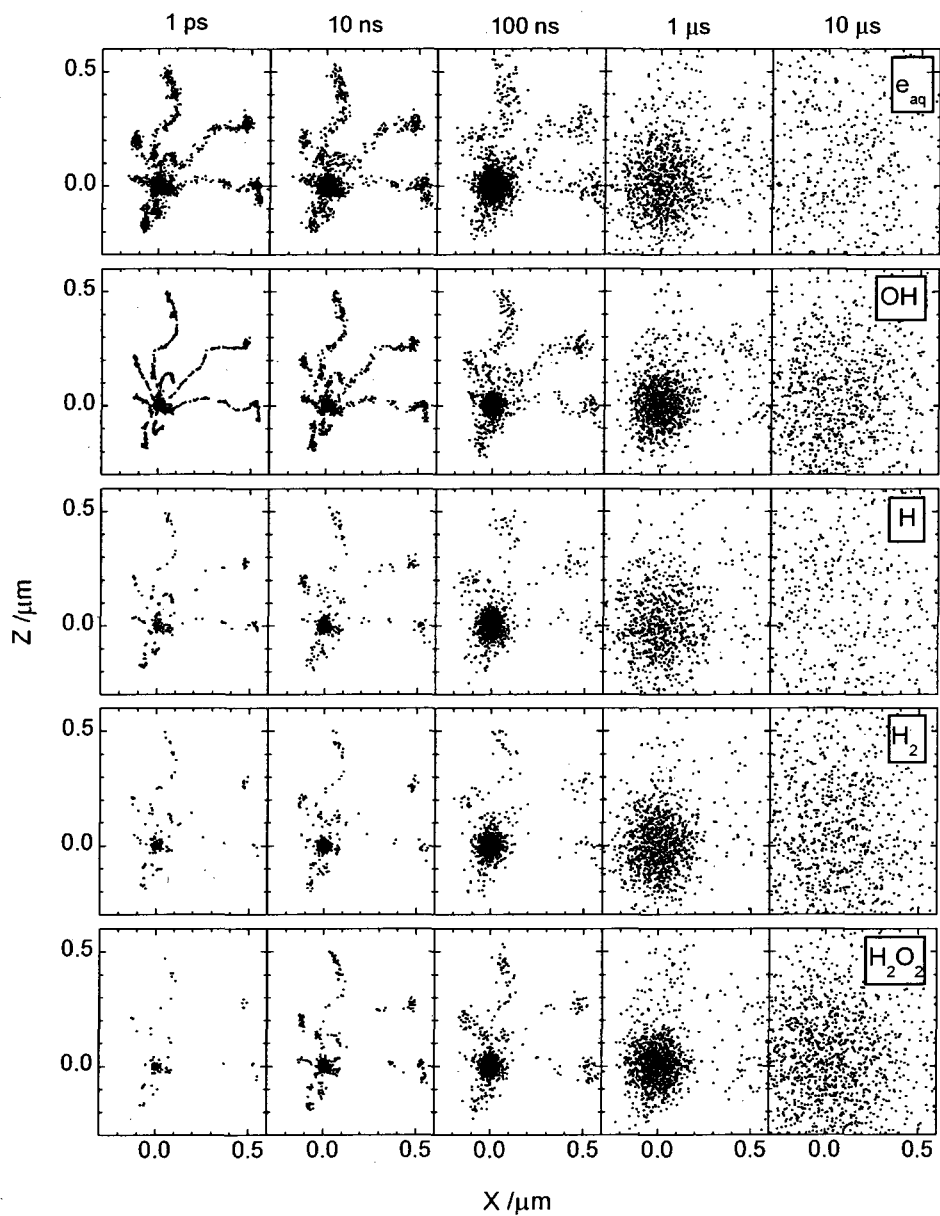


Figure 2: Time-dependent cross sections of the nonhomogeneous spatial distributions of the main radiolytic species (e_{aq}^- , $\cdot OH$, $H\cdot$, H_2 , and H_2O_2) in liquid water exposed to 24-MeV $^4He^{2+}$ ions from 1 ps to 10 μs . The track geometry is the same as that in Fig. 1, but here the track segment is viewed end-on over the XZ plane (see ref. 3).

1. C. Ferradini and J.-P. Jay-Gerin, "La radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses: historique et actualités", *Can. J. Chem.* **77**, 1542-1575 (1999).
2. I. Plante, A. Filali-Mouhim, and J.-P. Jay-Gerin, "SimulRad: a Java interface for a Monte-Carlo simulation code to visualize in 3D the early stages of water radiolysis", *Radiat. Phys. Chem.* **72**, 173-180 (2005).
3. Y. Muroya, I. Plante, E.I. Azzam, J. Meesungnoen, Y. Katsumura, and J.-P. Jay-Gerin, "High-LET ion radiolysis of water: visualization of the formation and evolution of ion tracks and relevance to the radiation-induced bystander effect", *Radiat. Res.* **165**, 485-491 (2006).
4. Plante, I. and Jay-Gerin, J.-P., "A novel Monte-Carlo step-by-step simulation code for the description of the nonhomogeneous chemistry in the radiolysis of water and dilute aqueous solutions", *in preparation*.

Annexe III

Ionization and excitation cross sections for the interaction of HZE particles in liquid water and application to Monte-Carlo simulation of radiation tracks

Ianik Plante et Francis A Cucinotta

New Journal of Physics **10**, 125020 (2008)

Ionization and excitation cross sections for the interaction of HZE particles in liquid water and application to Monte-Carlo simulation of radiation tracks

Cross sections for the interaction of HZE particles in liquid water

By

I Plante^{1,2,3} and F A Cucinotta¹

Submitted to:
New Journal of Physics
July 2008

Abstract

Relativistic heavy ions (HZE) of high charge (Z) and energy (E) comprised in the galactic cosmic rays (GCR) are important contributors to space radiation risk because they cannot be shielded completely and their relative biological effectiveness are very high. To understand these risks, Monte-Carlo track structure simulations by radiation transport codes are widely used in radiation biology to provide information on energy deposition and production of radiolytic species that damage cellular structures. In this paper, relativistic corrections are applied to existing semi-empirical cross sections models for the ionization and excitation of water molecules by ions of energies up to 10^4 MeV amu⁻¹. An effective charge value correction is also added for ions $Z > 2$. Simulations of HZE tracks have been performed by a new C++ program that includes the last corrections. Calculated stopping power for $^1\text{H}^+$, $^4\text{He}^{2+}$, $^{12}\text{C}^{6+}$, $^{20}\text{Ne}^{10+}$ and $^{56}\text{Fe}^{26+}$ are in agreement with existing data in the energy range $\sim 10^{-1}$ - 10^4 MeV amu⁻¹. The calculated radial dose for $^{56}\text{Fe}^{26+}$ and $^4\text{He}^{2+}$ ions agrees well with amorphous tracks calculations. XY plane projections of track segments and radial distribution of the primary radiolytic species for $^4\text{He}^{2+}$, $^{12}\text{C}^{6+}$, $^{28}\text{Si}^{14+}$ and $^{56}\text{Fe}^{26+}$ ions of LET ~ 150 keV μm^{-1} shows the extent of their penumbra. These new data will be useful for model of experiments at accelerators.

Keywords

Space radiation, cross sections, liquid water radiolysis, radiation track structure, HZE ions, radiation risk

Ionization and Excitation Cross Sections for the Interaction of HZE Particles in Liquid Water and Application to Monte-Carlo Simulation of Radiation Tracks

1. Introduction

Astronauts are exposed to Galactic Cosmic Radiation (GCR), comprising ions of which the nuclear charge extends from hydrogen to uranium. The energy spectrum of the GCR peaks near 1 GeV per nucleon, and these particles are so penetrating that shielding can only partly reduce the doses absorbed by the astronauts. Predictions of the nature and magnitude of risks posed by exposure to such radiation in space are subject to many uncertainties[1]. The large ionization power of HZE ions with $Z > 2$ makes them the major contributors to the risk, in spite of their lower fluence than protons. There is an interest to study ions up to $Z=26$ (iron), because heavier ions are infrequent. As space experiments are difficult, expensive and poorly reproducible, ground experiments performed in facilities like the NASA Space Radiation Laboratory (NSRL) at the Brookhaven National Laboratory (Upton, New York, USA) are the key to get experimental data of great relevance for reducing uncertainty on risk assessment. Such experiments has shown that the relative biological effectiveness of HZE ions can be as high as 30 for chromosomal exchanges in interphase by energetic iron ions[2].

On the other hand, Monte-Carlo track structure simulations are widely used in radiation biology to provide detailed information on the energy deposition and on the production of radiolytic species that damage DNA and other cellular structures[3]. Such simulations are often limited to light ions, but there is interest to extend these simulations to HZE particles for the reasons discussed before. To perform these simulations, several data like cross sections are needed. While considerable experimental data are available for water vapor, measurements for the liquid phase are very difficult and are largely lacking[4,5].

In general, the inelastic interaction cross section for charged particles with condensed matter are calculated within the framework of the dielectric response theory[6]. This theory takes into account medium polarization effects like the Fermi density effect. In this paper, we show that semi-empirical models developed previously can be used as an alternative to obtain ionization and excitation cross sections for ions in the relativistic energy range by introducing simple relativistic corrections to extend the energy range up to 10 GeV/amu. The cross sections are also extended to higher Z ions by scaling the cross section by a factor Z^{*2} , where $Z^* < Z$ is an effective charge that takes into account the fact that heavy ions at low energies have electrons attached. Simulations of HZE tracks have been performed by a new C++ program that includes the last corrections to

calculate stopping power, radial dose, XY plane projections of track segments and radial distribution of primary radiolytic species (H^+ , $\cdot OH$, H_2 , H_2O_2 and e_{aq}^-) at $\sim 10^{-12}$ s.

2. Ionization cross sections by ions

Rudd[7] has proposed a semi-empirical equation for the differential ionization cross section of the molecular orbitals 1b_1 , 3a_1 , 1b_2 , 2a_1 and 1a_1 of liquid water by protons:

$$\frac{d\sigma_{ion}^i}{dw} = \frac{S_i}{I_i} \frac{F_1(v) + wF_2(v)}{(1+w)^3 \{1 + \exp[\alpha(w - w_{c_i})/v]\}} \quad (1)$$

Here, i is the index of the orbital, I_i is the binding energy of the electron in the target, $w=W/I_i$, W is the energy of the secondary electron, E_p is the energy of the incident proton, $T=E_p(m/M_p)$ is the energy of an electron of mass m which would have the same velocity of a proton of mass M_p of the same energy and $v = \sqrt{T/I_i}$ is a scaled velocity of the incident particle.

Furthermore, $S_i = 4\pi a_0^2 N_i (\mathfrak{R}/I_i)^2$, $a_0 = 5.3 \times 10^{-11}$ m is the Bohr radius, $\mathfrak{R} = 13.6$ eV is the Rydberg energy, N_i is the number of electrons of the orbital and $w_{c_i} = 4v^2 - 2v - \mathfrak{R}/4I_i$ is the scaled cutoff energy. The functions $F_1(v)$ and $F_2(v)$ are defined as:

$$F_1(v) = L_1 + H_1 \quad (2)$$

$$F_2(v) = \frac{L_2 H_2}{L_2 + H_2} \quad (3)$$

Where

$$L_1 = \frac{C_1 v^{D_1}}{1 + E_1 v^{D_1+4}} \quad (4)$$

$$H_1 = \frac{A_1 \ln(1 + v^2)}{v^2 + B_1/v^2} \quad (5)$$

$$L_2(v) = C_2 v^{D_2} \quad (6)$$

$$H_2 = A_2/v^2 + B_2/v^4 \quad (7)$$

The ten parameters $A_1, B_1, \dots, E_1, A_2, B_2, \dots, D_2$ and α have been determined to be the best fit of the experimental data and are shown in table 1.

Table 1. Parameters used in Rudd's equations (1-7)

Parameter	External orbitals	Inner orbitals
A_1	0.97	1.25
B_1	82.0	0.50
C_1	0.40	1.00
D_1	-0.30	1.00
E_1	0.38	3.00
A_2	1.04	1.10
B_2	17.3	1.30
C_2	0.76	1.00
D_2	0.04	0.00
α	0.64	0.66

The total ionization cross section is found by numerically integrating

$$\sigma_{\text{ion}}^i = \int_0^{E_{\text{max}}+I_i} \frac{d\sigma_{\text{ion}}^i}{dW} dW \quad (8)$$

Here, E_{max} is the maximal energy transfer in a single collision. In classical mechanics, the energy transferred to a resting electron of mass m by an ion of mass M and energy E is given by[8]:

$$E_{\text{max}} = \frac{4mME}{(M+m)^2} \cong 4 \frac{m}{M} E \quad (10)$$

The semi-empirical equations for the ionization cross sections provided above are limited to the classical energy range. To extend this formulation to relativistic energy range, v^2 is replaced with

$$v^2 = \frac{mc^2}{2I_i} \left[1 - \frac{1}{(1+T/mc^2)^2} \right] \quad (11)$$

where c is the speed of light. Using Taylor's series, one can verify that this expression reduces to $v^2 = T/I_i$ when $T \ll mc^2$. Similarly, E_{\max} is replaced by its equivalent relativistic expression[8]

$$E_{\max} = \frac{2\gamma^2 mv^2}{1 + 2\gamma(m/M) + (m/M)^2} = \frac{2mc^2(\gamma^2 - 1)}{1 + 2\gamma(m/M) + (m/M)^2} \quad (12)$$

Because an ion of energy per nucleon τ has the same velocity of a proton of a given energy[6], the relativistic quantities β and γ are conveniently expressed as a function of τ :

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (13)$$

$$\beta^2 = \frac{v^2}{c^2} = 1 - \left(1 + \frac{\tau}{mc^2} \frac{m}{M_p}\right)^{-2} \quad (14)$$

Except at extreme relativistic energy, $\gamma m/M \ll 1$, and E_{\max} reduces to

$$E_{\max} = 2\gamma^2 mv^2 = 2\gamma^2 \beta^2 mc^2 \quad (15)$$

The integration (8) have been performed using the parameters for liquid water and is shown in figure 1. The results are compared with the calculations of Dingfelder et al.[11]. For energies <10 MeV, since the same formula has been used, the calculations gives exactly the same results. For energies >10 MeV, v^2 tends to a constant value and the cross section becomes constant. Dingfelder et al.[6] used cross sections based on the dielectric response theory. There is a slight difference with our results, but also with its previous results at 10 MeV.

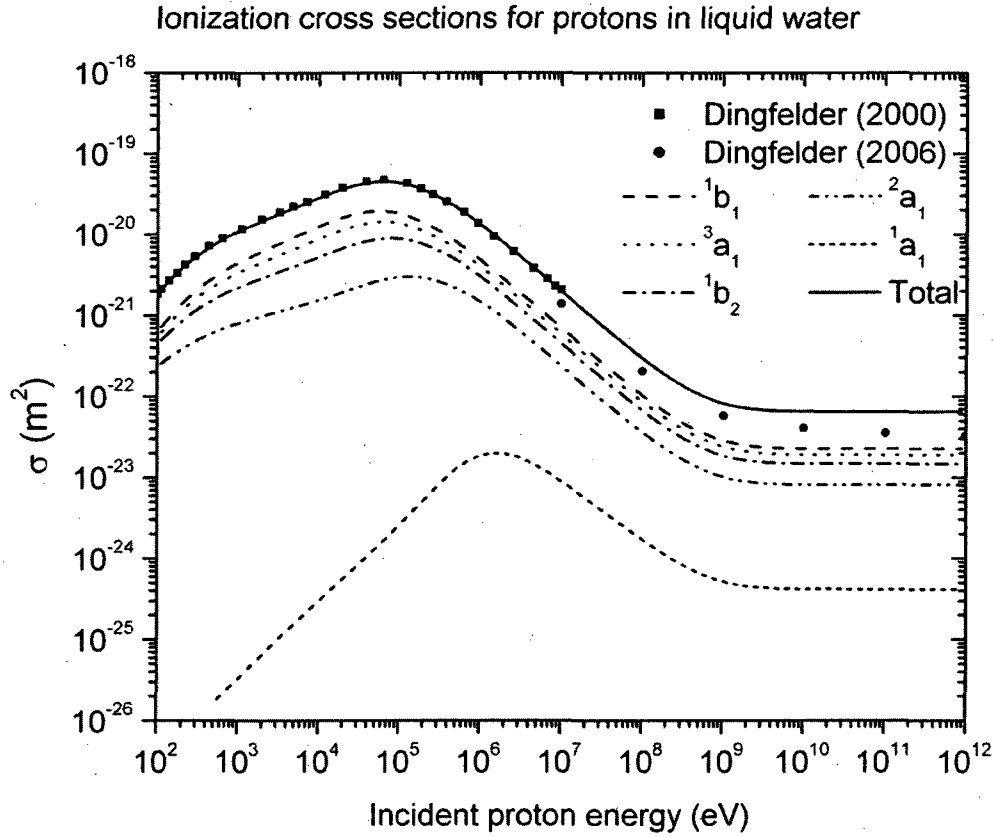


Figure 1: Semi-empirical cross sections of ionization of liquid water molecular orbitals (1b_1 , 3a_1 , 1b_2 , 2a_1 and 1a_1) by protons, including the relativistic corrections (see text for more details). Results from Dingfelder et al.[11] for proton energy <10 MeV and Dingfelder et al.[6] for proton energy >10 MeV are also shown for sake of comparison. The data from each molecular orbital from Dingfelder et al.[6] are not shown for more clarity.

For track structure simulation, we need to generate secondary electrons that are distributed energetically as $d\sigma/dW$. It can be written as

$$\frac{d\sigma_{\text{ion}}^i}{dw} = \frac{S_i}{I_i} \frac{F_1 + wF_2}{(1+w)^3 \{1 + \exp[\alpha(w - w_{c_i})/v]\}} \quad (16)$$

This distribution has the form

$$f(x) = kg(x)\psi(x) \quad (17)$$

where k is a constant at least equal to 1, $g(x)$ is a normalized distribution that can be generated by inversion and the so-called rejection function $\psi(x)$ is $[0,1]$ valued. Random numbers that follows such a distribution can be generated by a rejection method[9]. The function $g(x)$ can be generated from a random number U uniformly distributed between 0 and 1 by direct inversion method:

$$w_s = \frac{-F_1c + 2U - \sqrt{F_1^2c^2 + 2F_2cU - 2F_1cU}}{(F_1 + F_2)c - 2U} \quad (18)$$

Where

$$c = \frac{w_{\max}[F_2w_{\max} + F_1(2 + w_{\max})]}{2(1 + w_{\max})^2} \quad (19)$$

The normalization constant c is the integral of $g(w)$ between 0 and w_{\max} . The rejection function is

$$\psi(w) = \frac{1}{1 + \exp[\alpha(w - w_{c_i})/\nu]} \quad (20)$$

The algorithm described previously have been used 10^6 times to sample the energy loss for 0.1 MeV protons, for all the molecular ionization orbitals. The results are recorded in a normalized histogram, and shown in figure 2. The dots are the results from the sampling, while the lines are the analytical predictions given by equation (16).

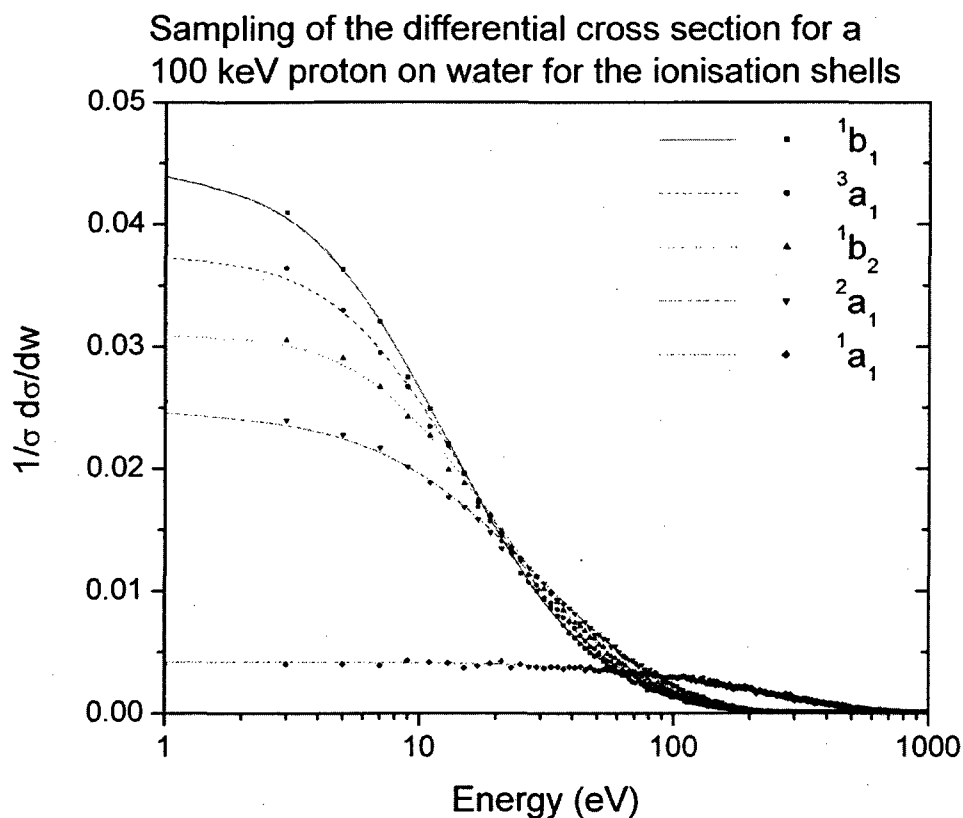


Figure 2: Sampling of the differential cross section for a 100 keV proton on liquid water for the molecular orbitals. The lines are analytical predictions, while the dots are obtained by using the algorithm described in the text.

3. Excitation cross sections by ions

The excitation cross section is roughly one order of magnitude less than the ionization cross section, except at low energy. The relative contributions of each discrete electronic excitation levels so-called \tilde{A}^1B_1 , \tilde{B}^1A_1 , Ryd A+B, Ryd C+D (Rydberg series), diffuse bands and plasmon excitation (collective excitation) is currently debated[10]. The expression of these discrete excitation levels can be calculated by using the semi-empirical formulation shown in Dingfelder et al.[11] or in Kutcher and Green[12]. In the former, for reasons that are discussed in Cobut et al.[13], only the excitation levels \tilde{A}^1B_1 , \tilde{B}^1A_1 and plasmon are considered. The differential cross section can be written:

$$\frac{d\sigma_{\text{ex}}^i}{dW} = \rho(W) W f_i(W) \ln\left(\frac{4T}{W}\right) \quad (21)$$

Where

$$\rho(W) = \frac{z^2 e^4}{8\pi\epsilon_0^2 m v^2 W^2} = \frac{4\pi a_0^2 z^2}{T} \left(\frac{\mathcal{R}}{W}\right)^2 \quad (22)$$

Here, W is the energy loss by excitation, $\rho(W)$ is the differential cross section for charged particle scattering on free electrons at rest, $T=E(m/M_p)$, a_0 is the Bohr radius, ϵ_0 is vacuum permittivity, m and e are the mass and charge of the electron; M_p , E , v and z are the mass, energy, velocity and charge of the incident proton. Note that the definition of W and v are different from the previous section.

The two excitation levels are modeled by a Gaussian function:

$$f_i(W) = f_{0,i} \sqrt{\frac{\alpha_i}{\pi}} \exp[-\alpha_i (W - W_{0,i})^2] \quad (23)$$

The plasmon is described by the function

$$f_i(W) = f_{0,pl} \alpha_{pl} \frac{e^x}{(1 + e^x)^2} \quad (24)$$

$$x = \alpha_{pl} (W - W_{0,pl}) \quad (25)$$

The parameters $f_{0,i}$, α_i and $W_{0,i}$ are shown in table 2.

Table 2. Parameters for excitation levels cross sections

	$\tilde{A}^1 B_1$	$\tilde{B}^1 A_1$	Plasmon
f_{0i}	0.0187	0.0157	0.7843
α_i	3 (eV ⁻²)	1 (eV ⁻²)	0.6 (eV ⁻¹)
W_{0i} (eV)	8.4	10.1	21.3

The excitation cross section is calculated by integrating (21):

$$\sigma_{\text{ex}}^i = \int_{0.01}^{100} \rho(W) W f_i(W) \ln \left[\frac{4T}{W} \right] dW \quad (26)$$

The integration limits are set empirically to 0.01 and 100 eV. It is necessary to have $W > 0$ to avoid the divergence of the integral. However, these integration limits are adequate because the functions f_i are peaked and these limits covers entirely the range where the values of the functions f_i are significant. In the case of the excitation levels \tilde{A}^1B_1 and \tilde{B}^1A_1 , the f_i are Gaussian function with mean 8.4 eV and 10.1 and $\sigma_i = (1/2\alpha_i)^{1/2}$ of 0.408 and 0.7 eV, which means that the integration is significant only between [7.18, 9.63] eV for \tilde{A}^1B_1 and [7.98, 12.2] eV for \tilde{B}^1A_1 . In the case of the plasmon, the function $f_i(W)$ is 1% of the maximal value for $x = -5.29$ and $x = 5.29$. For $\alpha = 0.6 \text{ eV}^{-1}$ and $W_0 = 21.3 \text{ eV}$, this gives the range [12.5-30.1] eV.

The equation $\rho(W)$ uses a classical formulation

$$mv^2 = 2E \left(\frac{m}{M_p} \right) = 2T \quad (27)$$

for the calculation of mv^2 . The relativistic version of the excitation cross section is obtained by replacing mv^2 in equation (22) by:

$$mv^2 = m\beta^2 c^2 = mc^2 \left[1 - \left(1 + \frac{\tau}{mc^2} \frac{m}{M_p} \right)^{-2} \right] \quad (28)$$

The excitation cross sections for protons are shown in figure 3. The results of our calculations are compared with those from Dingfelder[11]. Despite the fact that both approaches are very different, the calculations of the cross sections yields similar results for the energy range 0.1-100 MeV. At high energy, the empirical formula of Dingfelder is non-relativistic, because the cross section continue to decrease over 100 MeV.

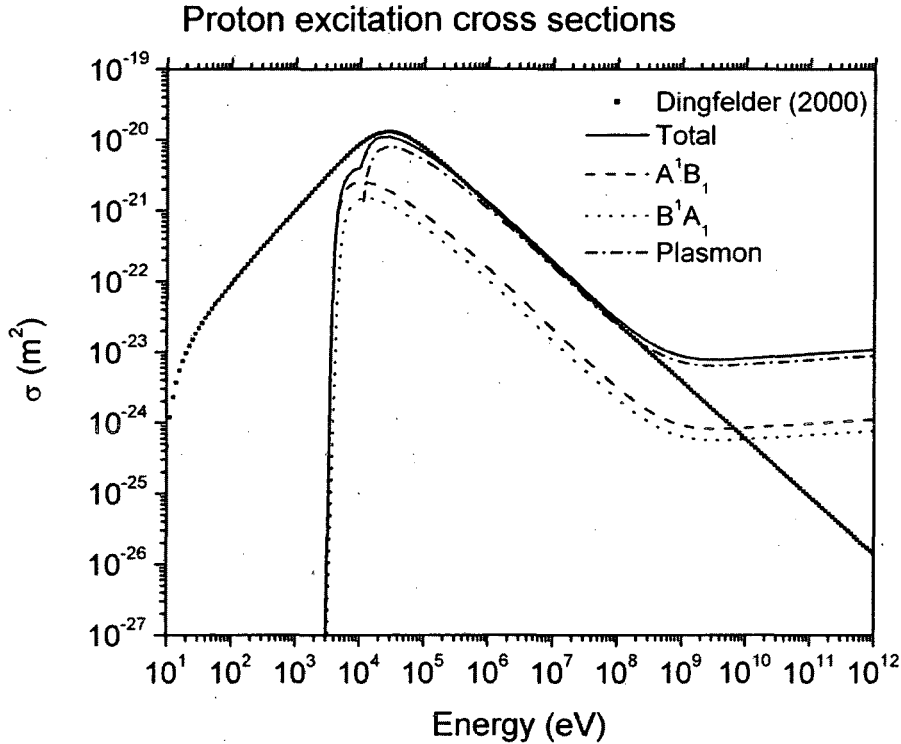


Figure 3: Semi-empirical cross sections for the excitation levels \tilde{A}^1B_1 , \tilde{B}^1A_1 and plasmon of liquid water by protons. The results from Dingfelder et al.[11] are also shown.

The energy loss due to excitation is much smaller than the one for ionization. For example, the mean excitation energy of electrons in the energy range $10\text{-}10^7$ eV varies slowly from $\sim 8\text{-}14$ eV in water vapour[14]. This is compatible with our values, except for the energy loss by plasmon excitation which is in the range $20\text{-}30$ eV.

The differential cross section (21) for excitation levels \tilde{A}^1B_1 and \tilde{B}^1A_1 is the product of a Gaussian function $\psi(W)$ with a function $g(W)$:

$$g(W) = \frac{1}{W} \ln\left(\frac{4T}{W}\right) \quad (29)$$

Here, since $d\sigma/dW$ has the form $kg(W)\psi(W)$, it is again possible to use a rejection algorithm to generate energy loss that follows this distribution. In this case, the Gaussian functions are generated by the Box-Muller method[9]. The rejection constant is taken as $g(100)$, and the rejection function is the equation (31).

Similarly, to sample the energy loss in a plasmon excitation event, a rejection method is also used. Random numbers distributed as $f_{0,pl}$ are generated by an inversion method[9]. The sampled values W_s are given by:

$$W_s = W_0 + \frac{1}{\alpha_{pl}} \ln \left[\frac{u_1}{1 - \alpha_{pl}(u_1)U/C} - 1 \right] \quad (30)$$

Where u_1 , u_2 and C are:

$$u_1 = 1 + \exp[\alpha_{pl}(W_{min} - W_{0,pl})] \quad (31)$$

$$u_2 = 1 + \exp[\alpha_{pl}(W_{max} - W_{0,pl})] \quad (32)$$

$$C = \frac{\exp(\alpha_{pl} W_{0,pl})}{\alpha_{pl}} \left[\frac{1}{\exp(\alpha_{pl} W_{0,pl}) + \exp(\alpha_{pl} W_{min})} - \frac{1}{\exp(\alpha_{pl} W_{0,pl}) + \exp(\alpha_{pl} W_{max})} \right] \quad (33)$$

Again, the rejection constant will be taken as $g(100)$, and the rejection function is equation (31).

These two algorithms have been used 10^6 times to generate W_s values for excitation levels \tilde{A}^1B_1 ,

\tilde{B}^1A_1 and plasmon excitation by 1 MeV protons, and the values of W_s are stored in a normalized histogram. The results are shown on figure 4. The dots are the results from the algorithm sampling, while the lines are the analytical predictions.

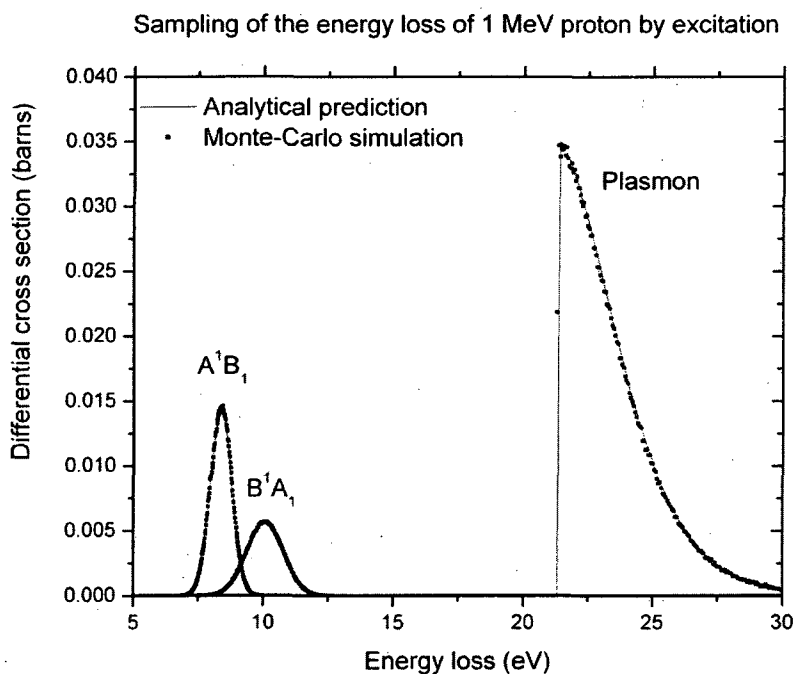


Figure 4: Sampling of the energy loss of 1 MeV proton by excitation for levels \tilde{A}^1B_1 , \tilde{B}^1A_1 and plasmon of liquid water. The area is proportional to the cross section. The lines are analytical predictions, while the dots are obtained by using the algorithm described in the text.

4. HZE tracks simulations

Within the first order plane wave Born approximation, the interaction cross section for bare heavy ions of velocity v are obtained from proton interaction cross sections by scaling the differential cross section for a proton with the same velocity v by the square of the charge Z of the ion[6],

$$\frac{d\sigma_{\text{ion}}(v)}{dW} = Z^2 \frac{d\sigma_{\text{proton}}(v)}{dW} \quad (34)$$

A heavy ion of mass M with kinetic energy $E_{\text{ion}} = (M/M_p)\tau$ has the same velocity of a proton (mass M_p) with kinetic energy τ . This is true for both non-relativistic and relativistic ions. It means that the empirical equations of the ionization and excitation cross sections can be used for an ion of energy per nucleon τ , but multiplied by a scaling factor Z^2 .

Heavy ions at small energies have electrons attached and thus have a reduced charge $Z^* < Z$. If Z^* is defined to give the correct observed stopping power, it is not equal to the mean charge per particle of a beam leaving an absorber[15]. An equation from Booth and Grant[16] is commonly used for the effective charge:

$$Z^*/Z = 1 - \exp(-1.316x + 0.112x^2 - 0.0650x^3) \quad (35)$$

$$x = 100\beta Z^{-2/3} \quad (36)$$

Monte-Carlo simulations of HZE tracks have been performed with a new C++ program using methods described in Cobut et al.[13] but including the relativistic cross sections and the effective charge value[16]. The sampling algorithms described above are used to calculate the energy loss of the ion and of the secondary electrons. The great majority of electron ejected during the interaction of an heavy charged particle with matter have low energy (<100 eV)[5] and can be followed adequately by using a Monte-Carlo transport code like the one described in Cobut et al.[13]. However, the maximum energy transfer (equation 12) for a 1 GeV/amu ion is 3.3 MeV, and it increases to 136 MeV for a 10 GeV/amu ion. Although relatively infrequent, the interactions of the high energy electrons needs to be described adequately because their penetration range defines the geometry of the track[16]. This will be the object of a forthcoming paper.

The calculations of stopping power (figure 5) for $^1\text{H}^+$, $^4\text{He}^{2+}$, $^{12}\text{C}^{6+}$, $^{20}\text{Ne}^{10+}$ and $^{56}\text{Fe}^{26+}$ are in good agreement with the calculations derived from other codes[17], ICRU values[18] and CRC Handbook values[19], for all ions and the energy range considered ($\sim 10^{-1}$ - 10^4 MeV amu $^{-1}$). It should be noted that other corrections probably have to be added at ultrarelativistic energies ($>10^4$ MeV amu $^{-1}$), but they are not considered in this model.

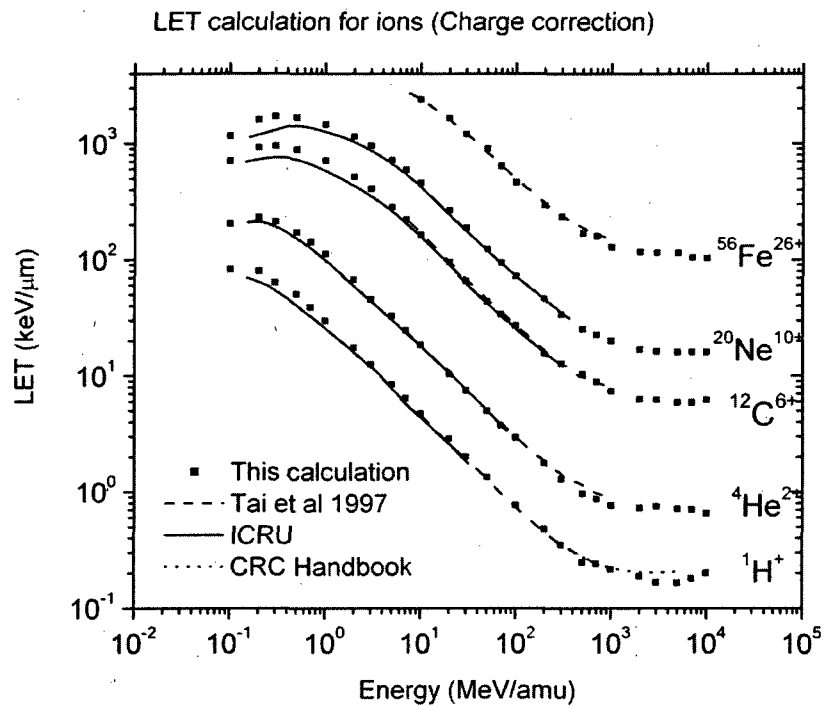


Figure 5: Calculation of the LET as a function of the energy for $^1\text{H}^+$, $^4\text{He}^{2+}$, $^{12}\text{C}^{6+}$, $^{20}\text{Ne}^{10+}$ and $^{56}\text{Fe}^{26+}$ using the cross sections shown above and including charge effects and relativistic corrections.

On figure 6, XY plane projections of track segments calculated at $\sim 10^{-12}$ s are shown for $^4\text{He}^{2+}$, $^{12}\text{C}^{6+}$, $^{28}\text{Si}^{14+}$ and $^{56}\text{Fe}^{26+}$ ions (LET ~ 150 keV μm^{-1}).

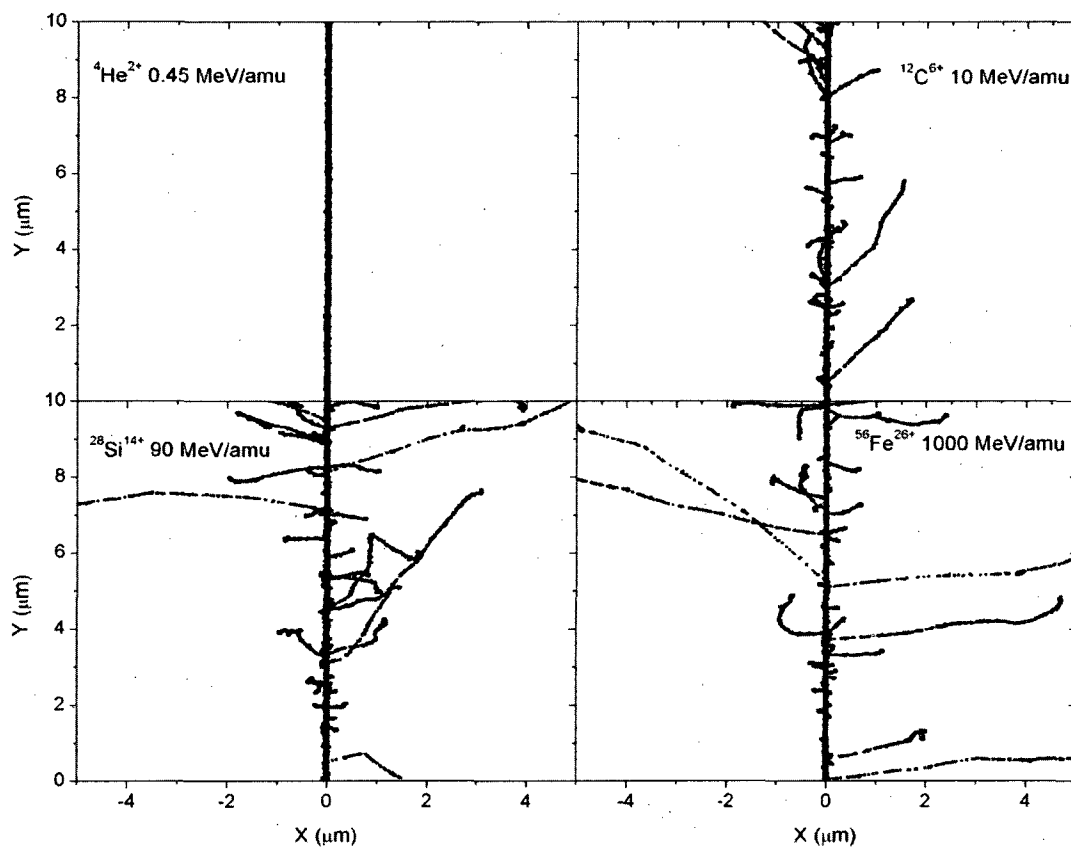


Figure 6: Projections over the XY plane of simulated tracks segments (calculated at $\sim 10^{-12}$ s) for the following impact ions: ${}^4\text{He}^{2+}$ ($0.45 \text{ MeV amu}^{-1}$), ${}^{12}\text{C}^{6+}$ (10 MeV amu^{-1}), ${}^{28}\text{Si}^{14+}$ (90 MeV amu^{-1}) and ${}^{56}\text{Fe}^{26+}$ (1 GeV amu^{-1}). Ions are generated at the origin along the Y axis in liquid water at 25°C under identical LET conditions ($\sim 150 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$). Each dot represents a radiolytic species.

On figure 7, the radial distribution profile of the primary radiolytic species (H^\bullet , ${}^\bullet\text{OH}$, H_2 , H_2O_2 and e_{aq}^-) at $\sim 10^{-12}$ s of these tracks is shown. These distributions are consistent with similar work performed with $70 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$ ions[3], which has demonstrated that the extent of penumbra increases for higher Z ions at the same LET.

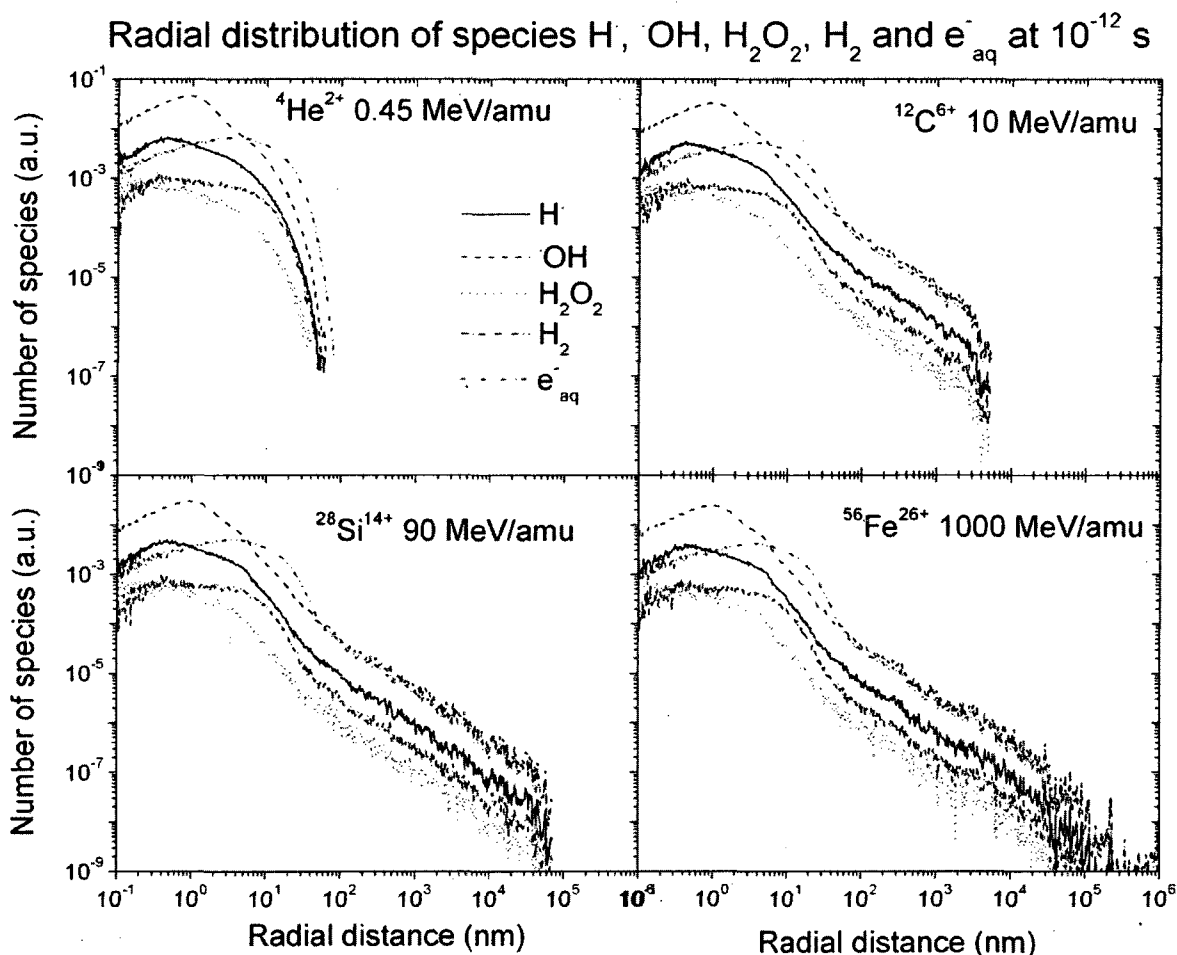


Figure 7: Radial distribution profiles of the main water decomposition products (H^{\cdot} , OH^{\cdot} , H_2 , H_2O_2 and e_{aq}^-) perpendicular to the trajectory of the four incident ions at $\sim 10^{-12}$ s.

Another important quantity is the radial dose distribution, which is of interest for microdosimetric purposes and which is also useful to validate the actual work with previous calculations. It is calculated by recording the energy deposited and the radial distance from the Y axis of the energy loss events. The energy deposited in each differential volume element is then divided by its volume and converted to Gy. The calculated radial dose is shown for (a) $^1H^+$ (1 MeV amu^{-1} , $LET \sim 33 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$), (b) $^{20}Ne^{10+}$ (377 MeV amu^{-1} , $LET \sim 31 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$) and (c) $^4He^{2+}$ ($0.55 \text{ MeV amu}^{-1}$) and $^{56}Fe^{26+}$

(1 GeV amu⁻¹) (LET~150 keV μm⁻¹ for both ions). In all cases, the results from our calculations are in good agreement with previous amorphous tracks calculations[20] and experimental data[21].

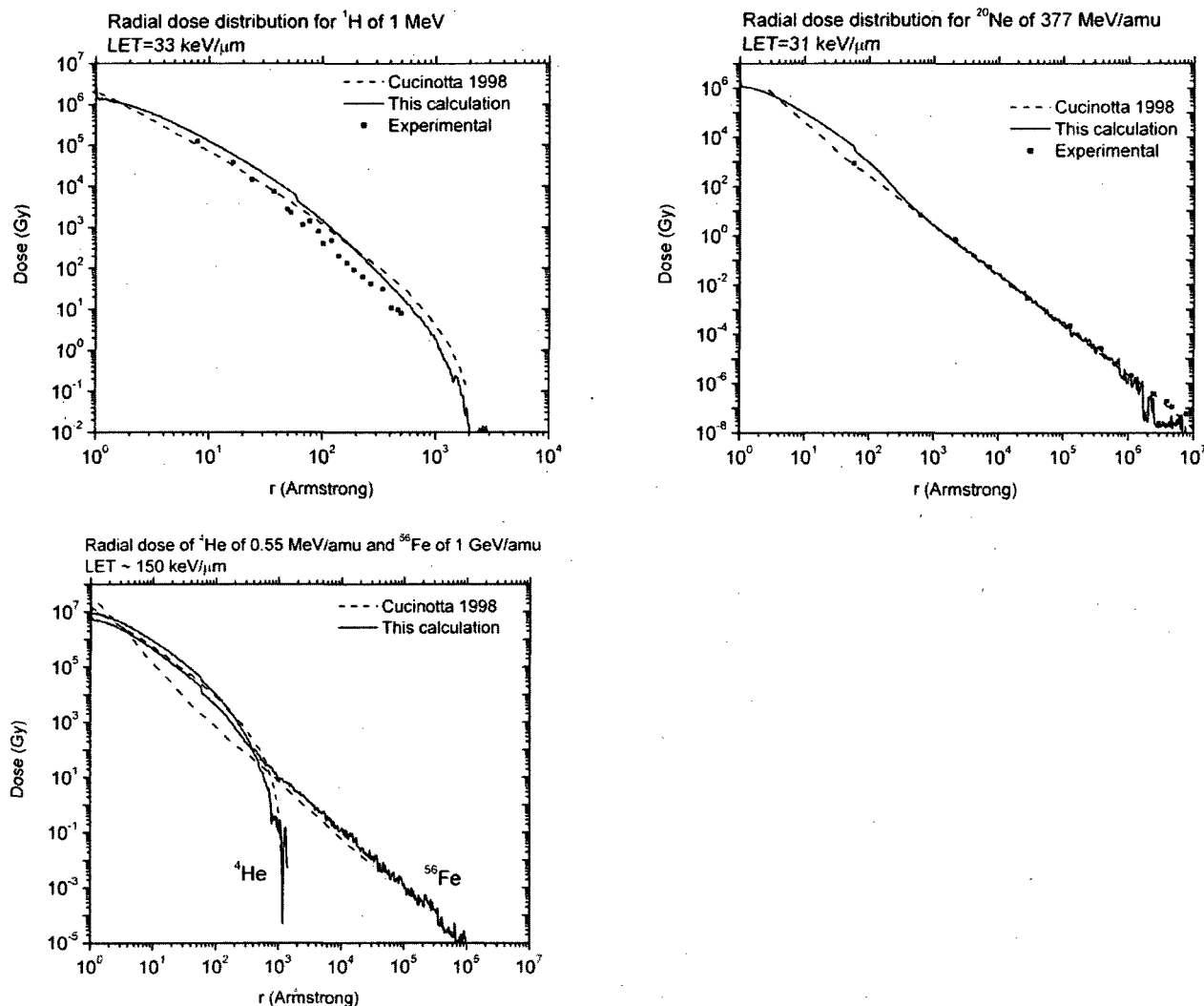


Figure 8: Calculation of radial dose profiles for (a) $^1\text{H}^+$ (1 MeV amu⁻¹, LET~33 keV μm⁻¹), (b) $^{20}\text{Ne}^{10+}$ (377 MeV amu⁻¹, LET~31 keV μm⁻¹), (c) $^4\text{He}^{2+}$ (0.55 MeV amu⁻¹) and $^{56}\text{Fe}^{26+}$ (1 GeV amu⁻¹) (LET~150 keV μm⁻¹ for both ions) using the cross sections shown above. Results from amorphous track calculations[20] and experimental data[21] are also shown.

From figures 6, 7 and 8, the extent of the penumbra increases with increasing charge and energy per nucleon for the same LET value, because the maximum energy transferred from the ion to an electron in an ionization increases with the energy per nucleon.

Monte-Carlo simulation of liquid water radiolysis has greatly contributed to our understanding of the ionizing radiation by giving detailed information on the energy deposition, yield, lifetime and spatial distribution of the radiolytic species as a function of different parameters such as the ion type and the LET of the HZE particle. This work shows that ions of same LET can have completely different radial dose and radiolytic species distribution, and this should provide further insight on the biological effects of HZE nuclei by discriminating the role of the so-called core and penumbra of the tracks. These studies are of particular significance to radiation protection issues and quantification of risks associated with the effects of galactic cosmic rays to which astronauts are exposed during prolonged space exploration missions.

Acknowledgements

This research was supported by NASA Space Radiation Risk Assessment Project.

References

- [1] Cucinotta F A and Durante M 2006 Cancer risk from exposure to galactic cosmic rays: implications for space exploration by human beings *Lancet Oncol.* **7** 431-435.
- [2] George K, Durante M, Willingham V, Wu H, Yang T C and Cucinotta F A 2003 Biological effectiveness of accelerated particles for induction of chromosome damage measured in metaphase and interphase human lymphocytes *Radiat. Res.* **160**, 425-435
- [3] Muroya Y, Plante I, Azzam E I, Meesungnoen J, Katsumura Y and Jay-Gerin J-P 2006 High-LET ion radiolysis of water: visualization of the formation and evolution of ion tracks and relevance to the radiation-induced bystander effect *Radiat. Res.* **165** 485-491
- [4] Dingfelder M, Ritchie R H, Turner J E, Friedland W, Paretzke H G and Hamm R N 2008 Comparisons of calculations with PARTRAC and NOREC: transport of electrons in liquid water *Radiat. Res.* **169** 584-594
- [5] Pimblott S M and LaVerne J A 2007 Production of low-energy electrons by ionizing radiation *Radiat. Phys. Chem.* **76** 1244-1247
- [6] Dingfelder M, Jorjishvili I G, Gersh, J A and Toburen L H 2006 Heavy ion track structure simulation in liquid water at relativistic energies *Radiat. Prot. Dosim.* **122** 26-27
- [7] Rudd M E 1990 Cross sections for production of secondary electrons by charged particles, *Radiat. Prot. Dosim.* **31** 17-22

-
- [8] Turner J 2007 *Atoms, Radiation and Radiation Protection* (Wiley-VCH, 3rd Edition)
- [9] Devroye L 1986 *Non-Uniform Random Variate Generation* (New York: Springer-Verlag)
- [10] Nikjoo H, Uehara S, Emfietzoglou D and Cucinotta F A 2006 Track-structure codes in radiation research *Radiat. Meas.* **41** 1052-1074
- [11] Dingfelder M, Inokuti M and Paretzke H G 2000 Inelastic-collision cross section of liquid water for interactions of energetic protons *Radiat. Phys. Chem.* **59** 255-275
- [12] Kutcher G J and Green A E S 1976 A model for energy deposition in liquid water *Radiat. Res.* **67** 408-425
- [13] 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
- [14] Uehara S, Nikjoo H and Goodhead D T 1992 Cross-sections for water vapour for the Monte Carlo electron track structure code from 10 eV to the MeV region *Phys. Med. Biol.* **37** 1841-1858
- [15] Tai H, Bichsel H, Wilson J W, Shinn J-L, Cucinotta F A and Badavi F F 1997 Comparison of stopping power and range databases for radiation transport studies *NASA technical paper 3644*
- [16] Meesungnoen J, Jay-Gerin J-P, Filali-Mouhim A and Mankhetkorn S 2002 Low-energy electron penetration range in liquid water *Radiat. Res.* **158** 657-660
- [17] Booth W and Grant I S 1965 Energy loss of oxygen and chlorine ions in solid *Nucl. Phys.* **63** 481-495
- [18] ICRU 1993 *ICRU Report 49*
- [19] Brodsky A B 1978 *CRC Handbook of Radiation Measurement and Protection* (West Palm Beach: CRC Press)
- [20] Cucinotta F A, Katz R and Wilson J W 1998 Radial distribution of electron spectra from high-energy ions *Radiat. Env. Biophys.* **37** 259-265
- [21] Tabata T, Okabe S 1972 Generalized semiempirical equations for the extrapolated range of electrons *Nucl. Inst. Methods* **103** 85-91