

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**Université Mentouri de Constantine
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE**

N° d'ordre :

Série :

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme

DOCTORAT EN SCIENCES

Option

Electronique

Par

OUDIRA HOUCINE

**DEVELOPPEMENT D'UN MODELE HYBRIDE POUR
L'ANALYSE ET L'EVALUATION DES DOMMAGES
RADIO-INDUITS PAR UN FAISCEAU D'ELECTRONS
SUR LA MOLECULE D'ADN DANS UN MILIEU
HETEROGENE**

Devant le jury :

Président

: M. BENSLAMA

Prof. Université de Constantine

Rapporteur

: A. SAIFI

Prof. Université de Constantine

Examineurs

: A. CHAABI

Prof. Université de Constantine

: CH. AZIZI

Prof. Université d' Oum El Bouaghi

: R. GUEMINI

M.C. Université d' Oum El Bouaghi

Résumé:

Ce travail, s'appuyant sur l'approche déterministe, étudie l'évolution spatio-temporelle de la distribution d'espèces radiolytiques créées 10^{-12} secondes après la radiolyse de l'eau par des électrons d'énergies comprises entre 500 eV et 3 keV.

Ainsi, pour une meilleure connaissance de la dose absorbée à l'échelle cellulaire, il a fallu passer de la notion de particules à celle plus expressive qu'est la concentration des espèces radiolytiques et ceci grâce à un programme informatique. La concentration initiale des molécules et radicaux libres tels que e_{aq}^- , OH, H, H_3O^+ , H_2O_2 , H_2 ... dépend étroitement de la finesse du maillage établi par ce code informatique de même que la forme de la solution de l'équation de diffusion décrivant l'évolution du système. Les principaux objectifs fixés pour baliser cette étude sont les suivants :

- 1- Le calcul des concentrations et des rendements radiochimiques relatifs à l'espace contenant les espèces : e_{aq}^- , H, OH, H_{aq}^+ , H_2 , H_2O_2 , OH^- , O_2 , O_2^- , HO_2 , HO_2^- .
- 2- L'étude de la distribution considérée en fonction de l'énergie des électrons incidents.
- 3- L'application du modèle élaboré pour étudier les dommages subis par la molécule d'ADN.

Les résultats obtenus, en appliquant la méthode explicite sont présentés. Ce sont les courbes d'isoconcentration et les rendements radiochimiques des produits moléculaires et radicalaires issus de la radiolyse de l'eau ainsi que les rendements radiochimiques des principales espèces radiolytiques les plus réactives (e_{aq}^- , H, OH) en présence de la molécule d'ADN et de son enveloppe d'hydratation et sous l'influence d'une part de la concentration des solutés et d'autre part sous l'influence du nombre de molécules d'eau cristalline par nucléotide. Enfin la prise en compte des dommages subis par la molécule d'ADN (cassures simples et doubles brins) en fonction de la concentration des inhibiteurs.

Mots clés :

- | | | |
|-----------------|-------------------------|---------------------|
| - Radiobiologie | - Rendement G | - Diffusion |
| - Radiophysique | - Espèces radiolytiques | - Méthode explicite |
| - Radiolyse | - ADN et hydratation | - Dommages de l'ADN |

Summary:

This work, being based on the deterministic approach, studies the space-time evolution of the radiolytic species created 10^{-12} seconds after the radiolysis of water by electrons of energies ranging between 500 eV and 3 keV.

Thus, for a better knowledge of the amount absorptive on a cellular scale, it was necessary to pass from the concept of particles to that more expressive than is the concentration of the radiolytic species and this due to a data-processing program. The initial concentration of the molecules and free radicals such as e_{aq}^- , OH, H, H_3O^+ , H_2O_2 , H_2 ... depends closely on the softness of the grid established by this data-processing code just as the form of the solution of the equation of diffusion describing the evolution of the system. The principal objectives laid down to mark out this study are as follows:

- 1 The calculation of the concentrations and the radiochemical yields relating to space including the species:
 $(e_{aq}^-, H, OH, H_{aq}^+, H_2, H_2O_2, OH^-, O_2, O_2^-, HO_2, HO_2^-)$
- 2 The study of the distribution considered according to the energy of the primary electrons.
- 3 The application of the model worked out to study the damage undergone by the molecule of ADN.

The results obtained, by applying the explicit method are presented. They are the curves of isoconcentration and the radiochemical yields of the molecular products resulting from the radiolysis of water as well as the radiochemical yields of the principal radiolytic species most reactive (e_{aq}^- , H, OH) in the presence of the molecule of DNA and its envelope of hydration and under the influence on the one hand of the concentration of the aqueous solutions and on the other hand under the influence of the number of crystalline water molecules by nucleotide. Finally the taking into consideration of the damage undergone by the molecule of DNA (simple and double strand breaks) according to the concentration of the inhibitors.

Key words:

- | | | |
|------------------------|----------------------|---------------------|
| - Radiobiology | - Yield G | - Diffusion |
| - Radiological physics | - radiolytic Species | - explicit Method |
| - Radiolysis | - ADN and hydration | - Damage of the DNA |

المخلص

لتقييم الانكسارات البسيطة و الثنائية الحاصلة في اذرع نمط من حمض نووي مميّه , تحت تأثير حزمة فوتونات , لقد قمنا بتمثيل المراحل الفيزيائية والفيزيوكيميائية باستعمال طريقة مونتكارلو , اما بالنسبة للمرحلة الكيميائية فلقد تم معاينتها بمعادلة الانتشار

نقوم في هذه الدراسة بتبيين التطور في الزمن و في الفضاء لمجموعة من الأصناف راديكالية تكونت في 10^{-12} ثا بعد إشعاع الماء باليكترونات ذات طاقة محصورة بين 500 و 3000 إلكترون فولط.

و لمعرفة توزيع الكمية المستهلكة للأشعة داخل الخلايا علينا تقييم التركيزات للجزيئات المنتجة في الفضاء. و ذلك عن طريق نماذج و الطرق رياضية مختارة بدقة : نبدأ هذه الدراسة بما يلي : حساب التركيزات و المردودات الراديوكميائية بالنسبة للفضاء الذي يحتوي على الأصناف: e_{aq}^- , HO_2 , O_2^- , O_2 , OH^- , H_2O_2 , H_2 , H_{aq}^+ , OH , H , بالإضافة إلى المقارنة مع نماذج أخرى .

الكلمات المفتاحية:

الانكسارات, حمض نووي, مونتكارلو, الانتشار, الانجازات, المنحلات.

DEDICACE

Je n'aurais jamais une occasion meilleure que celle-ci pour exprimer mon profond respect, ma reconnaissance et mon grand amour à l'égard des personnes que j'aime et qui m'ont toujours gâté, encouragé et soutenue.

- A ma très chère mère ma raison de vivre, symbole de courage et de sacrifice l'être le plus chère du monde. Quoi je dise ou je face cela n'exprime jamais le degré de ma gratitude et mon amour en vers elle.
- A un grand homme pour lequel je garde une estime particulière..... Mon père ; celui qui a tant sacrifié pour que j'arrive à me bâtir un avenir florissant.
- A ma sœur pour l'amour dont elle m'a toujours entourée, pour sa compréhension et son encouragement.
- A toute la famille.
- A mes très chers amis.

REMERCIEMENT

J'exprime ma grande reconnaissance et mes remerciements à M. BENSLAMA Professeur au Département d'Electronique de l'Université de Constantine Directeur du laboratoire d'électromagnétisme et télécommunication, de présider le jury de ma thèse, je le prie de trouver ici le témoignage de ma très sincère gratitude et de mon profond respect.

Monsieur A.SAIFI, Professeur au Département d'Electronique de l'Université de Constantine, m'a proposé le sujet de cette thèse, a suivi la progression de ma recherche avec compétence et disponibilité.

Je le remercie très vivement pour l'aide efficace, les conseils avisés et le soutien permanent qu'il m'a prodigués. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance et la marque de mon profond respect.

Je remercie tout aussi vivement madame C.Azizi Professeur au Département d'Electronique de l'Université d'Oum-El-Bouaghi pour avoir accepter de participer au jury de thèse, et lui exprime ma profonde reconnaissance

Monsieur A. CHAABI, Professeur au Département d'Electronique de l'Université de Constantine, s'est intéressé à mon travail. Pour l'honneur qu'il me fait de siéger au jury de cette thèse, je le remercie très vivement et lui adresse l'expression de ma gratitude distinguée.

R.Guemini maître de conférence au Département d'Electronique de l'Université d'Oum-El-Bouaghi a bien voulu examiner mon travail de thèse. Je suis sensible à la marque d'estime qu'il porte à la démarche scientifique de ce document, et d'avoir accepté d'être membre de ce jury.

Mes remerciements s'adressent aussi aux membres de la Direction du Département d'électronique pour leur disponibilité, leur patience quant à la gestion des problèmes qu'on leur pose.

Sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	----------

Chapitre I : Théorie générale et données du problème

I-1. Généralités	4
I-2. Etape physique	5
I-2-1. Transport des électrons	5
I-2-2. Modèle hybride	5
I-2-2-1. Interactions au coup par coup	6
I-2-2-1-1. Libres parcours et parcours moyen.....	6
I-2-2-1-2. Probabilités d'interactions.....	8
I-2-2-1-3. Détermination des paramètres de changement de direction d'une particule lors d'une interaction.....	9
I-2-2-1-4. Détermination du déplacement de la particule au cours d'une étape.....	11
I-2-2-2. Données utilisées et simulation de la méthode de Monte Carlo du type au coup par coup.....	11
I-2-2-2-1. Données utilisées.....	11
I-2-2-2-2. Simulation de la méthode au coup par coup.....	12
I-2-3. Bilan de l'étape physique	14
I-3. Etape physico-chimique.....	14
I-3-1. Les molécules ionisées et excitées	14
I-3-2. Devenir de l'électron de subexcitation	18
I-3-3. Recombinaison avec l'ion parent.....	18
I-3-4. Simulation de la phase physico-chimique	19
I-3-5. Bilan de l'étape physico-chimique.....	23
I-4. Discrétisation de l'espace contenant les distributions des particules issues de la phase physico-chimique.....	23
I-4-1. But de la discrétisation	23
I-4-2. Présentation de l'organigramme de discrétisation spatiale de la distribution des particules provenant de la phase physico-chimique.....	23

Chapitre II : Modélisation de la phase chimique

II-1. Introduction	29
II-2. Modèle déterministe	32
II-2-1. Revue bibliographique	32
II-2-2. Modèle déterministe.....	32
II-2-3. Concept de discrétisation.....	35
II-2-3-1. Introduction à la discrétisation	35
II-2-3-2. Maillage utilisé	36
II-2-3-3. Fonctions d'interpolations aux faces du volume de contrôle.....	36

II-2-4. Discrétisation des équations différentielles	40
II-2-4-1. Calcul des coefficients des équations algébriques	40
II-2-4-1-1. Aux niveaux des plans Intermédiaires ($1 \leq Z \leq 1$)	40
II-2-4-1-2. Aux niveaux des plans limites ($Z=1$ et $Z=-1$)	43
II-2-4-2. Equation algébrique relative à la concentration du soluté	49
II-3. Conclusion	49

Chapitre III : Résolution des équations algébriques

III-1. Introduction	50
III-2. La méthode explicite	50
III-2-1. Données utilisées	51
III-2-2. Simulation et organigrammes	53
III-2-3. Cas où le pas temporel Δt est variable	55
III-3. Conclusion	62

Chapitre IV : Concentrations et rendements radio-chimiques issus de la résolution de l'équation de diffusion

IV-1. Introduction	63
IV-2. Images spatio-temporelles des concentrations des espèces radiolytiques	64
IV-3. Rendements radiochimiques G des différentes espèces radiolytiques	66
IV-4. Comparaison avec d'autres modèles	74
IV-4-1. Comparaison avec l'expérience	74
IV-4-1-1. Les électrons hydratés	75
IV-4-1-2. Les radicaux OH	75
IV-4-2. Comparaison avec les modèles théoriques	76

Chapitre V : Application du modèle élaboré à l'étude des dommages subis par la molécule d'A.D.N

V-1. Introduction	79
V-2. Hydratation des acides nucléiques	80
V-2-1. L'eau cristalline à l'interface des systèmes macromoléculaires biologiques	80
V-2-2. Structure primaire de l'ADN	83
V-2-3. Hydratation de l'ADN	84
V-3. Le modèle de l'ADN	85
V-3-1. L'ADN linéaire	85
V-4. Simulation des effets indirects : prise en compte de l'ADN et de son hydratation	86
V-5. Application au cas de l'ADN linéaire dans son environnement	88
V-5-1. Description du modèle	88
V-5-2. Simulation du transport des électrons dans le cas d'un milieu hétérogène	91
V-5-2-1. Calcul du libre parcours de l'électron incident	91
V-5-2-1-1. Calcul des distances entre les atomes et la direction de l'électron	91

V-5-2-1-2. Calcul du nombre d'atomes contenus dans un cylindre de rayon, r_c	92
V-5-2-1-3. Calcul des trajets partiels S_j pour chaque milieu j	92
V-5-2-1-4. Produits de la radiolyse de l'ADN lors des phases physique et physico-chimique.....	94
V-5-2-1-5. Simulation de la phase chimique	95
V-6. Résultats	97
CONCLUSION GENERALE	104
	105
Bibliographie	
	111
Annexes	

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation des rayonnements ionisants en sciences médicales est sans conteste une méthode thérapeutique prometteuse dans la mesure où son champ d'action va des simples dosages in vitro aux traitements des cancers, en passant par toutes les techniques de radiodiagnostic et d'exploration en médecine nucléaire.

Pour une utilisation efficace de ce genre de rayonnement, une compréhension de l'ensemble des processus régnant au niveau cellulaire est nécessaire. Les étapes permettant d'améliorer notre connaissance des effets des rayonnements sont entre autres :

- L'analyse détaillée des divers processus d'interaction caractérisés par les sections efficaces de collision correspondantes.
- La mise en évidence des réactions physico-chimiques les plus influentes.
- La détermination de l'évolution spatio-temporelle des concentrations des diverses espèces radiolytiques créées par la particule incidente et capable de réagir avec les molécules d'intérêt biologique.

Ces études ont toujours été menées aussi bien sur le plan théorique qu'expérimental. Les travaux expérimentaux ont connu ces dernières décennies un essor important grâce à l'évolution enregistrée dans les disciplines telles que la physique, la radiophysique, l'électronique et la biologie moléculaire.

Les travaux théoriques permettant le développement de modèles d'étude de l'irradiation ont eux aussi connu un franc succès grâce à l'essor de l'outil informatique. C'est justement dans ce contexte que s'inscrit notre étude. Celle-ci est en fait un prolongement des travaux de Saïfi [1] qui se sont intéressés à l'évolution spatio-temporelle et au devenir des espèces radiolytiques.

Pour notre part, nous allons considérer une distribution hétérogène d'espèces radiolytiques, présentes dans un même milieu irradié à la fin de la phase physico-chimique c'est à dire au début de l'étape chimique, 10^{-12} seconde après l'irradiation. Nous étudierons leur évolution spatio-temporelle et nous nous intéresserons particulièrement à l'interaction des produits de la radiolyse de l'eau avec les composantes d'intérêt biologique de la molécule d'ADN. Pour ce faire, un modèle d'étude est nécessaire pour disséquer l'étape chimique : c'est le modèle déterministe.

Ce choix est dicté par le fait, qu'une fois mis en œuvre, il présente une grande facilité d'adaptation du point de vue de la méthode et des applications. De plus, il nous permet d'accéder à une grandeur physique directement interprétable : La concentration des espèces radiolytiques étudiées.

Bien entendu, la puissance de ce modèle est tributaire de la résolution de l'équation de diffusion suivante :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i + F \quad (1)$$

C_i : concentration de la particule du type i

D_i : constante de diffusion de la particule du type i

F : terme source que l'on peut expliciter ainsi :

$$F = \left(\sum_j k_{ij} C_j + \sum_l \sum_j k_{ij} C_l C_j \right) - \left(k_i C_i + \sum_j k_{ij} C_i C_j \right)$$

Les termes k_i ; k_{ij} ; k_{ij} ; C_i ; C_j et C_l seront explicités ultérieurement.

Quant aux données, elles sont collectées à un niveau microscopique où les phénomènes sont analysés à l'échelle du libre parcours de plusieurs groupes individuels de radicaux, en se basant sur différentes méthodes stochastiques présentées par Clifford [2] et déduites à partir des résultats obtenus par le modèle stochastique de Beaudre [3].

Par conséquent, le premier chapitre de cette thèse présente des rappels concernant les phases physique et physico-chimique ainsi que la méthode utilisée pour collecter nos données de base. Un programme de discrétisation spatiale de la distribution initiale des particules issues de la phase physico-chimique est présenté ainsi que la sélection du pas spatial ΔX du maillage utilisé en fonction de l'énergie de la particule incidente. Notons que l'espace mémoire de l'ordinateur dépend étroitement du choix de ΔX .

Le second chapitre présente le modèle déterministe. La technique de discrétisation de l'équation de diffusion, se situant entre la méthode des différences

finies et celle des éléments finis, est abordée pour mettre en œuvre les équations algébriques nécessaires à la résolution du problème.

La résolution de ces équations algébriques, s'appuyant exclusivement sur la méthode explicite, est décrite au troisième chapitre ; de même que la mise en forme informatique. Les réactions chimiques, les constantes de vitesse de réactions et les constantes de diffusion des particules étudiées sont également présentées. La souplesse des programmes mis au point permet d'intervenir sur les différents paramètres tels que : pas spatial, pas temporel, constantes de diffusion, constantes de vitesse de réaction, introduction de différents solutés ... dans le but d'optimiser les résultats.

Au niveau du quatrième chapitre, on décrit les différents résultats obtenus. Ces résultats sont relatifs aux concentrations et aux rendements radiochimiques des produits radicalaires et moléculaires déduits de la simulation de l'interaction d'électrons incidents de différentes énergies avec l'eau liquide.

Au chapitre V, nous considérons la radiolyse de l'eau liquide par différente source radioactive, puis nous simulons l'interaction des espèces radiolytiques obtenues avec les molécules d'intérêt biologique (Adénine, Guanine, Thymine, Cytosine). Parmi les espèces radiolytiques traitées on peut citer : e_{aq}^- , H, OH, H_{aq}^+ , H_2 , H_2O_2 , OH^- , O_2 , O_2^- , HO_2 , HO_2^- . On outre, nous nous intéresserons particulièrement aux dommages causés par les particules les plus réactives à savoir e_{aq}^- , H, OH, ainsi que leurs interactions avec certains "inhibiteurs de radicaux" souvent expérimentés en tant que protecteurs de l'ADN (Tris, Formiate, DMSO).

Nous concluons ce travail par différentes appréciations relatives aux méthodes utilisées pour déterminer les concentrations et les rendements radiochimiques des espèces radiolytiques créées lors des interactions avec les molécules d'intérêt biologiques, et la possibilité d'application de nos logiciels à des entités assurant une fonction complexe au niveau d'un organisme donné.

Chapitre I

Théorie générale et donnée du problème

I-1. Généralités

Lorsqu'un rayonnement ionisant traverse un milieu, un certain nombre de phénomènes se produisent aboutissant à des effets biologiques auxquels les différents tissus composant la matière vivante se trouvent soumis. Ces effets sont la conséquence d'événements élémentaires tels les ionisations, les excitations des atomes et molécules du milieu tout le long des trajectoires des particules ionisantes. Ils sont suivis de réactions physico-chimiques puis chimiques et finalement d'un effet biologique. Il est possible de regrouper ces phénomènes complexes en trois étapes [4],[5] :

Etape 1 : les radiations ionisantes interagissent avec la matière vivante comme avec toute matière en provoquant des ionisations, des excitations atomiques et moléculaires ainsi que des ruptures moléculaires dues aux réactions radio-chimiques. C'est l'étape physique des radiations ionisantes ; elle est très brève, et dure 10^{-18} à 10^{-12} seconde.

Etape 2 : les molécules ionisées et excitées sont hautement instables et chimiquement actives. Elles réagissent chimiquement avec les molécules voisines et entre elles-mêmes. C'est l'étape physico-chimique de l'action des radiations sur la matière, elle peut durer d'une fraction de seconde à plusieurs heures.

Etape 3 : elle regroupe tout ce qui a trait aux modifications des structures cellulaires pouvant aller jusqu'aux lésions observables. Sa durée peut s'étendre sur plusieurs années.

Pour éviter au lecteur un renvoi incessant à des références bibliographiques, nous allons rappeler brièvement les grandes lignes des deux premières étapes de la radiochimie de l'eau et qui vont par la suite nous permettre d'établir les programmes informatiques.

I-2. Etape physique

Lors de l'irradiation, les ions formés sont des ions à radical libre, parce qu'ils contiennent un nombre impair d'électrons. Ces ions sont différents des ions stables produits par dissociation d'électrolytes. La présence de l'électron célibataire confère aux ions radicaux libres leur haute réactivité. Ce type d'ion a une grande tendance à perdre son électron célibataire ou à en capturer un autre de manière à posséder un nombre pair d'électrons et à terminer sa vie sous forme d'ion stable.

Dans le cas de l'eau, l'irradiation conduit à la formation d'ions radicaux libres H_2O^+ , de molécules d'eau excitées H_2O^* et d'électrons rapides créant tout au long de leurs trajectoires des zones d'hétérogénéités radio-lytiques appelées selon l'énergie déposée 'grappes', 'nuages' ou 'rayons δ ' [6].

I-2-1. Transport des électrons

Dans le domaine d'énergie auquel nous nous intéressons, le ralentissement des électrons par la matière est la conséquence des interactions coulombiennes : diffusions élastiques et interaction inélastiques (excitations et ionisations).

Bien que chaque interaction élémentaire puisse être simulée individuellement, il n'est pas envisageable de le faire, car les temps de calcul seraient trop longs. Des théories dites de 'diffusion multiple' ont été développées par de nombreux auteurs comme PATAU [7] et BERGER [8] pour n'en citer que ceux là et ceci dans le but de déterminer les résultats macroscopiques d'un certain nombre d'interactions. Ces théories s'appliquent surtout au transport d'électrons d'énergie supérieure à 30 keV quelle que soit la nature du milieu ralentisseur et en prenant en compte l'émission de rayons δ et de photons de freinage (effet Bremsstrahlung).

Pour ce qui nous concerne, le traitement des électrons appartenant à la gamme d'énergie considérée est assuré par un modèle plus connu sous le nom de méthode au coup par coup mise en œuvre par TERRISSOL [9], [10].

I-2-2. Modèle hybride

Pour étudier le transport d'électrons de quelques dizaines de keV jusqu'à une énergie voisine de 10 eV, il n'est plus possible d'utiliser les théories de 'diffusion multiple' car les hypothèses et les sections efficaces utilisées dans ces théories sont valables principalement pour des électrons dont l'énergie est élevée.[11].

TERRISSOL [9] a mis au point une méthode de type Monte-Carlo simulant individuellement les diverses interactions de l'électron avec le milieu : c'est la méthode dite 'au coup par coup', cette méthode nécessite la connaissance des sections efficaces différentielles et totales rattachées à la description de tous les événements élémentaires ayant des effets sur le transport de l'électron dans le matériau.

I-2-2-1. Interactions au coup par coup

Cette méthode consiste à déterminer une longueur de parcours entre deux interactions, puis fixer, en accord avec les probabilités, le type de l'interaction afin d'échantillonner les variations des quantités de mouvement des particules qui interagissent.

I-2-2-1-1. Libres parcours et parcours moyen

La notion fondamentale sur laquelle repose cette étude est celle de section efficace. En effet, lorsqu'un électron incident arrive sur un matériau, il n'y a aucune certitude pour que le projectile (l'électron) interagisse avec un atome de la cible. La section efficace, σ , représente alors une grandeur qui permet de mesurer la probabilité pour que l'interaction se produise en une région donnée de la cible. Elle s'exprime comme le rapport du nombre d'interactions d'un type donné par seconde et par atome (ou molécule) au nombre d'électrons incidents par seconde et par surface considérée. Plus la valeur de σ est élevée, plus une interaction d'un type donné aura plus de chances de se produire. Les sections efficaces sont différentes selon les interactions et pour une interaction donnée, varient en fonction de l'énergie des particules incidentes (figure I-1).

On montre que la variation relative du nombre d'électrons projectiles est [12], [13] :

$$\frac{dn}{n} = -NS(E)dx \quad (2)$$

N : nombre d'atomes par unité de volume du matériau ralentisseur.

$S(E)$: la somme de toutes les sections efficaces totales à l'énergie E .

dx : l'élément de longueur du matériau traversé.

Entre deux interactions successives, un électron d'énergie E , effectue un trajet supposé rectiligne appelé 'libre parcours' aléatoire de densité de probabilité.

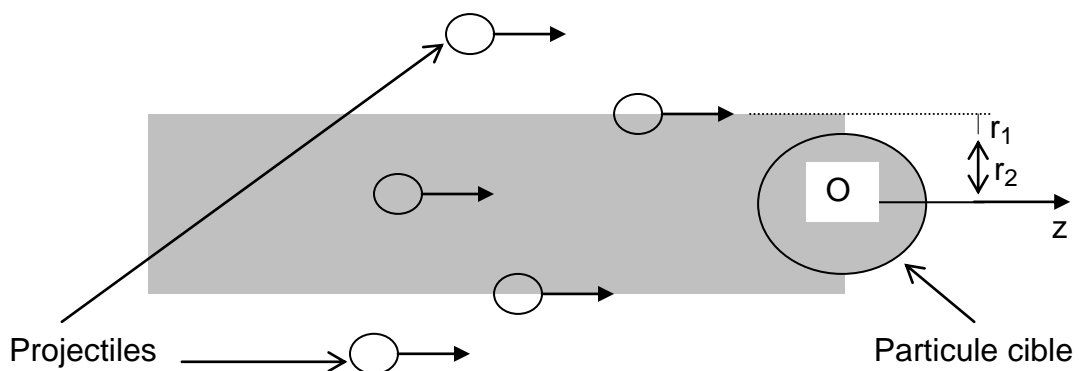
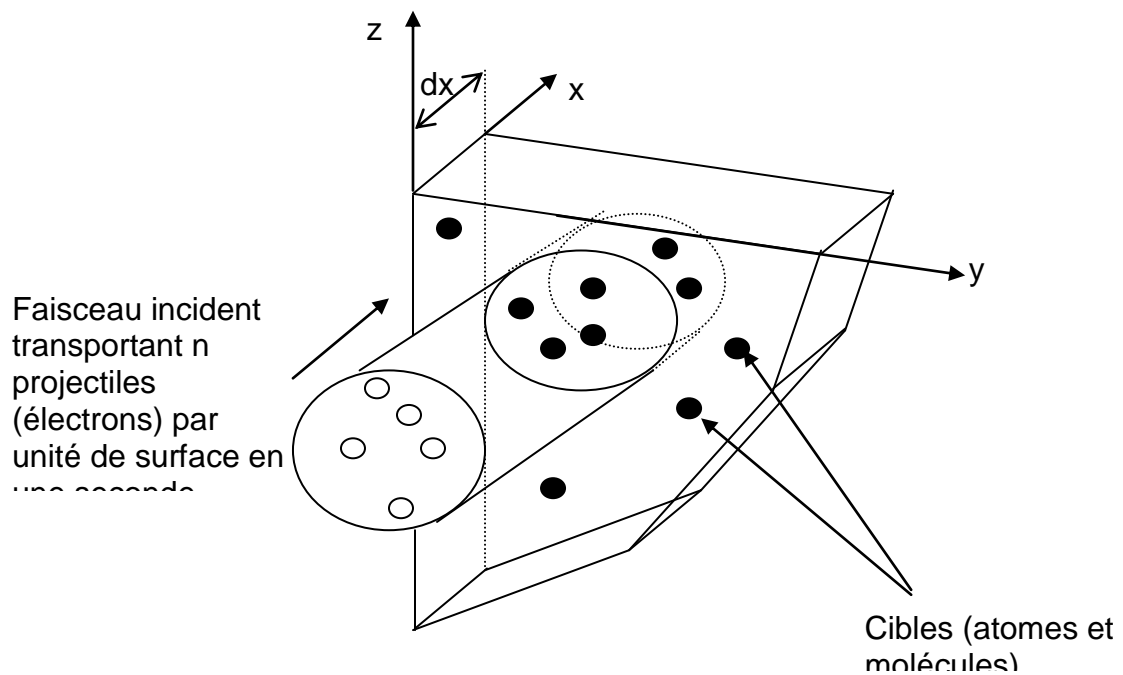
$$P(x) = S(E)Ne^{-NS(E)x} \quad (3)$$

x est la longueur d'un libre parcours.

$P(x)$ représente ainsi la probabilité d'observer un libre parcours égal à x .

Souvent, l'on utilise le libre parcours moyen $\overline{\lambda(E)}$ pour des particules d'énergie E pour estimer le libre parcours λ . En effet :

$$\overline{\lambda(E)} = \frac{\int_0^{\infty} xP(x)dx}{\int_0^{\infty} P(x)dx} = \frac{1}{NS(E)} \quad (4)$$



Les projectiles qui viennent frapper une cible de centre O , sont tous ceux dont le centre est situé à l'intérieur d'un cylindre de révolution d'axe Oz et de rayon $r_1 + r_2$ dont la section droite vaut $\sigma = \pi.(r_1 + r_2)^2$.

Figure I-1 : Notion de section efficace – collisions de sphères dures

Dans le cas d'un milieu homogène, composé de m constituants, le $i^{\text{ème}}$ constituant étant représenté par N_i atomes ou molécules par unité de volume et si $S_i(E)$ est la somme de toutes les sections efficaces totales décrivant les divers types d'interaction de la particule incidente d'énergie E avec un atome ou une molécule du $i^{\text{ème}}$ constituant, alors :

$$\overline{\lambda(E)} = \frac{1}{\sum_{i=1}^m N_i S_i(E)} \quad (5)$$

L'échantillonnage de (3) par une méthode directe, donne la valeur de la distance parcourue par l'électron entre deux interactions :

$$\lambda = -\overline{\lambda(E)} \text{Log}R \quad (6)$$

Où R est un nombre aléatoire équidistribué entre 0 et 1.

I-2-2-1-2. Probabilités d'interactions

Le théorème des probabilités conditionnelles nous permet de calculer la probabilité P_i pour qu'une particule incidente interagisse avec un atome (ou une molécule) cible du $i^{\text{ème}}$ constituant sachant qu'il y a interaction :

$$P_i = N_i \overline{\lambda(E)} \quad (7)$$

S'il existe k_i ($k_i \geq 1$) types d'interactions différentes de la particule incidente avec le $i^{\text{ème}}$ constituant, l'interaction de type j ($1 \leq j \leq k_i$) a une section efficace totale notée $\sigma_{ij}(E)$ par atome ou par molécule et si nous savons qu'il y a eu interaction entre l'électron et le $i^{\text{ème}}$ constituant alors la probabilité que cette interaction soit de type j est (théorème de BAYES) :

$$P_{ij} = \frac{\sigma_{ij}(E)}{\sum_{l=1}^{k_i} \sigma_{il}(E)} \quad (8)$$

En fait, le point d'interaction est fixé. L'interaction avec le $i^{\text{ème}}$ constituant aura lieu, si le nombre i vérifie la relation suivante :

$$\sum_{l=1}^{i-1} P_l < R_1 \leq \sum_{l=1}^i P_l \quad (9)$$

Cette interaction sera de type j sur le $i^{\text{ème}}$ constituant si j vérifie la relation suivante :

$$\sum_{l=1}^{j-1} P_{il} < R_2 \leq \sum_{l=1}^j P_{il} \quad (10)$$

R_1 et R_2 sont des nombres équidistribués entre 0 et 1.

Pour $i = 1$ et $j = 1$, les termes situés à gauche dans les relations (8) et (9) sont nuls.

I-2-2-1-3. Détermination des paramètres de changement de direction d'une particule lors d'une interaction

Soit une particule d'énergie E , de vecteur vitesse \vec{V} se déplaçant par rapport à un repère fixe $oxyz$ (figure I-2).

La direction de la trajectoire est caractérisée par l'angle θ que fait \vec{V} avec oz et par l'angle Φ que fait la projection de \vec{V} sur le plan xoy avec ox , avec :

$$\begin{cases} 0 \leq \theta \leq \pi \\ 0 \leq \varphi \leq 2\pi \end{cases} \quad (11)$$

Les cosinus directeurs de \vec{V} sont :

$$\begin{cases} \cos\alpha_x = \sin\theta \cos\varphi \\ \cos\alpha_y = \sin\theta \sin\varphi \\ \cos\alpha_z = \cos\theta \end{cases} \quad (12)$$

La particule interagit en M , avec un atome ou une autre particule et soient \vec{V}_1 et \vec{V}_2 les vecteurs vitesses de la particule incidente et de la particule éventuellement mise en mouvement. Soient θ' et θ'' les angles que font \vec{V}_1 et \vec{V}_2 avec \vec{V} et, Φ' et Φ'' les angles que font les projections de \vec{V}_1 et \vec{V}_2 sur un plan perpendiculaire à \vec{V} avec une direction donnée de ce plan. Φ' et Φ'' sont les déflections azimutales et sont en générale équidistribués entre 0 et 2π .

Les nouveaux paramètres θ_1 , Φ_1 et θ_2 , Φ_2 caractérisant les vecteurs \vec{V}_1 et \vec{V}_2 par rapport au repère $oxyz$ sont déterminés par la composition de deux rotations qui donnent :

$$\begin{cases} \cos\theta_1 = \cos\theta \cos\theta' - \sin\theta \sin\theta' \cos\varphi' \\ \cos\varphi_1 = \frac{\cos\varphi (\sin\theta' \cos\varphi' \cos\theta + \sin\theta \cos\theta') - \sin\theta \sin\varphi' \sin\varphi}{\sin\theta_1} \end{cases} \quad (13)$$

Et de même :

$$\begin{cases} \cos\theta_2 = \cos\theta \cos\theta'' - \sin\theta \sin\theta'' \cos\varphi'' \\ \cos\varphi_2 = \frac{\cos\varphi (\sin\theta'' \cos\varphi'' \cos\theta + \sin\theta \cos\theta'') - \sin\theta'' \sin\varphi'' \sin\varphi}{\sin\theta_2} \end{cases} \quad (14)$$

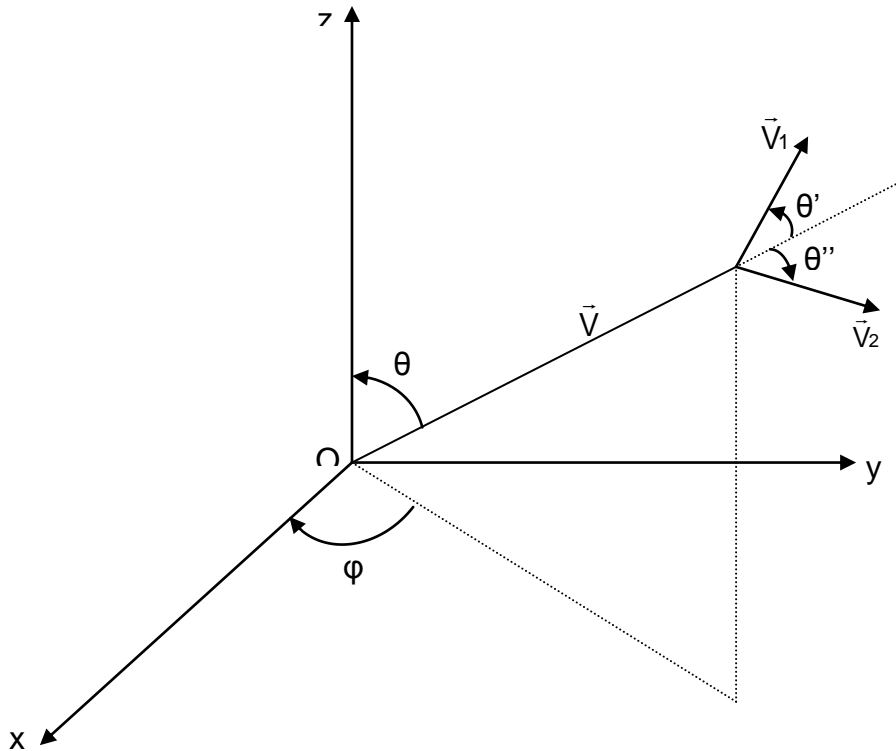


Figure I-2: Représentation géométrique d'une interaction

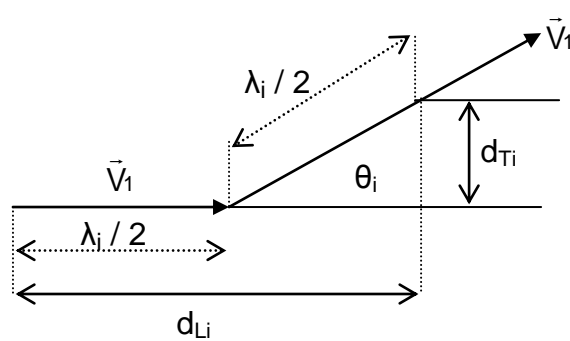


Figure I-3: Représentation d'une étape

Les cosinus directeurs de \vec{V}_1 et \vec{V}_2 sont alors :

$$\begin{cases} \cos\alpha_{x1} = \sin\theta_1 \cos\varphi_1 \\ \cos\alpha_{y1} = \sin\theta_1 \sin\varphi_1 \\ \cos\alpha_{z1} = \cos\theta_1 \end{cases} \quad (15)$$

Et :

$$\begin{cases} \cos\alpha_{x2} = \sin\theta_2 \cos\varphi_2 \\ \cos\alpha_{y2} = \sin\theta_2 \sin\varphi_2 \\ \cos\alpha_{z2} = \cos\theta_2 \end{cases} \quad (16)$$

Si, le point d'interaction M a pour coordonnées x_M, y_M, z_M et si, la particule incidente de vitesse \vec{V}_1 effectue un trajet λ_1 avant de subir une nouvelle interaction, les coordonnées du point N de cette interaction sont:

$$\begin{cases} x_N = x_M + \lambda_1 \cos\alpha_{x1} \\ y_N = y_M + \lambda_1 \cos\alpha_{y1} \\ z_N = z_M + \lambda_1 \cos\alpha_{z1} \end{cases} \quad (17)$$

I-2-2-1-4. Détermination du déplacement de la particule au cours d'une étape

Dans la simulation, on découpe les longueurs de trajet λ_i en deux parties égales. La première moitié est effectuée selon \vec{V}_1 et la seconde selon \vec{V}'_1 . Ainsi, la profondeur de pénétration au cours de l'étape i est : (figure I-3)

$$d_{Li} = \frac{\lambda_i}{2} (1 + \cos\theta_i) \quad (18)$$

Et le déplacement latéral :

$$d_{Ti} = \frac{\lambda_i}{2} \sin\theta_i \quad (19)$$

I-2-2-2. Données utilisées et simulation de la méthode de Monte Carlo du type au coup par coup

I-2-2-2-1. Données utilisées

En introduction, nous avons souligné l'importance des sections efficaces. Dans le domaine d'énergie étudié, les principales interactions des électrons sur les atomes ou molécules du milieu ralentisseur sont les diffusions élastiques et non élastiques. Les sections efficaces dans le cas de la diffusion élastique sont tirées des travaux de TERRISSOL [9]. Quant aux sections efficaces de la diffusion inélastique, celles-ci sont

tirées du modèle de KUTCHER et GREEN [14]. Des améliorations ont été apportées à ce modèle en prenant en compte dans le calcul des sections efficaces d'ionisation et d'excitation de la création et la désexcitation des plasmons [15]. De plus, les travaux de MICHAUD et SANCHE [16], [17] permirent à BEAUDRE [3] de calculer les sections efficaces relatives aux excitations vibrationnelles jusqu'à une énergie de 0,025 eV et de dissocier les deux types d'interaction pour leur prise en compte total.

La figure I-4 donne la variation des sections efficaces totales en fonction de l'énergie de l'électron dans l'eau liquide [1].

I-2-2-2-1. Simulation de la méthode au coup par coup

Soit un électron d'énergie E qui pénètre dans un milieu, au point de coordonnées x , y , z suivant une incidence caractérisée par ses cosinus directeurs. Connaissant les sections efficaces totales, on estime $\overline{\lambda(E)}$ ainsi que P_i et P_{ij} à partir des relations (5), (7) et (8).

On déduit, toujours par échantillonnage de la densité de probabilité, un libre parcours de la relation (6). Ce qui permet de déterminer les coordonnées du point d'interaction de la relation (17). Des relations (9) et (10), on détermine le constituant en ce point ainsi que le type d'interaction. De même, on évalue la perte d'énergie qui dans le cas d'une collision élastique est donnée par la relation :

$$\Delta E = \left(1 - \left(\frac{M-m}{M+m}\right)^2\right) \cdot E \sin^2 \frac{\Theta}{2} \quad (20)$$

M : masse de l'atome fixe.

m : masse de l'électron.

Θ : angle de déviation.

On échantillonne aussi les déviations angulaires conformément aux sections efficaces de l'interaction choisie. Ensuite, à partir des relations (12) et (14) puis (13) et (15), on détermine les cosinus directeurs de l'éventuelle particule secondaire mise en mouvement en échantillonnant les sections efficaces appropriées. Bien sûr, l'énergie de l'électron primaire diminuée de la perte d'énergie ΔE ainsi que les effets ponctuels (type de collision, nature de l'ion éventuellement produit, les coordonnées de l'interaction...) sont comptabilisés.

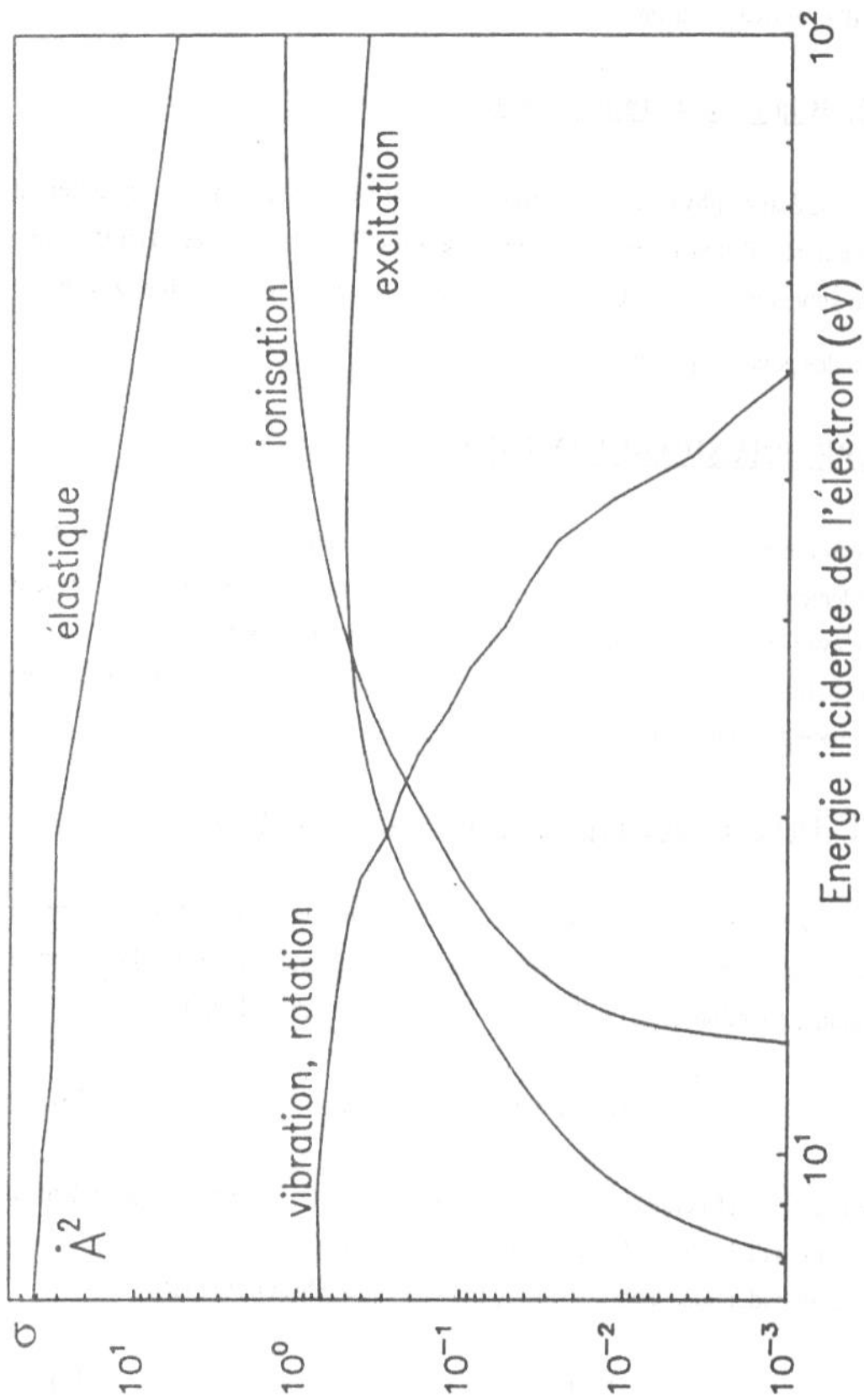


Figure I-4 : Variations des sections efficaces totales en fonction de l'énergie de l'électron dans l'eau à l'état liquide [9], [14], [16], [17].

Si l'énergie résiduelle de l'électron incident est supérieure à une borne inférieure choisie (dans notre cas, cette borne est l'énergie de coupure E_C (10 eV) qui représente l'énergie du seuil d'excitation électronique [3]), la simulation se poursuit alors par la prise en compte des éventuels électrons secondaire mis en mouvement auxquels on applique le même procédé jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'électron secondaire à traiter, on prend en compte alors les effets globaux de la trajectoire (parcours, portée, profondeur de pénétration...) avant de simuler le transport d'un nouvel électron.

I-2-3. Bilan de l'étape physique

Cette étape se caractérise par l'apparition des espèces ionisées H_2O^+ et excitées H_2O^* et des électrons de sub-excitations e_{se}^- . Leurs coordonnées et leur état énergétique servent de données initiales pour l'étape physico-chimique.

La figure I-5 résume la simulation du transport d'un électron lors de l'étape physique.

I-3. Etape physico-chimique

Les molécules ionisées et excitées sont hautement instables et chimiquement actives. Elles transforment le milieu irradié en un système instable qui tend au cours du temps vers un équilibre thermodynamique [18].

Le tableau I-1 donne une idée sur l'échelle des temps en radiochimie.

I-3-1. Les molécules ionisées et excitées

Soit A une molécule de la matière irradiée. Lors de l'ionisation deux fragments apparaissent : A^+ , ion positif radical libre et l'électron e. La matière vivante contient en moyenne 75 % d'eau. Les radiations ionisantes subissent donc d'avantage d'interactions avec les molécules d'eau qu'avec les autres molécules en solution ou non. L'énergie ainsi piégée par les molécules d'eau joue un rôle déterminant dans l'action des radiations ionisantes sur les êtres vivants.

Certains temps caractéristiques du mouvement de la molécule d'eau (vibration, relaxation.....) sont utilisés pour expliquer des changements dans l'évolution du système.

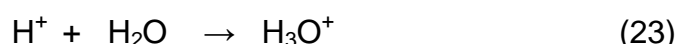
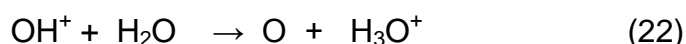
Les espèces primaires (H_2O^+ , H_2O^*) présentes à 10^{-15} secondes, sont transformées en des produits radicalaires et moléculaires, transformation dépendant du type de la perturbation.

Les molécules ionisées H_2O^+ réagissent rapidement avec les molécules d'eau qui leur sont encore liées dans la structure liquide, en leur transférant un proton



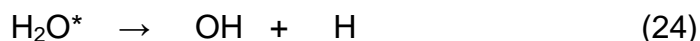
Ces réactions 'ion-molécule' s'effectuent dans des temps de l'ordre de 10^{-14} secondes correspondant au temps de vibration de la molécule d'eau.

Nous avons supposé une réaction identique pour les molécules OH^+ et H^+

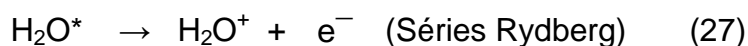


L'atome d'oxygène réagit ensuite avec une molécule d'eau pour former une molécule d'eau oxygénée H_2O_2 .

En dehors des modes de désexcitation non efficaces pour la radiolyse (thermiques ou radiatifs), la stabilisation des molécules excitées H_2O^* la plus couramment admise est un processus de dissociation homolytique, où deux radicaux sont produits :



Cependant, différents modes d'excitations étant envisagés lors de la phase physique, il semble probable que chacun de ces modes suivent un type particulier de désexcitation [19], [20], [21]. Nous distinguerons alors dans nos calculs trois sortes de désexcitation :



Dans (26), l'ion H_2O^+ et l'électron sont traités comme s'ils étaient issus d'une ionisation primaire ; 10 eV sont supposés nécessaire à l'éjection de l'électron. Les nouvelles particules (OH, H) et (H_2 , O) sont supposées se retrouver respectivement à des distances de trois et deux diamètres moléculaires sur une droite ayant pour barycentre l'entité excitée et s'orientant de manière aléatoire dans l'espace.

Les radicaux OH et H issus des ionisations primaires diffusent très légèrement pendant cette phase rapide

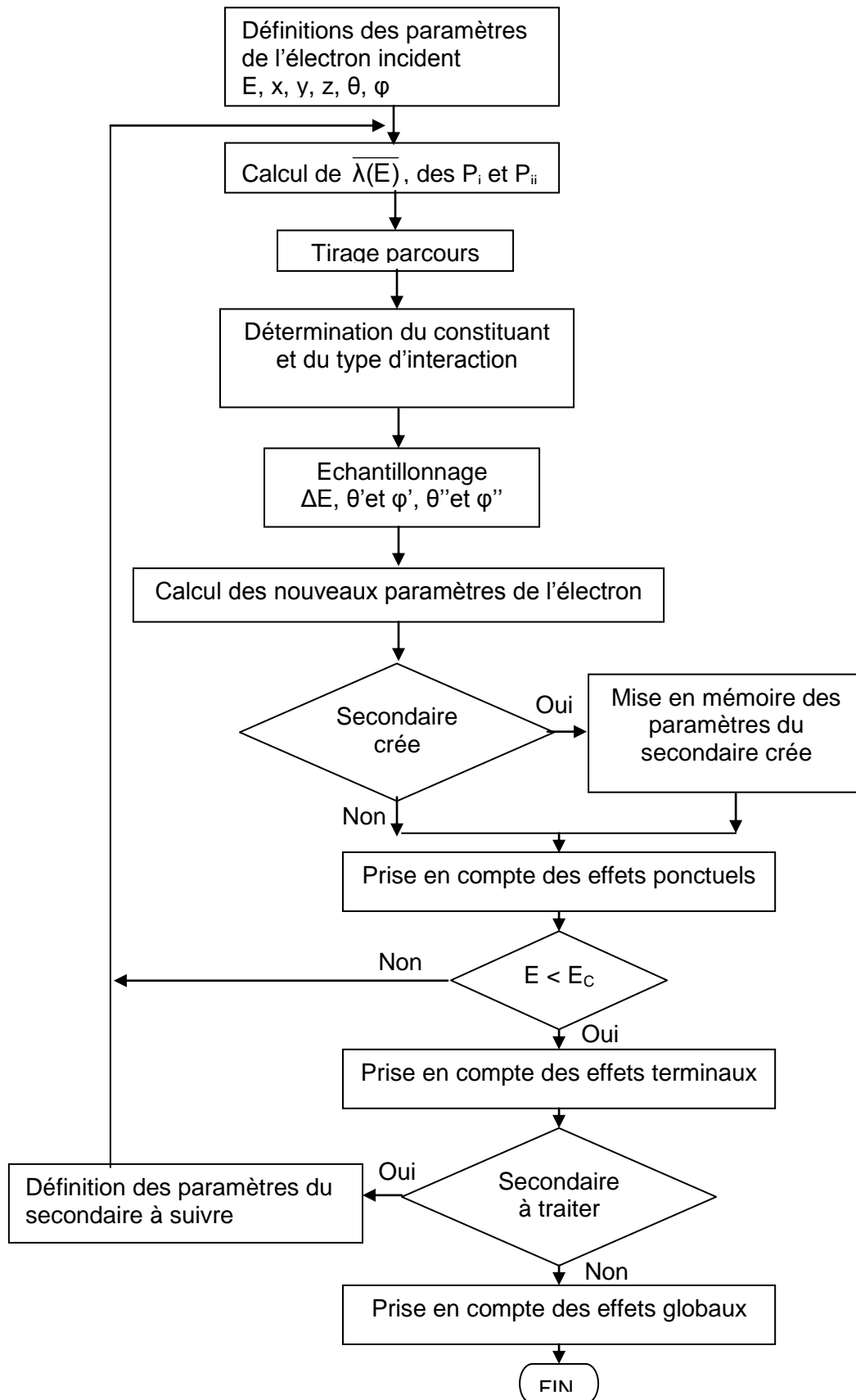


Figure I-5: Simulation du transport d'un électron lors de l'étape physique

Temps (secondes)	Evénements
10^{-18}	Une particule ionisante traverse une molécule
10^{-15}	Intervalle de temps entre ionisations successives
10^{-14}	Dissociation d'espèces excitées électroniquement, Transfert de l'énergie aux modes vibrationnels, début des réactions ions-molécules
10^{-13}	Les électrons sont réduits aux énergies thermiques
10^{-12}	Les radicaux diffusent
10^{-11}	Les électrons sont solvatés dans les milieux polaires
10^{-10}	Les réactions dépendants des diffusions les plus rapides sont terminées
10^{-8}	Les produits moléculaires sont formés
10^{-5}	Capture des radicaux par des capteurs réactifs
1	La plupart des réactions chimiques sont terminées. Cependant dans certains systèmes, des réactions peuvent se poursuivre durant plusieurs jours

Tableau I-1 : Echelle des temps en radiochimie [22]

I-3-2. Devenir de l'électron de subexcitation

Chaque électron présent dans le milieu au début de cette étape a été ralenti en deçà du seuil du plus bas potentiel d'excitation (7,4 eV). Cet électron dit de subexcitation (e_{se}^-) perd ensuite progressivement son énergie par 'collisions' jusqu'à ce qu'elle atteigne l'équilibre de température du milieu (0,025 eV à 20°C). L'électron thermalisé (e_{th}^-) se stabilise ensuite dans un entourage de molécules d'eau formant ainsi l'électron hydrate (e_{aq}^-)



Les électrons présents au début de cette étape (10^{-15} s), peuvent être caractérisés par deux sources de production différentes :

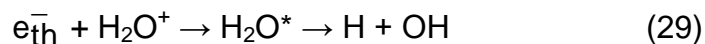
-1- Les électrons directement éjectés par ionisation de la molécule d'eau avec une énergie de subexcitation.

-2- Les électrons de plus hautes énergies qui se ralentissent progressivement jusqu'aux énergies thermiques.

I-3-3. Recombinaison avec l'ion parent

L'électron peut être récupéré par A^+ lui-même. Dans le cas de l'eau, lorsqu'un électron perd rapidement son énergie dans le site où il a été créé, il se trouve soumis à une force électrostatique attractive qui le ramène vers la molécule ionisée [22].

Le retour de l'électron thermalisé vers son ion parent donne une molécule d'eau excitée qui se dissocie ensuite en H et OH :



La probabilité pour qu'une paire d'ions, distante de r , échappe à la recombinaison a été calculée par ONSAGER :

$$\Phi_{esc} = e^{-\frac{rc}{r}} \quad (30)$$

Avec :

$$rc = \frac{e^2}{\epsilon kT} \quad (31)$$

Où :

e : charge élémentaire.

K : constante de BOLTZMAN.

ϵ : constante diélectrique.

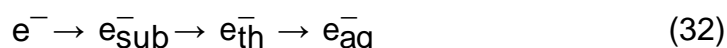
r_c : distance critique d'ONSAGER définie comme la distance pour laquelle l'énergie d'interaction coulombienne entre les deux ions est égale à kT .

Lors du traitement de la phase physico-chimique, le phénomène de recombinaison a été pris en compte, et sur l'ensemble des électrons, environ 5 % sont concernés par la recombinaison [3].

Les molécules excitées quant à elles, elles sont les plus nombreuses et peuvent se dissocier et donner naissance à des radicaux libres.

I-3-4. Simulation de la phase physico-chimique

Au début de la phase physico-chimique, lorsque l'énergie cinétique d'un électron est en deçà du plus bas potentiel d'excitation (7,4 eV), cet électron est dit de sub-excitation et lorsqu'il est suffisamment ralenti, il devient électron aqueux selon le schéma suivant :



La marche aléatoire de l'électron de sub-excitation est résumée sur la figure I-6. Quant à la simulation, exécutée grâce à un code Monte-Carlo [3], utilise la même démarche entreprise qu'avec le transport de l'électron lors de la phase physique ; sauf que l'énergie seuil (énergie de coupure) est remplacée par l'énergie de thermalisation.

La liste des sections efficaces élastiques et inélastiques obtenues pour différentes valeurs de l'énergie de l'électron est dans le tableau I-2. Chaque ΔE représente l'énergie nécessaire à l'excitation d'un mode vibrationnel (vibrations intermoléculaires, vibrations intramoléculaires).

La simulation se termine lorsque l'énergie de l'électron est inférieure à l'énergie de thermalisation, alors ses paramètres relatifs sont mémorisés.

La connaissance du type, de l'état énergétique et des coordonnées des autres particules présentes au début de cette phase servent de données initiales. Chacune de ces particules est prise séparément et traitée selon le mode approprié à son espèce.

La figure I-7 résume l'évolution de cette étape.

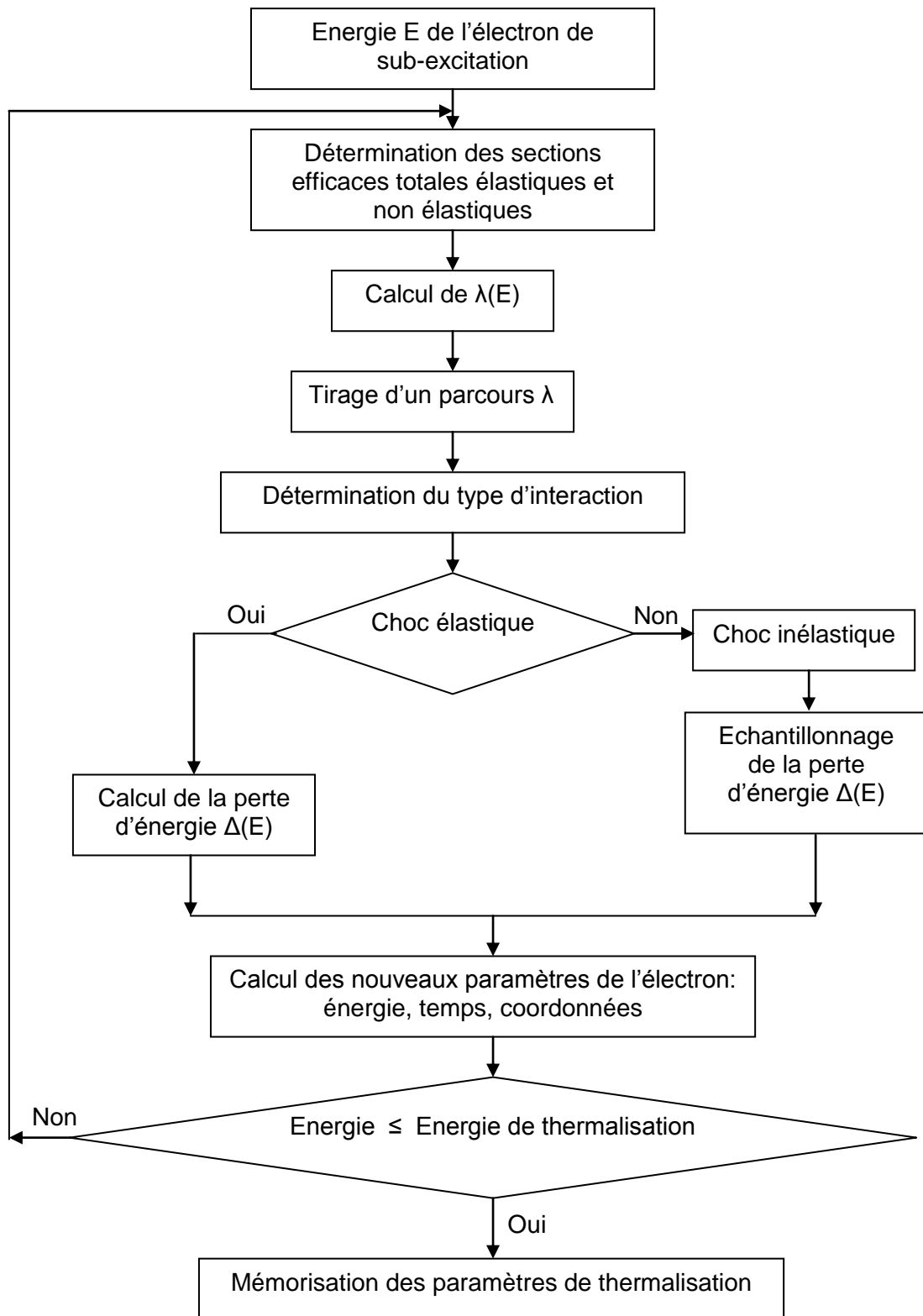


Figure I-6: Simulation de la marche d'un électron de sub-excitation

eV)					
ΔE (meV)	2,7	4,2	6,2	8,2	10,2
0	2,97	2,22	3,34	3,45	2,16
10	0	0	0	0	0
25	2,79	1,33	1,48	1,66	0,98
62	1,21	0,98	0,81	1,13	1,23
95	4,12	2,91	3,15	3,99	2,85
205	0,29	0,21	0,25	0,33	0,33
422	0,61	0,53	0,67	1,11	1,03
460	0,04	0,05	0,07	0,11	0,07
500	0,1	0,07	0,16	0,26	0,22
800	0	0	0,05	0,17	0,22
> 900	0	0	0,17	0,07	0,59
Total	12,13	8,3	10,15	12,28	9,83

Tableau I-2 : Sections efficaces élastiques et inélastiques (en 10^{-17} cm^2) de l'électron d'énergie E dans l'eau solide à 14°K [17].

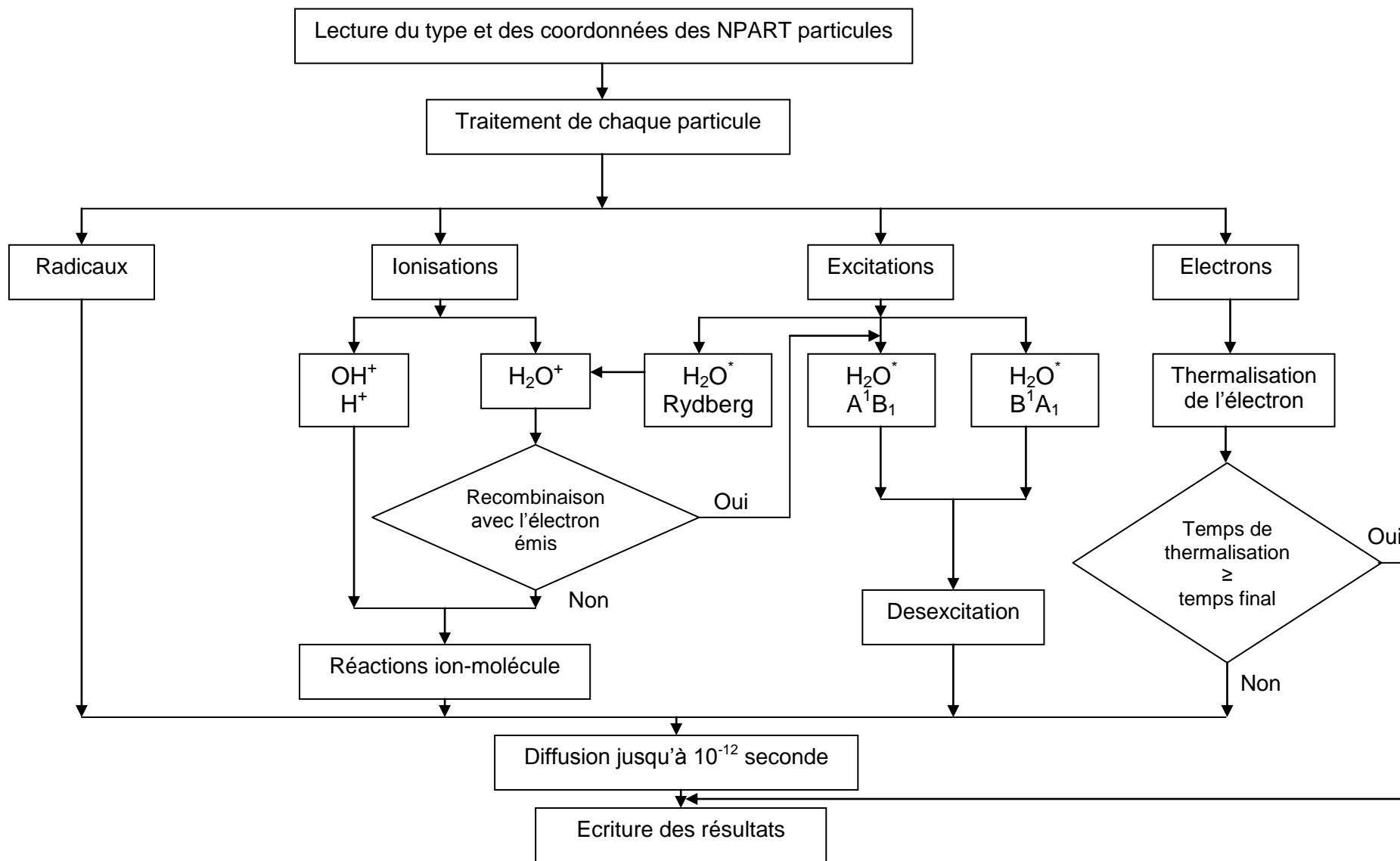


Figure I-7: Simulation de l'étape physico-chimique

1.3.5 Bilan de l'étape physico_chimique

Notons qu'après un temps de l'ordre de la picoseconde après l'irradiation de l'eau, des grappes d'espèces radio-lytiques se forment. Ce sont : e_{aq}^- , H^+ , H_2 , OH , H , H_2O_2 . Une distribution de chaque espèce est déterminée en fonction de l'énergie de la particule incidente.

1.4. Discrétisation de l'espace contenant les distributions des particules issues de la phase physico-chimique

1.4.1. But de la discrétisation

L'approche microscopique et en particulier la méthode au coup par coup, utilisée lors de l'étude des deux phases physique et physico-chimique, donne une image spatio-temporelle des espèces radiolytiques, dont la répartition des points constitutifs nécessite la définition d'un espace approprié pour introduire la notion de concentration.

En effet, le modèle déterministe tel qu'il est symbolisé par la relation (1) ne peut être abordé sans la donnée préalable des concentrations initiales des particules à étudier. Pour déterminer celles-ci, il convient de faire correspondre au domaine initial, un espace composé de volumes élémentaires régulièrement répartis où chaque particule selon sa position initiale y est intégrée.

1.4.2. Présentation de l'organigramme de discrétisation spatiale de la distribution initiale des particules provenant de la phase physico-chimique

Dans un souci de clarté, et pour permettre au lecteur de suivre convenablement notre organigramme, celle-ci a été subdivisée en "blocs" représentant chacun une étape de la discrétisation des distributions initiales des différentes espèces radiolytiques.

Dans le premier bloc représenté sur la figure I-8, nous avons défini les paramètres de l'espace des concentrations. Celui-ci étant tridimensionnelle, la connaissance du nombre de cellules élémentaires selon chaque direction (NXYZ) ainsi que les coordonnées des points limites, permet d'initialiser les concentrations $[A$ (IXX, IYY, IZZ, KP)] relatives à chaque type de particule KP.

Une fois l'espace des concentrations défini, il s'agit de reporter dans celui-ci les informations relatives aux différentes espèces déterminées lors de la phase physico-chimique. L'objectif du deuxième bloc représenté sur la figure I-9, est non seulement de repérer les coordonnées $AX(k)$, $AY(k)$, $AZ(k)$ de chaque particule $KPP(k)$, mais

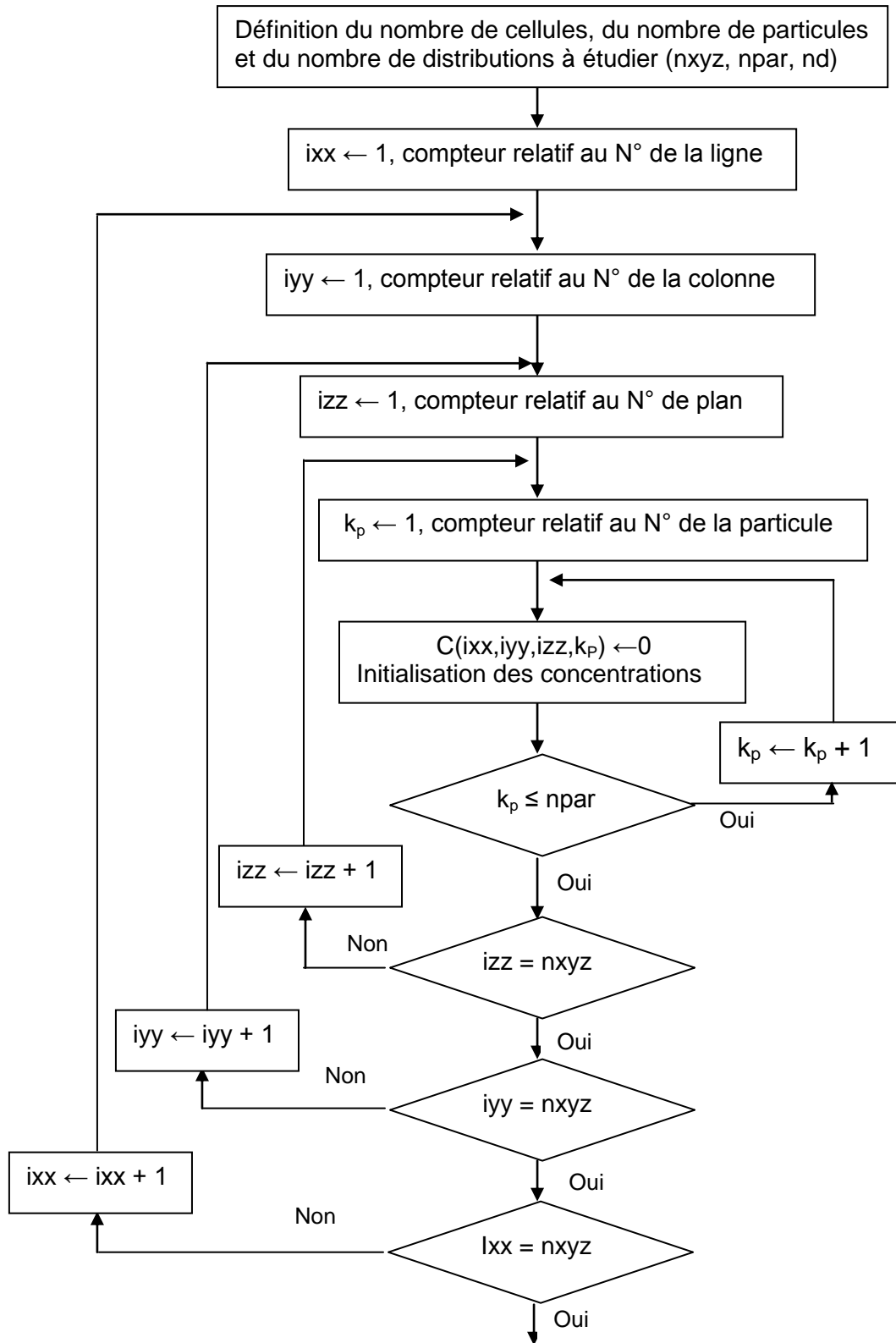
aussi de calculer les dimensions de celui-ci afin d'en déterminer le pas spatial ΔX de l'espace des concentrations.

Il faut remarquer que le pas spatial dépend de la géométrie de la distribution initiale laquelle dépend à son tour de l'énergie de la particule incidente. Le calcul d'un pas spatial optimum reste également une fonction de la taille mémoire du système informatique utilisé.

Le pas spatial et les coordonnées des particules étant connus, le bloc trois représenté par la figure I-10, a pour but de discrétiser l'espace initial et de déterminer en tout point du nouveau système une concentration initiale des différentes espèces radiolytiques.

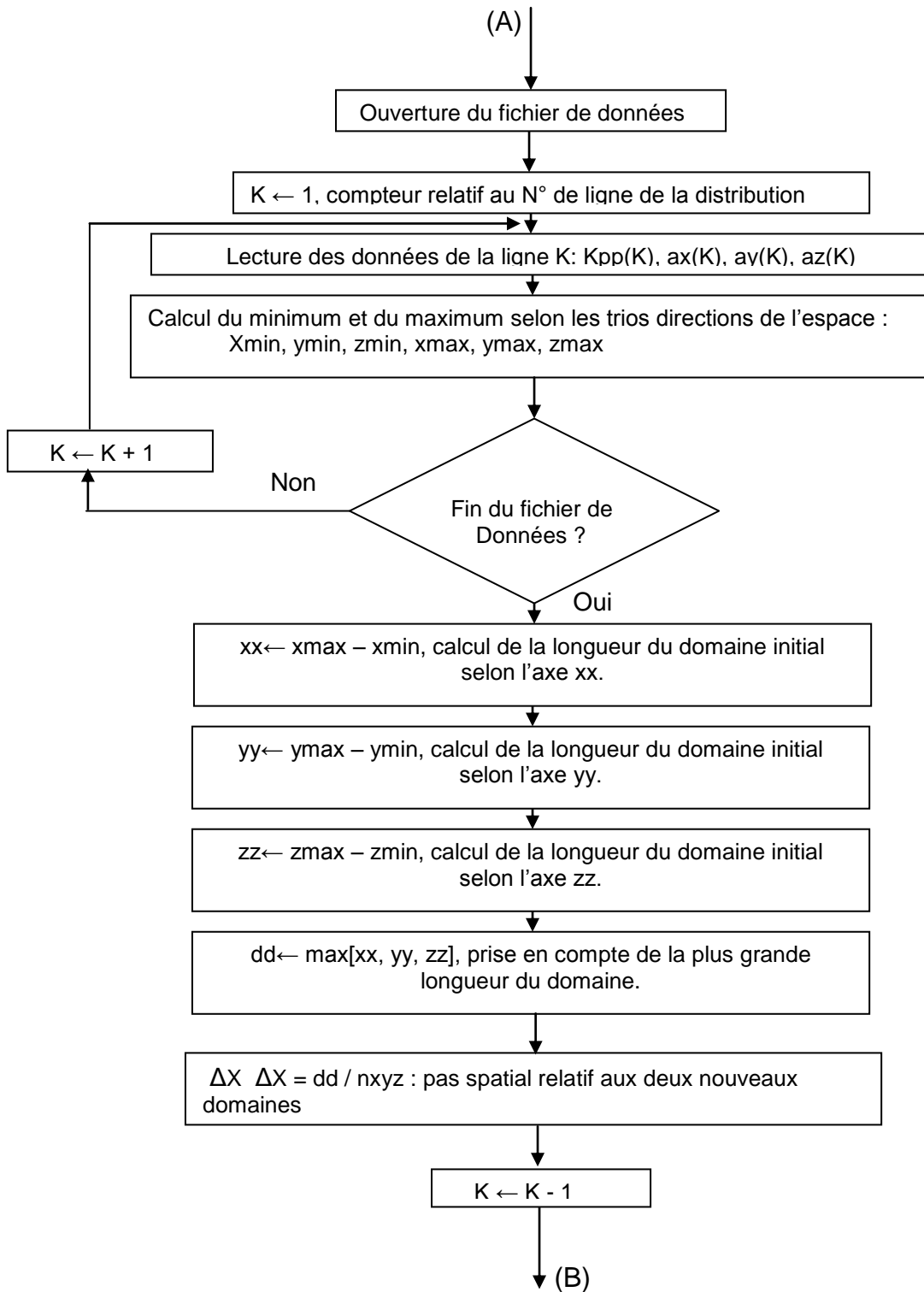
Quant au bloc final il permet la mémorisation des concentrations initiales afin de les utiliser dans la résolution de l'équation (1).

En outre, il faut souligner que le programme codé "discrétisation spatiale" prévoit l'étude simultanée de différentes distributions.



(A)

Figure I-8 : Organigramme d'initialisation des concentrations.

Figure I-9 : Organigramme du calcul du pas spatial ΔX de l'espace discrétisé

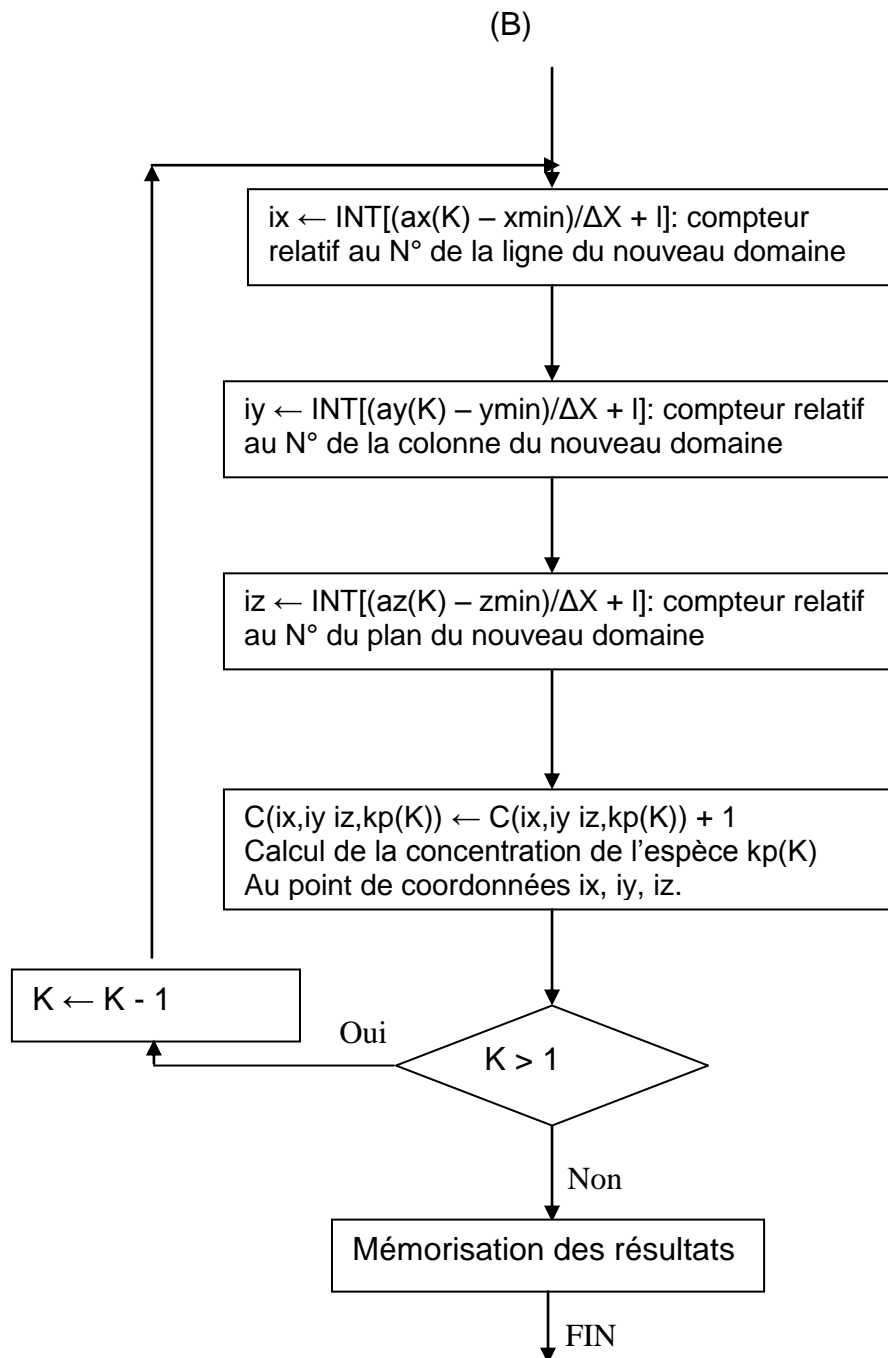


Figure I-10 : Organigramme de la détermination de la concentration en tout Point de l'espace discrétisé.

Chapitre II

Modélisation de la phase chimique

II-1. Introduction

La distribution initiale des espèces radiolytiques : e_{aq}^- , H^+ , H_2 , OH , H , H_2O_2 , issues de la phase physico-chimique sont fortement hétérogènes tout au long des trajectoires des particules incidentes, et leur évolution spatio-temporelle aboutit à une interaction de traces ignorée jusque là par les études antérieures [1], [3], [23], [24] et [25], faute d'espace mémoire conséquent en mesure d'intégrer avec réalisme les produits des réactions chimiques déterminantes quant à la prise en compte des dommages occasionnés à la molécule d'A.D.N. (Acide désoxyribonucléique).

Plusieurs modèles mathématiques ont été développés pour étudier l'évolution spatio-temporelle des produits apparus quelques picosecondes après le passage du rayonnement. Tous ces modèles consistent à intégrer les équations différentielles qui décrivent l'évolution des concentrations des espèces radiolytiques en chaque point de l'espace considéré.

En fait il existe deux approches pour de telles études :

- 1- l'approche microscopique (modèle stochastique) [3], [26], [27], [28], [34], basé sur la simulation du mouvement de chaque particule et la prise en compte des réactions chimiques susceptibles de se produire [2]. En général, les programmes informatiques élaborés pour simuler les événements stochastiques individuels caractéristiques de la phase chimique sont basés sur deux lois (loi de diffusion et loi de probabilité) de SMULCHOWSKI :

- a- la loi de diffusion permet de déterminer la distance parcourue par une particule durant un intervalle de temps ΔT . Elle s'exprime au moyen de la loi suivante :

$$F(r) = \frac{4r^2}{r_0^3 \sqrt{\pi}} e^{-\frac{r^2}{r_0^2}} \quad (33)$$

$$\text{Avec : } r_0 = \sqrt{4Dt}$$

D : coefficient de diffusion de la particule considérée.

L'échantillonnage de $F(r)$ par la méthode dite de "rejet amélioré" donne des distances de diffusion supposées isotropes (figure II-1).

La loi de probabilité permet de savoir si la particule est à distance suffisante pour réagir avec d'autres particules. Elle s'exprime par :

$$P(d, t) = \frac{a}{d} \operatorname{erfc}\left(\frac{d-a}{4D't}\right) \quad (34)$$

$$\text{Avec : } a = \frac{10^3 k}{4\pi D' N}$$

a : distance de réaction entre deux particules.

d : distance de séparation initiale entre deux particules.

D' : coefficient de diffusion des deux particules (en cm^2s^{-1}).

k : constante de vitesse de réaction (en $\text{cm}^3\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

N : nombre d'Avogadro.

Ainsi donc, l'utilisation des lois de SMOLUCHOWSKI dans la modélisation d'une réaction chimique, conduit à la solution du problème.

Le modèle stochastique est un modèle assez puissant et surtout précis, il permet des gains de temps de calcul considérables. Mais il devient vite inefficace dès que l'énergie de la particule incidente croît. En effet, le nombre de particules mises en mouvement dans le milieu irradié est proportionnel à l'énergie de l'électron incident : un des inconvénients est la capacité mémoire gigantesque nécessaire pour résoudre le problème.

La seconde approche repose essentiellement sur le modèle déterministe et est caractérisée par une série d'équations différentielles de "diffusion-réaction" décrivant le développement du système.

Dans le cadre de ce travail, l'étude de l'étape chimique est soumise au modèle déterministe dont la description détaillée est exposée au niveau du paragraphe ci-dessous.

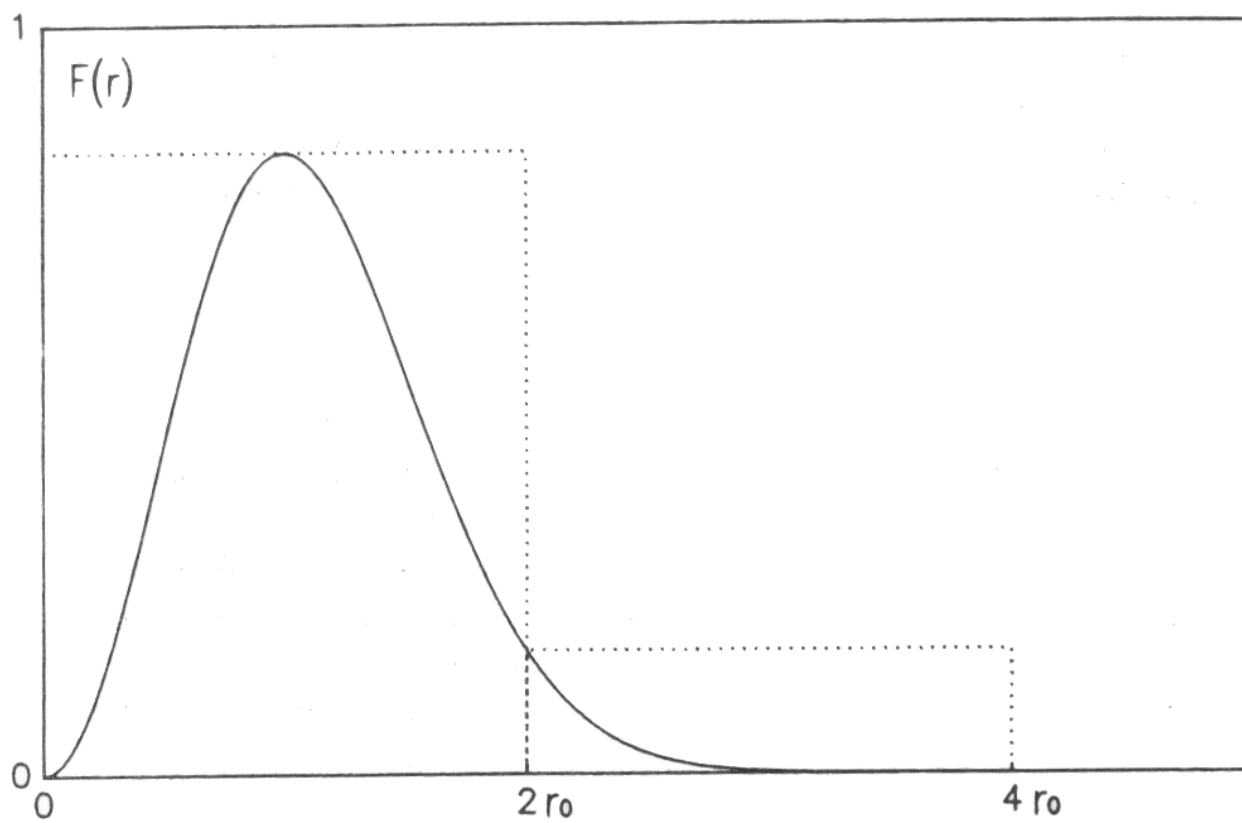


Figure II-1: Loi de diffusion $F(r)$ suivant SMOLUCHOWSKI

II-2. Modèles déterministes

II-2-1. Revue bibliographique

La première théorie des cinétiques de diffusion fût introduite par JAFFE [30], [31]. Elle permet d'expliquer les courants d'ionisations obtenus dans les gaz et les liquides soumis à l'action des rayonnements ionisants. Depuis, d'autres travaux théoriques et expérimentaux ont été développés. Ainsi, selon l'énergie mise en jeu lors des différentes interactions, la trajectoire de la particule incidente est modélisée par les caractéristiques de "grappes" ou de "nuages" [29],[32],[33].

Comme le modèle stochastique, le modèle déterministe s'appuie lui aussi sur la distribution initiale des espèces radiolytiques qui est définie dans ce cas précis en terme de concentration moyenne des particules.

Les travaux qui suivirent ensuite [22], [34], [35], [36] modélisent les cinétiques de grappes en considérant une grappe moyenne dans laquelle, la concentration de chaque espèce est spatialement définie. Ainsi, les processus de combinaison, de recombinaison et de diffusion sont quantitativement décrits de façon macroscopique par des taux de réaction et des lois de diffusion. Une série d'équations différentielles est alors obtenue permettant de définir l'état du milieu irradié.

II-2-2. Modèle déterministe

Si l'on prend en compte la présence d'un soluté éventuel, l'étude de l'évolution spatio-temporelle des espèces radiolytiques devient plus complexe dans la mesure où une pseudo équation différentielle du premier ordre est maintenant couplée à la relation (1) présentée tout à fait au début du manuscrit. Le système à résoudre est alors :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i + F^* \quad (35)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -k_s C_i C_s \quad (36)$$

Avec :

$$F^* = \left(\sum_w k_{iw} C_w + \sum_l \sum_j k_{lj} C_l C_j \right) - \left(k_i C_i + k_S C_i C_S + \sum_j k_{ij} C_i C_j \right)$$

- Le terme $D_i \nabla^2 C_i$ exprime la variation de la concentration provenant de la diffusion due à l'existence d'un gradient local de la concentration de l'espèce i considérée.
- Le terme $\sum_w k_{iw} C_w$ représente la production de l'espèce i suite à la dissociation de la particule W .
- Le terme $\sum_l \sum_j k_{lj} C_l C_j$ représente la production de l'espèce i résultant de la réaction de l'espèce l avec l'espèce j .
- Le terme $k_i C_i$ caractérise l'appauvrissement de i suite à sa propre dissociation.
- Les termes $k_S C_i C_S$ et $\sum_j k_{ij} C_i C_j$ caractérisent respectivement l'appauvrissement de i du aux réactions avec un soluté S et aux réactions de combinaison et de recombinaison avec l'espèce j .

La relation (36) quant à elle représente la loi de variation de la concentration du soluté S lorsque celui-ci réagit avec l'espèce i .

Au niveau du terme source F^* de l'équation (35) les constantes k_{iw} , k_{lj} , k_i , k_S et k_{ij} sont des constantes de vitesses de réaction exprimées en $\text{dm}^3 \text{mole}^{-1} \text{s}^{-1}$.

La résolution de ce système a été tentée soit par approximation analytique [6], [22] soit numériquement [18], [36], [37].

Pour minimiser le nombre d'équations à résoudre, des hypothèses simplificatrices ont été introduites comme par exemple :

- La géométrie du domaine où évoluent les espèces radiolytiques est à symétrie sphérique ou cylindrique.
- Le nombre d'espèces étudiées est réduit à son minimum (modèles à un ou deux radicaux).

- L'évolution de ces espèces radiolytiques obéit à un traitement connu sous le nom de diffusion prescrite dans lequel :
 - a- La distribution initiale des radicaux est gaussienne.
 - b- L'hypothèse gaussienne est maintenue pour tous les temps malgré les différentes réactions.
 - c- La loi de variation du rayon de la distribution gaussienne avec le temps est identique à celle qui serait suivie dans le cas de simple diffusion.

SCHWARZ [35] a tenté d'améliorer le modèle ci-dessus en considérant plusieurs radicaux et en introduisant le concept de diffusion prescrite modifiée dans lequel la restriction sur la loi de variation du rayon de la distribution est enlevée. En effet, le rayon de la distribution pour un temps donné est échantillonné à partir de la loi de diffusion de SMOLUCHOWSKI.

Mais le manque d'information sur la distribution initiale de certaines espèces (comme H_2 par exemple) implique l'introduction d'hypothèses qui risquent de se répercuter de manière plus ou moins négative sur le modèle considéré.

La mise en évidence de nouvelles réactions et la détermination des constantes de vitesse de réaction et de diffusion des espèces radiolytiques ont permis de rendre ces modèles de plus en plus performants. C'est ainsi que TRUMBORE [38] introduisit une nouvelle distribution initiale pour l'électron solvaté caractérisée par un minimum central dans le profil des concentrations pour résoudre le système d'équations proposées.

Avec l'avènement de calculateurs puissants, la résolution de l'équation de diffusion est abordée de manière plus objective en s'affranchissant de certaines hypothèses comme celles soulignées précédemment.

A la lumière de ce qui vient d'être décrit, notre contribution à l'étude de la phase chimique se distingue des études précédentes par la prise en compte simultanée de plusieurs traces et la simulation de leurs interactions par le biais d'une technique

numérique souvent utilisée dans le domaine du transfert de la chaleur [39], et pour la première fois en physique radiologique [1] et des plasma [40].

II-2-3. Concept de discrétisation

II-2-3-1. Introduction à la discrétisation

Le but de cette étude est de développer une technique de résolution des équations aux dérivées partielles non linéaires à coefficients constants résumées dans les équations (35) et (36) et qui régissent le phénomène physique étudié.

Pour ce faire, il faudra discrétiser ces équations pour pouvoir ainsi les transformer en équations algébriques exprimant la même information physique et pouvant être résolues numériquement. Ceci sera réalisé en transformant le système d'équations (35) et (36) en un système d'équations intégrales par application de la méthode des résidus pondérés :

$$\iiint \int \frac{\partial C_i}{\partial t} W(X, Y, Z, t) dXdYdZdt = \iiint \int (D_i \nabla^2 C_i + S^*) W(X, Y, Z, t) dXdYdZdt \quad (37)$$

$$\iiint \int \frac{\partial C_s}{\partial t} W(X, Y, Z, t) dXdYdZdt = \iiint \int -k_s C_i C_s W(X, Y, Z, t) dXdYdZdt \quad (38)$$

Ainsi, si $C_i(X, Y, Z, t)$ vérifie le système (35) et (36) pour toute fonction test $W(X, Y, Z, t)$ alors les systèmes (35), (36) et (37), (38) sont dits équivalents c'est à dire qu'ils admettent la même solution. Par contre si $C_i(X, Y, Z, t)$ vérifie le système (37), (38) pour un ensemble "suffisamment vaste" de fonctions tests $W(X, Y, Z, t)$ alors $C_i(X, Y, Z, t)$ est solution approchée du système (35), (36). [46], [47].

Bien sûr, on aurait pu adopter – pour résoudre le système (35), (36) - une méthode numérique quelconque des différences finies qui nous aurait permis de discrétiser les opérateurs différentiels [41], [42], [43]. Mais ceci aurait nécessité la connaissance des conditions aux limites des dérivées premières de $C_i(X, Y, Z, t)$ par rapport aux variables X, Y, Z et t . De telles conditions sont difficiles à cerner par une méthode numérique classique des différences finies.

La méthode adoptée pour résoudre ce problème, traite comme inconnue de base, les valeurs de la variable dépendante sur un nombre fini de points appelés points du maillage.

II-2-3-2. Maillage utilisé

Pour ce qui nous concerne, la méthode utilisée est en fait une version spéciale de la méthode des résidus pondérés dans la mesure où la fonction test a été choisie égale à l'unité (méthode des éléments finis continus [40]). Ainsi un nombre d'équations aux résidus pondérés peuvent être générées par division du domaine de calcul en plusieurs volumes de contrôle, tel que chaque volume de contrôle entoure un point de la grille (figure II-2).

Toutes les équations différentielles seront intégrées sur chaque volume de contrôle. Les fonctions d'interpolations exprimant la variation des concentrations des espèces radiolytiques entre les points de la grille sont utilisées pour évaluer les intégrales en question.

A l'intérieur du domaine de calcul, un point P quelconque a comme voisins les points W, E, Q, R, N, S. Les points w, e, q, r, n et s situés respectivement aux milieux des segments PW, PE, PQ, PR, PN et PS indiquent la position des faces du volume de contrôle dont le volume en coordonnées cartésiennes est $\Delta X \Delta Y \Delta Z$ (figure II-3).

II-2-3-3. Fonctions d'interpolations aux faces du volume de contrôle

En intégrant le système d'équations (35), (36) sur chaque volume de contrôle, nous obtenons des équations algébriques de la forme :

$$A_P C_{iP} = A_e C_{ie} + A_w C_{iw} + A_r C_{ir} + A_q C_{iq} + A_s C_{is} + A_n C_{in} + k \quad (39)$$

C_{iP} , C_{ie} , C_{iw} , C_{ir} , C_{iq} , C_{is} et C_{in} représentent les valeurs de la variable dépendante C_i aux points P, e, w, r, q, s et n (figure II-3).

L'équation (39) telle qu'elle est formulée présente l'inconvénient d'exprimer C_{iP} en fonction des concentrations sur les faces des volumes de contrôle. Alors que notre

objectif est de trouver une relation telle que C_{iP} soit fonction des concentrations aux points E, W, R, Q, S et N, centres des volumes élémentaires avoisinants le volume considéré (figure II-3). Pour ce faire, nous nous sommes inspirés des travaux sur le transfert de la chaleur et à l'écoulement des fluides (schéma "Upwind" et schéma des différences centrées sur base demi-entière) [39]. Pour ce qui nous concerne, le caractère aléatoire du mouvement des particules étudiées, ainsi que la finesse du maillage utilisé, permettent d'adopter un schéma identique à celui des différences centrées.

En exploitant ces hypothèses, l'équation algébrique (39) peut être remplacée par :

$$A_P C_{iP} = A_E C_{iE} + A_W C_{iW} + A_R C_{iR} + A_Q C_{iQ} + A_S C_{iS} + A_N C_{iN} + k \quad (40)$$

Pour que la solution des équations intégrales (35) et (36) ait un sens physique réaliste, il faut que les processus de diffusion-réaction obéissent au principe de conservation de la masse. En d'autres termes, si au niveau d'un volume de contrôle de centre P, disparaît (apparaît) X particules du type i, celles-ci doivent obligatoirement se retrouver à un instant t donné aux niveaux des volumes de contrôle du domaine de calcul.

Les coefficients A_P , A_E , A_W , A_R , A_Q , A_S et A_N seront explicités au paragraphe suivant.

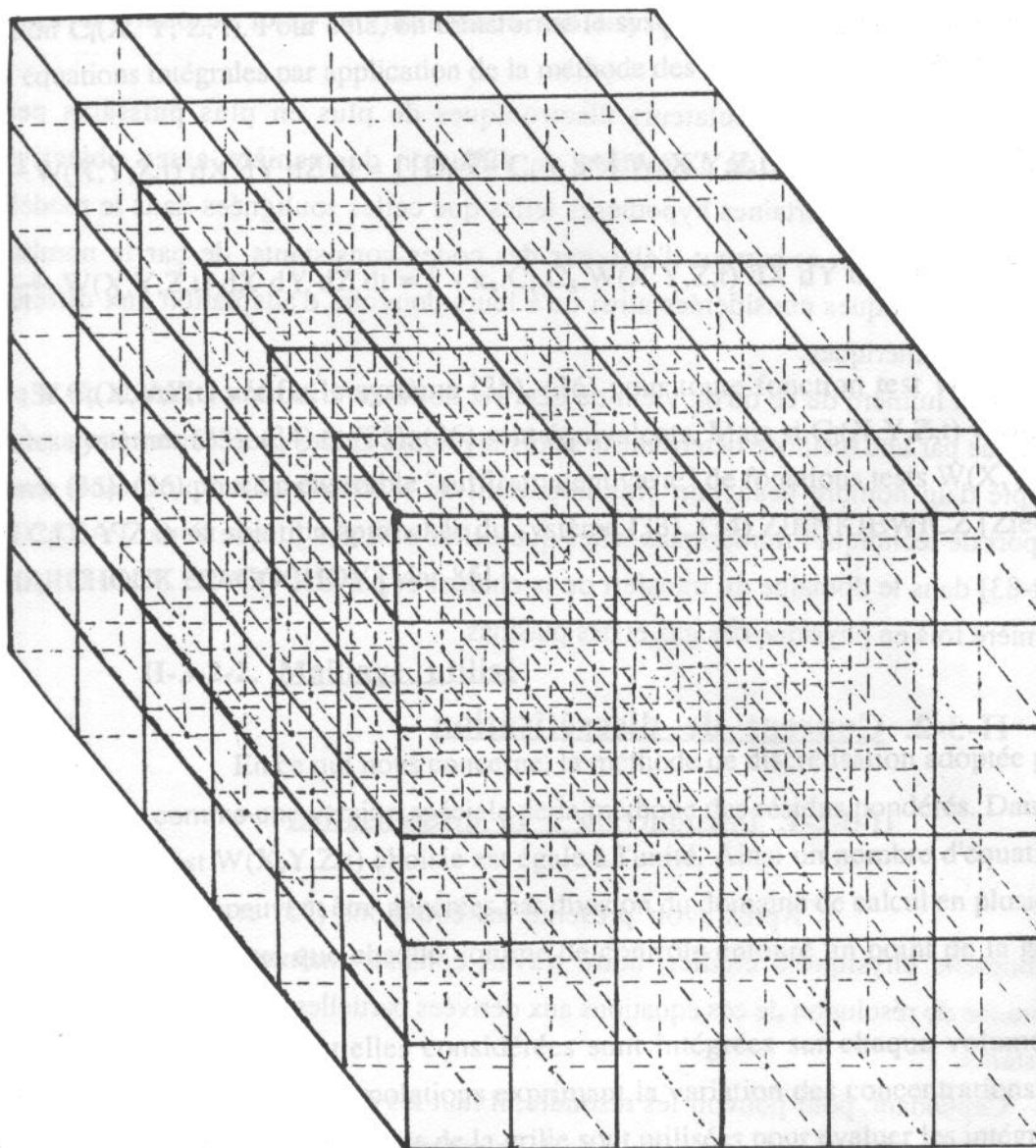


Figure II-2 : Vue d'ensemble de la grille tridimensionnelle

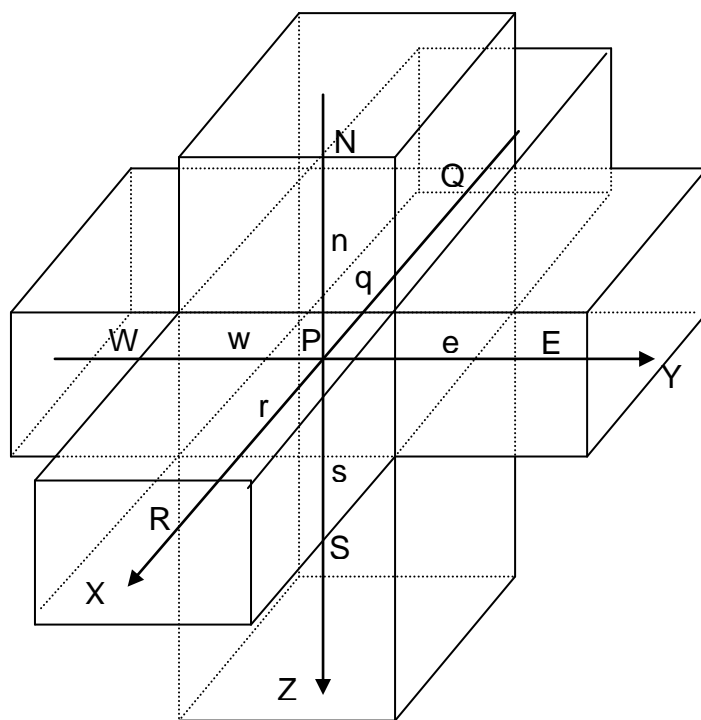


Figure II-3: Voisinage immédiat d'un volume élémentaire à l'intérieur de la grille tridimensionnelle.

II-2-4. Discrétisation des équations différentielles

II-2-4-1. Calcul des coefficients des équations algébriques

II-2-4-1-1. Aux niveaux des plans Intermédiaires ($1 \leq Z \leq I$)

Nous allons dans ce qui suit, intégrer l'équation de diffusion sur un espace tridimensionnel constitué de plans finis d'épaisseur variable selon le point P considéré. Cette intégration est assez complexe dans la mesure où elle concerne d'une part, un nombre important d'espèces radiolytiques, d'autre part les réactions aussi variées que déterminantes. En annexe A, nous soumettons au lecteur l'étude mono et bidimensionnel, pour lui permettre un meilleur suivi du développement des calculs relatifs au cas tridimensionnel, et de se faire une idée précise quant à la validité de la méthode et du temps de calcul qui en découle pour solutionner le problème considéré.

L'intégration de l'équation (1) :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i + F^*$$

se fera sur les intervalles suivants :

$$\left[t ; t + \Delta t \right], \left[X_P - \frac{\Delta X}{2} ; X_P + \frac{\Delta X}{2} \right], \left[Y_P - \frac{\Delta Y}{2} ; Y_P + \frac{\Delta Y}{2} \right], \left[Z_P - \frac{\Delta Z}{2} ; Z_P + \frac{\Delta Z}{2} \right]$$

Il est évident que le volume de contrôle dans ce cas général est un parallélépipède de dimensions : $\Delta X \Delta Y \Delta Z$.

Ainsi donc :

$$\int_{Z_P - \frac{\Delta Z}{2}}^{Z_P + \frac{\Delta Z}{2}} \int_{Y_P - \frac{\Delta Y}{2}}^{Y_P + \frac{\Delta Y}{2}} \int_{X_P - \frac{\Delta X}{2}}^{X_P + \frac{\Delta X}{2}} \left(\int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial C_i}{\partial t} dt \right) dXdYdZ = [C_i(X_P, Y_P, Z_P, t + \Delta t) - C_i(X_P, Y_P, Z_P, t)] \Delta X \Delta Y \Delta Z$$

$$= [C_{iP} - C_{iP}^0] \Delta X \Delta Y \Delta Z \quad (41)$$

C_{iP}^0 et C_{iP} représentent respectivement les concentrations de l'espèce radiolytique i au point P aux instants t et t + Δt .

Comme : $\nabla^2 C_i = \frac{\partial^2 C_i}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial Z^2}$ alors :

$$\iiint \int (D_i \nabla^2 C_i + S) dXdYdZdt = D_i \left[\iiint \int \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial Z^2} \right) dXdYdZdt \right] + \iiint \int F^* dXdYdZdt$$

Intégrons terme à terme :

$$D_i \iiint \int \frac{\partial^2 C_i}{\partial X^2} dXdYdZdt = D_i \int_t^{t+\Delta t} \int_{Z_P - \frac{\Delta Z}{2}}^{Z_P + \frac{\Delta Z}{2}} \int_{Y_P - \frac{\Delta Y}{2}}^{Y_P + \frac{\Delta Y}{2}} \left[\int_{X_P - \frac{\Delta X}{2}}^{X_P + \frac{\Delta X}{2}} \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial C_i}{\partial X} \right) dX \right] dYdZdt$$

$$= D_i \left\{ \int_t^{t+\Delta t} dt \int_{Z_P - \frac{\Delta Z}{2}}^{Z_P + \frac{\Delta Z}{2}} dZ \int_{Y_P - \frac{\Delta Y}{2}}^{Y_P + \frac{\Delta Y}{2}} dY \left[\frac{\partial C_i}{\partial X} \right]_{X_P - \frac{\Delta X}{2}}^{X_P + \frac{\Delta X}{2}} \right\}$$

$$\left[\frac{\partial C_i}{\partial X} \right]_{X_P - \frac{\Delta X}{2}}^{X_P + \frac{\Delta X}{2}} = \left(\frac{\partial C_i}{\partial X} \right)_q ; \quad \int_{Y_P - \frac{\Delta Y}{2}}^{Y_P + \frac{\Delta Y}{2}} dY = \Delta Y ; \quad \int_{Z_P - \frac{\Delta Z}{2}}^{Z_P + \frac{\Delta Z}{2}} dZ = \Delta Z ; \quad \int_t^{t+\Delta t} dt = \Delta t$$

Les points q et r sont tels que définis sur la figure II-3 :

$$\left(\frac{\partial C_i}{\partial X} \right)_r = \frac{C_{iR} - C_{iP}}{(\delta X)_r} = \frac{C_{iR} - C_{iP}}{\Delta X} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial C_i}{\partial X} \right)_q = \frac{C_{iP} - C_{iQ}}{(\delta X)_q} = \frac{C_{iP} - C_{iQ}}{\Delta X}$$

Ces écritures supposent une variation linéaire de C_i entre les points P, Q et R.

Finalement, nous aurons :

$$D_i \left[\int_t^{t+\Delta t} \int_{X_P - \frac{\Delta X}{2}}^{X_P + \frac{\Delta X}{2}} \int_{Y_P - \frac{\Delta Y}{2}}^{Y_P + \frac{\Delta Y}{2}} \int_{Z_P - \frac{\Delta Z}{2}}^{Z_P + \frac{\Delta Z}{2}} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial X^2} \right) dXdYdZdt \right] = D_i \left[\frac{C_{iR}}{\Delta X} + \frac{C_{iQ}}{\Delta X} - 2 \frac{C_{iP}}{\Delta X} \right] \Delta Y \Delta Z \Delta t \quad (42)$$

De la même manière, nous obtenons les intégrales selon les directions Y et Z

$$D_i \left[\int_t^{t+\Delta t} \int_{X_P - \frac{\Delta X}{2}}^{X_P + \frac{\Delta X}{2}} \int_{Y_P - \frac{\Delta Y}{2}}^{Y_P + \frac{\Delta Y}{2}} \int_{Z_P - \frac{\Delta Z}{2}}^{Z_P + \frac{\Delta Z}{2}} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial Y^2} \right) dXdYdZdt \right] = D_i \left[\frac{C_{iE}}{\Delta Y} + \frac{C_{iW}}{\Delta Y} - 2 \frac{C_{iP}}{\Delta Y} \right] \Delta X \Delta Z \Delta t \quad (43)$$

$$D_i \left[\int_t^{t+\Delta t} \int_{X_p-\frac{\Delta X}{2}}^{X_p+\frac{\Delta X}{2}} \int_{Y_p-\frac{\Delta Y}{2}}^{Y_p+\frac{\Delta Y}{2}} \int_{Z_p-\frac{\Delta Z}{2}}^{Z_p+\frac{\Delta Z}{2}} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial Z^2} \right) dXdYdZdt \right] = D_i \left[\frac{C_{iS}}{\Delta Z} + \frac{C_{iN}}{\Delta Z} - 2 \frac{C_{iP}}{\Delta Z} \right] \Delta X \Delta Y \Delta t \quad (44)$$

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_{X_p-\frac{\Delta X}{2}}^{X_p+\frac{\Delta X}{2}} \int_{Y_p-\frac{\Delta Y}{2}}^{Y_p+\frac{\Delta Y}{2}} \int_{Z_p-\frac{\Delta Z}{2}}^{Z_p+\frac{\Delta Z}{2}} (F^*) dXdYdZdt = F_p^0 \Delta X \Delta Y \Delta Z \Delta t \quad (45)$$

Où F_p^0 est la valeur moyenne de F^* à travers le volume de contrôle considéré.

En réécrivant les équations (41), (42), (43), (54) et (45) et en arrangeant les termes, nous obtenons la forme suivante :

$$\left(\frac{\Delta X \Delta Y \Delta Z}{\Delta t} + 2D_i \frac{\Delta Y \Delta Z}{\Delta X} + 2D_i \frac{\Delta X \Delta Z}{\Delta Y} + 2D_i \frac{\Delta X \Delta Y}{\Delta Z} \right) C_{iP} = D_i \frac{\Delta X \Delta Z}{\Delta Y} C_{iE} + D_i \frac{\Delta X \Delta Z}{\Delta Y} C_{iW} + D_i \frac{\Delta Y \Delta Z}{\Delta X} C_{iR} + D_i \frac{\Delta Y \Delta Z}{\Delta X} C_{iQ} + D_i \frac{\Delta X \Delta Y}{\Delta Z} C_{iS} + D_i \frac{\Delta X \Delta Y}{\Delta Z} C_{iN} + C_{iP}^0 \frac{\Delta X \Delta Y \Delta Z}{\Delta t} + F_p^0 \Delta X \Delta Y \Delta Z \quad (46)$$

En comparant l'équation (46) à l'équation (40), nous déduisons ainsi les coefficients de notre équation algébrique :

$$A_E = D_i \frac{\Delta X \Delta Z}{\Delta Y} = A_W$$

$$A_R = D_i \frac{\Delta Y \Delta Z}{\Delta X} = A_Q$$

$$A_S = D_i \frac{\Delta X \Delta Y}{\Delta Z} = A_N$$

$$A_P = \frac{\Delta X \Delta Y \Delta Z}{\Delta t} + 2D_i \left(\frac{\Delta X \Delta Y}{\Delta Z} + \frac{\Delta X \Delta Z}{\Delta Y} + \frac{\Delta Y \Delta Z}{\Delta X} \right) = \frac{\Delta X \Delta Y \Delta Z}{\Delta t} + A_E + A_W + A_R + A_Q + A_S + A_N$$

$$k = \frac{\Delta X \Delta Y \Delta Z}{\Delta t} C_{iP}^0 + F_p^0 \Delta X \Delta Y \Delta Z$$

Avec :

$$F_p^0 = \left[\left(\sum_w k_{iw} C_w^0 + \sum_I \sum_j k_{Ij} C_I^0 C_j^0 \right)_P - \left(k_i C_i^0 + k_s C_i^0 C_s^0 + \sum_j k_{Ij} C_I^0 C_j^0 \right)_P \right]$$

II-2-4-1-2. Aux niveaux des plans limites ($Z = 1$ et $Z = I$)

Les coefficients de l'équation algébrique qu'on vient de déterminer correspondent en fait à des bornes d'intégration bien précises, c'est à dire que leurs expressions sont fonctions de la position du point P considéré dans le maillage. Le problème qui se pose maintenant est de savoir que deviennent ces coefficients lorsque nous nous retrouvons aux confins de l'espace discrétisé et ceci quelque soit la direction dans le référentiel choisi. Donc pour que l'étude soit complète, nous devons prendre en compte la variation de la concentration aux points limites de chaque plan du système (figure II-4). Ainsi, les bornes d'intégration de l'équation de diffusion changent en passant d'un plan à un autre et par conséquent la forme de l'équation algébrique, de même bien entendu, les coefficients de cette équation.

pour le plan limite supérieur $Z = 1$ par exemple, les variations porteront sur les intervalles suivants :

$$\left[X_P ; X_P + \frac{\Delta X}{2} \right] , \quad \left[Y_P ; Y_P + \frac{\Delta Y}{2} \right] , \quad \left[Z_P ; Z_P + \frac{\Delta Z}{2} \right] , \quad [t ; t + \Delta t]$$

Le volume de contrôle a une épaisseur selon les trois directions égale à : $\frac{\Delta X}{2} ; \frac{\Delta Y}{2}$ et $\frac{\Delta Z}{2}$.

Tous les calculs relatifs à tous les cas de figure ont été portés sur les tableaux suivants :

Tableau II-1 : plan limite supérieur $Z = 1$.

Tableau II-2 : plans intermédiaires $1 < Z < I$.

Tableau II-3 : plan limite inférieur $Z = I$.

Remarquons sur le tableau II-1 et avec les limites d'intégration énoncées plus haut, que la concentration au point P ne dépend pas de celle du point N (plan sus-jacent), ni du point W (plan ouest), ni de celle du point Q (plan sud) lesquels d'ailleurs, pour des raisons de commodité informatique, sont initialisés à zéro.

Pour les plans intermédiaires, ce sont tous les plans tels que $ndx < Z < nfx$ (état initial) et évoluant vers l'état final tel que $ndxL < Z < nfxL$.

La figure II-5 a été établie pour donner plus de précisions sur les limites du système pendant son évolution spatio-temporelle

Tableau II-1 : Equations aux limites relatives au plan limite supérieur Z=1

Position du point P dans le plan considéré	Equations relatives au point P considéré	N° Equation
$\left[X_P ; X_P + \frac{\Delta X}{2} \right]$ $\left[Y_P ; Y_P + \frac{\Delta Y}{2} \right]$	$\frac{Ap}{8} Cip = \frac{A_E}{4} C_{iE} + 0C_{iW} + \frac{A_E}{4} C_{iR} + 0C_{iQ}$ $+ \frac{A_E}{4} C_{iS} + 0C_{iN} + \frac{K}{8}$	(47)
$\left[X_P ; X_P + \frac{\Delta X}{2} \right]$ $\left[Y_P - \frac{\Delta Y}{2} ; Y_P + \frac{\Delta Y}{2} \right]$	$\frac{Ap}{4} Cip = \frac{A_E}{4} C_{iE} + \frac{A_W}{4} C_{iW} + \frac{A_E}{4} C_{iR} + 0C_{iQ}$ $+ \frac{A_E}{2} C_{iS} + 0C_{iN} + \frac{K}{4}$	(48)
$\left[X_P ; X_P + \frac{\Delta X}{2} \right]$ $\left[Y_P - \frac{\Delta Y}{2} ; Y_P \right]$	$\frac{Ap}{8} Cip = 0C_{iE} + \frac{A_W}{4} C_{iW} + \frac{A_E}{4} C_{iR} + 0C_{iQ}$ $+ \frac{A_E}{4} C_{iS} + 0C_{iN} + \frac{K}{8}$	(49)
$\left[X_P - \frac{\Delta X}{2} ; X_P + \frac{\Delta X}{2} \right]$ $\left[Y_P ; Y_P + \frac{\Delta Y}{2} \right]$	$\frac{Ap}{8} Cip = \frac{A_E}{2} C_{iE} + 0C_{iW} + \frac{A_E}{4} C_{iR} + \frac{A_Q}{4} C_{iQ}$ $+ \frac{A_E}{4} C_{iS} + 0C_{iN} + \frac{K}{4}$	(50)
$\left[X_P - \frac{\Delta X}{2} ; X_P + \frac{\Delta X}{2} \right]$ $\left[Y_P - \frac{\Delta Y}{2} ; Y_P + \frac{\Delta Y}{2} \right]$	$\frac{Ap}{2} Cip = \frac{A_E}{2} C_{iE} + 0C_{iW} + \frac{A_E}{2} C_{iR} + \frac{A_Q}{4} C_{iQ}$ $+ \frac{A_E}{1} C_{iS} + 0C_{iN} + \frac{K}{2}$	(51)
$\left[X_P - \frac{\Delta X}{2} ; X_P + \frac{\Delta X}{2} \right]$ $\left[Y_P - \frac{\Delta Y}{2} ; Y_P \right]$	$\frac{Ap}{4} Cip = 0C_{iE} + \frac{A_W}{2} C_{iW} + \frac{A_E}{4} C_{iR} + \frac{A_Q}{4} C_{iQ}$ $+ \frac{A_E}{2} C_{iS} + 0C_{iN} + \frac{K}{4}$	(52)
$\left[X_P - \frac{\Delta X}{2} ; X_P \right]$ $\left[Y_P ; Y_P + \frac{\Delta Y}{2} \right]$	$\frac{Ap}{8} Cip = \frac{A_E}{4} C_{iE} + 0C_{iW} + 0C_{iR} + \frac{A_Q}{4} C_{iQ}$ $+ \frac{A_E}{4} C_{iS} + 0C_{iN} + \frac{K}{8}$	(53)
$\left[X_P - \frac{\Delta X}{2} ; X_P \right]$ $\left[Y_P - \frac{\Delta Y}{2} ; Y_P + \frac{\Delta Y}{2} \right]$	$\frac{Ap}{4} Cip = \frac{A_E}{4} C_{iE} + \frac{A_W}{4} C_{iW} + 0C_{iR} + \frac{A_Q}{2} C_{iQ}$ $+ \frac{A_E}{2} C_{iS} + 0C_{iN} + \frac{K}{2}$	(54)
$\left[X_P - \frac{\Delta X}{2} ; X_P \right]$ $\left[Y_P - \frac{\Delta Y}{2} ; Y_P \right]$	$\frac{Ap}{8} Cip = 0C_{iE} + \frac{A_W}{4} C_{iW} + 0C_{iR} + \frac{A_Q}{4} C_{iQ}$ $+ \frac{A_E}{4} C_{iS} + 0C_{iN} + \frac{K}{8}$	(55)

Tableau II-2 : Equations aux limites relatives au plan limite intermédiaires $1 < Z < 1$

Position du point P dans le plan considéré	Equations relatives au point P considéré	N° Equation
$\left[X_P ; X_P + \frac{\Delta X}{2} \right]$ $\left[Y_P ; Y_P + \frac{\Delta Y}{2} \right]$	$\frac{Ap}{8} C_{ip} = \frac{A_E}{2} C_{iE} + 0C_{iW} + \frac{A_E}{2} C_{iR} + 0C_{iQ}$ $+ \frac{A_E}{4} C_{iS} + \frac{A_E}{4} C_{iN} + \frac{K}{4}$	(56)
$\left[X_P ; X_P + \frac{\Delta X}{2} \right]$ $\left[Y_P - \frac{\Delta Y}{2} ; Y_P + \frac{\Delta Y}{2} \right]$	$\frac{Ap}{2} C_{ip} = \frac{A_E}{2} C_{iE} + \frac{A_W}{2} C_{iW} + \frac{A_E}{1} C_{iR} + 0C_{iQ}$ $+ \frac{A_E}{2} C_{iS} + \frac{A_E}{2} C_{iN} + \frac{K}{2}$	(57)
$\left[X_P ; X_P + \frac{\Delta X}{2} \right]$ $\left[Y_P - \frac{\Delta Y}{2} ; Y_P \right]$	$\frac{Ap}{4} C_{ip} = 0C_{iE} + \frac{A_W}{2} C_{iW} + \frac{A_E}{2} C_{iR} + 0C_{iQ}$ $+ \frac{A_E}{4} C_{iS} + \frac{A_E}{4} C_{iN} + \frac{K}{4}$	(58)
$\left[X_P - \frac{\Delta X}{2} ; X_P + \frac{\Delta X}{2} \right]$ $\left[Y_P ; Y_P + \frac{\Delta Y}{2} \right]$	$\frac{Ap}{2} C_{ip} = 0C_{iE} + \frac{A_W}{1} C_{iW} + \frac{A_E}{2} C_{iR} + \frac{A_Q}{2} C_{iQ}$ $+ \frac{A_E}{2} C_{iS} + \frac{A_E}{2} C_{iN} + \frac{K}{2}$	(59)
$\left[X_P - \frac{\Delta X}{2} ; X_P + \frac{\Delta X}{2} \right]$ $\left[Y_P - \frac{\Delta Y}{2} ; Y_P + \frac{\Delta Y}{2} \right]$	$\frac{Ap}{1} C_{ip} = \frac{A_E}{1} C_{iE} + \frac{A_W}{1} C_{iW} + \frac{A_E}{1} C_{iR} + \frac{A_Q}{1} C_{iQ}$ $+ \frac{A_E}{1} C_{iS} + \frac{A_E}{1} C_{iN} + \frac{K}{1}$	(60)
$\left[X_P - \frac{\Delta X}{2} ; X_P + \frac{\Delta X}{2} \right]$ $\left[Y_P - \frac{\Delta Y}{2} ; Y_P \right]$	$\frac{Ap}{2} C_{ip} = 0C_{iE} + \frac{A_W}{1} C_{iW} + \frac{A_E}{2} C_{iR} + \frac{A_Q}{2} C_{iQ}$ $+ \frac{A_E}{2} C_{iS} + \frac{A_E}{2} C_{iN} + \frac{K}{2}$	(61)
$\left[X_P - \frac{\Delta X}{2} ; X_P \right]$ $\left[Y_P ; Y_P + \frac{\Delta Y}{2} \right]$	$\frac{Ap}{4} C_{ip} = \frac{A_E}{2} C_{iE} + 0C_{iW} + 0C_{iR} + \frac{A_Q}{2} C_{iQ}$ $+ \frac{A_E}{4} C_{iS} + \frac{A_E}{4} C_{iN} + \frac{K}{4}$	(62)
$\left[X_P - \frac{\Delta X}{2} ; X_P \right]$ $\left[Y_P - \frac{\Delta Y}{2} ; Y_P + \frac{\Delta Y}{2} \right]$	$\frac{Ap}{2} C_{ip} = \frac{A_E}{2} C_{iE} + \frac{A_W}{2} C_{iW} + 0C_{iR} + \frac{A_Q}{1} C_{iQ}$ $+ \frac{A_E}{2} C_{iS} + \frac{A_E}{2} C_{iN} + \frac{K}{2}$	(63)
$\left[X_P - \frac{\Delta X}{2} ; X_P \right]$ $\left[Y_P - \frac{\Delta Y}{2} ; Y_P \right]$	$\frac{Ap}{4} C_{ip} = 0C_{iE} + \frac{A_W}{2} C_{iW} + 0C_{iR} + \frac{A_Q}{2} C_{iQ}$ $+ \frac{A_E}{4} C_{iS} + \frac{A_E}{4} C_{iN} + \frac{K}{4}$	(64)

Tableau II-3 : Equations aux limites relatives au plan limite inférieur Z = 1.

Position du point P dans le plan considéré	Equations relatives au point P considéré	N° Equation
$\left[X_P ; X_P + \frac{\Delta X}{2} \right]$ $\left[Y_P ; Y_P + \frac{\Delta Y}{2} \right]$	$\frac{Ap}{8} Cip = \frac{A_E}{4} C_{iE} + 0C_{iW} + \frac{A_E}{4} C_{iR} + 0C_{iQ}$ $+ 0C_{iS} + \frac{A_E}{4} C_{iN} + \frac{K}{8}$	(65)
$\left[X_P ; X_P + \frac{\Delta X}{2} \right]$ $\left[Y_P - \frac{\Delta Y}{2} ; Y_P + \frac{\Delta Y}{2} \right]$	$\frac{Ap}{4} Cip = \frac{A_E}{4} C_{iE} + \frac{A_W}{4} C_{iW} + \frac{A_E}{2} C_{iR} + 0C_{iQ}$ $+ 0C_{iS} + \frac{A_E}{2} C_{iN} + \frac{K}{4}$	(66)
$\left[X_P ; X_P + \frac{\Delta X}{2} \right]$ $\left[Y_P - \frac{\Delta Y}{2} ; Y_P \right]$	$\frac{Ap}{8} Cip = 0C_{iE} + \frac{A_W}{4} C_{iW} + \frac{A_E}{4} C_{iR} + 0C_{iQ}$ $+ 0C_{iS} + \frac{A_E}{4} C_{iN} + \frac{K}{8}$	(67)
$\left[X_P - \frac{\Delta X}{2} ; X_P + \frac{\Delta X}{2} \right]$ $\left[Y_P ; Y_P + \frac{\Delta Y}{2} \right]$	$\frac{Ap}{4} Cip = \frac{A_E}{2} C_{iE} + 0C_{iW} + \frac{A_E}{4} C_{iR} + \frac{A_Q}{4} C_{iQ}$ $+ 0C_{iS} + \frac{A_E}{2} C_{iN} + \frac{K}{4}$	(68)
$\left[X_P - \frac{\Delta X}{2} ; X_P + \frac{\Delta X}{2} \right]$ $\left[Y_P - \frac{\Delta Y}{2} ; Y_P + \frac{\Delta Y}{2} \right]$	$\frac{Ap}{2} Cip = \frac{A_E}{2} C_{iE} + \frac{A_W}{2} C_{iW} + \frac{A_E}{2} C_{iR} + \frac{A_Q}{2} C_{iQ}$ $+ 0C_{iS} + \frac{A_E}{1} C_{iN} + \frac{K}{2}$	(69)
$\left[X_P - \frac{\Delta X}{2} ; X_P + \frac{\Delta X}{2} \right]$ $\left[Y_P - \frac{\Delta Y}{2} ; Y_P \right]$	$\frac{Ap}{4} Cip = 0C_{iE} + \frac{A_W}{2} C_{iW} + \frac{A_E}{2} C_{iR} + \frac{A_Q}{4} C_{iQ}$ $+ 0C_{iS} + \frac{A_E}{4} C_{iN} + \frac{K}{4}$	(70)
$\left[X_P - \frac{\Delta X}{2} ; X_P \right]$ $\left[Y_P ; Y_P + \frac{\Delta Y}{2} \right]$	$\frac{Ap}{8} Cip = \frac{A_E}{4} C_{iE} + 0C_{iW} + \frac{A_E}{4} C_{iR} + \frac{A_Q}{4} C_{iQ}$ $+ 0C_{iS} + \frac{A_E}{4} C_{iN} + \frac{K}{8}$	(71)
$\left[X_P - \frac{\Delta X}{2} ; X_P \right]$ $\left[Y_P - \frac{\Delta Y}{2} ; Y_P + \frac{\Delta Y}{2} \right]$	$\frac{Ap}{4} Cip = \frac{A_E}{4} C_{iE} + \frac{A_W}{4} C_{iW} + 0C_{iR} + \frac{A_Q}{4} C_{iQ}$ $+ 0C_{iS} + \frac{A_E}{4} C_{iN} + \frac{K}{4}$	(72)
$\left[X_P - \frac{\Delta X}{2} ; X_P \right]$ $\left[Y_P - \frac{\Delta Y}{2} ; Y_P \right]$	$\frac{Ap}{8} Cip = 0C_{iE} + \frac{A_W}{4} C_{iW} + 0C_{iR} + \frac{A_Q}{4} C_{iQ}$ $+ 0C_{iS} + \frac{A_E}{4} C_{iN} + \frac{K}{8}$	(73)

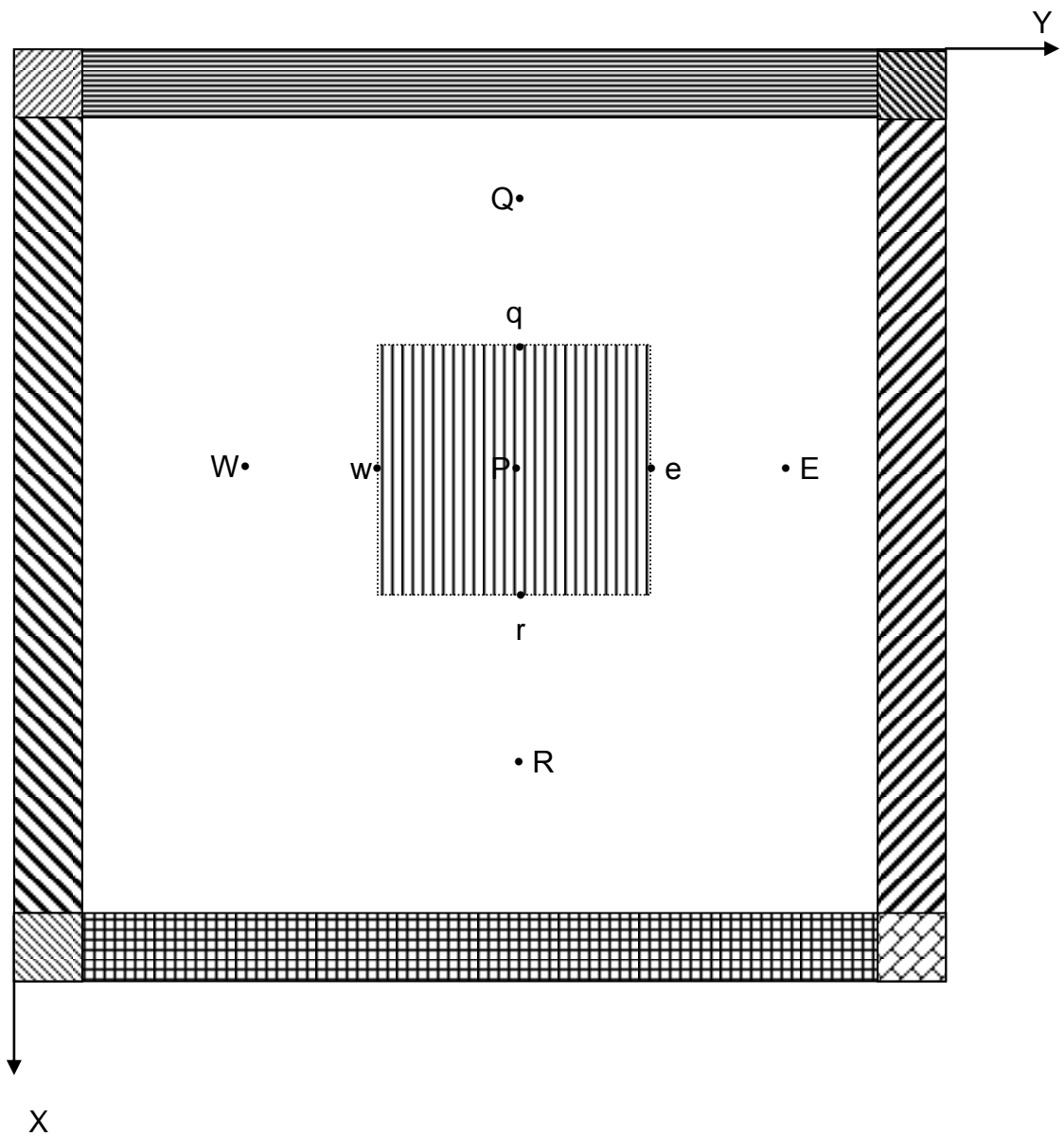
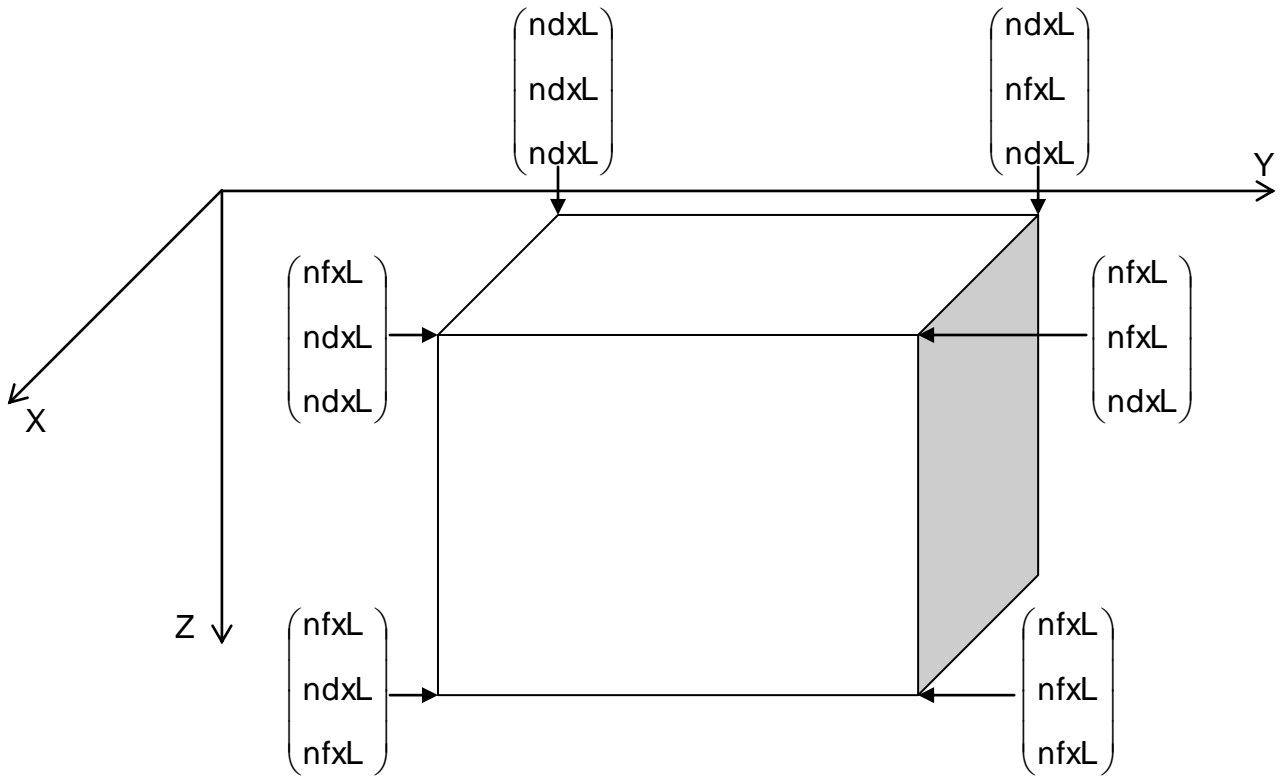
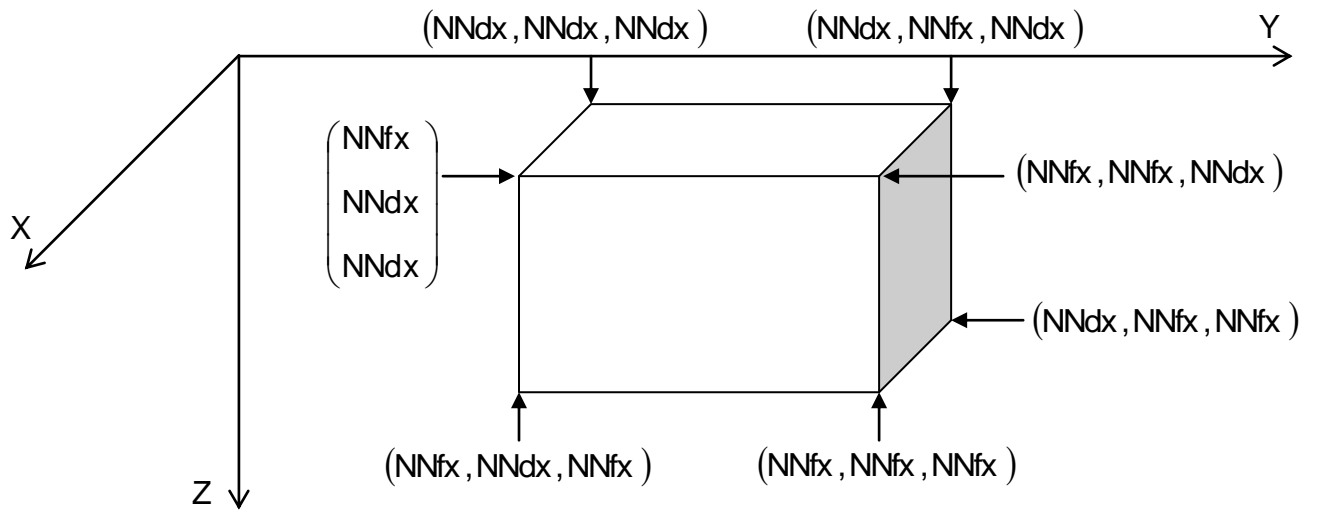


Figure II-4 : présentation schématique des volumes de contrôle limites d'un plan donné.



b) Etat initial (distribution unique)



c) Compression du système

Figure II-5 : évolution spatio-temporelle du système et désignation des limites

II-2-4-2. Equation algébrique relative à la concentration du soluté

Le coefficient de diffusion des molécules de soluté a la particularité d'être très faible comparé à celui des espèces radiolytiques prises en compte. Ainsi, l'équation différentielle qui les décrit se trouve tronquée du premier terme du second membre $\Delta S \nabla^2 C_S$ et apparaît alors comme une pseudo-équation du premier ordre dont l'intégration s'effectue de la manière suivante :

$$\iiint \int \left(\frac{\partial C_S}{\partial t} \right) dX dY dZ dt = - \iiint \int k_S C_i C_S dX dY dZ dt$$

$$(C_{SP} - C_{SP}^0) \Delta X \Delta Y \Delta Z \Delta t = -k_S C_i C_S \Delta X \Delta Y \Delta Z \Delta t \quad (74)$$

$$C_{SP} = \frac{C_{SP}^0}{1 + k_S C_{iP}}$$

C_{SP}^0 représente la concentration du soluté en un point P quelconque au temps précédent.

II-3. Conclusion

Après avoir décrit les modèles stochastiques et surtout déterministe (notre modèle) qui permettent l'étude de l'évolution des espèces radiolytiques, un ensemble d'équations algébriques a été mis au point. La question qui se pose maintenant est de savoir à quelle méthode faut-il les soumettre afin que leur solution reflète la réalité ?

Le chapitre III permettra d'apporter les éléments de réponse nécessaires quant à l'évolution spatio-temporelle des espèces étudiées.

Chapitre III

Résolution des équations algébriques

III-1. Introduction

Plusieurs méthodes numériques peuvent être appliquées pour résoudre les équations algébriques considérées. Cependant un choix inapproprié d'une de ces méthodes entraînera une utilisation abusive et donc non optimale de l'espace mémoire ordinateur avec des temps de calcul excessifs sans pour autant aboutir à la solution escomptée.

Nous avons considéré trois méthodes dont l'aspect physique du problème à traiter est en adéquation avec l'espace mémoire informatique mis à notre disposition. Il s'agit en l'occurrence des méthodes : explicite, semi-implicite et enfin implicite.

Pour notre étude, nous avons opté pour la méthode explicite laquelle est en adéquation d'une part avec l'espace mémoire de notre machine, et d'autre part pour les temps de calcul relativement courts pour accéder aux solutions recherchées.

III-2. La méthode explicite

Cette méthode consiste – dans sa résolution du problème – à élaborer un ensemble d'équations algébriques facilement traitables où la concentration d'une espèce radiolytique donnée au niveau d'un volume de contrôle à un instant $t + \Delta t$ s'exprime en fonction des concentrations aux points voisins du maillage à l'instant t .

La méthode explicite présente une certaine instabilité, ce qui impose une limite supérieure sur le pas temporel à ne pas dépasser au risque d'obtenir une solution dépourvue de tout sens physique.

Ainsi donc, et en conséquence de ce qui vient d'être souligné, nous allons réécrire à titre d'exemple la forme que prendra l'équation algébrique (41) :

$$\begin{aligned}
 [C_{iP} - C_{iP}^0] \Delta X \Delta Y \Delta Z = & \left[\left(\frac{\partial C_i}{\partial X} \right)_r - \left(\frac{\partial C_i}{\partial X} \right)_q \right] D_i \Delta Y \Delta Z \Delta t + \left[\left(\frac{\partial C_i}{\partial Y} \right)_e - \left(\frac{\partial C_i}{\partial Y} \right)_w \right] D_i \Delta X \Delta Z \Delta t + \\
 & + \left[\left(\frac{\partial C_i}{\partial Z} \right)_s - \left(\frac{\partial C_i}{\partial Z} \right)_n \right] D_i \Delta X \Delta Y \Delta t + F_p^0 \Delta X \Delta Y \Delta Z \Delta t \quad (75)
 \end{aligned}$$

Avec:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial C_i}{\partial X} \right)_r &= \frac{C_{iR}^0 - C_{iP}^0}{\Delta X} & ; & & \left(\frac{\partial C_i}{\partial X} \right)_q &= \frac{C_{iP}^0 - C_{iQ}^0}{\Delta X} \\
 \left(\frac{\partial C_i}{\partial Y} \right)_e &= \frac{C_{iE}^0 - C_{iP}^0}{\Delta Y} & ; & & \left(\frac{\partial C_i}{\partial Y} \right)_w &= \frac{C_{iP}^0 - C_{iW}^0}{\Delta Y} \\
 \left(\frac{\partial C_i}{\partial Z} \right)_s &= \frac{C_{iS}^0 - C_{iP}^0}{\Delta Z} & ; & & \left(\frac{\partial C_i}{\partial Z} \right)_n &= \frac{C_{iP}^0 - C_{iN}^0}{\Delta Z}
 \end{aligned}$$

L'équation (75) s'écrira:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta X \Delta Y \Delta Z}{\Delta t} C_{iP} = & D_i \frac{\Delta X \Delta Z}{\Delta Y} C_{iE}^0 + D_i \frac{\Delta X \Delta Z}{\Delta Y} C_{iW}^0 + D_i \frac{\Delta Y \Delta Z}{\Delta X} C_{iR}^0 + D_i \frac{\Delta Y \Delta Z}{\Delta X} C_{iQ}^0 + \\ & + D_i \frac{\Delta X \Delta Y}{\Delta Z} C_{iS}^0 + D_i \frac{\Delta X \Delta Y}{\Delta Z} C_{iN}^0 + K \end{aligned} \quad (76)$$

Avec:

$$K = F_p^0 \Delta X \Delta Y \Delta Z + \left[\frac{\Delta X \Delta Y \Delta Z}{\Delta t} - 2D_i \left(\frac{\Delta X \Delta Y}{\Delta Z} + \frac{\Delta X \Delta Z}{\Delta Y} + \frac{\Delta Y \Delta Z}{\Delta X} \right) \right] C_{iP}^0$$

Et:

$$F_p^0 = \left[\left(\sum_w k_{iw} C_w^0 + \sum_l \sum_j k_{lj} C_l^0 C_j^0 \right)_P - \left(k_i C_i^0 + k_s C_i^0 C_s^0 + \sum_j k_{ij} C_i^0 C_j^0 \right)_P \right]$$

Bien sûr, tous ces calculs que l'on vient d'effectuer doivent être élargis à tous les volumes de contrôle de l'espace considéré afin de déterminer l'ensemble des équations algébriques dont dépend la solution du problème posé.

Nous n'avons pas repris toutes les équations algébriques pour éviter la redondance des écritures déjà établies au chapitre II (tableaux II-1, II-2 et II-3).

III-2-1. Données utilisées

Quelle que soit la méthode numérique utilisée pour résoudre nos équations algébriques, il nous faut, bien entendu, les données de base que sont les constantes de diffusion et les constantes de vitesse de réaction, et surtout un maximum de réactions chimiques. Toutes ces grandeurs, expriment la manière dont les espèces radiolytiques évoluent dans le milieu étudié.

On trouvera dans le tableau III-1 (ci-dessous) les coefficients de diffusion des onze (11) espèces. Au tableau III-2 la liste des trente (30) réactions chimiques et les constantes de vitesse de réaction correspondantes.

Espèces	Coefficient de diffusion ($10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
e_{aq}^-	4,5
H	7
OH	2,8
H_{aq}^+	9
H_2	5
O_2	2,1
OH^-	5
H_2O_2	2,2
HO_2	2
O_2^-	2,1
HO_2^-	2

Tableau III-1: Les coefficients de diffusion des 11 espèces, d'après Burns [20] Hill [50] et Zaïder [27].

Réactions chimiques	K ($\text{dm}^3 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). 10^{10}	Référence
$e_{\text{aq}}^- + e_{\text{aq}}^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	0,55	[40]
$e_{\text{aq}}^- + H \rightarrow H_2 + OH^-$	2,50	[40]
$e_{\text{aq}}^- + OH \rightarrow OH^-$	2,50	[40]
$e_{\text{aq}}^- + H_{\text{aq}}^+ \rightarrow H$	1,70	[40]
$e_{\text{aq}}^- + O_2 \rightarrow O_2^-$	1,90	[52]
$e_{\text{aq}}^- + H_2O_2 \rightarrow OH + OH^-$	1,30	[40]
$e_{\text{aq}}^- + HO_2 \rightarrow HO_2^-$	2,00	[23]
$e_{\text{aq}}^- + O_2^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	1,30	[52]
$H + H \rightarrow H_2$	1,00	[40]
$H + OH \rightarrow H_2O$	2,00	[40]
$H + O_2 \rightarrow HO_2$	2,00	[54]
$H + OH^- \rightarrow e_{\text{aq}}^- + H_2O$	$2 \cdot 10^{-3}$	[53]
$H + HO_2 \rightarrow H_2O_2$	2,00	[53]
$H + H_2O_2 \rightarrow OH + H_2O$	$1 \cdot 10^{-2}$	[40]

$H + O_2 \rightarrow HO_2^-$	2,00	[55]
$OH + OH \rightarrow H_2O_2$	$6 \cdot 10^{-1}$	[40]
$OH + H_2 \rightarrow H + H_2O$	$4,50 \cdot 10^{-3}$	[54]
$OH + HO_2 \rightarrow O_2 + H_2O$	1,00	[56]
$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$	$2,30 \cdot 10^{-3}$	[57]
$OH + HO_2^- \rightarrow HO_2 + OH^-$	0,50	[56]
$OH + O_2^- \rightarrow O_2 + OH^-$	0,90	[56]
$H_{aq}^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	10,00	[40]
$H_{aq}^+ + O_2^- \rightarrow HO_2$	3,00	[57]
$H_{aq}^+ + HO_2^- \rightarrow H_2O_2$	2,00	[55]
$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$7,60 \cdot 10^{-5}$	[57]
$HO_2 + O_2^- \rightarrow O_2 + HO_2^-$	$8,50 \cdot 10^{-3}$	[57]
$H_2O_2 + HO_2 \rightarrow O_2 + OH + H_2O$	$5,3 \cdot 10^{-8}$	[53]
$H_2O_2 + O_2^- \rightarrow O_2 + OH + OH^-$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	[53]
$HO_2 \rightarrow H_{aq}^+ + O_2^-$	$1 \cdot 10^{-4*}$	[53]
$H_2O_2 \rightarrow H_{aq}^+ + HO_2^-$	$3 \cdot 10^{-12*}$	[53]

*k en s⁻¹

Tableau III-2 : Liste des réactions chimiques considérées

III-2-2. Simulation et organigrammes

La diversité des réactions entre les espèces potentiellement réactives, jointe à la diffusion des particules initialement distribuées dans la zone d'hétérogénéités à fortes concentrations, a pour conséquence la création de particules au niveau des différents volumes de contrôle et par là même une redistribution des espèces radiolytiques.

Pour étudier l'évolution spatio-temporelle des concentrations de l'ensemble des particules, un programme principal autour duquel s'articulent quatre sous-programmes a été initié. Moyennant des informations relatives à la distribution initiale des particules (phase physico-chimique), un sous-programme appelé « Concini » permet de

déterminer le pas spatial ΔX optimum, les concentrations initiales (à $t_0 = 10^{-12}$ s) des différentes espèces radiolytiques ainsi que leurs rendements radiochimiques.

Nous avons opté dans une première approche, pour une découpe du temps en intervalles Δt fixes dont la valeur limite supérieure, conditionnée par l'instabilité de la méthode de résolution, est obtenue à partir de la relation de FREDERICH [44] :

$$\Delta t \leq \frac{(\Delta X)^2}{6 \cdot \text{Dif}(H_{\text{aq}}^+)}$$

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

La valeur du pas temporel Δt a été fixée à $4 \cdot 10^{-12}$ s à cause de la variation assez rapide du rendement radiolytique de l'espèce OH [3].

Pour une occupation optimale de l'espace mémoire ordinateur et une réduction appréciable du temps de calcul, nous avons corréler l'incrémentation de l'indice relatif au pas temporel (kkk) à celle relative au pas spatial (kk).

Le calcul des concentrations des espèces radiolytiques au niveau de chaque volume de contrôle pour un pas temporel Δt , est assuré de manière assez simple par le sous programme « Concvr ».

Ce même sous-programme, dont l'outil de base pour le calcul des concentrations sont les équations algébriques, utilise un artifice informatique (un peu à la manière des registres à décalage) qui consiste à introduire deux matrices (tableaux) appelées « Conce1 » et « Conce2 » dans lesquelles on mémorise respectivement les concentrations initiales relatives au plan sus-jacent et celui en cours de traitement. Ainsi, l'on peut entamer le calcul des concentrations de toutes les particules au niveau du plan "Kpl" à l'instant $t + \Delta t$. Et au moment de renouveler le processus de résolution de nos équations, les concentrations enregistrées dans « Conce2 » sont transférées dans « Conce1 », laquelle reçoit les concentrations initiales du plan sous-jacent "Kpl + 1" (figure III-1 et figure III-2).

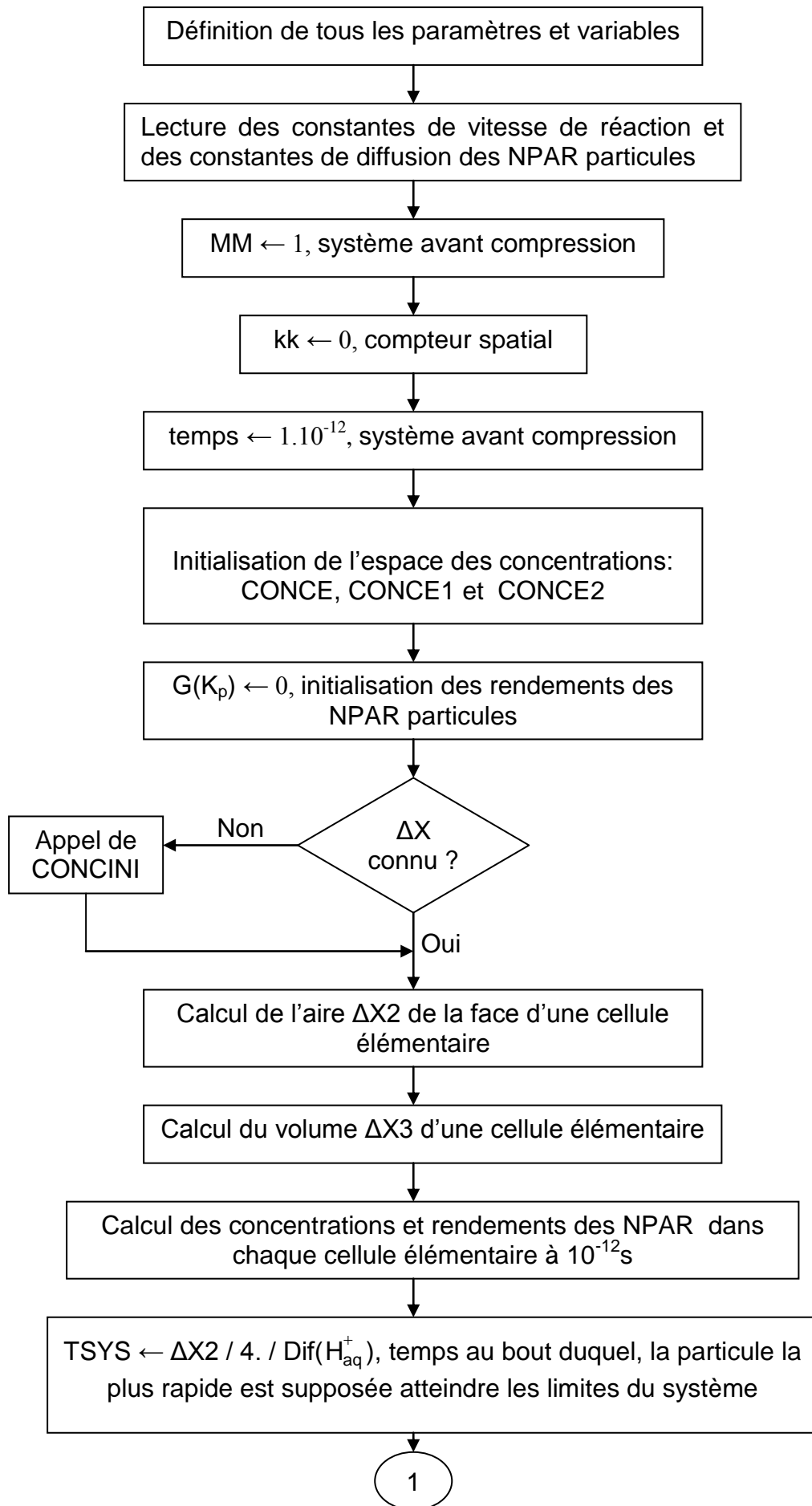
Avec la diffusion des particules dans toutes les directions, le nombre de volumes de contrôle augmente et avec lui, la taille du fichier des résultats ; ce qui a pour effet de bloquer nos investigations au bout d'un temps fonction du nombre de places mémoires libres. Pour lever cet obstacle, nous avons fait appel à une technique de compression du système qui permet de libérer un grand nombre de mémoires assurant ainsi une progression dans les calculs. Ce sont les sous-programmes « ReductXY » et « ReductZ » qui permettent cette façon de faire (figures III-3 et III-4).

Le système évolue ainsi de proche en proche par injection de pas temporel Δt jusqu'au temps final T_{max} .

III-2-3. Cas où le pas temporel Δt est variable

Dans une tentative d'améliorer d'avantage le temps de calcul, nous avons considéré un pas temporel variable (logarithmique) pour simuler l'ensemble des événements précédemment décrits. En effet, cette procédure est en totale adéquation avec l'évolution des espèces radiolytiques dans le sens où la valeur de Δt d'abord très faible implique la prise en compte des réactions les plus rapides afin de dissiper les gradients de concentration existants, ensuite en croissance logarithmique pour privilégier beaucoup plus le processus de diffusion étant donné l'homogénéisation relative qui apparaît dans le milieu irradié au cours du temps.

La totalité du temps d'étude ($10^{-12} \div 10^{-6}$ s) a été divisée en intervalles notés TSYS, à partir desquels le pas temporel Δt est calculé de manière à respecter les hypothèses inhérentes à la méthode explicite (voir annexe II).



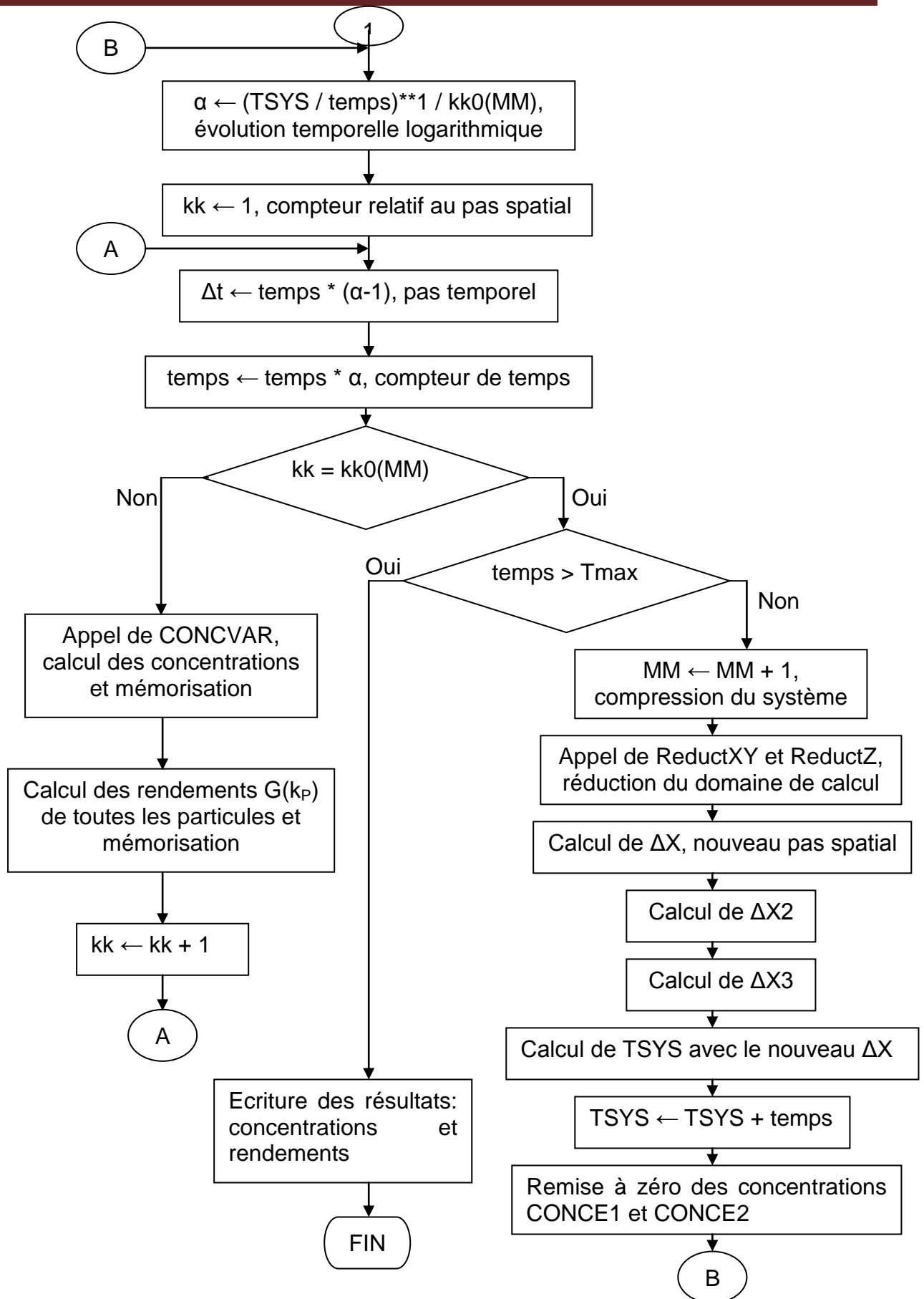


Figure III-1 : Organigramme général de calcul des concentrations et rendements radiolytiques

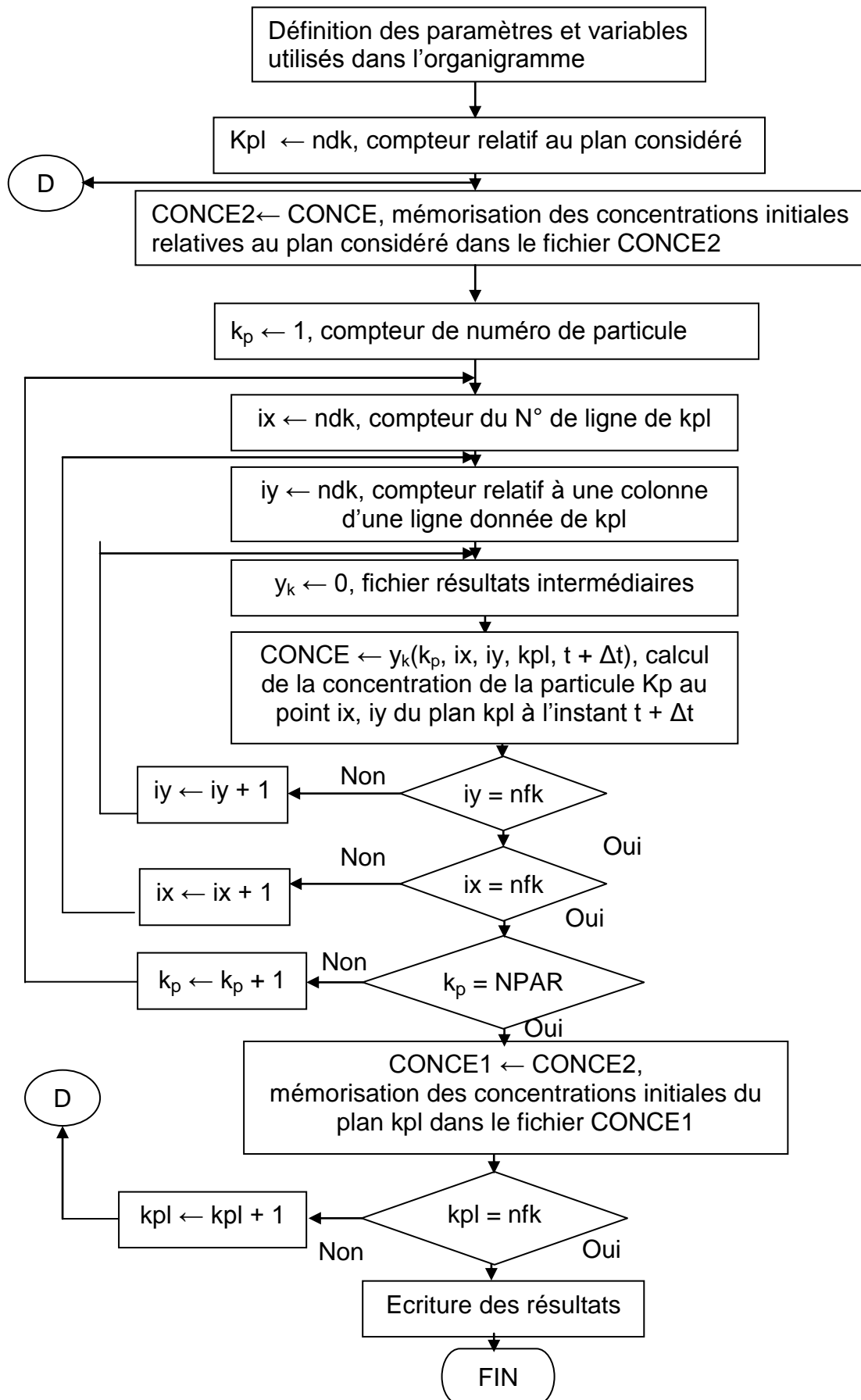
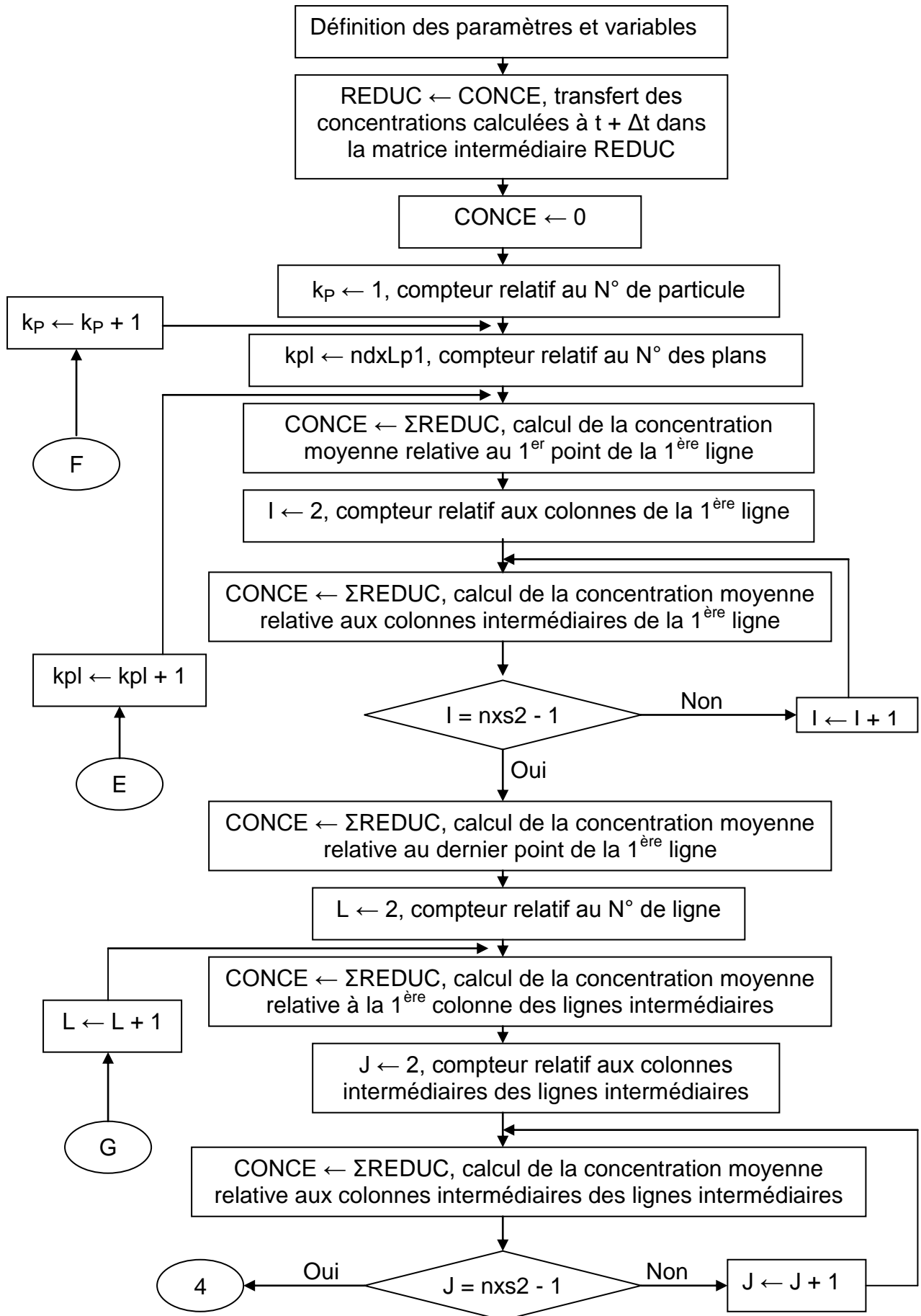


Figure III-2 : Organigramme général de calcul des concentrations des espèces radiolytiques



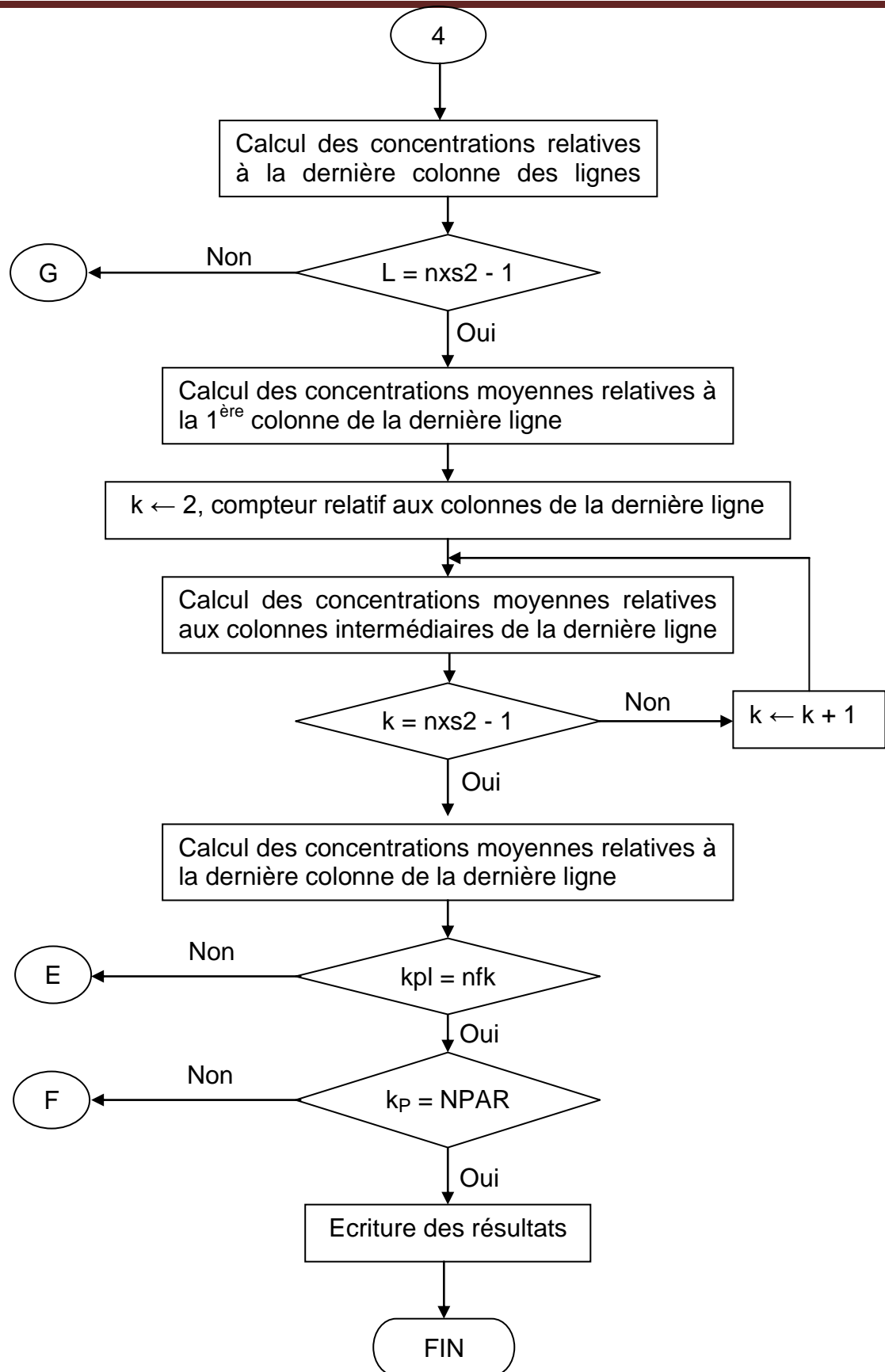


Figure III-3: organigramme de réduction du système selon les axes OX et OY

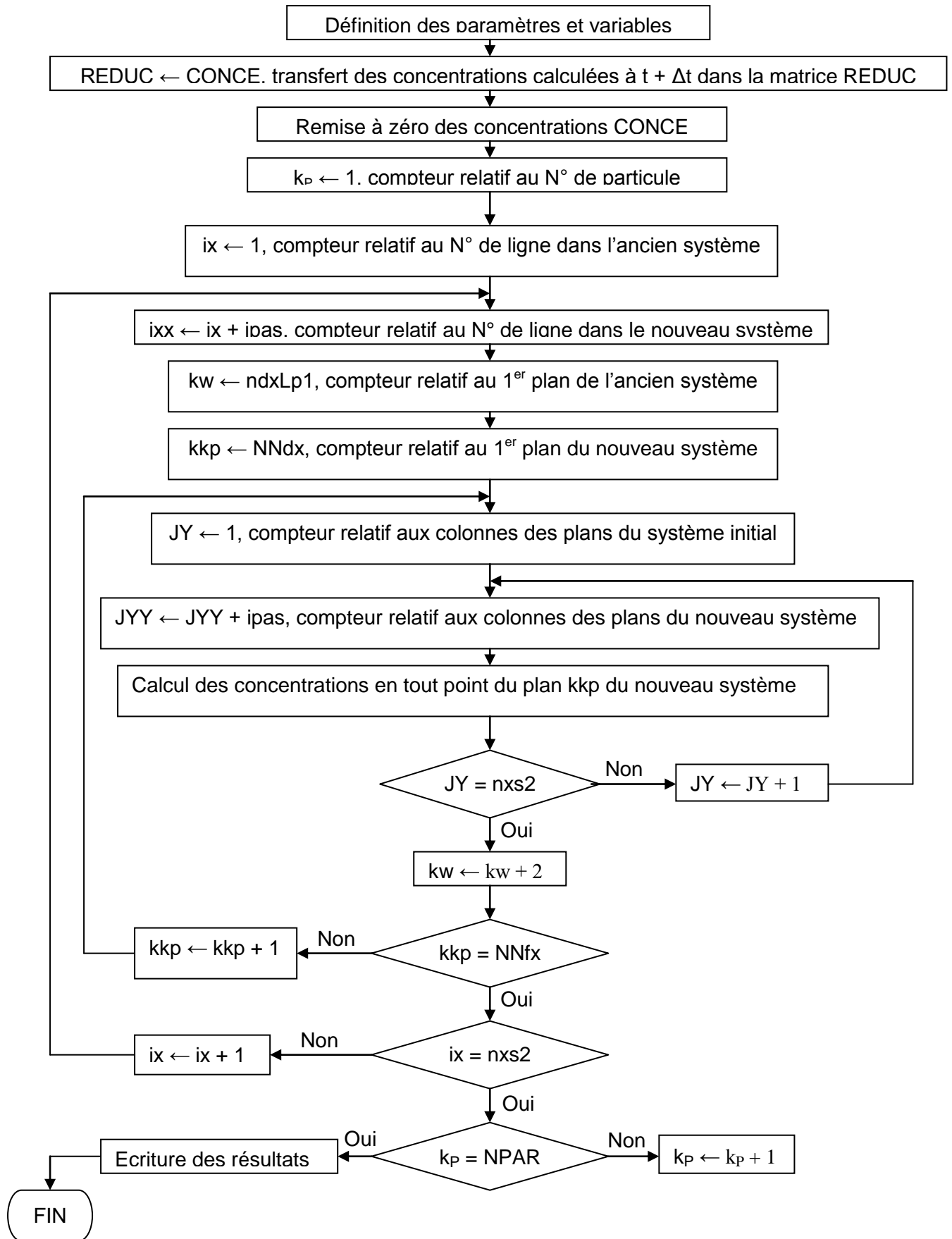


Figure III-4: organigramme de réduction du système selon l'axe OZ

III-3. Conclusion

Pour résoudre l'équation de diffusion, nous avons opté pour la méthode explicite. Ce choix est sous-tendu par le double avantage symbolisé par un gain temporel et spatial relatifs à l'exécution de nos logiciels. En effet, le nombre de volumes de contrôles aux niveaux desquels il faut résoudre l'équation de diffusion, le nombre de réactions chimiques, et le nombre d'espèces radiolytiques en jeu nécessitent un espace mémoire considérable entraînant des temps de calcul prohibitifs. A titre d'exemple, un électron d'une dizaine de keV crée en moyenne 1800 espèces et/ou radicaux (11 espèces radicalaires, 30 réactions chimiques différentes) susceptibles de réagir entre eux et de diffuser. Alors utiliser des pas temporeux de l'ordre de la picoseconde avec des taux de réaction avoisinant les 10^9 par seconde pour étudier l'évolution du système paraît tout simplement fastidieux.

C'est la raison pour laquelle, nous avons recouru à la variabilité du pas temporel, aux sous-programmes de compression pour nous affranchir de ces obstacles et maintenir le déroulement des programmes dans des limites raisonnables.

Le chapitre suivant, présentera les différents résultats obtenus ainsi que les commentaires y afférent.

Chapitre IV

**Concentrations et rendements radio-chimiques issus de la
résolution de l'équation de diffusion**

IV-1. Introduction

La résolution de l'équation de diffusion - quelle que soit la méthode utilisée - nous permet de connaître la concentration des espèces radiolytiques au niveau de chaque volume de contrôle du domaine considéré.

Cependant, une bonne interprétation des résultats trouvés reste sujette à une représentation simple et correcte des concentrations des espèces étudiées. Aussi, devant la complexité de la fonction à représenter (quatre variables spatio-temporelles et une cinquième relative à l'espèce considérée), nous nous sommes particulièrement intéressés à l'évolution spatio-temporelle de l' e_{aq}^- , OH à cause des nombreuses réactions déterminantes auxquelles ils participent.

La notion de rendement radiochimique introduite à juste titre dans ce chapitre sera utilisée pour décrire les transformations radiolytiques qui généralement sont étudiées en fonction de l'énergie cédée par le rayonnement. Cette notion, nous permettra de présenter l'évolution de toutes les particules.

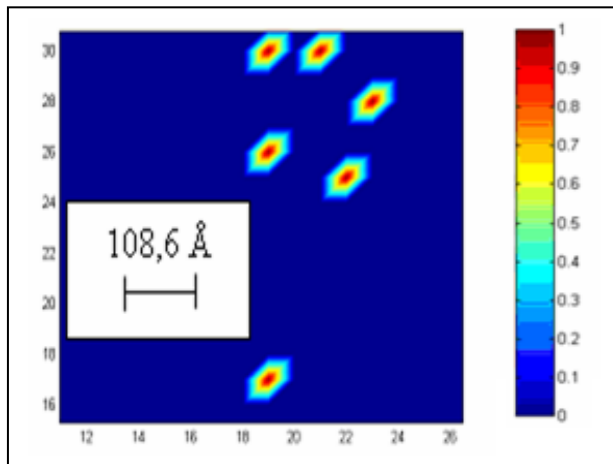
Enfin, une comparaison avec d'autres résultats obtenus soit par expérience, soit par application d'autres modèles théoriques (stochastiques surtout), est établie pour juger de l'efficacité des logiciels mis au point.

IV-2. Images spatio-temporelles des concentrations des espèces radiolytiques

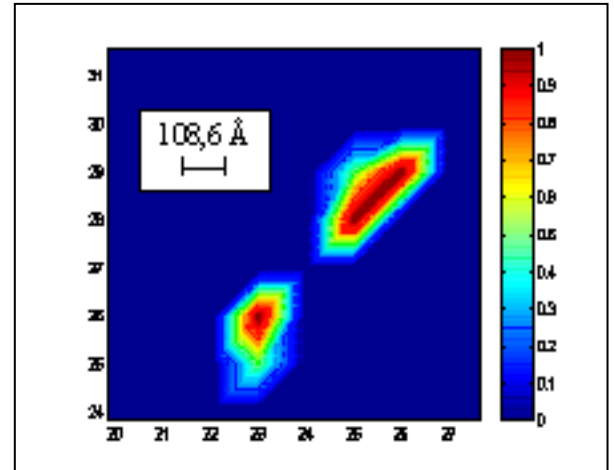
Les programmes mis au point nous permettent de collecter les valeurs chiffrées de la concentration des espèces radiolytiques considérées. La représentation des variations des concentrations des particules considérées sous forme de courbes d'isoconcentration a été adoptée.

Sur la figure (IV-1) nous avons représenté les courbes d'isoconcentrations des radicaux e_{aq}^- , OH. Les gradients de concentration tendent à disparaître avec le temps suite aux réactions de combinaison, de recombinaison et à la diffusion des différents radicaux considérés. Cela s'effectue en rapport avec les valeurs de k et D délivrées aux niveaux des tableaux II-1 et II-2.

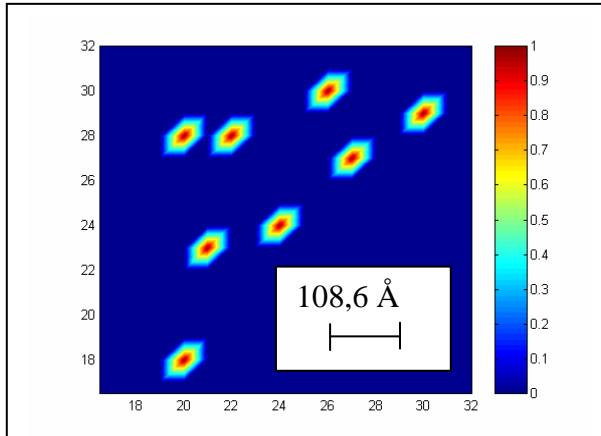
Cette décroissance est d'ailleurs bien montrée sur la figure (IV-2) qui présente les variations en fonction du temps de la concentration d'une espèce radiolytique (e_{aq}^-) au niveau d'un volume de contrôle situé au centre du domaine considéré.



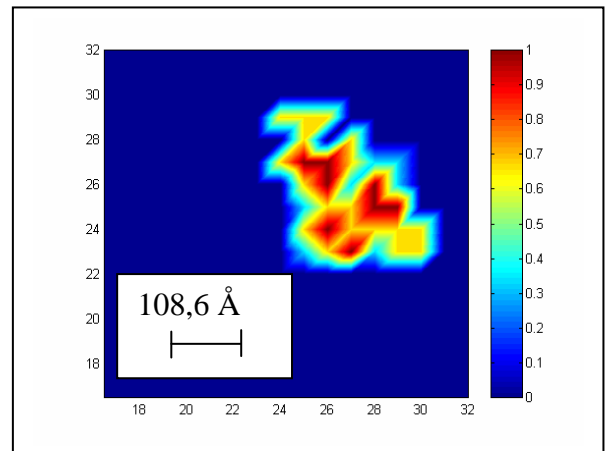
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure IV-1: Evolution spatio-temporelle des courbes d'iso concentration de l'électron solvaté et du radical hydroxyl ($E = 500 \text{ eV}$; $\Delta x = 108,6 \text{ \AA}$).

- Apparition de zones d'hétérogénéités à $5,9 \cdot 10^{-12} \text{ s}$ pour l'électron solvaté.
- Redéploiement spatiale des courbes d'isoconcentration suite à la prédominance de la diffusion sur les réactions de combinaison et de recombinaison.
- Apparition de zones d'hétérogénéités à $5,9 \cdot 10^{-12} \text{ s}$ pour radical hydroxyl.
- Redéploiement spatiale des courbes d'isoconcentration suite à la prédominance de la diffusion sur les réactions de combinaison et de recombinaison.

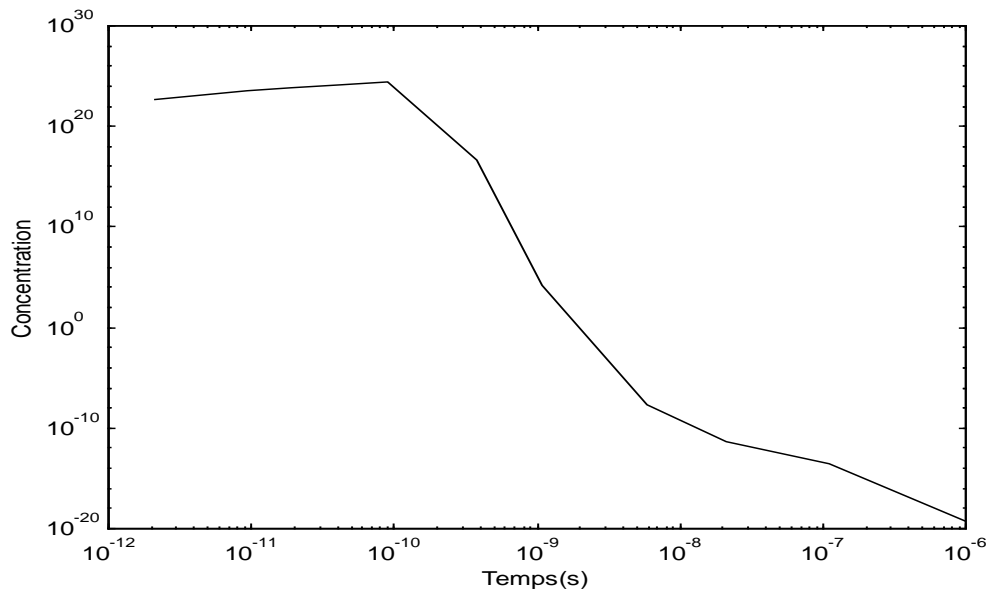


Figure IV-2 : Evolution temporelle de la concentration de l' e_{aq}^- au niveau d'un volume de contrôle central pour une énergie incidente de 1 KeV.

IV-3. Rendements radiochimiques G des différentes espèces radiolytiques

La concentration d'une espèce radiolytique est une fonction difficile à représenter à cause du nombre élevé de variables dont elle dépend. C'est pourquoi au § 4-2, nous nous sommes limités à la description des variations de la concentration de trois espèces : e_{aq}^- , OH et H_{aq}^+ .

La nécessité de connaître le comportement des autres espèces mises en jeu nous a poussé à faire appel à une grandeur souvent utilisée dans les travaux de chimie sous rayonnement et complémentaire à la notion de concentration : c'est le rendement radiochimique G.

En effet, les transformations radiolytiques sont généralement étudiées en fonction de l'énergie cédée par le rayonnement.

Pour le modèle stochastique, le rendement radiochimique G d'une particule de type X est défini comme le nombre de molécules de type X disparues ou formées pour une énergie absorbée égale à 100 eV. Ainsi :

$$G(X) = 100 \frac{N(X)}{E} \quad (77)$$

$G(X)$: le rendement radiochimique de l'espèce X .

$N(X)$: nombre de molécules de type X dans la distribution à l'instant t .

E : énergie déposée exprimée en eV.

Dans le cadre du modèle déterministe, nous avons vu au chapitre III que la résolution de l'équation de diffusion donne comme solution la concentration de l'espèce étudiée en tout point du domaine considéré. Aussi, pour accéder au rendement radiochimique, on utilise la relation suivante :

$$G(K_P, t) = \left[\sum_i \sum_j \sum_k C(i, j, k, K_P, t) \right] \frac{100}{E} (\Delta X)^3 \quad (78)$$

$G(K_P, t)$: rendement radiochimique de l'espèce K_P à l'instant t .

$C(i, j, k, K_P, t)$: concentration de l'espèce K_P au point de coordonnées i, j, k , à l'instant t .

$(\Delta X)^3$: la valeur d'un volume élémentaire.

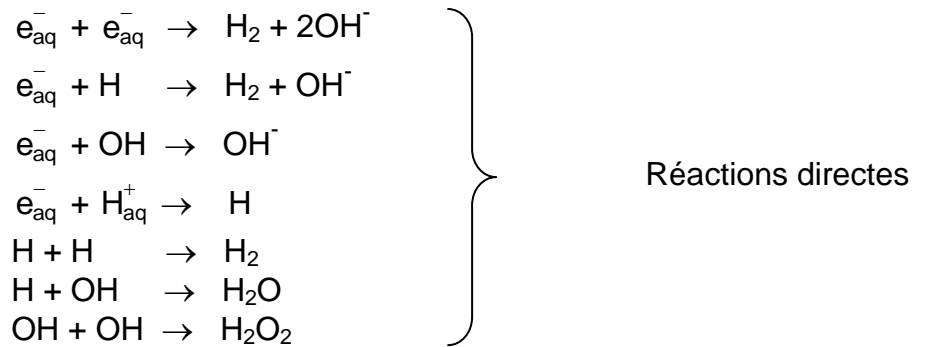
Les variations au cours du temps des rendements radiochimiques des espèces radiolytiques de l'ensemble de la distribution est ainsi obtenues, et que nous représentons d'ailleurs sur la figure (IV-3). Pour des temps compris entre 10^{-12} et 10^{-6} seconde et ce pour des électrons incidents d'énergie variante entre 500eV et 3keV.

Néanmoins, les rendements radiochimiques des particules O_2 , HO_2^- , HO_2 , O_2^- étant très faibles comparés à ceux des sept principales espèces radiolytiques e_{aq}^- , H , OH , H_{aq}^+ , H_2 , OH^- , et H_2O_2 . Sont représentés sur la figure (IV-4) ; ceci permet d'avoir une idée précise sur l'évolution des particules absentes au début de l'étape chimique.

En effet, entre 10^{-12} s et 10^{-8} s, les réactions de recombinaison entre radicaux primaires sont nombreuses et diverses et l'on peut citer quelques exemples :

En fait et compte tenu de leur distribution initiale, les espèces (e_{aq}^- , H , OH et H_{aq}^+) présentes au début de l'étape, participent aux premières réactions.

Entre 10^{-12} s et 10^{-8} s, les réactions de recombinaison entre radicaux primaires sont nombreuses et diverses et l'on peut citer quelques exemples :



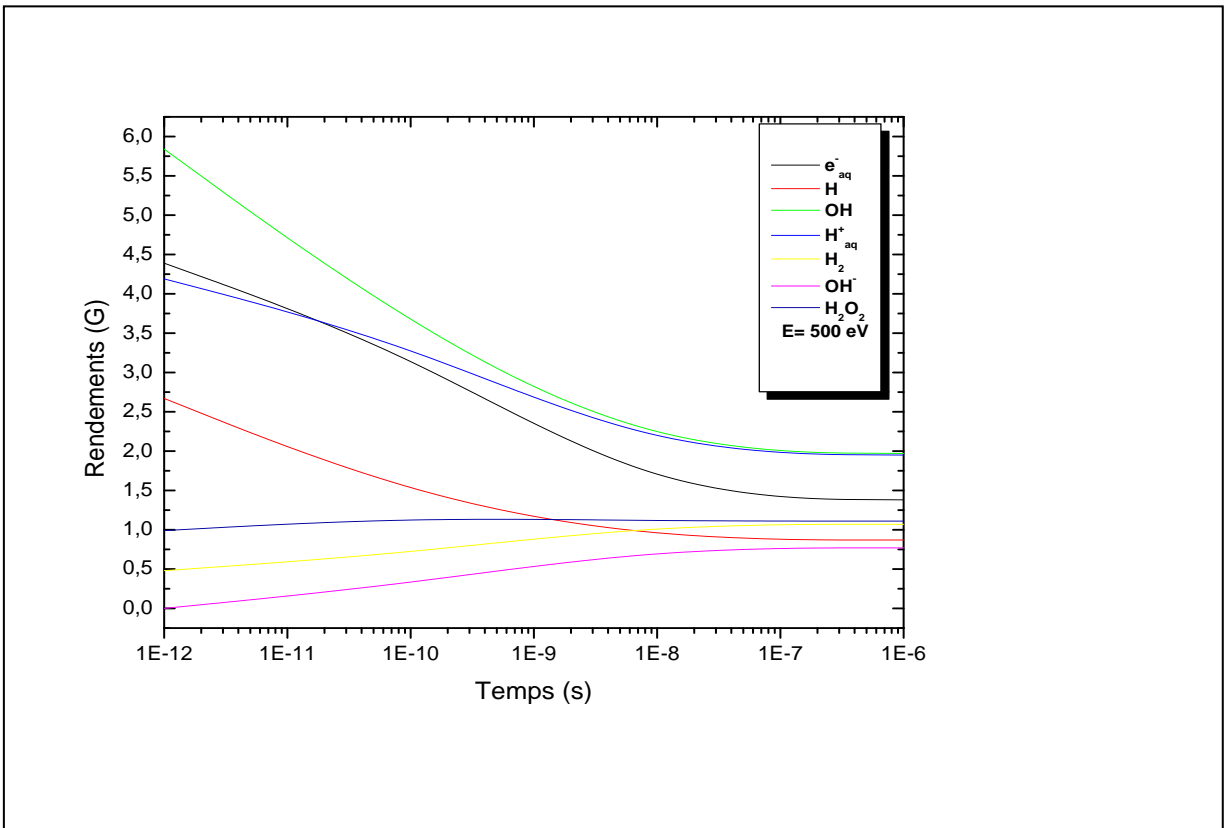


Figure IV-3-a : Evolution temporelle des rendements radiochimiques

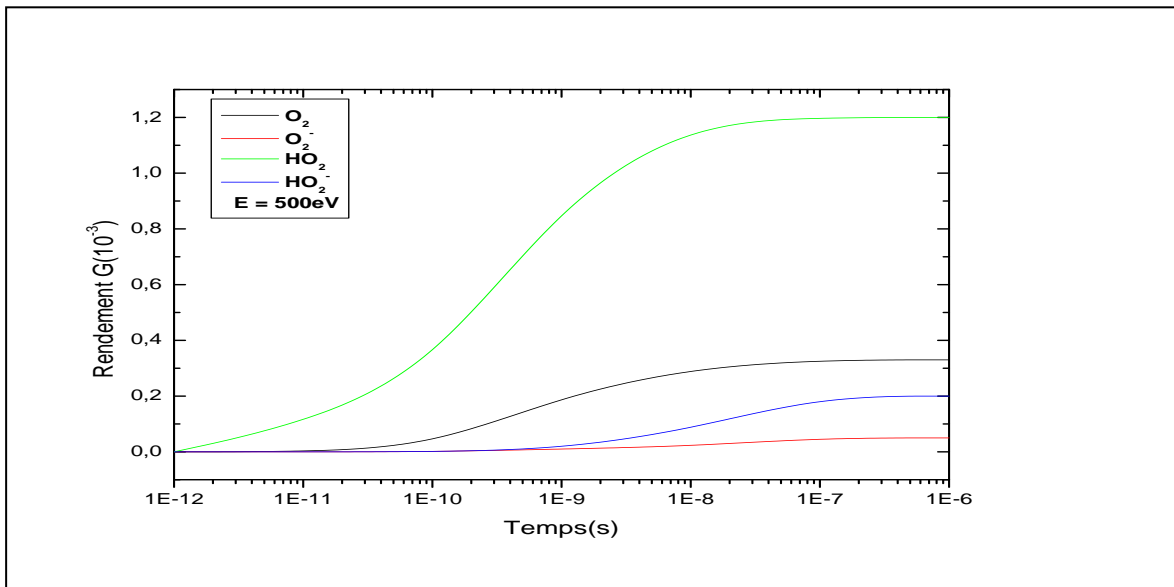


Figure IV-4-a : Evolution des rendements radiochimiques des particules à faible concentration

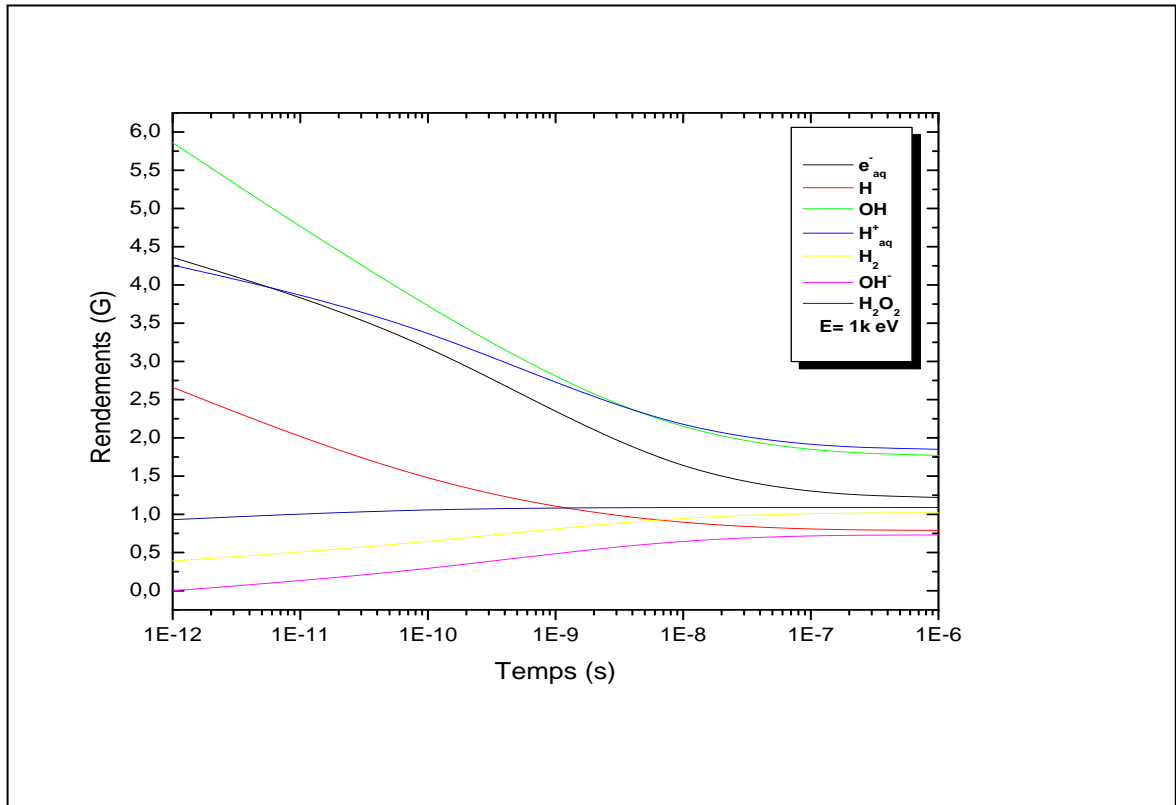


Figure IV-3-b : Evolution temporelle des rendements radiochimiques

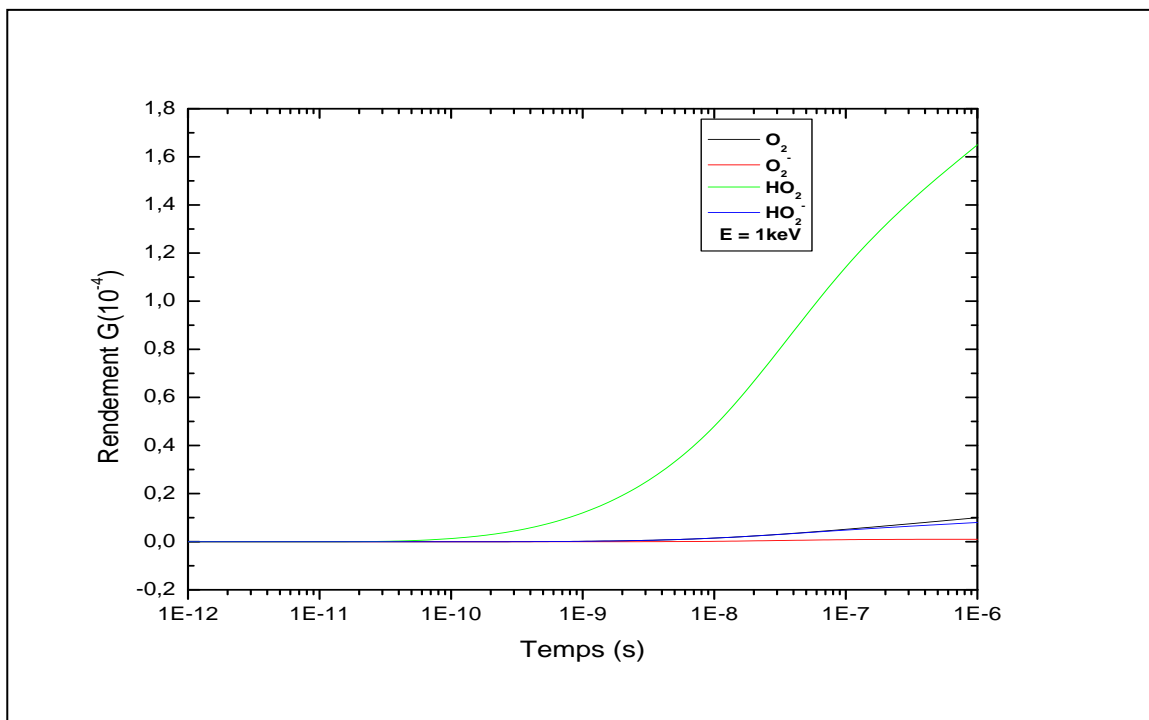


Figure IV-4-b : Evolution des rendements radiochimiques des particules à faible concentration.

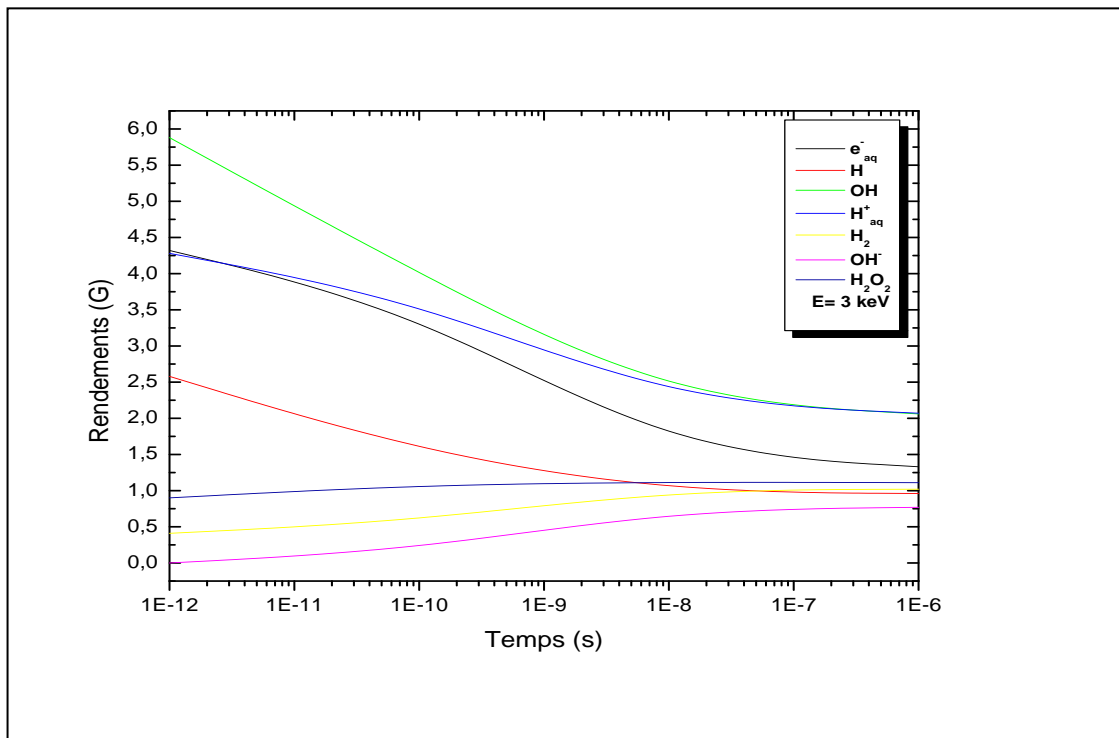


Figure IV-3-c : Evolution temporelle des rendements radiochimiques

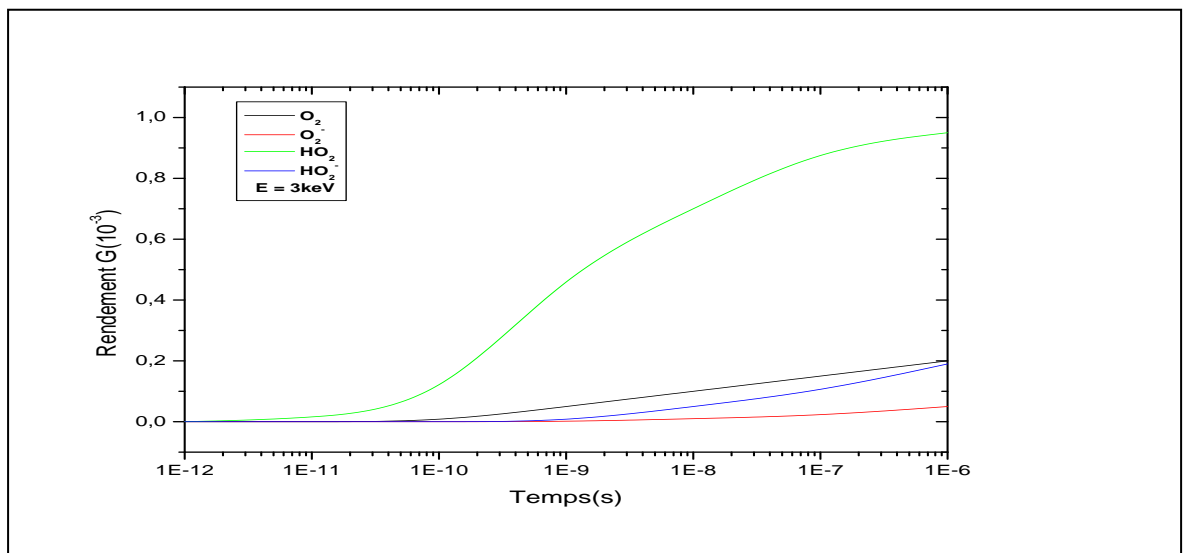
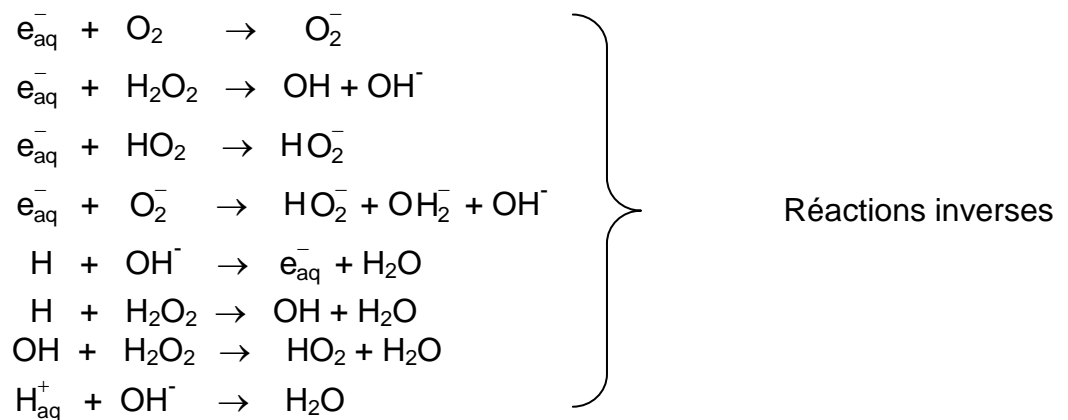


Figure IV-4-c : Evolution des rendements radiochimiques des particules à faible concentration.

Ces différentes réactions sont largement explicitées sur la figure 4 par la décroissance plus ou moins rapide des radicaux e_{aq}^- , H, OH, H_{aq}^+ et par l'apparition des molécules H_2O_2 , H_2 et des ions OH^- .

Vers 10^{-8} s, les réactions de recombinaison sont concurrencées par des réactions entre les radicaux et les molécules produites, entraînant la disparition de certaines molécules H_2O_2 , OH^- , O_2 , HO_2 , O_2^- suivant :



L'ensemble de ces réactions chimiques, réactions directes et réactions inverses, s'effectuent principalement sur l'intervalle de temps (10^{-12} s, 10^{-7} s), ensuite, les rendements radiochimiques de chaque espèce se stabilisent.

Dans la gamme d'énergie considérée (500 eV ; 3 KeV), on peut noter que les rendements des produits H_2O_2 , H_2 et OH^- sont pratiquement indépendants de l'énergie initiale de l'électron incident (figure IV-4), alors que les rendements des radicaux e_{aq}^- , OH, H_{aq}^+ diminuent lorsque l'énergie augmente (figures IV-5, IV-6 et IV-7).

Cependant, pour les énergies étudiées, ces différentes zones d'hétérogénéités sont très proches les unes des autres et se recoupent très rapidement dès les premières diffusions des particules : les radicaux de grappes voisines peuvent alors réagir. Comme les rendements résultent des compétitions existant dans chaque zone

d'hétérogénéités, on observe une décroissance des produits radicalaires (e_{aq}^- , OH, H_{aq}^+) dans le cas d'électrons initiaux de 3 KeV que de 500 eV. Les produits H_2O_2 , H_2 , OH^- créés en plus grande proportion, participent ensuite à davantage de réactions inverses, si bien que globalement, leur rendement varie peu avec l'énergie.

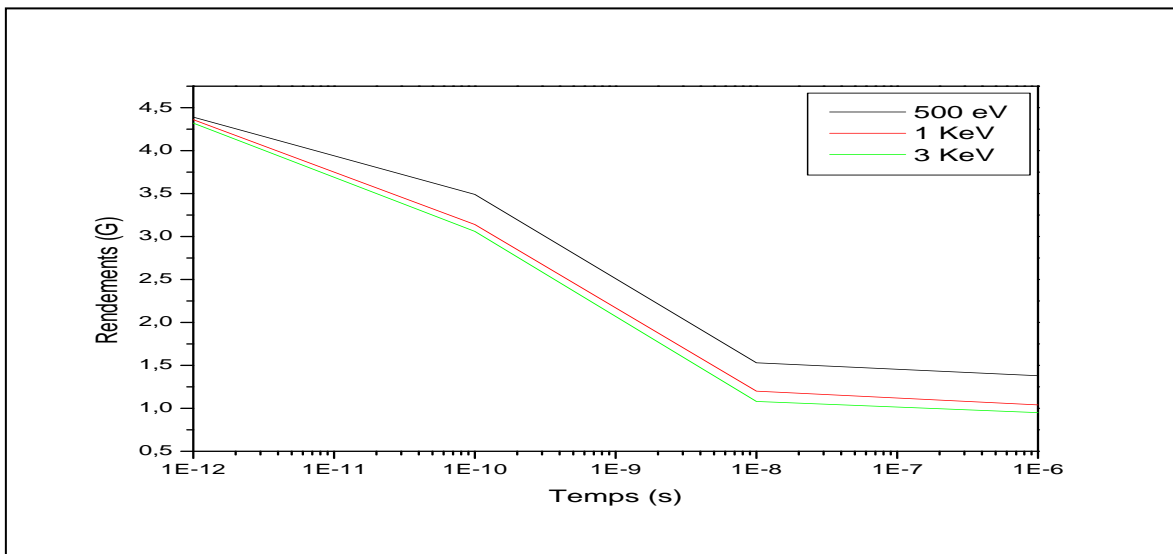


Figure IV-5 : Comparaison des rendements radiochimiques de l' e_{aq}^- pour différentes valeurs de l'énergie incidente

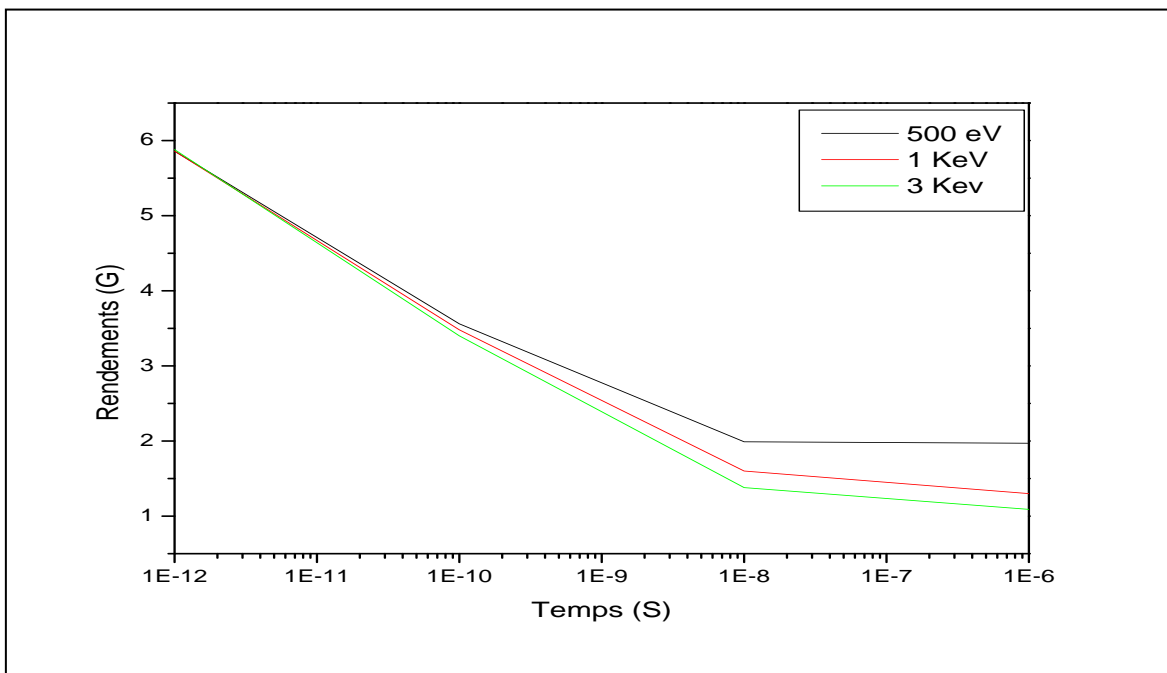


Figure IV-6 : Comparaison des rendements radiochimiques de OH pour différentes valeurs de l'énergie incidente

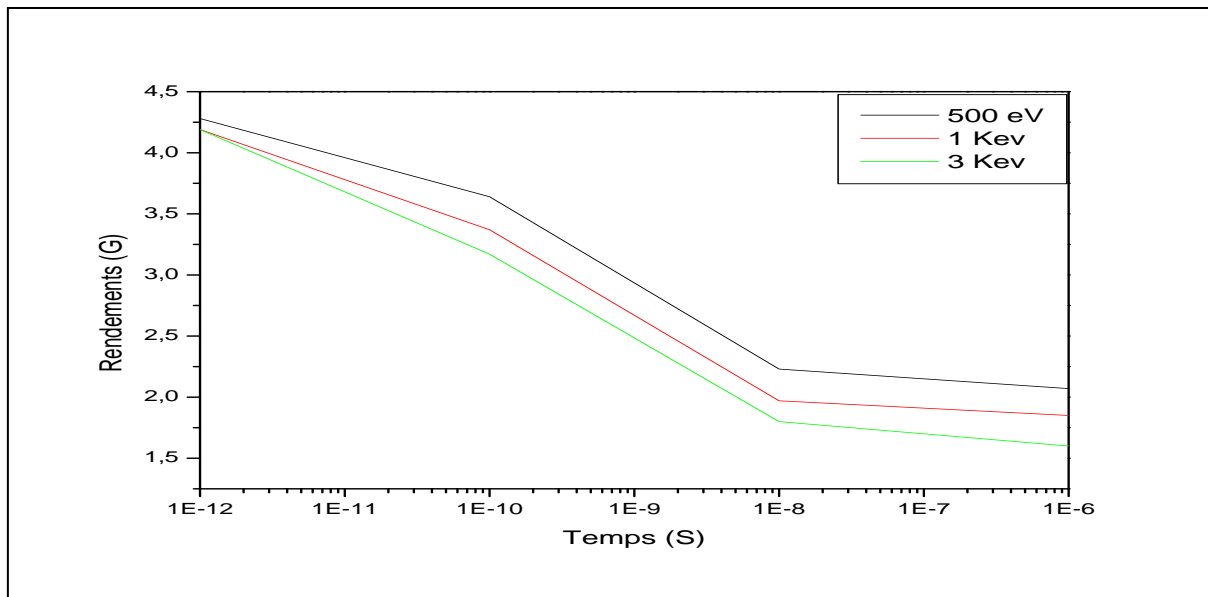


Figure IV-7 : Comparaison des rendements radiochimiques de H_{aq}^+ pour différentes valeurs de l'énergie incidente

IV-4. Comparaison avec les autres modèles

IV-4-1. Comparaison avec l'expérience

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

Les quelques études relatives à ce sujet ont été effectuées à l'aide de sources impulsionnelles de rayonnement corpusculaire ou photonique, qui consiste à produire des ionisations primaires en un laps de temps négligeable devant la durée du phénomène à étudier.

Les énergies des électrons utilisés en radiolyse pulsée sont généralement comprises entre 3 et 40 MeV. Dans cette gamme d'énergies, les valeurs des pouvoirs d'arrêt (T.E.L.) sont pratiquement identiques et par suite, les rendements radiolytiques sont sensiblement les mêmes.

Les énergies utilisées dans notre modèle étant de l'ordre du KeV, nous nous attendons à ce que les résultats obtenus soient légèrement différents.

Cependant, les premières réactions ayant lieu principalement entre les radicaux d'une même grappe, on peut penser que, dans les premiers temps de l'étude, alors que les zones d'hétérogénéités ne se chevauchent pas trop, une comparaison entre les résultats obtenus après passage d'électrons incidents de 1 KeV et les résultats expérimentaux soit possible.

Les principaux travaux concernent la variation des rendements radiochimiques de l'électron hydraté e_{aq}^- et du radical hydroxyle OH, deux espèces douées d'une grande réactivité chimique.

IV-4-1-1. Les électrons hydratés

La figure (IV-8-a) représente la décroissance des électrons aqueux en fonction du temps. Ainsi, nous comparons les rendements obtenus par notre modèle et les points expérimentaux d'une part de Jonah[51] entre 100 ps et 30 ns et d'autre part de Sumiyoshi [52] à 30 ps.

En outre, nous complétons la comparaison en considérant les variations de $G(e_{aq}^-)$ obtenus par le modèle stochastique [3].

Nous avons également représenté sur la figure (IV-8-b) les valeurs relatives de ces rendements entre 10^3 ps et 24 ns. Les valeurs sont normalisées à 1 ns. L'écart entre les trois courbes de décroissance n'est pas significatif au vu des énergies considérées.

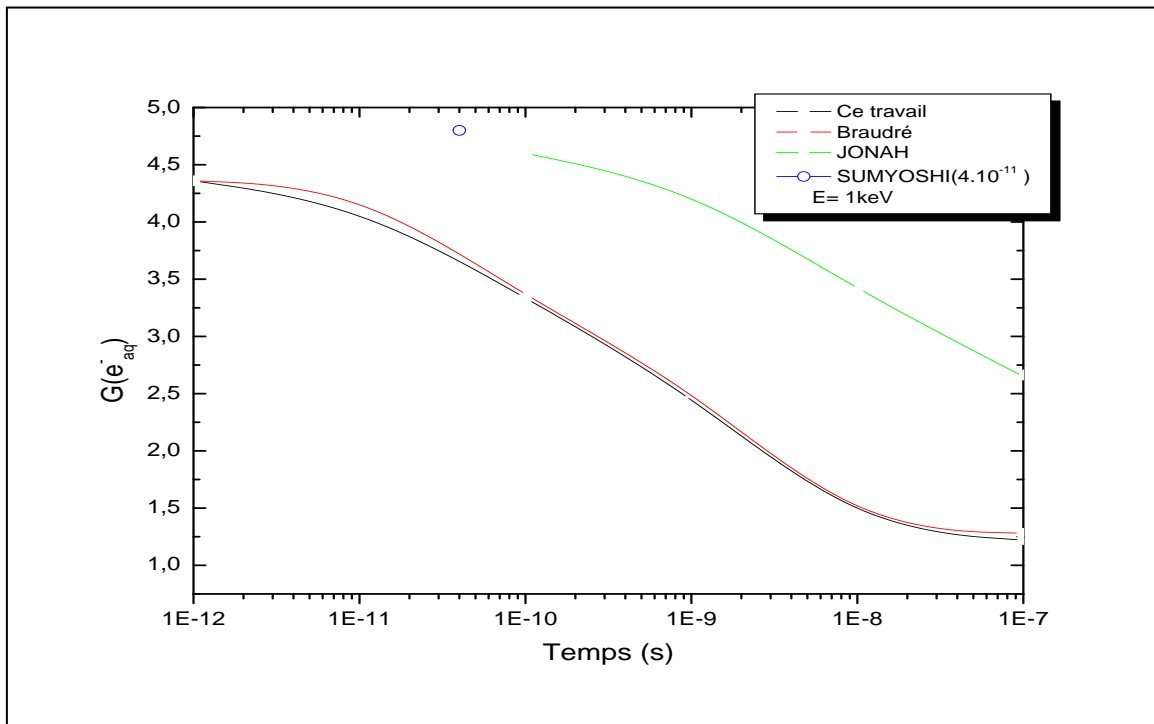
IV-4-1-2. Les radicaux OH

Les rendements radiolytiques des radicaux OH, impliqués dans de nombreuses réactions, sont supérieurs aux rendements mesurés expérimentalement par Jonah[51] et ceux déterminés par le modèle stochastique[33].

En effet, la décroissance relative des radicaux OH entre 200 ps et 3 ns est comparable en début des processus de diffusion et de réaction, puis s'écarte quelque peu de celles des deux approches lorsque le temps augmente ; écart que l'on peut constater sur la figure IV-9.

IV-4-2. Comparaison avec les modèles théoriques

Nous avons reporté sur les figures IV-10 et IV-11 la décroissance du rendement des électrons hydratés et du radical hydroxyle (OH), obtenu à partir du modèle décrit par Trumbore *et al.* (1978) et de notre modèle exposé au paragraphes II-2-2. La aussi, une similitude des résultats apparaît en début de la phase chimique, puis les courbes s'écartent quelque peu dès que les zones d'hétérogénéités se chevauchent. Pour sa participation dans de nombreuses réactions chimiques déterminantes, prises comme données de départ pour le code suivant décrivant la diffusion et les réactions chimiques (figure IV-10 et IV-11). Il faut noter que la plupart des énergies utilisées dans ce modèle sont supérieures au MeV. Malgré cet écart entre les énergies des électrons incidents, la dynamique générale de l'évolution des rendements demeure comparable avec cependant une divergence remarquable autour de la nanoseconde liée probablement à l'interaction des traces à l'origine de la phase de croissance des rendements radiochimiques.

Figure IV-8-a : Variation de $G(e_{aq}^-)$ au cours du temps

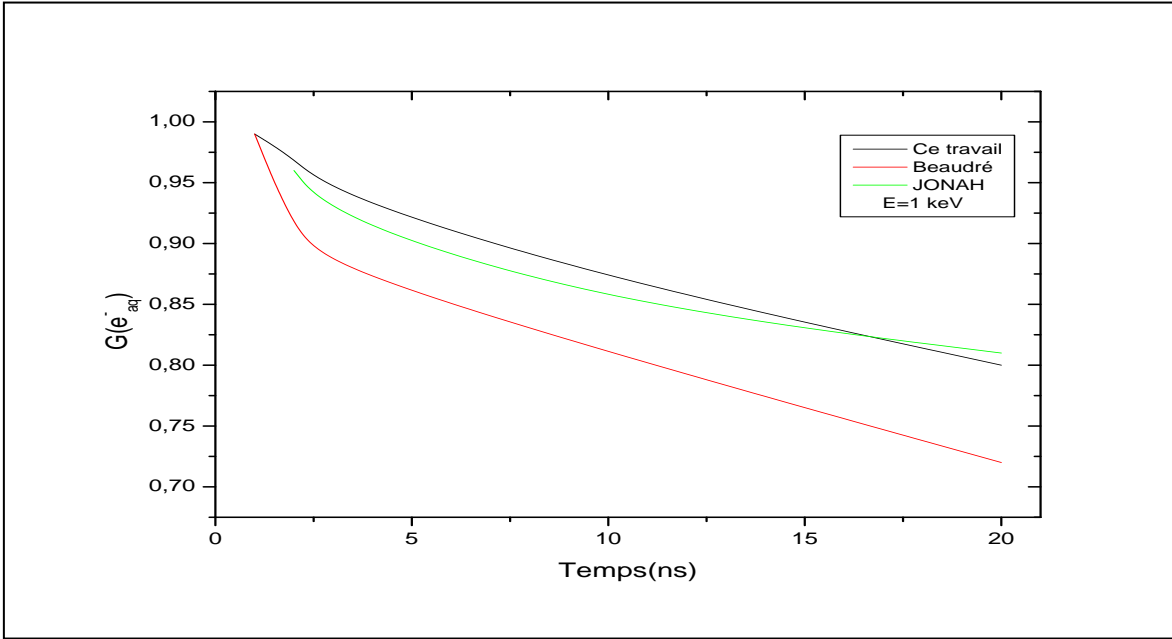


Figure IV-8-b : Variation de $G(e_{aq}^-)$ au cours du temps. Les valeurs sont normalisées à 1 ns

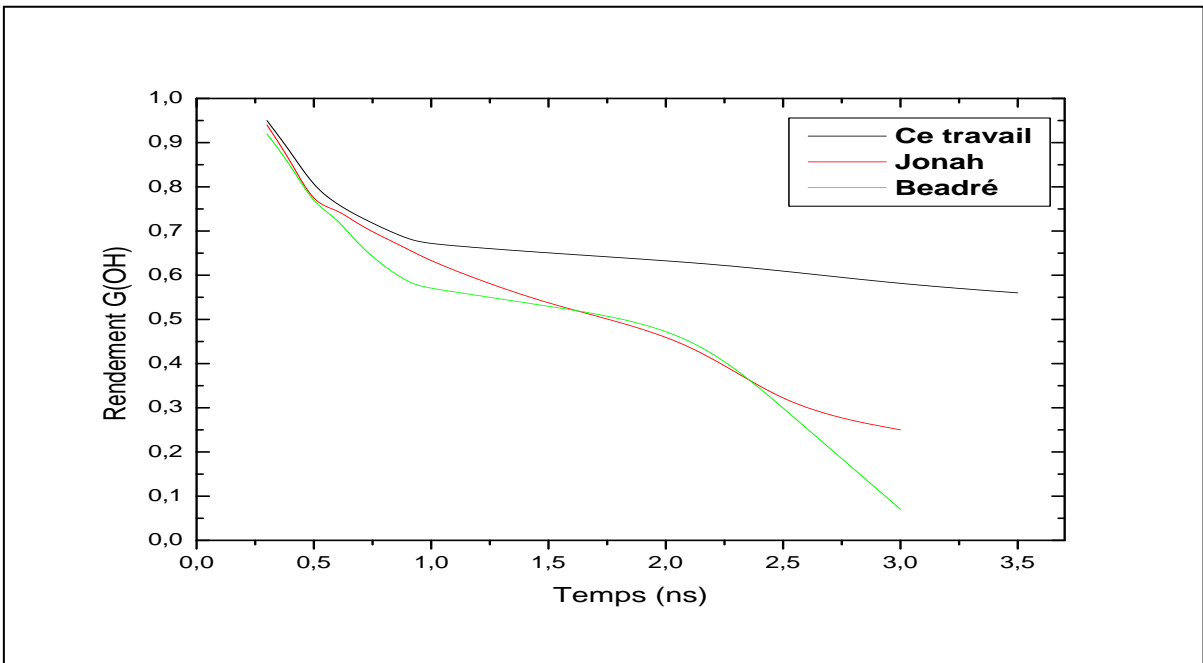


Figure IV-9 : Variation de $G(OH)$ au cours du temps. Les valeurs sont normalisées à 0.2 ns

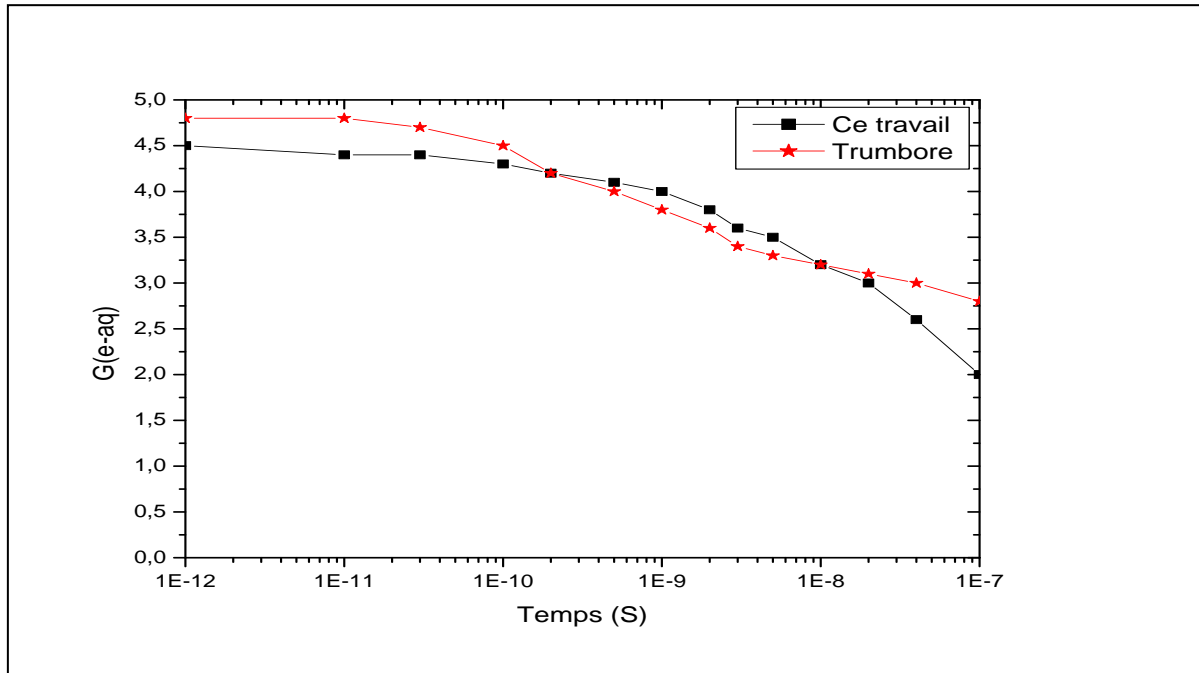


Figure IV-10 : Variation de $G(e_{aq}^-)$ en fonction du temps. Comparaison de nos résultats avec ceux issus d'un modèle théorique [38]

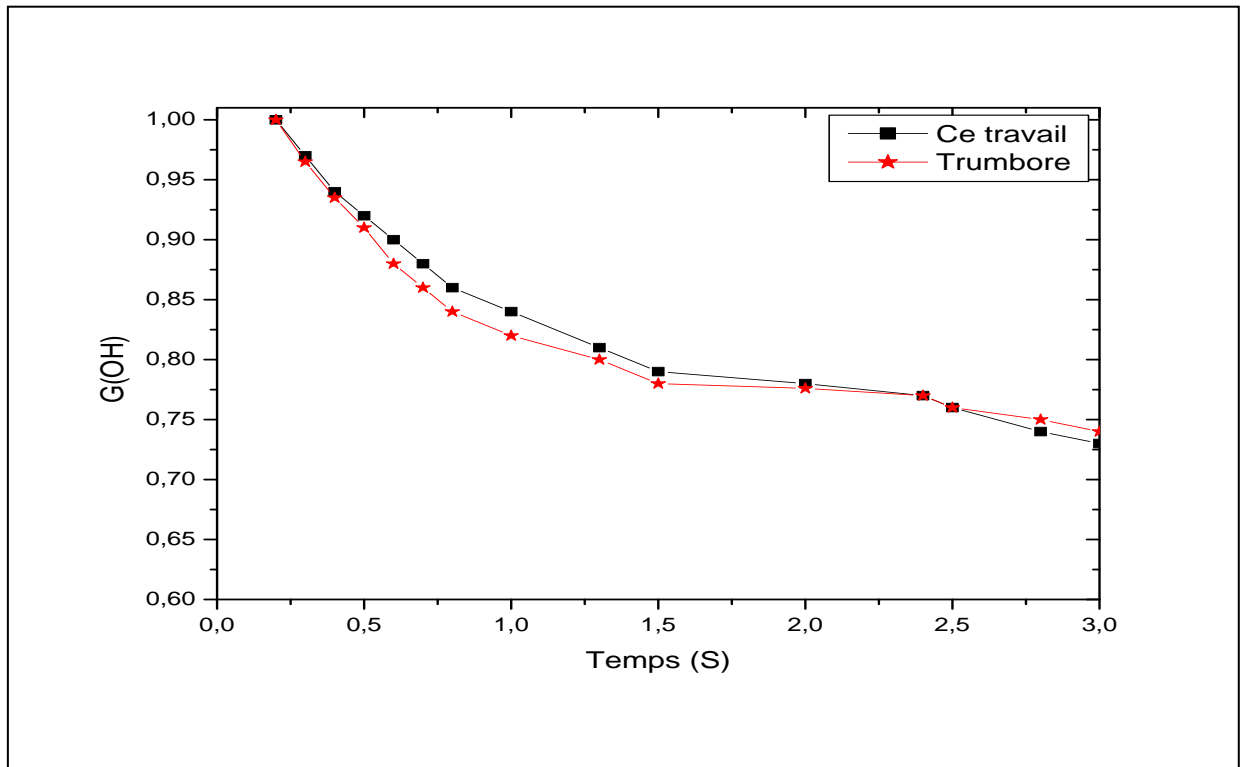


Figure IV-11 : Variation de $G(OH)$ en fonction du temps. Comparaison de nos résultats avec ceux issus d'un modèle théorique [38] (les valeurs sont normalisées à 0.2 ns)

Chapitre V

**Application du modèle élaboré à l'étude des dommages
subis par la molécule d'A.D.N**

V-1. Introduction

L'irradiation de l'eau liquide entraîne trois principaux produits radiolytiques primaires :

- le radical hydroxyle OH.
- L'atome d'hydrogène H.
- L'électron hydraté e_{aq}^- .

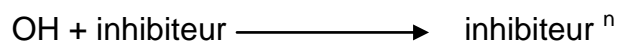
Ce sont des espèces radicalaires ou moléculaires hautement réactives qui causent la majorité des dommages sur les macromolécules lors de l'effet indirect. Des trois espèces, c'est le radical hydroxyle qui est le plus agressif en présence de biomolécules, alors que le radical H l'est beaucoup moins, et l'électron hydraté pourrait être négligé.

Il peut donc s'avérer de la première importance d'inclure dans nos programmes de simulation des "inhibiteurs de radicaux" souvent expérimentés en tant que protecteurs de l'A.D.N (acide désoxyribonucléique) contre les effets des radiations ; il s'agit en l'occurrence de :

- Formiate de sodium, $HCOO^-$, simulé par ROCH [53].
- Tris, $(HOCH_2)_3CNH_2$, simulé par KEJNOVSKY [54].
- DMSO – Diméthyle sulfoxyde -, CH_3SOCH_3 , par MILLIGAN [55].

Les codes élaborés lors de l'étude de la phase chimique comporte donc cette possibilité d'inclure un inhibiteur dont les caractéristiques de réactions avec les radicaux sont présentés dans les tableaux V-1 et V-2.

En effet, si une des espèces réagit avec l'inhibiteur selon un taux de réaction k , elle serait considérée comme disparaissant du milieu, et l'inhibiteur comme neutralisé et ne pourrait plus réagir.



En outre, un inhibiteur naturel dont nous allons privilégier l'étude est sans doute "l'eau cristalline" dans la mesure où elle sert d'interface à la molécule d'A.D.N et joue un rôle important dans la radiolyse.

	K (dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)
$e_{aq}^- + \text{DMSO} \rightarrow \text{dmsO}^n$	$1,7 \cdot 10^6$
$\text{H} + \text{DMSO} \rightarrow \text{dmsO}^n$	$9,7 \cdot 10^6$
$\text{H} + \text{Formiate} \rightarrow \text{formiate}^n$	$2,1 \cdot 10^8$
$\text{OH} + \text{Formiate} \rightarrow \text{formiate}^n$	$3,2 \cdot 10^9$
$\text{OH} + \text{DMSO} \rightarrow \text{dmsO}^n$	$6,6 \cdot 10^9$
$\text{OH} + \text{Tris} \rightarrow \text{tris}^n$	$1,5 \cdot 10^9$

Tableau V-1: réactions chimiques entre l'électron solvaté, les radicaux H et OH et les inhibiteurs pouvant être utilisés dans la modélisation et leur taux de réaction k donné par BUXTON [56].

Inhibiteur	D (cm ² s ⁻¹)
Formiate	$4 \cdot 10^{-5}$
Tris	$4 \cdot 10^{-5}$
DMSO	$1,5 \cdot 10^{-5}$

Tableau V-2: coefficients de diffusion utilisés des inhibiteurs de radicaux: BURNS [49], ZAIDER [27] et HILL [50]

V-2. Hydratation des acides nucléiques

V-2-1. L'eau cristalline à l'interface des systèmes macromoléculaires biologiques

La molécule H₂O n'est pas ordinaire. Sa stabilité et son apparente simplicité masquent des possibilités subtiles et variées d'interactions avec les molécules voisines dont l'origine vient de sa structure électronique particulière TEI [57] et MAR [58]. Dans ce qui suit, nous portons à la connaissance du lecteur un bref rappel de sa structure moléculaire et des caractéristiques qui en découlent.

En effet, dans l'eau structurée, l'oxygène possède six électrons périphériques, dont deux doublets et deux électrons célibataires qui s'associent par liaison covalente à chaque hydrogène. La configuration résultante est très stable car la couche électronique externe est saturée à huit électrons comme dans les gaz rares.

La molécule présente une géométrie quasi-tétraédrique (figure V-1a et b) dans laquelle l'angle HÔH entre les liaisons covalente (109°) est dans un plan perpendiculaire à l'angle entre les orbitale libres de l'oxygène (104,5°). Les deux atomes d'hydrogènes situés du même coté de la molécule, confèrent à la région où ils se trouvent un caractère électropositif alors que la partie occupée par les électrons

non appariés de l'oxygène est rendue électronégative. La molécule d'eau est donc un petit dipôle électrique, ce qui peut expliquer son fort pouvoir solvant et surtout la facilité avec laquelle elle peut former des liaisons hydrogènes avec des macromolécules ou d'autres molécules d'eau.

La connaissance de ces configurations des molécules d'eau constitue la première étape indispensable pour comprendre le ou les rôles de ces molécules H_2O dans les systèmes biologiques, avant l'étude de la réactivité de ces systèmes macromoléculaires dans laquelle les molécules H_2O tiennent un rôle déterminant.

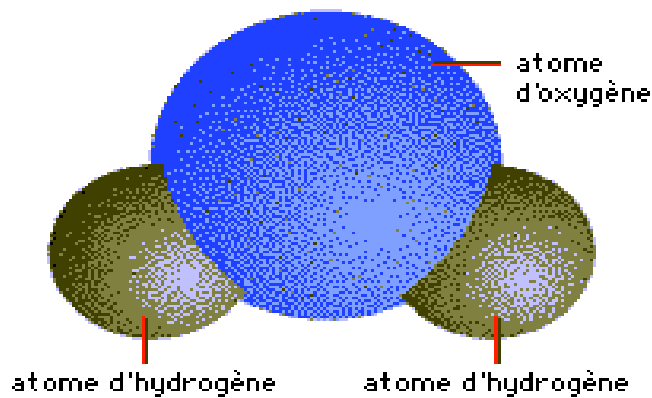


Figure V-1-a : molécule d'eau

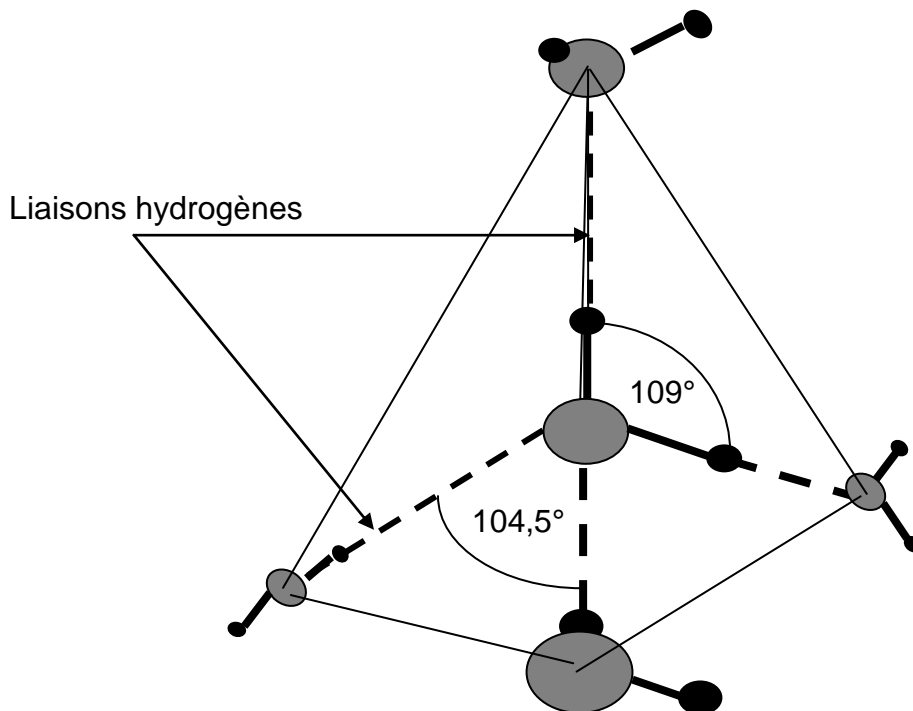


Figure V-1b : organisation tétraédrique de l'eau dans la glace cristalline

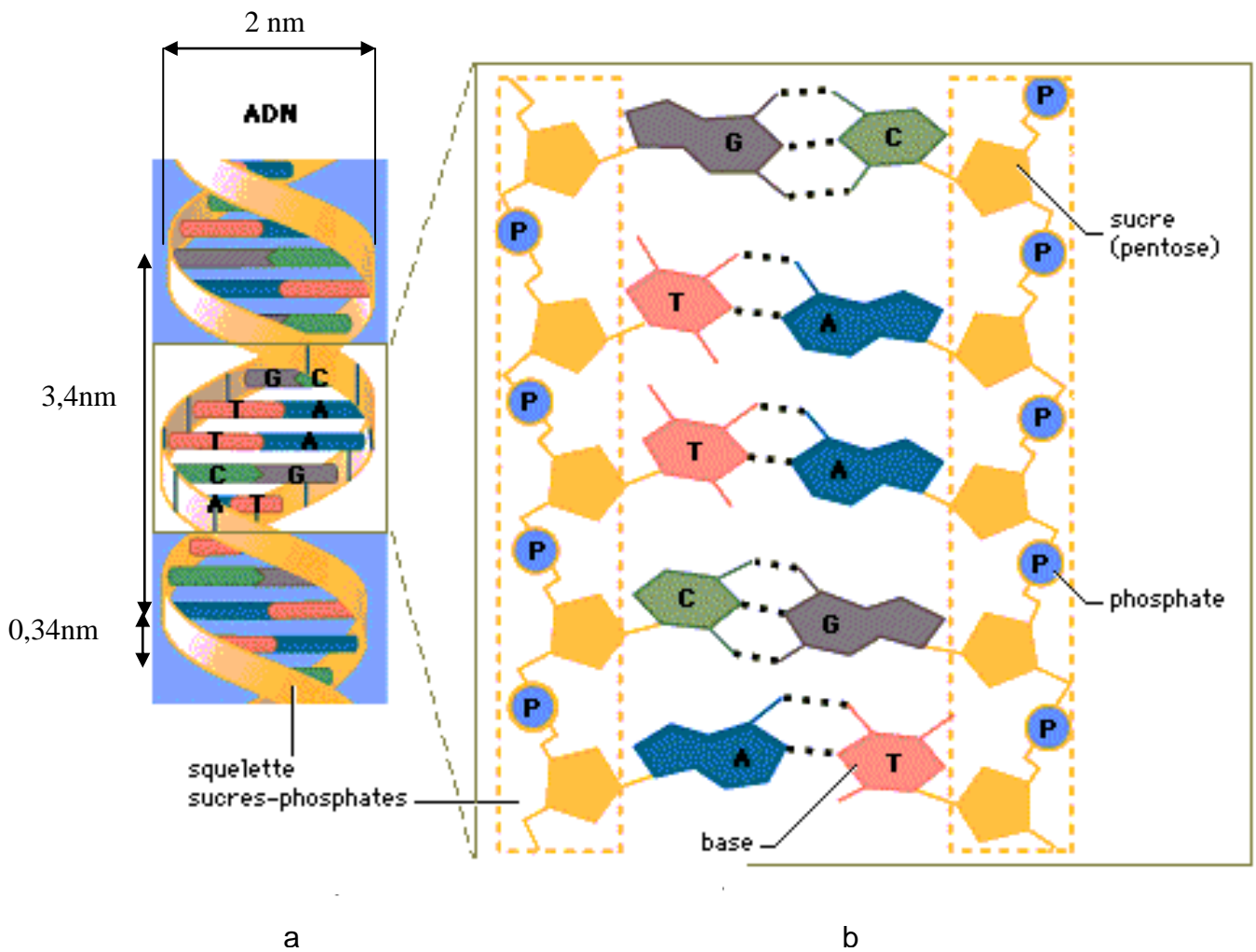


Figure V-2 : fragment d'une chaîne de nucléotides constitués d'un groupement Phosphate, d'un désoxyribose et d'une base.

V-2-2. Structure primaire de l'A.D.N

L'A.D.N est un long polymère non ramifié composé de sous-unités différentes. Ce sont les nucléotides dont la constitution est la suivante : une base, un sucre (désoxyribose), et un groupement phosphate.

Les quatre types de base sont : l'adénine (A), la thymine (T), la guanine (G), et la cytosine (C), le squelette de la molécule est composé d'une alternance de phosphate et de sucre et chaque base est reliée à un sucre par une liaison N - glucosidique.

Les bases sont des composés cycliques azotés. (C) et (T) sont des dérivés simples d'un cycle hexagonale et sont appelées pyrimidines ; (G) et (A) sont des purines qui dérivent de la liaison d'un cycle pentagonal au cycle hexagonal.

L'empilement optimal des nucléotides est obtenu pour une structure en hélice, dans laquelle les purines s'associent avec les pyrimidines, permettant ainsi l'équilibre de différentes forces entre elles et l'environnement (l'eau) CAL [59]. L'A.D.N considéré est donc constitué de deux brins, reliés par des liaisons hydrogènes entre les deux bases opposées complémentaires, selon le schéma classique de WATSON et CRICK [60] présenté en figure V-2a de façon succincte et figure V-2b avec plus de détails pour permettre au lecteur une bonne localisation des différentes liaisons précédemment soulignées. En outre, dans le tableau V-3 nous donnons la composition atomique des différents groupements constitutifs de la molécule d'A.D.N.

Unités de l'A.D.N	C	O	N	P	H
Groupement phosphate		4		1	
Désoxyribose	5	1			7
Adénine	5		5		4
Guanine	5	1	5		4
Cytosine	4	1	3		4
Thymine	5	2	2		5

Tableau V-3: composition atomique des groupements primaires de l'A.D.N :
Les quatre bases, le sucre et le groupement phosphate.

V-2-3. Hydratation de l'A.D.N

L'analyse cristallographique et la diffraction des R.X par les fibres d'A.D.N montrent que leurs structures dépendent de la séquence formée par les bases, mais également des conditions ambiantes (composition saline, humidité relative) DIC [61]. A un degré d'humidité élevé, l'A.D.N adopte la forme B la plus courante (> 90 %) chez les mammifères MEE [62]. C'est celle qu'on traitera pour déterminer les dommages radio-induits au niveau de la structure considérée. La caractéristique principale de l'A.D.N B réside en un écart relativement important (6,6 Å) entre les deux phosphates consécutifs d'un même brin VOV [63]. Chaque brin est donc individuellement hydraté WES [64].

Contrairement à l'A.D.N B, le nombre de molécules d'eau cristalline nécessaire à la solvation de l'A.D.N A est moins important. La région entre deux phosphates consécutifs est réduite et une seule molécule d'eau hydrate ces deux phosphates SAE [65].

Ce schéma complexe décrit par l'eau entre les nucléotides, opposés ou consécutifs, contribue à la stabilisation de la conformation macromoléculaire, et donc à sa fonction biologique. Cette structure est dynamique, et par conséquent les molécules d'eau ne sont pas fixes et évoluent dans une petite région. Il est donc impératif a priori, de définir des sites probables d'hydratation qui seront considérés comme partie intégrante de l'A.D.N SAE [65] et WES [66], cible du rayonnement ionisant.

Plusieurs méthodes de simulation, notamment celle de Monte-Carlo, ont été utilisées pour étudier la position des molécules d'eau autour de l'A.D.N : POL [67] et POL [68], SUB [69], EIS [70], TEP [71] se sont intéressés à l'hydratation d'une séquence définie d'A.D.N, en utilisant l'algorithme de METROPOLIS MET [72].

Cette méthode repose sur le calcul de l'énergie minimale d'un système moléculaire (par exemple un brin d'A.D.N et quelques molécules d'eau qui lui sont

proches). L'énergie potentielle E est calculée à partir des fonctions potentielles entre tous les atomes selon l'équation :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n V(d_{ij}) \quad (79)$$

V est le potentiel entre les atomes i et j , d_{ij} étant la distance entre les atomes i et j .

Les molécules d'eau vont être déplacées aléatoirement jusqu'à une distance maximale, et selon l'algorithme de METROPOLIS, chaque nouvelle configuration d'énergie E_1 sera acceptée si :

- La différence d'énergie $\Delta E = E_1 - E_0$ est négative (E_0 est l'énergie de la configuration précédente).
- La différence d'énergie ΔE est positive et $\exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B t}\right) \geq \alpha$ (α est un nombre pseudo-aléatoire équidistribué entre 0 et 1, et $\left(-\frac{\Delta E}{k_B t}\right)$ le facteur de Boltzman).

V-3. Le modèle de l'A.D.N

V-3-1. L'A.D.N linéaire

A l'aide du logiciel de simulation " BIOSYM" BIO [73] et en s'inspirant des travaux de TERRISSOL et ROCH ROC [53], DEMONCHY, DEM [74] élabore un A.D.N linéaire du type B constitué de 41 paires de bases réparties de façon homogène selon le schéma de WATSON et CRICK. En effet, en considérant un seul brin d'A.D.N, la représentation de la séquence en question peut être envisagé comme une succession de bases, numérotées impaires, et où le rapport $\frac{AT}{GC}$ est de 0,95, dont 9 adénines, 11 thymines, 10 guanines et 11 cytosines.

1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21	23	25	27	29	31	33	35	37	39	41
A	G	T	C	A	T	C	A	G	G	T	C	A	G	T	T	C	G	C	C	T

43	45	47	49	51	53	55	57	59	61	63	65	67	69	71	73	75	77	79	81
A	G	T	C	A	T	C	A	G	G	T	C	A	G	T	T	C	G	C	A

V-4. Simulation des effets indirects : prise en compte de l'ADN et de son hydratation

Lors de l'étape chimique, tous les radicaux de l'eau (11 espèces) et les éventuels inhibiteurs de radicaux, (Tris, Formiate ou DMSO), peuvent diffuser et sont capables de réagir selon les coefficients de réaction décrits préalablement (Tableau V-1 et V-2). En tout, 26 réactions bien connues entre les espèces radicalaires et 6 autres réactions entre les radicaux et les inhibiteurs sont prises en compte.

L'ADN et sa très proche hydratation ne diffusent pas. Les trois espèces les plus réactives (OH , H , e_{aq}^-) peuvent néanmoins réagir avec l'ADN selon les réactions décrites au tableau V-4, et les molécules d'eau liées à l'ADN (tableau V-5), conduisant à une chaîne complexe de réactions chimiques en fonction du temps. Dans ces deux tableaux, le terme 'Ribose' est une simplification du groupe 'Désoxyribose-monophosphate', c'est-à-dire que la réaction sera traitée de la même façon avec la molécule de désoxyribose qu'avec le groupement phosphate du nucléotide.

Les coefficients de réaction entre les sous-unités de l'ADN et les radicaux sont donnés par BUXTON [56]. Ils permettent de calculer empiriquement les coefficients de réaction entre l'hydratation de l'ADN et les radicaux. En effet, en fonction de sa proximité à l'ADN chaque atome des molécules d'eau est relié à une sous-unité (Désoxyribose-monophosphate ou base).

D'après les travaux de SWARTS et al. [75], la radiolyse des premières molécules de l'enveloppe d'hydratation produit un transfert direct de charge vers l'ADN. Le mécanisme semble similaire à l'effet direct des électrons (ionisation et excitation) sur l'ADN. Actuellement, l'influence de cet effet 'quasi-direct' sur des dommages spécifiques reste peu connu. Lors de ces études SWA [75], les auteurs ont montré que l'énergie absorbée par les molécules d'eau induit des altérations sur l'ADN avec, à peu près, la même efficacité que l'énergie absorbée sur l'ADN lui-même.

Réactions chimiques	K (dm ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)
e _{aq} ⁻ + Ribose —► ribose ⁿ	1.10 ⁷
e _{aq} ⁻ + Adénine —► adénine ⁿ	9.10 ⁹
e _{aq} ⁻ + Cytosine —► cytosine ⁿ	1,3.10 ¹⁰
e _{aq} ⁻ + Guanine —► guanine ⁿ	1,4.10 ¹⁰
e _{aq} ⁻ + Thymine —► thymine ⁿ	1,8.10 ¹⁰
H + Ribose —► ribose ⁿ	2,9.10 ⁷
H + Adénine —► adénine ⁿ	1.10 ⁸
H + Cytosine —► cytosine ⁿ	9,2.10 ⁷
H + Guanine —► guanine ⁿ	0
H + Thymine —► thymine ⁿ	5,7.10 ⁸
OH + Ribose —► ribose ⁿ	1,8.10 ⁹
OH + Adénine —► adénine ⁿ	6,1.10 ⁹
OH + Cytosine —► cytosine ⁿ	6,1.10 ⁹
OH + Guanine —► guanine ⁿ	9,2.10 ⁹
OH + Thymine —► thymine ⁿ	6,4.10 ⁹

Tableau V-4: réaction chimiques entre l'e_{aq}⁻, H, OH et les différents
composants de l'ADN et leur coefficients de réaction K
(en dm³.mol⁻¹.s⁻¹) donné par BUXTON [56]

Ainsi, on admettra un transfert de l'altération sur la sous-unité d'ADN voisine lorsqu'un radical réagit avec l'enveloppe d'hydratation. Le taux de réaction des toutes premières molécules d'eau, jusqu'à $\Gamma = 8$ (Γ : nombre de molécules d'eau cristalline par nucléotide), est pris égal à 2/3 du taux de réaction de la sous-unité correspondante, alors que la valeur du taux de réaction des molécules d'eau de $\Gamma > 8$ à $\Gamma = 20$ n'est plus que d'un tiers de celle de la sous-unité correspondante.

Quand une sous-unité de l'ADN ou une molécule d'eau liée à une sous-unité de l'ADN réagit avec un radical, elle est transformée en sous-produit "neutralisé" qui ne peut pas réagir une seconde fois. Une altération indirecte est comptabilisée.

Réactions chimiques	K (dm ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)
e _{aq} ⁻ + WA-Ribose1 —► wa-ribose1 ⁿ	0,5.10 ⁷
e _{aq} ⁻ + WA-Ribose2 —► wa-ribose2 ⁿ	0,5.10 ⁷
OH + WA-Ribose1 —► wa-ribose1 ⁿ	1,2.10 ⁹
OH + WA-Adénine1 —► wa-adénine1 ⁿ	4,1.10 ⁹
OH + WA-Cytosine1 —► wa-cytosine1 ⁿ	4,1. 10 ⁹
OH + WA-Guanine1 —► wa-guanine1 ⁿ	6,1. 10 ⁹
OH + WA-Thymine1 —► wa-thymine1 ⁿ	4,3. 10 ⁹
OH + WA-Ribose2 —► wa-ribose2 ⁿ	0,6. 10 ⁹
OH + WA-Adénine2 —► wa-adénine2 ⁿ	2. 10 ⁹
OH + WA-Cytosine2 —► wa-cytosine2 ⁿ	2. 10 ⁹
OH + WA-Guanine2 —► wa-guanine2 ⁿ	3,1. 10 ⁹
OH + WA-Thymine2 —► wa-thymine2 ⁿ	2,1. 10 ⁹

Tableau V-5: réactions chimiques entre l'e_{aq}⁻ ou le radical OH et les molécules d'eau de l'hydratation des différents composants de l'ADN. Leur coefficient de réaction K exprimé en dm³.mol⁻¹.s⁻¹ est calculé empiriquement à partir des données de BUXTON [56] du tableau V-4.

V-5. Application au cas de l'A.D.N linéaire dans son environnement

V-5-1. Description du modèle

Le modèle d'A.D.N linéaire considéré est celui décrit par le schéma classique de Watson et Crick [60]. En effet, la double hélice est constituée de bases complémentaires reliées entre elles par des liaisons hydrogènes (figure V-2).

Les purines (Adénine et Guanine) s'associent avec les pyrimidines (Thymine et Cytosine) respectivement. La composition atomique des différents groupements est donnée dans le tableau V-3. En outre, les propriétés hélicoïdales de la molécule d'A.D.N sont de type B, c'est à dire d'une part que l'hydratation de deux phosphates consécutifs (6,6 Å) est individuelle Vov [79], d'autre part les transformations des coordonnées des atomes sont gérées selon le tableau V-3.

La conception géométrique du modèle d'A.D.N linéaire considéré dans cette étude a été réalisé à l'aide du logiciel de simulation moléculaire 'BIOSYM' [73]

Pour comparer nos résultats avec ceux obtenus par Demonchy [74], nous avons supposé le modèle constitué de 41 paires de bases réparties de façon homogène selon le schéma de Watson et Crick et définies par la séquence suivante :

1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21
A	G	T	C	A	T	C	A	G	G	T
23	25	27	29	31	33	35	37	39	41	43
C	A	G	T	T	C	G	C	C	T	A
45	47	49	51	53	55	57	59	61	63	65
G	T	C	A	T	C	A	G	G	T	C
67	69	71	73	75	77	79	81			
A	G	T	T	C	G	C	A			

Chaque numéro impaire représente une base sur le même brin d'A.D.N, on peut en compter 9 adénines, 11 thymines, 10 guanines et 11 cytosines.

La simulation théorique moléculaire de l'A.D.N et des molécules d'eau cristallines reposent sur l'utilisation du champ de force 'AMBER' pour calculer les différents termes de l'énergie de contrainte. D'après Wei. et Koll. [76]:

$$E \text{ (kcal/mol)} = \underbrace{\sum_b K_b(b - b_0)^2}_1 + \underbrace{\sum_\theta H_\theta(\theta - \theta_0)}_2 + \underbrace{\sum_\phi \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \phi_0)]}_3 + \underbrace{\sum_{ij} \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^6 \right]}_4 + \underbrace{\sum \frac{q_i q_j}{\varepsilon_{ij} r_{ij}}}_5 + \underbrace{\sum \left[\frac{C_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{D_{ij}}{r_{ij}^{10}} \right]}_6 \quad (80)$$

Les termes d'énergie d'interaction liantes (1, 2, 3) et non liantes (4, 5, 6) sont respectivement :

(1) l'énergie d'élongation des liaisons est basée sur la loi de Hooke¹ et mesure la quantité d'énergie mise en jeu par les variations de longueurs des liaisons, b, après extension ou compression à partir de leurs valeurs d'équilibre b₀ (Å), K_b étant la constante de force associée aux liaisons (kcal.mol⁻¹. Å⁻²).

(2) L'énergie de flexion détermine la quantité d'énergie impliquée par les variations d'angle entre deux liaisons contiguës à partir d'un angle de liaison à l'équilibre θ₀ (Å), et H_θ étant la constante de force de flexion (kcal.mol⁻¹. Å⁻²). Cette expression est également basée sur la loi de Hooke

(3) L'énergie de torsion traduit la modification de l'énergie lors de la rotation d'une molécule autour d'une liaison. Elle représente une correction des différents termes de l'énergie plutôt qu'un processus physique. V_n est la constante de force de torsion, n

¹ Loi de Hooke :

- les déformations élastiques qui s'appliquent sur un corps sont proportionnelles aux forces qui les produisent.
- Plusieurs déformations infinitésimales produites simultanément sur un corps ajoutent leurs efforts.
- Si l'on change le sens de l'action, les déformations qui en résultent changent de signe mais leur module est conservé.

est égale à 2 ou 3 suivant l'hybridation des atomes de la liaison concernée, Φ_0 est la phase (variant entre 0° et 180° en fonction de l'hybridation des orbitales de l'atome), Φ est l'angle de torsion. L'énergie de torsion est représentée par une simple série de Fourier.

(4) L'énergie d'interaction de Van der Waals est la somme des énergies des forces attractives et répulsives entre deux atomes, exprimée sous la forme d'un potentiel de Lennard-Jones [77]. ϵ_{ij} est la profondeur du puits de potentiel caractéristique d'une interaction entre 2 atomes non liés i et j , r_{ij} étant la distance entre ces atomes, et r_{ij}^* étant des paramètres de Lennard-Jones, dépendant du type atomique. L'énergie de Van der Waals intervient sur une petite échelle ; elle est importante dès lors que les deux atomes sont proches mais diminue rapidement quand les deux atomes interagissant sont séparés d'une distance de quelques Angströms.

(5) L'énergie électrostatique augmente avec la polarité des liaisons chimiques et peut être particulièrement importante. ϵ_{ij} est la constante diélectrique du milieu comptant dans l'atténuation de l'interaction électrostatique par l'environnement (solvant ou molécule elle-même) ; r_{ij} est la distance séparant les deux atomes i et j ; q_i et q_j sont les charges partielles des atomes i et j .

(6) L'énergie de liaison hydrogène remplace l'énergie de Van der Waals pour les atomes impliqués dans les liaisons hydrogène. Elle augmente légèrement la description électrostatique de la liaison hydrogène, en ajoutant $0,5 \text{ kcal.mole}^{-1}$ à l'énergie de la liaison. C_{ij} et D_{ij} sont des paramètres de Lennard-Jones, fonction du couple atomique. r_{ij} est la distance séparant les deux atomes non liés i et j .

L'énergie de contrainte représentative des champs de force est uniquement utilisable pour de petits systèmes constitués de peu d'atomes. En effet, le nombre des coordonnées internes, relativement aux termes d'interaction non liantes, dépend fortement du nombre d'atomes du système. Aussi, est-il plus efficace pour les calculs d'introduire un seuil sur les distances inter atomiques, au delà duquel les interactions non liées sont négligées. Par défaut, dans BIOSYM, la valeur du seuil utilisée est assez grande pour tenir compte de toutes les interactions non liantes du système.

Pour corriger les principaux défauts du modèle ; mauvais contact Van der Waals, liaisons, angles et dièdres, etc..., l'algorithme de minimisation d'énergie utilisée est

celui de la plus grande pente. La minimisation s'arrête au delà d'un seuil quantifié par l'écart quadratique moyen, distance qui tend vers zéro lorsqu'on s'approche du minimum d'énergie.

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{dE}{dq_i} \right)^2}{n}} \quad (81)$$

q_i étant les coordonnées cartésiennes pour l'atome i .

L'A.D.N (82 nucléotides) est entouré de 819 molécules d'eau d'une épaisseur de 2,9 Å. Le champ de force AMBER est celui utilisé durant 100 itérations avec la méthode de la plus grande pente (STEEPEST DESCENT).

L'énergie totale décroît de -1900 kcal à -10462 kcal et le RMS de 30,24 à 2,54 kcal.mol⁻¹ Å⁻¹.

V-5-2. Simulation du transport des électrons dans le cas d'un milieu hétérogène

La procédure de calcul du libre parcours, dans le cas d'un milieu hétérogène, est plus complexe dans la mesure où l'électron incident peut réagir avec l'eau 'Bulk', l'eau structurée ou un atome de la molécule d' A.D.N.

Il s'en suit une redéfinition de l'approche mathématique pour introduire la notion de parcours partiel et de section efficace totale corrigée et d'accéder ainsi à une évaluation plus rigoureuse des différentes interactions.

V-5-2-1. Calcul du libre parcours de l'électron incident

V-5-2-1-1. Calcul des distances entre les atomes et la direction de l'électron

La première étape est celle du calcul des distances 'da' entre chaque atome A(x_A , y_A , z_A) et la direction de l'électron incident $\vec{e}(x_0, y_0, z_0)$ comme on peut le constater sur la figure V-3.

$$(da)^2 = (x_A - x_0)^2 + (y_A - y_0)^2 + (z_A - z_0)^2 - y_r^2 \quad (82)$$

$$y_r = (x_A - x_0)\Omega_X + (y_A - y_0)\Omega_Y + (z_A - z_0)\Omega_Z \quad (83)$$

$$\Omega_X = \sin \theta \cos \varphi \quad (84)$$

$$\Omega_Y = \sin \theta \sin \varphi \quad (85)$$

$$\Omega_Z = \cos \theta \quad (86)$$

Ω_X , Ω_Y et Ω_Z sont les cosinus directeurs de la direction pour les axes X, Y et Z.

V-5-2-1-2. Calcul du nombre d'atomes contenus dans un cylindre de rayon r_c

Seuls les atomes compris dans un cylindre de rayon r_c (moins de deux paires de bases) et susceptibles de réagir avec l'électron incident sont conservés. Ceux-ci sont caractérisés par leur distance ' y_{a_n} ' à l'électron. Les atomes en dehors de ce cylindre $[(da)^2 > r_c^2]$ et ceux en arrière de la direction de l'électron incident ($y_r < 0$) sont éliminés.

Ainsi, y_{a_n} correspond à la nouvelle coordonnée de l'atome dans la direction de l'électron, et permet le classement des atomes par y_{a_n} croissants.

V-5-2-1-3. Calcul des trajets partiels S_j pour chaque milieu j

Pour définir les limites géométriques entre les différents milieux traversés par l'électron incident, les atomes d'A.D.N (n_{ADN}) vont être différenciés du nombre total d'atomes (n_{tot}). Ainsi, le classement de ces deux groupes d'atomes permet de définir les points d'entrée et de sortie dans les deux milieux comme l'indique la figure V-4. En effet, en considérant une distance minimale (égale par exemple au rayon de Van der Waals de l'atome) au delà de laquelle l'électron incident n'est plus dans le milieu, et à partir des combinaisons possibles des valeurs des y_{m1} , y_{m2} , y_{M1} et y_{M2} , on définit 9 cas de traversées représentés sur la figure V-5, selon le milieu initial où se trouve l'électron.

Dans le cas N°1 par exemple, l'électron incident n'est pas dans un milieu atomique, la distance entre l'électron et le premier atome d'eau structurée est supérieur à la distance minimale et chaque composante y_{m1} , y_{M1} , y_{m2} et y_{M2} possède une valeur non nulle. La direction de l'électron traverse successivement cinq milieux de composante différente. Ainsi, 4 distances sont calculées (S_1 , S_2 , S_3 , S_4) selon la figure V-6. Dans le cas N° 5, le trajet de l'électron sera échantillonné directement dans l'eau 'bulk' puisqu'il ne traverse aucun milieu atomique. Quoiqu'il en soit l'organigramme de la

figure 16 résume l'échantillonnage du libre parcours de l'électron incident dans un milieu hétérogène.

En effet, S_j est le parcours partiel dans le milieu j dans la direction de l'électron incident Kal [78], on détermine le $j^{\text{ème}}$ milieu tel que :

$$\sum_{j=1}^{m-1} (\Sigma_j)(S_j) \leq R \leq \sum_{j=1}^m (\Sigma_j)(S_j) \quad (87)$$

R est un nombre aléatoire équidistribué entre 0 et 1. Pour $j = 1$, on a : $\sum_{j=1}^{m-1} S_j = 0$.

Le libre parcours de l'électron incident s'écrit alors :

$$S = \sum_{j=1}^{m-1} S_j - \left(\frac{\sum_{j=1}^{m-1} (S_j)(\Sigma_j) + R}{\Sigma_m} \right) \quad (88)$$

La section efficace totale Σ_j du milieu j s'écrit :

$$\Sigma_j = \sum_{k=1}^{n_j} \sigma_{kj}(E) \quad (89)$$

$$\text{Avec: } \sigma_{kj}(E) = \frac{R_{VDW}^i}{\sum_{base} R_{VDW}^i} \cdot \frac{A_{base}}{A_{eau}} \cdot \sigma_{eau}(E) \quad (90)$$

Où n_j est le nombre d'atomes ou molécules du milieu j .

R_{VDW}^i est le rayon de Van Der Waals de l'atome i .

A_{base} et A_{eau} sont respectivement les masses atomiques de la base considérée et de l'eau 'bulk' ; σ_{eau} est la section efficace totale de l'eau 'bulk' pour l'énergie E .

Les rayons de Van Der Waals utilisés pour les différents atomes de l'A.D.N sont groupés dans le tableau V-6. On peut constater que les valeurs proposées tiennent compte de l'environnement chimique de chaque atome Bur [37].

Atome	Symbole	Groupe	$R_{VDW}(\text{Å})$
Hydrogène	H	Amide (-NH)	0,617
		Amine (-NH ₂)	0,775
		Alcool (-OH)	0,704
		Autres	1,135
Oxygène	O	Sucre (-O-)	1,322
		Alcool (-OH)	1,322

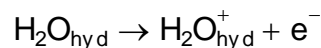
		Phosphate (-OP)	1,920
		Autres (=O)	1,349
Carbone	C	Sucre (-C)	1,431
		Autres (=C)	1,462
Azote	N	/	1,392
Phosphore	P	/	1,784
Soufre	S	/	1,741

Tableau V-6: rayons de Van Der Waals utilisés pour différencier les sections efficaces atomiques de l'A.D.N.

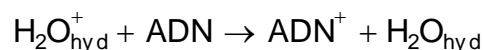
Connaissant le parcours S, donc la nouvelle position de l'électron incident dans le milieu atomique, l'interaction se fait avec l'atome le plus proche et ce proportionnellement à sa section efficace totale $\sigma_{kj}(E)$. L'indice k de l'atome mis en jeu est conservé pour le décompte final des dommages directs. L'électron incident et les électrons secondaires éventuels sont traités comme c'est décrit par l'organigramme de la figure I-5 (Simulation du transport d'un électron lors de l'étape physique) relatif à un milieu homogène.

V-5-2-1-4. Produits de la radiolyse de l'A.D.N lors des phases physique et physico-chimique

Les phases physiques et physico-chimique sont caractérisées par la présence d'atomes ou de molécules ionisés ou excités. En effet, les électrons incidents et leurs électrons secondaires peuvent interagir directement avec la molécule d'A.D.N et son enveloppe d'hydratation selon :

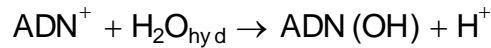


Si les charges de l'enveloppe d'hydratation échappent à la recombinaison, elles sont transférées à l'A.D.N Swa [75].



ADN^+ et ADN^- réagissent suivant divers processus et mènent à des radicaux secondaires neutres qu'on comptabilise lors du décompte des dommages subit par la

molécule d'A.D.N. En effet, concernant le radical cation ADN^+ (le plus fréquent), les réactions d'hydroxylation (sur les bases) et de déshydrogénation (principalement sur les sucres) donnent :



V-5-2-1-5. Simulation de la phase chimique

Au cours de cette étape chimique (10^{-12} seconde), les éventuels inhibiteurs (Tris, Formiate ou DMSO) peuvent diffuser et réagir selon les coefficients de réactions et de diffusions décrits au niveau du tableau V-1, alors que les trois espèces les plus réactives (e_{aq}^- , H, OH) peuvent réagir avec la molécule d'A.D.N et sa très proche hydratation selon les données regroupées aux niveaux des tableaux V-4 et V-5. On remarque que l'A.D.N et les molécules d'eau cristallines qui lui sont liées ne diffusent pas.

En effet, quand un inhibiteur ou une sous-unité de l'A.D.N réagissent avec un radical, ils sont transformés en des entités 'neutralisées' qui ne peuvent réagir une seconde fois. Une altération indirecte est alors comptabilisée. En outre, le terme 'Ribose' est une simplification du groupe 'Désoxyribose – mono phosphaté', c'est à dire que la réaction sera traitée de la même façon avec la molécule de désoxyribose qu'avec le groupement phosphate du nucléotide.

Parmi la centaine de lésions distinctes identifiées, on a tenu compte dans cette étude des ruptures de chaînes lesquelles sont largement prédominantes tant en fréquence qu'en importance. En effet, on distingue deux types de rupture de chaîne :

- La cassure simple brin (CSB) peut survenir au niveau de la liaison phosphodiester entre le phosphate et le désoxyribose ou de la liaison base-désoxyribose. Cette cassure semble pouvoir être réparée rapidement par la cellule après irradiation, même si elle a reçue une dose importante Cha [99]. Par contre les CSB non réparées présentent une importance biologique sérieuse.

- La cassure double brin est la rupture des deux chaînes d'A.D.N à des niveaux distants de quelques paires de bases. Elle peut être le résultat d'une ou plusieurs ionisations, d'une ou plusieurs attaques radicalaires ou d'une combinaison des deux. Elle est d'autant plus critique que la distance entre les ruptures sur chaque brin est faible. Notamment, si les cassures sont directement opposées, la réparation fidèle de la liaison n'est plus possible ou peut être fautive, reliant deux extrémités de chaînes initialement différentes.

Moyennant les données relatives aux tableaux V-4 et V-5, l'organigramme représenté en figure III (Organigramme générale de calcul des concentrations et rendements, assure le déroulement des opérations afin de déterminer les rendements radiochimiques et les concentrations des espèces radio-lytiques ainsi que les dommages primaires les plus représentatifs des lésions sur la molécule d'A.D.N.

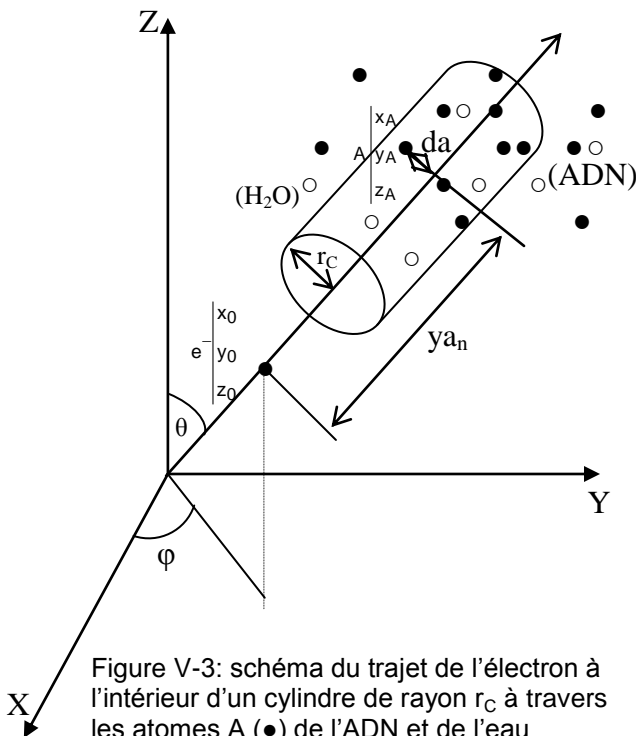


Figure V-3: schéma du trajet de l'électron à l'intérieur d'un cylindre de rayon r_c à travers les atomes A (•) de l'ADN et de l'eau structurée (○) H_2O .

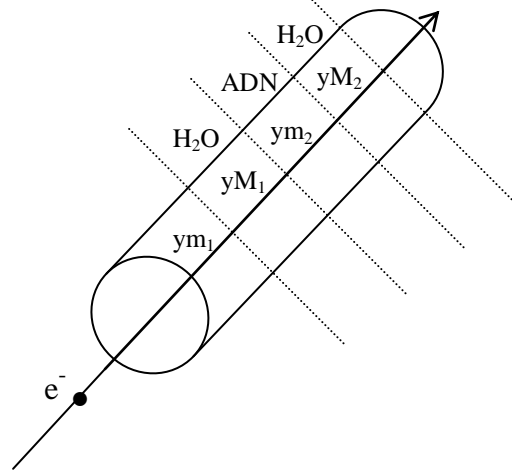


Figure V-4: les différents compartiments traversés par l'électron (eau structurée (H_2O) et ADN) compris dans le cylindre.

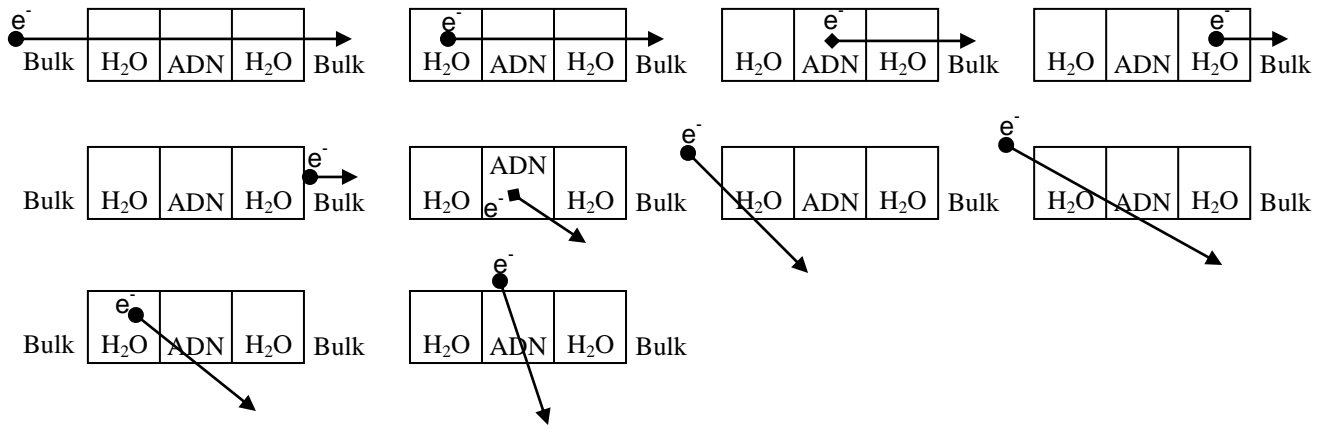


Figure V-5: schéma représentant les différents cas de traversée de l'électron dans les trois milieux ('Bulk', H_2O structurée, ADN)

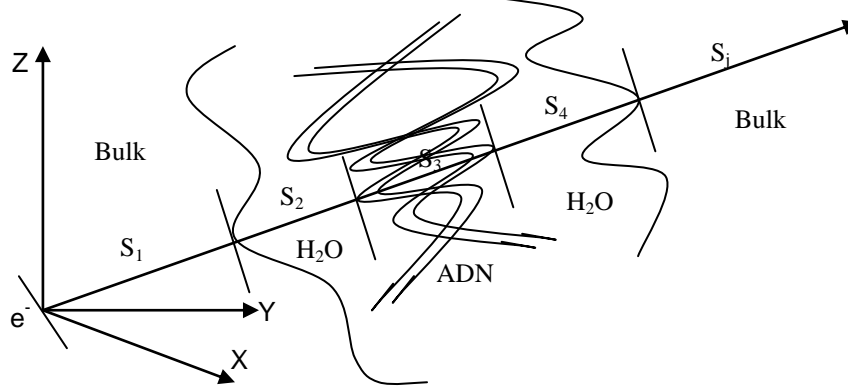


Figure V-6 : modélisation du transport de l'électron à travers plusieurs milieux

V-6. Résultats

Nous présentons les variations des rendements de trois principales espèces radiolytiques (e^-_{aq} , H, OH) en fonction du temps et paramétrés d'une part, par l'énergie des électrons incidents, d'autre part par la concentration de trois solutés radio protecteurs: DMSO, Tris et Formiate (figures V-7 (a,b ,c)). Dans les trois cas de figure, on constate que pour des électrons incidents d'énergie égale à 3 keV, la confirmation de la décroissance des rendements en fonction du temps, et elle est d'autant plus accentuée pour les radicaux H et OH en présence de solutés radio protecteurs en particulier le DMSO

Cette décroissance est plus marquée quand on considère un nombre de molécules d'eau par unité d'ADN (nucléotide) plus élevé (figures V-7 (a,b ,c)).

Pour des électrons incidents d'énergie égale à 500eV, nous calculons le rendement de l'électron hydraté en fonction du temps et ce pour différentes valeurs du degré d'hydratation μ des sous unités de la molécule d'ADN ($\mu=0, 4, 8, 20$). On

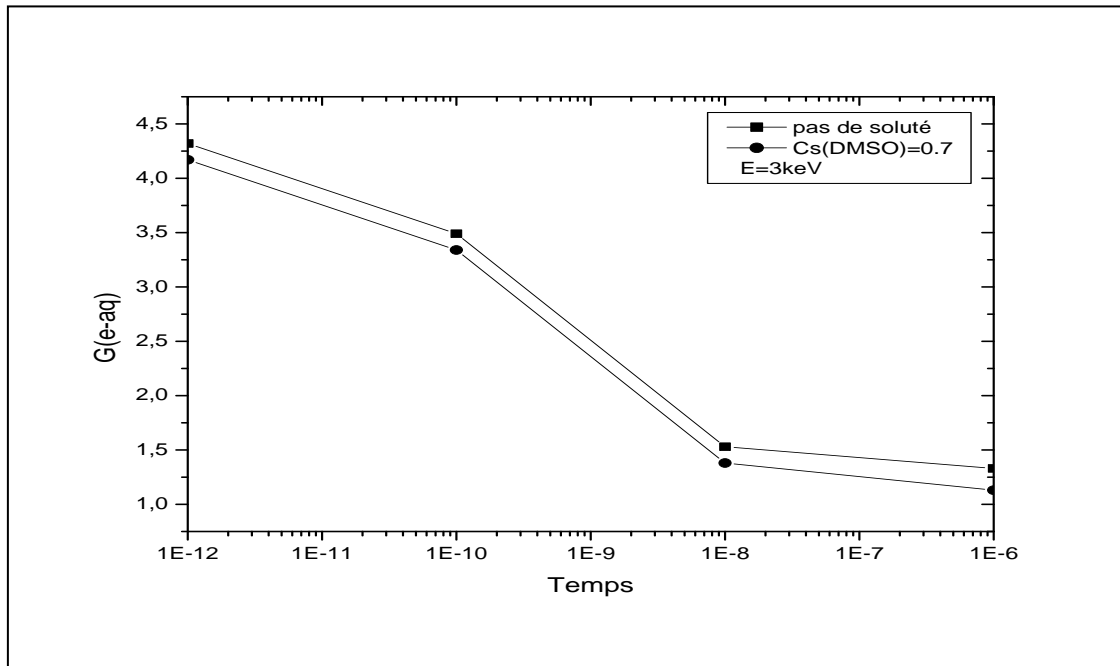
constate au niveau de la figure (V-8) un fléchissement des courbes lorsque μ augmente. Cependant, pour $\mu=20$, on enregistre en fin de l'étape chimique une constance dans l'évolution temporelle du rendement de l'électron hydraté. Sur les figures (V-9) et (V-10) nous avons représenté les variations des cassures simples et doubles brin [G(CSB), G(CDB)] en fonction du degré d'hydratation μ . Les courbes obtenues, pour des électrons incidents de 500eV, sont surtout comparables pour des valeurs de μ voisines de la valeur 20. Nous avons aussi calculé les rendements des cassures simple et double brin en fonction du temps et ce pour des électrons incidents de 3keV, dont les représentations en figures (V-11) et (V-12) montrent on ne peut mieux la similitude qui existe entre les lois de Smolushowski (10), (12) et l'équation de diffusion (13) quant au traitement de la phase chimique.

Nous présentons aussi en figure (V-13) une comparaison des rendements des cassures simple brin G(CSB) et cassures double brin G(CDB) issus de notre modèle et celui de la méthode de Monte Carlo du type au coup par coup [5] en fonction de la concentration des solutés radio protecteurs tels que le Tris et le Formiate. Alors qu'en figure (V-14), dans les mêmes conditions que celles évoquées pour la figure 8 ($E=278$ eV, $t = 10^{-8}$ s), la comparaison des rendements des cassures simple et double brin est faite en fonction de la concentration du DMSO. On constate d'une part une concordance générale entre nos résultats et ceux obtenus par la méthode de Monte Carlo du type au coup par coup [5], d'autre part l'efficacité des éléments radio protecteurs se produit autour d'une concentration estimée à 0,7 mole par litre. En outre, la toxicité du DMSO se manifeste pour de très faibles concentrations par rapport à celles du Tris et du Formiate.

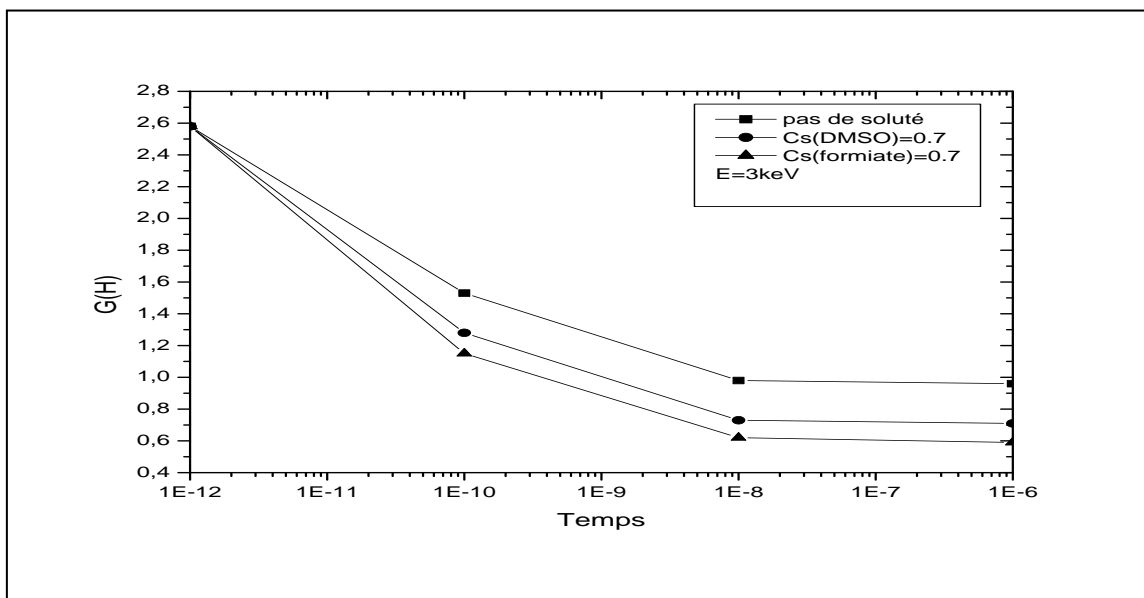
Les codes basés sur l'emploi d'un faisceau d'électrons incidents montrent la toxicité de telles particules en fonction de leur énergie donc des espaces traversés et des molécules d'intérêt biologique qui s'y trouvent. En effet, pour le faisceau d'électron incident cette toxicité concerne aussi bien l'environnement immédiat du volume cible que le volume cible lui-même. La flexibilité de nos logiciels et leur possibilité d'adaptation au traitement de différents types de rayonnements, permet de tenir compte entre autres :

- De l'introduction de solutés tels que le DMSO, le Tris ou le formiate et leurs influences sur les rendements des cassures simple et double brin de la molécule d'ADN.

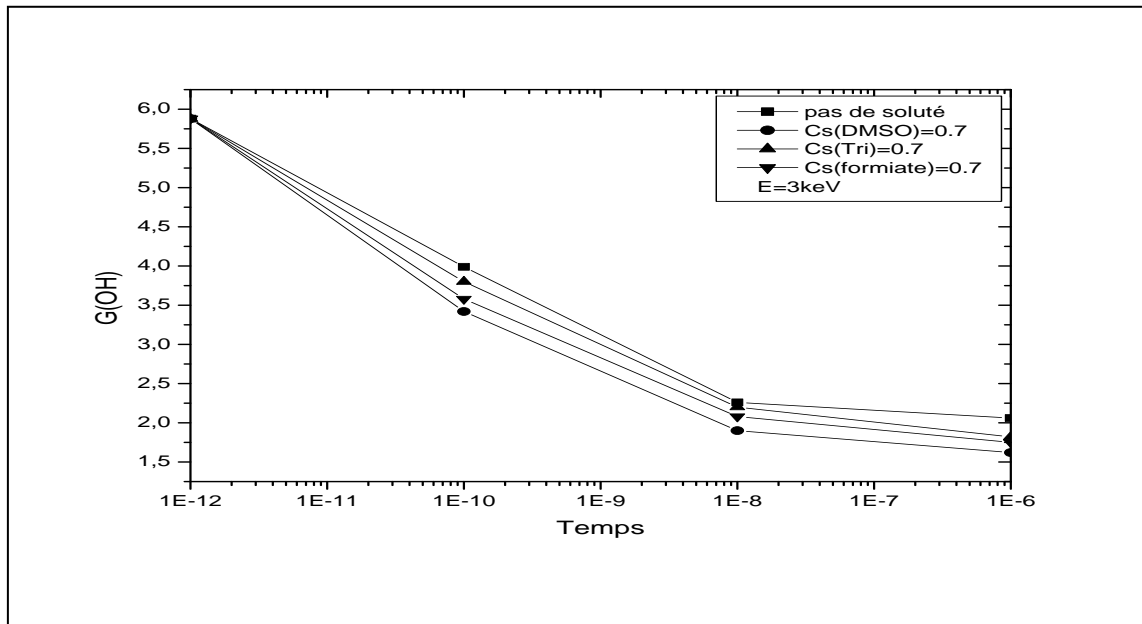
- Des réactions chimiques des plus déterminantes dans l'évolution spatio-temporelle des rendements radiochimiques des cassures simple et double brin de la molécule d'ADN.
- Du degré d'hydratation des molécules d'eau cristalline entourant la molécule d'ADN.



(a)



(b)



(c)

Fig V-7 : Rendements des principales espèces radiolytiques (e^-_{aq} , H, OH) en fonction du temps et de la concentration de différents solutés (DMSO, Tris, formiate) pour une énergie d'électron incident de 3keV.

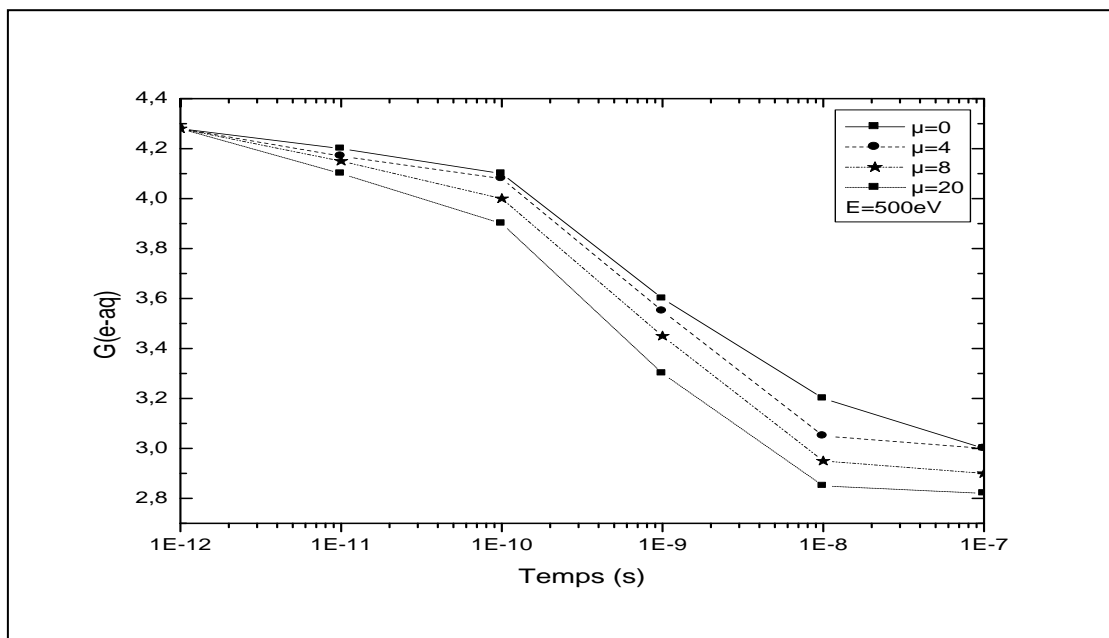


Figure V-8 : Variation de $G(e^-_{aq})$ en fonction du temps et degré d'hydratation μ ($E=500eV$)

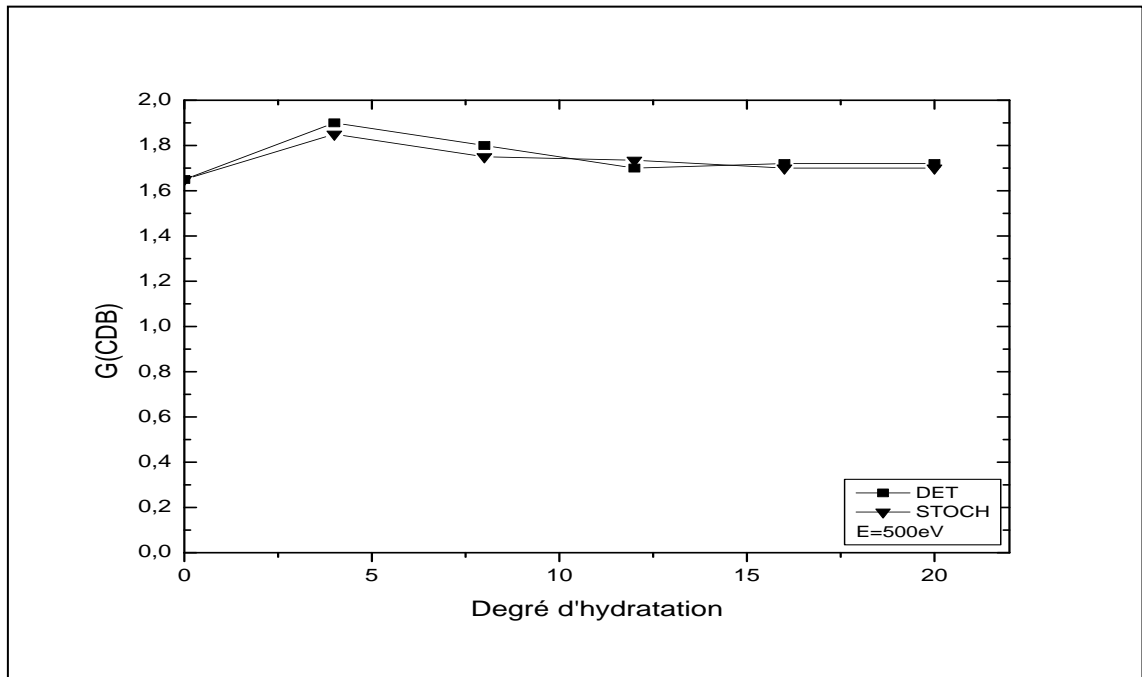


Figure V-9 : Variation de G(CDB) en fonction de degré d'hydratation μ (E=500eV)

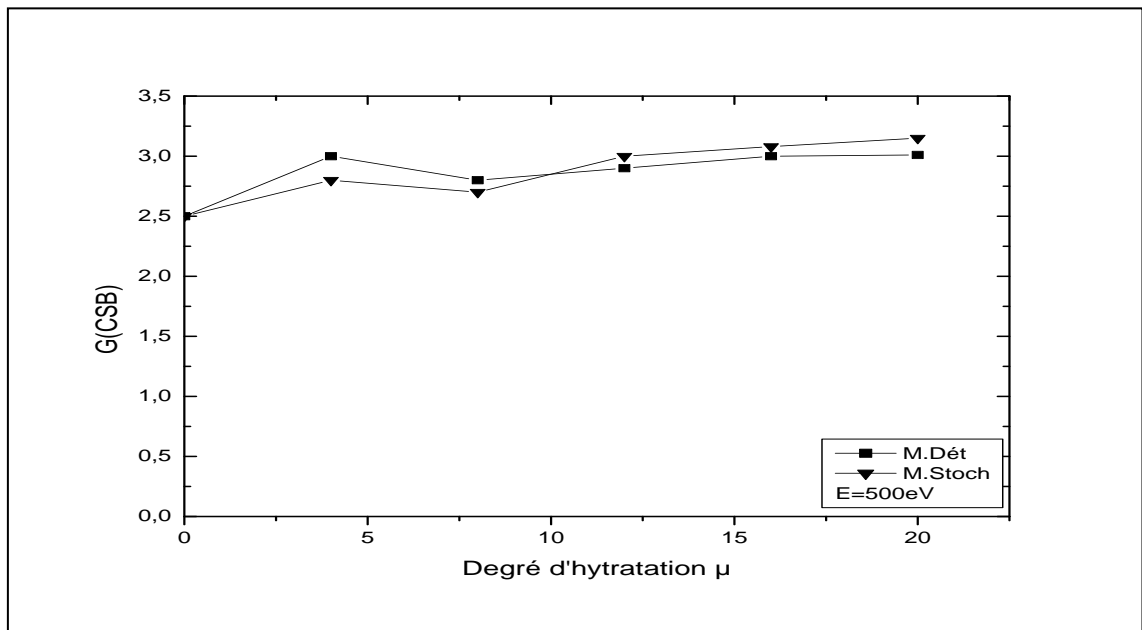


Figure V-10 : Variation de G(CSB) en fonction de degré d'hydratation μ (E=500eV)

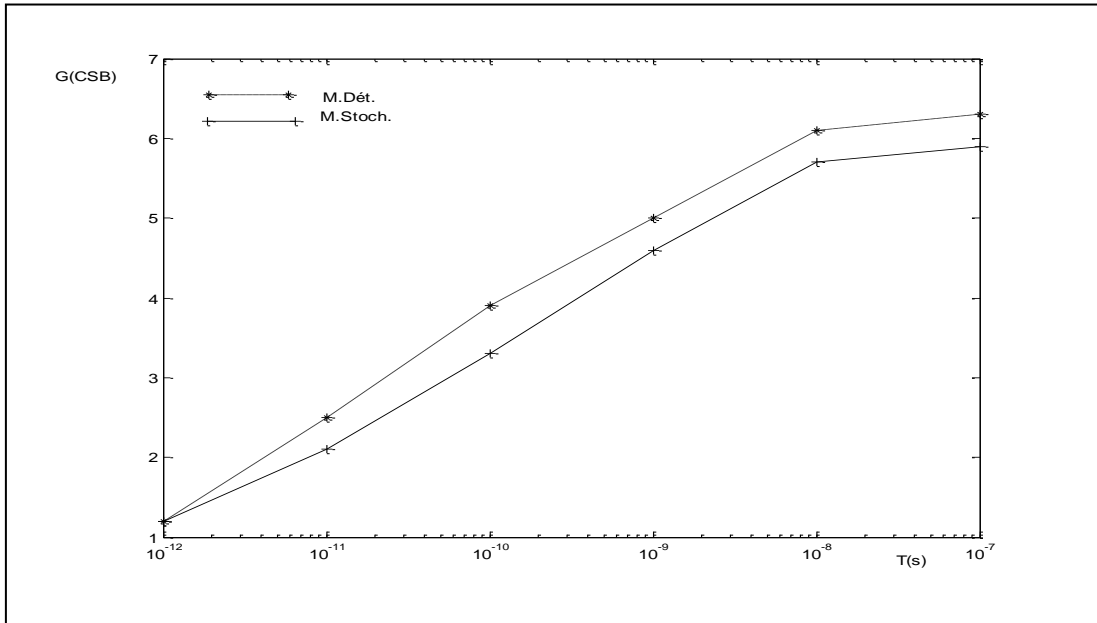


Figure V-11: Variation de G(CSB) en fonction du temps (E=500eV)

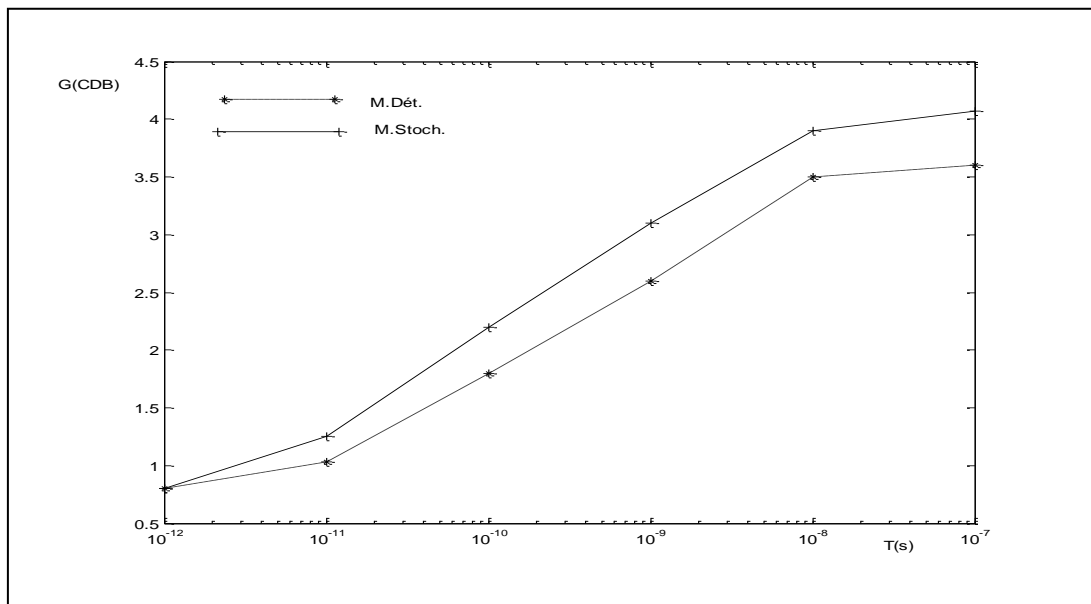


Figure V-12 : Variation de G(CDB) en fonction du temps (E=500eV)

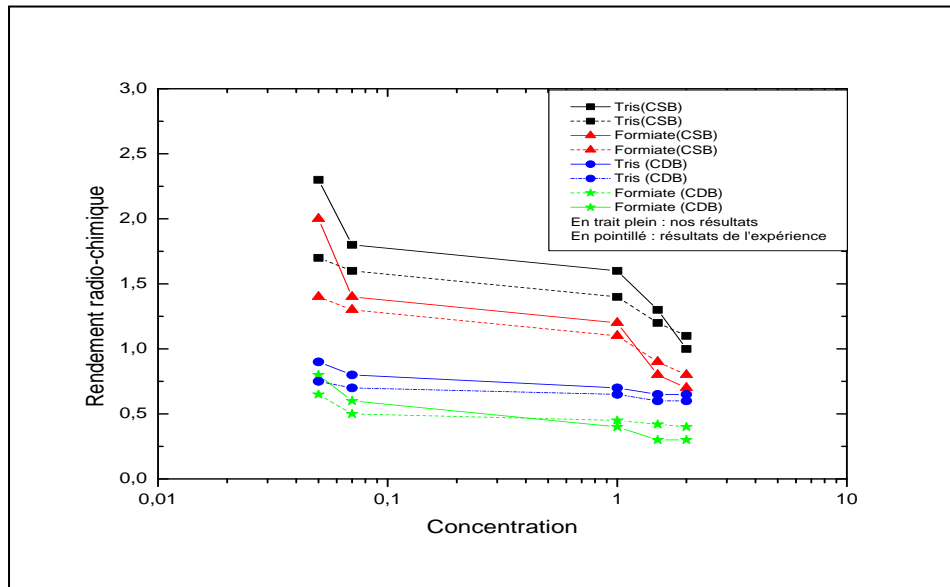


Figure V-13 : Variations des rendements radiochimiques (G_{CSB} , G_{CDB}) des cassure simple et double brins dues à l'effet indirect à $10^{-8}s$ en fonction de la concentration des solutés (Tris et Formiate).

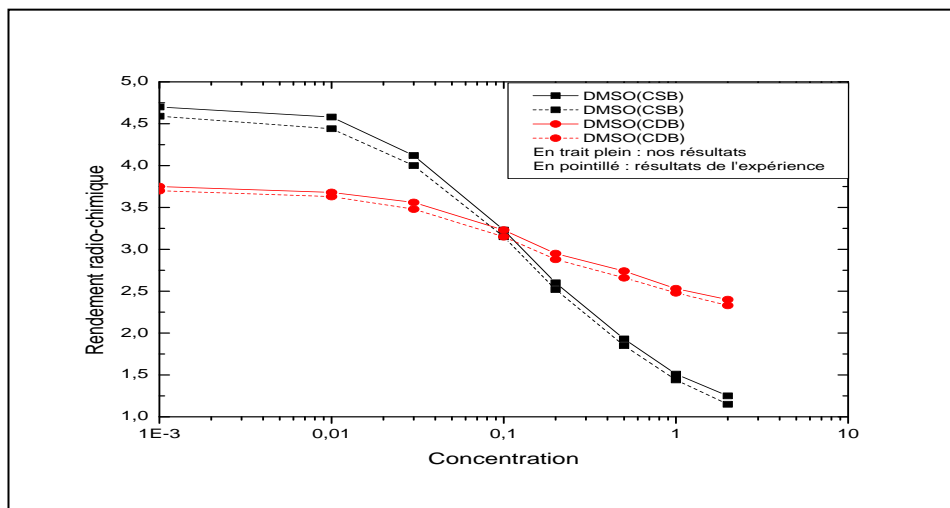


Figure V-14 : Variations des rendements radiochimiques (G_{CSB} , G_{CDB}) des cassures simple et double brins dues à l'effet indirect à $10^{-8}s$ en fonction de la concentration du DMSO.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Moyennant les données nécessaires à la simulation des dommages radio-induits par des électrons sur la molécule d'ADN par le biais de l'équation de diffusion, nous avons élaboré des logiciels en mesure de déterminer:

- Les variations des concentrations et des rendements radiochimiques des principales espèces radiolytiques (e_{aq}^- , H , OH , H_{aq}^+ , H_2 , H_2O_2 , OH^-) en fonction du temps et de l'énergie des électrons incidents.
- L'influence des solutés radio protecteurs tels que le DMSO, le Tris et le Formait sur les rendements des espèces radiolytiques (e_{aq}^- , H , OH) en mesure de réagir avec les sous unités de la molécule d'ADN. En effet, pour l'espèce la plus réactive (OH) la décroissance est plus sensible lorsqu'on passe du Tris, vers le Formait et le DMSO.
- Les rendements des cassures simple brin en fonction de la distance du point d'impact des électrons incidents, tout comme les rendements des cassures double brin en fonction de la concentration d'un soluté radio protecteur le DMSO.

Nos résultats sont comparables à ceux obtenus par la méthode de Monte Carlo du type au coup par coup [5]. En outre, nous montrons l'inefficacité des méthodes analytiques dans l'intervalle de temps [10^{-12} s, 10^{-6} s] où les concentrations des espèces radiolytiques sont très instables du fait des nombreuses réactions chimiques entre radicaux et sous unités de la molécule d'ADN.

Enfin, après avoir maîtrisé les grandes lignes de notre problème, nous avons tenu compte, avec l'avènement de l'outil informatique, un nombre plus important de réactions chimiques par une technique de résolution proche de la méthode implicite. Celle-ci demeure la plus indiquée quant à la description de l'évolution des espèces radiolytiques, en ce sens que tous les termes composant le second membre de l'équation de diffusion sont pris à l'instant $t + \Delta t$.

Bibliographie

Bibliographie

[1] A. SAIFI

“Application de l’approche déterministe à l’étude sur ordinateur des processus radio-lytiques induits dans l’eau par des électrons ”

Thèse de doctorat de l’université Paul Sabatier N° 915, Toulouse, 1991.

[2] P. CLIFFORD, N.B.J. GREEN, M.J. OLDFIELD, M.J. PILLING, S.M. PIMBLOTT.

“Stochastic models of multi-species kinetics in radiation induced spurs”

J. Chem. Soc. Faraday Trans., 82, pp. 2673 – 2689, 1986.

[3] A. BEAUDRE

“Simulation spatio-temporelle sur ordinateur des processus radio-lytiques induits dans l’eau par des électrons ”

Thèse de doctorat d’université, N° 371, Toulouse, 1988.

[4] A. BERTRAND, D. DUCASSOU, J.C. HEALY, J. ROBERT

“Utilisation médicale des rayonnements”

Abrégé de Biophysique, TII, Ed. Masson, 1979.

[5] F. GREMY, J. PERRIN

“Eléments de Biophysique”

Ed. Flammarion Médecine-Sciences. 2^{ème} édition, Tome II, pp. 489-496, 1977.

[6] A. MOZUMDER, J.L. MAGEE

“A simplified approach to diffusion controlled radical reactions in the tracks of ionizing radiations”

Rad. Res., 28, pp. 215 – 231, 1966.

[7] J.P. PATAU

“Simulation du transport des électrons et des photons entre 1 keV et 100 MeV par la méthode de Monte-Carlo ”

Thèse de doctorat de l’université Paul Sabatier, N° 478, Toulouse, 1972.

[8] M.J. BERGER

“Methods in computational physics”

VOL. 1: Statistical physics. Academic Press, pp. 135 – 140, 1963.

[9] M. TERRISSOL

“Méthode de simulation du transport d’électrons d’énergie comprises entre 10 eV et 30keV”

Thèse de doctorat ès-Sciences, N° 839, l’université Paul Sabatier, Toulouse, 1978.

[10] M. TERRISSOL, J.P. PATAU

“Simulation complète des trajectoires d’électrons de quelques dizaines de keV dans les métaux”

Le journal de physique, 39, 1978.

[11] American Institute of physics Handbook

3^{ème} ed., Mc. Graw-Hill, 1982.

[12] R. GAUTREAU, W. SAVIN

“Theory and problems of modern physics”

Mc. Graw-Hill, New-york, pp. 205-209, 1978.

[13] B. GAGNAC, J-C. PEBAY-PEYROULA

“Physique atomique”

VOL. 1, ed. Dunod, Paris, pp. 66-69, 1975.

[14] G.J. KUTCHER, A.E.S GREEN

“A model for energy deposition in liquid water”

Rad. Res., 67, pp. 408-425, 1976.

[15] C. KITTEL

“Introduction à la physique de l'état solide”
Dunod, pp. 294-296, Paris, 1983.

[16] M. MICHAUD, L. SANCHE

“Total cross section for slow electron (1-20 eV) scattering in solid H₂O”
Phys. Rev., A36, N° 10, pp. 4672-4683, 1987.

[17] M. MICHAUD, L. SANCHE

“Absolute vibrationnel excitation cross section for slow electron (1-18 eV) scattering in solid H₂O” Phys. Rev., A36, N° 10, pp. 4684-4699, 1987.

[18] KUPPRMAN

“Diffusion kinetics in radiation chemistry. The chemical and biological action of radiation”
M. Haissinsky ed., vol. 5, pp. 85-166, 1961.

[19] J.E. TURNER, J.L. MAGEE, H.A. WRIGHT, A. CHATTERJEE, R.N. HAMM, R.H. RITCHIE

“Physical and chemical development of electrons tracks in liquid water”
Rad. Res., 96, pp. 437-449, 1983.

[20] W.G. BURNS, R. MAY, K.F. BAVERSTOCK

“Oxygen as a product water radiolysis in high let tracks. I. The origin of the hydroperoxyl radical in water radiolysis”
Rad. Res., 86, pp. 1-19, 1981.

[21] J.E. TURNER, R.N. HAMM, H.A. WRIGHT, R.H. RITCHIE, J.L. MAGEE, A. CHATTERJEE, W.E. BOLCH

“Studies to link the basic radiation physics and chemistry of liquid water”
Rad. Res. Chem., 32, N° 3, pp. 503-510, 1988.

[22] M. TUBIANA, J. DUTREIX, A. WAMBERSIE

“Radiobiologie”
Herman, Editeurs, Paris, 1986.

[23] D.E. LEA

Proc. Cambridge Phil. Soc., 30, pp. 80, 1934.

[24] D.E. LEA

“Actions of radiations on living cells”
Cambridge University Press, Cambridge, England, 1946.

[25] A. CHATTERJEE, J.L. MAGEE, K. DEYS

“The role of homogeneous reactions in the radiolysis of water”
Rad. Res., 96, pp. 1-19, 1983.

[26] P. CLIFFORD, N.J.B. GREEN, M.J. PILLING

“Monte-Carlo simulation of diffusion and reaction induced spur, Comparisons with analytic models”
J. Phys. Chem., 8, pp. 1327-1332, 1982.

[27] M. ZAIDER, D.J. BRENNER

“On the stochastic treatment of fast chemical reactions”
Rad. Res., 100, pp. 245-256, 1984.

[28] P. CLIFFORD, N.J.B. GREEN, A. MOZUMDER, M.J. PILLING, S.M. PIMBLOTT

“Stochastic treatment of spur kinetics in acid solution”
Proceedings of the 8th International congress of radiation

Research, Edinburgh, vol. 1, pp. 49, 1987.

[29] D.J BRENNER, M. ZAIDER

“Calculation of decay of radiation-induced free radical in the presence of scavengers using stochastic techniques”

Rad. Res., 1, Proceedings of the 9th Int. Congress of Radiation Research, Abstract A51-6, pp. 48, Edinburgh, July 1987.

[30] G. JAFFE

Ann. Physik, 42, ser. 4, 303, 1913.

[31] G. JAFFE

Phys. Zeit., 30, 849, 1929.

[32] E. KARA-MICHAÏLOVA, D.E. LEA

Proc. Cambridge Phil. Soc., 36, 101, 1940.

[33] J.L. MAGEE

J. Am. Chem. Soc., 73, pp. 3270, 1951.

[34] A.K. GANGULY, J.L. MAGEE

“Theory of chemistry. III. Radical reaction mechanism in the tracks of ionizing radiations”

J. Phys. Chem., 25, pp. 129-134, 1956.

[35] H.A. SHWARZ

“Applications of the spur diffusion model to the reaction, chemistry of aqueous solutions”

J. Phys. Chem., 73, N° 21, pp. 1928-1937, 1969.

[36] W.G. BURNS, A.R. CURTIS

“Modified prescribed diffusion in radical diffusion kinetics”

J. Phys. Chem., 76, N° 21, pp. 3008-3012, 1972.

[37] W.G. BURNS, H.E. SIMS, J.A.B. GOODALL

“Radiation chemical diffusion kinetic calculations with prescribed and non prescribed diffusion”

Radiation. Phys. Chem., 23, pp. 143-150, 1984.

[38] C.N. TRUMBORE, D.R. SHORT, J.E. FANNING, J.H. OLSON

“Effect of pulse dose on hydrated electron decay kinetics in the pulse radiolysis of water, a computer modeling study” J. Phys. Chem., 82, N° 26, pp. 2762-2767, 1978.

[39] S.V. PATANKAR

“Numerical heat transfer and fluid flow”

Ed. MC Graw-Hill, 1983.

[40] A. CHATWITI

“Etude de l'évolution temporelle des électrons dans un gaz faiblement ionisé”

Thèse de Doctorat ès-Sciences, N° 1381, Toulouse, 1988.

[41] N. PISKOUNOV

“Calcul différentiel et intégral”

Ed. Mir, T. II, Moscou, 1976.

[42] V. SMIRNOV

“Cours de mathématiques supérieurs”

O.P.U., T. II, Alger, 1988.

[43] M. KRASNOV, A. KISSELEV, G. MAKARENKO

“Equations intégrales”

Ed. Mir, Moscou, 1977.

[44] A. SAIFI

“Résolution de l'équation de diffusion par une méthode semi-implicite. Application au cas de la radiolyse de l'eau par des électrons”
Radioprotection, vol. 30, N° 4, pp. 557-573, 1995.

[45] M. ANBAR, FARHATAZIZ. M. BAMBENEK, A.B. ROSS

“Selected specific rates of reactions of transients from water. I. Hydrated electron. II. Hydrogen atom”
Report NSRDS-NBS 43, U.S Dept. of Commerce / National Bureau of standards, Washington, D.C, 1975.

[46] L.M. DORFMAN, M.S. MATHESON

“Pulse radiolysis”
Prog. reactions Kinet., G Porter, ed., 3, pp. 237-301, 1965.

[47] A.W. BOYD, M.B. CARNER, R.S. DIXON

“Computed and experimental product concentrations in the radiolysis of water”
Radiat. Phys. Chem., 15, pp. 177-185, 1980.

[48] FARHATAZIZ, A.B. ROSS

“Selected specific rates of reactions of transients from water. Hydroxyl radical and per hydroxyl radical and their radical ion”
Report NSRDS-NBS 43, U.S Dept. of Commerce / National Bureau of standards, Washington, D.C, 1977.

[49] W.G. BURNS, R. MAY, K.F. BAVERSTOCK

“Oxygen as a product of water radiolysis in high LET tracks. I. The origin of the hydroperoxyl radical in water radiolysis”
Rad., Res., 86, pp. 1-19, 1981.

[50] M.A. HILL, F.A. SMITH

“Calculation of initial and primary yields in the radiolysis of water”
Radiat. Phys. Chem., 43 (3), pp. 265-280, 1994.

[51] C.D. JONAH, M.S. MATHESON, J.R. MILLER, E.J. HART

“Yield and decay of the hydrated electron from 100 ps to 3 ns”
J. Phys. Chem., 80 (12), pp. 1267-1270, 1976.

[52] T. SUMIYOSHI, M. KATAYAMA

“The yield of hydrated electron at 30 Pico seconds”
Chem. Lett., pp. 1887-1890, 1982.

[53] M. ROCH

“Simulation des effets physiques et chimiques des rayonnements ionisants au niveau de l'A.D.N”
Thèse de Doctorat d'université, spécialité physique Radiologique et Médicale, N° 1327, Toulouse, 1992.

[54] E. KEJNOVSKY, J. KYPR

“Tries buffer protects DNA backbone against breakage upon irradiation with ultraviolet light”
Gen. Physiol. Biophys., Vol. 12, pp. 317-324, 1993.

[55] J.R. MILLIGAN, J.F. WARD

“Yield of single-strand breaks due to attack on DNA by scavenger-derived radicals”
Radiation Research, Vol. 137, pp. 295-299, 1994.

[56] G.V. BUXTON, C.L. GREENSTOCK, W.P. HELMAN, A.B. ROSS

“Critical review of rates constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radical in aqueous solution”
J. Phys. Chem., 17 (2), pp. 513-886, 1988.

[57] J. TEIXEIRA, M.C. BELLISSENT-FUNEL, S.H. CHEN, A.J. DIANOUX

“Dynamics of supercooled water studied by neutron scattering”
Journal de Physique. Workshop on water. Colloque C7-1984.

[58] R.F. MARTIN, W.A. HASELTINE

“Range of radiochemical damage to DNA with decay of Iodine-125”
Science, Vol. 213, pp. 896-898, 1981.

[59] C.R. CALLADINE, H.R. DREW

“Understanding DNA: The molecule and how it works”
Ed. Academic Press, London, 199

[60] J.D. WATSON, F.H.C. CRICK

“A structure for desoxyribose nucleic acid”
Nature, Vol. 171, pp. 737-738, 1953.

[61] R.E. DICKERSON, H.R. DREW

“Structure of a B-DNA dodecamer: Influence of base sequence on helix structure”
J.Mol.Biol., Vol. 149, pp. 761-786, 1981.

[62] L.K. MEE

“Radiation chemistry of biopolymers”
Radiation chemistry. Principles and applications. Edited by Farhataziz and Michael. A.J. Rodgers. VCH publishers, pp. 477-499, 1987.

[63] F. VOVELLE, J. GOODFELLOW

“Sequence dependant hydration of DNA”
Int. J. Biol. Macromol., Vol. 12, pp. 369-373, 1990.

[64] E. WESTHOF

“Water: An integral part of nucleic acid structure”
Ann. Rev. Biophys. Chem., Vol. 17, pp. 125-144, 1988.

[65] W. SAENGER

“Structure and dynamics of water surrounding biomolecules”
Ann. Rev. Biophys. Chem., Vol. 16, pp. 93-114, 1987.

[66] W. SAENGER

“Principles of Nucleic Acid Structure”
New-York, Springer, 1984.

[67] V.I. POLTEV, T.I. GROKHLINA, G.G. MALENKO

“Hydratation of nucleic acid bases studied using novel atom-atom potentials functions”
J. Biomol. Str. Dyn, Vol. 2, pp. 413-429, 1984.

[68] V.I. POLTEV, A.V. TEPLUKHIN, V.P. CHUPRINA

“Monte-Carlo simulation of DNA duplex hydration”
J. Biomol., Str. Dyn., Vol. 6, pp. 575-586, 1988.

[69] P.S. SUBRAMANIAN, G. RAVISHANKER, D.L. BEVERIDGE

“Theoretical considerations on the ‘spine of hydration’ in the minor groove of d(CGCGAATTCGCG), d(GCGCTTAAGCGC): Monte-Carlo computer simulation”
Proc. Nat. Acad. Sci. USA, Vol. 85, pp. 1836-1840, 1988.

[70] F. EISENHABER, H. JUNG

“Structural principles of B-DNA grooves hydration in fibers as released by Monte-Carlo simulations and X-rays diffraction”
Biopolymers, Vol. 29, pp. 1453-1464, 1990.

[71] A.V. TEPLUKHIN, V.I. POLTEV, V.P. CHUPRINA

"Dependence of the hydration shell structure in the minor groove of the DNA double helix on the groove width as relived by Monte-Carlo simulation"
Biopolymers, Vol. 32, pp. 1445-1453, 1992.

[72] N. METROPOLIS, A.W. ROSENBLUTH, M.N. ROSENBLUTH, A.H. & E. TELLER

"Equation of state calculations by fast computing machines"
J. Chem. Phys. Vol. 21, pp. 1087-1092, 1953.

[73] BIOSYM / MOLECULAR SIMULATION

User Guides 95.0 San Diego, CA. 1995.

[74] M. DEMONCHY

"Modélisation de l'effet primaire des rayonnements sur l'A.D.N. dans son environnement"
Thèse de doctorat d'université, N° 2680, Toulouse, 1997.

[75] S.G. SWARTS, D. BECKER, M.D. SEVILLA, K.T. WHELLER

"Radiation-induced DNA damage as a function of hydration. II- Base damage from electron-loss centers" Radiation research, Vol. 145, pp. 304-314, 1996.

[76] S.J. WEINER, P.A. KOLLMAN, D.A. CASE, U.C. SINGH, C. GHIO, G. ALAGONA, S. PROFETA, P. WEINER

"A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins"
J. Am. Chem. Soc. Vol. 106, pp. 765-784, 1984.

[77] E.J. LEONARD-JONES

"On the determination of molecular fields. I. From the equation of state of gas"
Proc. Roy. Soc. London Ser. A, 106, pp.463, 1924.

[78] M.H. KALOS, P.A. WITHLOCK

"Monte-Carlo Methods" Vol. I: Basics. Ed. John Wiley and Sons. 1986.

[97] E. POMPLUN

"DNA helix and nucleosome models in the track structure analysis of beta particles and Auger electrons from incorporated H-3 and I-125"
Radiation Research, Vol. 1. Edited by: J.D. Chapman, W.C. Dewey and G.F. Whitmore. Ninth International Congress of Radiation Research, Toronto (Academic), pp.121, 1991.

[80] D.E. CHARLTON, J.L. HUMM

"A method of calculating initial DNA strand breakage following the decay of incorporated ¹²⁵I"
Int. J. Radiat. Biol., Vol. 53, pp. 353-365, 1988.

[81] J.M. VRIGNEAUX

"Développement d'un modèle biophysique pour l'évaluation des dommages radio-induits dans la fibre chromosomique", Thèse de Doctorat d'université, CPAT de Toulouse, (2000), p. 98.

Annexes

ANNEXE A

RESOLUTION DE L'EQUATION DE DIFFUSION PAR UNE METHODE ITERATIVE

L'équation aux dérivées partielles qu'on se propose de résoudre est du type :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i + F \quad (1)$$

Avec :

$$F = \sum_j k_{ij} C_j + \sum_l \sum_j k_{lj} C_l C_j - \left(k_i C_i + k_s C_i C_s + \sum_j k_{ij} C_i C_j \right)$$

I- Discrétisation de l'équation de diffusion dans le cas d'un maillage monodimensionnel

On suppose que l'évolution spatiale des espèces radiolytiques se fait selon l'axe OX. Ainsi la concentration C_i ne dépend que de deux variables : le temps t et l'espace x .

Pour nous aider, considérons la figure A-1 ci-dessous :

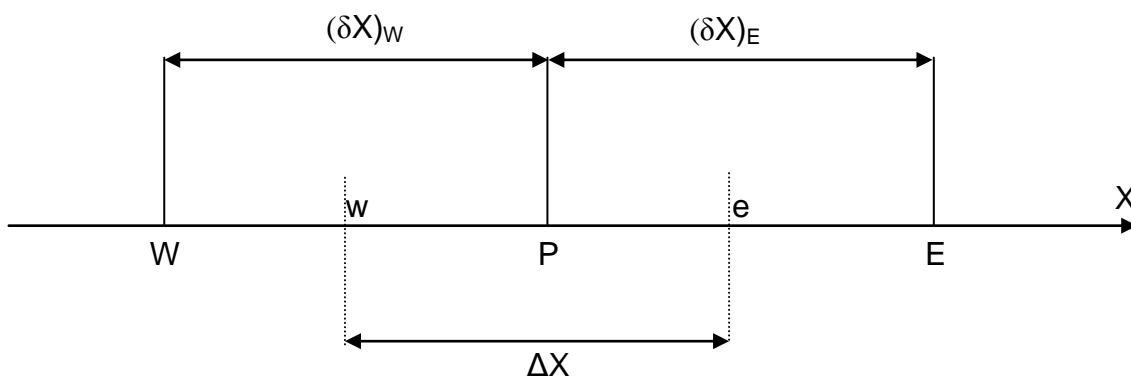


Figure A-1 : cluster de points voisins d'un maillage monodimensionnel séparés par des points de longueurs $(\delta X)_E$ et $(\delta X)_W$.

Le point P a comme voisins immédiats Les points E et W. Les lignes en pointillés repérés par les points e et w indiquent les faces du volume de contrôle. Dans le cas monodimensionnel, le volume de la cellule de centre P est : $\Delta X \cdot \Delta Y \cdot \Delta Z$; avec $\Delta Y = \Delta Z = 1$.

L'intégration par rapport au temps, nous donne :

$$\int_t^{t+\Delta T} C_i(X_P, t) dt = C_i(X_P, t + \Delta T) \Delta T$$

Examinons ainsi, les différents cas qui peuvent se présenter.

I-1. Discrétisation de l'équation de diffusion au niveau des volumes de contrôle intermédiaires

Intégrons terme à terme l'équation (1) :

$$\int_t^{t+\Delta T} \int_{X_P - \frac{\Delta X}{2}}^{X_P + \frac{\Delta X}{2}} \left[\frac{\partial C_i(X_P, t)}{\partial t} \right] dX = \int_t^{t+\Delta T} \frac{\Delta C_i(X_P, t)}{\Delta t} dt = C_i(X_P, t + \Delta t) - C_i(X_P, t)$$

$$D_i \nabla^2 C_i = \int_t^{t+\Delta T} \int_{X_P - \frac{\Delta X}{2}}^{X_P + \frac{\Delta X}{2}} \left[D_i \frac{\partial^2 C_i(X_P, t)}{\partial X^2} \right] dt = D_i \left[\left(\frac{\partial C_i(X_P, t)}{\partial X} \right)_e - \left(\frac{\partial C_i(X_P, t)}{\partial X} \right)_w \right] \Delta T$$

Nous utiliserons une formule d'interpolation linéaire pour calculer la pente $\frac{\partial C_i}{\partial X}$ aux faces du volume de contrôle :

$$\left(\frac{\partial C_i(X_P, t)}{\partial X} \right)_e = \frac{C_{iE} - C_{iP}}{(\delta X)_e} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial C_i(X_P, t)}{\partial X} \right)_w = \frac{C_{iP} - C_{iW}}{(\delta X)_w}$$

$$\text{Avec : } (\delta X)_e = (\delta X)_w = \Delta X$$

$$\text{Et : } \int_t^{t+\Delta T} \int_{X_P - \frac{\Delta X}{2}}^{X_P + \frac{\Delta X}{2}} F dX dt = \bar{F} \Delta X \Delta T$$

Où \bar{F} est la valeur moyenne de F à travers le volume de contrôle considéré.

Si on pose : $C_i(X_P, t + \Delta T) = C_{iP}$ et $C_i(X_P, t) = C_{iP}^*$, on obtient :

$$\begin{aligned} [C_{iP} - C_{iP}^*] \Delta X &= D_i \left[\frac{C_{iE} - C_{iP}}{\Delta X} - \frac{C_{iP} - C_{iW}}{\Delta X} \right] \Delta T + \bar{F} \Delta T \Delta X \\ \left[\Delta X + 2D_i \frac{\Delta T}{\Delta X} \right] C_{iP} &= D_i \frac{\Delta T}{\Delta X} C_{iE} + D_i \frac{\Delta T}{\Delta X} C_{iW} + \Delta X C_{iP}^* + \bar{F} \Delta X \Delta T \end{aligned} \quad (2)$$

L'équation (2) peut s'écrire sous forme linéaire de la manière suivante :

$$A_P C_{iP} = A_E C_{iE} + A_W C_{iW} + B \quad (3)$$

Par identification entre (2) et (3) :

$$A_P = \frac{\Delta X}{\Delta T} + 2 \frac{D_i}{\Delta X} \quad A_E = \frac{D_i}{\Delta X} = A_W \quad B = \frac{\Delta X}{\Delta T} C_{iP}^* + \bar{F} \Delta X$$

L'équation (3) n'est valable qu'aux niveaux des volumes de contrôle intermédiaires.

I-2. Discrétisation de l'équation de diffusion au niveau des volumes de contrôle limite Est

Pour déterminer la concentration des espèces radiolytiques à la limite du système (limite Est) ; on change les bornes d'intégration qui deviennent :

$$[t, t + \Delta T] \quad \left[X_P - \frac{\Delta X}{2}, X_P \right]$$

Ainsi et de la même manière que ci-dessus :

$$\left(\frac{\partial C_{iP}(X_P, t)}{\partial X} \right)_P = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial C_{iP}(X_P, t)}{\partial X} \right)_W = \frac{C_{iP} - C_{iW}}{\Delta X}$$

L'équation discrétisée au niveau du volume de contrôle Est s'écrit :

$$\begin{aligned} [C_{iP} - C_{iP}^*] \frac{\Delta X}{2} &= D_i \left[\frac{C_{iW} - C_{iP}}{\Delta X} \right] \Delta T + \bar{F} \frac{\Delta X}{2} \Delta T \\ \left[\frac{1}{2} \frac{\Delta X}{\Delta T} + \frac{D_i}{\Delta X} \right] C_{iP} &= \frac{D_i}{\Delta X} C_{iW} + \frac{\Delta X}{2 \Delta T} C_{iP}^* + \bar{F} \frac{\Delta X}{2} \end{aligned}$$

La forme linéaire de l'équation discrétisée s'écrit :

$$A_P C_{iP} = A_W C_{iW} + B$$

Avec :

$$A_P = \frac{1}{2} \frac{\Delta X}{\Delta T} + \frac{D_i}{\Delta X} \quad A_W = \frac{D_i}{\Delta X} \quad B = \frac{\Delta X}{2\Delta T} C_{iP}^* + \bar{F} \frac{\Delta X}{2}$$

I-3. Discrétisation de l'équation de diffusion au niveau des volumes de contrôle limite Ouest

Les bornes d'intégration , dans ce cas deviennent :

$$[t, t + \Delta T] \quad \text{et} \quad \left[X_P, X_P + \frac{\Delta X}{2} \right]$$

La forme linéaire de l'intégration de l'équation de diffusion est :

$$A_P C_{iP} = A_E C_{iE} + B$$

Avec :

$$A_P = \frac{1}{2} \frac{\Delta X}{\Delta T} + \frac{D_i}{\Delta X} \quad A_E = \frac{D_i}{\Delta X} \quad B = \frac{\Delta X}{2\Delta T} C_{iP}^* + \bar{F} \frac{\Delta X}{2}$$

II- Discrétisation de l'équation de diffusion dans le cas d'un maillage bidimensionnel

L'intégration de l'équation (1) se fera sur un intervalle qui dépend de la position du point P (voir à cet effet la figure II-4 du chapitre II). La procédure de calcul étant identique au cas monodimensionnel, et pour ne pas nous répéter, nous avons réuni tous les résultats sur le tableau II-1. Le volume de la cellule de centre P est : $\Delta X \cdot \Delta Y \cdot \Delta Z$; avec cette fois-ci : $\Delta Z = 1$.

Intervalles d'intégration		Equation algébrique
$\left[X_P - \frac{\Delta X}{2}, X_P + \frac{\Delta X}{2} \right]$	$\left[Y_P - \frac{\Delta Y}{2}, Y_P + \frac{\Delta Y}{2} \right]$	$A_P C_{iP} = A_E C_{iE} + A_W C_{iW} + A_R C_{iR} + A_Q C_{iQ} + B^*$
$\left[X_P, X_P + \frac{\Delta X}{2} \right]$	$\left[Y_P - \frac{\Delta Y}{2}, Y_P + \frac{\Delta Y}{2} \right]$	$\frac{A_P}{2} C_{iP} = \frac{A_E}{2} C_{iE} + \frac{A_W}{2} C_{iW} + A_R C_{iR} + \frac{B^*}{2}$
$\left[X_P - \frac{\Delta X}{2}, X_P \right]$	$\left[Y_P - \frac{\Delta Y}{2}, Y_P + \frac{\Delta Y}{2} \right]$	$\frac{A_P}{2} C_{iP} = \frac{A_E}{2} C_{iE} + \frac{A_W}{2} C_{iW} + A_Q C_{iQ} + \frac{B^*}{2}$
$\left[X_P - \frac{\Delta X}{2}, X_P + \frac{\Delta X}{2} \right]$	$\left[Y_P - \frac{\Delta Y}{2}, Y_P \right]$	$\frac{A_P}{2} C_{iP} = A_W C_{iW} + \frac{A_R}{2} C_{iR} + \frac{A_Q}{2} C_{iQ} + \frac{B^*}{2}$
$\left[X_P - \frac{\Delta X}{2}, X_P + \frac{\Delta X}{2} \right]$	$\left[Y_P, Y_P + \frac{\Delta Y}{2} \right]$	$\frac{A_P}{2} C_{iP} = A_E C_{iE} + \frac{A_R}{2} C_{iR} + \frac{A_Q}{2} C_{iQ} + \frac{B^*}{2}$

$\left[X_P, X_P + \frac{\Delta X}{2} \right]$	$\left[Y_P - \frac{\Delta Y}{2}, Y_P \right]$	$\frac{A_P}{4} C_{iP} = \frac{A_W}{2} C_{iW} + \frac{A_R}{2} C_{iR} + \frac{B^*}{2}$
$\left[X_P - \frac{\Delta X}{2}, X_P \right]$	$\left[Y_P - \frac{\Delta Y}{2}, Y_P \right]$	$\frac{A_P}{4} C_{iP} = \frac{A_W}{2} C_{iW} + \frac{A_Q}{2} C_{iQ} + \frac{B^*}{2}$
$\left[X_P - \frac{\Delta X}{2}, X_P \right]$	$\left[Y_P - \frac{\Delta Y}{2}, Y_P + \frac{\Delta Y}{2} \right]$	$\frac{A_P}{4} C_{iP} = \frac{A_E}{2} C_{iE} + \frac{A_Q}{2} C_{iQ} + \frac{B^*}{2}$
$\left[X_P, X_P + \frac{\Delta X}{2} \right]$	$\left[Y_P - \frac{\Delta Y}{2}, Y_P \right]$	$\frac{A_P}{4} C_{iP} = \frac{A_E}{2} C_{iE} + \frac{A_R}{2} C_{iR} + \frac{B^*}{2}$

Tableau B-1 : ensemble des équations algébriques décrivant l'état du système (cas bidimensionnel).

Avec :

$$A_P = \frac{\Delta X \Delta Y}{\Delta T} + 2D_i \left(\frac{\Delta X}{\Delta Y} + \frac{\Delta Y}{\Delta X} \right)$$

$$A_E = D_i \frac{\Delta X}{\Delta Y} = A_W$$

$$A_R = D_i \frac{\Delta Y}{\Delta X} = A_Q$$

$$B^* = C_{iP}^0 \frac{\Delta X \Delta Y}{\Delta T} + F_P^0 \Delta X \Delta Y$$

ANNEXE B

METHODE DE CALCUL D'UN PAS TEMPOREL LOGARITHMIQUE dt

Soient t_0 et C_{temps} les valeurs limites inférieure et supérieure d'un intervalle temporel qu'on découpe en n sous-intervalles dont les durées sont en progression géométrique de raison q .

Si t_1 est la limite temporelle supérieure du premier intervalle, sa durée notée $(dt)_1$ s'écrit :

$$(dt)_1 = t_1 - t_0$$

Comme : $t_1 = q.t_0$

Alors : $(dt)_1 = (q - 1)t_0$

De même si t_2 est la limite temporelle supérieure du second intervalle, on peut écrire :

$$(dt)_2 = t_2 - t_1 = q.t_1 - t_1 = (q - 1).t_1 = q.(q - 1).t_0$$

On vérifie bien que :

$$\frac{(dt)_2}{(dt)_1} = \frac{q(q - 1)t_0}{(q - 1)t_0} = q$$

pour le troisième intervalle on a :

$$(dt)_3 = t_3 - t_2 = q.t_2 - t_2 = (q - 1).t_2 = q.(q - 1).t_1 = q^2(q - 1)t_0$$

Ainsi, on peut faire l'extrapolation pour le calcul de la durée du $n^{\text{ième}}$ intervalle
En effet :

$$(dt)_n = t_n - t_{n-1} = q.t_{n-1} - t_{n-1} = (q - 1).t_{n-1} = q^{n-1}(q - 1)t_0$$

En écrivant que la somme des durées élémentaires $(dt)_1, (dt)_2, \dots, (dt)_n$ est égale à la différence temporelle de C_{temps} et t_0 , on obtient :

$$(dt)_1 + (dt)_2 + (dt)_3 + \dots + (dt)_n = c_{\text{temps}} - t_0$$

Or :

$$\frac{(dt)_2}{(dt)_1} = q = \frac{(dt)_3}{(dt)_2} = \dots = \frac{(dt)_n}{(dt)_{n-1}}$$

On peut écrire alors :

$$(dt)_1[1 + q + q^2 + q^3 + \dots + q^{n-1} + q^n] = Ctemps - t_0$$

Posons $S = 1 + q + q^2 + q^3 + \dots + q^{n-1} + q^n$ et calculons la valeur de l'expression : $qS - S = (q - 1)S$

$$(q - 1)S = q^{n+1} - 1$$

$$S = \frac{q^{n+1} - 1}{q - 1}$$

Comme $(dt)_1 = (q - 1)t_0$, on obtient l'expression du pas temporel logarithmique q ($q \neq 1$) :

$$(q - 1)t_0 \left[\frac{q^{n+1} - 1}{q - 1} \right] = Ctemps - t_0$$

$$q^{n+1} - 1 = \frac{Ctemps - t_0}{t_0} \quad \Leftrightarrow \quad q^{n+1} = \frac{Ctemps}{t_0}$$

$$q = \left(\frac{Ctemps}{t_0} \right)^{\frac{1}{n+1}}$$

L'expression d'un dt quelconque est donc donnée par :

$$dt = (q - 1)t_0 = \left[\left(\frac{Ctemps}{t_0} \right)^{\frac{1}{n+1}} - 1 \right] t_0$$

Dans nos calculs, la valeur initial qu'on doit donner à n est zéro.