Résolution de l'équation de diffusion par une méthode semi-implicite. Application au cas de la radiolyse de l'eau par des électrons

A. SAIFI*

(Manuscrit reçu le 14 juin 1994, révisé le 8 juin 1995,
accepté le 14 septembre 1995)

RÉSUMÉ

De par les hypothèses simplificatrices qui les caractérisent (distribution homogène des dépôts d'énergie, contribution des électrons de basses énergies négligée, données biologiques limitées, etc.), les évaluations dosimétriques effectuées à l'échelle macroscopique peuvent conduire à des erreurs considérables par sur-estimation ou sous-estimation de la dose délivrée. Une meilleure connaissance des débits de dose à l'échelle cellulaire passe par une estimation de la distribution spatiale des espèces radiolytiques. En effet, ce travail consiste à étudier les processus de diffusion et de réaction des particules apparues lors de la phase physico-chimique (e^-_{aq} , H, OH, H^+_{aq} , H_2 , H_2O_2). Pour ce faire, nous avons développé une technique de résolution de l'équation de diffusion. Celle-ci est, en fait, une équation aux dérivées partielles non linéaires à coefficients constants. Dans ce qui suit, nous décrivons les différentes étapes menant à la résolution de l'équation ainsi que les codes numériques établis à cet effet. Les principaux objectifs sont : 1) le calcul des concentrations et des rendements radiochimiques des espèces : e^-_{aq} , H, OH, H^+_{aq} , H_2 , H_2O_2 , OH $^-$, O $_2$, O $_2^-$, HO $_2^-$; 2) la comparaison des rendements radiochimiques obtenus par application des méthodes explicite et semi-implicite pour des électrons incidents d'énergies 500 eV et 10 keV. Les principales conclusions sont : l'inefficacité des méthodes analytiques avant l'écoulement d'un temps de l'ordre de la microseconde ; la prise en compte d'un soluté quelconque n'est nécessaire qu'autour de la microseconde pour réduire les rendements radiochimiques des particules à l'origine du déséquilibre du milieu irradié (eau).

ABSTRACT

Dosimetric evaluations usually carried out at a macroscopic scale by using simplified assumptions (homogeneous energy distribution, contribution of low-energy electrons neglected, restricted biological data, ...) can lead to significant errors due to over-estimation or under-estimation of the delivered dose. Thus, an estimation of the spatial distribution of radiolytic species is needed in order to arrive at a better knowledge of the dose rate at the cellular level. The aim of this work is to study the processes of diffusion and reaction of particles (e^-_{aq} , H, OH, H^+_{aq} , H_2 , H_2O_2) during the physico-chemical step. A technique of resolution of the equation of diffusion has been therefore developed. The latter is in

* Institut d'électronique, Université de Constantine, Route de Aïn-El-Bey, 25000 Constantine, Algérie.

fact an equation with non linear partial derivatives with constant coefficients. The different stages leading to the solution of this equation are described as well as the numerical codes established to this effect. The main objectives are : 1) the calculation of the concentrations and yields of species : e^-_{aq} , H, OH, H^+_{aq} , H_2 , H_2O_2 , OH^- , O_2 , O_2^- , HO_2 , HO_2^- ; 2) a comparison of the yields obtained by application of explicit and semi-implicit methods for electrons of 500 eV and 10 keV energy. The main conclusions are : analytical methods cannot be used below 1 μ s ; to reduce the yields of particles that cause the destabilisation of irradiated water, we need to introduce the solute at around 1 μ s.

1. Introduction

Bien que satisfaisantes pour les applications diagnostiques, les estimations dosimétriques effectuées à l'échelle macroscopique, de par les hypothèses simplificatrices qui les caractérisent (distribution homogène du dépôt d'énergie, contribution des électrons de basses énergies négligée...), demeurent insuffisantes quant à une meilleure interprétation des résultats cliniques associés à la radiothérapie métabolique. En effet, des calculs dosimétriques précis supposent une meilleure connaissance des paramètres physiques de base de l'irradiation au niveau cellulaire et ce, d'une part dans une perspective de radioprotection, et d'autre part dans le choix du faisceau ou du radionucléide le mieux adapté pour une situation clinique donnée.

A la lumière de ces remarques, le modèle stochastique nous a permis d'obtenir les distributions initiales et les rendements radiochimiques des espèces radiolytiques créées 10^{-12} s après le passage dans l'eau d'électrons d'énergies comprises entre 100 eV et 10 keV [19]. Ainsi et pour la première fois, le calcul des concentrations initiales des particules créées se fait sur la base de distributions réelles afin de suivre leur évolution spatio-temporelle par une méthode explicite* [15].

L'objet de cet article est de montrer que des améliorations peuvent être apportées pour peu que l'on considère le problème sous un autre angle. En effet, l'application de la méthode semi-implicite* plus proche de la réalité physico-chimique du problème que la méthode explicite, la prise en compte d'électrons incidents d'énergie plus élevée (10 keV) aidée par une station de travail performante, sont autant d'atouts quant à une résolution efficiente de l'équation de diffusion.

* Voir paragraphe 3.

2. Données du problème

2.1. Modèle mathématique

L'ensemble des processus physico-chimiques auxquels les espèces radiolytiques sont soumises est caractérisé par l'équation :

∂Ci/∂t = Di∇²Ci + F (1)

Ci est la concentration de l'espèce du type i,
Di∇Ci est le produit du laplacien par la constante de diffusion de l'espèce du type i,
F est le terme source considéré comme la somme algébrique de termes représentant, suivant la réaction chimique prise en compte, l'appauvrissement ou la production de l'espèce du type i :

F = Σw kiwCw + Σl Σj kljClCj - (kiCi + Σj kijCiCj) (2)

kiwCw, kljClCj représentent respectivement la production de l'espèce i suite à la dissociation de w, et à la réaction de l'espèce l avec l'espèce j,
kiCi, kijCiCj représentent respectivement l'appauvrissement de l'espèce i suite à sa dissociation et à sa réaction avec les particules du type j,
kiw, klj et kij désignent les constantes de vitesse de réaction ; kiw, ki sont exprimées en s⁻¹, tandis que klj et kij sont en dm³ mole⁻¹ s⁻¹.

2.2. Coefficients de diffusion et constantes de vitesse de réaction

Les coefficients de diffusion, déterminés de façon expérimentale, des 11 espèces intervenant dans la phase chimique sont regroupés dans le tableau I, tandis que l'ensemble des réactions chimiques à considérer est donné dans le tableau II. A chaque réaction est associée une constante de vitesse de réaction k exprimée en dm³ mole⁻¹ s⁻¹.

TABLEAU I
Coefficients de diffusion, d'après Schwarz [17] et Burns [5]
Diffusion coefficients, from Schwarz [17] and Burns [5]

Table with 4 columns: Espèces, Coefficient de diffusion x (10⁻⁵ cm² s⁻¹), Espèces, Coefficient de diffusion x (10⁻⁵ cm² s⁻¹). Rows include e⁻aq, H, OH, H⁺aq, H₂, O₂, OH⁻, H₂O₂, HO₂, O₂⁻, HO₂⁻.

TABLEAU II

Liste des réactions chimiques considérées
List of the chemical reactions considered

Réactions chimiques	$k \cdot 10^{10}$	Réf	Réaction chimiques	$k \cdot 10^{10}$	Réf
$e^-_{aq} + e^-_{aq} \rightarrow H_2 + 2OH^-$	0,55	[17]	$OH + OH \rightarrow H_2O_2$	$6 \cdot 10^{-1}$	[17]
$e^-_{aq} + H \rightarrow H_2 + OH^-$	2,50	[17]	$OH + H_2 \rightarrow H + H_2O$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	[9]
$e^-_{aq} + OH \rightarrow OH^-$	2,50	[17]	$OH + HO_2 \rightarrow O_2 + H_2O$	1,0	[10]
$e^-_{aq} + H^+_{aq} \rightarrow H$	1,70	[17]	$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	[5]
$e^-_{aq} + O_2 \rightarrow O_2^-$	1,90	[1]	$OH + HO_2^- \rightarrow HO_2 + OH^-$	0,50	[10]
$e^-_{aq} + H_2O_2 \rightarrow OH + OH^-$	1,30	[17]	$OH + O_2^- \rightarrow O_2 + OH^-$	0,90	[10]
$e^-_{aq} + HO_2 \rightarrow HO_2^-$	2,00	[5]	$H^+_{aq} + OH^- \rightarrow H_2O$	10,0	[17]
$e^-_{aq} + O_2^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	1,30	[1]	$H^+_{aq} + O_2^- \rightarrow HO_2$	3,0	[5]
$H + H \rightarrow H_2$	1,00	[17]	$H^+_{aq} + HO_2^- \rightarrow H_2O_2$	2,0	[7]
$H + OH \rightarrow H_2O$	2,00	[17]	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$7,6 \cdot 10^{-5}$	[5]
$H + O_2 \rightarrow HO_2$	2,00	[9]	$HO_2 + O_2^- \rightarrow O_2 + HO_2^-$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	[5]
$H + OH^- \rightarrow e^-_{aq} + H_2O$	$2 \cdot 10^{-3}$	[2]	$H_2O_2 + HO_2 \rightarrow O_2 + OH + H_2O$	$5,3 \cdot 10^{-8}$	[2]
$H + HO_2 \rightarrow H_2O_2$	2,00	[2]	$H_2O_2 + O_2^- \rightarrow OH + OH^- + O_2$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	[2]
$H + H_2O_2 \rightarrow OH + H_2O$	$1 \cdot 10^{-2}$	[17]	$HO_2 \rightarrow H^+_{aq} + O_2^-$	$1 \cdot 10^{-4} *$	[2]
$H + O_2^- \rightarrow HO_2^-$	2,00	[7]	$H_2O_2 \rightarrow H^+_{aq} + HO_2^-$	$3 \cdot 10^{-12} *$	[2]

* k en s^{-1} .

2.3. Distribution initiale des particules issues de la phase physico-chimique

L'approche microscopique basée sur la méthode de Monte-Carlo permet d'obtenir la distribution initiale des particules issues de la phase physico-chimique[3].

Cependant, le modèle déterministe tel qu'il est symbolisé par l'équation (1) nécessite la donnée préalable des concentrations initiales des espèces radiolytiques à étudier. Pour ce faire, il convient de faire correspondre au domaine initial un espace composé de volumes élémentaires régulièrement répartis où chaque particule est intégrée. Un programme codé "discrétisation spatiale" permet de définir un pas spatial Δx en fonction de l'énergie des électrons incidents, et calcule ainsi les concentrations initiales des différentes espèces à l'étude [14].

3. Méthodes mathématiques utilisées

3.1. Discrétisation de l'équation de diffusion

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

$$\iiint \int \frac{\partial C_i}{\partial t} w(x, y, z, t) dx dy dz dt = \iiint \int [D_i \nabla^2 C_i + F] w(x, y, z, t) dx dy dz dt \quad (3)$$

Si $C_i(x, y, z, t)$ vérifie l'équation (3) pour toute fonction test $w(x, y, z, t)$, alors les équations (1) et (3) sont équivalentes ou, en d'autres termes, elles admettent la même solution. Mais si $C_i(x, y, z, t)$ vérifie l'équation (3) pour un ensemble "suffisamment vaste" de fonctions $w(x, y, z, t)$ indépendantes, alors $C_i(x, y, z, t)$ est une solution approchée de l'équation (1) [21]. La fonction test $w(x, y, z, t)$ étant choisie égale à l'unité (méthode des éléments finis continus) [8], l'intégration de l'équation (3) entraîne des équations algébriques telles que la concentration C_i en un point P, centre d'un volume élémentaire à l'intérieur du domaine de calcul, est reliée à celles des points E, W, R, Q, S, et N situés aux faces de ce même volume.

Cependant, notre objectif est de trouver une relation telle que C_{iP} soit fonction des concentrations aux points E, W, R, Q, S, et N, centres des volumes élémentaires avoisinants le volume considéré (Fig. 1). Pour accéder à cette formulation, nous avons adopté un schéma identique à celui des différences centres [13]. Ainsi, la méthode semi-implicite permet de remplacer l'équation (3) par l'équation algébrique :

$$A_P C_{iP} = A_E C_{iE} + A_W C_{iW} + A_R C_{iR} + A_Q C_{iQ} + A_S C_{iS}^0 + A_N C_{iN}^0 + K \quad (4)$$

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

- C_{iE} , C_{iW} , C_{iR} et C_{iQ} à l'instant $t + \Delta t$ (termes implicites),
- C_{iS}^0 et C_{iN}^0 à l'instant t (termes explicites),
- A_P , A_E , A_W , A_R , A_Q , A_S , A_N et K sont des coefficients qu'on explicitera en 3.2.

3.2. Calcul des coefficients relatifs à l'équation (4)

Pour un point P situé à l'intérieur de la grille tridimensionnelle, l'intégration de (3) sur les intervalles suivants : $[t, t + \Delta t]$, $[x - \Delta x/2, x + \Delta x/2]$, $[y - \Delta y/2, y + \Delta y/2]$, $[z - \Delta z/2, z + \Delta z/2]$ permet d'obtenir les coefficients A_P , A_E , A_W , A_R , A_Q , A_S , A_N et K relatifs à l'équation (4) :

$$A_E = A_W = D_i \frac{\Delta x \Delta z}{\Delta y} ; A_R = A_Q = D_i \frac{\Delta y \Delta z}{\Delta x} ; A_S = A_N = D_i \frac{\Delta x \Delta y}{\Delta z}$$

$$A_P = \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} + A_E + A_W + A_R + A_Q + A_S + A_N$$

$$K = \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} \cdot C_{iP}^0 + F_P^0 \Delta x \Delta y \Delta z$$

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

Immediate neighbourhood of an elementary volume located inside the 3-D net.

C_{ip}^0 est la concentration de l'espèce i au point P à l'instant t ,

F_P^0 est le terme source au point P à l'instant t ,

Δx , Δy , Δz étant les pas spatiaux selon les trois directions de l'espace,

Δt est le temps au bout duquel les variations de la concentration d'une espèce radiolytique donnée sont évaluées.

Les conditions aux limites relatives aux points extrêmes du domaine de calcul permettent de leur associer des coefficients dont la valeur varie selon la position du volume élémentaire considéré [14].

Après intégration de l'équation (3) sur tous les volumes élémentaires de l'espace des concentrations, on obtient un autre système à matrice tridiagonale par blocs, dont la résolution par la méthode de Thomas généralisée au calcul matriciel est immédiate [4].

4. Mise en forme informatique

La finesse du maillage impose un pas spatial optimal. Celui-ci dépend à la fois de l'énergie des particules incidentes et de la taille mémoire du système informatique utilisé. Pour simuler la suite des événements, nous avons adopté un pas temporel Δt logarithmique en adéquation avec les processus de diffusion-réaction d'une part, et d'autre part avec la stabilité de la méthode de résolution. La valeur limite supérieure imposée est donnée par la relation :

$$\Delta t = \frac{(\Delta x)^2}{6 \cdot \text{DIF}(H_{\text{aq}}^+)}$$

Δx est pris égal à Δy et Δz ,

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

Le calcul des concentrations des espèces radiolytiques au niveau de chaque volume élémentaire pour un pas temporel Δt est assuré par un sous-programme spécifique. Tandis que les particules diffusent, le nombre de volumes élémentaires augmente, ce qui a pour effet de bloquer nos investigations au bout d'un temps fonction de la mémoire disponible. Pour résoudre ce problème, on a fait appel à une technique de compression du domaine d'étude, entraînant ainsi la création d'un espace suffisant pour permettre de progresser dans nos calculs.

L'évolution du système est ainsi étudiée de proche en proche par injection de pas Δt jusqu'au temps final comme le montre la figure 2.

5. Résultats et interprétations

Des valeurs chiffrées de la concentration des espèces radiolytiques considérées, un ensemble de courbes d'isoconcentration sont déduites au niveau de chacun des plans du domaine irradié par des électrons d'énergies comprise entre 500 eV et 10 keV. Cependant, devant l'abondance de matière, nous nous sommes particulièrement intéressés au devenir de l'électron solvaté et du radical hydroxyle au vu des nombreuses réactions déterminantes auxquelles ils participent (Figs. 3ad et 4ad). En effet, l'existence d'un gradient local de concentrations fait que les particules diffusent des zones d'hétérogénéité où elles ont été créées et réagissent entre elles et ce entre 10^{-12} s et 10^{-8} s.

Vers 10^{-8} s, les réactions de recombinaison sont concurrencées par les réactions entre les radicaux et les molécules produites jusqu'à l'établissement d'un équilibre thermodynamique. Celui-ci est atteint au bout d'1 μ s, et toute tentative de résolution analytique basée sur la notion de distribution à symétrie sphérique ou cylindrique n'est possible qu'après l'écoulement de ce temps, contrairement à ce qui a été proposé [12, 17].

Fig. 2 – Organigramme général de calcul des concentrations et rendements radiolytiques par une méthode semi-implicite dans le cas d'un pas Δt variable.

General diagram for concentrations and yields calculations by a semi-implicit method using a varying time step.

RESOLUTION DE L'ÉQUATION DE DIFFUSION PAR UNE METHODE SEMI-IMPLICITE

Fig. 3 – Evolution spatio-temporelle des courbes d'isoconcentration de l'électron solvate :
(a) : zones d'hétérogénéités à 4.10^{-12} s,
(b) : décroissance de la concentration de e_{aq}^- dans les zones d'hétérogénéité à 10^{-10} s,
(c) : tendance à l'uniformité à 10^{-8} s,
(d) : disparition des zones d'hétérogénéité à 10^{-6} s.
Spatio-temporal evolution of iso-concentration curves of solvated electrons :
(a) : heterogeneous areas at 4.10^{-12} s,
(b) : solvated electron concentration decrease in the heterogeneous areas at 10^{-10} s,
(c) : e_{aq}^- concentrations become little uniform at 10^{-8} s,
(d) : disappearance of the heterogeneous areas at 10^{-6} s.

En outre, le rendement radiochimique, bien que moins puissant que la notion de concentration, a été utilisé pour rendre compte de manière globale du devenir des espèces radiolytiques présentes à 10^{-12} s (e_{aq}^- , H, OH, H_{aq}^+ , H_2 , H_2O_2) et celles créées au cours du temps (O_2 , O_2^- , OH^- , HO_2 , HO_2^-). Ainsi, pour une particule du type X, le rendement radiochimique $G(X)$ est donné par la relation :

$$G(X) = 100/N(X)/E$$

$N(X)$ est nombre de particules de type X dans la distribution à l'instant t ,
 E est l'énergie déposée par l'électron incident, exprimée en eV.

Fig. 4 – Evolution spatio-temporelle des courbes d'isoconcentration du radical hydroxyle
 (a) : zones d'hétérogénéités à $4 \cdot 10^{-12}$ s,
 (b) : décroissance de concentration de OH dans les zones d'hétérogénéité à 10^{-10} s,
 (c) : tendance à l'uniformité à 10^{-8} s,
 (d) : disparition des zones d'hétérogénéité à 10^{-6} s.

Spatio-temporal evolution of iso-concentration curves of hydroxyl radical :
 (a) : heterogeneous areas at $4 \cdot 10^{-12}$ s,
 (b) : OH concentration decrease in the heterogeneous areas at 10^{-10} s,
 (c) : OH concentrations become little uniform at 10^{-8} s,
 (d) : disappearance of the heterogeneous areas at 10^{-6} s.

Les figures 5ab et 6ab montrent l'évolution des rendements radiochimiques au cours du temps des particules étudiées pour respectivement des énergies déposées égales à 500 eV et 10 keV. On remarque d'une part la confirmation des résultats obtenus par le biais de la notion de concentration (recombinaisons, réactions entre radicaux), d'autre part plus l'énergie déposée est élevée plus la distribution initiale des particules est importante, donc le nombre des réactions est plus conséquent. Ce qui explique probablement la disparition (l'apparition) plus rapide des espèces radiolytiques dans le cas d'une énergie de 10 keV par rapport à 500 eV.

La figure 7ab permet une comparaison entre les rendements radiochimiques obtenus par les méthodes explicite et semi-implicite pour des énergies déposées de 500 eV et 10 keV.

Fig. 5 – Evolution temporelle des rendements radiochimiques pour une énergie de 500 eV : (a) : principales espèces radicalaires, (b) : particules à faible concentration.

Temporal evolution of yields for an energy of 500 eV :
(a) : main radiolytic species, (b) : low concentration species.

En effet, les réactions et diffusions ignorées par la méthode explicite durant l'intervalle de temps Δt , sont prises en compte par la méthode semi-implicite, en ce sens que la concentration C_{ip} dépend dans une large mesure de l'état d'évolution des concentrations aux points voisins du maillage. Cela se traduit par une décroissance (croissance) plus accentuée au niveau des courbes de rendement d'autant plus que l'énergie est plus grande.

Fig. 6 – Evolution temporelle des rendements radiochimiques pour une énergie de 10 keV : (a) : principales espèces radicalaires, (b) : particules à faible concentration

Temporal evolution of yields for an energy of 10 keV :

(a) : main radiolytic species, (b) : low concentration species.

6. Comparaisons avec les autres modèles

La figure 8a montre les points expérimentaux de Jonah entre 100 et 30 ns [11], le point expérimental de Sumiyoshi à 30 ps [18], et les variations de $G(e^-_{aq})$ obtenus par le modèle stochastique [3] que nous comparons aux variations du rendement radiochimique de l'électron solvaté obtenu par notre modèle. Une comparaison des variations relatives de ces rendements entre 10³ ps et 24 ns normalisées à 1 ns est présentée en figure 8b. Une trace de 10 keV a été utilisée pour comparer nos résultats avec ceux d'autres modèles

Fig. 7 – Comparaison des rendements radiochimiques obtenus par les méthodes explicite et semi-implicite : (a) : pour une énergie de 500 eV, (b) : pour une énergie de 10 keV.

Comparison of yields obtained by the explicit and semi-implicit methods : (a) : for an energy of 500 eV, (b) : for an energy of 10 keV.

théoriques tels que ceux de Trumbore [20], Schwarz [17] et Baudré [3]. Malgré l'écart entre les énergies mises en jeu, les variations du rendement de l'électron hydraté des différents modèles sont comparables (Fig. 9a). Ceci est d'ailleurs confirmé par la figure 9b, où les variations relatives du radical hydroxyle OH normalisées à 0,2 ns sont présentées.

Fig. 8 – Variation de $G(e^-_{aq})$ au cours du temps (10 keV) : (a) : modèle stochastique [3], points expérimentaux de Jonah [11] et point expérimental de Sumyoshi [18], (b) : valeurs normalisées à 1 ns.

Variation with time of $G(e^-_{aq})$ (10 keV) : (a) : stochastic model [3], experiments of Jonah [11] and Sumyoshi [18], (b) : values normalised at 1 ns.

7. Conclusion et perspectives

Notre contribution à l'étude de la phase chimique se distingue de celles menées soit analytiquement par Samuel [16] et Mozumder [12], soit numériquement par Schwarz [17], Burns [6] et Trumbore [20], en ce sens qu'elle utilise une technique numérique telle que celle employée jusque là par Patankar [13] dans le domaine du transfert de la chaleur. En outre, la consistance des

Fig. 9 – Variation de $G(e_{aq}^-)$ et de $G(OH)$ au cours du temps (10 keV) : (a) : modèle stochastique [3], Schwarz [17] et Trumbore [20], (b) : rendements de $G(OH)$ normalisés à 0,2 ns.

Variation with time of $G(e_{aq}^-)$ and $G(OH)$ (10 keV) : (a) : stochastic model [3], Schwarz [17] and Trumbore [20], (b) : yields of $G(OH)$ normalised at 0,2 ns.

codes élaborés se caractérise d'une part par le nombre de réactions chimiques considérées, d'autre part par son pouvoir d'adaptation aux différentes méthodes numériques.

Les résultats obtenus sont dans une certaine mesure comparables à ceux d'autres modèles, qu'ils soient théoriques ou expérimentaux, malgré les différentes énergies utilisées par les uns et les autres. L'application de la méthode semi-implicite du type Crank-Nicholson nous a permis, de par les résultats obtenus, de constater :

- l'inefficience des méthodes analytiques avant l'écoulement d'un temps de l'ordre de la microseconde (Figs. 3 et 4) ;
- que la prise en compte d'un soluté quelconque n'est nécessaire qu'autour de la microseconde pour réduire les rendements des particules à l'origine du déséquilibre du milieu irradié (Fig. 5).

Enfin, après avoir maîtriser les grandes lignes de notre problème, nous comptons avec l'avènement de l'outil informatique, non seulement tenir compte d'un nombre plus important de réactions chimiques, mais aussi adopter comme technique de résolution 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 (4) sont pris à l'instant $t + \Delta t$. ■

Remerciements. J'exprime ma grande reconnaissance et mes remerciements à M. Terrisol et D. Blanc, directeur du centre de physique atomique de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, pour leur disponibilité et leur dévouement.

RÉFÉRENCES

- [1] ANBAR M., BAMBENEK M., ROSS A.B. – Selected specific rates of reactions of transients from water in aqueous solutions. I. Hydrated electron. Report NSRDS-NBS43. Washington, DC : National bureau of standards, 1973.
- [2] ANBAR M., FARHATAZIZ, ROSS A.B. – Selected specific rates of reactions of transients from water. II. Hydrogen atom. Report NSRDS-NBS41. Washington, DC : National bureau of standards, 1975.
- [3] BEAUDRÉ A. – Simulation spatio-temporelle sur ordinateur de processus radiolytiques induits dans l'eau par des électrons. Thèse de doctorat d'Université, n° 371, Toulouse, 1988.
- [4] BOUMAH RAT M., GOURDIN A. – Méthodes numériques appliquées. Alger : OPU, 1983.
- [5] BURNS W.G., MAY R., BAVERSTOCK K.F. – Oxygen as a product of water radiolysis in high LET tracks. I. The origin of the hydroperoxyl radical in water radiolysis. Radiat. Res., 1981, 86, 1-19.
- [6] BURNS W.G., SIMS H.E., GOODALL J.A.B. – Radiation chemical diffusion kinetic calculation with prescribed and non prescribed diffusion. Radiat. Phys. Chem., 1984, 23, 143-150.
- [7] BOYD A.W., CARVER M.B., DIXON R.S. – Computer and experimental product concentrations in the radiolysis water. Radiat. Phys. Chem., 1980, 5, 177-185.
- [8] CHATWITI A. – Etude de l'évolution temporelle des électrons dans un gaz faiblement ionisé. Thèse de doctorat d'Etat, n° 1381, Toulouse, 1988.

- [9] DORFMAN L.M., MATHESON M.S. – Pulse radiolysis. *Prog. React. Kin.*, 1965, 3, 237-301.
- [10] FARHATAZIZ, ROSS A.B. – Selected specific rates of reactions of transients from water aqueous solutions. Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ion. Report NSRDS-NBS59. Washington, DC : National bureau of standards, 1977.
- [11] JONAH C.D., HART E.J., MATHESON M.S. – Yield and decay of the hydrated electron at times greater than 200 ps. *J. Phys. Chem.*, 1973, 77(15), 1838-1843.
- [12] MOZUMDER A., MAGEE J.L. – A simplified approach to diffusion controlled radical reactions in the tracks of ionizing radiations. *Radiat. Res.*, 1966, 28, 215-231.
- [13] PATANKAR S.V. – Numerical heat transfer and fluid flow. Paris : McGraw-Hill, 1983.
- [14] SAIFI A. – Application de l'approche déterministe à l'étude sur ordinateur des processus radiolytiques induits dans l'eau par des électrons. Thèse de doctorat d'Université, n° 915, Toulouse, 1991.
- [15] SAIFI A., TERRISSOL M., ROCH M. – Application de l'approche déterministe à l'étude sur ordinateur des processus radiolytiques induits dans l'eau par des électrons. 30^e Congrès de la Société française des physiciens d'hôpital, Rennes, 6-8 juin, 1991, 305-316.
- [16] SAMUEL A.H., MAGEE J.L. – Theory of radiation chemistry. II. Effects track in radiolysis of water. *J. Chem. Phys.*, 1953, 21(6), 1080-1087.
- [17] SCHWARZ H.A. – Application of the spur diffusion model to the reaction chemistry of aqueous solutions. *J. Chem. Phys.*, 1969, 73(6), 1928-1937.
- [18] SUMIYOSHI T., KATAYAMA M. – The yield of hydrated electron at 30 ps. *Chem. Lett.*, 1982, 1887-1890.
- [19] TERRISSOL M., BEAUDRÉ A. – Simulation of space and time evolution of radiolytic species induced by electrons in water. *Radiat. Prot. Dosim.*, 1990, 31, 171-175.
- [20] TRUMBORE C.N., SHORT D.R., FANNING J.E., OLSON J.H. – Effect of pulse dose on hydrated electron decay kinetics in the pulse radiolysis of water, a computer modeling study. *J. Chem. Phys.*, 1978, 82(26), 2762-2767.
- [21] ZIENKIEWICZ O.C. – La méthode des éléments finis. Paris : McGraw-Hill, 1971.