



**HAL**  
open science

# Analyse des processus physico-chimiques dans le pic de Bragg de faisceaux d'ions continus dans l'eau

Julien Audouin

► **To cite this version:**

Julien Audouin. Analyse des processus physico-chimiques dans le pic de Bragg de faisceaux d'ions continus dans l'eau. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPASF070 . tel-04639069

**HAL Id: tel-04639069**

**<https://theses.hal.science/tel-04639069>**

Submitted on 8 Jul 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Analyse des processus physico-chimiques dans le pic de Bragg de faisceaux d'ions continus dans l'eau

*Analysis of the physico-chemical processes within the Bragg peak of  
continuous ion beams in water*

## Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 571 : Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes (2MIB)  
Spécialité de doctorat : Chimie  
Graduate School : Chimie. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **LIDYL** (Université Paris-Saclay, CEA),  
sous la direction de **Gérard BALDACCHINO**, Directeur de Recherche

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 28 Novembre 2023, par

**Julien AUDOUIN**

## Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

|  |                           |
|--|---------------------------|
| <b>Isabelle LAMPRE</b><br>Professeur des Universités,<br>Université Paris-Saclay       | Président du jury         |
| <b>Philippe BARBERET</b><br>Professeur des Universités,<br>Université de Bordeaux      | Rapporteur et examinateur |
| <b>Lydia MAIGNE</b><br>Maître de conférence HDR, CNRS,<br>Université Clermont Auvergne | Rapporteur                |
| <b>Marie-Anne HERVE DU PENHOAT</b><br>Maître de conférence,<br>Sorbonne Université     | Examinatrice              |
| <b>Charly MAHE</b><br>Directeur de recherche,<br>CEA Marcoule                          | Examineur                 |

**Titre :** Analyse des processus physico-chimiques dans le pic de Bragg de faisceaux d'ions continus dans l'eau

**Mots clés :** Radiolyse de l'eau, spectroscopie UV-visible, ions accélérés, TEL, pic de Bragg, comptage de photon

**Résumé :** L'héritage de l'industrie nucléaire française implique aujourd'hui la multiplication des chantiers de démantèlement des Installations Nucléaires de Base (INB). Dans ce contexte, le développement de nouvelles techniques de détection de la pollution radioactive basées sur l'interaction entre le rayonnement et l'eau s'avère de plus en plus pertinent. Mais pour parvenir à cette fin, il est impératif de bien comprendre la chimie qui se produit dans les traces d'ionisation générées par des particules ionisantes. La chimie qui se déroule dans les Pics de Bragg (PB) est mal connue, en raison de la très faible largeur de ces PB, inférieure au millimètre. Pour mieux comprendre les processus chimiques qui s'y passent, il est nécessaire de recourir à des techniques de haute résolution permettant une détermination directe des rendements dans le PB. Les résultats obtenus présentent aussi un grand intérêt dans des domaines tels que l'hadronthérapie ou les effets des rayonnements cosmiques sur l'homme.

Les mesures effectuées avec un spectromètre à haute résolution conçu pendant cette thèse ont permis de sonder les PB de faisceaux de protons et d'ions carbone. En utilisant différents systèmes de capteurs, l'objectif de cette étude était d'étudier les rendements des espèces radiolytiques majeures à la fois globalement et individuellement, en associant des mesures en absorbance et en fluorescence. Les mesures de spectrométrie ont été complétées avec celles de chimiluminescence pour étudier le rendement de  $H_2O_2$  et celles en comptage de photon pour évaluer l'impact d'un faisceau ionisant sur les propriétés dynamiques de fluorescence des capteurs fluorescents. Enfin des simulations réalisées avec Geant4-DNA ont été faites afin d'apporter une compréhension supplémentaire.

Les résultats obtenus à l'issue des campagnes d'irradiation entreprises au cours de la thèse ont révélé des phénomènes intéressants et inédits dans le PB et ont permis de tirer plusieurs conclusions :

(1) Avec le dosimètre de Fricke, les rendements montrent une chute dans le PB, qui est suivie d'une remontée après le PB. Cette remontée est attribuée à la dispersion longitudinale en énergie du faisceau d'ions, entraînant une diminution du TEL moyen en fin de trace. Cette remontée a été observée avec d'autres systèmes de capteurs (méthylviologène-tert-butanol, résazurine (RNO) et AmplexRed (AR)) mais elle n'a pas été constatée avec les systèmes méthylviologène-formate et ferrocyanure. (2) Les résultats suggèrent que les capteurs organiques sont sensibles aux attaques d'espèces réactives produites dans les traces d'ionisation, en particulier dans le cas du résorufin. Par conséquent, l'utilisation de faisceaux pulsés est recommandée lors de l'utilisation de tels systèmes. (3) Les systèmes à base de sels, tels que le ferrocyanure, ont montré une capacité à fournir des rendements en accord avec les simulations de Geant4-DNA dans l'eau pure, ce qui en fait une option pertinente pour la mesure de rendements sous irradiation continue. (4) Les mesures préliminaires de comptage de photons n'ont pas révélé d'impact significatif des faisceaux d'ionisation sur les propriétés de durée de vie de fluorescence du résorufin formé à partir de RNO et AR. (5) L'utilisation de Geant4-DNA permet d'améliorer la compréhension des réactions chimiques se déroulant dans les traces d'ionisation. Cependant, le logiciel est limité à la simulation de faisceaux d'ions à très faible débit de dose, ce qui l'empêche de reproduire les phénomènes ayant lieu sous irradiation continue. L'intégration du calcul multithread pourrait aider à résoudre partiellement ce problème. (6) Les résultats produits avec cette thèse constituent une étape supplémentaire dans l'élucidation complète de la chimie opérant au niveau du PB des faisceaux d'ions. D'autres études doivent être menées en utilisant des appareils avec des résolutions spatiales améliorées et en combinant des expériences sous faisceau continu et sous faisceau pulsé.

**Title :** Analysis of the physico-chemical processes within the Bragg peak of continuous ion beams in water

**Keywords :** Water radiolysis, UV-visible spectroscopy, accelerated ions, LET, Bragg peak, photon counting

**Abstract :** The legacy of the French nuclear industry today involves the multiplication of decommissioning projects for Basic Nuclear Installations (INB). In this context, the development of new techniques for detecting radioactive pollution based on the interaction between radiation and water is becoming increasingly relevant. However, to achieve this goal, it is imperative to have a thorough understanding of the chemistry that occurs in the ionization tracks generated by ionizing particles. The chemistry that takes place within the Bragg Peaks (BP) is poorly understood, mainly due to the extremely narrow width of these PBs, less than a millimetre. To gain a better understanding of these chemical processes, it is necessary to employ high-resolution techniques that allow for the direct determination of yields within the PB. The results obtained in this manner also hold great significance in other fields, such as hadron-therapy or the study of human exposure to cosmic radiation.

The measurements conducted using a high-resolution spectrometer designed by our team have allowed us to probe the BP of proton and carbon ion beams. Using various scavenger systems, the objective of this study was to investigate the yields of major radiolytic species both globally and individually, by combining measurements in absorbance and fluorescence. Spectrometry measurements were also complemented with chemiluminescence measurements to study the yield of  $H_2O_2$  and with photon counting measurements to assess the impact of an ionizing beam on the fluorescence properties of fluorescent scavengers. Finally, simulations carried out with Geant4-DNA were performed to provide additional insight.

The results obtained from the irradiation campaigns conducted during the thesis have revealed interesting and novel phenomena within the Bragg Peaks (PB) and have led to several conclusions:

(1) With the Fricke dosimeter, the yields exhibit a decrease within the PB, followed by an increase after the PB. This increase is attributed to the longitudinal dispersion of the ion beam, resulting in a decrease in the average linear energy transfer (LET) at the end of the track. This increase was also observed with most of the scavenging system used during these thesis (methylviologen-tertbutyl, resazurin (RNO), and AmplexRed (AR)), but it was not observed for some of them (methylviologen-formate and ferrocyanide). (2) The results suggest that organic scavengers are sensitive to attacks by reactive species produced within ion tracks, especially in the case of resorufin. Therefore, the use of pulsed beams is recommended when using such systems. (3) Salt-scavengers, such as ferricyanide, have shown the ability to provide yields in agreement with Geant4-DNA simulations in pure water, making them a relevant option for yield measurements under continuous irradiation. (4) Preliminary photon counting measurements did not reveal a significant impact of ionizing beams on the fluorescence properties of resorufin formed from RNO and AR. (5) The use of Geant4-DNA enhances the understanding of chemical reactions occurring within ion tracks. However, the software is limited to simulating ion beams at very low dose rates, preventing it from reproducing phenomena that occur under continuous irradiation. The integration of multithreaded calculations could partially address this issue. (6) The results generated by this thesis represent an additional step towards a complete understanding of the chemistry occurring within the PB of ion beams. Further studies should be conducted using devices with improved spatial resolutions and by combining experiments with continuous and pulsed beams.



# Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au Laboratoire Interactions, Dynamiques et Lasers (LIDYL) du CEA Saclay. Je tiens donc à remercier ses directeurs, Philippe MARTIN à mon arrivé puis Catalin MIRON, qui m'ont accueilli au sein de leur laboratoire et m'ont permis de mener cette thèse dans les meilleurs conditions matérielles et humaines possibles. Je remercie la Direction des projets de démantèlement, de service nucléaire et de la gestion des déchets (DDSD) au CEA DES de Marcoule pour le financement principal de cette thèse, en particuliers sa cheffe de programme, Magali SALUDEN, ainsi que le chef du projet BioRad3 contracté avec l'Agence Spatiale Européenne, Sébastien INCERTI, Directeur Scientifique Adjoint de l'IN2P3 au CNRS. Je tiens à remercier les différents acteurs de FOCUSDEM CEA qui m'ont permis de visiter de nombreuses installations au CEA et de voyager dans l'univers complexe du nucléaire.

Je remercie Carole MARCHAND, cheffe du laboratoire LRMO (DES/DPC/SECR) pour avoir soutenu cette thèse et proposé les premières pistes d'étude en lien avec le démantèlement, notamment les essais envisageables à Fontenay aux Rose au bâtiment 18. Je remercie également François CHAMPONNOIS, chef de projet au CEA de Fontenay-aux-Roses qui nous a fait visiter avec Gérard le bâtiment 18 et nous a ouvert les portes pour une future collaboration en lien avec le démantèlement.

Je souhaite remercier Lydia MAIGNE et Philippe BARBERET qui ont accepté d'être les rapporteurs de mon jury de thèse. Je remercie également Marie-Anne HERVE DU PENHOAT et Charly MAHE pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Enfin, je remercie particulièrement Isabelle LAMPRE, qui en plus d'être membre du jury de thèse, était également la composante essentielle de mon comité de suivi individuel.

Je remercie tout particulièrement Gérard BALDACCHINO qui a été mon directeur et encadrant de thèse. Les 3 années passées à travailler avec lui se sont écoulées à toute vitesse. Sa gentillesse, sa pédagogie, sa persévérance et son expérience m'auront permis de mener à bien ce travail et de découvrir le monde fabuleux de la radiolyse de l'eau. Il m'aura également aidé à surmonter la première année de thèse sous l'égide du covid et les deux nuits blanches passées au GANIL.

J'exprime ma reconnaissance à Thomas GUSTAVSSON et Sreelakshmi CHANDRABOSE pour leur grande gentillesse et bienveillance ainsi que pour l'aide monumentale qu'ils auront apporté sur les mesures de comptage de photon. J'exprime aussi toute ma gratitude à Sandrine MOREAU, qui m'aura permis de travailler dans des conditions optimales dans le laboratoire au sous-sol et dont la participation aux différentes campagnes d'irradiation a été déterminante dans leur succès, notamment sur toute la partie préparation chimique. Et je remercie également Laurent DESORGHER pour l'aide qu'il a apporté sur toute la partie simulation de rendement et calcul de débit de dose. Et je veux exprimer ma reconnaissance à Jean-Christophe PLANTE pour les simulations qu'il a produit au cours de son stage en 2021.

Un grand merci à l'ensemble des personnels qui nous a accueillis sur les différents accélérateurs utilisés durant cette thèse. En particulier je tiens à remercier Dominique BAUX et Thierry SAUVAGE au CEHMTI à Orléans, Yvette NGONO-RAVACHE au GANIL à Caen et Petter HOFVERBERG au CAL à Nice qui nous ont accueilli dans des conditions optimales de sécurité et ont fait tout leur possible (et même plus) pour garantir le succès de nos campagnes de mesure.

Je remercie Cécile SICARD (LCP, Université Paris-Saclay), Emilie BRUN (LCP, Université Paris-Saclay), Gérard MONTAROU et son doctorant Thibaut TABANOU (LPC, Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand) pour la collaboration que nous avons effectuée sur des applications avec des nanoparticules en solution aqueuse.

Cette thèse n'aurait bien sûr pas pu aller au bout sans le soutien administratif et humain que m'ont apporté Caroline LEBE, Véronique GERECZY et Nathalie BRIMEUX au LIDYL. En particuliers, il aurait été très compliqué de partir en conférence et en mission sans leur précieux soutien pour les réservations de billets et d'hôtels et pour les inscriptions, nombreuses, tout le long de ces 3 années.

Avant de finir, une pensée à tous mes collègues du LIDYL, doctorants, postdocs, permanents et stagiaires avec qui j'ai partagé des moments précieux. Je me rappellerai toute ma vie de ces parties de billard, séances d'escalade et repas que nous aurons partagé au cours de ces trois années de thèse.

Enfin je veux remercier ma famille et mes amis qui m'auront apporté un soutien constant au cours de ces trois années de thèse.



# Sommaire

|   |           |
|---|-----------|
| Introduction Générale.....  | 1         |
| Références.....   | 7         |
| <b>Chapitre I. Introduction au processus de radiolyse de l'eau.....</b>   | <b>8</b>  |
| <b>1.1. Introduction.....</b>   | <b>11</b> |
| <b>1.2. Les rayonnements ionisants.....</b>   | <b>12</b> |
| 1.2.1. Définition.....  | 12        |
| 1.2.2. Les différents types de rayonnement ionisants.....   | 12        |
| <b>1.3. Interaction rayonnement-matière.....</b>  | <b>14</b> |
| 1.3.1. Les différentes interactions possibles.....  | 14        |
| 1.3.2. Le dépôt d'énergie dans le milieu.....   | 22        |
| 1.3.3. La dose et le débit de dose.....   | 33        |
| <b>1.4. Les mécanismes de la radiolyse de l'eau.....</b>  | <b>33</b> |
| 1.4.1. Les différentes étapes de la radiolyse de l'eau (échelle temporelle des événements) .....                  | 33        |
| 1.4.2. Les principales espèces chimiques de la radiolyse de l'eau.....  | 37        |
| 1.4.3. Les rendements radiolytiques.....  | 39        |
| <b>1.5. Simulation de la radiolyse de l'eau.....</b>  | <b>46</b> |
| 1.5.1. Les modèles de diffusion .....   | 46        |
| 1.5.2. Les modèles stochastiques .....  | 47        |
| <b>1.6. Conclusion.....</b>   | <b>49</b> |
| Références.....   | 50        |
| <b>Chapitre II. Développement d'une méthode de mesure des rendements primaires le long des traces d'ions.....</b> | <b>55</b> |
| <b>2.1. Introduction.....</b>   | <b>57</b> |
| <b>2.2. Mise au point d'un spectromètre d'absorption-fluorescence 2D.....</b>                                     | <b>58</b> |
| 2.2.1. Définition du besoin.....  | 58        |
| 2.2.2. Le montage optique.....  | 59        |

|             |  |           |
|-------------|--|-----------|
| 2.2.3.      | Mesure et analyse du spectromètre.....   | 62        |
| 2.2.4.      | Le bras Niryo.....   | 65        |
| <b>2.3.</b> | <b>Les faisceaux de protons et d'ions carbone.....</b>                             | <b>66</b> |
| 2.3.1.      | Faisceaux de protons.....  | 67        |
| 2.3.2.      | Faisceau d'ions carbone.....   | 67        |
| <b>2.4.</b> | <b>Le traitement des séquences d'images avec ImageJ.....</b>                       | <b>68</b> |
| 2.4.1.      | Traitement en absorbance.....  | 68        |
| 2.4.2.      | Traitement en fluorescence.....  | 70        |
| <b>2.5.</b> | <b>Calcul du débit de dose.....</b>  | <b>70</b> |
| 2.5.1.      | Calcul des ELFs par Geant4.....  | 71        |
| 2.5.2.      | Calcul de l'ELF moyenne et du débit de dose au niveau d'une fibre.....             | 74        |
| 2.5.3.      | Calcul de l'ELF moyenne et du débit de dose sur un échantillon entier.....         | 77        |
| <b>2.6.</b> | <b>Méthode de détermination des barres d'erreur.....</b>                           | <b>77</b> |
| 2.6.1.      | Barre d'erreur de position.....  | 77        |
| 2.6.2.      | Barre d'erreur des rendements déterminés sur une mesure expérimentale.....         | 77        |
| 2.6.3.      | Barre d'erreur des rendements déterminés sur plusieurs mesures expérimentales..... | 78        |
| <b>2.7.</b> | <b>Conclusion.....</b>   | <b>78</b> |
|             | Références.....  | 80        |

## Chapitre III. Rendements, $G(\text{Fe}^{3+})$ , des solutions de Fricke en fin de traces d'ions lourds.....81

|             |   |           |
|-------------|---|-----------|
| <b>3.1.</b> | <b>Introduction.....</b>                    | <b>83</b> |
| <b>3.2.</b> | <b>Le dosimètre de Fricke.....</b>          | <b>83</b> |
| 3.2.1.      | Présentation générale.....                  | 83        |
| 3.2.2.      | La chimie du dosimètre de Fricke.....       | 84        |
| <b>3.3.</b> | <b>Protocole et traitement d'image.....</b> | <b>85</b> |
| 3.3.1.      | Préparation des solutions chimiques.....    | 85        |
| 3.3.2.      | Irradiation des solutions.....              | 86        |
| 3.3.3.      | Traitement des données.....                 | 87        |

|   |     |
|---|-----|
| <b>3.4. Résultats et discussion</b> .....   | 94  |
| 3.4.1. Evolution de l'absorbance de solutions aqueuses de SF sous faisceaux de protons et d'ions carbone le long de l'axe de propagation..... | 94  |
| 3.4.2. Les rendements différentiels du dosimètre de Fricke dans le PB de traces de faisceaux de protons et d'ions carbone.....                | 101 |
| 3.4.3. Discussion des valeurs de rendement.....   | 108 |
| <b>3.5. Conclusion</b> .....  | 116 |
| Références.....   | 117 |

## Chapitre IV. Rendements primaires des produits de la radiolyse de l'eau en fin de traces d'ions lourds.....120

|   |     |
|---|-----|
| <b>4.1. Introduction</b> .....  | 123 |
| <b>4.2. Mesures par spectroscopie d'absorbance des rendements primaires de <math>e^-_{aq}</math>, <math>OH^\bullet</math>, <math>H^\bullet</math></b> ..... | 124 |
| 4.2.1. Rendement de $e^-_{aq}$ en utilisant le méthylviologène.....   | 124 |
| 4.2.2. Rendement de $OH^\bullet$ en utilisant le ferrocyanure.....  | 128 |
| 4.2.3. Protocole et traitement d'images.....  | 130 |
| 4.2.4. Résultats et discussions.....  | 140 |
| <b>4.3. Mesure de rendements par spectroscopie de fluorescence</b> .....  | 152 |
| 4.3.1 Quelques rappels sur les processus de fluorescence.....   | 152 |
| 4.3.2 Les systèmes chimiques de capture centrés sur la détection du Résorufin.....  | 154 |
| 4.3.3. Protocole et traitement d'image.....   | 157 |
| 4.3.4. Résultats et discussion.....   | 176 |
| <b>4.4. Mesure du rendement de <math>H_2O_2</math></b> .....  | 194 |
| 4.4.1. Principes de dosage de $H_2O_2$ .....  | 194 |
| 4.4.2. Protocoles.....  | 200 |
| 4.4.3. Résultats et discussion.....   | 207 |
| <b>4.5. Simulation des rendements de radiolyse avec Geant4-DNA</b> .....  | 215 |
| 4.5.1. Introduction à Geant4-DNA.....   | 215 |
| 4.5.2. Paramètres de simulation utilisés.....   | 216 |
| 4.5.3. Résultats et discussion.....   | 218 |
| <b>4.6. Conclusion</b> .....  | 225 |

|   |            |
|---|------------|
| Références.....   | 229        |
| <b>Chapitre V. Analyse in situ des propriétés de fluorescence du résorufin sous faisceau ionisant.....</b>  | <b>236</b> |
| <b>5.1. Introduction.....</b>   | <b>238</b> |
| <b>5.2. La méthode du comptage de photon unique ou Time-Correlated Single Photon Counting (TCSPC) .....</b> | <b>239</b> |
| <b>5.3. Montage expérimental et protocole de mesure.....</b>  | <b>242</b> |
| 5.3.1. Mis au point d'une sonde TCSPC in-situ.....  | 242        |
| 5.3.2. Paramètres d'irradiation et du montage.....  | 245        |
| 5.3.3. Traitement des déclins de fluorescence.....  | 246        |
| <b>5.4. Résultats et discussions.....</b>   | <b>249</b> |
| <b>5.5. Conclusion.....</b>   | <b>256</b> |
| Références.....   | 258        |
| <b>Conclusion &amp; Perspectives.....</b>   | <b>259</b> |
| <b>Annexe – Code Niryo.....</b>   | <b>266</b> |

# Introduction

# Générale



## Introduction Générale

---

L'histoire de l'industrie nucléaire française débute peu après la Seconde Guerre mondiale, avec la création du CEA en octobre 1945. À l'époque, l'objectif principal était le développement de la filière civile, qui serait suivie quelques années plus tard par la filière militaire. Le CEA a brillamment atteint ces objectifs, marquant des jalons importants tels que la mise en service de la pile Zoé en décembre 1948 et le succès de la première explosion d'une bombe atomique française en février 1960. Les premières centrales nucléaires ont été construites dans les années 50 et 60, mais c'est le premier choc pétrolier de 1973 qui a considérablement accéléré le développement du parc nucléaire français. Depuis lors, l'énergie nucléaire occupe une place centrale dans la stratégie énergétique et militaire de la France. Cependant, cette politique a été remise en question entre les années 1990 et 2020, en partie en raison des catastrophes nucléaires de Tchernobyl en 1986 et de Fukushima en 2011.<sup>1</sup>

La majorité des centrales nucléaires en opération en France sont le résultat du plan Messmer, qui a été mis en place en réponse au choc pétrolier de 1973. En conséquence, un nombre croissant de ces centrales atteint maintenant la fin de leur cycle de vie, ce qui rend la question de leur démantèlement de plus en plus pressante. La décision de prolonger leur durée de vie, au moins jusqu'à 60 ans, va probablement être prise par l'ASN, cependant cela ne fait que reporter l'échéance. Par ailleurs, en France l'ensemble des Installations Nucléaires de Base (INB) ne se limite pas qu'aux centrales nucléaires et inclut une grande variété d'installations comme les sites de stockage de matière nucléaire, les centres de production et de transformation du combustible, les centres de retraitement, des installations expérimentales, et bien d'autres.<sup>2</sup> Parmi toutes ces installations, un nombre considérable arrive en fin de vie ou est déjà en phase de démantèlement, ce qui laisse présager une multiplication des chantiers de démantèlement dans les années et les décennies à venir. La cessation d'activité des réacteurs expérimentaux Osiris et Orphée, sur le site du CEA Paris Saclay, en 2015 et 2019 respectivement illustre parfaitement cette situation.

Les opérations d'Assainissement et de Démantèlement (A&D) sont des processus complexes qui font face à des contraintes réglementaires strictes et s'étendent sur de longues périodes, souvent plusieurs décennies. Ces opérations se décomposent en plusieurs étapes techniques, et à chaque étape, l'exploitant chargé du démantèlement est confronté à de

## Introduction Générale

---

nombreuses questions opérationnelles. Celles-ci peuvent engendrer un besoin de recherche et développement (R&D) pour trouver des réponses scientifiques et techniques appropriées.<sup>3</sup>

Une étape cruciale dans le processus d'A&D concerne la caractérisation de l'état radiologique de l'installation à démanteler. Cela implique principalement la création de cartographies détaillées montrant la répartition des substances radioactives sur les différentes surfaces de l'installation, ainsi que leur identification précise.<sup>4</sup> Il est important de noter que la simple connaissance de l'historique de l'installation ne suffit pas pour déterminer son état actuel avant le démantèlement, d'où la nécessité de procéder à des mesures. Ces mesures doivent répondre à plusieurs critères, notamment des performances adéquates (sensibilité, précision, coût), la capacité à être réalisées dans des environnements complexes, potentiellement irradiant et difficilement accessibles, tout en fournissant des données essentielles pour le scénario d'assainissement. Un défi majeur de la caractérisation du site réside dans la détermination de la répartition et de la nature des substances radioactives dispersées sur toutes les surfaces de l'installation à démanteler. Pour mener à bien ces études, des techniques d'analyse in-situ sont utilisées, qui peuvent être classées en deux catégories : destructives et non-destructives. Les mesures destructives impliquent la collecte d'échantillons sur le site, suivie du transport de ces échantillons vers un laboratoire pour une analyse approfondie. Bien que ces analyses puissent s'avérer très utiles, elles sont souvent chronophages, coûteuses et génèrent des déchets radioactifs supplémentaires. En revanche, les mesures non-destructives ne génèrent pas de déchets radioactifs supplémentaires et peuvent être réalisées directement sur le site, ce qui constitue un gain de temps significatif. Ces méthodes non-destructives reposent principalement sur la détection et l'analyse des rayonnements émis par les substances radioactives. Elles peuvent fournir de précieuses informations pour la suite des opérations d'A&D, telles que la localisation des substances radioactives, leur activité, leur nature, etc. C'est pourquoi ces techniques ont fait l'objet d'une attention particulière au cours des dernières décennies.

De nombreuses méthodes ont été développées pour détecter les différents types de radiation (scintillateur, détecteur de radioluminescence, spectroscopie gamma, etc...). Malheureusement il existe peu de méthodes qui permettent de cartographier et d'identifier les sources à la surface des installations sans avoir recours à des méthodes d'analyse

destructives (par grattage et analyse en laboratoire). Et les quelques méthodes qui existent sont en développement et ne sont pas encore matures, par exemple l'imagerie alpha.<sup>5</sup> C'est pourquoi le CEA a initié le programme FOCUSDEM, dont l'un des axes a pour but de rechercher des pistes potentielles pour le développement de nouvelles méthodes de caractérisation des substances radioactives de manière non-destructive.

Une piste prometteuse consisterait à exploiter les interactions entre les rayonnements émis par les substances radioactives, appelées termes sources, et des molécules fluorescentes en solution aqueuse. Il a été démontré que les propriétés de fluorescence d'une molécule peuvent être affectées par le transfert d'énergie linéique (TEL) des faisceaux ionisants.<sup>6</sup> Si cet effet se vérifie, il serait possible d'utiliser des molécules fluorescentes placées dans une solution aqueuse pour développer une méthode de caractérisation des termes sources in-situ et à distance. **Cependant, pour mettre au point un tel détecteur, il est impératif de bien comprendre la chimie qui se produit dans les traces d'ionisation de l'eau.** Parmi les termes sources que l'on souhaite caractériser, on retrouve les particules alpha, dont le TEL varie extrêmement rapidement dans l'eau en fin de trajectoire, sur seulement quelques dizaines de micromètres. L'ensemble des réactions chimiques se déroulant dans les traces d'ionisation de l'eau est regroupé sous le terme de "radiolyse de l'eau", et ce sont les rendements de radiolyse qui permettent de les décrire.<sup>7</sup>

Or, si les rendements de radiolyse dans l'eau sont bien connus pour les faisceaux dont le TEL varie peu, ce n'est pas le cas pour les faisceaux qui présentent un pic de Bragg, caractérisé par une variation très localisée du TEL (comme c'est le cas pour les particules alpha). Bien que des calculs théoriques aient été effectués pour estimer ces rendements, peu de mesures expérimentales des rendements différentiels dans le pic de Bragg ont été entreprises jusqu'à présent. LaVerne et al. ont certes mesuré des rendements différentiels dans les pic de Bragg de plusieurs faisceaux d'ions mais ils l'ont fait de manière indirecte par extrapolation de rendements moyens mesurés pour plusieurs énergies d'ions initiales.<sup>8</sup> A notre connaissance il n'existe pas de rendements différentiels mesurés directement dans le pic de Bragg de faisceaux d'ions. La principale raison à cela est que les pics de Bragg sont très étroits spatialement, s'étendant sur seulement quelques dizaines à quelques centaines de micromètres. Il n'existe pas de dispositif expérimental avec une résolution spatiale

suffisamment fine pour isoler les rendements à l'intérieur du pic de Bragg. Or, les progrès récents réalisés dans la fabrication des fibres optiques permettent maintenant la conception de réseaux (bundle) de fibres optiques avec un diamètre de seulement quelques dizaines à quelques centaines de micromètres chacune. En théorie, cela ouvre la possibilité de développer des spectromètres capables de sonder les traces d'ionisation avec une résolution spatiale allant de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres, ce qui est suffisant pour étudier les pics de Bragg des faisceaux d'ions dans l'eau.

L'objectif principal de cette thèse est donc de mettre au point un spectromètre incorporant un bundle de fibres optiques et de l'utiliser pour sonder les pics de Bragg de faisceaux d'ions. Durant cette thèse, nous nous sommes limités à l'étude des faisceaux de protons et d'ions carbone. Il y a plusieurs raisons à cela. La première est que les faisceaux de protons et de carbones sont plus simples d'utilisation que les faisceaux d'ions hélium (dont les alphas font partie) car ils possèdent une bonne pénétration dans l'eau : sur plusieurs cm avec des énergies atteignables couramment avec les cyclotrons actuels. Les protons ont aussi l'avantage d'avoir un pic de Bragg large dans l'eau ce qui permet d'avoir accès à un plus grand éventail de rendements. Les ions carbone tels qu'ils peuvent être accélérés actuellement, quant à eux, ont un pic de Bragg similaire à celui des particules alpha, tout en pénétrant bien dans l'eau, contrairement aux particules alpha. C'est pourquoi, en pratique, les ions carbones sont souvent utilisés à la place des particules alpha pour établir des preuves de concept. De plus, en France, il existe plusieurs installations capables de produire des faisceaux de protons et d'ions carbone énergétiques (telles que le CEHMTI, le CAL, le GANIL, le CPO à l'Institut Curie, etc.), ce qui facilite leur accès.

En outre, la problématique de la détermination des rendements différentiels dans les pics de Bragg des faisceaux de protons et d'ions carbone est pertinente dans d'autres domaines, notamment en hadronthérapie. En effet, les faisceaux de protons et d'ions carbone sont utilisés pour traiter certaines tumeurs ; mais le manque de connaissances sur les processus au pic de Bragg de ces faisceaux limite l'optimisation des traitements, que ce soit pour détruire les tumeurs ou réduire les effets secondaires sur les tissus sains au voisinage. Ainsi, les résultats présentés dans cette thèse ont des implications potentielles dans le domaine du démantèlement, de l'hadronthérapie et plus généralement dans le domaine de

## Introduction Générale

---

la santé et de la radioprotection, en apportant des éclaircissements sur les réactions chimiques qui se produisent dans les traces laissées par les faisceaux d'ions énergétiques dans l'eau, qui est le solvant principal du corps humain.

Ce manuscrit est décomposé de cinq chapitres. Le premier chapitre est une introduction au domaine de la radiolyse de l'eau. Les modalités d'interactions entre la matière et les différents types de rayonnement y sont présentées. Il présente également les notions fondamentales de la radiolyse de l'eau, notamment le transfert d'énergie linéique (TEL) et le pic de Bragg. De plus, il définit les rendements de radiolyse et explique comment ils sont déterminés. Le chapitre 2 est consacré à la présentation du spectromètre conçu lors de cette thèse et utilisé pour mesurer les rendements radiolytiques dans les traces d'ions. Il détaille les différents protocoles de mesure, de traitement des données, ainsi que les méthodes utilisées pour déterminer les incertitudes associées aux mesures. Le chapitre 3 présente les premiers résultats expérimentaux obtenus en utilisant comme système chimique le dosimètre de Fricke. Le chapitre 4 se concentre sur la présentation des rendements déterminés spécifiquement pour certaines espèces radiolytiques d'importance qui sont l'électron hydraté, le radical hydroxyle, l'atome d'hydrogène et le peroxyde d'hydrogène. Il explique notamment, les méthodes expérimentales utilisées pour déterminer les rendements de chacune de ces espèces, principalement en utilisant le spectromètre décrit précédemment, à l'exception des rendements de  $H_2O_2$ , qui sont déterminés à l'aide d'une méthode basée sur la chimiluminescence. Une comparaison succincte des rendements sera faite avec les résultats de la simulation Monte Carlo proposée par le code Geant4-DNA. Enfin, le chapitre 5 est dédié à la présentation d'un montage expérimentale basé sur le comptage de photon et dont le but est d'étudier les propriétés de fluorescence de chromophores en solutions aqueuses soumis à des faisceaux ionisants. Des résultats préliminaires obtenus pour des faisceaux de protons accompagnent ce chapitre, qui sert d'introduction aux futures campagnes expérimentales prévues pour étudier les propriétés de fluorescences de molécules comme le résorufin, placées dans un environnement ionisant.

### Références

1. Bensasson, R. *et al.* *Histoire de la recherche contemporaine. Tome VI.* (CNRS Edition, 2017).
2. ASN. *Décision n° 2018-DC-0624 de l'Autorité de sûreté nucléaire du 30 janvier 2018 établissant la liste des installations nucléaires de base au 31 décembre 2017.* (2018).
3. Ducos, J. *et al.* *L'assainissement-démantèlement des installations nucléaires.* (Le moniteur, 2017).
4. Gossard, A., Grandjean, A. & Faure, S. Comment décontaminer des effluents liquides et des surfaces solides radioactifs ? *Actual. Chim.* 1–6 (2021).
5. Berthoud, G. *et al.* *L'instrumentation et la mesure en milieu nucléaire.* (2018).
6. LaVerne, J. A. Fluorescence in the Heavy Ion Radiolysis of Benzene. *J. Phys. Chem.* **100**, 18757–18763 (1996).
7. Spinks, J. W. T. & Woods, R. J. *An Introduction to Radiation Chemistry - Third Edition.* (Wiley, 1990).
8. Pimblott, S. M. & LaVerne, J. A. Effects of track structure on the ion radiolysis of the fricke dosimeter. *J. Phys. Chem. A* **106**, 9420–9427 (2002).

# Chapitre I.

Introduction au processus de  
radiolyse de l'eau

## Sommaire

|          |   |    |
|----------|---|----|
| 1.1.     | Introduction.....   | 11 |
| 1.2.     | Les rayonnements ionisants.....   | 12 |
| 1.2.1.   | Définition.....   | 12 |
| 1.2.2.   | Les différents types de rayonnement ionisants.....                                      | 12 |
| 1.3.     | Interaction rayonnement-matière.....  | 14 |
| 1.3.1.   | Les différentes interactions possibles.....   | 14 |
| 1.3.1.1. | Les photons de grandes énergies.....  | 14 |
| 1.3.1.2. | Les électrons.....  | 18 |
| 1.3.1.3. | Les particules lourdes chargées.....  | 21 |
| 1.3.1.4. | Les neutrons.....   | 21 |
| 1.3.2.   | Le dépôt d'énergie dans le milieu.....  | 22 |
| 1.3.2.1. | Le pouvoir d'arrêt – Formule de Bethe.....  | 22 |
| 1.3.2.2. | Le Transfert d'Energie Linéique (TEL) – Pic de Bragg.....                               | 22 |
| 1.3.2.3. | Le phénomène de dispersion en énergie (straggling).....                                 | 26 |
| 1.3.2.4. | La structure des traces d'ionisation.....   | 28 |
| 1.3.3.   | La dose et le débit de dose.....  | 33 |
| 1.4.     | Les mécanismes de la radiolyse de l'eau.....  | 33 |
| 1.4.1.   | Les différentes étapes de la radiolyse de l'eau (échelle temporelle des évènements).... | 33 |
| 1.4.1.1. | L'étape physique.....   | 33 |
| 1.4.1.2. | L'étape physico-chimique.....   | 34 |
| 1.4.1.3. | L'étape chimique.....   | 36 |
| 1.4.2.   | Les principales espèces chimiques de la radiolyse de l'eau.....                         | 37 |
| 1.4.2.1. | L'électron hydraté.....   | 37 |
| 1.4.2.2. | Le radical OH <sup>*</sup> .....  | 38 |
| 1.4.2.3. | Le radical H <sup>*</sup> .....   | 39 |
| 1.4.2.4. | Le peroxyde d'hydrogène.....  | 39 |
| 1.4.3.   | Les rendements radiolytiques.....   | 39 |
| 1.4.3.1. | Définition.....   | 39 |
| 1.4.3.2. | L'influence du TEL sur les rendements.....  | 41 |
| 1.4.3.3. | L'influence du pH sur les rendements.....   | 42 |
| 1.4.3.4. | La capture des radicaux.....  | 44 |
| 1.5.     | Simulation de la radiolyse de l'eau.....  | 46 |
| 1.5.1.   | Les modèles de diffusion.....   | 46 |



## Chapitre I.

---

|  |    |
|--|----|
| 1.5.2. Les modèles stochastiques ..... | 47 |
| 1.6. Conclusion .....                  | 49 |
| Références.....                        | 50 |

### 1.1. Introduction

Le terme de « radiolyse » est un mot créé il y a près d'un siècle à partir des mots grecques « radio » et « lyse » et qui signifie littéralement « coupure par rayonnement ». Ce mot a été inventé pour désigner le phénomène physico-chimique qui se passe lorsqu'un rayonnement ionisant interagit avec la matière. Très rapidement après la découverte des rayonnements ionisants, les chercheurs se sont focalisés sur les effets chimiques et biologiques induits par ces rayonnements sur la matière. Dès 1902, Giesel constate que le bromure de radium mis en solution aqueuse dégage de l'hydrogène et de l'oxygène gazeux. Ce phénomène devient l'objet d'études intense au sein du laboratoire de Marie Curie. Et en 1914, un de ses collaborateurs, André Debierne, formule l'hypothèse d'un processus chimique induit par les rayonnements ionisants impliquant les espèces radicalaires  $H^\bullet$  et  $OH^\bullet$ .<sup>1,2</sup>

Ces études initiales ont permis le développement et l'essor de la chimie sous rayonnement ionisant. La discipline s'est grandement concentrée sur l'étude des phénomènes de radiolyse dans l'eau pour plusieurs raisons. La première est que l'eau a été utilisée dès le départ pour refroidir les réacteurs plutonifères du projet Manhattan, puis pour refroidir les réacteurs nucléaires de deuxième et troisième génération. L'eau est également utilisée comme matériaux de radioprotection dans les piscines de stockage du combustible nucléaire usé puisqu'elle est très efficace pour capter et arrêter les rayonnements ionisants, et enfin elle existe en abondance. Enfin les applications médicales des rayonnements ionisants et la conquête spatiale ont également favorisé les études de la radiolyse dans l'eau.

Ce chapitre est une introduction à la chimie sous rayonnement ionisant. Les différents rayonnements ionisants existant sont présentés ainsi que leurs interactions possibles avec la matière. Les mécanismes découlant de cette interaction et amenant à la formation des principales espèces radiolytiques sont ensuite décrits. Et enfin le chapitre se termine par une présentation succincte de la théorie associée à cette matière ainsi que des méthodes de simulation de la radiolyse de l'eau.

### 1.2. Les rayonnements ionisants

#### 1.2.1. Définition

On désigne par le terme de « rayonnement ionisant » une onde électromagnétique suffisamment énergétique pour provoquer l'ionisation de la matière qu'elle traverse. De même, un faisceau de particules avec une énergie cinétique suffisante pour provoquer des ionisations de la matière lors de son passage est également considéré comme un rayonnement ionisant.<sup>3</sup>

#### 1.2.2. Les différents types de rayonnement ionisants

Le mode d'interaction du rayonnement ionisant va dépendre des caractéristiques individuelles des particules ou photons le composant et non des caractéristiques globales du faisceau. On distingue trois grandes catégories de rayonnement ionisants.

##### **a) Les rayonnements électromagnétiques**

Un rayonnement électromagnétique, de longueur d'onde  $\lambda$  et de fréquence  $\nu$ , se compose de photons possédant chacun une énergie  $E$ , une longueur d'onde  $\lambda$  et une fréquence  $\nu$ . Ces trois grandeurs sont reliées par la relation de Planck :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.1)$$

Avec  $h$  la constante de Planck ( $h \approx 6.63 \times 10^{-34} \text{ m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-1}$ ) et  $c$  la célérité de la lumière dans le vide ( $c \approx 3.00 \times 10^8 \text{ m}.\text{s}^{-1}$ ).

Les différents rayonnements électromagnétiques existants sont classés en fonction de leur mode de production, qui est en général associé à une certaine gamme d'énergie. Parmi toute la gamme existante de rayonnement électromagnétique, seuls les rayons X et les rayons gamma sont considérés comme ionisants. Les UVs, surtout les UVB et UVC, bien que pouvant provoquer des ionisations, s'ils ont une énergie suffisamment élevée, ne sont pas considérés comme ionisant et sont associés à la photochimie.

Les rayons X sont par exemple produits lorsqu'une cible est frappée par un faisceau d'électrons rapides. Plus le numéro atomique  $Z$  de la cible est élevé et plus la production de rayon X est efficace. Le rayonnement X ainsi produit présente un continuum d'énergie allant de zéro jusqu'à un maximum équivalent à celui du faisceau d'électron incident. Leur gamme d'énergie s'étale environ de 0,1 à 200 keV.

Les rayons gamma sont produits par des noyaux radioactifs. Ces noyaux instables vont subir une réaction de désintégration nucléaire au cours de laquelle un excédent d'énergie est libéré sous forme de rayonnement gamma. L'intervalle d'énergie des gammas commence à 10 keV et s'étend au-delà du GeV. Le cobalt 60 ( $^{60}\text{Co}$ ) est un isotope radioactif du cobalt qui est très largement utilisé comme source de rayonnement gamma dans l'industrie alimentaire et médicale comme moyen de stérilisation.

### ***b) Le rayonnement $\beta$***

Le rayonnement  $\beta$  se compose d'électrons (rayonnement  $\beta^-$ ) et de positron ( $\beta^+$ ). Il apparaît lors de la désintégration radioactive de certains noyaux comme le tritium ( $^3\text{H}$ ) ou le soufre 35 ( $^{35}\text{S}$ ). Des faisceaux d'électrons continus ou pulsés peuvent aussi être générés avec des accélérateurs linéaires ou avec des lasers impulsionnels de très haute intensité. Ces types d'appareils sont capables de produire des électrons sur une gamme d'énergie allant de quelques keV à plusieurs GeV.

### ***c) Le rayonnement $\alpha$ et les faisceaux d'ions et de neutrons***

Le rayonnement  $\alpha$  désigne un faisceau de noyaux d'hélium  $\text{He}^{2+}$  très énergétiques (quelques MeV) et formés lors de la désintégration alpha de certains éléments radioactifs comme celle de l'uranium 238 en thorium ou encore celle du radium en radon.

Les faisceaux d'ions énergétiques sont aussi des rayonnements ionisants et se composent de noyaux d'atomes. A priori n'importe quel noyau d'atome peut être utilisé comme ion énergétique. Le rayonnement  $\alpha$  est un cas particulier de faisceau d'ions. A l'exception de ce dernier, tous les faisceaux d'ions énergétiques sur Terre ne peuvent être générés que de manière artificielle avec des accélérateurs de particules, souvent des cyclotrons pour les faisceaux les plus énergétiques. On peut cependant noter que les ions énergétiques existent « naturellement » dans l'univers sous la forme du rayonnement

cosmique, qui est un cocktail de toute sorte d'ions et d'énergies.<sup>4</sup> Comparés aux rayonnements électromagnétiques et  $\beta$ , les faisceaux d'ions peuvent atteindre des énergies nettement plus élevées.

Enfin les neutrons à hautes énergies sont également des particules ionisantes qui sont formées lors des réactions de fission nucléaire. La particularité des neutrons par rapport aux faisceaux d'ions est qu'ils n'ont pas de charge électrique, ce qui les rend très pénétrant du fait de l'absence d'interaction électrostatique.

### 1.3. Interaction rayonnement-matière

#### 1.3.1. Les différentes interactions possibles

Lorsqu'un rayonnement ionisant traverse un milieu matériel, il interagit avec les atomes et molécules du milieu. Il transfère tout ou une partie de son énergie vers le milieu traversé, ce qui déclenche des phénomènes d'ionisation et d'excitation qui amènent ensuite à des réactions chimiques.

Les effets de l'interaction du rayonnement ionisant avec la matière vont dépendre de la quantité d'énergie déposée. Si l'énergie transférée est suffisante pour arracher un électron de son orbitale atomique, alors il y a ionisation et formation d'une paire électron-cation selon l'équation 1.2. Cette paire peut ensuite évoluer de différentes manières. Si l'électron formé est assez énergétique, il peut réaliser à son tour d'autres ionisations. La paire peut également se recombiner et reformer l'atome ou la molécule initial dans un état excité.



Si l'énergie transférée entraîne le passage d'un électron vers une orbitale atomique plus élevée sans l'ioniser, on dit que la molécule est excitée.

##### 1.3.1.1. Les photons de grandes énergies

En radiolyse de l'eau, on identifie trois types d'interaction principale entre les photons de grande énergie et les molécules. Il y a l'effet photoélectrique, l'effet Compton et la matérialisation de paires. La prédominance de ces modes d'interaction va dépendre de

l'énergie du photon incident et de la masse ou numéro atomique Z de l'atome avec lequel il interagit. La figure 1-1 présente les domaines de prédominance de ces trois interactions. Enfin il existe une quatrième interaction qui est l'effet photonucléaire et qui implique l'excitation du noyau atomique par le photon incident contrairement aux trois autres modes d'interaction.

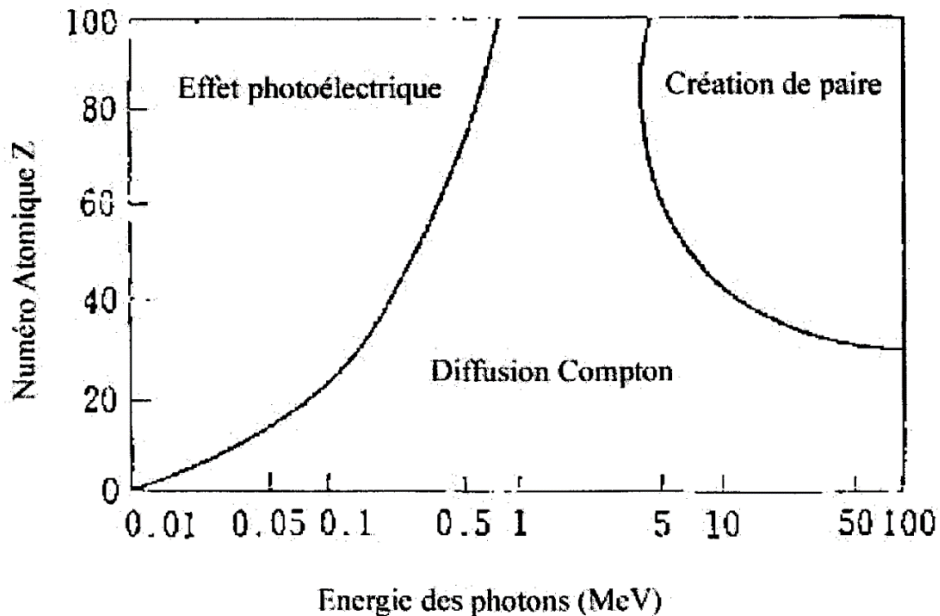


Figure 1-1 : Domaine de prédominance des interactions en fonction de l'énergie du photon incident et du numéro atomique de l'atome considéré.<sup>5</sup>

### ***L'effet photoélectrique***

Cet effet, illustré par la figure 1-2, consiste en l'absorption d'un photon d'énergie  $E_0$  par un électron du cortège électronique, ce qui entraîne son éjection. Une partie de l'énergie déposée fournit le travail d'extraction  $W_{\text{ext}}$  nécessaire pour arracher l'électron de son atome. Le reste se retrouve dans l'énergie cinétique  $E_{\text{cin}}$  que possède l'électron arraché. Souvent  $W_{\text{ext}}$  est négligeable devant  $E_{\text{cin}}$ .

$$E_0 = W_{\text{ext}} + E_{\text{cin}} \quad (1.3)$$

Le départ de l'électron entraîne l'apparition d'une lacune. S'il s'agit d'une lacune en couche interne, celle-ci se comble par le transfert d'un électron d'une orbitale plus haute. Ce transfert s'accompagne d'une libération d'énergie qui peut être émise soit sous forme d'un

photon X (fluorescence) soit être transférée à un électron d'une couche supérieure qui va à son tour être éjecté du cortège électronique par effet Auger.

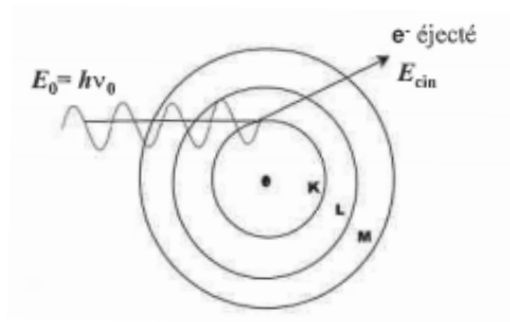


Figure 1-2 : L'effet photoélectrique.<sup>3</sup>

### ***L'effet Compton***

Cette interaction se traite comme une collision entre un photon assimilé à une particule de masse  $E/c^2$  et un électron du cortège électronique, avec conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. Au moment de la collision, une partie de l'énergie du photon incident est transféré à l'électron qui est arraché du cortège électronique. L'éjection de l'électron s'accompagne de l'émission d'un photon secondaire avec une énergie inférieure à celle du photon incident. La conservation de l'énergie s'écrit selon l'équation 1.4.

$$E_0 = h\nu_0 = h\nu' + E_{\text{cin}} \quad (1.4)$$

Avec  $h\nu_0$  l'énergie du photon incident,  $h\nu'$  l'énergie du photon secondaire et  $E_{\text{cin}}$  l'énergie de l'électron éjecté. La figure 1-3 décrit l'effet Compton.

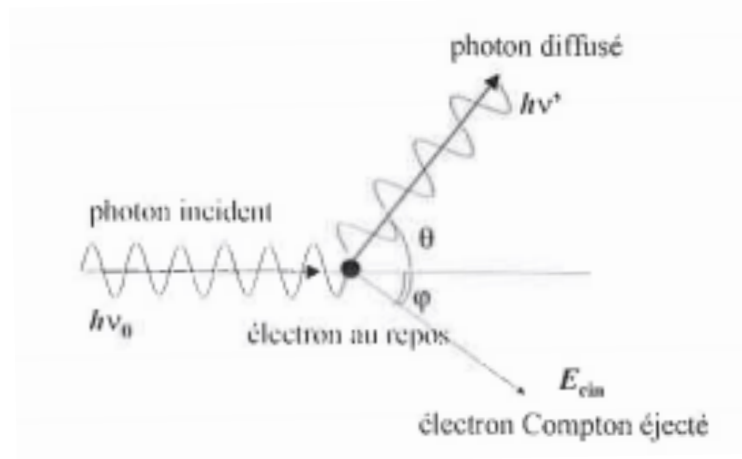


Figure 1-3 : Effet Compton.<sup>3</sup>

**La matérialisation de paires ( $e^-$ ,  $e^+$ )**

La figure 1-4 décrit la matérialisation de paires électron-positron. Ce phénomène a lieu lorsqu'un photon de haute énergie passe au voisinage d'un champ électrique intense (typiquement au voisinage du noyau d'un atome). Si l'énergie du photon incident est supérieure ou égale à l'équivalent énergétique de la masse de deux électrons (1,02 MeV), alors le photon peut se transformer en une paire d'électron-positron ( $e^-$ ,  $e^+$ ). Le photon disparaît et l'excès d'énergie incidente se retrouve sous forme d'énergie cinétique également répartie entre l'électron et le positron. Par la suite, le positron généré s'annihile avec un autre électron présent dans la matière traversée, générant ainsi deux photons partant dans des directions opposées.

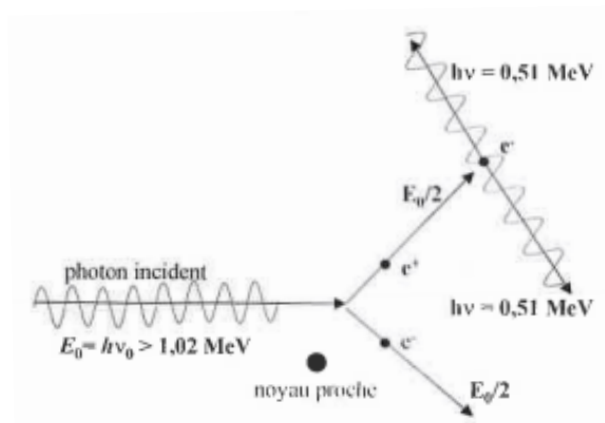


Figure 1-4 : La matérialisation de paires ( $e^-$ ,  $e^+$ ).<sup>3</sup>



### ***L'effet photonucléaire***

Les photons d'énergie supérieure à 10 MeV peuvent être absorbés par le noyau atomique et non plus par le nuage électronique. Le noyau se retrouve alors dans un état excité. Il retourne à son état initial en émettant soit un neutron (réaction  $\gamma, n$ ) soit un proton (réaction  $\gamma, p$ ). Le premier cas est le plus fréquent et se traduit par la formation d'un isotope de l'atome excité. Dans le deuxième cas, l'éjection du proton a réduit de 1 le numéro atomique de l'atome initial et l'a transformé en un nouvel élément.

Les noyaux formés de cette manière sont souvent instables et donc radioactifs. Dans ce cas, on parlera de radioactivité induite par le rayonnement ionisant. Les seuils énergétiques de l'effet photonucléaire sont de 10 à 15 MeV pour les éléments légers, et de 8 MeV pour les éléments lourds. La radioactivité induite est la raison pour laquelle dans l'industrie nucléaire on évite de générer des rayonnements gamma avec des photons d'énergie supérieure à 10 MeV.

#### 1.3.1.2. Les électrons

Les électrons, contrairement aux photons, possèdent une masse et une charge. Les mécanismes de perte d'énergie sont donc différents de ceux des photons et cette remarque s'applique également aux ions lourds. Il existe essentiellement deux mécanismes de perte d'énergie dont la prédominance dépend de l'énergie de l'électron ainsi que du milieu traversé. Le premier mécanisme de perte d'énergie est la diffusion inélastique qui permet l'ionisation directe en arrachant des électrons au nuage électronique des atomes rencontrés. Le second mécanisme est le « Bremsstrahlung » ou rayonnement de freinage. La figure 1-5 présente les domaines de prédominance de ces mécanismes dans l'eau. Les électrons peuvent aussi diffuser de manière élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie. Enfin pour les électrons à très haute énergie, il existe un troisième mode de perte d'énergie qui est le rayonnement Tcherenkov.

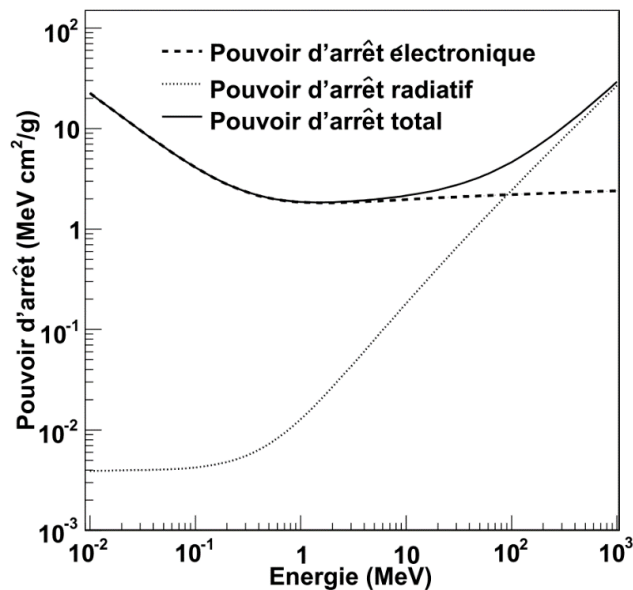


Figure 1-5 : Graphe de prédominance des pouvoirs d'arrêt électronique (collision inélastique) et radiatif (Bremsstrahlung) d'un électron énergétique en fonction de son énergie cinétique dans l'eau.<sup>6</sup>

### ***La diffusion inélastique***

Il y a diffusion inélastique lorsque l'interaction d'un électron incident avec une autre particule résulte en une perte d'énergie pour l'électron incident. Typiquement cette interaction est de type coulombienne, où un électron incident avec une énergie  $E_0$  s'approche d'un autre électron du nuage électronique d'un atome jusqu'à ce que la force électrostatique les repousse. On parle également dans ce cas de collision inélastique. L'électron incident est dévié et l'autre est éjecté perpendiculairement. Dans les faits, les deux électrons au moment de la collision sont indiscernables. On considère donc par convention, que l'électron avec la plus grande énergie cinétique après la collision est l'électron incident. La quantité d'énergie transférée au moment de la collision dépend de la distance à laquelle les électrons se sont approchés. A longue distance le transfert est faible et l'électron incident est peu dévié. A l'inverse, à courte distance, le transfert est plus important et l'énergie transférée proche de  $E_0/2$ . Les deux électrons sont aussi déviés d'un angle proche de  $45^\circ$ . Cette interaction permet l'ionisation directe d'un atome en arrachant un électron de sa couche électronique. L'ionisation peut être suivie de l'émission d'un photon ou d'un électron Auger de manière analogue à ce qui se passe avec l'effet photoélectrique. Il est important de noter que les collisions inélastiques entre un ion énergétique et un électron s'effectuent selon les mêmes

modalités. La grosse différence avec la collision électron-électron est qu'un ion a une masse bien plus importante que celle d'un électron ce qui a comme conséquence une faible déviation de l'ion au moment de la collision comme l'illustre la figure 1-6.

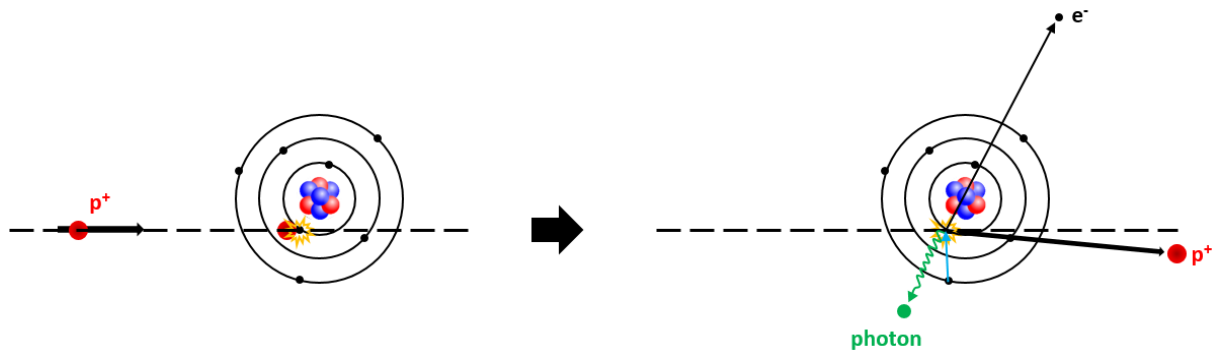


Figure 1-6 : Collision inélastique entre un proton et un électron.

### ***La diffusion élastique***

On parle de diffusion élastique lorsque l'interaction d'un électron incident avec une autre particule n'entraîne aucune perte d'énergie pour l'électron incident. Il peut en revanche subir des déviations de trajectoire qui peuvent être importantes.<sup>7</sup> Les probabilités de collisions élastiques augmentent pour des électrons de faible énergie.

### ***Le rayonnement de freinage, dit Bremsstrahlung***

D'après les lois de l'électromagnétisme classique, une particule chargée soumise à une force/accélération émet un rayonnement électromagnétique, ce qui se traduit par une perte d'énergie et donc un ralentissement dans le cas d'un électron. Ce phénomène se passe lorsqu'un électron d'énergie  $E_0$  passe au voisinage d'un noyau chargé positivement. Il est alors dévié par les forces coulombiennes et émet des photons avec une énergie comprise entre 0 et  $E_0$ . Si les photons émis de cette manière ont une énergie suffisante, ils peuvent à leur tour ioniser les atomes du milieu.

### ***Le rayonnement Tcherenkov***

Ce type de rayonnement peut être assimilé aux ondes de chocs produites lors du passage du mur du son par un objet dans l'air. Dans un milieu d'indice  $n$ , la lumière possède une célérité  $c/n$ . Des électrons suffisamment énergétiques peuvent donc avoir des célérités supérieures à celle de la lumière dans ce milieu. Ces électrons ultra-rapides émettent alors un

rayonnement de photons polychromatiques dans le domaine de l'UV. C'est le rayonnement Tcherenkov. Ce type de rayonnement est notamment observé dans les piscines de stockage de combustible usé. C'est également lui qui est l'origine des phosphènes subits par les astronautes dans l'espace.

### 1.3.1.3. Les particules lourdes chargées

Les particules lourdes chargées rassemblent tous les ions (proton, particule alpha, ion carbone, etc...). Elles interagissent avec le milieu selon les mêmes processus que ceux des électrons. Elles transfèrent leur énergie dans le milieu par des collisions inélastiques. Le Bremsstrahlung est également présent mais est de bien plus faible intensité que pour les électrons ( $4 \times 10^6$  fois plus faible pour les protons).

L'une des grosses différences entre un électron et un ion porte sur la différence de masse. Comme un ion est bien plus lourd qu'un électron, la quantité d'énergie cinétique qu'il va transférer à une autre particule collisionnée va représenter une proportion de son énergie cinétique initiale bien plus faible que pour un électron. La conséquence est qu'il va être peu dévié de sa trajectoire contrairement à un électron qui est capable de céder jusqu'à la moitié de son énergie cinétique en une collision. La trajectoire d'une particule lourde chargée est donc beaucoup plus rectiligne.

### 1.3.1.4. Les neutrons

Les neutrons contrairement aux autres particules présentées ne possèdent pas de charge électriques. Ils ne sont donc pas soumis aux interactions coulombiennes au voisinage des atomes. Ainsi ils possèdent un fort pouvoir pénétrant dans la matière. Les neutrons ne sont pas capables d'ioniser directement les atomes étant donné qu'ils ne peuvent pas interagir avec les électrons. En revanche les réactions nucléaires qu'ils déclenchent peuvent entraîner des ionisations indirectes via la production de photons gamma ou de noyaux légers énergétiques.

### 1.3.2. Le dépôt d'énergie dans le milieu

#### 1.3.2.1. Le pouvoir d'arrêt – Formule de Bethe

Le dépôt d'énergie dans le milieu est caractérisé par le pouvoir d'arrêt, qui est défini comme la perte d'énergie de la particule ionisante par unité de longueur traversée. L'expression 1.5 représente la formule du TEL que Bethe a déterminée en utilisant l'approximation de Born-Bethe valable pour les électrons et ions de grande vitesse incidente<sup>5</sup>. Cette formule est valable dans le cas d'une interaction entre une particule ionisante et un électron (pouvoir d'arrêt électronique).

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{el} = \frac{4\pi e^4 Z_i^2 n N}{m v_i^2} \cdot \ln\left(\frac{2m v_i^2}{I}\right) \quad (1.5)$$

Avec  $m$  et  $e$  la masse et la charge de l'électron,  $Z_i$  la charge effective de la particule incidente,  $N$  le nombre d'atomes/molécules dans le milieu par unité de volume,  $n$  le nombre d'électrons dans l'atome ou la molécule,  $v_i$  la vitesse de la particule incidente et  $I$  le potentiel d'ionisation.

Le TEL s'exprime en  $J.m^{-1}$  mais cette unité est rarement utilisée. Le  $keV.\mu m^{-1}$  ou le  $MeV.cm^2.g^{-1}$  sont plus couramment utilisés.

L'expression 1.5 permet de voir que le pouvoir d'arrêt électronique augmente avec la charge effective de la particule ionisante et est d'autant plus faible que sa vitesse est élevée.

La perte d'énergie causée par une interaction avec un noyau est caractérisée par le pouvoir d'arrêt nucléaire et celle causée par une émission de photon est caractérisée par le pouvoir d'arrêt radiatif. Il est possible de définir un pouvoir d'arrêt total comme la somme des différents pouvoirs d'arrêt.

$$S = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{el} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuc} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{rad} \quad (1.6)$$

#### 1.3.2.2. Le Transfert d'Énergie Linéique (TEL) – Pic de Bragg

Le Transfert d'Énergie Linéique ou TEL est défini par Mozumder comme l'énergie reçue par le médium dans le voisinage immédiat de la trajectoire de la particule ionisante.<sup>8</sup> Il représente la somme des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire. Dans les configurations expérimentales mises en place dans cette thèse, le pouvoir d'arrêt nucléaire est négligeable devant le pouvoir d'arrêt électronique. Nous assimilerons le TEL au pouvoir d'arrêt électronique.

La figure 1-7 représente la variation du TEL d'un proton et d'un ion carbone en fonction de l'énergie cinétique de la particule et la figure 1-8 représente le TEL en fonction de la distance parcourue dans la trace pour ces mêmes ions. Ces figures permettent de voir qu'au fur et à mesure que la particule transfère son énergie dans le milieu qu'elle traverse, son TEL augmente jusqu'à atteindre un maximum. Les courbes du TEL le long de la trace peuvent se découper en deux parties. Il y a une première partie à gauche où le TEL est faible et varie très peu le long de la trace (il est quasi-constant). Puis à la fin de la trace, le TEL augmente de manière très significative jusqu'à atteindre un maximum. Ce transfert d'énergie soudain en fin de trace s'effectue sur une portion très fine de la trace (moins de 1 mm). Le pic formé par le TEL à cet endroit de la trace est nommé le Pic de Bragg (PB).

Les figures 1-7 et 1-8 permettent également de bien mettre en évidence la dépendance du TEL au Z de la particule ionisante puisqu'il y a un ordre de grandeur entre le TEL d'un proton et celui d'un ion carbone qui correspond grossièrement à celui entre leur Z respectif.

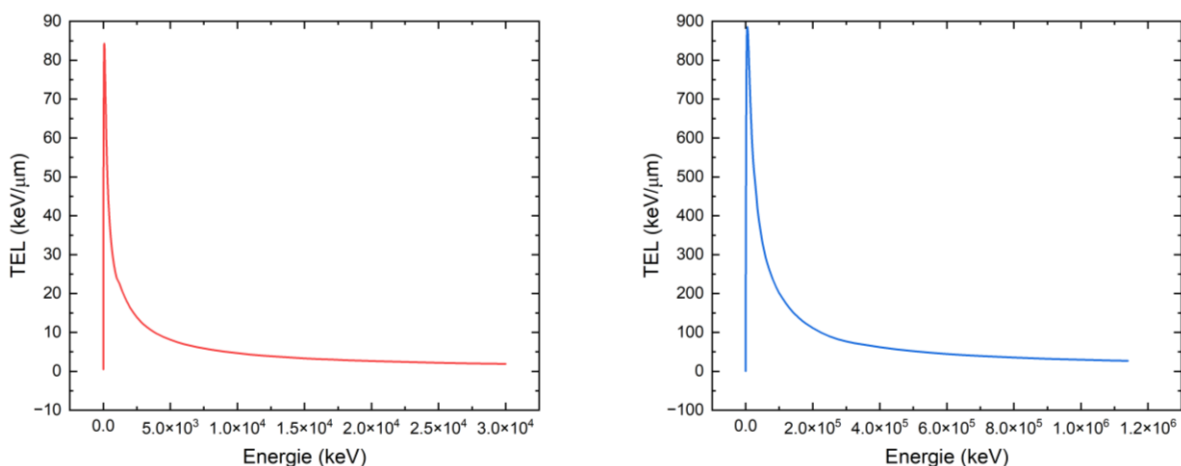


Figure 1-7 : TEL en fonction de l'énergie cinétique pour un proton avec une énergie initiale de 30 MeV (—) et un ion carbone avec une énergie initiale de 1,14 GeV (—). Ces courbes ont été obtenues à partir des tableaux de valeurs fournis par SRIM 2013.<sup>9</sup>

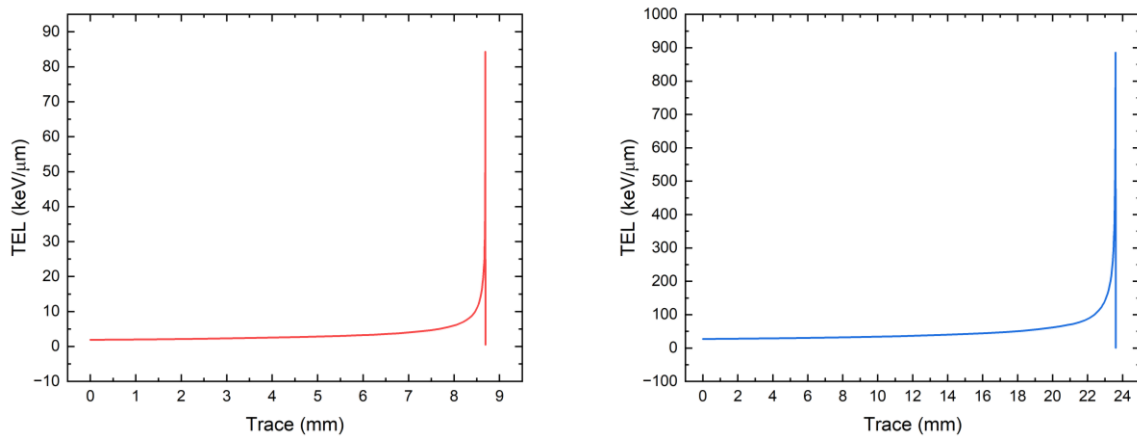


Figure 1-8 : TEL en fonction de la distance parcourue dans la trace pour un proton avec une énergie initiale de 30 MeV (—) et un carbone avec une énergie initiale de 1,14 GeV (—).

Le TEL joue un rôle important dans la caractérisation des traces d’ionisation puisque la densité d’ionisation dans les traces d’ions est corrélée au TEL de la particule ionisante. On appelle densité d’ionisation la fréquence et la répartition des évènements d’ionisation le long du parcours de la particule ionisante. Ainsi un TEL faible est associé à une densité d’ionisation basse et un TEL fort est associé à une densité d’ionisation élevée. La figure 1-9 illustre ce principe pour un proton. Un proton avec une énergie cinétique élevé de 300 MeV et qui a donc un TEL faible, engendre une trace avec une faible densité d’ionisation. A l’inverse un proton de 5 MeV et donc avec un TEL nettement plus élevé, engendre une trace avec une densité d’ionisation forte. Au niveau du PB les densités d’ionisation générées sont logiquement maximales. Ces considérations sur la densité d’ionisation dans les traces de particules sont très importantes car les effets générés dans les traces d’ionisation peuvent en dépendre fortement comme on le verra par la suite. Cela implique que ces effets ne sont pas les mêmes en fonction de la position dans la trace. Par ailleurs si on devait comparer la trace d’ionisation d’un proton à celle d’un ion carbone, la densité d’ionisation de l’ion carbone serait nettement supérieure à celle du proton du fait de son TEL 10 fois plus grand. Enfin, si on devait comparer la densité d’ionisation de deux ions de Z différents, ayant le même TEL, on verrait que l’ion le plus lourd (avec le Z le plus élevé) aurait la vitesse la plus élevée (cf. expression 1.5) et aurait une densité d’ionisation légèrement plus faible que l’ion plus léger. Cela montre que la nature même de la particule ionisante a un impact sur sa densité d’ionisation indépendamment du TEL.<sup>10</sup>

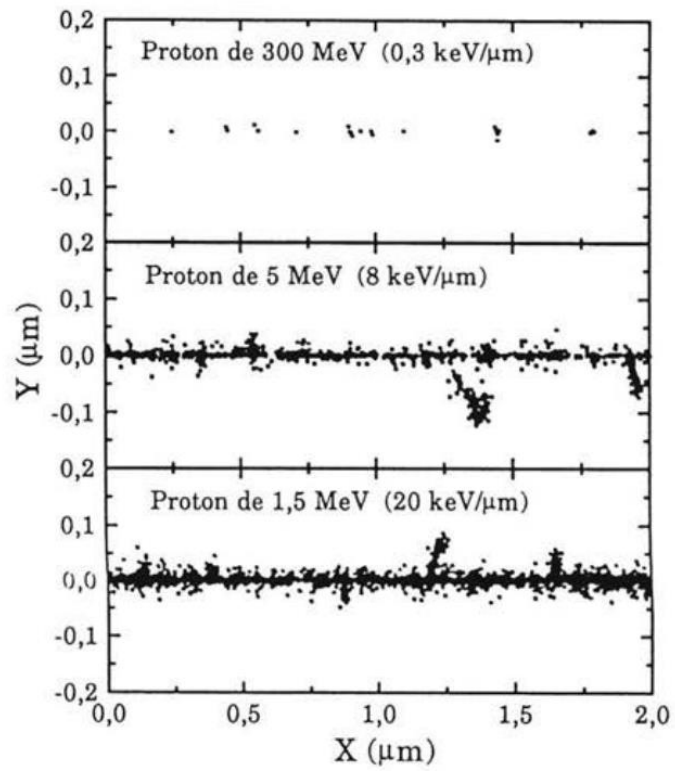


Figure 1-9 : Projection dans un plan des positions des espèces produites par des protons de différentes énergies et calculée avec un code Monte-Carlo développé par Frongillo et al.<sup>11</sup>



### 1.3.2.3. Le phénomène de dispersion en énergie (straggling)

Un faisceau d'ions ou d'électrons, lorsqu'il se propage dans un matériau, va subir ce que l'on appelle une dispersion énergétique ou « straggling ». Cette dispersion recouvre deux phénomènes qui sont la dispersion longitudinale et la dispersion angulaire. La dispersion du faisceau est aussi associée à la notion de parcours moyen de la particule dans le milieu pour une énergie cinétique initiale donnée. C'est une notion statistique et c'est la valeur que rapporte le logiciel SRIM lorsqu'on lui demande la portée d'un ion donné pour une énergie cinétique initiale donnée.

#### ***La dispersion longitudinale***

Quand une particule ionisante traverse un milieu, elle entre en collision avec les atomes du milieu jusqu'au moment où elle a transféré toute son énergie cinétique au milieu et est capturée. Les événements de collision qu'elle subit le long de la trace ont lieu de manière aléatoire, ce qui signifie que dans un faisceau de particules ionisantes, chacune des particules composant le faisceau connaît une histoire différente dans la trace. En considérant un faisceau d'ions strictement monocinétique, cela implique que les ions ne vont pas tous s'arrêter au même endroit dans la trace. C'est ce que l'on appelle la dispersion longitudinale.

Cette dispersion est provoquée par la localisation des événements de collision, et par le nombre d'électrons arrachés et la quantité d'énergie cinétique transférée qui varie d'une collision à une autre. Pour les particules à très faible énergie, la fluctuation de la charge effective a également un impact sur la dispersion longitudinale.

La distribution de la perte d'énergie cinétique est donnée par la formule 1.7. Sa forme est celle d'une gaussienne avec un écart-type  $\sigma_e$  après la traversée d'un matériau d'épaisseur  $\Delta x$ .<sup>12</sup>

$$f(\Delta E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_e} \exp\left(-\frac{(\Delta E - \langle \Delta E \rangle)^2}{2\sigma_e^2}\right) \quad (1.7)$$

$$\sigma_e^2 = 4\pi \cdot Z_{eff}^2 \cdot Z \cdot N \cdot \Delta x \cdot \left(\frac{1 - \frac{\beta^2}{2}}{1 - \beta^2}\right) \quad (1.8)$$

Avec  $Z_{\text{eff}}$  la charge effective de la particule incidente,  $N$  le nombre d'atomes de numéro atomique  $Z$  par unité de volume du matériau absorbant et  $\beta = v/c$  (avec  $v$  la vitesse de la particule incidente et  $c$  la célérité de la lumière dans le vide).  $\langle \Delta E \rangle$  représente la valeur moyenne de  $\Delta E$ .

L'écart-type  $\sigma_e$ , donné par l'expression 1.8, et qui représente aussi la largeur de la distribution en énergie s'accroît au fur et à mesure que l'on avance dans la trace du fait de la dispersion croissante en énergie. Par ailleurs la dispersion est d'autant plus importante que la trace est longue, ce qui est illustré par la figure 1.10. Le PB d'un faisceau de particules ionisantes est un PB moyen et la dispersion longitudinale se traduit par un élargissement et un affaissement du PB moyen par rapport au PB individuel de chacun des ions du faisceau.

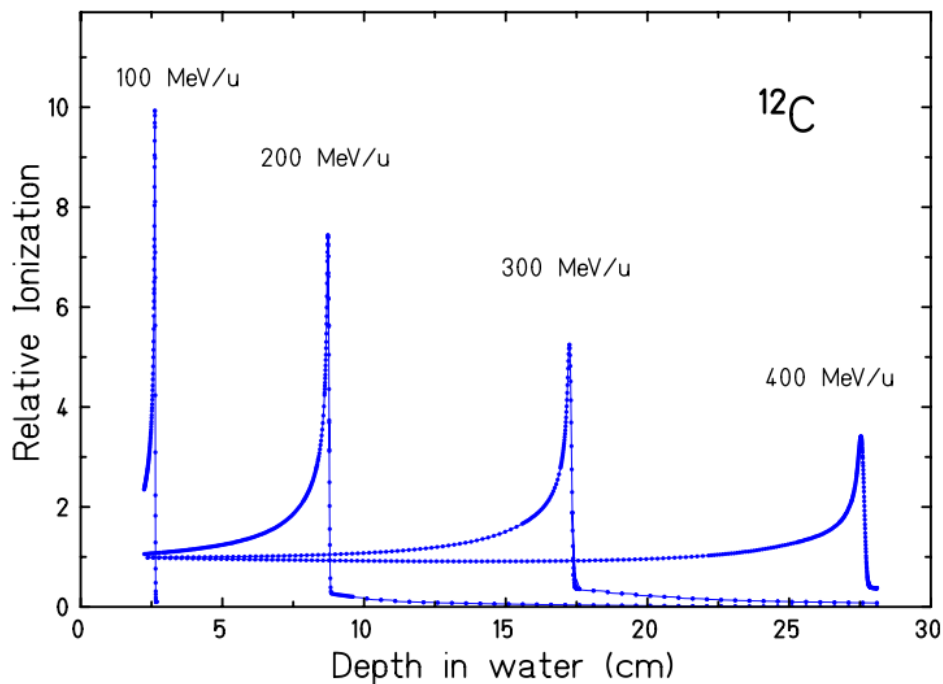


Figure 1-10 : Distribution relative du dépôt d'énergie le long de la trace d'ions carbone avec des énergies initiales différentes.<sup>13</sup>

### ***La dispersion angulaire***

La dispersion angulaire d'un faisceau d'ions est due au changement de trajectoire qui accompagne chacune des collisions d'une particule ionisante avec les atomes du milieu. Dans le cas d'un faisceau d'ions, ces déviations de trajectoire sont essentiellement causées par les collisions avec les noyaux atomiques. Les collisions avec les électrons induisent des déviations

qui sont négligeables. Ce phénomène de dispersion angulaire a été longuement étudié et a fait l'objet de nombreuses contributions dans la littérature dont la plus importante est celle de Molière.<sup>14</sup> Les énergies des faisceaux de protons utilisés lors de cette thèse étaient inférieures à 30 MeV et celles des carbones étaient de 95 MeV/A et les largeurs de faisceaux utilisées étaient de 8 mm ou de 10 mm. Donc selon la figure 1-11, la dispersion angulaire des faisceaux utilisés au cours de cette thèse est négligeable par rapport à la largeur des faisceaux. C'est pour cette raison qu'elle n'est pas prise en compte dans la suite de cette thèse contrairement à la dispersion longitudinale.

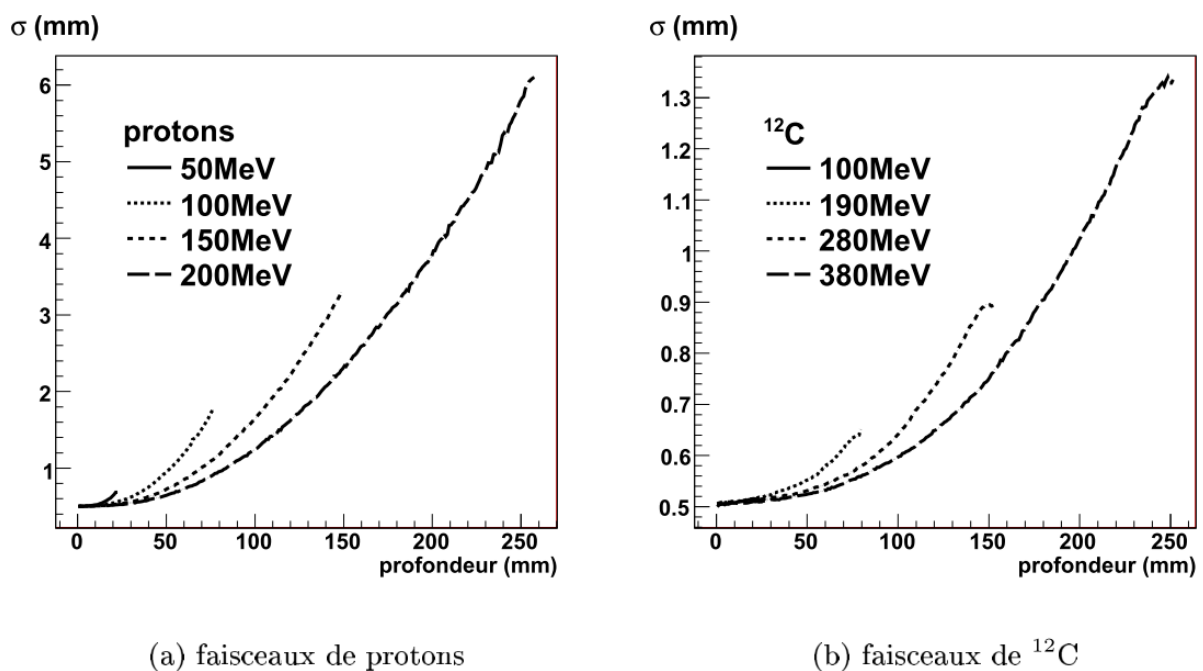


Figure 1-11 : Dispersion angulaire de faisceaux de protons et d'ions carbone avec différentes énergies initiales. A noter que l'énergie initiale indiquée pour les ions carbone est en MeV/A (MeV par nucléon) et non pas en MeV.<sup>6</sup>

#### 1.3.2.4. La structure des traces d'ionisation

Un faisceau de particules ionisantes génère sur son passage des ionisations. Ces dernières sont par nature un phénomène local donc elle génère l'apparition d'hétérogénéités dans la matière traversée. Cette particularité est très importante en radiolyse de l'eau puisqu'elle va impacter les réactions chimiques se déroulant après l'ionisation. Les régions ainsi ionisées sont

de tailles et de formes différentes en fonction de la quantité d'énergie déposée. Cette quantité dépend du TEL et de la nature de la particule ionisante.

**La structure des traces d'électron**

Lorsqu'un électron énergétique traverse un milieu, il transfère une partie de son énergie à d'autres électrons qui sont alors arrachés à leur atome et provoque une ionisation du dit atome. Si l'énergie transférée à l'électron arraché par l'électron incident est suffisante, cet électron peut à son tour déclencher d'autres ionisations en arrachant des électrons à des atomes situés plus loin et ainsi de suite. La figure 1-12 décrit les différents types d'évènement d'ionisation pouvant avoir lieu le long de la trace d'un électron.

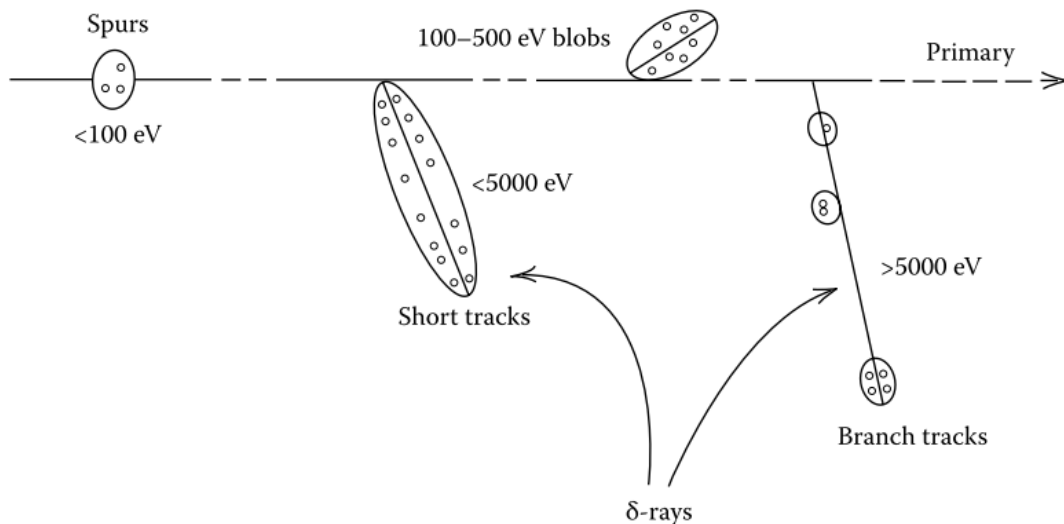


Figure 1-12 : Les différents types de dépôt d'énergie dans l'eau pour un électron avec une énergie cinétique initiale élevée. Il est à noter que les short « tracks » et les « branch tracks » (traces courtes et traces secondaires) sont aussi collectivement désignés sous le terme de  $\delta$ -rays (rayons  $\delta$ ).<sup>15</sup>

- i) Pour un dépôt d'énergie inférieur à 100 eV, l'électron incident est peu dévié et l'électron secondaire est éjecté avec une énergie faible. Ce dernier possède donc un TEL élevé et va, à son tour, ioniser ou exciter un nombre restreint de molécules contenues dans un petit volume appelé « grappe » ou « spur ». Dans l'eau, une grappe a un diamètre de 2 nm et contient en moyenne 3 à 4 paires d'ions.

- ii) Pour un dépôt de 100 à 500 eV, les ionisations sont plus rapprochées et chaque électron éjecté génère sa propre grappe. Il se forme alors un « essaim » ou « blob », c'est-à-dire un regroupement de grappes qui se recouvrent les unes les autres.
- iii) Pour un dépôt de 0,5 à 5 keV, l'ionisation génère une trajectoire courte (« short track ») où les grappes formées se recouvrent moins que dans un blob.
- iv) Pour un dépôt supérieur à 5 keV, l'ionisation génère une trajectoire secondaire (« branch track ») qui se traite similairement à la trajectoire principale.

### ***La structure des traces d'ions***

La structure des traces d'ions va fortement dépendre du TEL de l'ion. Si l'ion possède un TEL faible, alors sa structure de trace est très similaire à celle d'un électron avec la génération de grappes éloignées les unes des autres et va produire aussi quelques électrons secondaires  $\delta$ .

Lorsque l'ion possède un TEL élevé, les événements d'ionisation qu'il engendre sont plus proches spatialement les uns des autres et les spurs qu'il génère se recouvrent. De plus, les électrons secondaires  $\delta$  qu'il génère vont eux aussi entraîner des ionisations en s'éloignant de la trace de l'ion. On peut ainsi distinguer deux régions dans la trace de cet ion, qui sont représentées sur la figure 1-13.

- Une première région constituée d'une gaine d'ions positifs et d'électrons au voisinage directe de la trajectoire de l'ion énergétique. La densité d'ionisation est la plus élevée dans cette région. Elle forme le cœur de la trace et concentre la majorité de l'énergie déposée par l'ion.
- A l'extérieur de cette gaine, les électrons secondaires  $\delta$  qui se sont échappés du cœur de la trace vont à leur tour générer une cascade d'ionisations. La densité d'ionisation dans cette région est bien plus faible que dans le cœur. Cette région constitue la pénombre de la trace.

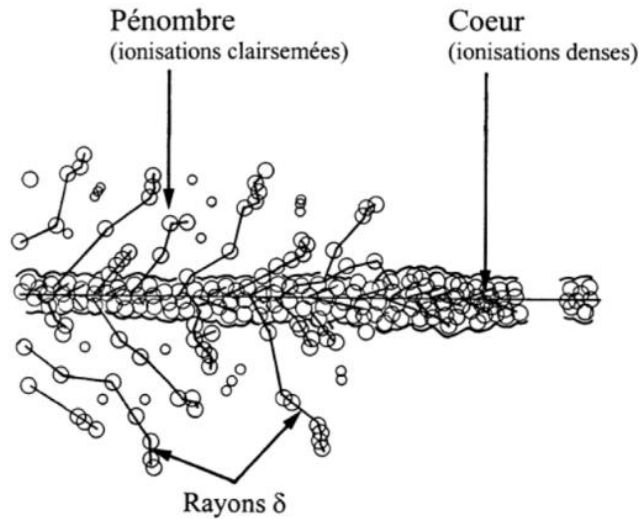


Figure 1-13 : Trajectoire d'un ion lourd. Le cœur de la trace est représenté ainsi que sa pénombre.<sup>16</sup>

Comme le TEL des ions est lié à leur numéro atomique, la structure de leur trace l'est également. En d'autres termes, les traces d'ions « légers » (par exemple  $H^+$  et  $He^{2+}$ ) sont similaires à celle des électrons, tandis que les traces d'ions lourds (par exemple  $C^{6+}$ ) ont une structure similaire à celle de la figure 1-13. La figure 1-14 permet de visualiser à partir de quelle énergie cinétique le seuil de recouvrement des grappes dans la trace est atteint pour différents ions.

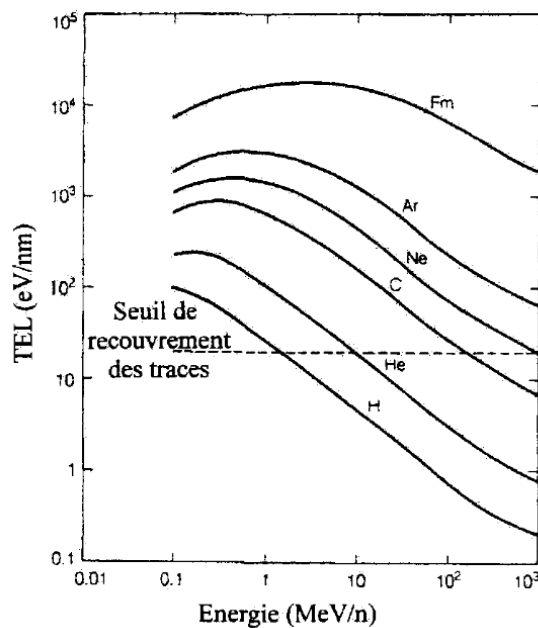


Figure 1-14 : TEL de différents ions en fonction de leur énergie cinétique en MeV/A. Le niveau du seuil de recouvrement des grappes dans la trace est indiqué en pointillé.<sup>17</sup>

Il est possible d'évaluer le rayon  $r_c$  du cœur de la trace d'un ion avec l'expression 1.9. On notera que ce rayon ne dépend pas de la charge de l'ion mais seulement de sa vitesse. Il est également possible d'évaluer l'énergie maximale  $E_{max}$  des électrons secondaires générés par cet ion avec l'expression 1.10.  $E_{max}$  augmente avec la vitesse de l'ion (i.e. son énergie cinétique). Le rayon de pénombre augmente donc également, ce qui est visible sur la figure 1-15.

$$r_c = \frac{v}{\sqrt{\frac{4 \pi n e^2}{m}}} \quad (1.9)$$

$$E_{max} = \frac{2mv^2}{1 - \beta^2} \quad (1.10)$$

Avec  $v$  la vitesse de la particule incidente,  $m$  la masse de l'électron,  $n$  la densité électronique dans l'eau,  $e$  la charge de l'électron et  $\beta = v/c$  (avec  $c$  la célérité de la lumière dans le vide).

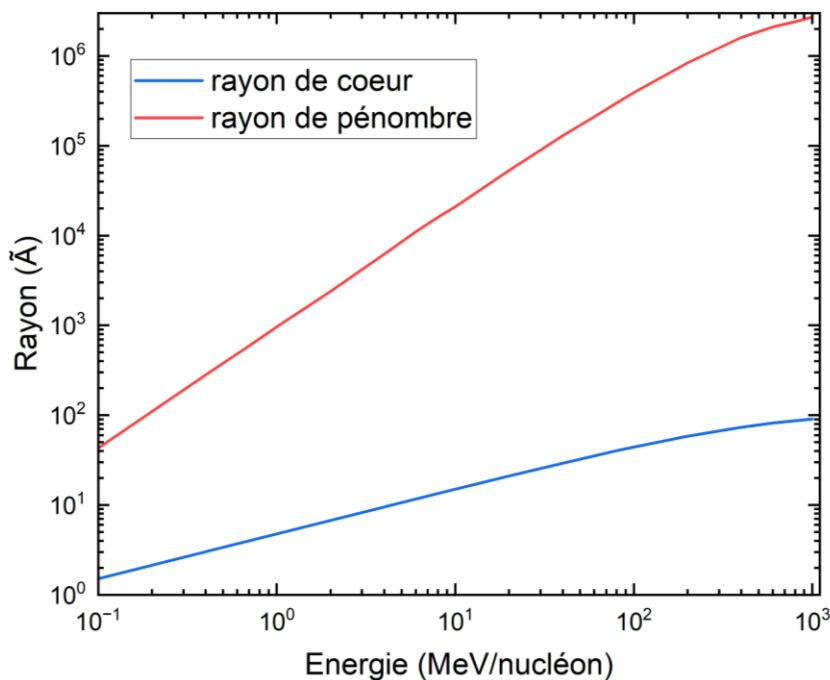


Figure 1-15 : Rayon du cœur et rayon de la pénombre d'une trace d'ion en fonction de l'énergie cinétique de cet ion.<sup>18</sup>

### 1.3.3. La dose et le débit de dose

La dose est définie comme la quantité d'énergie totale absorbée par unité de masse irradiée. L'unité de cette grandeur est le Gray avec  $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J.kg}^{-1}$ . Le débit de dose représente quant à lui la dose déposée par unité de temps et son unité est le  $\text{Gy.s}^{-1}$ . La dose est une grandeur qui joue un rôle essentiel dans la détermination des rendements radiolytiques. La manière dont elle a été déterminée au cours de cette thèse est décrite au chapitre 2.

### 1.4. Les mécanismes de la radiolyse de l'eau

#### 1.4.1. Les différentes étapes de la radiolyse de l'eau (échelle temporelle des évènements)

La radiolyse de l'eau démarre par l'irradiation d'un volume d'eau avec un faisceau de particules ionisantes et termine avec le retour à l'équilibre du système. Pour décrire cette radiolyse, on découpe le déroulé des évènements en trois étapes : l'étape physique, l'étape physico-chimique et l'étape chimique. On utilise également le modèle de diffusion pour décrire le parcours des espèces radiolytiques formées au cours de la radiolyse. Ces modèles sont relativement bien documentés pour l'eau.<sup>19,20</sup>

##### 1.4.1.1. L'étape physique

L'étape physique est une étape extrêmement rapide terminée au bout  $10^{-16}$  secondes. Au cours de cette étape, l'énergie de la particule ionisante incidente est transférée au système. L'intervalle considéré est trop court pour permettre la réalisation de mouvements moléculaires. Seuls les processus électroniques d'excitation et d'ionisation se passent au cours de cette étape.



A l'issue de cette étape, les espèces formées sont les molécules d'eau ionisées, les molécules d'eau excitées et les électrons arrachés.



### 1.4.1.2. L'étape physico-chimique

Cette étape se compose de l'ensemble des processus amenant à l'établissement d'un équilibre thermique dans le système. Elle est considérée comme terminée à  $10^{-12}$  secondes. C'est au cours de cette étape que les produits radicalaires/ioniques/moléculaires primaires ( $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{H}^\bullet$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2$ , etc...) vont se former par recombinaison/dissociation des paires électrons/cations de l'eau formées lors de l'étape physique, ou par dissociation homolytique des molécules d'eau excitées.

#### **Devenir des $e^-$ :**

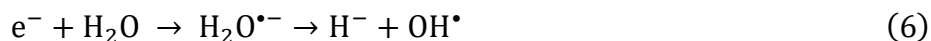
Un électron arraché par la particule ionisante peut avoir deux destinées. S'il possède une grande quantité d'énergie cinétique, il va diffuser loin de son atome parent et va à son tour interagir avec d'autres atomes sur sa trajectoire et les ioniser ou les exciter. Ainsi il perd de l'énergie et ralentit au fur et à mesure des collisions jusqu'à ce qu'il soit thermalisé par le milieu qu'il traverse, c'est à dire qu'il atteint l'équilibre thermique avec le liquide l'entourant. Dans le cas de l'eau, cet électron est considéré comme thermalisé lorsqu'il atteint une énergie inférieure à 0,025 eV à 25 °C (réaction (3)). Une fois thermalisé, cet électron s'entoure de molécules d'eau voisines (entre 4 et 5 selon les auteurs) : on dit qu'il se solvate et forme un électron hydraté ( $e_{\text{aq}}^-$ ) (réaction (4)).



Si l'électron arraché a une énergie cinétique faible, alors il se thermalise au voisinage de sa molécule d'eau mère. Par l'effet des interactions coulombiennes, il peut alors se recombiner avec l'ion  $\text{H}_2\text{O}^+$  pour redonner une molécule d'eau excitée. La recombinaison, dite géminée, a lieu à condition que la distance entre l'électron et l'ion soit suffisamment faible.<sup>21</sup>



Une troisième réaction peut avoir lieu avec un électron excité mais pas encore thermalisé. Il peut s'associer à une molécule d'eau, qui va ensuite immédiatement se dissocier pour donner  $\text{H}^\bullet$  et  $\text{OH}^\bullet$ . C'est l'attachement dissociatif, qui est une des voies de formation du dihydrogène.<sup>22</sup>



### Devenir de $H_2O^+$

L'ion  $H_2O^+$  étant très instable, c'est l'espèce la plus oxydante de l'eau, il réagit immédiatement avec une autre molécule d'eau par transfert de proton pour former l'ion  $H_3O^+$  et le radical  $OH^{\bullet}$ .<sup>23</sup>



### Devenir de $H_2O^*$

Les molécules d'eau excitées peuvent se désexciter via plusieurs voies. Mais dans le cas de l'eau, la quantité de molécules excitées produite par une particule ionisante est faible et donc leur impact sur les espèces chimiques présentes à l'issue de l'étape physico-chimique est faible.<sup>24</sup>

La réaction principale de dissociation de l'eau engendre la formation des radicaux  $OH^{\bullet}$  et  $H^{\bullet}$  par rupture homolytique de la liaison HO-H.



Deux autres processus très minoritaires sont possibles. Le premier amène à la formation de  $H_2$  et de  $O(^1D)$ , qui réagit ensuite avec  $H_2O$  pour donner des radicaux  $OH^{\bullet}$ .



Le deuxième processus amène à la formation de  $O(^3P)$  et du radical  $H^{\bullet}$ .<sup>25</sup>



Enfin les molécules d'eau excitées peuvent se désexciter par elle-même via des processus non-radiatifs n'entraînant pas la dissociation de la molécule d'eau. La figure 1-16 résume l'ensemble des réactions ayant lieu durant l'étape physico-chimique.

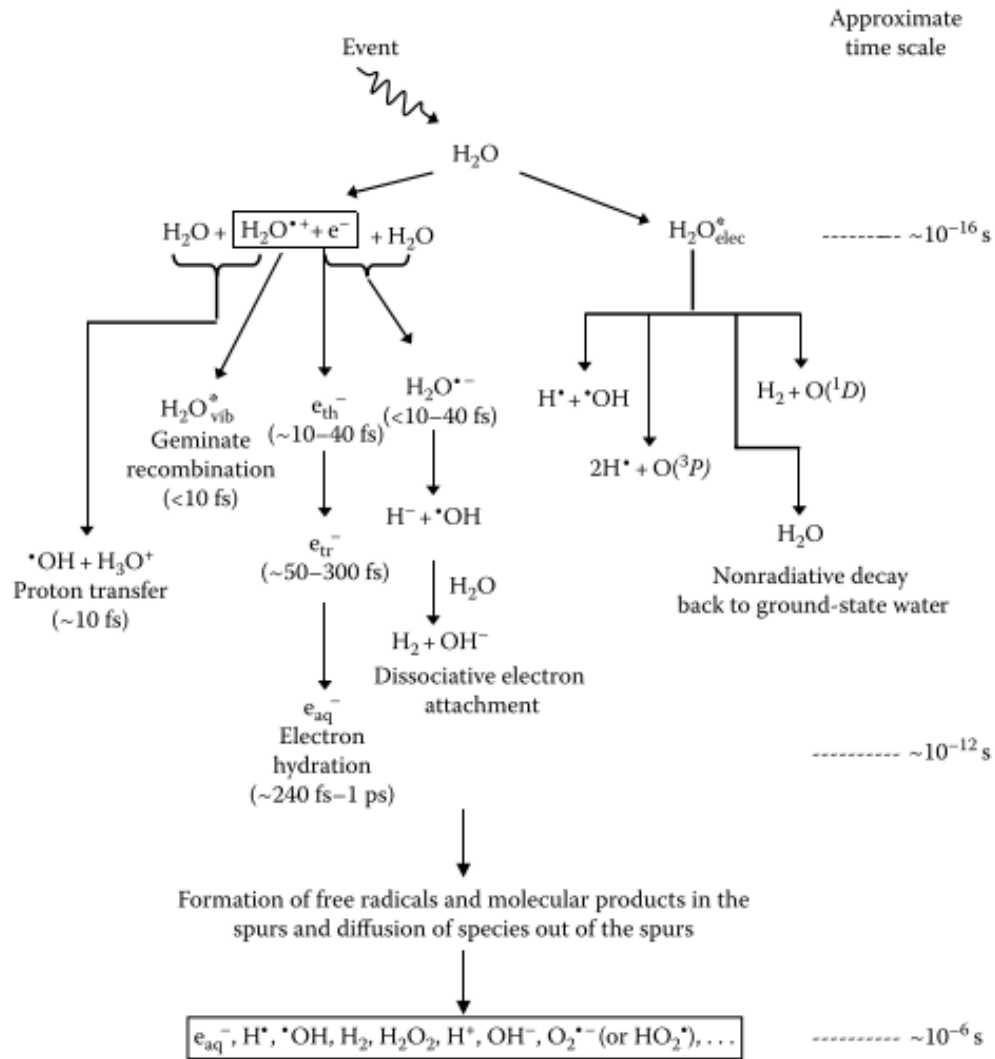


Figure 1-16 : Ensemble des processus se déroulant suite à l’ionisation ou l’excitation d’une molécule d’eau par une particule ionisante au cours de l’étape physico-chimique.<sup>26</sup>

1.4.1.3. L’étape chimique

Cette étape consiste en la diffusion des espèces radiolytiques formées dans le volume d’eau à partir de leur lieu de formation. Lors de cette diffusion, des réactions chimiques prennent place. A l’issue de cette étape un équilibre chimique est établi dans le milieu. On distingue deux phases au cours de cette étape. Une première phase dite de chimie hétérogène où les espèces radiolytiques formées sont localisées dans les grappes, localisées ou non dans les traces, en fonction du TEL, où ont eu lieu l’ionisation des molécules d’eau. Les concentrations en radicaux dans les grappes étant élevées, les réactions de recombinaison y

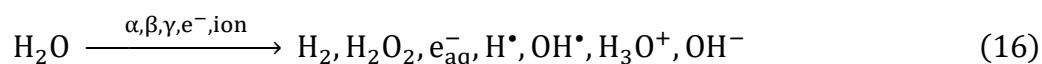
sont favorisées. Les réactions présentées ci-dessous sont les trois réactions de recombinaison les plus importantes prenant place à l'intérieur des grappes.



Au cours de cette phase, les espèces à l'intérieur des grappes vont progressivement diffuser à l'extérieur des grappes pour ensuite se distribuer de manière homogène dans le volume d'eau. A partir de ce moment-là, on entre dans la deuxième phase de l'étape chimique qui est la phase de chimie homogène. La phase hétérogène a lieu entre  $10^{-12}$  s et  $10^{-6}$  s et la phase homogène démarre entre  $10^{-7}$  et  $10^{-6}$  s.

Lors de la phase homogène, les espèces qui ont réussi à s'échapper des grappes sont surnommées les espèces primaires et peuvent être des radicaux, des ions ou des molécules. Elles vont ensuite réagir avec les solutés ou les espèces radiolytique venant d'autres traces qui sont en présence.

L'équation (16) permet de résumer les trois étapes décrites ci-dessus. Elle est utilisée pour décrire la radiolyse de l'eau et les espèces indiquées sont les produits primaires qui ont réussi à s'échapper des grappes.



### 1.4.2. Les principales espèces chimiques de la radiolyse de l'eau

#### 1.4.2.1. L'électron hydraté

Le phénomène de solvation des électrons a été observé très tôt au 19<sup>ème</sup> siècle lorsque des métaux alcalins étaient dissous dans de l'ammoniac mais ce n'est qu'en 1904 que Kraus a postulé l'existence de l'électron solvaté. Pourtant ce n'est qu'en 1962 que son existence a été expérimentalement confirmée par sa signature spectroscopique obtenue par la méthode de radiolyse pulsée, par Hart et Boag.<sup>27</sup> L'électron solvaté dans l'eau est appelé électron hydraté ou électron aqueux ( $e_{aq}^-$ ).

L'électron hydraté peut être considéré comme une charge négative entourée de molécules d'eau. A pH acide,  $e^-_{aq}$  se protone avec  $H^+$  pour former  $H^\bullet$ . Les propriétés de  $e^-_{aq}$  dépendent de plusieurs facteurs comme le solvant, la température, la pression atmosphérique, la force ionique, etc... Néanmoins, c'est un réducteur très puissant, qui a un rôle prépondérant dans la chimie radiolytique. Son potentiel redox standard  $E^\circ(H_2O/e^-_{aq})$  vaut -2,8 V. Sa durée de vie, liée à sa réactivité, en général n'excède pas  $10^{-6}$  seconde. Une de ses propriétés importantes est sa bande d'absorption optique très large qui apparaît centrée autour de 720 nm, présentée sur la figure 1-17.

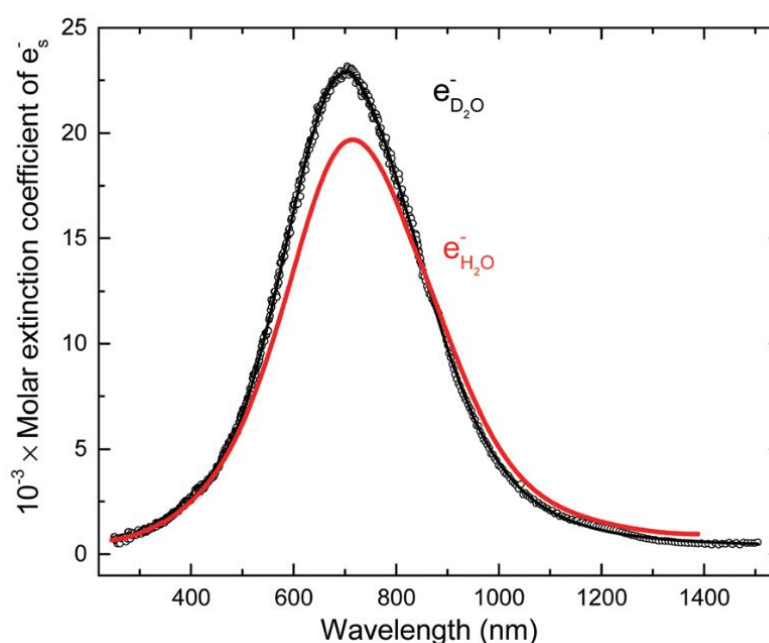


Figure 1-17 : Spectre d'absorption de  $e^-_{aq}$  dans de l'eau pure (courbe rouge) et de l'eau lourde (courbe noire).<sup>28</sup>

### 1.4.2.2. Le radical $OH^\bullet$

Le radical hydroxyle ( $OH^\bullet$ ) possède un potentiel redox supérieur à 2 V, ce qui fait de lui un oxydant très puissant. De manière analogue à  $e^-_{aq}$ , il joue un rôle important dans les réactions radiolytiques. Il est considéré comme une espèce radiolytique très toxique en radiobiologie. Il peut réagir sur les molécules organiques en arrachant un atome d'hydrogène, en s'additionnant sur les liaisons doubles ou en oxydant (par transfert d'électron ; on parle

d'oxydation à 1 électron) les molécules organiques pour former des radicaux cations. C'est par l'action de ce radical sur les molécules organiques des cellules vivantes que les rayonnements ionisants font l'essentiel de leurs dégâts sur un être vivant.

### 1.4.2.3. Le radical $H^{\bullet}$

L'atome d'hydrogène ( $H^{\bullet}$ ) est l'une des espèces radicalaires primaires formées lors de la radiolyse de l'eau. C'est une espèce très réductrice, bien qu'elle le soit moins que  $e^{-}_{aq}$ . En se recombinant avec lui-même il forme du dihydrogène. On peut noter que dans certaines situations, il agit comme un oxydant (par exemple dans le dosimètre de Fricke désaéré).

### 1.4.2.4. Le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) est une molécule issue essentiellement de la recombinaison des radicaux  $OH^{\bullet}$  en radiolyse de l'eau. Sa production est fortement influencée par les réactions impliquant  $OH^{\bullet}$  et  $e^{-}_{aq}$ . Ainsi les réactions impliquant la consommation de  $OH^{\bullet}$  diminuent fortement la quantité de  $H_2O_2$  produite, et celles impliquant la consommation de  $e^{-}_{aq}$  ont tendance à augmenter la quantité de  $H_2O_2$  produite car sinon  $e^{-}_{aq}$  peut réagir avec son précurseur,  $OH^{\bullet}$ .<sup>29,30</sup> De même, l'ion  $OH^{-}$  pouvant réagir avec  $OH^{\bullet}$ , une augmentation du pH de la solution aqueuse entraîne une diminution du rendement de  $H_2O_2$ , qui peut aussi alors se retrouver sous la forme  $HO_2^{-}$ , voire  $O_2^{2-}$ .

## 1.4.3. Les rendements radiolytiques

### 1.4.3.1. Définition

On définit le rendement radiolytique d'une espèce chimique comme la quantité de cette espèce formée (ou détruite) par le dépôt d'une unité d'énergie par une particule ionisante. Usuellement on utilise  $G_x$  pour désigner le rendement primaire de l'espèce X et  $G(X)$  pour désigner son rendement mesuré expérimentalement. L'unité attribuée au rendement est le  $mol.J^{-1}$  mais on préfère usuellement utiliser les molécules/100eV qui représente le

nombre de molécules ou radicaux produits pour un dépôt de 100 eV d'énergie. Les 100 eV représentent grossièrement l'énergie déposée par une particule ionisante dans une grappe.<sup>31</sup>

Le rendement peut être calculé selon la formule 1.11.<sup>15</sup>

$$G_x = \frac{1}{\rho} \cdot \lim_{D \rightarrow 0} \frac{dC_x}{dD} \quad (1.11)$$

Où  $G_x$  et  $C_x$  sont respectivement le rendement (en molécule/100 eV) et la concentration (en mol.L<sup>-1</sup>) de l'espèce X considérée, D la dose (Gy) et  $\rho$  (kg.L<sup>-1</sup>) la masse volumique (densité) de la matière/solution irradiée.

Ce que l'on appelle le **rendement primaire**  $G_x$  d'une espèce X est le rendement observable après la transition de la chimie hétérogène à la chimie homogène à 10<sup>-6</sup> s. Le **rendement initial** désigne quant à lui le rendement d'une espèce à  $t = 10^{-12}$  s, c'est donc un rendement purement théorique et expérimentalement inaccessible jusqu'à présent.

Parmi les rendements expérimentaux, on distingue deux types. Il y a d'abord les **rendements expérimentaux moyens** (ou Track Average Yields), qui sont mesurés sur un volume d'eau contenant l'intégralité de la trace d'un faisceau (PB et plateaux inclus). Et il y a ensuite les **rendements différentiels** ou « rendement de segment de trace » (Track Segment Yields) qui sont des rendements mesurés pour un TEL donné. Concrètement les rendements différentiels sont obtenus de deux manières. Soit ils sont mesurés sur une portion de la trace où le TEL est quasi-constant, en adaptant l'épaisseur d'eau et l'énergie du faisceau. Soit ils sont déterminés en employant une méthode développée par LaVerne et Schuler et qui consiste à mesurer des rendements moyens pour plusieurs énergies initiales de faisceau, puis de tracer la courbe des rendements moyens en fonction de l'énergie initiale de faisceau et enfin de dériver la courbe obtenue pour en déduire le rendement différentiel à une énergie donnée.<sup>32</sup>

Dans le cadre de cette thèse, des rendements ont été mesurés sur des petites portions de l'espace contenues dans le PB. Dans ces portions de l'espace, le TEL des particules ionisantes varient très vite, et donc les rendements mesurés sur ces portions ne sont pas des rendements différentiels. Il faut les considérer comme des rendements moyens mesurés localement dans le PB.

1.4.3.2. L'influence du TEL sur les rendements

Les rendements sont fortement influencés par le TEL des particules ionisantes. En effet, lorsque le TEL augmente, la densité d'ionisation augmente également. Les grappes formées sont plus nombreuses et se recouvrent les unes les autres ce qui accroît les probabilités de recombinaison des radicaux à l'intérieur des grappes au détriment de la probabilité d'évasion des radicaux en dehors de la trace. Ainsi, en général, une augmentation du TEL dans la trace est associée à une diminution des rendements radicalaires ( $H^\bullet$ ,  $OH^\bullet$ ,  $e^-_{aq}$ ) et à une augmentation des rendements moléculaires ( $H_2$ ,  $H_2O_2$ ) comme l'illustre la figure 1-18.

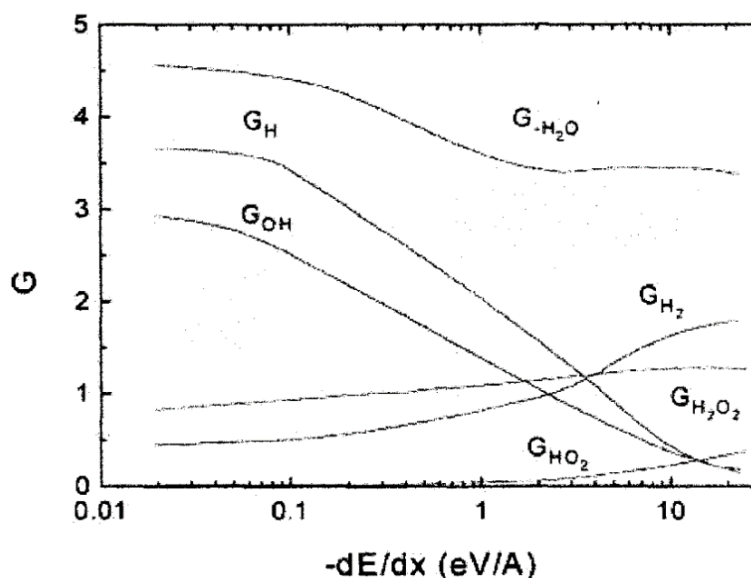


Figure 1-18 : Evolution des rendements radiolytiques de plusieurs radicaux et molécules en fonction du TEL.<sup>5,33</sup>

De nombreux rendements en fonction du TEL ont déjà été mesurés, en particulier pour  $H^\bullet$ ,  $OH^\bullet$ ,  $e^-_{aq}$  et  $H_2O_2$  et sur de larges gammes de TEL. Mais les rendements obtenus pour des TEL très élevés, c'est-à-dire les TEL que l'on retrouve dans le PB demeurent jusqu'à présent inaccessibles expérimentalement. Et cela est dû aux variations de TEL très rapides que l'on retrouve dans le PB.

Assez rapidement après avoir constaté que le TEL impacte la structure des traces et donc la valeur des rendements, il a été proposé de l'utiliser comme paramètre universel pour décrire les rendements pour tout type de rayonnement ionisant. Cette approche a rapidement



été confronté à des contradictions, comme l'illustre la figure 1-19. Les rendements représentés en fonction du TEL pour différentes particules ionisantes ont été obtenus avec la méthode de LaVerne et Schuler présentées au point précédent. Ils montrent qu'avec un même TEL, deux particules ionisantes de Z différents ne présentent pas les mêmes rendements et que donc leur structure de trace sont différentes. Le rendement des espèces radiolytiques formées est donc dépendant de la nature de la particule ionisante. D'après les graphiques ci-dessus, un ion avec un Z plus élevé est associé à des rendements radicalaires plus importants.

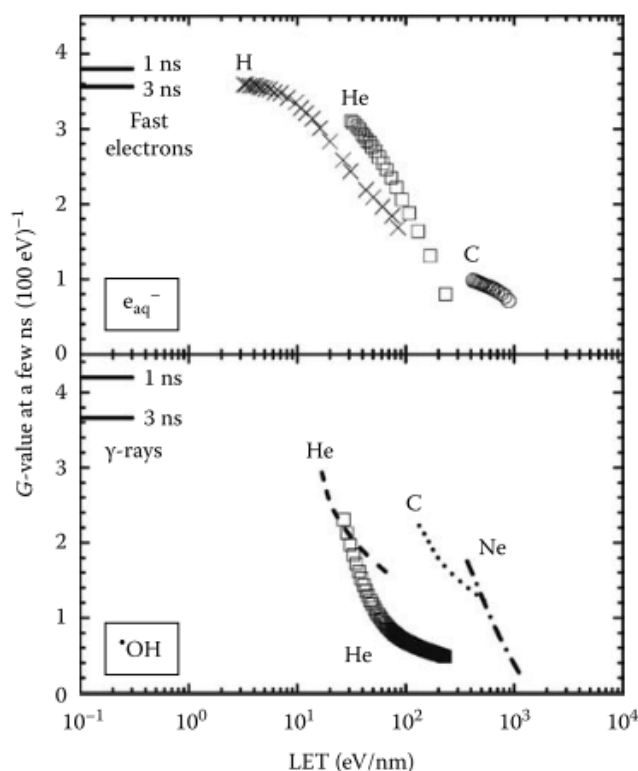


Figure 1-19 : Rendements de  $e_{aq}^-$  et  $OH^*$  en fonction du TEL pour différentes particules ionisantes 1 à 3 ns après irradiation.<sup>15</sup>

Enfin, le débit de dose a aussi une influence sur les rendements, qui est similaire à celle du TEL. Lorsque le débit de dose augmente, la densité d'ionisation augmente également et donc les rendements radicalaires diminuent au profit des rendements moléculaires. De nombreuses études ont montré que l'effet du débit de dose sur les rendements primaires ne devenait perceptibles qu'à partir de  $10^7$  Gy/s pour le dosimètre Super Fricke par exemple.<sup>34</sup>

#### 1.4.3.3. L'influence du pH sur les rendements

Lors de la radiolyse de l'eau, des équilibres acido-basiques dépendant du pH vont s'établir. Les équations ci-dessous décrivent plusieurs de ces équilibres qui impliquent des espèces radiolytiques.<sup>35-37</sup>



L'existence de ces équilibres impacte les rendements puisque les réactions ci-dessus peuvent prendre place à l'intérieur des grappes et ainsi impacter les rendements primaires pour les pH extrêmes. La figure 1-20 représente cette dépendance des rendements au pH du milieu. Ainsi lors de mesures expérimentales de rendements, il est essentiel d'avoir la maîtrise du pH des solutions sur lesquelles les mesures sont réalisées. C'est pourquoi des solutions tampons sont souvent utilisées.

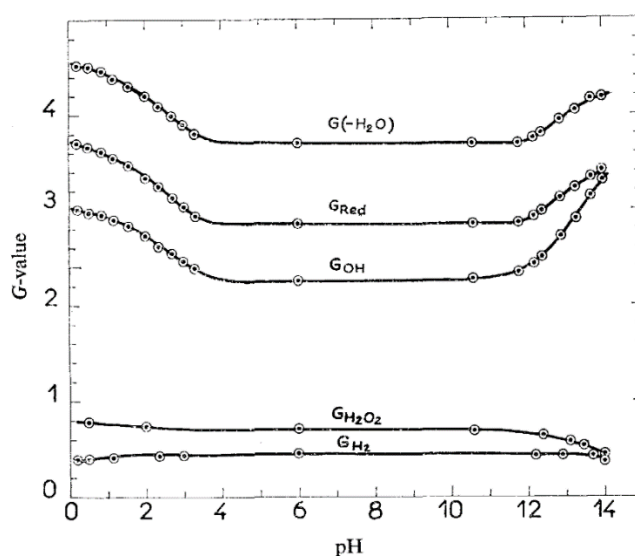


Figure 1 - 20 Dépendance des rendements de plusieurs espèces radiolytiques en fonction du pH.<sup>38</sup>

### 1.4.3.4. La capture des radicaux

Pour déterminer des rendements primaires on utilise la formule 1.11. Dans le cas d'une irradiation continue, cette expression peut être reformulée (1.12) pour une utilisation plus pratique de la façon suivante.

$$G(X) = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\left(\frac{dC}{dt}\right)_{t=0}}{\left(\frac{dD}{dt}\right)} \quad (1.12)$$

Avec  $(dC/dt)_{t=0}$  la variation de concentration de l'espèce X à  $t = 0$  (moment où l'irradiation commence),  $dD/dt$  le débit de dose et  $\rho$  la densité du milieu irradié.

La manière dont le débit de dose est déterminé est expliquée au chapitre 2. Pour mesurer la variation de concentration lors d'une irradiation, il existe deux méthodes. La première consiste à mesurer directement la concentration de l'espèce considérée. Il est possible de faire cela par spectroscopie d'absorption notamment pour  $e^-_{aq}$  qui possède une large bande d'absorption vers 720 nm. Néanmoins pour la majorité des espèces radiolytiques, l'observation directe de ces espèces n'est pas une chose aisée en raison de la superposition de leur spectre souvent situé dans l'UV et avec un faible coefficient d'absorption. On va alors employer la deuxième méthode de détermination des concentrations qui consiste à les mesurer indirectement par l'emploi de molécules tierces que l'on appelle « capteurs » ou « scavenger ».

Un capteur est une molécule capable de réagir rapidement et sélectivement avec une ou plusieurs espèces radiolytiques formées dans une trace d'ionisation. Le produit issu de la réaction de capture ou de « scavenging » est une molécule qui est stable et facilement analysable (par spectroscopie d'absorbance, de fluorescence, par chromatographie, etc...). En déterminant la concentration de l'espèce obtenue à l'issue de la réaction de capture, on remonte à la concentration de l'espèce radiolytique étudiée et on détermine ainsi son rendement. C'est cette méthode qui a été utilisée au cours de cette thèse. Les différents systèmes chimiques employés sont décrits dans les chapitres 3 et 4.

La grandeur caractéristique associée aux réactions de capture est le pouvoir de capture. Le pouvoir de capture est défini comme le produit de la constante de vitesse  $k$  de la

réaction de capture avec la concentration en capteur S :  $k \times [S]$  en  $s^{-1}$ . Il définit l'efficacité du soluté à capturer l'espèce radiolytique visée et son inverse renseigne sur le moment où la réaction de capture a lieu, c'est-à-dire sur le moment où la concentration de l'espèce radiolytique est déterminée. Il y a donc une notion temporelle dans la détermination des rendements qu'il est important de prendre en compte puisqu'en fonction de la concentration en capteur utilisé, on va déterminer le rendement à différents instants après l'évènement d'ionisation. Pour cette thèse, les rendements que nous souhaitons déterminer étaient des rendements primaires, c'est-à-dire mesuré autour de  $10^{-6}$  s. Les concentrations en capteurs utilisés ont donc été ajustées en conséquence.

Pour terminer, il est important de souligner que la présence de capteur au cours d'une irradiation a un impact sur certains rendements. En effet, si ces capteurs réagissent avec une espèce radicalaire, ces radicaux sont soustraits au milieu et ne peuvent pas participer à d'autres réactions de radiolyse ou faire de recombinaison. Par exemple, la présence de capteurs de  $OH^{\bullet}$  induit en général une chute du rendement de  $H_2O_2$ .

### 1.5. Simulation de la radiolyse de l'eau

Des codes de calcul ont été développés pour simuler les événements se déroulant lors du passage d'un faisceau ionisant dans un matériau. Il existe deux catégories de code. La première rassemble les modèles de diffusion qui sont des modèles dits déterministes, c'est-à-dire n'admettant pas de fluctuation dans le nombre d'espèces réactives et s'appuyant sur la résolution analytique de systèmes d'équations différentielles. Ces codes permettent notamment d'atteindre des temps dits de long terme en quelques secondes de calculs. Ils sont utiles pour calculer l'émission de H<sub>2</sub> dans des installations de stockage « long terme » de déchets radioactifs (relatif au projet Cigeo par exemple).<sup>39</sup> Cependant, ils peuvent être appliqués à la phase de chimie hétérogène à condition de modéliser la diffusion des espèces.

La seconde catégorie rassemble quant à elle les modèles dits stochastiques, qui intègrent des variations statistiques et probabilistes, s'appuyant souvent sur la méthode dite Monte Carlo. C'est en général, une méthode de calcul lente pour étudier le devenir des espèces chimiques sur des temps très courts à la suite d'une perturbation ponctuelle. C'est donc une méthode très adaptée pour étudier les réactions radicalaires de la radiolyse, avant la phase homogène.

#### 1.5.1. Les modèles de diffusion

Les modèles de diffusion reposent sur un ensemble d'hypothèses.<sup>8</sup> Ces hypothèses sont les suivantes :

- (1) Les lois de Fick restent valables en présence de réactions radiolytiques ;
- (2) Les concentrations en réactifs sont interprétées comme des densités de probabilités ;
- (3) Les vitesses de réaction spécifiques correspondent à des vitesses de réaction homogène ;
- (4) Le taux d'irradiation est faible (faible débit de dose);
- (5) Les réactions se déroulent sous des conditions quasi-thermiques.

Le modèle ignore implicitement les réactions se déroulant en régime pré-diffusif. En prenant en compte ces hypothèses, l'équation 1-13 fournit l'évolution de la concentration d'une espèce  $i$  en fonction du temps.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 c_i - c_i \sum_j k_{ij} c_j + \sum_{j,k \neq i} k_{jk} c_j c_k - c_i \sum_s k_{si} c_s \quad (1.13)$$

Avec  $i, j = 1, 2, \dots, n$

Avec  $D_i$  le coefficient de diffusion de l'espèce  $i$ , qui réagit avec l'espèce  $j$  à une vitesse spécifique de  $k_{ij}$ , et les espèces  $s$  qui sont les solutés et sont distribuées de manière homogène. Le premier terme à droite de l'équation est le terme de diffusion pure. Les deuxièmes et quatrièmes termes représentent la disparition de  $i$  via ses réactions, respectivement avec les espèces  $j$  et les scavengers  $s$ . Enfin le troisième terme est associé à la régénération de  $i$  par des réactions à partir d'autres espèces chimiques.

Un grand nombre de codes basés sur le modèle de diffusion a été développé au cours des décennies mais ils présentent tous le défaut de sous-estimer fortement les réactions de recombinaison croisée et de surestimer les produits moléculaires dans les petites grappes formées lors de la radiolyse. Cette erreur tend à diminuer pour des grappes plus grosses. Mais lors de la radiolyse de l'eau, ce sont essentiellement des petites grappes qui sont formées. C'est pourquoi les codes stochastiques ont été développés et ont fini par prendre le dessus, notamment accompagnés par les capacités et les vitesses de calcul actuellement accessibles.

### 1.5.2. Les modèles stochastiques

Les codes stochastiques développés pour la radiolyse sont tous basés sur des méthodes Monte-Carlo. Il existe deux approches pour ce type de code. Il y a l'approche pas-à-pas ou « step-by-step » qui consiste à simuler intégralement la trajectoire d'une particule ionisante à l'intérieur d'un matériau. Toutes les collisions, les dépôts d'énergie, les déviations, etc... sont simulés. L'intérêt de cette méthode est qu'elle est la plus juste pour simuler le phénomène de radiolyse. De plus, chaque espèce peut être suivie dans l'espace à tout instant. Cependant son inconvénient majeur est de nécessiter de très grandes capacités de calcul, ce qui dans la pratique ne permet que de calculer la trajectoire d'une poignée d'ions dans un volume

restreint de matériau. Cependant, les capacités des ordinateurs évoluant constamment, cette méthode n'est pas pour autant abandonnée.

La deuxième approche est la méthode IRT (« Independent Reaction Time »). Elle se base sur l'approximation que les distances entre les paires de réactifs évoluent indépendamment les unes des autres, faisant ainsi que les temps de réactions entre les paires (pouvant réagir entre elles) sont indépendants de la présence d'autres réactifs dans le système. Pour chaque paire, on associe un temps de réaction aléatoire déterminé à l'aide d'une loi de probabilité. La simulation démarre en tirant aléatoirement les durées de réaction de chacun des couples de réactifs présents. La durée la plus courte est prise comme le premier temps de réaction du système, et le couple associé est « autorisé » à réagir. On répète ensuite cette procédure jusqu'à ce que tous le système ait réagi ou que l'on soit arrivé au bout d'une durée donnée. L'intérêt de cette méthode par rapport à l'approche step-by-step est qu'elle est bien moins coûteuse en terme de puissance de calcul tout en conservant une bonne précision sur l'état du système à un temps donné. Cependant, l'historique étant perdu pour chacune des espèces formées ou détruites, il est difficile de reconstruire l'historique des espèces dans l'espace.

Il existe à l'heure actuel un grand nombre de codes performants, qui permettent de simuler les phénomènes de radiolyse. Le code Geant4 est un code qui permet de simuler le transport des particules énergétiques dans la matière. Il est utilisé pour simuler les phénomènes se déroulant durant l'étape physique.<sup>40</sup> Les codes TOPAS et Fluka sont ses concurrents américains et italiens.<sup>41-45</sup> Le code Geant4-DNA a quant à lui été développé pour simuler les phénomènes se déroulant au cours de l'étape chimique dans des systèmes biologiques, dont l'eau pure.<sup>46</sup> Le code Topas-nbio est l'extension de TOPAS.

### 1.6. Conclusion

La chimie sous rayonnement, et en particulier la radiolyse de l'eau, est une discipline ancienne mais qui pourtant demeure d'actualité avec ses principaux domaines d'application qui sont les traitements par radiothérapie, le spatial ou encore le nucléaire. Les rayonnements mis en jeu sont de multiple nature avec des rayonnements électromagnétiques et des rayonnements particulaires. L'interaction de ces rayonnements avec la matière ainsi que leur pouvoir d'arrêt (ou TEL) dépend de leur nature ainsi que de leur énergie. Ainsi les rayonnements à TEL faible génèrent des traces avec de faibles densités d'ionisation tandis que les rayonnements à TEL élevés génèrent des densités d'ionisation élevées. Les densités d'ionisation mises en jeu sont particulièrement importantes car ce sont elles qui caractérisent les structures des traces d'ionisation et qui impactent le plus les rendements des différentes espèces radiolytiques obtenues à l'issue de l'étape de chimie inhomogène.

De nouvelles applications sont envisageables comme la radiothérapie FLASH<sup>47</sup> ou encore la mise au point de nouvelles méthodes de détection de la pollution radioactive dans les installations nucléaires. Cependant, en dépit de son ancienneté, les connaissances liées à la radiolyse de l'eau sont encore incomplètes. Les rendements de radiolyse et les processus physico-chimiques associés au niveau du PB des ions (comme les protons ou les ions carbone) ne sont pas bien connus. Les codes de simulations sont capables de calculer les rendements dans le PB, mais il n'y a pas encore de valeurs expérimentales directement mesurées dans le PB de ces rendements. La connaissance de ces rendements est essentielle pour pouvoir valider les modèles développés ces dernières décennies et également optimiser au mieux l'ensemble des applications impliquant l'utilisation de ces ions, et notamment l'hadronthérapie. C'est pourquoi un dispositif expérimental capable de mesurer des rendements radiolytiques directement dans le PB, sans passer par une méthode d'extrapolation, a été mis au point dans le cadre de cette thèse. Sa conception ainsi que tous les détails techniques associés sont présentés au chapitre suivant.



### Références

1. Debierne, M. A. Recherches sur les gaz produits par les substances radioactives. Décomposition de l'eau. *Ann. Phys. (Paris)*. **9**, 97–127 (1914).
2. Kernbaum, M. Sur la décomposition de l'eau par les rayons  $\beta$  du radium et par les rayons ultra-violet. *Radium* **6**, 225–228 (1909).
3. Tilquin, B. *et al. Actions Biologique et Chimique des Rayonnements Ionisants. Une Introduction.* (2002).
4. Maury, P., Porcel, E., Lacombe, S. & Baldacchino, G. Comprendre et améliorer les effets cliniques de la hadronthérapie. *Actual. Chim.* **460–461**, 76–83 (2021).
5. Tabata, Y., Ito, Y. & Tagawa, S. *CRC Handbook of radiation chemistry.* (CRC Press, 1991).
6. Batin, E. Influence de la composition chimique des tissus humains sur les dépôts de dose en hadronthérapie. *Thesis* (2008).
7. Inkson, B. J. *Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization. Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (Elsevier Ltd, 2016). doi:10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X.
8. Mozumder, A. *Fundamentals of Radiation Chemistry.* (1999).
9. Ziegler, J. F., Ziegler, M. D. & Biersack, J. P. SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010). *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **268**, 1818–1823 (2010).
10. LaVerne, J. A. Fluorescence in the Heavy Ion Radiolysis of Benzene. *J. Phys. Chem.* **100**, 18757–18763 (1996).
11. Frongillo, Y. *et al.* Évolution des espèces produites par le ralentissement de protons rapides dans l'eau liquide : Simulation fondée sur l'approximation des temps de réaction indépendants. *J. Chim. Phys. Physico-Chimie Biol.* **93**, 93–102 (1996).

12. Kraft, G. Tumor Therapy with Heavy Charged Particles. *Prog. Part. Nucl. Phys.* **45**, 473–544 (2000).
13. Scharadt, D., Elsässer, T. & Schulz-Ertner, D. Heavy-ion tumor therapy: Physical and radiobiological benefits. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 383–425 (2010).
14. Moliere, G. Theorie der Streuung schneller geladener Teilchen II Mehrfach-und Vielfachstreuung<sup>1</sup>. *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.* **3**, 78–97 (1948).
15. Hatano, Y., Katsumura, Y. & Mozumder, A. *Charged Particle and Photon Interactions with Matter. Charged Particle and Photon Interactions with Matter* (2011). doi:10.1201/b10389.
16. Ferradini, C. Actions chimiques des radiations ionisantes. *J. Chim. Phys.* **76**, 636–644 (1979).
17. Magee, J. L. & Chatterjee, A. Track reactions of radiation chemistry. in *Kinetics of non homogeneous processes* 171–214 (John Wiley & Sons, 1987).
18. Magee, J. L. & Chatterjee, A. Radiation Chemistry of Heavy-Particle Tracks. 1. General Considerations. *J. Phys. Chem.* **84**, 3529–3536 (1980).
19. Chatterjee, A. *et al. Radiation Chemistry - Principles and Applications.* (VCH, 1987).
20. O'Donnel, J. H. & Sangster, D. F. *Principles of Radiation Chemistry.* (Edward Arnold LTD, 1969).
21. Bernas, A., Ferradini, C. & Jay-Gerin, J. P. Électrons En Excès Dans Les Milieux Polaires Homogènes Et Hétérogènes. *Can. J. Chem.* **74**, 1–23 (1996).
22. Cobut, V., Jay-Gerin, J. P., Frongillo, Y. & Patau, J. P. On the dissociative electron attachment as a potential source of molecular hydrogen in irradiated liquid water. *Radiat. Phys. Chem.* **47**, 247–250 (1996).
23. Ma, J., Schmidhammer, U., Pernot, P. & Mostafavi, M. Reactivity of the strongest oxidizing species in aqueous solutions: The short-lived radical cation H<sub>2</sub>O<sup>•+</sup>. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 258–261 (2014).
24. Cobut, V. *et al.* Monte Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid

- water - I. Physical and physicochemical aspects. *Radiat. Phys. Chem.* **51**, 229–243 (1998).
25. Brown, W. G. & Hart, E. J. Effect of pH on Oxygen(3P) Atom Formation in Gamma-Ray Irradiated Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem.* **82**, (1978).
26. Yamashita, S., Taguchi, M., Baldacchino, G. & Katsumura, Y. Radiation Chemistry of Liquid Water with Heavy Ions: Steady-State and Pulse Radiolysis Studies. in *Charged Particle and Photon Interactions with Matter* 325 (2010). doi:10.1201/b10389.
27. Spothem-Maurizot, Mélanie; Mostafavi, Mehran; Douki, Thierry; Belloni, jacqueline; Amourette, Christine; Baldacchino, Gérard; Balosso, Jacques; Berlin, Yuri; Bernhard, William; Bobrowski, Krysztof; Bouniol, Pascal; Buxton, Georges; Cadet, Jean; Castaing, J. *Radiation chemistry from basics to applications in material and life sciences.* (2008).
28. Wang, F. *et al.* Time-dependent yield of the hydrated electron and the hydroxyl radical in D<sub>2</sub>O: A picosecond pulse radiolysis study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 15671–15679 (2018).
29. Hiroki, A., Pimblott, S. M. & Laverne, J. A. Hydrogen Peroxide Production in the Radiolysis of Water with High Radical Scavenger Concentrations. *J. Phys. Chem. A* **106**, 9352–9358 (2002).
30. Draganic, Z. D. & Draganic, I. G. Studies on the Formation of Primary Yields of Hydrogen Peroxide and Molecular hydrogen (G(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and G(H<sub>2</sub>)) in the gamma-Radiolysis of neutral aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* **75**, 3950–3957 (1971).
31. Plante, I. A review of simulation codes and approaches for radiation chemistry. *Phys. Med. Biol.* **66**, 03TR02 (2021).
32. LaVerne, J. A. & Schuler, R. H. Production of HO<sub>2</sub>• in the track of high-energy carbon ions. *J. Phys. Chem.* **89**, 4171–4173 (1985).
33. Allen, A. O. *The radiation chemistry of water and aqueous solutions.* (Van Nostrand, 1961).
34. Trupin-Wasselin, V. Processus primaires en chimie sous rayonnement. Influence du transfert d'énergie linéique sur la radiolyse de l'eau. *Thèse de doctorat* (2000).

35. Bielski B.H.J., Cabelli D.E., A. R. L. and R. A. . Reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> radicals in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* vol. 14 1041–1100 (1985).
36. Hickel, B., Corfitzen, H. & Sehested, K. Measurement of the rate constants of the reactions OH + OH<sup>-</sup> ⇌ O<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O and OD + OD<sup>-</sup> ⇌ O<sup>-</sup> + D<sub>2</sub>O in forward and reverse directions. Kinetic determination of the pK's of OH and OD radicals. *J. Phys. Chem.* **100**, 17186–17190 (1996).
37. Evans, G. & Uri, N. The dissociation constant of hydrogen peroxide and the electron affinity of the HO<sub>2</sub> radical. *Trans. Faraday Soc.* **45**, 224–230 (1949).
38. Hayon, E. Radical and Molecular Yields in the Radiolysis of Alkaline Aqueous Solutions. *Trans. Faraday Soc.* **61**, 734–743 (1965).
39. Giannakandropoulou, S.-I. Hydrogen production by anoxic corrosion of steel under gamma radiation. (Paris-Saclay, 2022).
40. Instruments, N. *et al.* GEANT4-a simulation toolkit. **9002**, (2003).
41. Coelho, A. A. TOPAS and TOPAS-Academic: An optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++: *An. J. Appl. Crystallogr.* **51**, 210–218 (2018).
42. Battistoni, G. *et al.* Overview of the FLUKA code. *Ann. Nucl. Energy* **82**, 10–18 (2015).
43. Ahdida, C. *et al.* New Capabilities of the FLUKA Multi-Purpose Code. *Front. Phys.* **9**, 1–14 (2022).
44. Cohen, A., Battistoni, G. & Mark, S. FLUKA-LIVE-an embedded framework, for enabling a computer to execute FLUKA under the control of a Linux OS. *Radiat. Meas.* **43**, 121–124 (2008).
45. Ramos-Méndez, J. *et al.* TOPAS-nBio validation for simulating water radiolysis and DNA damage under low-LET irradiation. *Phys. Med. Biol.* **66**, 1–23 (2021).
46. Incerti, S. *et al.* Geant4-DNA example applications for track structure simulations in liquid water : A report from the Geant4-DNA Project. **45**, 722–739 (2018).

47. Limoli, C. L. & Vozenin, M. C. Reinventing Radiobiology in the Light of FLASH Radiotherapy. *Annu. Rev. Cancer Biol.* **7**, 1–21 (2023).

# Chapitre II.

Développement d'une méthode de mesure des rendements primaires le long des traces d'ions

### Sommaire

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 2.1.   | Introduction.....   | 57 |
| 2.2.   | Mise au point d'un spectromètre d'absorption-fluorescence 2D.....                   | 58 |
| 2.2.1. | Définition du besoin .....  | 58 |
| 2.2.2. | Le montage optique .....  | 59 |
| 2.2.3. | Mesure et analyse du spectromètre .....   | 62 |
| 2.2.4. | Le bras Niryo.....  | 65 |
| 2.3.   | Les faisceaux de protons et d'ions carbone .....                                    | 66 |
| 2.3.1. | Faisceaux de protons.....   | 67 |
| 2.3.2. | Faisceau d'ions carbone .....   | 67 |
| 2.4.   | Le traitement des séquences d'images avec ImageJ.....                               | 68 |
| 2.4.1. | Traitement en absorbance .....  | 68 |
| 2.4.2. | Traitement en fluorescence .....  | 70 |
| 2.5.   | Calcul du débit de dose .....   | 70 |
| 2.5.1. | Calcul des ELFs par Geant4.....   | 71 |
| 2.5.2. | Calcul de l'ELF moyenne et du débit de dose au niveau d'une fibre .....             | 74 |
| 2.5.3. | Calcul de l'ELF moyenne et du débit de dose sur un échantillon entier .....         | 77 |
| 2.6.   | Méthode de détermination des barres d'erreur.....                                   | 77 |
| 2.6.1. | Barre d'erreur de position .....  | 77 |
| 2.6.2. | Barre d'erreur des rendements déterminés sur une mesure expérimentale.....          | 77 |
| 2.6.3. | Barre d'erreur des rendements déterminés sur plusieurs mesures expérimentales ..... | 78 |
| 2.7.   | Conclusion .....  | 78 |
|        | Références.....   | 80 |

### 2.1. Introduction

L'un des objectifs principaux de cette thèse est de mesurer des rendements de radiolyse dans le PB de faisceaux de protons et d'ions carbone. Un rendement radiolytique pour une espèce donnée en mol.J<sup>-1</sup> se détermine à partir de la formule 1.12 exposée au chapitre 1. Usuellement, on préfère utiliser comme unité de rendements le molécules/100eV, donc on utilisera l'expression 2.1 à la place.

$$G(X) = \frac{100 \times 6,022 \times 10^{23} \times 1,602 \times 10^{-19}}{\rho} \times \frac{\left(\frac{dC}{dt}\right)_{t=0}}{\left(\frac{dD}{dt}\right)} = \frac{9,65 \times 10^6}{\rho} \times \frac{\left(\frac{dC}{dt}\right)_{t=0}}{\left(\frac{dD}{dt}\right)} \quad (2.1)$$

Avec  $(dC/dt)_{t=0}$  la variation de concentration de l'espèce X à  $t = 0$  s (en mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>),  $dD/dt$  le débit de dose (en Gy.s<sup>-1</sup>) et  $\rho$  la masse volumique du médium irradié (dans le cas d'une solution aqueuse  $\rho = 1,0$  kg.L<sup>-1</sup>).

En s'appuyant sur cette formule, on peut voir qu'il suffit de déterminer deux grandeurs pour pouvoir récupérer le rendement radiolytique d'une espèce X. Pour cette thèse, la variation de concentration est déterminée de manière expérimentale. Nous avons décidé de réaliser ces mesures en associant des méthodes de capture de radicaux (méthode de scavenging) avec la spectroscopie d'absorption ou de fluorescence. Le choix d'utiliser des capteurs vient du fait que la plupart des espèces radiolytiques sont difficiles à observer directement par absorbance ou fluorescence en raison de leurs spectres, souvent dans l'UV, qui se recouvrent les uns les autres et de leurs durées de vie, trop courte pour permettre de former des concentrations suffisantes et de les analyser sous faisceau continu.

Le débit de dose a quant à lui été calculé en utilisant le code de calcul Geant4 et en utilisant l'intensité du faisceau, mesuré par comptage de charges au cours de l'irradiation. Ce choix a été motivé par deux raisons. La première raison est que les codes de calcul comme Geant4 ou Fluka ont atteint une bonne maturité et que les valeurs de débit de dose qu'ils calculent dans le cas des solutions aqueuses sont suffisamment robustes pour pouvoir être utilisées tel quel. La deuxième raison est qu'il aurait été beaucoup trop long de développer un système de mesure expérimentale robuste du débit de dose qui soit adaptée à notre



configuration particulière, aussi bien pour les protons que pour les ions carbone, comme on va le voir.

Ainsi les méthodes de mesure des concentrations en produit de radiolyse au cours du temps et le dispositif expérimental associé sont présentés dans ce chapitre avec la méthode de calcul du débit de dose. Les installations qui ont servi à générer les faisceaux d'ions utilisés au cours de la thèse sont également décrites. Enfin le traitement d'image et la méthode de détermination des barres d'erreurs des rendements sont aussi détaillés.

### 2.2. Mise au point d'un spectromètre d'absorption-fluorescence 2D

Pour mesurer la concentration d'une espèce chimique donnée en radiolyse, plusieurs méthodes peuvent être utilisées : spectrométrie de masse, chromatographie, spectroscopie d'absorption ou de fluorescence.<sup>1-3</sup> Dans notre cas, la spectroscopie d'absorption-fluorescence s'est imposée d'elle-même, car c'est la seule méthode qui permette des mesures in-situ non destructives. De plus, elle est aisée à mettre en œuvre, (relativement) peu chère et permet la conception de dispositifs expérimentaux facilement transportables sur de longues distances comme on le verra par la suite.

#### 2.2.1. Définition du besoin

Pour pouvoir réaliser les mesures de concentrations au cours du temps par spectroscopie d'absorption ou de fluorescence, nous avons eu besoin d'un spectromètre qui répondait à un certain nombre de critères. En premier lieu, il devait pouvoir faire de la spectroscopie d'absorption et de fluorescence dans le domaine UV-visible, en passant facilement et rapidement d'un mode à l'autre. De plus étant donné que toutes les expériences ont été réalisées à l'extérieur du laboratoire, il fallait qu'il soit compact, léger, facile à transporter et peu fragile au vue du nombre de transports qu'il a dû subir en seulement 2 années d'utilisation (au moins 7 transports soit plusieurs milliers de km parcourus par le dispositif, sans compter les passages entre le laboratoire de chimie et les laboratoires laser qui le jouxtent, dans nos locaux de l'Orme des Merisiers à Saclay). Ce spectromètre devait évidemment être capable de réaliser des mesures in situ durant une irradiation, de les réaliser

en fonction du temps et d'en réaliser plusieurs en même temps, chacune localisée à un emplacement différent dans la trace et avec une résolution spatiale meilleure que 1 mm. De plus, il devait être capable de sélectionner la longueur d'onde de la source de lumière incidente, de sélectionner la longueur d'onde de la lumière analysée et d'éliminer les éventuelles raies de lumière parasites. Le spectromètre étant utilisé dans le contexte particulier d'un accélérateur d'ions, il devait être capable de réaliser ses mesures au sein d'un environnement soumis à des faisceaux ionisants, à distance des utilisateurs (au moins 30 mètres) et si possible le dispositif devait pouvoir changer lui-même et rapidement ses échantillons entre chaque irradiation. Au vue de tous ces besoins spécifiques, il n'existe pas à notre connaissance d'appareil commercial répondant à tous ces besoins. C'est pourquoi, le spectromètre a été conçu par nos soins.

### 2.2.2. Le montage optique

Le dispositif « fait maison » conçu lors de cette thèse est présenté sur la figure 2-1. Nous avons utilisé comme armature le système de Cage de 30 mm de chez Thorlabs associé à divers optiques et composants spécifiques. La lumière est apportée par une fibre optique de 30 m (Thorlabs, fibre multimode UV solarisée, diamètre de cœur de 450  $\mu\text{m}$ ) branchée sur un collimateur contenant une lentille convergente. La source de lumière peut être un laser ou une source lumineuse non-cohérente. La plupart du temps, la source était une lampe blanche pilotée par un laser au xénon, LDLS<sup>TM</sup> fournie par Energetic (modèle EQ-99X-FC). En sortie du collimateur se trouve un diaphragme avec une ouverture de 5 mm. Le système optique à droite du setup se compose d'une lentille convergente d'un demi-pouce (focale = 20 mm), d'une lentille convergent d'un pouce (focale = 40 mm) et d'une lentille convergente cylindrique (focale = 25 mm). Ce dispositif optique sert à collimater la lumière source sur une ligne d'un centimètre de large au milieu du faisceau ionisant, centrée sur son axe de propagation. Le système optique à gauche du spectromètre se compose de deux lentilles convergentes de 1 pouce et de même focale (focale = 35 mm). Il permet de collecter et focaliser la lumière transmise ou de fluorescence sur un bundle de fibres optiques placé à l'extrémité gauche du spectromètre.

Le porte-cuvette (Thorlabs, CVH100) constitue le « cœur du spectromètre ». Il est capable de contenir des cuvettes de spectroscopie de 1 cm de large. Pour les besoins de la thèse, il a été modifié au sein de l'atelier d'usinage du LIDYL afin de disposer d'une ouverture élargie carrée sur le dessus de 1,5 cm de côté et par laquelle les cuvettes sont glissées. Un premier porte-filtre est placé en sortie du collimateur et un deuxième est intégré en sortie du porte-cuvette. A l'extrémité gauche du spectromètre est placé un bundle de fibres optiques qui est maintenu grâce à un tube en plastique spécifiquement usiné au LIDYL. L'ensemble est placé sur une monture réglable en translation (non représentée sur la figure 2-1) adaptée au système de cage de 30 mm. L'essentiel de l'alignement optique des différents composants est assuré par le système de cage. Le réglage fin de l'alignement du bundle est réalisé avec la monture réglable en translation. Toutes les lentilles, toutes les montures, le système de cage, les collimateurs, le porte-cuvette, les porte-filtres et le diaphragme ont été achetés auprès de Thorlabs.

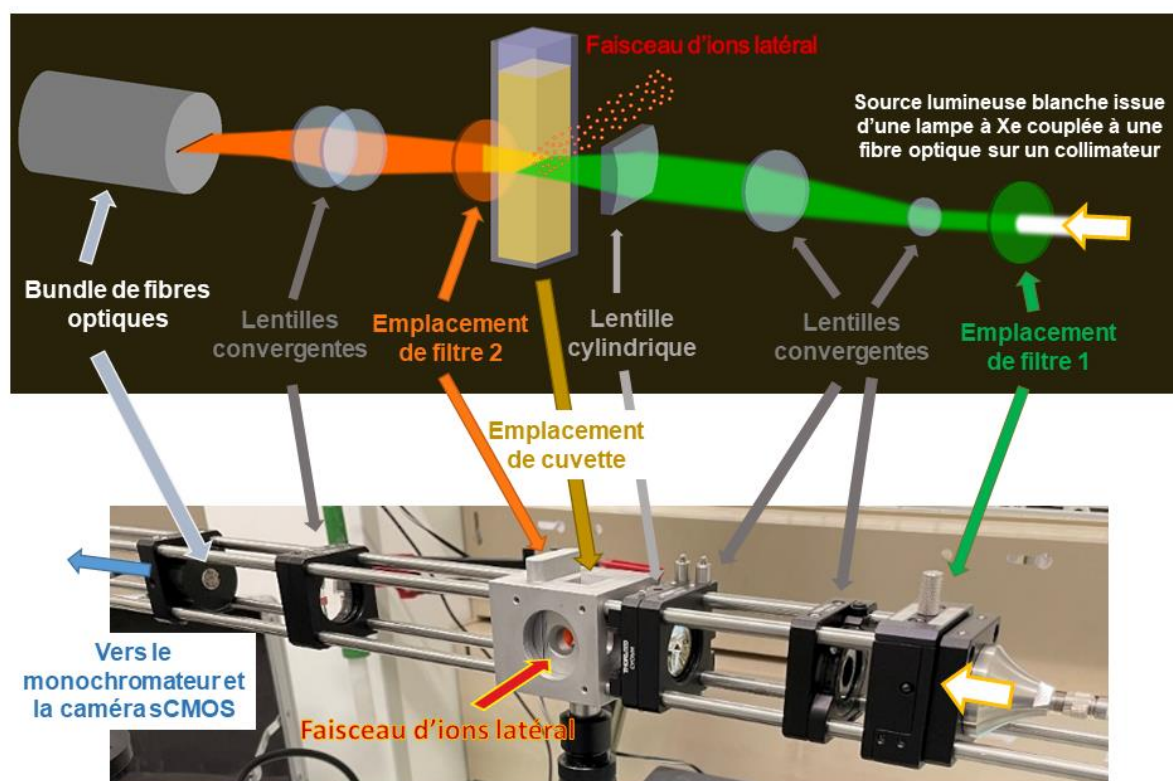


Figure 2-1 : Spectromètre de fluorescence et d'absorption mis au point au cours de cette thèse. La partie haute est une représentation schématique des principaux composants du spectromètre et la partie basse est une photo du spectromètre.

## Chapitre II.

---

Le bundle, représenté sur la figure 2-2, se compose de 20 fibres optiques de 250  $\mu\text{m}$  de diamètre. Les fibres optiques ont une longueur de 25 m et sont disposées en ligne aux deux extrémités du bundle. La position d'une fibre par rapport à l'autre est la même aux deux extrémités. Le bundle a été acheté à la compagnie IDIL avec une fabrication sur mesure. L'image formée sur le bundle était à 8/9 de sa véritable taille dans l'échantillon pour toutes les expériences faites durant la thèse. La zone observée par une fibre du bundle, en d'autres termes, la résolution spatiale du spectromètre, était donc de 281,25  $\mu\text{m}$ . On peut noter que cette résolution est modifiable en changeant les positions des lentilles à gauche, sur la figure 2-1. Pour cette thèse, la même résolution a été conservée pour toutes les mesures.



Figure 2-2 : Photo du bundle de fibres optiques.

Cette partie du spectromètre est disposée à l'intérieur de la casemate d'irradiation de l'accélérateur de particules. Lors d'une mesure, il est exposé au faisceau d'ions. Il y avait donc certaines mesures de radioprotection qui ont été respectées une fois les irradiations terminées. A la fin d'une campagne de mesure, le système était laissé dans la casemate d'irradiation pendant une journée. Au bout d'un jour, il était contrôlé par l'ingénieur sécurité du site qui déterminait si l'activité mesurée sur le dispositif était suffisamment basse par rapport aux seuils de sécurité réglementaires. Des gommettes avec le sigle radioactif ont également été apposées sur le porte-cuvette pour prévenir le quidam de l'éventuel radioactivité de cette partie du dispositif et pour assurer un suivi.

Grâce aux fibres optiques, la partie détection et analyse de la lumière du spectromètre est placée à l'extérieur de la casemate d'irradiation de l'accélérateur, protégée des rayonnements.

### 2.2.3. Mesure et analyse du spectromètre

L'extrémité du bundle localisée à l'extérieur de la casemate est connectée à un monochromateur Omni- $\lambda$  200i de chez Zolix. Ce monochromateur est représenté sur la figure 2-3. Il sélectionne la longueur d'onde centrale du domaine de longueurs d'onde que l'on souhaite analyser. Ce modèle est adapté au transport avec un dispositif de blocage des optiques, notamment les miroirs, à l'aide d'une vis. En sortie du monochromateur est connectée une caméra sCMOS Orca-Flash4.0 de chez Hamamatsu. Elle sert de capteur et enregistre l'intensité lumineuse reçue pour une plage de longueurs d'onde de 210 nm centrée sur la longueur d'onde sélectionnée.

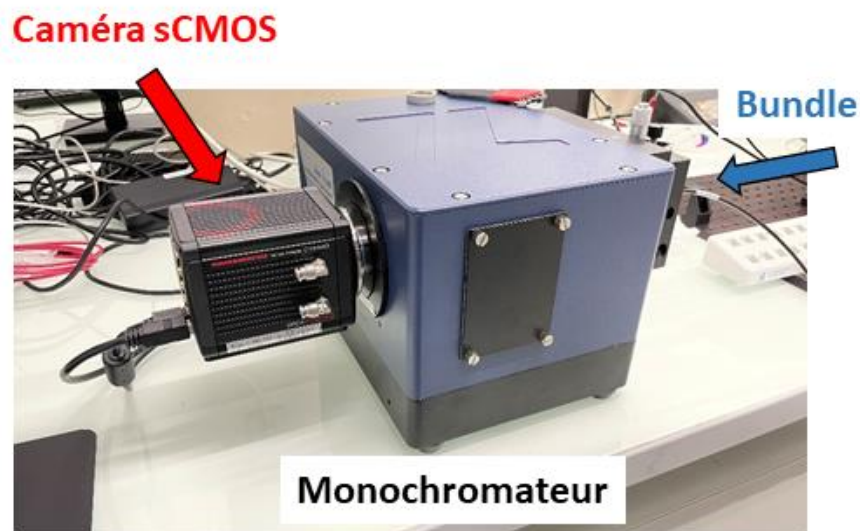


Figure 2-3 : Monochromateur avec à sa droite le bundle de fibres optiques et sa gauche la caméra sCMOS utilisée lors de cette thèse.

Le schéma 2-4 illustre le fonctionnement du monochromateur. La lumière pénètre dans le monochromateur par une fente d'entrée sur le côté (« side entrance slit »). Un premier miroir (« entrance mirror ») la renvoie vers un miroir de collimation (« collimating mirror ») qui l'envoie sur un réseau. Le monochromateur dispose de 2 réseaux : un premier réseau avec

## Chapitre II.

---

un domaine de dispersion spectral adapté aux UV (blaze à 300 nm) et un deuxième avec un domaine adapté au visible (blaze à 500 nm). Le Tableau 2-1 renseigne sur les caractéristiques des réseaux et sur la dispersion du monochromateur. Le réseau sélectionné renvoie la lumière diffractée vers un miroir focalisant (« focusing mirror ») qui renvoie vers le miroir de sortie (« exit mirror »). Ce dernier renvoie la lumière vers la sortie située sur le côté ou vers la sortie sur le devant du monochromateur. L'image en sortie du monochromateur est focalisée à l'infinie. La sortie sur le côté du monochromateur dispose d'un pas de vis réglable (monture C) qui permet de visser une caméra sur celle-ci. A l'entrée du monochromateur, il y a une monture sur laquelle le bundle de fibres optiques peut être connectée. Cette monture dispose d'une fente qui peut être ouverte et fermée complètement et qui permet de sélectionner la quantité de lumière rentrant dans le monochromateur. Elle dispose également d'un réglage en translation qui permet d'ajuster horizontalement et verticalement le bundle à l'entrée du monochromateur. Pour obtenir une image parfaitement nette en sortie du monochromateur, il est nécessaire de placer le bundle à la bonne profondeur à l'entrée du monochromateur. C'est un réglage qui s'effectue avec une caméra en sortie du monochromateur.

Le logiciel TLS-C1 est fourni par Zolix pour contrôler les réseaux et les miroirs d'entrée et de sortie du monochromateur. Il permet de choisir avec quel réseau on souhaite travailler, de fixer la longueur d'onde au centre de l'image délivrée par le monochromateur avec une résolution spectrale de 0,54 nm (pour la caméra Orca-Flash4.0). Il permet également de choisir la position des miroirs d'entrée et de sortie.

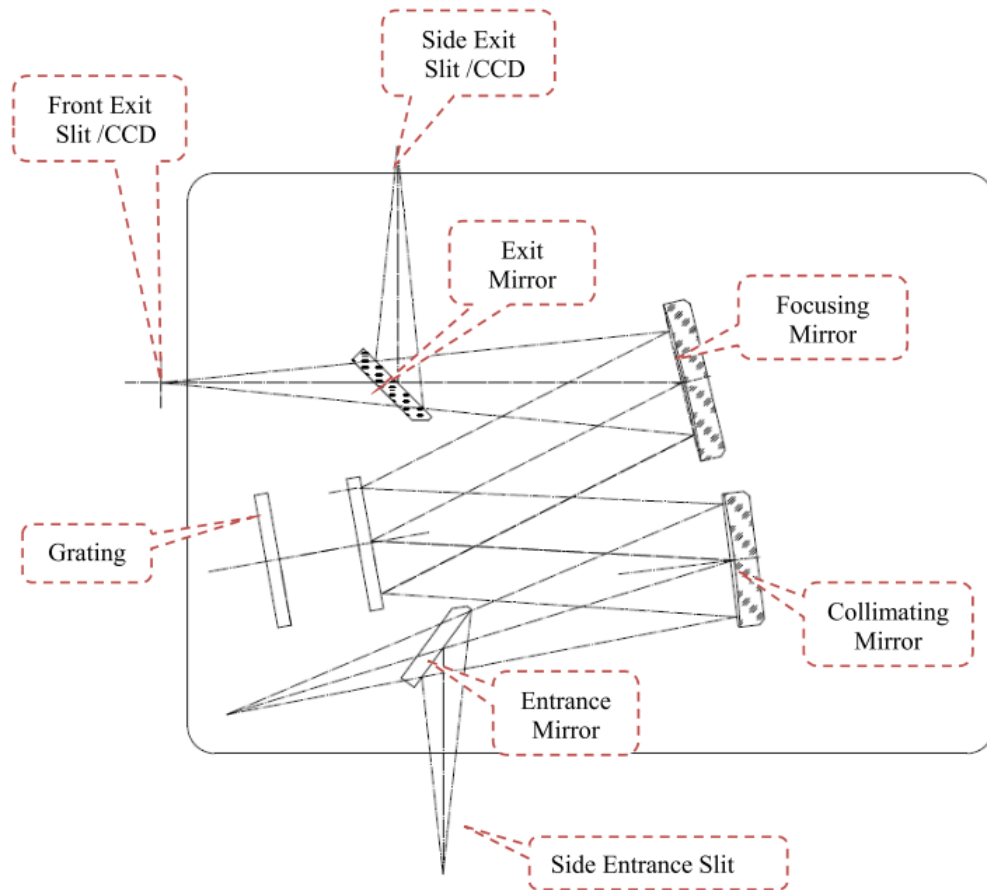


Figure 2-4 : Schéma de fonctionnement du monochromateur Omni- $\lambda$ -200i.<sup>4</sup>

Tableau 2-1 : Caractéristiques des réseaux installés dans le monochromateur.

|          | Grating<br>(g/mm) | Dispersion<br>(nm/mm) | Blaze<br>(nm) | Intervalle<br>spectrale<br>(nm) | Taille<br>(mm*mm) | Couverture spectrale<br>pour un capteur CCD<br>de 30 mm |
|----------|-------------------|-----------------------|---------------|---------------------------------|-------------------|---|
| Réseau 1 | 300               | 15,77                 | 300           | 200-600                         | 50*50             | 473   |
| Réseau 2 | 300               | 15,77                 | 500           | 300-1000                        | 50*50             | 473   |

La caméra sCMOS connectée à la sortie du monochromateur est contrôlée par le logiciel HiPic fourni par Hamamatsu. Il permet de contrôler les paramètres de capture et de réaliser des photos ou des films. La caméra peut fonctionner avec différents binnings (regroupement de pixels) et résolution. La taille de son capteur est de 13.312\*13.312 mm et la taille de ses pixels de 6,5\*6,5  $\mu\text{m}$ .<sup>5</sup> Pour un binning de 1 la résolution maximale est de

2048x2048, pour un binning de 2 elle est de 1024x1024, etc... Les paramètres de capture utilisés au cours de cette thèse étaient en général les suivants : capture en mono-channel 1, binning 2, résolution de 1024x1024 et un temps d'intégration de 100 ms. Toutes les campagnes de mesure avec la caméra ont utilisé ces paramètres à l'exception de la campagne du 29-30 Novembre 2021 où un binning de 1 et une résolution de 2048x2048 ont été utilisés par erreur, mais sans conséquence sur le résultat. Le binning de 2 a été choisi afin d'avoir un compromis entre une résolution d'image maximale et des tailles de fichiers en sortie raisonnables. Pour un binning de 1, la taille des fichiers générés par la caméra devient très significative (une séquence contenant 600 images, ce qui représente 1 minute d'acquisition, a une taille supérieure à 1 Go) et les temps de traitement associés également.

### 2.2.4. Le bras Niryo

Un cobot (robot collaboratif) a été utilisé pour changer les échantillons entre chaque irradiation. L'intérêt d'un tel dispositif est qu'il permet à l'utilisateur de changer un échantillon sans avoir à rentrer lui-même dans la casemate d'irradiation. Cela permet un gain de temps significatif entre chaque irradiation puisqu'avec le robot un changement d'échantillon prend de l'ordre de la minute, là où un changement à la main prend entre 5 et 10 minutes. Cette différence de temps vient du fait qu'après une irradiation il est nécessaire d'attendre plusieurs minutes que l'activité en sortie de l'accélérateur soit suffisamment basse pour pouvoir rentrer sans risque. De plus, pénétrer à l'intérieur de la casemate nécessite soit de passer par un couloir très sinueux (chicane), ou alors d'ouvrir une porte lourdement blindée ou alors de faire une ronde d'entrée (passage dans un sas), ce qui dans tous les cas prend du temps. Enfin, pour sortir de la casemate, il faut faire une ronde de sortie qui est également chronophage. Mis bout à bout, toutes ces petites tâches pour changer un échantillon à la main représentent un temps conséquent, en plus d'un surcroît de fatigue mentale. L'utilisation du cobot (Figure 2-5) a ainsi permis un gain de productivité très significatif au cours des différentes campagnes d'irradiation réalisées, en permettant de faire jusqu'à plus de 100 irradiations sur une journée de 10h, ce qui aurait été impossible sans lui.

Le cobot NED fourni par Niryo était accompagné du logiciel Niryo Studio. Ce logiciel codé en C++ permet de mettre au point des programmes pour contrôler le robot. Son



utilisation est très intuitive et est basée sur des boucles *for*, *while* et *if*. Le code mis à disposition est un code graphique avec une bibliothèque de fonctions préprogrammées. Le programme qui a été rédigé pour cette thèse est en annexe de ce manuscrit. Le but du programme est de récupérer et de jeter dans un espace dédié les échantillons usagés, puis de charger dans le porte-cuvette un échantillon neuf localisé dans un emplacement prédéfini à portée de la pince du bras. Le contrôle du robot s'effectue à l'extérieur de la casemate grâce à un câble Ethernet de 30 mètres reliant ordinateur et bras.

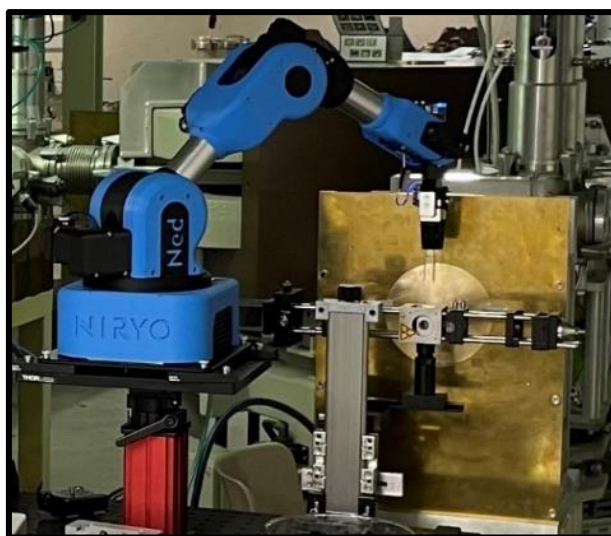


Figure 2-5 : Le cobot NED de chez Niryo en train de charger une cuvette dans la casemate d'irradiation du cyclotron Medicyc du CAL. La photo est prise à l'aide d'une webcam déportée surveillant les faits et gestes de NED.

### 2.3. Les faisceaux de protons et d'ions carbone

Durant la thèse deux types de faisceaux ont été utilisés : des faisceaux de protons et des faisceaux d'ions carbone. Ces types de faisceaux sont produits par des cyclotrons qui sont des accélérateurs de particules. Le principe de fonctionnement d'un cyclotron est d'accélérer des paquets d'ions en utilisant deux électrodes dites « DEE » entre lesquelles un champ électrique alternatif est établi. Les ions sont injectés au centre du dispositif, ils sont soumis au champ électrique et sont accélérés. De plus, ils sont également soumis à un champ magnétique qui leur fait décrire une courbe. Ainsi, par l'action combinée du champ électrique alternatif et du champ magnétique, les ions décrivent une trajectoire en spirale. Plus ils

s'éloignent du centre et plus leur vitesse et donc leur énergie cinétique s'accroît. En bout de spirale, les ions sont extraits de l'accélérateur et envoyés dans les casemates d'irradiation. Tous les faisceaux employés au cours de cette thèse étaient continus ou quasi-continus.

### 2.3.1. Faisceaux de protons

Deux installations ont été utilisées pour générer des faisceaux de protons. La première est le cyclotron du Cemhti du centre CNRS d'Orléans. C'est un cyclotron isochrone capable de générer des faisceaux d'ions légers (protons, deutons et hélions) dans des gammes d'énergie moyenne.<sup>6</sup> Le faisceau utilisé était un faisceau de protons de 30 MeV (en sortie de la chambre à vide), avec une section de 8 mm de diamètre et une intensité de 0,5 nA.

Le deuxième cyclotron utilisé était celui du Centre Antoine Lacassagne (CAL) implanté à Nice. C'est une installation médicale qui a développé une ligne expérimentale dédiée à la R&D. Le faisceau utilisé lors de cette thèse était un faisceau de protons avec un diamètre de 8 mm. Les protons en sortie de cet accélérateur ne sont pas parfaitement monocinétiques. Ils avaient une distribution énergétique dans la chambre à vide qui suivait une gaussienne centrée à  $64,0 \pm 0,3$  MeV. L'écart de cette énergie entre chaque tir a été évalué inférieur à 0,1 MeV. Les intensités de faisceaux utilisées allaient de 0,25 à 2 nA avec une incertitude relative de 5%.<sup>7,8</sup>

### 2.3.2. Faisceau d'ions carbone

Le faisceau d'ions carbone utilisé lors de la thèse a été généré par l'installation du GANIL à Caen. La particularité de cette installation est qu'elle se compose d'un cyclotron injecteur d'ions et de deux autres cyclotrons qui vont accélérer les ions injectés. Ainsi, elle est capable de générer des faisceaux d'ions à très haute énergie et avec une très grande variété d'espèces possibles. La ligne utilisée était une ligne Haute Energie et la casemate associée était IRABAT. Elle générait des ions carbone avec une énergie de 95 MeV/nucléon en sortie de la chambre à vide, avec des intensités allant de 0,1 à 0,3 nA et une forme cylindrique avec un diamètre de 10 mm.<sup>9</sup>

### 2.4. Le traitement des séquences d'images avec ImageJ

Le traitement des séquences d'image a été réalisé avec le logiciel ImageJ. Ce logiciel rédigé en java est un logiciel de traitement d'image open-source. Le fait qu'il soit gratuit et qu'il relève du domaine public (ce qui permet le codage d'extensions) le rend très utilisé par la communauté scientifique, notamment en microscopie.<sup>10</sup>

Les protocoles de traitement des séquences mis au point au cours de la thèse avec ImageJ nécessitaient la réalisation d'un grand nombre d'action (de click). De plus il y avait un grand nombre de séquences à traiter. Donc pour gagner en efficacité, un logiciel d'automatisation des tâches a été employé. Ce logiciel était Actiona 3.1. L'utilisation de ce logiciel couplée à celle d'ImageJ permet de traiter des séquences d'images d'1 Go en moins d'une minute.

#### 2.4.1. Traitement en absorbance

Les séquences d'images obtenues en absorbance étaient importées dans ImageJ sous la forme d'une pile de matrices. Avec la fonction « Reslice » de l'onglet « Stacks », les séquences temporelles d'images (où chaque image correspond à un temps donné de l'irradiation) étaient réorganisées en séquences spectrales d'image (où chaque image de la séquence correspond à une longueur d'onde donnée). Les paramètres du reslice étaient les suivants :

- 1) Le traitement commence à gauche de l'image ;
- 2) Il s'effectue avec un espacement de 1 inch et une image en sortie tournée à 90° ;
- 3) Pas d'interpolation et pas de renversement (« flip ») vertical.

Les images avant ce premier traitement représentent l'intensité du spectre lumineux le long de la trace d'un faisceau d'ions à un instant donné. Après ce premier traitement, elles représentent l'intensité lumineuse au cours du temps le long de la trace d'un faisceau d'ions pour une longueur d'onde donnée.

Ensuite, on définit avec ImageJ pour chaque fibre optique une ROI (Region Of Interest) avec une taille de 601x16 pixel pour les images capturées avec un binning de 2 et une taille de 601x32 pour les images avec un binning de 1. On définit également une ROI de même taille

que celles des fibres pour déterminer le fond lumineux de l'image, que l'on place tout en haut, dans une zone où la caméra ne voit aucune lumière provenant d'une fibre. Au total ce sont 21 ROIs qui sont définies. Avec l'outil multiplot, les intensités lumineuses au cours du temps sont extraites des 21 ROIs dans un fichier ASCII. La figure 2-6 résume le traitement appliqué aux séquences d'image.

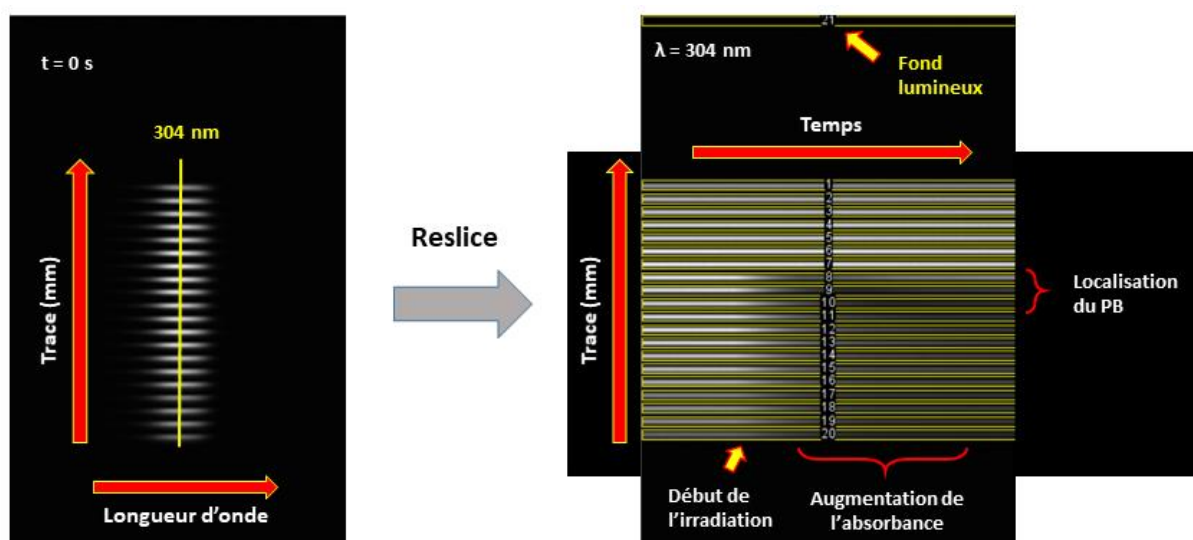


Figure 2-6 : Conversion par ImageJ d'une séquence temporelle d'images en une séquence spectrale. L'image de gauche est la première image prise au cours d'une irradiation. Elle représente le spectre de la lumière transmise par une solution de Fricke avec une bande passante centrée à 300 nm. L'image de droite est obtenue après le reslice. Elle représente l'intensité lumineuse transmise au cours du temps de la solution de Fricke irradiée le long de la trace d'un faisceau d'ion pour une longueur d'onde de 304 nm. On notera la diminution de l'intensité lumineuse au cours du temps pour certaines fibres due à l'irradiation.

Les intensités lumineuses obtenues sont ensuite extraites du fichier ASCII et placées dans le tableur OriginPro (OriginLab). L'absorbance au cours du temps est ensuite déduite en utilisant l'expression suivante de l'absorbance :

$$A(t) = -\log\left(\frac{I(t)}{I_0}\right) \quad (2.2)$$

Avec  $A(t)$  l'absorbance au cours du temps,  $I(t)$  l'intensité lumineuse au cours du temps et  $I_0$  l'intensité lumineuse incidente. Les modalités de traitement de l'absorbance et de la détermination de  $I_0$  sont présentées au chapitre suivant.

### 2.4.2. Traitement en fluorescence

Le traitement d'image appliquées pour les séquences obtenues en fluorescence était le même. La différence avec l'absorbance est qu'on exploite directement l'intensité lumineuse. Donc pour les séquences en fluorescence, il n'est pas nécessaire de déterminer le fond lumineux.

### 2.5. Calcul du débit de dose

Lors de la détermination du débit de dose, on est confronté à deux problématiques. La première, est que dans le calcul du débit de dose on doit prendre en compte la dispersion longitudinale du faisceau ainsi que la distribution énergétique initiale du faisceau. On ne peut donc pas utiliser directement le TEL des ions pour calculer le débit de dose car le TEL représente la perte d'énergie par unité de longueur pour une particule et non pas pour le faisceau entier. On va à la place utiliser la fonction de perte d'énergie du faisceau ou ELF (Energy Loss Function) pour calculer le débit de dose. Elle représente la perte d'énergie par unité de longueur du faisceau et prend en compte la dispersion longitudinale et la dispersion énergétique initiale du faisceau.

La deuxième problématique à laquelle on est confronté, est que l'on doit déterminer le débit de dose localement puisqu'on cherche à obtenir des rendements sur une longueur de trace de 0,28125 mm. Et comme on mesure les rendements dans le PB, qui est une zone où le TEL des ions varient très rapidement, on doit déterminer un débit de dose moyen pour chacune des sections de la trace observée.

Les mesures mises en place pour répondre aux deux problématiques sont décrites dans les deux sous-parties suivantes. Geant4 a été utilisé pour déterminer les ELF des traces car c'est un code qui prend en compte les phénomènes de dispersion évoquées ci-dessus.

### 2.5.1. Calcul des ELFs par Geant4

Pour calculer au mieux l'ELF du faisceau ionisant dans l'échantillon il est nécessaire de simuler la trajectoire complète des particules ionisantes à partir de la chambre à vide de l'accélérateur. On doit faire cela car la dispersion longitudinale est impactée par tous les milieux matériels traversés par le faisceau. De plus, les caractéristiques de faisceau garantis par les opérateurs d'accélérateur sont données dans la chambre à vide.

Les parcours simulés pour les différents faisceaux utilisés lors de cette thèse sont présentés sur la figure 2-7. Les débits de dose ont été calculés pour les campagnes au CAL et au GANIL. Pour les expériences réalisées au Cemhti, la détermination des débits de dose, n'était pas nécessaire. Le tableau 2-2 renseigne sur les épaisseurs et les densités rentrées dans Geant4 pour calculer les ELF. La trajectoire A correspond à des protons ayant une énergie de 25 MeV à l'entrée de la cuvette et avec un PB situé au milieu de la cuvette. La trajectoire B correspond à des protons avec une énergie de 62 MeV à l'entrée de la cuvette. Pour cette énergie-là, les protons traversent de part en part l'échantillon. Et la C correspond à la trajectoire du faisceau d'ions carbone utilisé. L'énergie des ions carbone à l'entrée de la cuvette est d'environ 550 MeV ce qui localise leur PB au milieu de la cuvette.

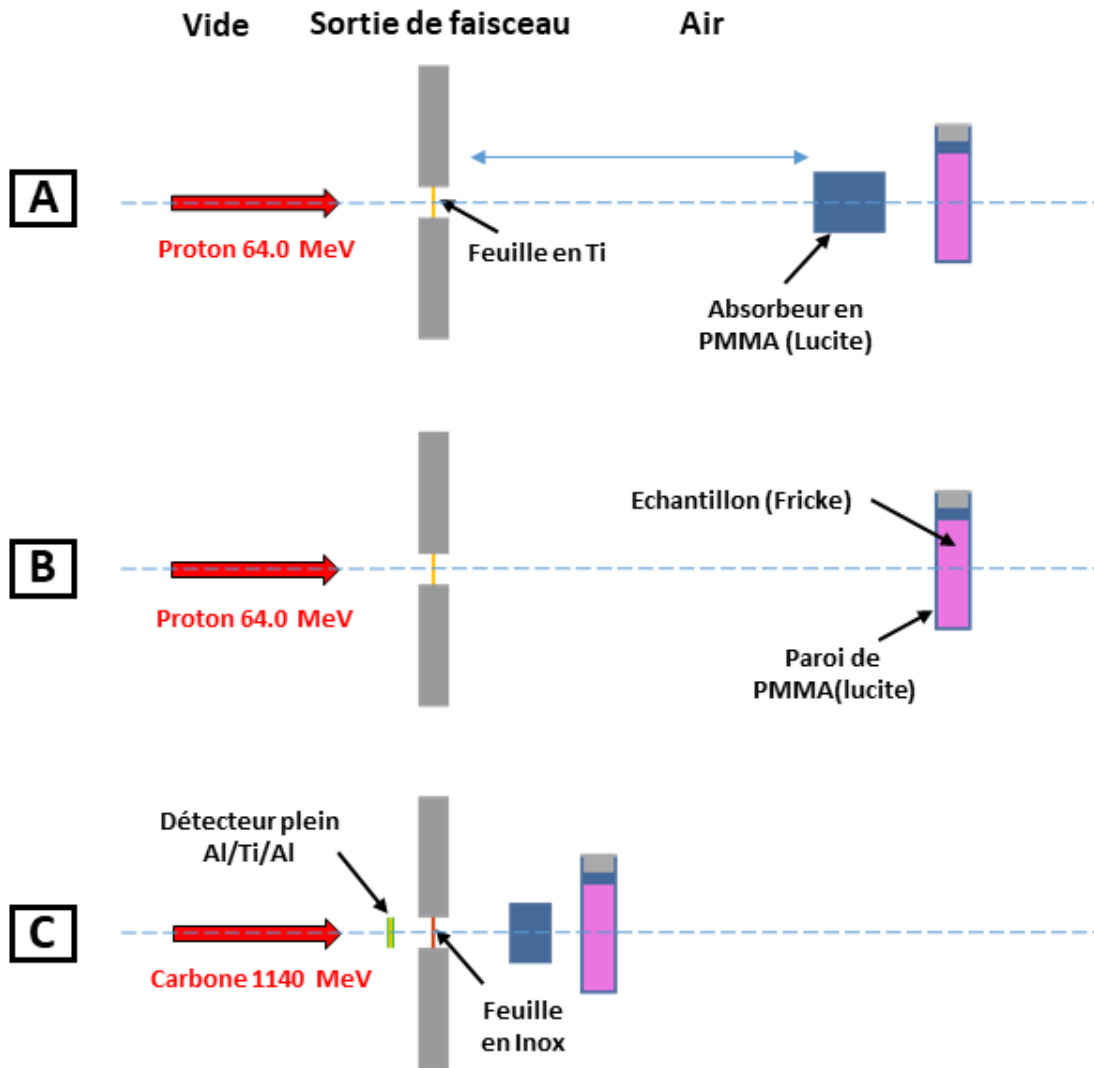


Figure 2-7 : Schéma des trajectoires des faisceaux de particules ionisantes utilisés au cours des différentes campagnes d'irradiation.

## Chapitre II.

Tableau 2 - 2 Caractéristiques d'épaisseur et de densité des matériaux traversés par les différents d'ions utilisés. L'échantillon à l'intérieur de la cuvette considéré sur la figure 2-7 est une solution aqueuse de Fricke. Dans le cas où c'est de l'eau pure, la densité vaut  $1 \text{ g.cm}^{-3}$ .

| <b>A (<math>p^+</math> 25-MeV)</b> |                  |               |                         |
|------------------------------------|------------------|---------------|-------------------------|
| <b>Matériaux</b>                   | <b>Epaisseur</b> |               | <b>Densité (g.cm-3)</b> |
| Titane                             | 50               | $\mu\text{m}$ | 4,5189                  |
| Air                                | 1026,43          | mm            | 1,2048E-03              |
| PMMA (Lucite)                      | 23,57            | mm            | 1,188                   |
| Air                                | 100              | mm            | 1,2048E-03              |
| PMMA (Lucite)                      | 1                | mm            | 1,188                   |
| Fricke                             | 10               | mm            | 1,024                   |

| <b>B (<math>p^+</math> 62-MeV)</b> |                  |               |                         |
|------------------------------------|------------------|---------------|-------------------------|
| <b>Matériaux</b>                   | <b>Epaisseur</b> |               | <b>Densité (g.cm-3)</b> |
| Titan                              | 50               | $\mu\text{m}$ | 4,5189                  |
| Air                                | 1115             | mm            | 1,2048E-03              |
| PMMA (Lucite)                      | 1                | mm            | 1,188                   |
| Fricke                             | 10               | mm            | 1,024                   |

| <b>C (<math>C^{6+}</math> 550-MeV)</b> |                  |               |                         |
|--|------------------|---------------|-------------------------|
| <b>Matériaux</b>                       | <b>Epaisseur</b> |               | <b>Densité (g.cm-3)</b> |
| Aluminium                              | 0,8              | $\mu\text{m}$ | 2,702                   |
| Titan                                  | 1                | $\mu\text{m}$ | 4,5189                  |
| Aluminium                              | 0,8              | $\mu\text{m}$ | 2,702                   |
| Inox                                   | 25               | $\mu\text{m}$ | 8                       |
| Air                                    | 100              | mm            | 1,2048E-03              |
| PMMA (Lucite)                          | 14               | mm            | 1,188                   |
| Air                                    | 50               | mm            | 1,2048E-03              |
| PMMA (Lucite)                          | 1                | mm            | 1,188                   |
| Fricke                                 | 10               | mm            | 1,024                   |

Les faisceaux de protons simulés dans Geant4 étaient de type pencil-beam avec une distribution initiale en énergie de type gaussienne de  $64,0 \pm 0,3 \text{ MeV}$ . Les ELF calculées pour les protons ont été moyennées sur une section de 8 mm de diamètre et ont été calculées avec une résolution spatiale de 50  $\mu\text{m}$ . Pour les ions carbonés, le faisceau était aussi de type pencil-



beam et initialement monocinétique. Les ELFs obtenues ont été moyennées sur une section de 8 mm de diamètre et ont été calculées avec une résolution spatiale de 50  $\mu\text{m}$ .

### 2.5.2. Calcul de l'ELF moyenne et du débit de dose au niveau d'une fibre

Pour calculer l'ELF moyenne au niveau d'une fibre, on utilise l'ELF calculée par Geant4 et on l'intègre spatialement au niveau de la fibre. La méthode d'intégration utilisée est la méthode d'approximation par les trapèzes. Cette méthode illustrée par la figure 2-8 consiste à approximer l'intégration en calculant l'aire  $A_i$  correspondant à la forme représentée sur la figure 2-8. L'expression pour calculer cette aire est la suivante :

$$A_i = |x_i - x_{i+1}| \times \min(y_i, y_{i+1}) + \frac{|x_i - x_{i+1}| \times |y_i - y_{i+1}|}{2} \quad (2.3)$$

De plus, les parois des fibres ne tombant pas exactement sur les points calculés par Geant4, il est nécessaire d'adapter la formule pour intégrer l'ELF à gauche et à droite de la fibre. Les deux formules utilisées pour calculer l'intégrale sur ces portions de la fibre sont les suivantes :

$$A_g = |x_g - x_1| \times \min(y_0, y_1) + \frac{|x_g - x_1| \times |y_0 - y_1|}{2} \quad (2.4)$$

$$A_d = |x_n - x_d| \times \min(y_n, y_{n+1}) + \frac{|x_n - x_d| \times |y_n - y_{n+1}|}{2} \quad (2.5)$$

Pour finir, on obtient l'ELF moyenne en sommant toutes les aires et en divisant par le diamètre de la fibre.

$$ELF_{\text{moy}} = \frac{A_d + \sum_i^n A_i + A_g}{0,28125} \quad (2.6)$$

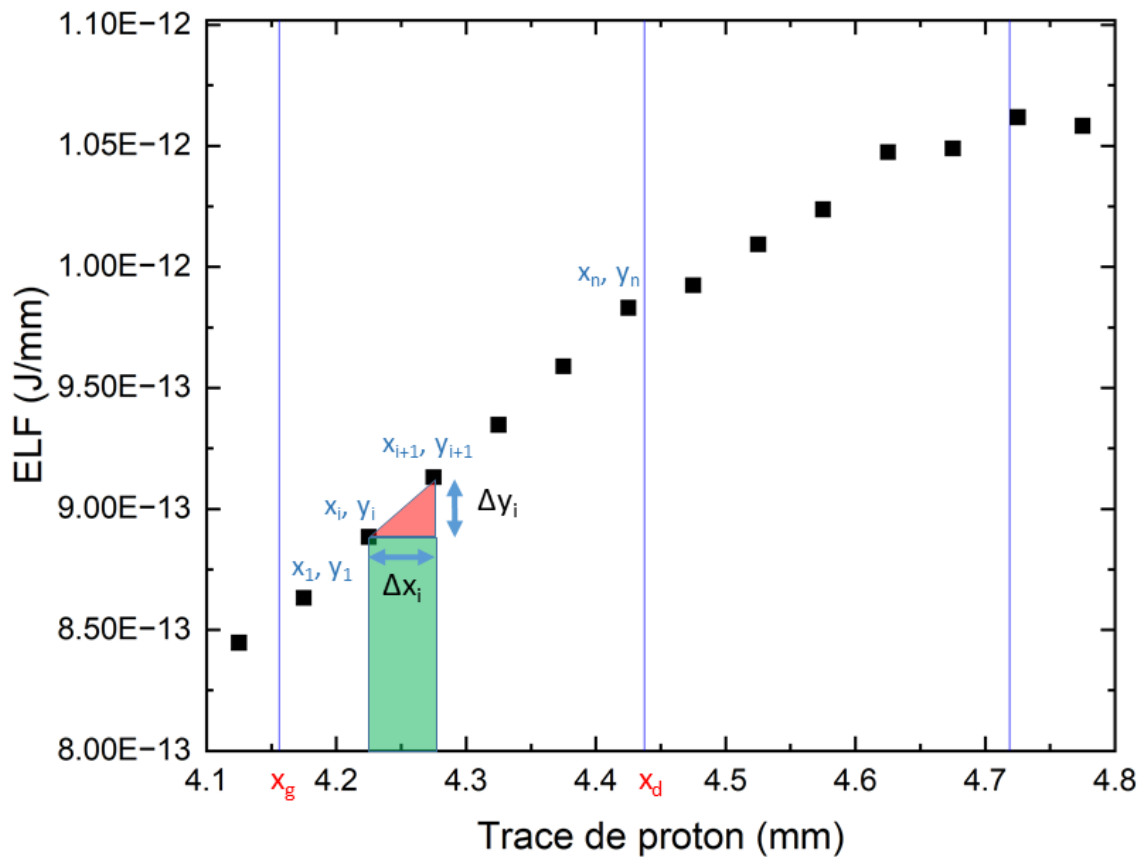


Figure 2-8 : Illustration du calcul de l'intégrale par la méthode des trapèzes. Chaque point noir est une valeur de l'ELF calculée par Geant4. Les traits bleus permettent de visualiser les zones couvertes dans la trace par deux fibres optiques successives.

Enfin le débit de dose au niveau d'une fibre se déduit de l'ELF moyenne avec l'expression suivante pour un faisceau de proton :

$$\frac{dD}{dt} = \frac{ELF_{moy}}{\rho S} \times \frac{I}{1,603 \cdot 10^{-19}} \quad (2.7)$$

Avec  $dD/dt$  le débit de dose en  $Gy \cdot s^{-1}$ ;  $ELF_{moy}$  en  $J \cdot mm^{-1}$ ,  $\rho$  la densité de la solution irradiée en  $kg \cdot mm^{-3}$ ;  $S$  la section du faisceau d'ions en  $mm^2$  et  $I$  l'intensité du faisceau en A. Le terme à droite de l'expression représente le flux de particules du faisceau. Dans le cas d'un faisceau d'ions carbone  $C^{6+}$ , il faut diviser ce terme par 6 (car  $i$  est un flux de charges électriques).

## Chapitre II.

Tableau 2 - 3 Valeurs des ELF moyennes déterminées à partir des ELF données par Geant4. Les fibres correspondantes et leur position sont renseignées. Le type de faisceau et son énergie à l'entrée de la cuvette  $E_0$  sont également précisés.

| Fibre | Position dans la cuvette (mm) | ELF <sub>n, moy</sub> (J/mm)     |                                  |                                    |
|-------|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
|       |                               | p <sup>+</sup> ( $E_0 = 62$ MeV) | p <sup>+</sup> ( $E_0 = 25$ MeV) | C <sup>6+</sup> ( $E_0 = 550$ MeV) |
| 1     | 7.67                          | 2.000E-13                        | 8.605E-18                        | 4.217E-13                          |
| 2     | 7.39                          | 1.988E-13                        | 5.556E-17                        | 4.368E-13                          |
| 3     | 7.11                          | 1.990E-13                        | 1.824E-16                        | 4.554E-13                          |
| 4     | 6.83                          | 1.983E-13                        | 9.720E-16                        | 7.420E-12                          |
| 5     | 6.55                          | 1.983E-13                        | 6.530E-15                        | 3.678E-11                          |
| 6     | 6.27                          | 1.961E-13                        | 3.068E-14                        | 2.467E-11                          |
| 7     | 5.98                          | 1.949E-13                        | 1.102E-13                        | 1.903E-11                          |
| 8     | 5.70                          | 1.953E-13                        | 2.822E-13                        | 1.634E-11                          |
| 9     | 5.42                          | 1.951E-13                        | 5.541E-13                        | 1.462E-11                          |
| 10    | 5.14                          | 1.936E-13                        | 8.580E-13                        | 1.335E-11                          |
| 11    | 4.86                          | 1.933E-13                        | 1.038E-12                        | 1.246E-11                          |
| 12    | 4.58                          | 1.928E-13                        | 1.025E-12                        | 1.176E-11                          |
| 13    | 4.30                          | 1.929E-13                        | 9.219E-13                        | 1.117E-11                          |
| 14    | 4.02                          | 1.930E-13                        | 8.057E-13                        | 1.068E-11                          |
| 15    | 3.73                          | 1.918E-13                        | 7.144E-13                        | 1.025E-11                          |
| 16    | 3.45                          | 1.925E-13                        | 6.530E-13                        | 9.883E-12                          |
| 17    | 3.17                          | 1.926E-13                        | 6.068E-13                        | 9.545E-12                          |
| 18    | 2.89                          | 1.903E-13                        | 5.734E-13                        | 9.246E-12                          |
| 19    | 2.61                          | 1.913E-13                        | 5.470E-13                        | 8.972E-12                          |
| 20    | 2.33                          | 1.892E-13                        | 5.230E-13                        | 8.734E-12                          |

### 2.5.3. Calcul de l'ELF moyenne et du débit de dose sur un échantillon entier

Dans le cas où on a déterminé des rendements moyens calculés sur toute une cuvette, on a appliqué la même méthode de calcul du débit de dose. La seule différence étant qu'au lieu de réaliser l'intégration sur chacune des 20 fibres, on intègre sur toute la portion de la courbe de l'ELF qui est contenue dans la cuvette.

### 2.6. Méthode de détermination des barres d'erreur

Des méthodes ont été mise en place afin d'évaluer les barres d'erreurs associées aux rendements que nous avons déterminés. Dans le cas des barres portant sur les valeurs de rendement, on distingue deux cas de figure : les rendements déterminés avec une seule mesure expérimentale et ceux déterminés avec plusieurs mesures expérimentales et qui sont donc une moyenne. Dans le premier cas, l'évaluation des barres d'erreur passe par une identification des sources d'erreur possible à partir desquels on peut déduire une barre d'erreur pour la valeur du rendement. Dans le second cas de figure, on peut utiliser des barres d'erreur statistiques.

#### 2.6.1. Barre d'erreur de position

Les barres d'erreur pour les positions des rendements dans la trace ont été déterminées en identifiant les sources d'erreur suivante :1/ l'épaisseur des parois des cuvettes utilisées et, 2/ la valeur de l'énergie initiale du faisceau qui peut légèrement varier d'un tir à l'autre. L'épaisseur des fenêtres des cuvettes en plexiglass varie entre 0,9 et 1,1 mm et l'erreur associée est majorée à 0,1 mm. Pour l'énergie initiale du faisceau d'ion, on ne connaît pas exactement la variation maximale possible d'un tir à l'autre, en revanche on est capable de la majorer. Pour le CAL, elle a été majorée à 0,1 MeV.

#### 2.6.2. Barre d'erreur des rendements déterminés sur une mesure expérimentale

Les deux principales sources d'erreur identifiées sont l'erreur sur l'intensité du faisceau et l'erreur sur les régressions opérées par OriginPro sur les variations d'absorbance ou

d'intensité lumineuse au cours du temps. L'erreur sur l'intensité du faisceau est estimée à 5% pour le faisceau du CAL.<sup>7</sup> Pour le GANIL, elle ne nous a pas été transmise et nous avons supposé qu'elle est également de 5%. Pour les erreurs sur la régression, elles sont fournies par OriginPro. Au final l'erreur relative sur le rendement est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta G = \Delta I + \Delta \frac{dA}{dt} \quad (2.8)$$

Avec  $\Delta G$  l'erreur relative sur le rendement,  $\Delta I$  l'erreur relative sur l'intensité de faisceau et  $\Delta(dA/dt)$  l'erreur relative sur la variation d'absorbance ( $\Delta(dI/dt)$  dans le cas où on utilise la variation d'intensité lumineuse).

### 2.6.3. Barre d'erreur des rendements déterminés sur plusieurs mesures expérimentales

Pour les rendements déterminés sur un grand nombre de mesures, on a appliqué la méthode classique de calcul des barres d'erreur dans le cas où on suppose une distribution en gaussienne des résultats. Les barres d'erreur ainsi obtenues ont été calculées pour un intervalle de confiance à 95%.

## 2.7. Conclusion

Pour les besoins de la thèse, un spectromètre adapté à nos besoins a été spécifiquement conçu par nos soins. Il a été utilisé pour toutes les mesures de rendements locaux. La partie optique du spectromètre servira à la détection en absorption et en intensité de fluorescence pour les résultats des chapitres 3 et 4. Elle a aussi été utilisée pour réaliser des mesures de comptage de photon comme nous le verrons au chapitre 5. Ainsi, associé aux méthodes de calcul du débit de dose et de traitement des données présentés plus haut, il s'est révélé essentiel dans l'obtention de tous les résultats expérimentaux présentés dans les chapitres suivants.

A noter que nous avons aussi utilisé au laboratoire des spectrophotomètres d'absorption et de fluorescence de table pour réaliser des spectres de référence : Shimadzu

## Chapitre II.

---

UV2000 (absorption), Perkin Elmer lambda850 (absorption), Jobin-Yvon/ Horiba Fluorolog 3 (fluorescence).

### Références

1. Milosavljevic, B. H. & La Verne, J. A. Pulse radiolysis of aqueous thiocyanate solution. *J. Phys. Chem. A* **109**, 165–168 (2005).
2. Baldacchino, G. *et al.* Determination of the time-dependent OH-yield by using a fluorescent probe. Application to heavy ion irradiation. *Chem. Phys. Lett.* **468**, 275–279 (2009).
3. Smith, M., Pimblott, S. M. & LaVerne, J. A. Hydroxyl radical yields in the heavy ion radiolysis of water. *Radiat. Phys. Chem.* **188**, 109629 (2021).
4. Zolix Instruments. *Omni-λ200i series Grating Monochromator and imaging spectrograph - Operation Manuel.* (2017).
5. Hamamatsu Photonics. Technical note - ORCA-Flash4.0 V3.
6. Sauvage, T. & Barthe, M. Cemhti Cyclotron. *Sit web du Cemhti (CNRS Orléans)* <https://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/instruments/accélérateurs/cyclotron.aspx>.
7. Hofverberg, P. *et al.* A 60 MeV proton beam-line dedicated to research and development programs. *Appl. Radiat. Isot.* **184**, (2022).
8. Hofverberg, P., Bergerot, J. M., Trimaud, R. & Hérault, J. The development of a treatment control system for a passive scattering proton therapy installation. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **1002**, 165264 (2021).
9. Savajols, H. & Lewitowicz, M. *DOCUMENT STRATEGIE SCIENTIFIQUE GANIL / SPIRAL 2.* (2012).
10. Ferreira, T. & Rasband, W. *ImageJ User Guide.* [imagej.net](https://imagej.nih.gov/ij/docs/guide/user-guide.pdf) <https://imagej.nih.gov/ij/docs/guide/user-guide.pdf> (2012) doi:10.1038/nmeth.2019.

# Chapitre III.

Rendements,  $G(\text{Fe}^{3+})$ , des solutions de Fricke en fin de traces d'ions lourds



### Sommaire

|  |     |
|--|-----|
| 3.1. Introduction.....   | 83  |
| 3.2. Le dosimètre de Fricke .....  | 83  |
| 3.2.1. Présentation générale .....   | 83  |
| 3.2.2. La chimie du dosimètre de Fricke.....   | 84  |
| 3.3. Protocole et traitement d'image.....  | 85  |
| 3.3.1. Préparation des solutions chimiques .....   | 85  |
| 3.3.2. Irradiation des solutions.....  | 86  |
| 3.3.3. Traitement des données.....   | 87  |
| 3.3.3.1. Expression de $G(\text{Fe}^{3+})$ .....   | 87  |
| 3.3.3.2. Détermination de $dA_{\text{dtn}, t = 0}$ .....   | 89  |
| 3.4. Résultats et discussion .....   | 94  |
| 3.4.1. Evolution de l'absorbance de solutions aqueuses de SF sous faisceaux de protons et d'ions carbone le long de l'axe de propagation ..... | 94  |
| 3.4.2. Les rendements différentiels du dosimètre de Fricke dans le PB de traces de faisceaux de protons et d'ions carbone .....                | 101 |
| 3.4.3. Discussion des valeurs de rendement.....  | 108 |
| 3.5. Conclusion .....  | 116 |
| Références.....  | 117 |

### 3.1. Introduction

Les premières expériences que nous avons réalisées ont été faites avec comme objectif de tester et valider le spectromètre présenté au chapitre précédent. Nous avons donc choisi de les réaliser sur un système chimique bien connu et maîtrisé par la communauté des radiochimistes qui est le dosimètre de Fricke. Ce chapitre introduit le dosimètre de Fricke et présente la méthode expérimentale mise en place pour mesurer des rendements dans le dosimètre de Fricke avec notre spectromètre. Nous présentons ensuite les résultats obtenus et discutons de leurs potentielles implications et interprétations.

### 3.2. Le dosimètre de Fricke

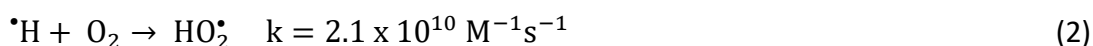
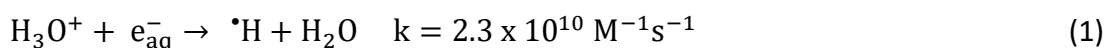
#### 3.2.1. Présentation générale

Le dosimètre de Fricke est un dosimètre chimique qui permet la mesure rapide et pratique de la dose délivrée par un rayonnement ionisant dans une solution aqueuse. Le principe de la mesure repose sur l'oxydation de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  en ion  $\text{Fe}^{3+}$  par les radicaux libres  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$  et la molécule  $\text{H}_2\text{O}_2$  produits à l'issue de l'étape non-homogène de la radiolyse de l'eau. La détermination de la dose avec ce système est basée sur la formule 1.12 du rendement donné dans la partie 1.4.3.4. et nécessite donc de bien connaître les rendements primaires de formation de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $G(\text{Fe}^{3+})$ . Ces rendements primaires sont bien documentés et ont été déterminés pour un grand nombre de type de rayonnements, essentiellement de TEL faibles, depuis que le dosimètre de Fricke a été introduit.<sup>1-4</sup>

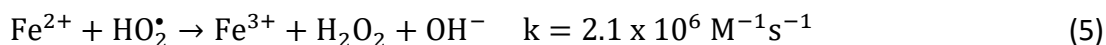
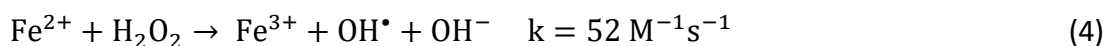
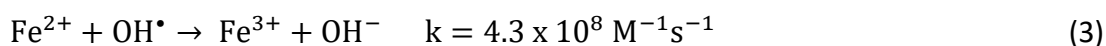
Le dosimètre de Fricke standard permet de mesurer des doses dans un intervalle allant de 30 à 350 Gy.<sup>5</sup> Cependant, nous avons décidé d'utiliser pour les différentes études réalisées au cours de cette thèse la version dite Super-Fricke (SF) du dosimètre qui permet de mesurer des doses allant jusqu'à 700 Gy.<sup>6</sup> Cette version du dosimètre, qui a une concentration dix fois supérieure en  $\text{Fe}^{2+}$  à la version standard et sous une pression partielle de dioxygène de 1 atm, est en effet recommandée lorsqu'on se trouve en présence d'irradiation de haute intensité. Les particules de TEL élevé peuvent en effet agir localement comme des irradiations de haute intensité (c'est-à-dire à fort débit de dose) en raison des densités d'ionisation élevées le long des traces de ces particules.<sup>5,7,8</sup>

### 3.2.2. La chimie du dosimètre de Fricke

Le processus d'oxydation à l'œuvre dans le dosimètre de Fricke est décrit par les réactions (1) à (5).<sup>5</sup> Il s'applique également à la version SF du dosimètre. Les réactions (1) et (2) convertissent les radicaux H<sup>•</sup> et e<sup>-</sup><sub>aq</sub> en radical HO<sub>2</sub><sup>•</sup> sous des conditions de pH acide et de saturation en dioxygène.



Les réactions (1) et (2) sont suivies des réactions d'oxydation de Fe<sup>2+</sup> en Fe<sup>3+</sup> (3), (4) et (5).<sup>9</sup>



Le rendement primaire de Fe<sup>3+</sup> est une combinaison linéaire des rendements primaires G des espèces radiolytiques impliquées dans l'oxydation de Fe<sup>2+</sup>. Son expression est donnée par la formule suivante.

$$G(\text{Fe}^{3+}) = G(\text{OH}^\bullet) + 2 G(\text{H}_2\text{O}_2) + 3 \left( G(\text{e}_{\text{aq}}^-) + G(\text{H}^\bullet) + G(\text{HO}_2^\bullet) \right) \quad (3.1)$$

Les réactions (1) à (5) n'évoluent pratiquement plus après une seconde si on se réfère aux constantes de vitesse k des réactions, associées aux concentrations utilisées avec le SF. La réaction de Fenton (4) est la plus limitante dans ce système comme le montre par exemple les simulations faites par Ramos et al.<sup>9</sup>

Les ions Fe<sup>3+</sup> obtenus à l'issue des réactions (3) à (5) exhibent un spectre d'absorption dans l'UV avec un maximum à 304 nm ( $\epsilon = 2212 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  à température ambiante). Ce dernier se superpose à celui des ions Fe<sup>2+</sup> (cf. figure 3-1) mais leur variation de concentration n'engendre quasiment pas de variation d'absorbance à cette longueur d'onde en raison d'un coefficient d'absorption nettement plus faible que celui de Fe<sup>3+</sup>, dans la limite de dose susmentionnée de 700 Gy. Cela permet le suivi de la concentration de Fe<sup>3+</sup> par spectrométrie d'absorption UV.

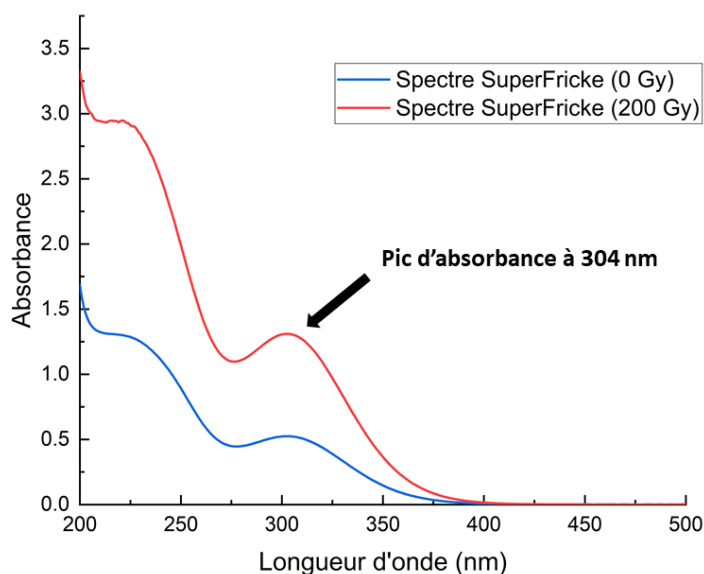


Figure 3-1 : Spectre d'absorption d'une solution de SuperFricke à  $10^{-2}$  M avant et après irradiation avec une source gamma. On peut remarquer que la solution ayant reçue 200 Gy présente une absorbance dans l'UV nettement plus marquée que la solution non-irradiée.

### 3.3. Protocole et traitement d'image

#### 3.3.1. Préparation des solutions chimiques

Les solutions de SF utilisées lors de cette thèse consistaient en des solutions aqueuses saturées en dioxygène contenant  $10^{-2}$  M de  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (sel de Mohr), 0,4 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $10^{-3}$  M de NaCl. Le sel de Mohr (Ammonium fer(II) sulfate hexahydrate, pureté supérieure à 99,0%) et le chlorure de sodium anhydre (pureté supérieure à 99,999%) utilisés pour les expériences ont été acquis auprès de Sigma Aldrich. L'acide sulfurique (pureté supérieure à 96%) a été fournis par Merck. Les produits ont été utilisés sans étape de purification supplémentaire. L'eau utilisée pour toutes les solutions de SF était de l'eau ultrapure issue d'un système Millipore Milli-Q (18,2 M $\Omega$  cm, carbone organique total de 3 ppb). Le dioxygène utilisé était ultrapure et fourni par la société Gas Product. Il a été directement barboté dans les cuvettes de solution. La densité du mélange obtenu était 1,024.

Pour des raisons pratiques, les solutions de Fricke ont été préparées dans les laboratoires des centres où les irradiations ont été réalisées. Les différents sels ont été pesés par nos soins avec une balance de précision (Pioneer™ OHAUS®). La préparation des solutions de SF a consisté à verser les sels pré-pesés dans une fiole de 500 mL. 10,6 mL d'acide sulfurique a été ensuite ajouté à l'aide d'une pipette de précision automatique. La fiole a été ensuite complétée jusqu'au trait par de l'eau ultrapure. La solution obtenue a été mélangée pendant au moins 1 heure à l'aide d'un barreau aimanté et d'un agitateur magnétique.

Avant irradiation, des cuvettes en polystyrène (01961-00 Kartell) de dimensions internes 1x1x4,3 cm<sup>3</sup>, avec un chemin optique de 1 cm et des paroi d'épaisseur de 1mm, ont été remplies avec la solution de SF. Le dioxygène a ensuite été bullé directement à l'intérieur des cuvettes à l'aide d'une aiguille de seringue reliée au détendeur. Pour conserver la saturation en oxygène les cuvettes ont été fermées avec un bouchon en plastique (XK25.1 ROTH). Les échantillons ainsi préparés ont été ensuite placés dans un des racks du dispositif expérimental dans la casemate d'irradiation. Ils étaient introduits dans la casemate par série de huit afin de pouvoir réaliser 8 irradiations d'affilée sans avoir besoin d'ouvrir la casemate pour y laisser entrer une personne. Avant chaque irradiation, le bras robot associé au dispositif chargeait une cuvette dans le porte-cuvette. Après irradiation, il récupérait la cuvette usagée, la jetait dans une poubelle à disposition et répétait la procédure de chargement. L'intérêt de l'utilisation du bras robotique était le gain significatif de productivité associé que l'on peut évaluer à au moins 5 fois plus de cuvette irradiées. En effet grâce à ce bras, le changement d'un échantillon prenait moins d'une minute là où un changement « à la main » en prenait au moins cinq. La programmation du bras robot est donnée en Annexe du mémoire.

### 3.3.2. Irradiation des solutions

Les solutions de SF ont été exposées sous différentes conditions de rayonnement afin de déterminer les rendements  $G(\text{Fe}^{3+})$  du dosimètre de Fricke le long des traces de faisceaux de protons ou d'ions carbone. Ces mesures ont été réalisées durant les campagnes d'irradiations réalisées les 29-30 Novembre 2021 au CAL (proton) et le 7 Mai 2023 au GANIL. Le tableau 3-1 donne les nombres d'échantillon irradiés avec différentes combinaisons de

paramètres d'irradiation qui ont été appliqués pour déterminer les rendements  $G(\text{Fe}^{3+})$  dans les faisceaux de proton et d'ions carbone : particule, énergie et intensité de faisceau.

Tableau 3-1 : Nombre d'échantillons irradiés associé aux paramètres d'irradiation (particule, énergie et intensité de faisceau) utilisés pour déterminer les rendements de  $G(\text{Fe}^{3+})$ .

| Intensité de faisceau | Energie de l'ion à l'entrée de l'échantillon |        |                            |
|-----------------------|--|--------|----------------------------|
|                       | 29-30/11/2022, CAL (proton)                  |        | 7/05/2023, GANIL (carbone) |
|                       | 25 MeV                                       | 62 MeV | 95 MeV/nucléon             |
| 0,1 nA                |  |        | 8                          |
| 0,5 nA                | 2  | 2      |                            |
| 1 nA                  | 2  | 2      |                            |
| 2 nA                  | 2  | 2      |                            |
| 0,25 nA               | 2  | 2      |                            |

### 3.3.3. Traitement des données

#### 3.3.3.1. Expression de $G(\text{Fe}^{3+})$

Les rendements de Fricke se déduisent de l'équation 2.1 détaillée dans le chapitre 2. Ils sont déterminés pour chacune des fibres optiques composant le bundle évoqué au chapitre 2. Cela représente 20 rendements différentiels, déterminés sur des segments de trace de 0,28125 mm, les uns à la suite des autres. Leur expression est renseignée par l'équation (3.2).

$$G(\text{Fe}^{3+})_n = \frac{\left(\frac{dA}{dt}\right)_{n,t=0}}{\left(\frac{dD}{dt}\right)_n} \cdot \frac{1}{\rho \cdot \varepsilon \cdot l} \quad (3.2)$$

Avec  $\rho$  la masse volumique de la solution de Fricke ( $\rho = 1,024 \text{ kg/L}$ ),  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction molaire de  $\text{Fe}^{3+}$  à la longueur d'onde de 304 nm ( $\varepsilon = 2212 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et  $l$  la longueur du chemin optique en cm.  $\left(\frac{dA}{dt}\right)_{n,t=0}$  est la variation d'absorbance au moment où l'irradiation débute au niveau de la fibre  $n$  et  $\left(\frac{dD}{dt}\right)_n$  est le débit de dose pour la fibre  $n$ , calculé avec Geant4/Fluka et la formule 3.3 présentée ci-dessous.

$$\left(\frac{dD}{dt}\right)_n = \frac{ELF_{n,moy}}{\rho S} \times \frac{I}{1,603 \cdot 10^{-19}} \quad (3.3)$$

Où  $I$  l'intensité du faisceau d'ion en A,  $ELF_{n, moy}$  la fonction de perte d'énergie linéaire moyenne pour la fibre  $n$  (dont la méthode de calcul est détaillé au chapitre 2),  $\rho$  la densité de la solution irradiée en  $\text{kg}\cdot\text{mm}^{-3}$  et  $S$  la section du faisceau d'ions en  $\text{mm}^2$ . L'expression finale du rendement est donnée par l'équation 3.4.

$$G(\text{Fe}^{3+})_n = \frac{1,603 \cdot 10^{-19} \times 100 \times 6,022 \cdot 10^{23} \times S}{\varepsilon \cdot l \cdot ELF_{n, moy} \cdot I} \cdot \left( \frac{dA}{dt} \right)_{n, t=0} \quad (3.4)$$

Le chemin optique décrit sur la figure 3-2 dans l'échantillon correspond à la portion de la trajectoire optique où la lumière est absorbée par l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ . Ce dernier a un coefficient de diffusion de  $6,07 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $25^\circ\text{C}$ .<sup>10</sup> L'augmentation de la section initiale du cylindre de solution de  $\text{Fe}^{3+}$  qui correspond à la zone où passe le faisceau d'ion de 8 mm de diamètre est de l'ordre de  $28 \text{ } \mu\text{m}/\text{s}$ . Donc au bout de 28 s, le diamètre initial du cylindre de solution contenant les ions  $\text{Fe}^{3+}$  a augmenté d'environ 10%. Or seules les premières secondes de l'irradiation sont utilisées pour déterminer les rendements. Autrement dit, la diffusion des ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans l'échantillon est négligeable au moment de l'irradiation où les rendements sont déterminés, ce qui nous permet de considérer que le chemin optique correspond au diamètre du faisceau ionisant. Pour chacune des irradiations réalisées au cours de ce travail, le diamètre du faisceau était de 8 mm ( $l = 8 \text{ mm}$ ). Le terme  $100 \times 6,022 \cdot 10^{23}$  représente le facteur de conversion permettant de passer des mol/J en molécules/100eV.

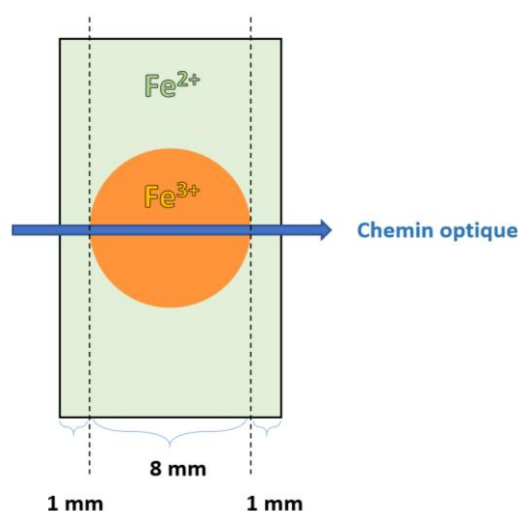


Figure 3-2 : Schéma du chemin optique du faisceau de lumière dans une cuvette de solution de SF. La partie verte de la cuvette n'est pas touché par le faisceau d'ion et ne présente donc pas d'ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Dans les premières secondes de l'irradiation, ils sont seulement localisés à l'intérieur du faisceau (en orange).

3.3.3.2. Détermination de  $\left(\frac{dA}{dt}\right)_{n,t=0}$

Comme cela a été expliqué précédemment, il est nécessaire de déterminer le rendement dans les premières secondes de l'irradiation afin de respecter la définition du rendement et de pouvoir négliger les phénomènes de diffusion de  $Fe^{3+}$ . Les variations d'absorbance ont été déterminées à partir des graphiques d'absorbance obtenus par le traitement d'image décrit au chapitre 2. La figure 3-3 est un exemple de ces graphiques d'absorbance.

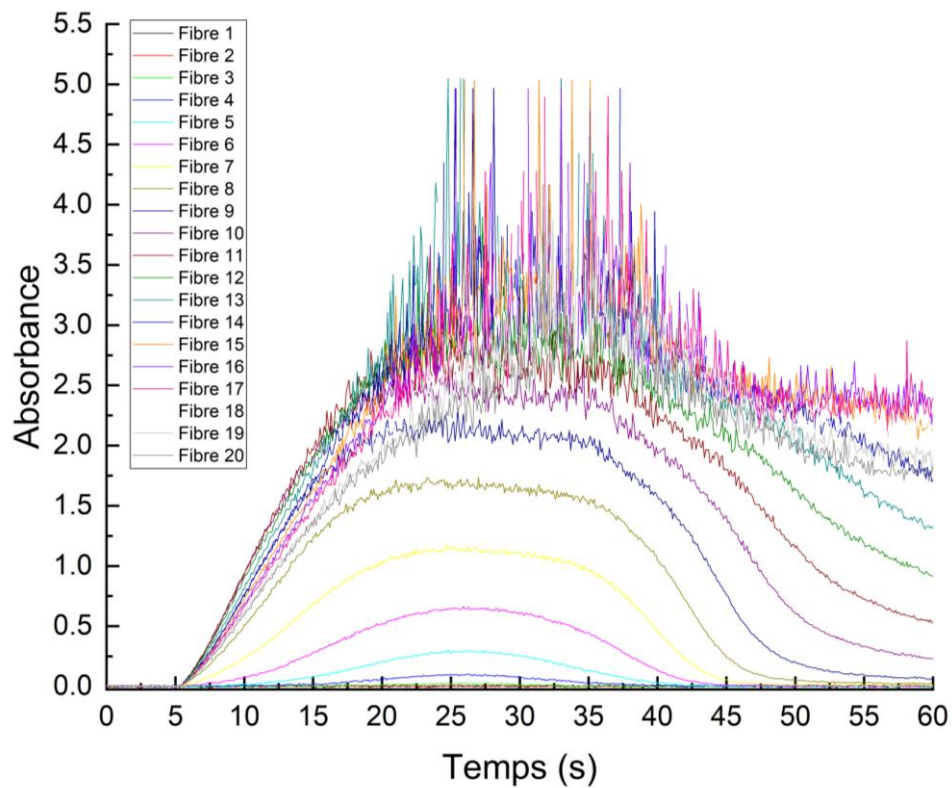


Figure 3-3 : Graphique des absorbances mesurées au cours du temps pour chacune des fibres du bundle optique lors d'une irradiation d'une solution de SF avec un faisceau de protons à 25 MeV et à 1 nA.

La figure 3-4 permet d'illustrer la méthode utilisée sur les données pour récupérer  $\left(\frac{dA}{dt}\right)_{n,t=0}$  dans le cas d'un faisceau de protons. Les absorbances ont été tracées en fonction du temps pour toutes les fibres. Une régression linéaire a ensuite été réalisée sur les premiers points de la pente correspondant aux première secondes d'irradiation. Le choix du nombre de points utilisés pour faire la régression est un compromis entre utiliser un minimum de points



pour se rapprocher le plus possible de la pente à l'origine et utiliser un maximum de points pour obtenir un coefficient de corrélation linéaire proche de 1 pour les fibres avec une variation significative d'absorbance au cours du temps. Le choix qui a été fait est montré sur la figure 3-4, par le segment de droite en noir : la régression est effectuée sur les 50 premiers points suivants le début de l'irradiation, ce qui correspond aux cinq premières secondes d'irradiation. Cela nous a permis d'obtenir en général de bon coefficient de régression linéaire,  $R^2$ , supérieur à 0,9, dans les zones où l'absorbance varie de manière significative. Les tableaux 3-2, 3-3 et 3-4 rassemblent les pentes déterminées de cette manière avec leur coefficient  $R^2$  pour les protons de 25 et 62 MeV, et pour les ions carbone de 1,14 GeV, respectivement.

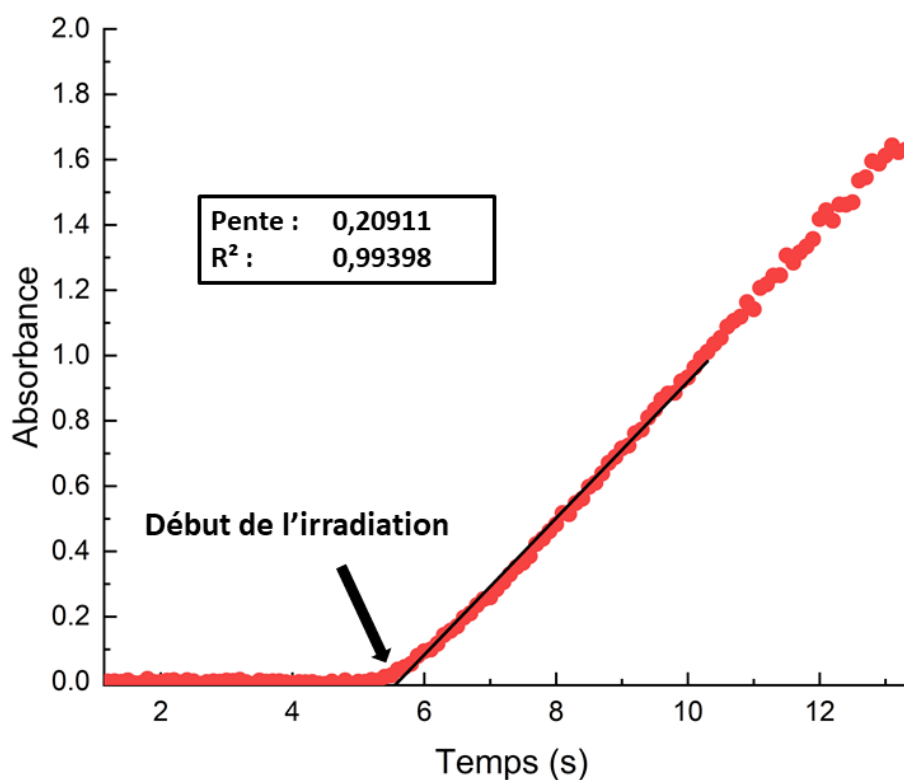


Figure 3-4 : Absorbance au cours du temps d'une solution de SF irradiée par un faisceau de proton de 25 MeV, à 1 nA, au niveau de la fibre 11 (points rouges). La droite de régression est également représentée (ligne noire). L'irradiation a démarré 5,3 s après le début de l'acquisition pour cet échantillon.

### Chapitre III.

Tableau 3-2 : Pentés et R<sup>2</sup> des régressions linéaires effectuées avec OriginPro sur les courbes d'absorbance temporelle obtenues pour chacune des irradiations effectuées avec des faisceaux de protons à 25 MeV.

| Fibre | 0,25 nA                  |                |                          |                | 0,5 nA                   |                |                          |                |
|-------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------|
|       | Série 1                  |                | Série 2                  |                | Série 1                  |                | Série 2                  |                |
|       | Pente (s <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | Pente (s <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | Pente (s <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | Pente (s <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
| 1     | -3,07E-04                | -0,00823       | 5,43E-05                 | -0,02005       | 8,04E-04                 | 0,05353        | -7,98E-04                | 0,06121        |
| 2     | -3,37E-04                | -0,0022        | -7,80E-05                | -0,01973       | -5,68E-04                | 0,01899        | 1,83E-04                 | -0,01703       |
| 3     | 1,55E-04                 | -0,0169        | 8,95E-05                 | -0,01945       | 3,38E-04                 | -0,00239       | 2,79E-04                 | -0,00981       |
| 4     | 8,58E-04                 | 0,0938         | 0,00122                  | 0,14714        | 2,32E-04                 | -0,01306       | 2,17E-04                 | -0,01375       |
| 5     | 0,00331                  | 0,52746        | 0,0047                   | 0,76277        | 0,00469                  | 0,63602        | -2,97E-04                | -0,00887       |
| 6     | 0,01021                  | 0,87534        | 0,01267                  | 0,96431        | 0,01369                  | 0,95009        | 0,00154                  | 0,18021        |
| 7     | 0,02443                  | 0,98966        | 0,02726                  | 0,98688        | 0,03593                  | 0,98622        | 0,00767                  | 0,85341        |
| 8     | 0,04203                  | 0,99135        | 0,04435                  | 0,99467        | 0,06378                  | 0,99378        | 0,02345                  | 0,98024        |
| 9     | 0,05604                  | 0,99077        | 0,05472                  | 0,99325        | 0,08353                  | 0,99722        | 0,04859                  | 0,99304        |
| 10    | 0,06158                  | 0,9898         | 0,05804                  | 0,9914         | 0,09042                  | 0,99749        | 0,07649                  | 0,99745        |
| 11    | 0,05824                  | 0,99108        | 0,05435                  | 0,98979        | 0,08794                  | 0,99644        | 0,09198                  | 0,99762        |
| 12    | 0,05331                  | 0,99015        | 0,04891                  | 0,98734        | 0,08131                  | 0,99705        | 0,09211                  | 0,99525        |
| 13    | 0,0493                   | 0,98927        | 0,04479                  | 0,98791        | 0,0762                   | 0,99572        | 0,08744                  | 0,99439        |
| 14    | 0,04469                  | 0,9836         | 0,04173                  | 0,9897         | 0,07168                  | 0,99401        | 0,08148                  | 0,99324        |
| 15    | 0,04178                  | 0,98689        | 0,03908                  | 0,98802        | 0,07088                  | 0,99165        | 0,07647                  | 0,99188        |
| 16    | 0,04034                  | 0,98421        | 0,03612                  | 0,98388        | 0,06675                  | 0,98714        | 0,07311                  | 0,99174        |
| 17    | 0,03874                  | 0,98505        | 0,03563                  | 0,98078        | 0,0649                   | 0,99138        | 0,07115                  | 0,9883         |
| 18    | 0,03697                  | 0,98503        | 0,03387                  | 0,9817         | 0,06499                  | 0,988          | 0,06826                  | 0,99023        |
| 19    | 0,03514                  | 0,98678        | 0,03392                  | 0,98542        | 0,06418                  | 0,987          | 0,06699                  | 0,9874         |
| 20    | 0,03417                  | 0,98458        | 0,0321                   | 0,97414        | 0,06224                  | 0,98395        | 0,06572                  | 0,98593        |

| Fibre | 1 nA                     |                |                          |                | 2 nA                     |                |                          |                |
|-------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------|
|       | Série 1                  |                | Série 2                  |                | Série 1                  |                | Série 2                  |                |
|       | Pente (s <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | Pente (s <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | Pente (s <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | Pente (s <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
| 1     | 7,43E-04                 | 0,02022        | -4,54E-05                | -0,02014       | 2,80E-04                 | -0,00838       | 3,98E-05                 | -0,0202        |
| 2     | 1,74E-05                 | -0,02038       | 1,26E-04                 | -0,01828       | 0,00136                  | 0,16841        | 0,00143                  | 0,17933        |
| 3     | -1,11E-04                | -0,01906       | 2,88E-04                 | -0,00876       | 0,0092                   | 0,93669        | 0,00427                  | 0,68218        |
| 4     | 4,27E-04                 | 0,00234        | 0,00114                  | 0,22306        | 0,03969                  | 0,97188        | 0,01921                  | 0,9594         |
| 5     | 0,00346                  | 0,70129        | 0,00556                  | 0,81272        | 0,117                    | 0,98182        | 0,06609                  | 0,97791        |
| 6     | 0,01594                  | 0,95271        | 0,02306                  | 0,94074        | 0,23906                  | 0,98821        | 0,16646                  | 0,98636        |
| 7     | 0,05195                  | 0,97751        | 0,06668                  | 0,97141        | 0,34882                  | 0,99391        | 0,29589                  | 0,99163        |
| 8     | 0,1107                   | 0,98865        | 0,12781                  | 0,98144        | 0,40876                  | 0,99629        | 0,39426                  | 0,99452        |
| 9     | 0,16881                  | 0,99097        | 0,17886                  | 0,98962        | 0,41205                  | 0,99491        | 0,42438                  | 0,99598        |
| 10    | 0,20631                  | 0,99263        | 0,2039                   | 0,99308        | 0,39104                  | 0,99613        | 0,42022                  | 0,99606        |
| 11    | 0,20911                  | 0,99398        | 0,19969                  | 0,99475        | 0,36196                  | 0,99433        | 0,39957                  | 0,99413        |
| 12    | 0,19923                  | 0,99278        | 0,18693                  | 0,99451        | 0,33912                  | 0,99278        | 0,36966                  | 0,99404        |
| 13    | 0,18132                  | 0,99318        | 0,17259                  | 0,99412        | 0,32105                  | 0,99221        | 0,35312                  | 0,9918         |
| 14    | 0,16858                  | 0,99228        | 0,16097                  | 0,9938         | 0,30582                  | 0,99161        | 0,32806                  | 0,99282        |
| 15    | 0,15987                  | 0,9905         | 0,15115                  | 0,99352        | 0,29044                  | 0,99214        | 0,3124                   | 0,99233        |
| 16    | 0,15149                  | 0,99093        | 0,14724                  | 0,99236        | 0,28076                  | 0,99187        | 0,30237                  | 0,99148        |
| 17    | 0,14626                  | 0,99025        | 0,14045                  | 0,99176        | 0,2742                   | 0,99018        | 0,29465                  | 0,98839        |
| 18    | 0,14064                  | 0,98924        | 0,13677                  | 0,99135        | 0,2653                   | 0,99095        | 0,28335                  | 0,98996        |
| 19    | 0,13555                  | 0,99066        | 0,1325                   | 0,99125        | 0,25594                  | 0,99086        | 0,27591                  | 0,98921        |
| 20    | 0,13228                  | 0,98915        | 0,12901                  | 0,98985        | 0,25112                  | 0,99062        | 0,27216                  | 0,98924        |

### Chapitre III.

Tableau 3-3 : Pentés et R<sup>2</sup> des régressions linéaires effectuées avec OriginPro sur les courbes d'absorbance temporelle obtenues pour chacune des irradiations effectuées avec des faisceaux de protons à 62 MeV.

| Fibre | 0,25 nA                  |                |                          |                | 0,5 nA                   |                |                          |                |
|-------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------|
|       | Série 1                  |                | Série 2                  |                | Série 1                  |                | Série 2                  |                |
|       | Pente (s <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | Pente (s <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | Pente (s <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | Pente (s <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
| 1     | 0,01849                  | 0,96828        | 0,01593                  | 0,94734        | 0,03739                  | 0,99084        | 0,03655                  | 0,98041        |
| 2     | 0,01867                  | 0,96922        | 0,01556                  | 0,96172        | 0,03605                  | 0,98844        | 0,03606                  | 0,97527        |
| 3     | 0,0171                   | 0,95992        | 0,01531                  | 0,94294        | 0,0361                   | 0,98902        | 0,03596                  | 0,98141        |
| 4     | 0,01846                  | 0,97833        | 0,01552                  | 0,95258        | 0,03556                  | 0,99141        | 0,0358                   | 0,98447        |
| 5     | 0,01812                  | 0,97105        | 0,01458                  | 0,91695        | 0,03486                  | 0,98964        | 3,52E-02                 | 0,98574        |
| 6     | 0,01763                  | 0,96134        | 0,014                    | 0,94054        | 0,03377                  | 0,99009        | 0,03399                  | 0,98575        |
| 7     | 0,01777                  | 0,96162        | 0,01303                  | 0,93019        | 0,03368                  | 0,99296        | 0,03372                  | 0,98483        |
| 8     | 0,01837                  | 0,96865        | 0,0147                   | 0,94025        | 0,03266                  | 0,99081        | 0,03259                  | 0,98009        |
| 9     | 0,01735                  | 0,9628         | 0,01464                  | 0,95928        | 0,03377                  | 0,99254        | 0,03336                  | 0,98346        |
| 10    | 0,01669                  | 0,95141        | 0,01489                  | 0,94269        | 0,03342                  | 0,99011        | 0,03299                  | 0,98727        |
| 11    | 0,01799                  | 0,96628        | 0,0146                   | 0,94275        | 0,0339                   | 0,9887         | 0,03214                  | 0,98696        |
| 12    | 0,01792                  | 0,96606        | 0,01578                  | 0,96636        | 0,03426                  | 0,99112        | 0,03214                  | 0,99015        |
| 13    | 0,01768                  | 0,96469        | 0,0155                   | 0,93327        | 0,03457                  | 0,98757        | 0,03282                  | 0,98867        |
| 14    | 0,01824                  | 0,96356        | 0,01494                  | 0,94861        | 0,0354                   | 0,98733        | 0,03233                  | 0,98388        |
| 15    | 0,01826                  | 0,97087        | 0,01626                  | 0,94565        | 0,03659                  | 0,98584        | 0,03276                  | 0,98325        |
| 16    | 0,01766                  | 0,97197        | 0,01543                  | 0,93987        | 0,03543                  | 0,98541        | 0,03245                  | 0,98048        |
| 17    | 0,01723                  | 0,95797        | 0,01509                  | 0,9541         | 0,03609                  | 0,98728        | 0,03285                  | 0,98579        |
| 18    | 0,01805                  | 0,96205        | 0,01554                  | 0,88778        | 0,03617                  | 0,98668        | 0,03322                  | 0,98067        |
| 19    | 0,01753                  | 0,96432        | 0,01553                  | 0,96307        | 0,03448                  | 0,9853         | 0,03542                  | 0,9568         |
| 20    | 0,01827                  | 0,9575         | 0,01652                  | 0,93931        | 0,03514                  | 0,98518        | 0,03642                  | 0,95466        |

| Fibre | 1 nA                     |                |                          |                | 2 nA                     |                |                          |                |
|-------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------|
|       | Série 1                  |                | Série 2                  |                | Série 1                  |                | Série 2                  |                |
|       | Pente (s <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | Pente (s <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | Pente (s <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | Pente (s <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
| 1     | 0,06855                  | 0,98939        | 0,07136                  | 0,99444        | 0,14723                  | 0,99135        | 0,15028                  | 0,99189        |
| 2     | 0,06881                  | 0,98906        | 0,07136                  | 0,99363        | 0,14667                  | 0,99191        | 0,14994                  | 0,99352        |
| 3     | 0,0685                   | 0,99029        | 0,07171                  | 0,99442        | 0,14548                  | 0,9911         | 0,14902                  | 0,99273        |
| 4     | 0,06896                  | 0,98673        | 0,07079                  | 0,99357        | 0,14504                  | 0,99096        | 0,1486                   | 0,99325        |
| 5     | 0,06735                  | 0,98894        | 0,07078                  | 0,99511        | 0,14465                  | 0,99202        | 0,14875                  | 0,99311        |
| 6     | 0,06731                  | 0,98988        | 0,07019                  | 0,99302        | 0,1433                   | 0,99294        | 0,14737                  | 0,99421        |
| 7     | 0,06694                  | 0,98886        | 0,07171                  | 0,99469        | 0,14314                  | 0,99149        | 0,1465                   | 0,99318        |
| 8     | 0,06612                  | 0,98963        | 0,07098                  | 0,99378        | 0,1427                   | 0,99284        | 0,14549                  | 0,99308        |
| 9     | 0,06623                  | 0,98965        | 0,07257                  | 0,99331        | 0,14189                  | 0,99215        | 0,14598                  | 0,99317        |
| 10    | 0,06632                  | 0,98929        | 0,07262                  | 0,99237        | 0,14037                  | 0,99262        | 0,1449                   | 0,99393        |
| 11    | 0,06551                  | 0,99019        | 0,07345                  | 0,99172        | 0,14057                  | 0,99268        | 0,14526                  | 0,99308        |
| 12    | 0,06575                  | 0,986          | 0,07199                  | 0,99186        | 0,14085                  | 0,99271        | 0,14471                  | 0,99389        |
| 13    | 0,06577                  | 0,98755        | 0,07312                  | 0,99311        | 0,14074                  | 0,99315        | 0,14524                  | 0,99277        |
| 14    | 0,06729                  | 0,99062        | 0,07214                  | 0,99191        | 0,14164                  | 0,99154        | 0,14541                  | 0,99299        |
| 15    | 0,06637                  | 0,98991        | 0,07379                  | 0,99154        | 0,14084                  | 0,99278        | 0,14355                  | 0,99308        |
| 16    | 0,06654                  | 0,98529        | 0,07286                  | 0,99079        | 0,13949                  | 0,99154        | 0,14596                  | 0,99239        |
| 17    | 0,06681                  | 0,98654        | 0,07443                  | 0,99168        | 0,13987                  | 0,99146        | 0,14432                  | 0,99213        |
| 18    | 0,06641                  | 0,98665        | 0,07317                  | 0,98934        | 0,13957                  | 0,99121        | 0,14369                  | 0,99235        |
| 19    | 0,0667                   | 0,98637        | 0,07413                  | 0,98712        | 0,13983                  | 0,99041        | 0,14535                  | 0,99241        |
| 20    | 0,06677                  | 0,98661        | 0,07526                  | 0,98459        | 0,14091                  | 0,99064        | 0,14683                  | 0,99145        |

### Chapitre III.

Tableau 3-4 : Pentés et R<sup>2</sup> des régressions linéaires effectuées avec OriginPro sur les courbes d'absorbance temporelle obtenues pour chacune des irradiations effectuées avec des faisceaux de carbones à 1,14 GeV

| Fibre | 0,1 nA                   |                |                          |                | 0,1 nA                   |                |                          |                |
|-------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------|
|       | Série 3                  |                | Série 4                  |                | Série 5                  |                | Série 6                  |                |
|       | Pente (s <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | Pente (s <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | Pente (s <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | Pente (s <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
| 1     | -1,46E-04                | -0,01904       | 4,74E-04                 | -0,01194       | -4,98E-04                | -0,01118       | 2,25E-05                 | -0,02037       |
| 2     | -3,01E-04                | -0,01536       | -8,32E-04                | 0,01313        | 2,33E-04                 | -0,01737       | 7,54E-04                 | 0,01662        |
| 3     | 0,00139                  | 0,14693        | 6,48E-04                 | 0,01214        | 0,00106                  | 0,03768        | 0,00128                  | 0,08605        |
| 4     | 6,12E-04                 | 0,01711        | 0,00195                  | 0,15695        | 0,00115                  | 0,04782        | 0,00104                  | 0,08229        |
| 5     | 7,42E-04                 | 0,0227         | 2,89E-04                 | -0,01595       | 5,50E-04                 | 0,00225        | 4,92E-04                 | 0,00459        |
| 6     | 0,0012                   | 0,12603        | 0,00717                  | 0,73261        | 2,63E-04                 | -0,01744       | 7,74E-04                 | 0,02642        |
| 7     | 0,01393                  | 0,93781        | 0,02519                  | 0,97238        | 6,68E-04                 | 0,00438        | 0,00297                  | 0,40034        |
| 8     | 0,02652                  | 0,98395        | 0,02186                  | 0,96099        | 0,01226                  | 0,91349        | 0,02467                  | 0,98118        |
| 9     | 0,02018                  | 0,96585        | 0,01889                  | 0,95766        | 0,02823                  | 0,98312        | 0,02122                  | 0,97535        |
| 10    | 0,01854                  | 0,96334        | 0,0168                   | 0,95086        | 0,02198                  | 0,94917        | 0,0176                   | 0,9575         |
| 11    | 0,01643                  | 0,94801        | 0,01712                  | 0,92928        | 0,0206                   | 0,9445         | 0,01447                  | 0,93811        |
| 12    | 0,01566                  | 0,9395         | 0,01427                  | 0,92347        | 0,01786                  | 0,94728        | 0,01438                  | 0,94596        |
| 13    | 0,0156                   | 0,93569        | 0,01524                  | 0,91366        | 0,01649                  | 0,93453        | 0,01356                  | 0,94598        |
| 14    | 0,01383                  | 0,87056        | 0,01309                  | 0,91295        | 0,01467                  | 0,87601        | 0,01309                  | 0,91812        |
| 15    | 0,01274                  | 0,92353        | 0,01199                  | 0,91558        | 0,01511                  | 0,88798        | 0,01226                  | 0,94512        |
| 16    | 0,01289                  | 0,91341        | 0,01268                  | 0,8873         | 0,01414                  | 0,88399        | 0,01259                  | 0,92155        |
| 17    | 0,01275                  | 0,90896        | 0,0119                   | 0,88298        | 0,01359                  | 0,90388        | 0,01176                  | 0,92933        |
| 18    | 0,01242                  | 0,91675        | 0,01225                  | 0,85498        | 0,01343                  | 0,83677        | 0,01086                  | 0,87879        |
| 19    | 0,01185                  | 0,87608        | 0,0115                   | 0,82774        | 0,01395                  | 0,86592        | 0,01166                  | 0,89196        |
| 20    | 0,01143                  | 0,86629        | 0,01155                  | 0,85675        | 0,0133                   | 0,84985        | 0,01062                  | 0,83172        |

|    | 0,1 nA                   |                |                          |                |
|----|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------|
|    | Série 7                  |                | Série 8                  |                |
|    | Pente (s <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | Pente (s <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
| 1  | -0,00144                 | 0,09699        | 0,00106                  | 0,02692        |
| 2  | 5,67E-04                 | -0,00788       | 8,33E-04                 | 0,007          |
| 3  | 9,05E-04                 | 0,04545        | 0,00154                  | 0,09642        |
| 4  | -3,55E-05                | -0,02033       | 8,85E-04                 | 0,02171        |
| 5  | 9,36E-04                 | 0,03125        | 0,00141                  | 0,09047        |
| 6  | 0,00104                  | 0,03471        | 0,00306                  | 0,31515        |
| 7  | 0,00904                  | 0,88793        | 0,00832                  | 0,85701        |
| 8  | 0,02613                  | 0,97253        | 0,03029                  | 0,98437        |
| 9  | 0,01991                  | 0,95785        | 0,02322                  | 0,95612        |
| 10 | 0,01746                  | 0,95021        | 0,02054                  | 0,95579        |
| 11 | 0,01631                  | 0,92664        | 0,01888                  | 0,94618        |
| 12 | 0,01536                  | 0,95279        | 0,01724                  | 0,93033        |
| 13 | 0,01475                  | 0,93537        | 0,01504                  | 0,92466        |
| 14 | 0,01411                  | 0,9014         | 0,01649                  | 0,8965         |
| 15 | 0,01305                  | 0,88697        | 0,01535                  | 0,90678        |
| 16 | 0,01308                  | 0,87744        | 0,01324                  | 0,88642        |
| 17 | 0,01265                  | 0,9006         | 0,01341                  | 0,89893        |
| 18 | 0,01015                  | 0,84419        | 0,01382                  | 0,88864        |
| 19 | 0,01038                  | 0,80561        | 0,01313                  | 0,90429        |
| 20 | 0,01172                  | 0,81654        | 0,01246                  | 0,8743         |

### 3.4. Résultats et discussion

#### 3.4.1. Evolution de l'absorbance de solutions aqueuses de SF sous faisceaux de protons et d'ions carbone le long de l'axe de propagation

La figure 3-5 présente les 9 premières secondes d'irradiation d'une séquence d'images enregistrée lors d'un tir de faisceau de protons à 25 MeV et avec une intensité de 0,5 nA. L'image [A] montre l'évolution de l'absorbance au cours du temps selon l'abscisse et le long de la trace du faisceau de protons selon l'ordonnée. Le numéro des fibres et leur position respective dans la trace sont également renseignés. La fibre 20 est la fibre placée le plus en amont de la trace avec son centre localisé à 2,328 mm de l'entrée de l'échantillon. La fibre 1 est celle placée le plus en aval de la trace avec son centre localisé à 7,672 mm de l'entrée de l'échantillon. Des profils d'absorption le long de la trace à un temps donné ont été déterminés et sont représentés sur le graphique [C]. Des profils de l'absorbance au cours du temps pour une fibre donnée ont également été récupérés et tracés sur le graphique [B].

Le graphique [B] montre que durant les premières secondes d'irradiation, la croissance de l'absorbance est linéaire avec le dépôt de dose sur les fibres 11, 12 et 18. On peut noter un début de saturation sur les fibres 11 et 12 à partir de la 7<sup>ème</sup> seconde d'irradiation. Le débit de dose moyen pour cette fibre est estimé à plus de  $60 \text{ Gy}\cdot\text{s}^{-1}$  (par une simulation avec Geant4), ce qui représente une dose supérieure à 420 Gy après 7 secondes d'irradiation. La limite de saturation du dosimètre de Fricke de 350 Gy évoqué dans la partie 3.1.1. est donc dépassée à ce moment. Et c'est parce que nous avons utilisé une version SF, que le comportement du dosimètre est resté linéaire jusqu'à 7 secondes. Cette courbe démontre également que la limite de saturation de notre dosimètre se situe autour de 420 Gy soit une valeur inférieure à la limite de 700 Gy théorique du dosimètre SF. Ce qui n'est pas un problème au final car le rendement de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  est déterminé dans la première seconde d'irradiation, c'est-à-dire dans le domaine linéaire du dosimètre. Cette linéarité est observée le long de toute la trace, mais avec des pentes d'absorption différentes comme on peut le constater entre les fibres 11, 12 et 18. Les pentes d'absorption les plus raides sont localisées sur les fibres 11 et 12, dont les croissances en absorbance se confondent quasiment. Cela indique vraisemblablement que le PB est localisé entre les fibres 11 et 12. En outre, la courbe de l'ELF tracée sur [C], calculée par

Geant4, confirme cette observation. On remarquera également que le faisceau de proton s'arrête au niveau de la fibre 7 puisqu'on observe une légère augmentation de l'absorbance qui correspond à la fin de la zone post-PB de l'ELF sur [C], et aucune augmentation significative de l'absorbance à partir de la fibre 6.

Les profils d'absorbance le long de la trace affichés sur [C] à différents temps, épousent remarquablement bien la courbe de l'ELF calculée avec Geant4. Cela confirme la pertinence de l'utilisation de ces courbes pour le calcul des débits de dose le long de traces d'ions.

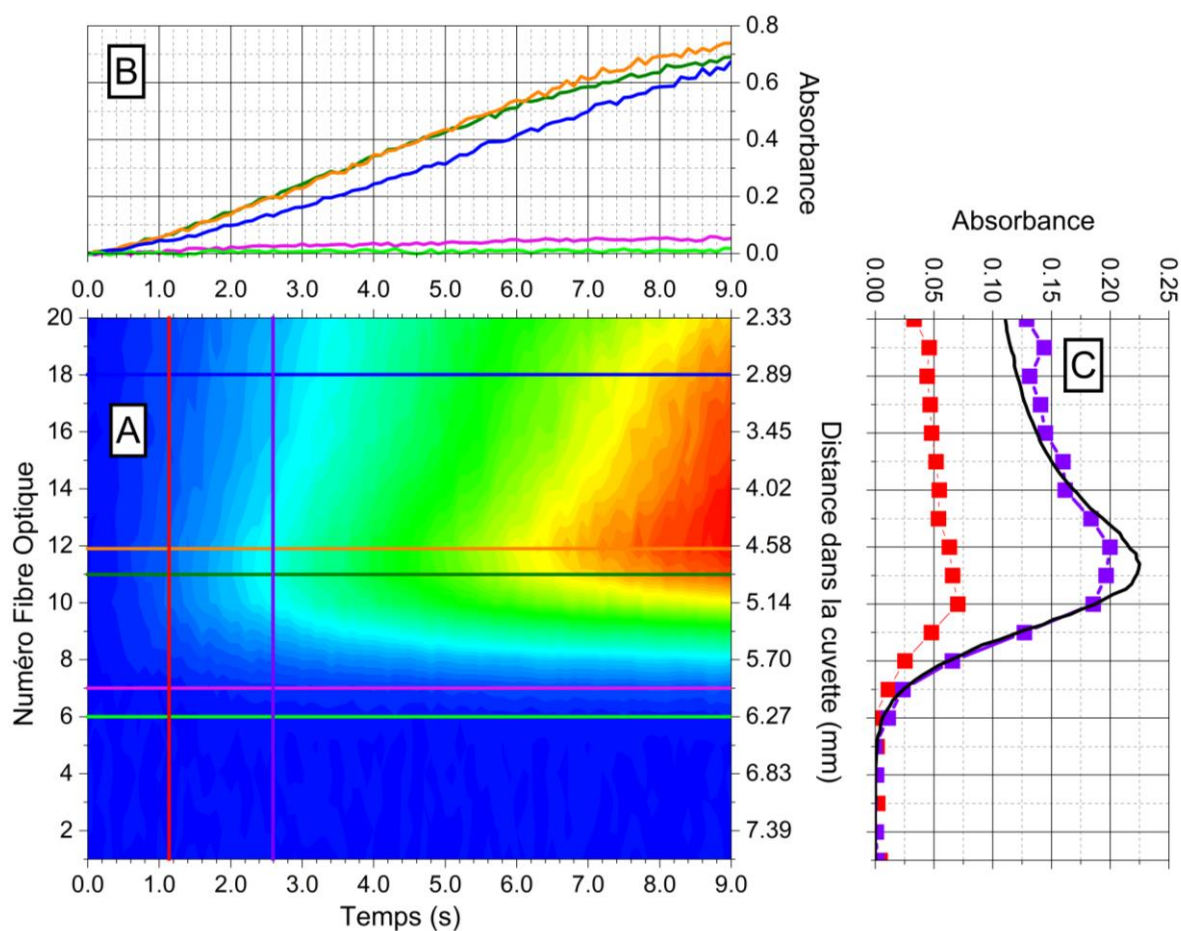


Figure 3-5 : Absorption au cours du temps d'un premier échantillon d'une solution de SF exposée à un faisceau de proton de 25 MeV en entrée d'échantillon de 0,5 nA. [A] : Absorption de la solution à 304 nm au cours du temps et le long de l'axe de propagation du faisceau de proton. Le débit de dose au niveau de la fibre 11 où le PB est localisé est estimé à 63 Gy/s. [B] : évolution de l'absorbance au cours des 9 premières secondes de l'irradiation respectivement pour la fibre 6 (—), 7 (—), 11 (—), 12 (—) et 18 (—). [C] : évolution de l'absorbance le long de l'axe de propagation du faisceau de proton à 2 temps sélectionnés : (■) à 1.1 s et (■) à 2.6 s. L'ELF normalisé d'un faisceau de proton à 25 MeV dans une solution de SF calculé avec Geant4 est également représenté (—).

## Chapitre III.

---

La figure 3-6 présente les neuf premières secondes d'une séquence d'images qui a été enregistrée avec les mêmes paramètres expérimentaux et d'acquisition que la figure 3-5 mais avec un échantillon différent. On peut constater en regardant les graphiques [C] des deux figures, que pour des mêmes conditions expérimentales, on obtient deux localisations du PB différentes sur les images de la caméra. Pour la figure 3-5, il est localisé au niveau de la fibre 11 et pour la figure 3-6, il est localisé au niveau de la fibre 10. Cette différence provient essentiellement des différences d'épaisseur des parois en PMMA des cuvettes utilisées lors des expériences. La variation de l'énergie moyenne du faisceau de protons d'un tir à l'autre peut également avoir un rôle significatif dans ce changement de localisation. Le calcul réalisé pour évaluer l'intervalle de localisation du pic est détaillé dans la partie 2.6 au chapitre II. Il a été majoré à 0,28 mm ce qui correspond au diamètre d'une fibre. En outre, la résolution faible de la distribution des rendements le long de la trace au regard de la taille de la zone observée par une fibre optique peut exacerber en apparence le décalage spatial du PB.

La figure 3-7 présente les variations d'absorbance le long de la trace obtenues à partir des irradiations à 25 MeV. Le débit de dose normalisé (qui est un synonyme de l'ELF normalisé) est également représenté sur chacun de ces graphes. La première remarque que l'on peut faire est que la position du PB varie d'une irradiation à une autre. La raison de ces changements de position provient du fait que les cuvettes en polystyrène utilisées sont produites en série. En conséquence, l'épaisseur de polystyrène des parois d'une cuvette varie d'une pièce à une l'autre. Nous avons estimé cette variation d'épaisseur à 100  $\mu\text{m}$  en moyenne à l'aide d'une jauge de profondeur en effectuant des mesures sur une série de 10 cuvettes. Une variation de 100  $\mu\text{m}$  sur les parois de cuvette entraîne un déplacement du PB d'environ 100  $\mu\text{m}$  aussi. Hors on constate sur les graphes B et D, que le PB peut être décalé sur une distance nettement supérieure à 100  $\mu\text{m}$  (on rappelle que la distance entre deux fibres est d'environ 280  $\mu\text{m}$ ). Donc les variations d'épaisseur peuvent en réalité atteindre plusieurs centaines de micromètres. Et malheureusement le fabricant ne renseigne pas sur ces variations.

De plus, on constate également que le PB calculé par Geant4 ne s'aligne pas parfaitement avec le PB expérimental (sauf pour une irradiation sur le graphe B). Pour pallier à ces problèmes deux solutions étaient possible. La première était d'utiliser la même cuvette



avec des parois d'épaisseur connue (à 100  $\mu\text{m}$  près) pour toutes les mesures. Le gros inconvénient de cette solution est qu'elle rallonge considérablement la durée entre chaque irradiation puisqu'il faut nettoyer et remplir la cuvette avant chaque irradiation (ce qui implique de rentrer dans la casemate).

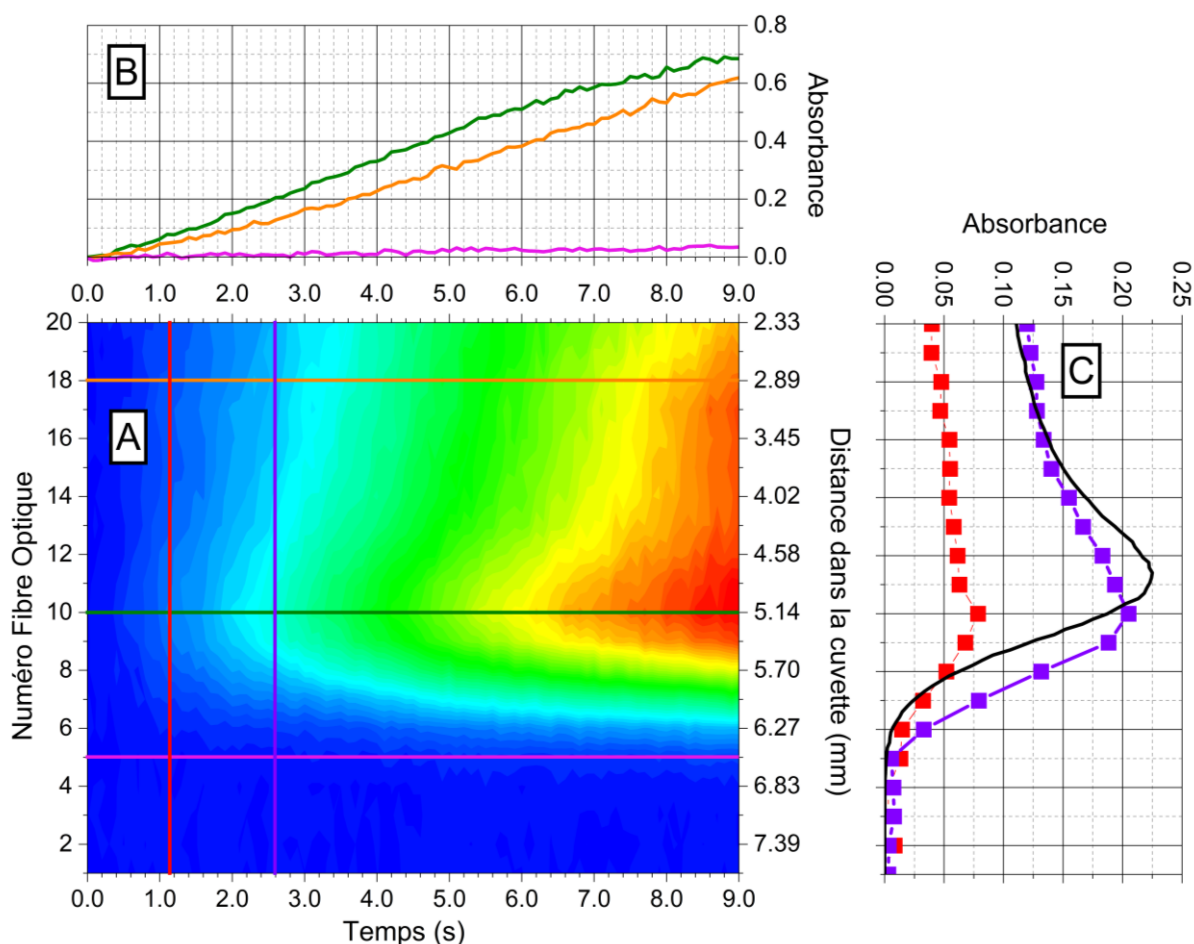


Figure 3-6 : Absorption au cours du temps d'un deuxième échantillon d'une solution de SF irradiée dans les mêmes conditions que la figure précédente. [B] : évolution de l'absorbance au cours des 9 premières secondes de l'irradiation respectivement pour la fibre 5 (—), 10 (—) et 18 (—). [C] : évolution de l'absorbance le long de l'axe de propagation du faisceau de proton à 2 temps sélectionnés : (■) à 1.1 s et (■) à 2.6 s. L'ELF normalisé d'un faisceau de proton à 25 MeV dans une solution de SF calculé avec Geant4 est également représenté (—).<sup>11</sup>

La deuxième solution que nous avons choisie, consistait à ajuster les positions de chacune des courbes de variation d'absorbance avec la courbe de débit de dose et de calculer les rendements à partir de ces positions ajustées. Le principe est de faire coïncider la position du maximum de variation d'absorbance avec la position du maximum du débit de dose. Cela est possible car la variation de la position expérimentale du PB ne modifie ni la structure de la



trace, ni la distribution d'énergie dans la trace étant donné que le straggling longitudinal causé par 100  $\mu\text{m}$  de polystyrène est négligeable devant celui causé par 24 mm de polystyrène. Il n'y a qu'une translation vers la droite ou vers la gauche de la distribution d'énergie. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de réaliser un grand nombre d'irradiations (en combinaison avec l'utilisation du bras robot) et donc de tester davantage de paramètres d'irradiation. La Figure 3-8 rassemble les variations d'absorbance normalisées et ajustées sur le PB. On notera que leur forme épouse toute remarquablement bien l'allure du débit de dose normalisé.

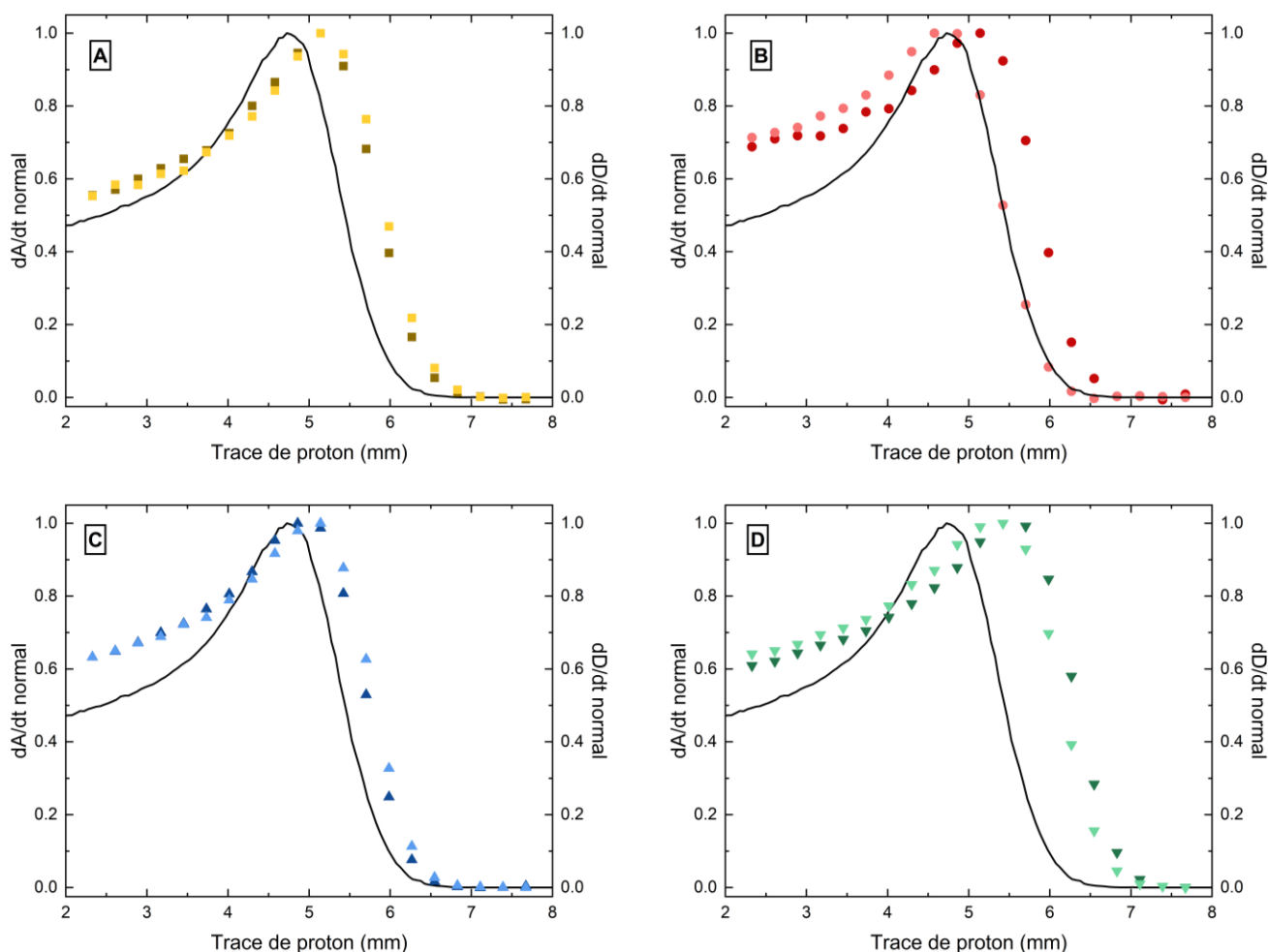


Figure 3-7 : Variation de l'absorbance normalisée le long de la trace de faisceaux de protons. Les intensités de faisceau sont respectivement de 0,25 nA (■ et □) ; 0,5 nA (● et ●) ; 1 nA (▲ et ▲) et 2 nA (▼ et ▼) (—) représente le débit de dose normalisé donné par Geant4 sur tous les graphes.

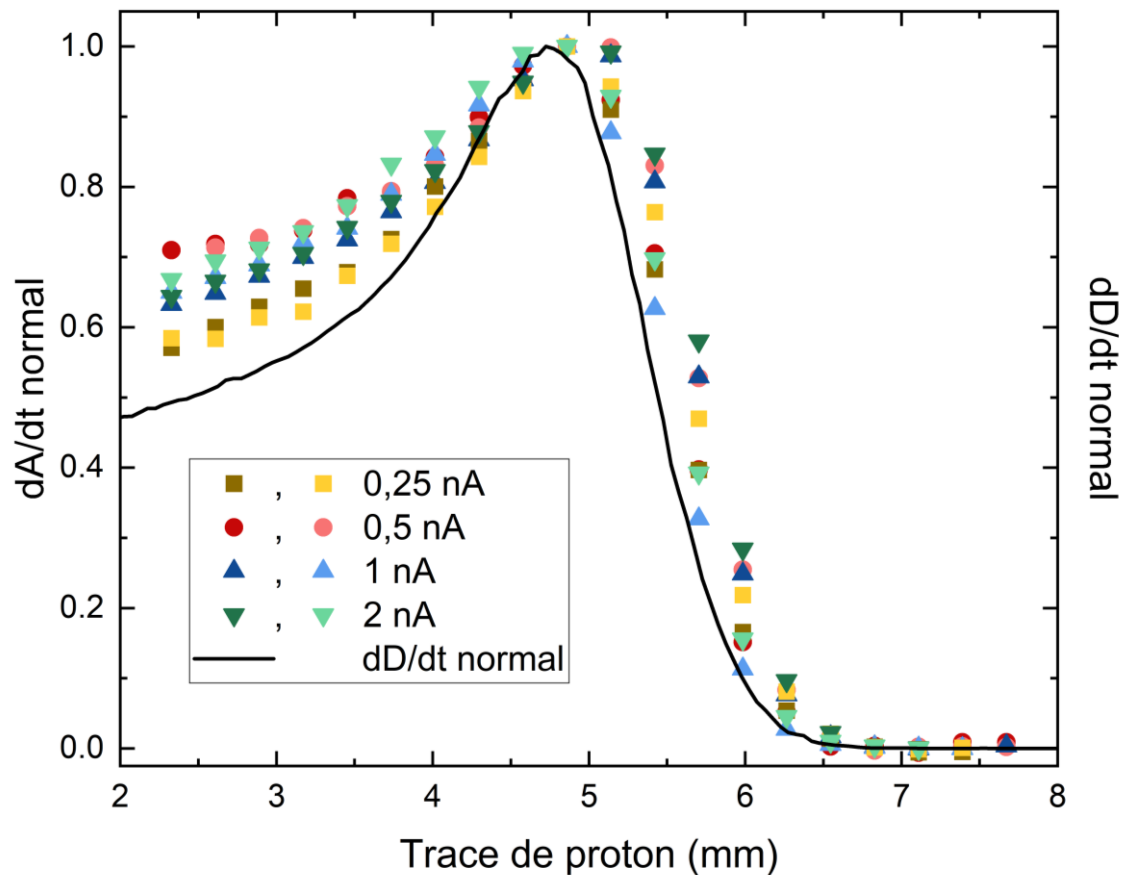


Figure 3-8 : Variation de l'absorbance normalisée pour chaque irradiation réalisées avec un faisceau de proton à 25 MeV. Chaque courbe a sa position ajustée par rapport à la position du maximum du débit de dose.

La figure 3-9 représente de manière analogue aux deux précédentes figures les 13 premières secondes d'irradiation d'une solution de SF irradiée par un faisceau d'ions carbone avec une énergie en entrée d'échantillon de 550 MeV et une intensité de 0.1 nA. Le graphe [C] localise le PB au niveau de la fibre 8 qui correspond à un maximum d'absorption le long de la trace. La portée maximale du faisceau carbone est la fibre 7 puisqu'on n'observe aucune augmentation d'absorbance au cours du temps à partir de la fibre 6. La courbe de l'ELF simulée par Geant4 coïncide bien avec la variation d'absorbance le long de la trace et confirme que le faisceau s'arrête à la fibre 7. La simulation couplée aux données expérimentales révèle par ailleurs un PB bien plus fin que pour les faisceaux de protons. Pour ces derniers, la décroissance du PB s'étale sur 4-5 fibres alors que pour les faisceaux d'ions carbone, elle s'étale au plus sur 2 fibres. Le PB est également plus intense pour les faisceaux d'ions carbone. Le ratio entre l'absorbance en début de trace et l'absorbance maximale sur le PB est

supérieure à 2 pour les ions carbone (2,17 et 2,59 respectivement pour ● et ●). Tandis qu'il est inférieur à 2 pour les protons (1,98 et 1,71 respectivement pour ■ et ■). Le graphe [B] montre une croissance linéaire au cours du temps de l'absorbance dans les 10 premières secondes d'irradiation. Et à partir de 12-13 secondes d'irradiation, on observe un début de saturation du dosimètre.

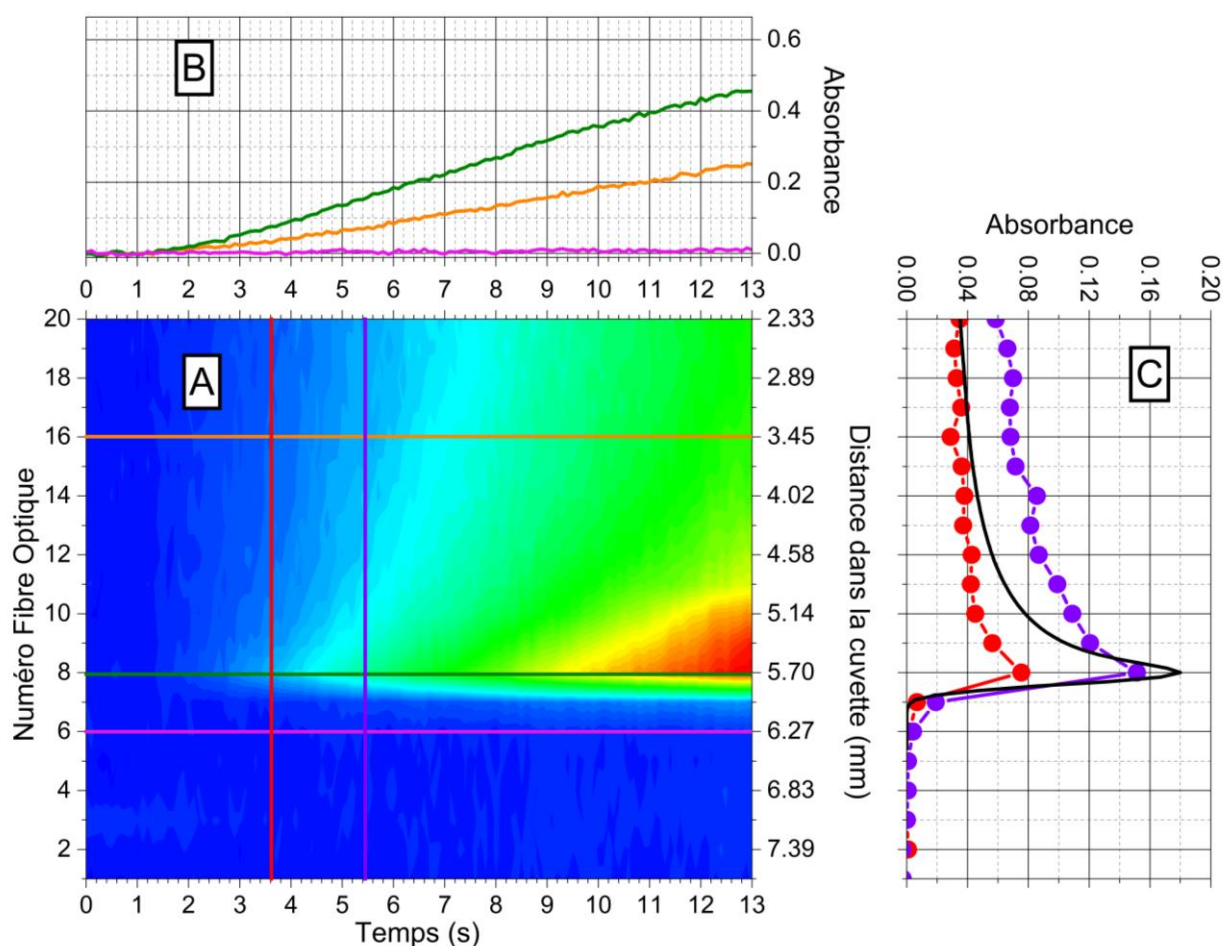


Figure 3-9 : Absorption au cours du temps d'un échantillon d'une solution de SF irradiée par un faisceau d'ions carbone à 1,14 GeV et une intensité de 0,1 nA. [B] : évolution de l'absorbance au cours des 13 premières secondes de l'irradiation respectivement pour la fibre 6 (—), 8 (—) et 16 (—). [C] : évolution de l'absorbance le long de l'axe de propagation du faisceau de carbone à 2 temps sélectionnés : (●) à 3,6 s et (●) à 5,4 s. L'ELF normalisé d'un faisceau de carbone à 1,14 GeV dans une solution de SF calculé avec Geant4 est également représentée (—).<sup>11</sup>

La figure 3-10 représente, de manière analogue aux protons, les variations d'absorbance le long de la trace obtenues à partir des irradiations à de carbone à 1,14 GeV, ainsi que le débit de dose normalisé calculé par Geant4. On remarque sur le graphe A, que sans ajustement les positions des maximums de variation d'absorbance changent d'une

irradiation à une autre. Les irradiations avec les carbones rencontrent les mêmes problèmes d'épaisseur de cuvette que celle avec les protons. On notera également que la position du PB donnée par Geant4 est très éloignée (au moins 0,5 mm) de sa position expérimentale (quelle que soit la série de données considérée). Cela provient probablement du fait que les paramètres utilisés dans Geant4 sont mal « maîtrisés » (l'épaisseur de PMMA et l'épaisseur d'air en amont du faisceau sont mal connues). Sur le graphe B toutes les courbes sont ajustées sur le maximum de variation du débit de dose. Et comme pour les protons, les allures de variation d'absorbance normalisée le long de la trace épousent bien celle du débit de dose normalisé.

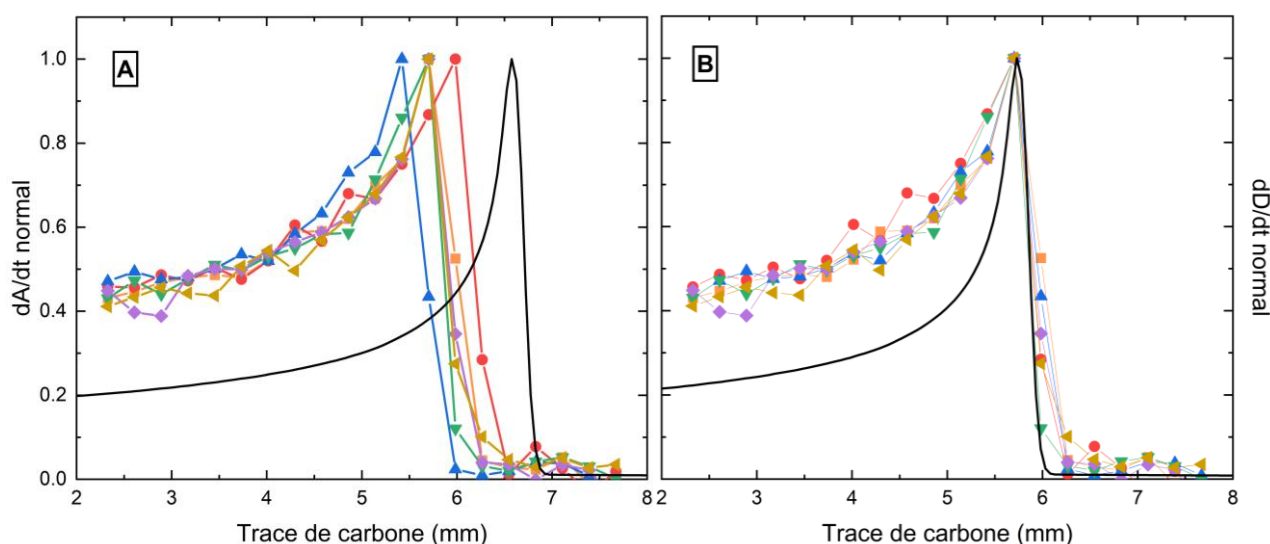


Figure 3-100 : Variation de l'absorbance normalisée pour chaque irradiation réalisées avec un faisceau de carbone à 1,14 GeV. La courbe noire correspond au débit de dose normalisé et calculé par Geant4. Chaque courbe de couleur représente une irradiation. Sur A, aucune position n'est ajustée et sur B toutes les courbes de  $dA/dt$  sont ajusté sur le PB.

### 3.4.2. Les rendements différentiels du dosimètre de Fricke dans le PB de traces de faisceaux de protons et d'ions carbone

La figure 3-11 représente les rendements différentiels  $G(\text{Fe}^{3+})$  obtenus à partir des données d'absorbance et des débits de dose calculés avec GEANT4. Pour les protons, les 8 irradiations à 25 MeV et les 8 irradiations à 62 MeV sont représentés. Les 20 premiers points à gauche du graphique sont les rendements mesurés pour les faisceaux de protons à 62 MeV. Les rendements à la droite du graphique (après la cassure de l'abscisse), sont ceux obtenus pour les irradiations de protons à 25 MeV. De cette manière, l'évolution des rendements

$G(\text{Fe}^{3+})$  dans les traces de protons est représentée pour des énergies allant d'environ 60 MeV (début de la trace) jusqu'à 0 MeV (là où le proton s'arrête, c'est-à-dire un peu après le pic de Bragg). Le débit de dose normalisée d'un faisceau de proton allant d'une énergie de 62 MeV jusqu'au PB et simulé par Geant4 a aussi été placée sur le graphique.

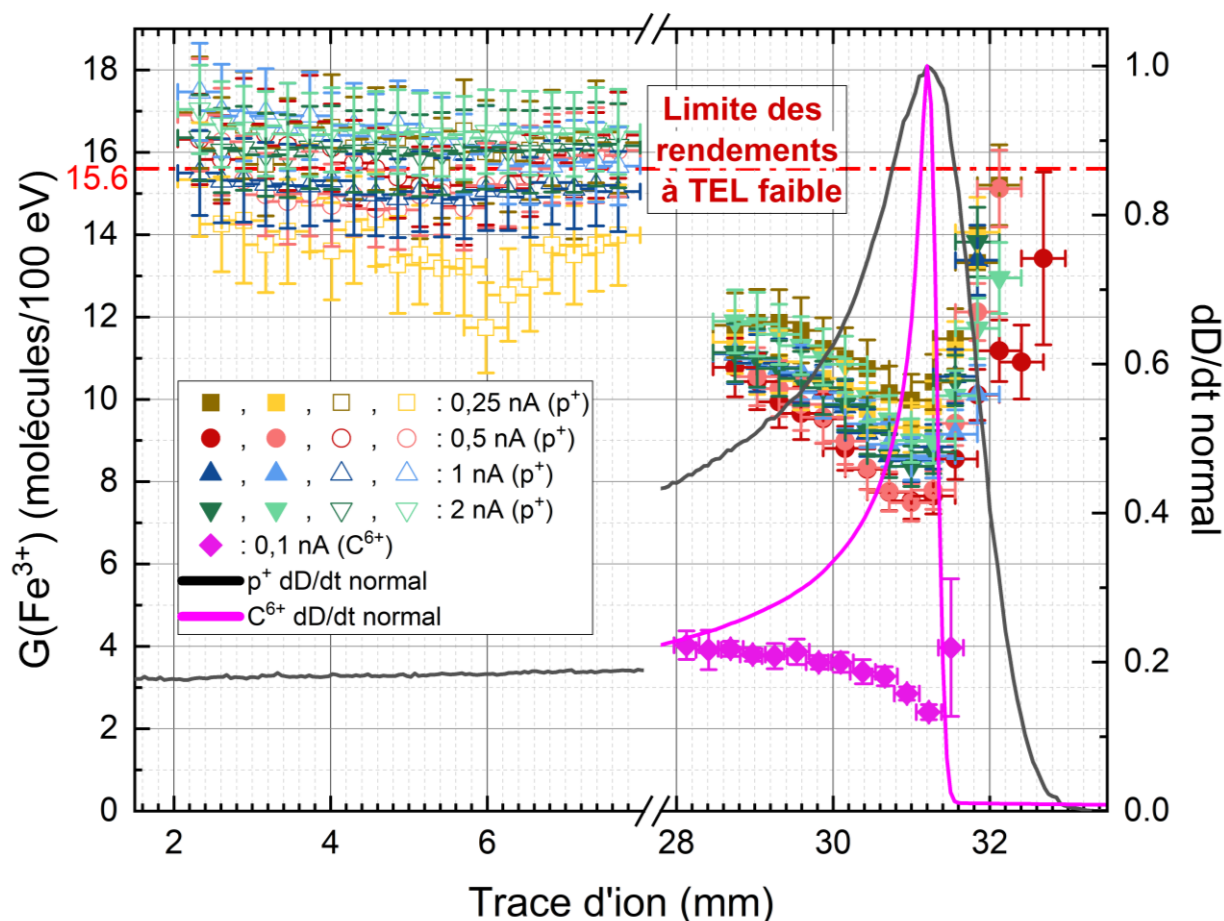


Figure 3-11 : Rendements différentiels de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  dans le dosimètre de Fricke pour des irradiations continues avec des faisceaux de protons et d'ions carbone. Les rendements associés à des protons correspondent à des mesures individuelles prises avec différentes intensités de faisceaux. La courbe de rendement pour les carbones est une moyenne de 6 courbes de rendement individuelle obtenues avec les mêmes paramètres d'irradiation. Les débits de dose normalisés calculés par Geant4 pour les protons et les ions carbones sont affichés sur le graphique.

Les courbes de rendements pour les intensités de faisceau de 0,25 nA, 0,5 nA et 1 nA ont été obtenues avec la courbe de débit de dose calculée par Geant4. Les barres d'erreurs en abscisse et ordonnée des rendements sont affichées et leur méthode de calcul est détaillée au chapitre 2. Les figures 3-12 et 3-13 présentent les rendements obtenus respectivement

pour des faisceaux de protons à 25 MeV et 62 MeV. Elles sont un zoom sur les parties gauche et droite de la figure 3-11.

A partir des figures 3-11, 3-12 et 3-13, on peut noter que les allures des courbes de rendement sont très similaires d'une intensité de faisceau à une autre, en particulier dans la région du PB. A la gauche du graphique, qui est une région de TEL faible (i.e. où aussi l'ELF, c'est-à-dire le débit de dose est faible), les rendements sont élevés et varient peu le long de la trace. Leurs valeurs varient entre 12,9 et 17,5 molécules/100eV (soit  $1,3 \times 10^{-6}$  mol/J et  $1,8 \times 10^{-6}$  mol/J en SI). Et leur valeur moyenne en molécule/100eV est de 16,1 ; 15,8 ; 15,1 ; et 16,1 pour des intensités de faisceaux respectifs de 0,25 nA, 0,5 nA, 1 nA et 2 nA. Les valeurs de rendements dans cette zone chevauchent la valeur limite maximale des rendements à TEL faible. On observe une tendance à la décroissance des rendements de ce côté de la trace. Il ne semble pas y avoir d'effet de l'intensité du faisceau sur les rendements. Les différences que l'on peut observer d'une intensité à l'autre sont certainement dues au rapport signal/bruit de l'absorption au début de l'irradiation (i.e. la pente initiale) qui varie d'une intensité à l'autre. Une intensité de faisceau basse conduit à une croissance de l'absorption faible et donc à un rapport signal-sur-bruit bas.

Sur la partie droite du graphique (qui correspond aux protons de faibles énergies et inclut le PB) les rendements  $G(\text{Fe}^{3+})$  sont plus faibles. Ils sont aussi moins dispersés d'une intensité à l'autre. Cette faible dispersion des valeurs pour toutes les intensités vient du fait que le rapport signal-sur-bruit est nettement meilleur dans cette partie de la trace. Il est associé à une croissance initiale de l'absorption bien plus élevée, ce qui facilite la détermination de la pente à l'origine par rapport aux protons de faibles énergies à gauche de la figure. Les premiers points à 28-29 mm de la trace ont leurs valeurs comprises entre 10,8 et 11,9 molécules/100eV (c'est-à-dire entre  $1,1 \times 10^{-6}$  mol/J et  $1,2 \times 10^{-6}$  mol/J). Cela représente grossièrement une variation de 25 % des valeurs déterminées à gauche du graphique. Les valeurs des rendements continuent ensuite de décroître à mesure que l'on avance dans la trace et que le débit de dose augmente jusqu'à arriver sur un minimum. Ce minimum est compris entre 7,5 et 10,0 molécules/100eV (i.e. entre  $7,8 \times 10^{-7}$  mol/J et  $1,0 \times 10^{-6}$  mol/J) d'une intensité de faisceau à l'autre et est localisé au niveau du pic de Bragg. Après le minimum, les rendements voient leurs valeurs nettement augmenter dans la zone post-PB et se retrouvent autour de 11-15 molécules/100eV (i.e.  $1,1 \times 10^{-6}$ –  $1,6 \times 10^{-6}$  mol/J).

Les rendements  $G(\text{Fe}^{3+})$  obtenus pour des faisceaux d'ions carbone avec une énergie à l'entrée de l'échantillon autour de 550 MeV sont également présentés dans la figure 3-11 avec le débit de dose normalisé qui leur est associé. Ces rendements ont été positionnés sur le graphique de telle sorte que les maximums des débits de dose respectifs des faisceaux de protons et ions carbone se confondent sur l'abscisse. Chaque point de cette courbe est une moyenne de 6 valeurs de rendements. Les rendements qui ont permis de calculer cette moyenne sont présentés sur la figure 3-14. La courbe des rendements moyens est également présentée de manière plus détaillée sur la figure 3-15. On peut constater que les rendements  $G(\text{Fe}^{3+})$  pour les faisceaux d'ions carbone ont un comportement très similaire aux rendements déterminés dans les faisceaux de protons. Les premières valeurs à gauche de la trace sont dans la zone où le TEL des ions carbone est faible par rapport au pic de Bragg. De ce fait, les rendements  $y$  sont les plus élevés avec le premier point qui est à 4,0 molécules/100eV (i.e.  $4,1 \times 10^{-7}$  mol/J). A mesure que l'on progresse dans la trace, le rendement diminue et atteint une valeur minimale de 2,4 molécules/100eV (i.e.  $2,5 \times 10^{-7}$  mol/J) au niveau du PB. Le dernier point dans la zone post-PB marque une remontée de la valeur du rendement comme pour les protons avec une valeur de 4,0 molécules/100eV (i.e.  $4,1 \times 10^{-7}$  mol/J). Les rendements pour les ions carbonés sont donc approximativement 4 fois inférieurs à ceux déterminés pour les faisceaux de protons dans la zone du PB. Cette différence s'explique par les écarts de valeur de l'ELF (i.e. du débit de dose) entre les deux types de faisceaux. Les valeurs d'ELF moyennes présentées dans le tableau 2-3 révèlent pour les faisceaux d'ions carbone une ELF environ 10 à 15 fois supérieure à celle d'un faisceau de protons. Cette différence se traduit dans les traces par une densité d'ionisation et d'excitation nettement supérieure pour les ions carbonés par rapport aux protons. Ceci permet d'expliquer l'écart d'un facteur entre 3 et 4 entre les rendements  $G(\text{Fe}^{3+})$  pour des protons et des ions carbone. Pour terminer, on peut noter qu'on observe bien en moyenne une remontée du rendement dans la zone post-PB des ions carbone. Cependant, les valeurs de  $G(\text{Fe}^{3+})$  à cet emplacement de la trace sont très dispersées (cf. figure 3-14). Il y a même une série de rendements qui présente une valeur minimale dans la zone post-PB. La raison de cette dispersion des valeurs est la trop faible résolution spatiale du dispositif de mesure vis-à-vis du PB des faisceaux d'ions carbone qui est bien plus fin que celui des protons, couplée à la variation rapide des rendements dans cette zone de la trace.

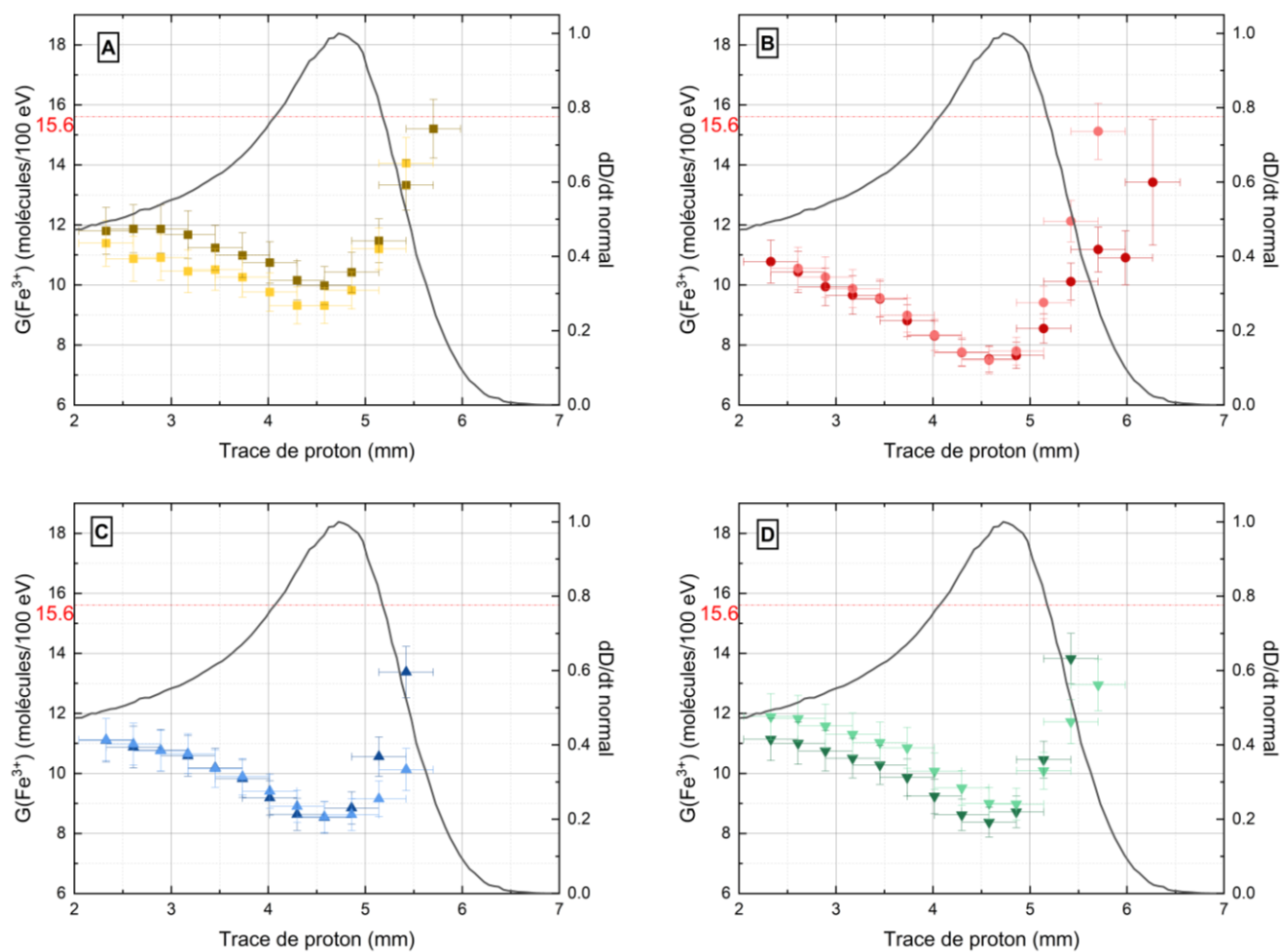


Figure 3-122 : Rendements différentiels de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  dans le dosimètre de Fricke pour des irradiations continues avec des faisceaux de protons de 25 MeV pour des intensités de 0,25 nA (A), de 0,5 nA (B), de 1 nA (C) et de 2 nA (D). Chaque courbe de rendement correspond à une mesure sur une irradiation. La limite des rendements à TEL faible est représentée ainsi que le débit de dose normalisé calculé par Geant4.



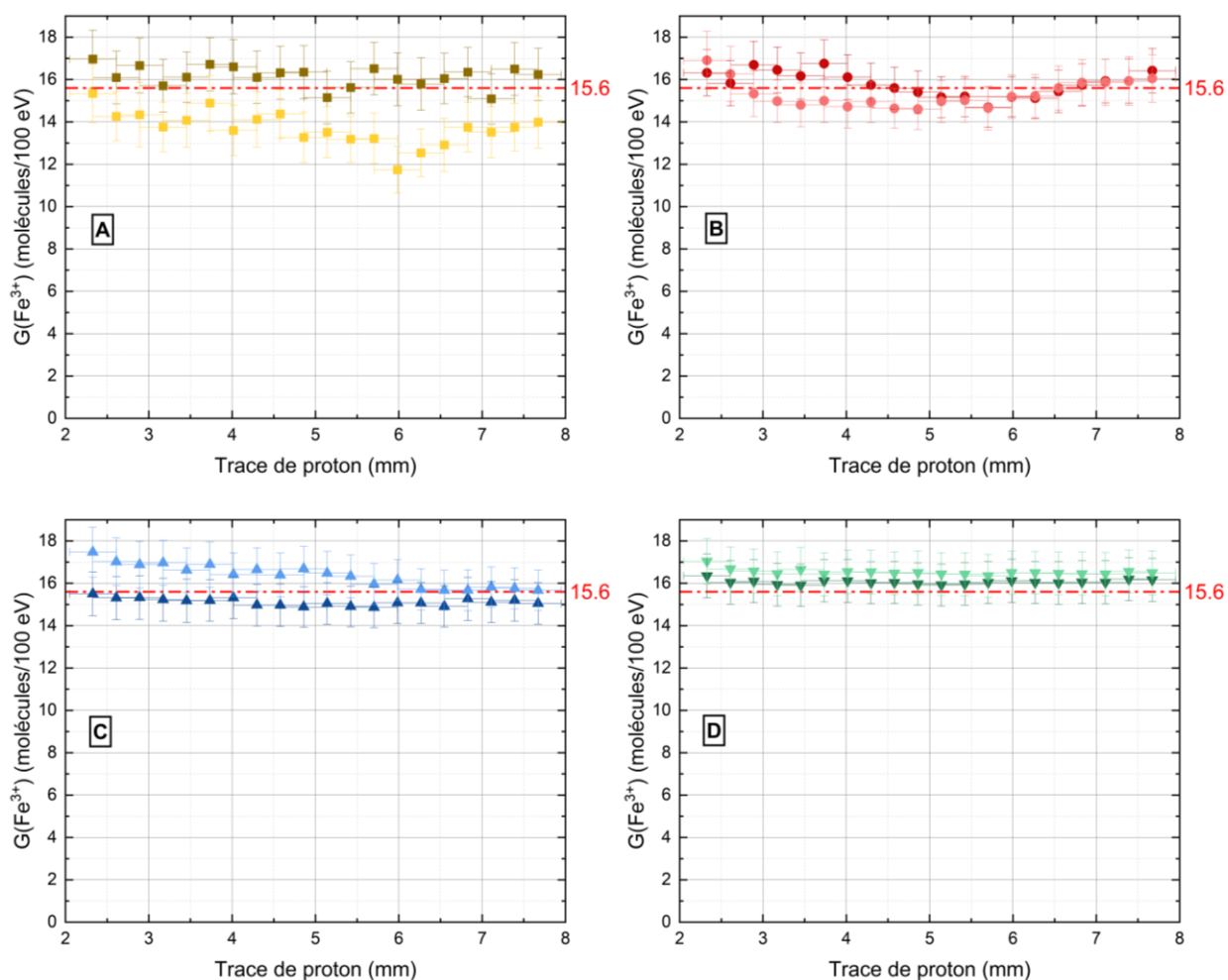


Figure 3-133 : Rendements différentiels de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  dans le dosimètre de Fricke pour des irradiations continues avec des faisceaux de protons de 62 MeV pour des intensités de 0,25 nA (A), de 0,5 nA (B), de 1 nA (C) et de 2 nA (D). Chaque courbe de rendement correspond à une mesure sur une irradiation. La limite des rendements à TEL faible est aussi représentée.

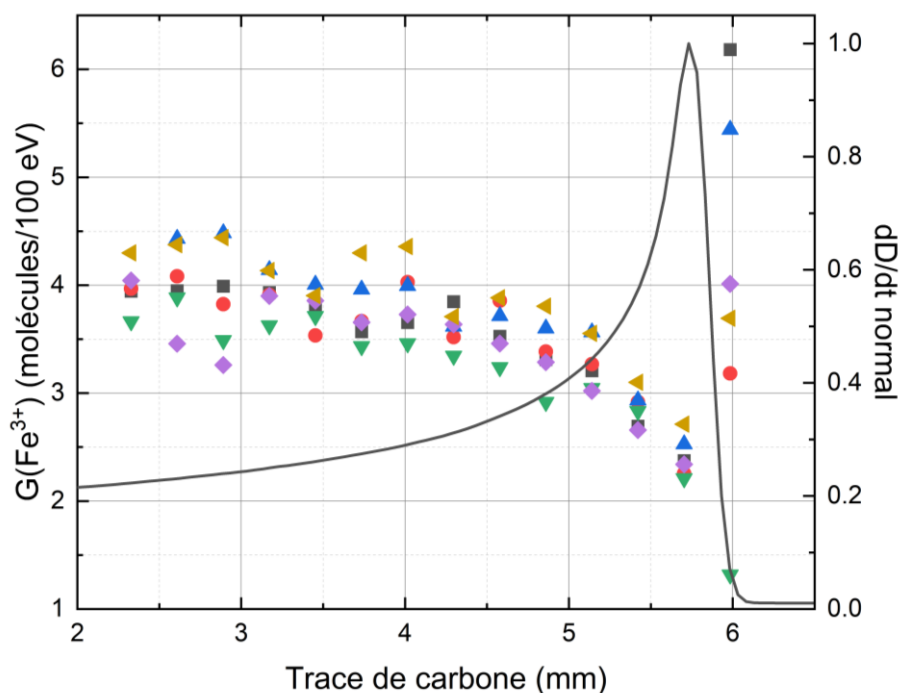


Figure 3-144 : Rendements différentiels de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  dans le dosimètre de Fricke pour des irradiations continues avec des faisceaux de carbones à 1,14 GeV pour une intensités de 0,1 nA. Chaque courbe de rendement correspond à une mesure sur une irradiation. Le débit de dose normalisé calculé par Geant4 pour un faisceau de carbone est également représenté.

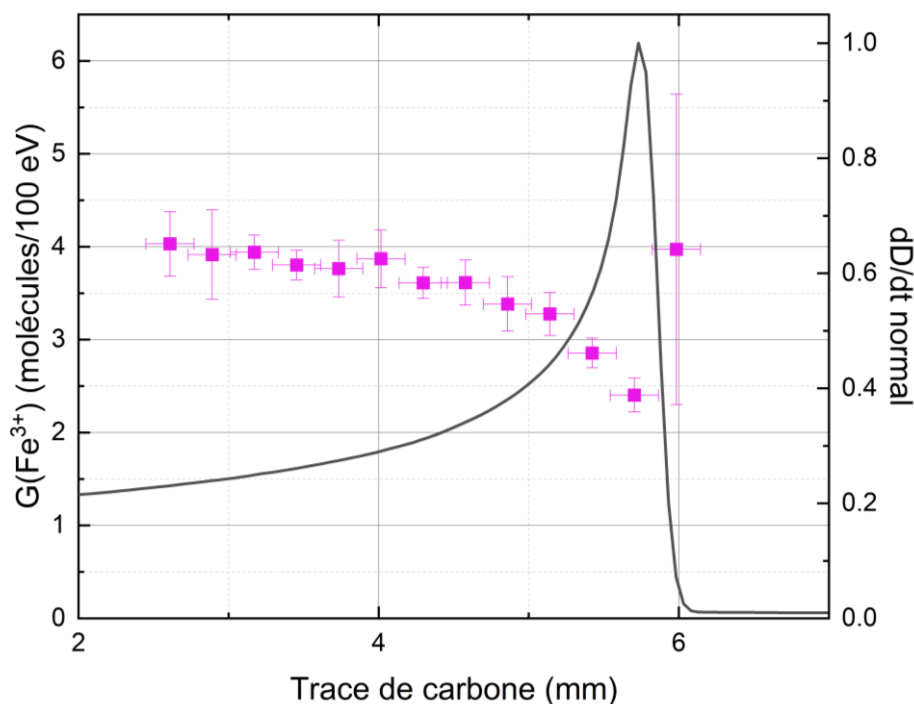
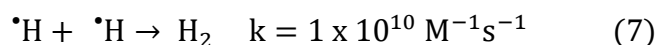
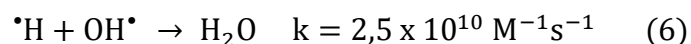


Figure 3-155 : Moyenne des rendements différentiels de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  dans le dosimètre de Fricke pour les irradiations continues réalisées avec les faisceaux de carbones à 1,14 GeV et 0,1 nA. Le débit de dose normalisé calculé par Geant4 pour un faisceau de carbone est également représenté

### 3.4.3. Discussion des valeurs de rendement

La figure 3-11 synthétise le comportement des solutions de SF dans les traces de faisceaux de protons et d'ions carbone. Dans le PB, les rendements s'effondrent et la cause de cet effondrement est bien connue et compris. Il est le résultat des densités d'ionisation élevées présentes dans le pic dues aux valeurs extrêmes du TEL (ou de l'ELF) dans cette région.<sup>2,12</sup> Les rendements différentiels pour les protons placés à gauche de la rupture en abscisse ont des valeurs qui se superposent à la limite supérieure des rendements à TEL faibles citée dans la littérature à 15,6 molécules/100eV ( $16,1 \times 10^{-7}$  mol/J).<sup>2,13</sup> Certaines valeurs de rendements sont au-dessus de cette limite mais en règle général les barres d'erreur croisent la limite. Et les valeurs supérieures à la limite et dont la barre d'erreur ne croise pas la limite sont toutes placées à l'extrémité gauche de la trace. Ce sont donc des points qui ont été mesuré sur une des extrémités du bundle optique, c'est-à-dire sur une des extrémités de l'image. En conséquence le rapport signal sur bruit pour ces points est dégradé ce qui explique les valeurs trop élevées de rendements pour ces points-là. La valeur minimale de rendement de 7,5 molécules/100eV ( $7,8 \times 10^{-7}$  mol/J) dans le PB des protons étend la gamme des valeurs expérimentales collectées par Pimblott et LaVerne.<sup>2</sup> Ils étaient parvenues à prédire ces valeurs par la simulation des structures de trace et des phénomènes chimiques au sein des traces à l'aide d'une méthode Monte-Carlo. En particulier, ils ont pu mettre en évidence que les réactions de capture des espèces précurseurs de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, c'est-à-dire OH<sup>•</sup> et H<sup>•</sup> respectivement, pourraient être à l'origine de la chute du rendement. Ces réactions secondaires sont en effet plus actives dans les traces denses d'ionisation :



La figure 3-16 compile des rendements différentiels expérimentaux de faisceaux de protons et d'ions carbone déterminés par plusieurs auteurs. Les valeurs issues de cette thèse sont la moyenne des valeurs des rendements de Fricke déterminées pour un faisceau de protons à 62 MeV (i.e. les rendements de la figure 3-13). Pour cette énergie initiale, le TEL des protons le long de la trace dans la cuvette est quasi-constant et donc les rendements dans cette portion de la trace le sont également. C'est pourquoi il est possible de faire une moyenne

sur cette portion qui correspond à une énergie de protons d'environ 50 MeV. Le même raisonnement a été appliqué pour la valeur donnée pour les faisceaux d'ions carbone et elle a été calculée avec les 8 premières valeurs de la trace qui correspondent à une énergie d'environ 350 MeV. Les rendements déterminés au voisinage des PB ne sont pas placés sur le graphe car l'énergie des ions varie trop rapidement, ce qui rend délicat l'attribution d'une énergie à un rendement donné.

On peut noter que nos valeurs obtenues pour des protons avec une énergie initiale de 62 MeV correspondent aux valeurs expérimentales trouvées dans la littérature. Les valeurs calculées par Pimblott et LaVerne<sup>2</sup> à l'aide de la méthode Monte Carlo IRT recoupe assez bien nos valeurs. Cependant il est important de garder à l'esprit que les méthodes de détermination des rendements employés dans la littérature sont très différentes de celle employée dans cette thèse. Dans notre cas, on effectue une mesure locale de l'absorbance que l'on associe à un calcul de débit de dose pour récupérer le rendement. Dans la littérature, la méthode classiquement employée pour déterminer des rendements différentiels est celle développée par LaVerne et Schuler<sup>14</sup> et réutilisées par d'autres auteurs pour étudier les rendements différentiels de diverses espèces.<sup>15,16</sup> Elle consiste à déterminer des rendements moyens sur des traces entières pour différentes énergies initiales du faisceau d'ions. Il suffit ensuite de tracer la courbe des rendements moyens en fonction de l'énergie initiale et de la dériver pour récupérer les rendements différentiels. Ainsi cette méthode étudie globalement la trace pour en déduire mathématiquement des rendements différentiels, tandis que la méthode développée ici étudie localement la trace pour récupérer les rendements locaux. Tant que le TEL ne varie pas trop vite, ce rendement local peut être considéré comme un rendement différentiel. Cela explique pourquoi nos rendements avec les protons à 62 MeV, qui sont mesurés dans une zone où le TEL est quasi-constant, recoupe aussi bien les rendements de la littérature. En revanche, quand le TEL varie rapidement sur la portion de trace observée, les rendements varient aussi rapidement et le rendement mesuré par notre méthode n'est plus un rendement différentiel mais un rendement moyen. Par exemple, dans le PB un proton à 4 MeV va parcourir environ 280  $\mu\text{m}$  (i.e. la largeur d'une fibre optique) avant de s'arrêter. Or le long de cette portion de trace, le rendement  $G(\text{Fe}^{3+})$  produit par ce proton va progressivement passer d'environ 12 molécules/100eV à 6 molécules/100eV (cf. figure 3-17). Donc le rendement mesuré par une fibre optique pour ce proton est forcément une

moyenne comprise entre 6 et 12 molécules/100eV. De plus il faut également prendre en compte le straggling longitudinal qui implique que sur une section du faisceau les protons ont des énergies différentes et donc des rendements différents. C'est pourquoi dans le PB, nos valeurs sont comprises entre 7,5 et 10 molécules/100eV et correspondent à des moyennes locales (par opposition aux rendements moyens mesurés sur toute la trace).

Les rendements différentiels mesurés pour les faisceaux d'ions carbone sont proches de 4,0 molécules/100eV ( $4,2 \times 10^{-7}$  mol/J) en début de trace et atteignent un minimum de 2,4 molécules/100eV ( $2,5 \times 10^{-7}$  mol/J) dans le PB. Ils sont plus bas que ceux déterminés par LaVerne et Schuler dans leurs études de 1987 et 1994.<sup>12,17</sup> L'écart avec nos valeurs est entre 2,0 et 3,0 molécules/100eV (2,1 et  $3,15 \times 10^{-7}$  mol/J). Par ailleurs, les rendements déterminés par LaVerne et Schuler, pour des ions carbone avec une énergie initiale allant jusqu'à 1700 MeV, sont des rendements moyens sur toute la trace. Mais ils ont démontré en même temps que l'écart de valeur de ces derniers avec les rendements différentiels ne dépassent pas 25%. Or l'écart observé ici dépasse largement cette valeur. De plus, ce sont les rendements moyens qui doivent être plus faibles que les rendements différentiels étant donné qu'ils intègrent dans leur calcul le pic de Bragg où le rendement de  $\text{Fe}^{3+}$  s'effondre. Les valeurs de Christman et Appleby quant à elles sont nettement supérieures à nos valeurs et celles de LaVerne. Ils ont postulé que ces écarts étaient dus à un phénomène de fragmentation dans les traces d'ions carbone qui produirait des particules de TEL plus faibles ce qui engendrerait des rendements plus proches de la limite « TEL faible » à 15,6 mentionnée dans la figure 3-11.

Il est important de noter que les remarques faites ci-dessus sur les méthodes de mesures des rendements s'appliquent également pour les ions carbone. Donc les 8 premiers points mesurés sur une portion de la trace où le TEL des ions carbonés est quasi-constant peuvent être considérés comme des rendements différentiels. Tandis que les points dans le PB correspondent à des rendements moyens locaux. Cependant, cela n'explique pas les écarts avec les valeurs de LaVerne et Schuler. Une des raisons qui pourrait expliquer ces écarts porte sur la « fraîcheur » des solutions de SF utilisées pour réaliser les mesures. Dans le cas des mesures faites avec les protons, les solutions de SF avaient été réalisées sur place quelques minutes (ou heures au maximum) avant leur irradiation. En revanche, pour les irradiations avec les ions carbone, il a été décidé (pour des raisons logistiques) de préparer les solutions

de SF quelques jours avant leur irradiation. Ceci aura pu laisser le temps à la solution de s'oxyder partiellement et donc de la rendre moins sensible aux irradiations.

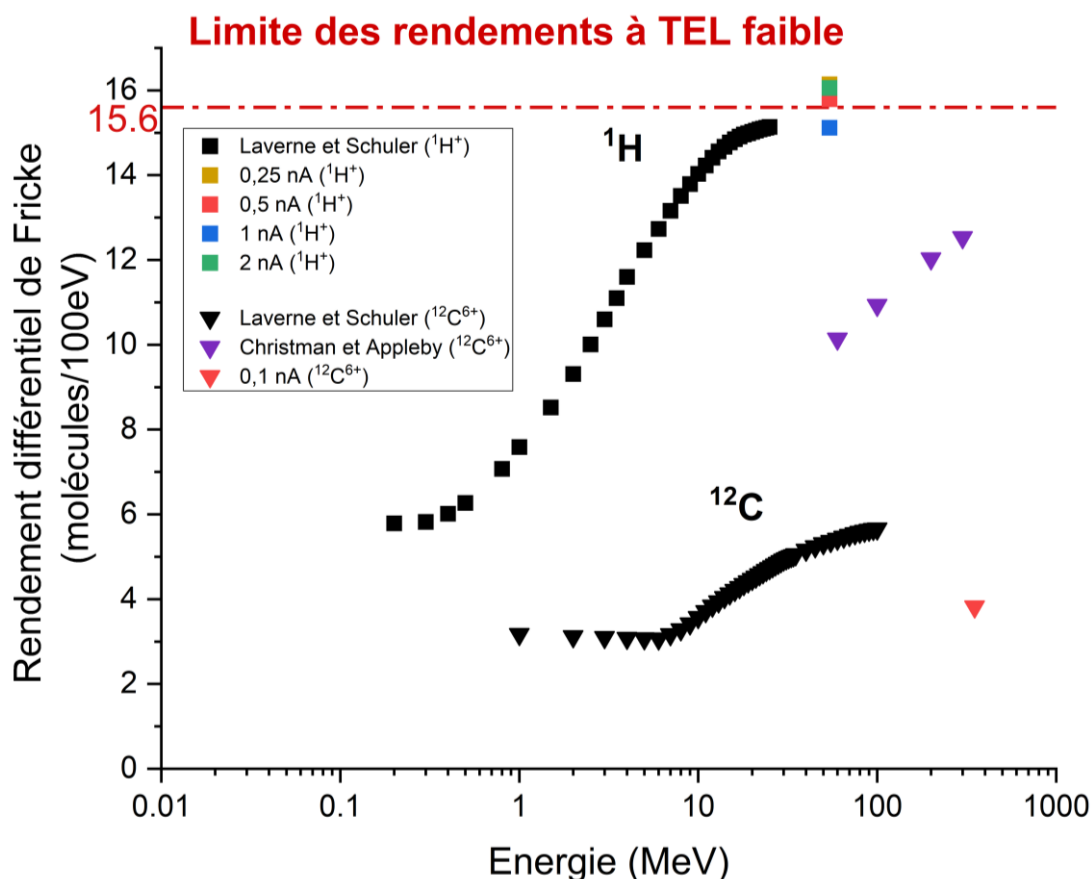


Figure 3-166 : Rendements différentiels de Fricke en fonction de l'énergie de l'ion. Les valeurs issues de la littérature sont fournies par LaVerne et Schuler<sup>17</sup>, Christman et Appleby<sup>18</sup>.

A ces premières observations qui enrichissent les valeurs expérimentales de rendement et confirment leur comportement à l'approche du PB, la description des traces de protons avec une précision inférieure au millimètre révèle en plus certains détails qui ne sont pas décrits dans la littérature. En particulier, la partie postérieure (« distal part » en anglais) du PB où les protons énergétiques s'arrêtent est caractérisée par une augmentation du rendement  $G(\text{Fe}^{3+})$  qui s'étend sur près d'un millimètre après le PB. Ce phénomène est a priori également visible pour les faisceaux d'ions carbone sur une longueur de l'ordre de 200-300  $\mu\text{m}$ .

Il faut d'abord préciser que les valeurs de débit de dose au niveau du PB des protons et d'ions carbone atteignent respectivement des valeurs de 140 Gy/s et 88 Gy/s pour des

faisceaux de 1 nA (resp. 0,1 nA). Ainsi la dose déposée dans le PB d'un faisceau de protons dépasse les 500 Gy au bout de 4 s (et au bout de 6 s pour un faisceau d'ions carbone), valeur qui est communément admise comme la limite de linéarité du dosimètre de Fricke dans la littérature pour particules à TEL faible (gammas, électrons).<sup>7</sup> Dans le cas de la version SuperFricke du dosimètre, cette dose limite monte à 1000 Gy et le débit de dose maximum à  $10^7$  Gy/s.<sup>5</sup> Or les rendements présentés ici ont été déterminés à partir des points mesurés dans les 4-5 premières secondes d'une irradiation. Cela veut donc dire que la remontée des rendements observés n'est pas due à l'utilisation du dosimètre dans un domaine de dose inadéquat.

De plus cette remontée des rendements dans les traces de protons peut s'expliquer par une diminution du TEL à la fin de la trace. Et cette diminution du TEL peut arriver de deux façons différentes : par un phénomène de fragmentation en fin de trace ou bien comme une conséquence du straggling longitudinal couplé à la dispersion énergétique du faisceau. Dans le cas de faisceaux d'ions lourds à très haute énergie (supérieure au GeV) dans l'eau, les phénomènes de fragmentation sont souvent évoqués pour expliquer le comportement des rendements au-delà du PB, en particulier vis-à-vis du rendement de  $\bullet\text{OH}$ .<sup>19</sup> L'ion lourd au moment où il s'arrête dans l'eau, libère son énergie restante qui est suffisante pour entraîner une fragmentation soit de lui-même soit d'un noyau d'atome à proximité. Dans le cas d'une molécule d'eau, ce noyau est un oxygène. Les fragments générés sont énergétiques et plus légers que l'ion qui les a produits et ont ainsi une portée plus importante que les ions du faisceau primaire ainsi qu'un TEL plus faible. Cependant, avec les faisceaux de protons il n'est pas possible de générer par fragmentation des ions qui soit plus léger que le proton lui-même. De plus, lorsque le proton atteint son TEL maximum, son énergie est entre 50 et 100 keV (cf. tableau 3-5) et sa portée dans l'eau de l'ordre du micromètre. Il ne pourrait donc générer que des fragments avec des énergies inférieures à 100 keV et une portée inférieure au micromètre, ce qui est trop petit pour être observé avec la résolution du montage. De même, la diminution du TEL en fin de trace du proton se fait sur une distance inférieure au micromètre et n'est donc pas observable. Ainsi, les phénomènes de fragmentation ne peuvent pas expliquer la remontée des rendements en fin de trace des protons.

Tableau 3-5 : Table calculée par SRIM des TEL et de la portée d'un proton dans l'eau liquide en fonction de l'énergie du proton.

| Energie proton<br>(keV) | TEL<br>(MeV.cm <sup>2</sup> /mg) | Portée   |
|-------------------------|----------------------------------|----------|
| 10                      | 4,28E-01                         | 0,26 um  |
| 50                      | 8,06E-01                         | 0,85 um  |
| 80                      | 8,43E-01                         | 1,2 um   |
| 100                     | 8,25E-01                         | 1,43 um  |
| 500                     | 3,69E-01                         | 9,2 um   |
| 1000                    | 2,40E-01                         | 26,55 um |
| 2000                    | 1,64E-01                         | 76,92 um |
| 10000                   | 4,66E-02                         | 1,2 mm   |
| 25000                   | 2,21E-02                         | 6,24 mm  |

Le straggling longitudinal couplé à la dispersion énergétique du faisceau en fin de trace est sans doute la piste la plus sérieuse pour expliquer la remontée des rendements. Ce phénomène a été étudié par Garcia-Molina et al. en 2011 ainsi que par De Vera en 2018.<sup>20,21</sup> Ces deux auteurs fournissent dans leurs articles respectifs des valeurs expérimentales sur la dispersion énergétique et le pouvoir d'arrêt des faisceaux de protons au niveau du PB dans des milieux tels que la glace ou la vapeur d'eau. Garcia-Molina a également mis en œuvre le modèle MELF-GOS pour calculer la courbe du pouvoir stoppant d'un proton sur un intervalle d'énergie de  $10^1$ - $10^4$  keV. La figure 3-17, issue de son article de 2011, permet de mettre en évidence la dispersion énergétique d'un faisceau de proton à mesure que les protons perdent leur énergie. Cette dispersion est due au straggling longitudinal. Plus l'énergie initiale du faisceau de protons est grande (i.e. plus la trace est « longue ») et plus la dispersion en fin de trace est importante (cf. la figure 1-10 au chapitre 1). Ainsi, cette dispersion après le PB devient tellement significative qu'elle entraîne une diminution du TEL moyen qui elle-même entraîne une remontée des rendements. Nous proposons donc d'attribuer cette remontée des rendements à la dispersion énergétique des protons causée par le straggling longitudinal.



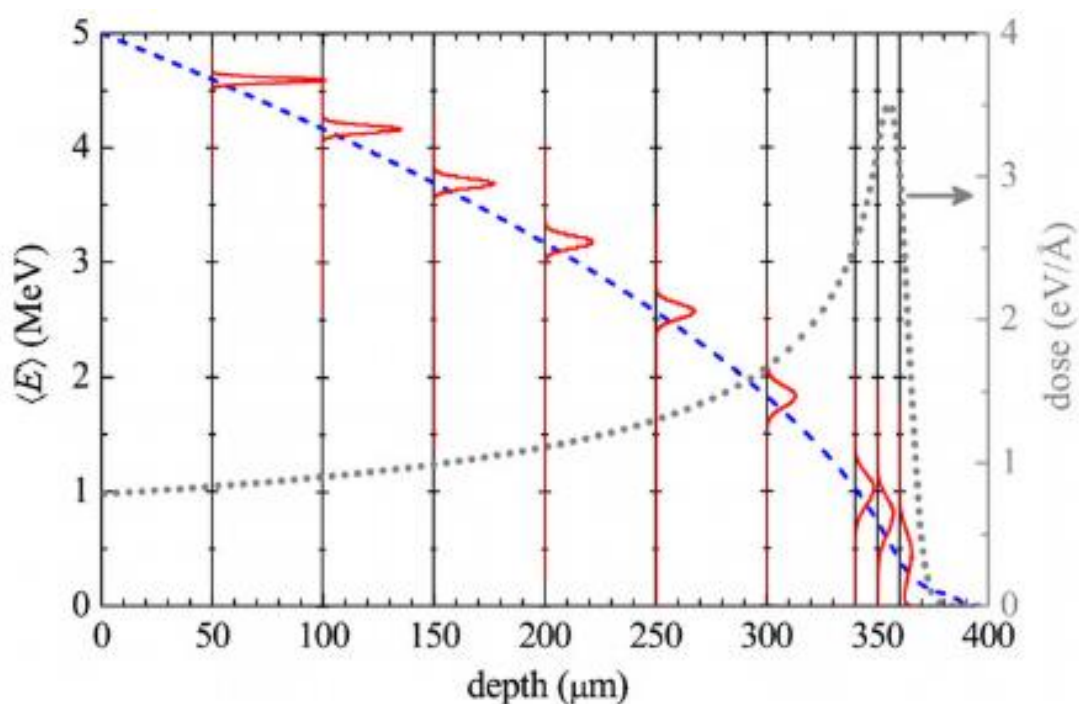


Figure 3-177 : Sur l'axe de gauche, en pointillés bleus, est représentée l'énergie moyenne d'un faisceau de proton de 5 MeV en fonction de la profondeur dans de l'eau liquide. La distribution énergétique des protons est représentée pour différentes profondeurs dans l'eau par les lignes solides rouges. La distribution de la dose déposée en fonction de la profondeur est également représentée par la courbe en pointillés gris (axe de droite).<sup>20</sup>

Les conséquences biologiques de ce straggling des protons en fin de trace pourraient correspondre aux observations récemment faites notamment par Horendeck et al.<sup>22</sup> Ces derniers ont étudié les dégâts causés par des faisceaux de protons de 60 MeV sur l'ADN de cellules CHO. Ils ont observé la présence de traces de radiations à haut TEL dans le PB et la région post-PB, qui est associée à une cytotoxicité accrue sur les cellules CHO. La conséquence de cette observation est que l'utilisation des PB en protonthérapie pourrait causer des effets secondaires sur des cellules saines positionnées au-delà de cellules tumorales ciblées par le PB. L'endommagement de ces cellules saines pourrait engendrer des cancers radio-induits. Et les éléments d'explication fournis plus haut permettraient d'apporter un éclairage physico-chimique complétant l'étude de Horendeck et al.

Afin de comprendre au mieux les phénomènes se déroulant en fin de trace, il serait intéressant de réaliser des simulations Monte-Carlo à l'aide de codes tel que GEANT4-DNA par exemple. Ces derniers ont en effet montré leur efficacité à reproduire avec précision les

processus radiolytiques à l'œuvre dans les traces, y compris dans le PB (i.e. à de très faibles énergie d'ion).<sup>15,23-25</sup> Puisqu'ils sont capables de calculer l'ELF à l'intérieur du PB, ils pourraient être utilisés pour y déterminer les rendements de  $\text{Fe}^{3+}$  comme cela a été fait pour des irradiations gammas.<sup>9</sup> Ce serait un bon moyen de comprendre la toxicité des ROS générées par des irradiations à TEL très élevé et avec des débits de dose extrêmes, notamment en détaillant la composition des espèces radiolytiques dans le PB. Cependant, puisque le rendement de  $\text{Fe}^{3+}$  atteint un minimum dans le PB, il est également raisonnable d'envisager que les effets directs des protons soient les principaux responsables de la cytotoxicité observées dans les cellules à cet endroit.

### 3.5. Conclusion

Le dosimètre SF a été utilisé afin d'étudier la réponse radiolytique de l'eau exposée à un faisceau de particules ionisantes à TEL élevé en incluant le PB. Le système optique présenté au chapitre 2 a été employé pour mesurer l'évolution de l'absorbance le long des traces de protons afin d'en déduire des rendements différentiels. La résolution du système de 281,25  $\mu\text{m}$  a permis de détailler l'évolution des rendements moyens locaux dans le PB des traces de protons et d'ions carbone. Les résultats obtenus pour les faisceaux de protons ont mis en évidence des rendements élevés de  $\text{Fe}^{3+}$  dans la zone de faible TEL de la trace et qui sont cohérents avec ceux présentés dans la littérature. Ces rendements décroissent jusqu'à atteindre un minimum dans le PB, qui est suivi d'une remontée dans la région post-PB. Pour les ions carbonés, les mêmes observations sont faites mais le PB trop fin des ions carbone, pour la résolution du dispositif, ne permet pas d'observer avec détail cette remontée dans la zone post-PB.

Cette remontée des rendements n'est clairement pas due à une utilisation du dosimètre de Fricke en dehors de son domaine de linéarité. De même, les phénomènes de fragmentation présents dans les faisceaux d'ions lourds à haute énergie sont à écarter. L'explication retenue est celle de la dispersion énergétique des protons en fin de trace causée par le straggling longitudinale. Cette dispersion entraîne une diminution du TEL moyen après le PB qui s'accompagne d'une remontée des rendements. On observe ainsi des effets similaires à ceux observés pour des TEL intermédiaires.

La détermination des rendements de  $\text{Fe}^{3+}$  pour le dosimètre de Fricke a eu plusieurs intérêts. En plus de mettre en évidence des phénomènes physico-chimiques inédits dans les traces de protons, elle a permis également de valider le spectromètre mis au point pour la thèse ainsi que les méthodes de traitements de données associées. Ainsi, cela conclut cette partie de la thèse, qui était un préambule essentiel aux expériences qui sont l'objet du chapitre suivant.

### Références

1. Spinks, J. W. T. & Woods, R. J. *An introduction to radiation chemistry*. John Wiley & Sons vol. 3 (1976).
2. Pimblott, S. M. & LaVerne, J. A. Effects of track structure on the ion radiolysis of the fricke dosimeter. *J. Phys. Chem. A* **106**, 9420–9427 (2002).
3. Anderson, A. R. A calorimetric determination of the oxidation yield of the Fricke dosimeter at high dose rates of electrons. *J. Phys. Chem.* **66**, 180–182 (1962).
4. Jayson, G. G., Parsons, B. J. & Swallow, A. J. The mechanism of the fricke dosimeter. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **7**, 363–370 (1975).
5. Ibbott, G. S. Radiation Dosimetry: Electron Beams with Energies Between 1 and 50 MeV (ICRU Report No. 35 ). (1985).
6. Trupin-Wasselin, V. Processus primaires en chimie sous rayonnement. Influence du transfert d'énergie linéique sur la radiolyse de l'eau. *Thèse de doctorat* (2000).
7. Mehta, K. & Girzikowsky, R. Dosimetry in Industry, Agriculture and Medicine. *Iaea-Tecdoc-1070* 2–5 (1999).
8. McLaughlin, W. L., Miller, A., Kovacs, A. & Mehta, K. K. *Dosimetry Methods BT - Handbook of Nuclear Chemistry*. (Kluwer, 2003). doi:10.1007/978-1-4419-0720-2\_49.
9. Ramos-Méndez, J. *et al.* LET-dependent intertrack yields in proton irradiation at ultra-high dose rates relevant for FLASH therapy. *Radiat. Res.* **194**, 351–362 (2020).
10. Li, Y. H. & Gregory, S. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 703–714 (1974).
11. Audouin, J., Hofverberg, P., Ngoni-Ravache, Y., Desorgher, L. & Baldacchino, G. Intermediate LET-like effect in distal part of proton Bragg peak revealed by track-ends imaging during super-Fricke radiolysis. *Sci. Rep.* **13**, 1–11 (2023).
12. LaVerne, J. A. & Schuler, R. H. Track effects in water radiolysis: Yields of the Fricke

- dosimeter for carbon ions with energies up to 1700 MeV. *J. Phys. Chem.* **98**, 4043–4049 (1994).
13. Schuler, R. H. & Allen, A. O. Yield of the ferrous sulfate radiation dosimeter: an improved cathode-ray determination. *J. Chem. Phys.* **24**, 56–59 (1956).
  14. LaVerne, J. A. & Schuler, R. H. Production of HO<sub>2</sub>• in the track of high-energy carbon ions. *J. Phys. Chem.* **89**, 4171–4173 (1985).
  15. Baba, K. *et al.* Quantitative estimation of track segment yields of water radiolysis species under heavy ions around Bragg peak energies using Geant4-DNA. *Sci. Rep.* **11**, 1–11 (2021).
  16. Ludwig, N. *et al.* Radiolysis of phenylalanine in solution with Bragg-Peak energy protons. *Radiat. Meas.* **116**, 55–59 (2018).
  17. LaVerne, J. A. & Schuler, R. H. Radiation chemical studies with heavy ions: Oxidation of ferrous ion in the Fricke dosimeter. *J. Phys. Chem.* **91**, 5770–5776 (1987).
  18. Christman, E. A. & Appleby, A. Radiation Chemistry of High-Energy Carbon, Neon, and Argon Ions: Integral Yields from Ferrous Sulfate Solutions. *Radiat. Prot. Dosimetry* **85**, 443–457 (1981).
  19. Maeyama, T. *et al.* Production of a fluorescence probe in ion-beam radiolysis of aqueous coumarin-3-carboxylic acid solution-2: Effects of nuclear fragmentation and its simulation with PHITS. *Radiat. Phys. Chem.* **80**, 1352–1357 (2011).
  20. Garcia-Molina, R., Abril, I., Heredia-Avalos, S., Kyriakou, I. & Emfietzoglou, D. A combined molecular dynamics and Monte Carlo simulation of the spatial distribution of energy deposition by proton beams in liquid water. *Phys. Med. Biol.* **56**, 6475–6493 (2011).
  21. De Vera, P., Abril, I. & Garcia-Molina, R. Energy Spectra of Protons and Generated Secondary Electrons around the Bragg Peak in Materials of Interest in Proton Therapy. *Radiat. Res.* **190**, 282–297 (2018).
  22. Horendeck, D. *et al.* High LET-Like Radiation Tracks at the Distal Side of Accelerated Proton Bragg Peak. *Front. Oncol.* **11**, 1–9 (2021).

23. Ramos-Méndez, J. *et al.* TOPAS-nBio validation for simulating water radiolysis and DNA damage under low-LET irradiation. *Phys. Med. Biol.* **66**, 1–23 (2021).
24. Plante, I. A review of simulation codes and approaches for radiation chemistry. *Phys. Med. Biol.* **66**, 03TR02 (2021).
25. Peukert, D. *et al.* Validation and investigation of reactive species yields of Geant4-DNA chemistry models. *Med. Phys.* **46**, 983–998 (2019).

# Chapitre IV.

Rendements primaires des produits  
de la radiolyse de l'eau en fin de traces  
d'ions lourds

### Sommaire

|          |  |     |
|----------|--|-----|
| 4.1.     | Introduction.....  | 123 |
| 4.2.     | Mesures par spectroscopie d'absorbance des rendements primaires de $e^-_{aq}$ , $OH^*$ , $H^*$ ..... | 124 |
| 4.2.1.   | Rendement de $e^-_{aq}$ en utilisant le méthylviologène .....  | 124 |
| 4.2.1.1. | Le système Méthylviologène-Formiate.....   | 125 |
| 4.2.1.2. | Le système Méthylviologène-t-BuOH.....   | 127 |
| 4.2.2.   | Rendement de $OH^*$ en utilisant le ferrocyanure .....   | 128 |
| 4.2.3.   | Protocole et traitement d'images .....   | 130 |
| 4.2.3.1. | Préparation des solutions chimiques .....  | 130 |
| 4.2.3.2. | Paramètres d'irradiation et du montage optique .....   | 131 |
| 4.2.3.3. | Traitement des données.....  | 132 |
| 4.2.4.   | Résultats et discussions.....  | 140 |
| 4.2.4.1. | Pour les systèmes impliquant l'utilisation du méthylviologène.....                                   | 140 |
| 4.2.4.2. | Pour le système ferrocyanure .....   | 147 |
| 4.2.4.3. | Comparaison des rendements obtenus avec les différents systèmes .....                                | 150 |
| 4.3.     | Mesure de rendements par spectroscopie de fluorescence.....  | 152 |
| 4.3.1    | Quelques rappels sur les processus de fluorescence.....  | 152 |
| 4.3.2    | Les systèmes chimiques de capture centrés sur la détection du Résorufin.....                         | 154 |
| 4.3.2.1. | La réduction de la Rézasurine en Résorufin .....   | 154 |
| 4.3.2.1. | Le système AmplexRed/Résorufin.....  | 157 |
| 4.3.3.   | Protocole et traitement d'image.....   | 157 |
| 4.3.3.1. | Préparation des solutions chimiques .....  | 157 |
| 4.3.3.2. | Paramètres d'irradiation et du montage optique .....   | 159 |
| 4.3.3.3. | Etalonnage de l'intensité de fluorescence .....  | 160 |
| 4.3.3.4. | Traitement des données.....  | 163 |
| 4.3.3.5. | Facteurs de correction de la fluorescence .....  | 172 |
| 4.3.4.   | Résultats et discussion .....  | 176 |
| 4.3.4.1. | Résultats obtenus avec les protons.....  | 176 |
| 4.3.4.2. | Résultats obtenus avec les ions $C^{6+}$ .....   | 183 |
| 4.3.4.3. | Discussion .....   | 193 |
| 4.4.     | Mesure du rendement de $H_2O_2$ .....  | 194 |
| 4.4.1.   | Principes de dosage de $H_2O_2$ .....  | 194 |
| 4.4.1.1. | Dosage par chimiluminescence .....   | 194 |
| 4.4.1.2. | Dosage par la méthode de Ghormley .....  | 200 |



## Chapitre IV.

---

|          |   |     |
|----------|---|-----|
| 4.4.2.   | Protocoles.....   | 200 |
| 4.4.2.1. | Préparation des solutions chimiques et protocole de dosage..... | 200 |
| 4.4.2.2. | Etalonnage de l'appareil de luminescence.....                   | 202 |
| 4.4.2.3. | Calcul de la dose reçue.....                                    | 204 |
| 4.4.2.4. | Paramètre d'irradiation et échantillons irradiés.....           | 205 |
| 4.4.3.   | Résultats et discussion.....                                    | 207 |
| 4.5.     | Simulation des rendements de radiolyse avec Geant4-DNA.....     | 215 |
| 4.5.1.   | Introduction à Geant4-DNA.....                                  | 215 |
| 4.5.2.   | Paramètres de simulation utilisés.....                          | 216 |
| 4.5.3.   | Résultats et discussion.....                                    | 218 |
| 4.6.     | Conclusion.....   | 225 |
|          | Références.....   | 229 |

### 4.1. Introduction

L'objet de ce chapitre porte sur la détermination des rendements de  $e^-_{aq}$ , de  $OH^\bullet$ , de  $H^\bullet$  et de  $H_2O_2$  dans les fins de trace de faisceaux de protons et d'ions carbone. Pour mener à bien cette étude, nous avons utilisé plusieurs systèmes de capteur. Pour les trois espèces radicalaires, les capteurs utilisés étaient associés à des mesures en absorbance ou en fluorescence réalisées avec le spectromètre décrit au chapitre 2. Pour  $H_2O_2$ , il a été nécessaire de passer par une méthode basée sur des mesures en chimiluminescence après irradiation pour déterminer son rendement.

Ce chapitre présente en premier les mesures effectuées avec des systèmes de capteurs associés à des mesures en absorbance. Il expose ensuite les mesures réalisées avec des capteurs associés à des mesures en fluorescence. Enfin il présente les rendements obtenus pour  $H_2O_2$  en introduisant la méthode de chimiluminescence utilisée pour déterminer ces rendements. Le chapitre se conclut sur une synthèse des résultats obtenus, leur interprétation, et par une discussion sur leurs potentiels implications.

### 4.2. Mesures par spectroscopie d'absorbance des rendements primaires de $e^-_{aq}$ , $OH^\bullet$ , $H^\bullet$

#### 4.2.1. Rendement de $e^-_{aq}$ en utilisant le méthylviologène

L'électron hydraté est une espèce transitoire à durée de vie très courte, de l'ordre de la dizaine de  $\mu s$  dans l'eau ultrapure désaérée. Elle ne peut être analysée que par des techniques pulsée (radiolyse pulsée). Sous faisceau de particule continu, les concentrations analysées seraient extrêmement faibles (de l'ordre du pM) et donc indétectables. C'est pourquoi nous avons recours à des réactions de capture afin de former un produit stable dont la concentration est facilement mesurable.

Le méthylviologène est une molécule capable de subir deux réductions successives. En solution dans l'eau, il est sous une forme di-cationique  $MV^{2+}$  qui peut se faire réduire une fois en une forme intermédiaire  $MV^+$ , elle-même réductible en une forme neutre MV. Le méthylviologène est notamment utilisé comme herbicide à action rapide non-sélectif. Il est connu pour sa forte toxicité ainsi que les lésions dégénératives (maladie de Parkinson)<sup>1,2</sup> qu'il peut induire sur le cerveau. L'Union Européenne a en a interdit son utilisation à grande échelle, en agriculture notamment. Au laboratoire, considéré comme « poison », sa manipulation a été strictement encadrée et toutes les précautions ont été prises.

Il est également utilisé dans de nombreuses études sur les rendements et surtout celui de l'électron hydraté qui est un excellent réducteur. Le méthylviologène est un bon oxydant, il est capable de réagir avec les radicaux formés dans les traces d'ions énergétiques, ainsi qu'avec les produits secondaires issus de ces radicaux, pour former le radical cation  $MV^{\bullet+}$ , qui en solution a une couleur bleutée restant stable plusieurs minutes en absence d'oxygène. Il peut ainsi être analysé par spectroscopie d'absorption. Dans l'eau, il possède deux pics d'absorbance (Figure 4-1) : un à 396 nm et l'autre à 606 nm avec respectivement des coefficients d'extinction molaire  $\epsilon_{396} = 42100 \pm 800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  et  $\epsilon_{606} = 13700 \pm 300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .<sup>3</sup> Ce système chimique détermine des rendements totaux dans la trace. Et s'il est combiné à d'autres systèmes de capteurs sélectifs, il peut renseigner sur les rendements d'espèces individuelles.<sup>4</sup>

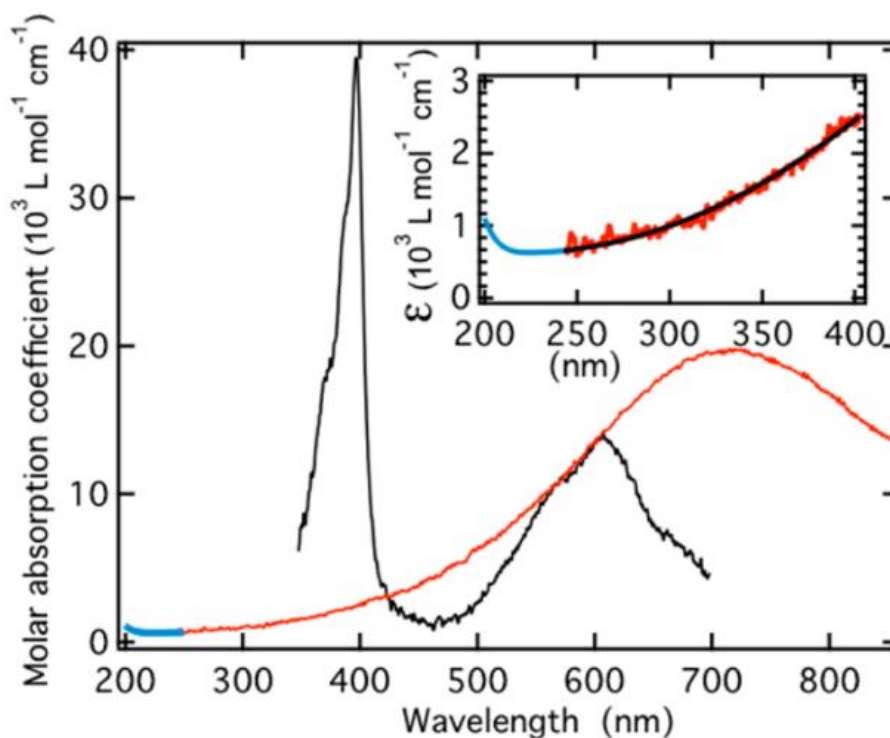
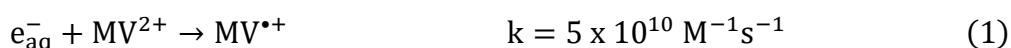


Figure 4-1 : Spectre d'absorption de  $MV^{2+}$  issu du travail de Torche.<sup>5</sup> Le coefficient d'absorption molaire est tracé en fonction de la longueur d'onde. La courbe noire est le spectre d'absorption de  $MV^+$ , la courbe rouge représente le spectre d'absorption de  $e^-_{aq}$  mesuré par Torche et la courbe bleue représente une portion du spectre de  $e^-_{aq}$  issue de la littérature.<sup>6</sup>

#### 4.2.1.1. Le système Méthylviologène-Formiate

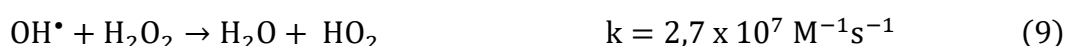
Le méthylviologène ( $MV^{2+}$ ) associé au formiate ( $HCOO^-$ , ou méthanoate) permet d'estimer la somme des rendements de  $e^-_{aq}$ ,  $OH^\bullet$  et  $H^\bullet$  lors d'une radiolyse pulsée avec des électrons. En effet la concentration en  $MV^{2+}$  d'une solution irradiée avec un rayonnement ionisant est supposée être la somme des concentrations des espèces radiolytiques capturée par  $MV^{2+}$ .<sup>7,8</sup> Cette méthode est également utilisable en radiolyse continue avec des ions lourds. Chitose et al. l'ont utilisée dans ce contexte et ont résumé l'ensemble des réactions chimiques ayant lieu dans ce système au cours d'une irradiation, avec les constantes de vitesse associées.<sup>8-13</sup> La première réaction d'intérêt est une réaction directe entre  $MV^{2+}$  et  $e^-_{aq}$  selon l'équation (1):



On pourra noter que plusieurs autres valeurs pour la constante de vitesse de cette réaction sont citées dans la littérature ( $7 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  et  $8,4 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )<sup>14,15</sup>. Elles restent du même ordre de grandeur et cela n'influence qu'à la marge les temps de capture. Les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{H}^\bullet$  vont quant à eux réagir avec le formiate (réactions (2) et (3)) pour former un produit intermédiaire qui réagit ensuite avec  $\text{MV}^{2+}$  (réaction (4)):



En parallèle de ces réactions se déroulent un certain nombre de réactions qui sont délétères vis-à-vis de la mesure des rendements dans les traces. On y retrouve des réactions de recombinaison de radicaux, des réactions de destruction de l'ion  $\text{MV}^{\bullet+}$  et des réactions de capture des radicaux  $\text{H}^\bullet$  et  $\text{OH}^\bullet$ . Chitose et al. ont dressé la liste exhaustive de ces réactions susceptibles d'affecter la valeur du rendement global mesuré.<sup>8,9,13,16,17</sup>



Ils ont pu déterminer que les réactions de  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{MV}^{\bullet+}$  sont trop lentes pour avoir une influence sur les rendements globaux. A faible concentration de formiate, la réaction (5) devient significative car la capacité de capture du formiate devient faible et permet au radical  $\text{OH}^\bullet$  de réagir avec  $\text{MV}^{2+}$  et de former un produit secondaire. En revanche, à concentration de formiate élevée, les réactions de capture de  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{H}^\bullet$  se font à temps très court. En conséquence, les concentrations de  $\text{COO}^{\bullet-}$  et  $\text{MV}^{\bullet+}$  deviennent suffisantes pour que les réactions (7) et (8) deviennent significatives et réduisent le rendement de  $\text{MV}^{\bullet+}$ . Le

rendement souhaité de  $MV^{•+}$  pour représenter fidèlement le rendement de l'électron hydraté, de  $OH^•$  et  $H^•$  se trouve alors sous-estimé.

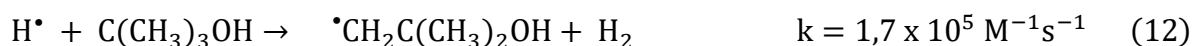
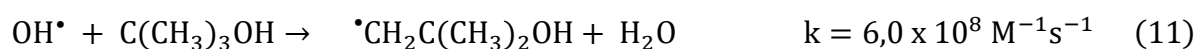
Ainsi les réactions (5) à (10) contribuent à diminuer le rendement global de  $MV^{•+}$ , aussi bien pour des concentrations en formiate élevées que faibles. Chitose et al. ont évalué que la concentration optimale de formiate à utiliser doit correspondre à une capacité de capture de  $10^8$ - $10^9$  s<sup>-1</sup> pour obtenir un rendement expérimental de  $MV^{•+}$  proche du rendement primaire réel.<sup>9</sup> Dans ces conditions, l'expression du rendement de  $MV^{•+}$  s'écrit de la façon suivante :

$$G(MV^{•+}) = G(e_{aq}^-) + G(OH^•) + G(H^•) \quad (4.1)$$

Pour notre étude, nous avons utilisé les sels  $MV^{2+}$ , 2Cl<sup>-</sup> (pureté ≥ 98%, Sigma-Aldrich) et formiate de sodium (pureté ≥ 99,998%, Sigma-Aldrich). Nous avons aussi saturé nos solutions d'un gaz inerte (Argon de qualité BIP de Air Products) pour chasser l'oxygène qui pourrait réagir efficacement avec l'électron hydraté et entrer en compétition avec  $MV^{2+}$ .

#### 4.2.1.2. Le système Méthylviologène-t-BuOH

Le tertio-butanol (t-BuOH) est un bon capteur des radicaux  $OH^•$  et  $H^•$  et souvent utilisé en radiolyse continue notamment parce qu'il forme un radical secondaire carbone-centré peu réactif. En l'associant avec le  $MV^{2+}$ , on obtient un système chimique capable de réaliser des mesures de rendement de l'électron hydraté seul. Parmi les réactions se déroulant lors d'une irradiation dans ce système, on retrouve la réaction (1), à laquelle il faut adjoindre les réactions de capture du t-BuOH :<sup>4</sup>



Le rendement de  $MV^{•+}$  s'écrit dans ces conditions de la façon suivante :

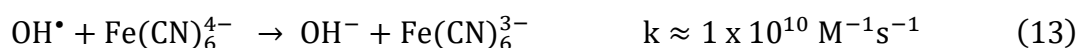
$$G(MV^{•+}) = G(e_{aq}^-) \quad (4.2)$$

Il est intéressant de noter que Chitose et al. ont réalisé une étude au cours de laquelle ils ont utilisé des solutions de  $MV^{2+}$  contenant du formiate et du tBuOH, ce qui leur a permis de remonter directement au rendement de  $OH^•$ .<sup>4</sup>

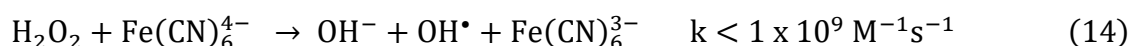
Pour notre étude, nous avons utilisé du t-butanol de Sigma-Aldrich (pureté  $\geq 99,5\%$ ). Dans ce système, comme pour le précédent et pour les mêmes raisons, il faut désaérer la solution en faisant barboter de l'argon.

### 4.2.2. Rendement de $\text{OH}^\bullet$ en utilisant le ferrocyanure

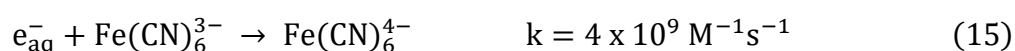
Le système ferrocyanure/ferricyanure est un système de capteurs qui a été largement utilisé pour l'étude des rendements dans les traces d'ionisation.<sup>18-22</sup> Ce système repose sur l'oxydation de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  en  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ . La réaction peut être suivie par spectroscopie d'absorption à 420 nm, qui est la longueur d'onde d'absorption maximale du ferricyanure ( $\epsilon = 1000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).<sup>23,24</sup> Les conditions expérimentales dans lesquelles ce système est utilisé sont particulièrement importantes car en fonction de ces dernières le couple ferro-ferricyanure réagit différemment avec les espèces formées dans les traces d'ionisation. Les paramètres à prendre en compte sont notamment le pH de la solution et la présence ou non d'oxygène. Le ferrocyanure est connu pour être un bon capteur du radical  $\text{OH}^\bullet$ . La réaction principale qui se déroule dans ce système chimique est donc la réaction suivante.<sup>25</sup>



Le ferrocyanure peut également réagir avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  à pH neutre ou acide mais avec une vitesse de réaction inférieure au moins d'un ordre de grandeur comparé à celle de la réaction (13).<sup>24</sup> La contribution de  $\text{H}_2\text{O}_2$  au rendement du ferricyanure peut ainsi être négligée.

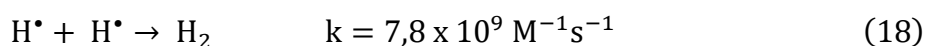
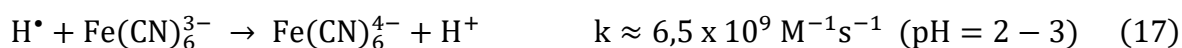


Des réactions de réduction du ferricyanure peuvent prendre place avec  $e_{\text{aq}}^-$  et  $\text{H}^\bullet$  et rentrent en compétition avec la réaction (13). La réaction avec l'électron hydraté (15) peut être empêché en se plaçant sous atmosphère saturée en  $\text{N}_2\text{O}$ , ce qui permet à la réaction (16) de se faire et de convertir  $e_{\text{aq}}^-$  en  $\text{OH}^\bullet$ .<sup>24,26,27</sup>



La réaction entre le ferricyanure et  $\text{H}^\bullet$  est décrite par la réaction (17).<sup>28</sup> Sa constante de vitesse dépend du pH mais reste très élevée ( $k > 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) sur une gamme de pH allant

de 1 à 11.<sup>23</sup> Elle rentre en compétition avec la réaction (18) de recombinaison de H• avec lui-même et qui conduit à la formation de H<sub>2</sub>.<sup>25</sup> Néanmoins, H• est produit en bien moindre quantité que le ferricyanure ce qui fait que la réaction (17) est la réaction majoritairement responsable de la disparition de H•.<sup>29</sup>



Enfin en présence d'oxygène, le système peut réagir avec plusieurs des espèces oxygénées réactives (ROS) formées dans les traces. Ces réactions ont été étudiées et compilées dans la littérature.<sup>22,25,29</sup> Cependant, dans une atmosphère saturée en N<sub>2</sub>O, elles n'ont pas besoin d'être prises en compte. C'est pourquoi il a été décidé d'utiliser ce système de capteurs sous atmosphère saturée en N<sub>2</sub>O et avec un pH proche de 7. Dans ces conditions, le rendement du ferricyanure peut s'écrire de la façon suivante :<sup>29</sup>

$$G(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) = G(e_{\text{aq}}^-) + G(\text{OH}^\bullet) - G(\text{H}^\bullet) \quad (4.3)$$

Pour notre étude, nous avons utilisé le sel de ferrocyanure de potassium (potassium hexacyanoferrate (II) trihydrate, Merck) et du protoxyde d'azote de qualité « électronique » fourni par Air Products.



### 4.2.3. Protocole et traitement d'images

#### 4.2.3.1. Préparation des solutions chimiques

Le solvant utilisé pour toutes les solutions était de l'eau ultrapure obtenue par le système Millipore Milli-Q (18,2 M $\Omega$  cm, carbone organique total de 3 ppb) du laboratoire. Toutes les masses données ci-après ont été pesées avec une balance de précision (Pioneer™ OHAUS®).

La plupart des solutions contenant du MV<sup>2+</sup> ont été préparées à partir de solutions mères pures de MV<sup>2+</sup>, de formiate de sodium et de t-butanol. Elles ont ensuite été diluées avec de l'eau ultrapure dans des fioles de 25 mL. Ces solutions mères consistaient en :

- MV<sup>2+</sup>: 0,12911 g de sel de MV<sup>2+</sup> dans 10 mL d'eau ultrapure (soit une concentration d'environ 5.10<sup>-2</sup> M).
- Formiate de sodium : 0,68140 g de formiate dans 10 mL d'eau ultrapure (soit une concentration d'environ 1 M).
- t-butanol : 0,74120 g de t-butanol dans 10 mL d'eau ultrapure (soit une concentration d'environ 1 M). Le t-butanol pour le prélèvement a été au préalable placé dans une étuve à 35°C, une température supérieure à sa température de fusion de 24°C. Il a été prélevé avec une seringue également chauffées à 35°C.

Les solutions réalisées à partir de ces solutions mères contenaient toutes 0,5 mM de MV<sup>2+</sup>. Les concentrations en formiate et t-BuOH variaient d'une solution à l'autre. Le tableau 4-1 synthétise les différentes combinaisons de concentrations utilisées ainsi que le nombre d'échantillons irradiés pour chacune de ces combinaisons. Il est à noter que la capacité de capture du formiate varie de 3,2.10<sup>6</sup> à 3,2.10<sup>9</sup> s<sup>-1</sup> pour le radical OH• et de 2,1.10<sup>5</sup> à 2,1.10<sup>8</sup> s<sup>-1</sup> pour le radical H• en fonction de la concentration en formiate. Ces capacités de capture recouvrent donc la capacité optimale évoquée par Chitose et al. Pour t-BuOH, la capacité de capture vis-à-vis de OH• est de 1,2.10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup>.

Tableau 4 - 1 Nombre d'échantillons irradiés pour chacune des compositions basées sur le système  $MV^{2+}$  réalisées dans cette partie.

|               | [Formiate] (mM) |    |     |      | [t-BuOH] (mM) |
|---------------|-----------------|----|-----|------|---------------|
|               | 1               | 10 | 100 | 1000 | 10            |
| [MV] = 0,5 mM | 2               | 2  | 2   | 2    | 2             |

La solution contenant 1000 mM de formate a été préparée différemment des autres en raison de la forte concentration en formiate. Elle a été réalisée en diluant 0,25 mM de solution mère de  $MV^{2+}$  dans une fiole de 25 mL et dans laquelle 1,70025 g de formiate de sodium solide a été directement ajouté. Pour cette campagne d'irradiation, il a été décidé de préparer les différentes solutions dans notre laboratoire au CEA Paris-Saclay et de les envoyer par colis au centre d'irradiation. Les solutions de  $MV^{2+}$  et de ferrocyanure ont respectivement subi un barbotage pendant quelques minutes et peu de temps avant l'irradiation, avec de l'argon et  $N_2O$  respectivement, les bouteilles ayant été livrées au préalable par Air Products.

Des solutions aqueuses de ferrocyanure ont également été irradiées. 30,0 mg de ferrocyanure ont été pesés et versés dans une fiole de 1 L, qui a été complétée au trait de jauge avec de l'eau ultrapure. La solution obtenue avait une concentration de  $6,9 \cdot 10^{-5}$  M ce qui correspond à une capacité de capture de  $6,9 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  pour le radical  $OH^\bullet$ .

#### 4.2.3.2. Paramètres d'irradiation et du montage optique

Les irradiations se sont déroulées au centre de proton-thérapie du Centre Antoine Lacassagne à Nice le 28 Novembre 2022. Les conditions d'irradiation étaient très similaires à celles évoquées au chapitre 3 pour les mesures de rendements en  $Fe^{3+}$ . Les cuvettes et bouchons utilisées étaient semblables,  $N_2O$  a été barbotté dans les cuvettes en employant la méthode décrite au chapitre 3, les échantillons ont été introduits dans la casemate par rack de 8 et le bras robot a été utilisé pour placer et retirer les cellules du montage en ligne.

Le montage optique décrit au chapitre 2 a été employé pour réaliser les mesures d'absorbance sous irradiation. Le filtre passe-bande centré à 300 nm et positionné dans le

porte-filtre à la sortie du collimateur a été utilisé pour les mesures avec les solutions de Super Fricke. Ensuite pour les mesures avec  $MV^{2+}$  et le ferrocyanure, ce filtre a été échangé avec les filtres, respectivement : un filtre passe-bande (intervalle de transmission : 240-395 nm) (type Schott UG5, modèle FGUV5, Thorlabs) et un filtre passe-haut avec une longueur d'onde de coupure à 395 nm (type Schott GG395, modèle FSR-GG395, Newport). Le monochromateur a été réglé sur le réseau 1, à 300 nm pour les mesures avec le Super Fricke, à 396 nm pour celles avec  $MV^{2+}$  et à 420 nm pour celles avec le ferrocyanure.

Le faisceau d'ions utilisé était un faisceau de protons à 25 MeV et avec une intensité de 1 nA. Chaque échantillon a été irradié 20 s. Les paramètres d'acquisition de la caméra Hamamatsu étaient réglés sur Mono-Channel, un binning de 2, une résolution de 1024x1024 et un temps d'intégration de 100 ms. Chaque séquence d'acquisition a duré 30 s, ce qui représente 301 images par acquisition.

Des réglages supplémentaires ont été réalisés sur le terrain pour palier à quelques imprévus :

- pour remédier à la forte intensité de la lampe qui amenait à saturation le capteur sCMOS de la caméra, nous avons défocalisé la lumière à l'entrée de la fibre d'excitation pour se ramener à des intensités proches de la saturation du capteur, comme cela doit être fait pour des mesures d'absorption.

- pour collecter la lumière transmise sur le bundle de fibres optiques, nous avons dû adapter un nouveau support qui n'a pas apporté complète satisfaction quant à l'optimisation du signal transmis. L'absorbance étant une mesure absolue, cela n'a probablement affecté que le rapport signal-sur-bruit de l'expérience.

### 4.2.3.3. Traitement des données

#### **Formules et paramètres utilisées pour déterminer les rendements**

Pour cette campagne d'irradiation, les débits de dose délivrés dans les échantillons ont pu être mesurés expérimentalement avec les solutions de Super Fricke (SF). L'expression du débit de dose dans la solution de SF pour chacune des fibres  $n$  du bundle de fibre est donnée ci-dessous et dérive des expressions de  $G(Fe^{3+})$  présentées au chapitre 3.

$$\left(\frac{dD}{dt}\right)_{SF,n} = \frac{\left(\frac{dA}{dt}\right)_{n,t=0}}{G(Fe^{3+})_n} \cdot \frac{1}{\rho \cdot \varepsilon \cdot l} \quad (4.4)$$

Avec  $(dD/dt)_{sf,n}$  qui est le débit de dose pour la fibre n dans le dosimètre de Fricke (en  $Gy \cdot s^{-1}$ ) ;  $(dA/dt)_{n,t=0}$  est la variation d'absorbance au niveau de la fibre n à  $t = 0$  (i.e. le moment où l'irradiation commence) ;  $G(Fe^{3+})_n$  est le rendement du dosimètre de Fricke pour la fibre n déterminé au chapitre 3 (en  $mol \cdot J^{-1}$ ) ;  $\rho$  est la densité du dosimètre de Fricke ( $\rho = 1,024 \text{ kg} \cdot L^{-1}$ ) ;  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction molaire de  $Fe^{3+}$  à 304 nm ( $\varepsilon = 2212 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et  $l$  la longueur du chemin optique en cm ( $l = 0,8 \text{ cm}$ ).

Avant de poursuivre, il est important de préciser qu'il est nécessaire d'apporter une correction aux débits de dose mesurés expérimentalement car ces derniers sont déterminés pour des solutions de SF dont la densité vaut 1,024. Or les solutions irradiées d'intérêt ont une densité de 1. Cet écart de densité se répercute sur la distribution d'énergie du faisceau de proton dans l'échantillon. La figure 4-2 permet de visualiser l'impact de cet écart de densité sur le faisceau de proton. Une densité plus importante se traduit par un faisceau de proton qui « s'arrête » un peu plus tôt. En utilisant la méthode décrite au chapitre 2 pour calculer la valeur moyenne de l'ELF sur chacune des fibres pour les densités de 1 et 1,024, il est possible d'évaluer quantitativement l'écart relatif de valeur entre les ELF (i.e. entre les débits de dose) pour chacune des fibres et ainsi d'en déduire la correction à apporter pour chacune des fibres.

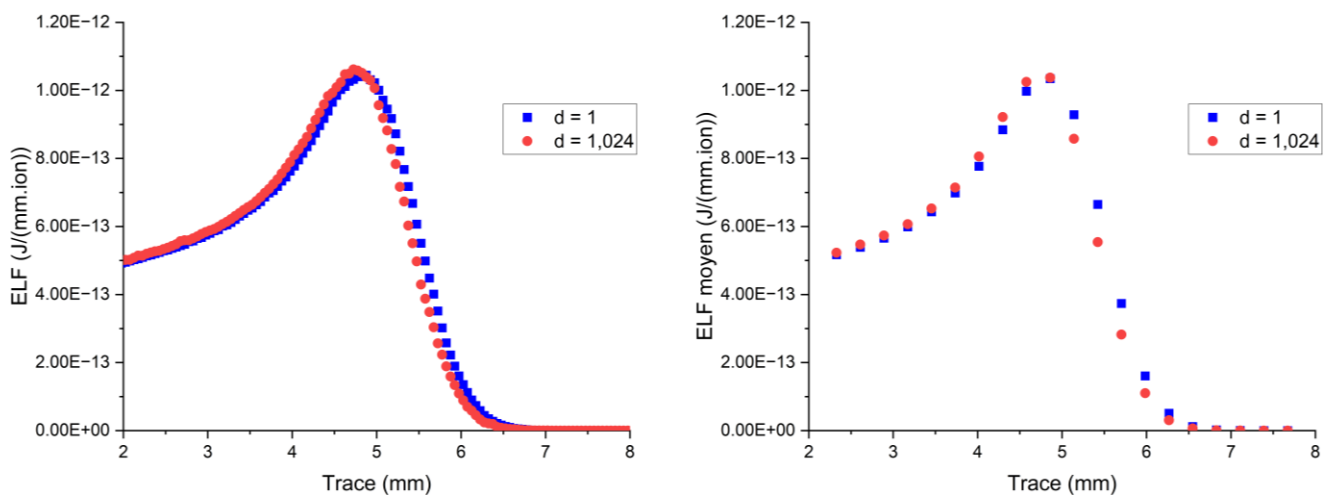


Figure 4-2 : ELF calculé par Geant4 pour un faisceau de protons de 25 MeV, dans des solutions aqueuses avec des densités de 1 et 1,024. Le graphe de gauche rassemble les valeurs fournies par Geant4. Le graphe de droite présente les valeurs moyennes calculées pour chacune des fibres du bundle à partir des valeurs du graphe de gauche.

## Chapitre IV.

Le tableau 4-2 rassemble les écarts relatifs de débit de dose estimés entre une solution de SF et une solution aqueuse d'intérêt. Les écarts sont calculés en utilisant la formule 4-5 et la valeur corrigée du débit de dose s'obtient avec la formule 4-6.

Tableau 4-2 : Ecart relatif du débit de dose entre une solution de SF ( $d = 1,024$ ) et une solution aqueuse ( $d = 1$ ) dans un faisceau de protons de 25 MeV

| Fibre | Position de la fibre (mm) | Ecart relatif (%) |
|-------|---------------------------|-------------------|
| 1     | 7,67                      | -64,34            |
| 2     | 7,39                      | -9,20             |
| 3     | 7,11                      | 51,45             |
| 4     | 6,83                      | 122,79            |
| 5     | 6,55                      | 84,58             |
| 6     | 6,27                      | 65,78             |
| 7     | 5,98                      | 45,78             |
| 8     | 5,70                      | 32,48             |
| 9     | 5,42                      | 20,01             |
| 10    | 5,14                      | 8,21              |
| 11    | 4,86                      | -0,29             |
| 12    | 4,58                      | -2,67             |
| 13    | 4,30                      | -4,05             |
| 14    | 4,02                      | -3,55             |
| 15    | 3,73                      | -2,20             |
| 16    | 3,45                      | -1,50             |
| 17    | 3,17                      | -1,27             |
| 18    | 2,89                      | -1,35             |
| 19    | 2,61                      | -1,52             |
| 20    | 2,33                      | -1,16             |

$$\Delta = \frac{ELF_{1,024} - ELF_1}{ELF_{1,024}} \quad (4.5)$$

$$\left(\frac{dD}{dt}\right)_n = \left(\frac{dD}{dt}\right)_{SF,n} \times \Delta \quad (4.6)$$

L'expression utilisée du rendement des capteurs dans cette partie pour chacune des fibres n est donnée par la formule 4.7. Elle reprend le débit de dose corrigé donné par l'expression 4.6.

$$G(S)_n = \frac{\left(\frac{dA}{dt}\right)_{n,t=0}}{\left(\frac{dD}{dt}\right)_n} \cdot \frac{1}{\rho \cdot \varepsilon \cdot l} \quad (4.7)$$

## Chapitre IV.

Avec  $G(S)_n$  le rendement de l'espèce formée par réaction de capture, au niveau de la fibre  $n$  : ici,  $S$  est soit  $MV^{*+}$ , soit  $Fe(CN)^{4-}_6$  ;  $G(S)_n$  est exprimé en  $mol.J^{-1}$  ;  $\rho$  est la densité de l'eau pure ( $\rho = 1 \text{ kg.L}^{-1}$ ) et  $\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire du radical formé après la capture. Il suffit de multiplier  $G(S)_n$  par un facteur de conversion  $C = 6,022 \times (10^{23}) \times 1,602 \times (10^{-19}) \times 100$  pour exprimer  $G(S)_n$  en molécules/100eV.

### Détermination de $\left(\frac{dA}{dt}\right)_{n,t=0}$

La détermination de cette donnée expérimentale a été réalisée en suivant la même méthode décrite au chapitre 3 pour les solutions de SF et de ferrocyanure. Le tableau 4-3 présente les variations initiales d'absorbance pour les solutions de SF et de ferrocyanure, ainsi que les coefficients de corrélation associés.

Tableau 4-3 : Pentés et  $R^2$  des régressions linéaires effectuées sur les courbes d'absorbance en fonction du temps obtenues pour les solutions de SF et de ferrocyanure irradiées.

| Fibre | SF        |          |           |          | Ferrocyanure |          |           |          |
|-------|-----------|----------|-----------|----------|--------------|----------|-----------|----------|
|       | Série 1   |          | Série 2   |          | Série 1      |          | Série 2   |          |
|       | Pente     | $R^2$    | Pente     | $R^2$    | Pente        | $R^2$    | Pente     | $R^2$    |
| 1     | -0,00219  | 0,15791  | 4,04E-04  | -0,06623 | 1,33E-04     | -0,1103  | 0,00408   | -0,02065 |
| 2     | -4,38E-03 | 0,25837  | -0,00332  | 0,08007  | -0,0022      | 0,03599  | 0,00653   | 0,17563  |
| 3     | 2,95E-04  | -0,0707  | -0,00202  | 0,02264  | -0,00101     | -0,03624 | -3,54E-04 | -0,06846 |
| 4     | 0,00103   | -0,05229 | -1,10E-04 | -0,07111 | 3,32E-04     | -0,08797 | 0,00121   | -0,04224 |
| 5     | 0,00484   | 0,22844  | -0,00443  | 0,20276  | -0,00175     | 0,17544  | 4,50E-03  | 0,33306  |
| 6     | 0,00855   | 0,37113  | -0,00272  | 0,0891   | 0,00176      | 0,03499  | 0,0034    | 0,38616  |
| 7     | 0,00751   | 0,15009  | -0,00393  | 0,21733  | 0,00133      | 0,05758  | 0,00474   | 0,62614  |
| 8     | 0,02119   | 0,82121  | 0,00648   | 0,48896  | 0,00275      | 0,21336  | 0,00814   | 0,74617  |
| 9     | 0,05739   | 0,93509  | 0,03437   | 0,94152  | 0,00338      | 0,30461  | 0,01688   | 0,96986  |
| 10    | 0,07345   | 0,98484  | 0,05912   | 0,97892  | 0,01196      | 0,94555  | 0,02461   | 0,98588  |
| 11    | 0,08609   | 0,97172  | 0,07763   | 0,98076  | 0,02101      | 0,99021  | 0,02444   | 0,95237  |
| 12    | 0,08162   | 0,97009  | 0,0858    | 0,99395  | 0,0225       | 0,98142  | 0,02314   | 0,98309  |
| 13    | 0,06548   | 0,94589  | 0,08603   | 0,99495  | 0,01361      | 0,95198  | 0,02086   | 0,9728   |
| 14    | 0,05784   | 0,88929  | 0,07484   | 0,9876   | 0,01023      | 0,98836  | 0,02026   | 0,98167  |
| 15    | 0,054     | 0,85342  | 0,07156   | 0,98507  | 0,02007      | 0,98742  | 0,0198    | 0,92683  |
| 16    | 0,06195   | 0,93494  | 0,06594   | 0,98676  | 0,01323      | 0,9694   | 0,01891   | 0,97012  |
| 17    | 0,05041   | 0,95239  | 0,06388   | 0,97596  | 0,01818      | 0,94154  | 0,01686   | 0,95043  |
| 18    | 0,05459   | 0,87424  | 0,05386   | 0,97074  | 0,01576      | 0,9686   | 0,01701   | 0,89336  |
| 19    | 0,05949   | 0,9201   | 0,05265   | 0,98853  | 0,01456      | 0,94099  | 0,01606   | 0,81644  |
| 20    | 0,05946   | 0,93303  | 0,0465    | 0,97658  | 0,01479      | 0,90648  | 0,02065   | 0,92736  |

Pour les solutions de méthylviologène, il n'a pas été possible d'appliquer exactement la même méthode. La figure 4-3 illustre la raison pour laquelle cela n'a pas été possible. Le radical cation  $MV^{•+}$  ne s'accumule pas dès le début de l'irradiation, c'est-à-dire que l'absorbance de la solution n'augmente pas immédiatement quand l'irradiation commence : il y a un retard. Et ce retard n'est pas le même d'une fibre à l'autre. Les raisons de ce retard vont être discutées dans la partie 4.2.4.

La conséquence pour le traitement de données est que l'on ne peut pas déterminer la variation d'absorbance initiale sur les 15-20 premiers points puisque l'on voit clairement qu'il faut quelques dixièmes de seconde pour que le régime linéaire de croissance de l'absorbance se mette en place. Donc le choix a été fait de prendre la variation d'absorbance sur la partie linéaire de la courbe d'absorbance pour déterminer  $\left(\frac{dA}{dt}\right)_{n,t=0}$ . Ce régime linéaire se maintenant pendant plusieurs secondes, il a été possible d'utiliser un peu plus de points (entre 25 et 30) comme l'illustre la figure 4-3. Les tableaux 4-4, 4-5 et 4-6 présentent les variations d'absorbance pour les solutions de  $MV^{2+}$  avec les différentes concentrations de formiate et de t-BuOH, ainsi que les coefficients de corrélation associés.

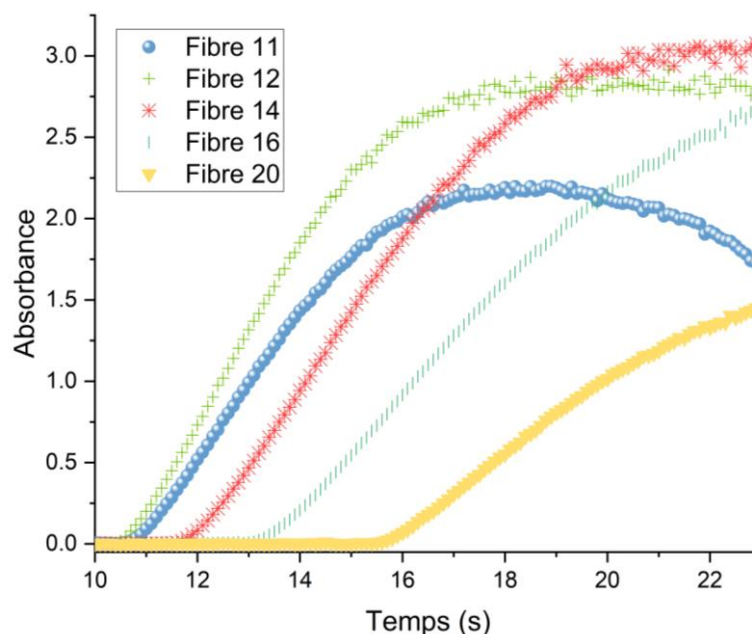


Figure 4-3 : Absorbance au cours du temps d'une solution de  $MV^{2+}$  avec 1mM de formiate, irradiée par un faisceau de proton de 25 MeV à 1 nA, au niveau des fibres 11, 12, 14, 16 et 20.

## Chapitre IV.

Tableau 4-4 : Pentés et R<sup>2</sup> des régressions linéaires sur les courbes d'absorbance en fonction du temps obtenues pour les solutions de MV<sup>2+</sup> avec 1mM et 10mM de formiate.

| Fibre | Formiate 1 mM |                |          |                | Formiate 10 mM |                |           |                |
|-------|---------------|----------------|----------|----------------|----------------|----------------|-----------|----------------|
|       | Série 1       |                | Série 2  |                | Série 1        |                | Série 2   |                |
|       | Pente         | R <sup>2</sup> | Pente    | R <sup>2</sup> | Pente          | R <sup>2</sup> | Pente     | R <sup>2</sup> |
| 1     | 1,20E-04      | 0,00618        | 4,49E-04 | 0,1046         | 1,63E-04       | 0,013          | -9,07E-05 | -0,00541       |
| 2     | 3,21E-05      | -0,00877       | 1,93E-04 | 0,01674        | 1,79E-04       | 0,01542        | -5,28E-05 | -0,00834       |
| 3     | -5,25E-05     | -0,0049        | 1,54E-04 | 0,02612        | 1,01E-04       | 0,00527        | -3,47E-04 | 0,10173        |
| 4     | 1,18E-04      | 0,02197        | 1,43E-04 | 0,02811        | 2,19E-04       | 0,07793        | -1,03E-04 | 0,00115        |
| 5     | 3,13E-05      | -0,00749       | 1,41E-04 | 0,02077        | -3,11E-05      | -0,0073        | -1,44E-04 | 0,01508        |
| 6     | 9,05E-05      | 0,01311        | 2,75E-04 | 0,10411        | -2,06E-05      | -0,0089        | 7,28E-05  | -0,0066        |
| 7     | 8,21E-05      | 0,00736        | 1,71E-04 | 0,02885        | 2,48E-04       | 0,12257        | -1,12E-04 | 0,00625        |
| 8     | 8,04E-05      | 0,00555        | 4,71E-04 | 0,23856        | 4,01E-04       | 0,22305        | 3,33E-06  | -0,01009       |
| 9     | 1,37E-04      | 0,03647        | 0,00172  | 0,71627        | 0,06237        | 0,99871        | 9,72E-05  | 0,00205        |
| 10    | 0,09241       | 0,99896        | 0,33963  | 0,99798        | 0,69772        | 0,99962        | 0,16748   | 0,99808        |
| 11    | 0,42998       | 0,99594        | 0,58827  | 0,99965        | 0,94211        | 0,99961        | 0,67423   | 0,99902        |
| 12    | 0,55566       | 0,99883        | 0,65248  | 0,99969        | 0,94725        | 0,99964        | 0,8691    | 0,99894        |
| 13    | 0,53257       | 0,99972        | 0,61918  | 0,99965        | 0,84943        | 0,99922        | 0,84159   | 0,99881        |
| 14    | 0,47683       | 0,9997         | 0,56875  | 0,99974        | 0,76967        | 0,99921        | 0,77539   | 0,99913        |
| 15    | 0,41652       | 0,99983        | 0,52552  | 0,99972        | 0,688          | 0,99945        | 0,68386   | 0,99894        |
| 16    | 0,36402       | 0,99987        | 0,48874  | 0,99957        | 0,63007        | 0,99828        | 0,61433   | 0,99881        |
| 17    | 0,32477       | 0,99989        | 0,46636  | 0,99978        | 0,5898         | 0,9989         | 0,56299   | 0,99952        |
| 18    | 0,29123       | 0,99971        | 0,44654  | 0,9997         | 0,55439        | 0,99928        | 0,5153    | 0,99952        |
| 19    | 0,26407       | 0,99971        | 0,42797  | 0,99967        | 0,52257        | 0,9992         | 0,46987   | 0,99926        |
| 20    | 0,24832       | 0,9996         | 0,41555  | 0,99953        | 0,49947        | 0,99855        | 0,45138   | 0,99891        |



## Chapitre IV.

Tableau 4-5 : Pentés et R<sup>2</sup> des régressions linéaires sur les courbes d'absorbance en fonction du temps obtenues pour les solutions de MV<sup>2+</sup> avec 100mM et 1000mM de formiate.

| Fibre | Formiate 100 mM |                |           |                | Formiate 1000 mM |                |          |                |
|-------|-----------------|----------------|-----------|----------------|------------------|----------------|----------|----------------|
|       | Série 1         |                | Série 2   |                | Série 1          |                | Série 2  |                |
|       | Pente           | R <sup>2</sup> | Pente     | R <sup>2</sup> | Pente            | R <sup>2</sup> | Pente    | R <sup>2</sup> |
| 1     | 2,50E-04        | 0,03751        | 2,39E-05  | -0,00961       | 1,16E-04         | -0,00179       | 1,61E-04 | 0,00148        |
| 2     | 4,11E-04        | 0,11318        | 5,84E-05  | -0,00666       | 1,75E-05         | -0,00987       | 1,23E-06 | -0,0101        |
| 3     | 2,30E-04        | 0,09014        | 1,64E-04  | 0,03593        | 3,41E-04         | 0,06717        | 2,02E-04 | 0,02705        |
| 4     | -2,77E-05       | -0,00812       | 8,11E-05  | 0,00168        | 1,87E-04         | 0,02939        | 7,40E-05 | -0,0052        |
| 5     | -9,94E-05       | 0,00918        | -1,19E-04 | 0,01115        | 2,08E-04         | 0,04705        | 1,94E-04 | 0,02056        |
| 6     | 9,91E-05        | 0,02088        | 8,47E-05  | 0,00452        | 4,30E-04         | 0,21916        | 6,91E-06 | -0,01006       |
| 7     | 1,47E-04        | 0,04642        | -2,07E-04 | 0,05158        | 0,23106          | 0,99872        | 3,13E-04 | 0,06377        |
| 8     | 2,77E-05        | -0,00797       | 4,13E-04  | 0,21717        | 0,79743          | 0,9978         | 7,33E-04 | 0,27253        |
| 9     | 4,89E-04        | 0,40022        | 0,00142   | 0,45918        | 1,06865          | 0,99915        | 0,36921  | 0,99767        |
| 10    | 0,3736          | 0,99916        | 0,63442   | 0,99957        | 1,12301          | 0,99962        | 0,82095  | 0,99971        |
| 11    | 0,82636         | 0,99898        | 0,87061   | 0,99909        | 1,01556          | 0,99968        | 1,00483  | 0,99825        |
| 12    | 1,03126         | 0,99924        | 0,87043   | 0,99931        | 0,91253          | 0,99979        | 0,9899   | 0,99832        |
| 13    | 0,94773         | 0,99947        | 0,7689    | 0,99914        | 0,83545          | 0,99966        | 0,90977  | 0,99951        |
| 14    | 0,86892         | 0,99928        | 0,68283   | 0,99963        | 0,76557          | 0,9991         | 0,80113  | 0,99943        |
| 15    | 0,76295         | 0,99937        | 0,60256   | 0,99966        | 0,70037          | 0,99909        | 0,71705  | 0,99949        |
| 16    | 0,69987         | 0,99928        | 0,55193   | 0,99972        | 0,62976          | 0,99929        | 0,64889  | 0,99981        |
| 17    | 0,64988         | 0,999          | 0,51923   | 0,99964        | 0,56232          | 0,99933        | 0,58989  | 0,99968        |
| 18    | 0,60985         | 0,99871        | 0,48685   | 0,99938        | 0,49247          | 0,99979        | 0,53458  | 0,99978        |
| 19    | 0,57173         | 0,99899        | 0,46493   | 0,99952        | 0,45659          | 0,99924        | 0,49169  | 0,99935        |
| 20    | 0,54024         | 0,99859        | 0,45383   | 0,99944        | 0,439            | 0,99954        | 0,44603  | 0,9993         |

## Chapitre IV.

---

Tableau 4-6 : Pentes et  $R^2$  des régressions linéaires sur les courbes d'absorbance en fonction du temps obtenues pour les solutions de  $MV^{2+}$  avec 10mM de t-BuOH. Seules les valeurs de la série 2 sont présentées car la série 1 a été l'objet d'une erreur de manipulation lors de l'irradiation ce qui l'a rendu inexploitable.

| Fibre | t-BuOH 10 mM |          |
|-------|--------------|----------|
|       | Série 2      |          |
|       | Pente        | $R^2$    |
| 1     | 2,69E-04     | 5,40E-03 |
| 2     | -2,25E-04    | 0,00503  |
| 3     | -1,82E-04    | 0,00719  |
| 4     | -8,74E-06    | -0,01347 |
| 5     | 2,17E-04     | 0,01517  |
| 6     | 2,45E-05     | -0,01307 |
| 7     | 2,95E-04     | 0,03844  |
| 8     | 0,00149      | 0,46694  |
| 9     | 0,05322      | 0,99722  |
| 10    | 0,07093      | 0,99734  |
| 11    | 0,07652      | 0,99882  |
| 12    | 0,07407      | 0,99908  |
| 13    | 0,07187      | 0,99908  |
| 14    | 0,06827      | 0,99941  |
| 15    | 0,06472      | 0,99862  |
| 16    | 0,06029      | 0,99844  |
| 17    | 0,05629      | 0,99871  |
| 18    | 0,05484      | 0,99645  |
| 19    | 0,05265      | 0,99645  |
| 20    | 0,05181      | 0,99518  |

4.2.4. Résultats et discussions

4.2.4.1. Pour les systèmes impliquant l'utilisation du méthylviologène

La figure 4-4 présente le graphique typique de variation temporelle de l'absorbance à 395 nm au cours d'une irradiation que l'on obtient lorsque l'on irradie une solution aqueuse contenant  $MV^{2+}$ . La croissance de l'absorbance observée sur les fibres 1 à 11 ne démarre pas au même moment d'une fibre à l'autre et démarre seulement quelques secondes après le début de l'irradiation. Ce comportement contraste avec celui décrit pour les solutions de SF du chapitre 3 où l'absorbance augmente dès que l'irradiation commence et en même temps au niveau de toutes les fibres où une dose est déposée.

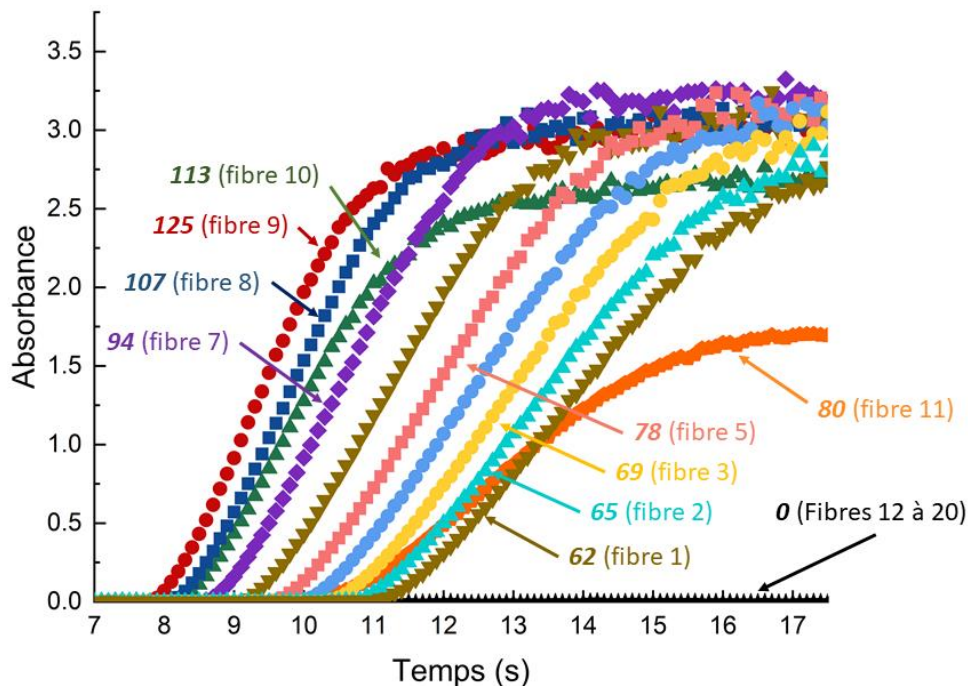
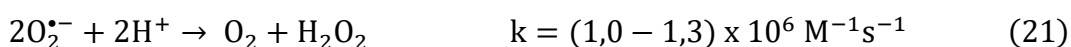
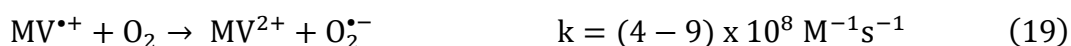


Figure 4-4 : Variation temporelle de l'absorbance d'une solution de  $MV^{2+}$  avec 100 mM de formiate lors d'une irradiation avec un faisceau de protons de 25 MeV de 1 nA. Les étiquettes sur le graphique renseignent sur la fibre optique à partir de laquelle la courbe d'absorbance associée a été mesurée, ainsi que sur son débit de dose associé (en  $Gy.s^{-1}.ion^{-1}$ ).

Les étiquettes de la figure 4-4 nous renseignent sur les débits de dose estimés associés à chaque fibre et on constate que plus le débit de dose est élevé et plus l'absorbance démarre sa croissance tôt et plus sa pente de croissance est forte. C'est donc au niveau du PB que l'absorbance croît en premier et le plus rapidement. Ce comportement se vérifie pour toute les fibres avant le PB. Pour les deux fibres dans la zone post-PB (fibre 10 et 11), le

comportement est équivalent mais avec des pentes plus faibles comparées à celles des fibres placées avant le PB. Cette différence peut être due à la physique et à la chimie particulière opérant dans la zone post-PB (cf. chapitre 3). On peut ainsi déduire de ces observations que ce phénomène est lié à un effet de débit de dose.  $MV^{•+}$  qui est à l'origine de l'absorbance semble ne commencer à s'accumuler qu'à partir d'un seuil de dose déposé dans la trace. Et cela se vérifie aussi bien en présence de formiate qu'en présence de tBuOH.

Il existe une piste qui pourrait expliquer ce comportement lors des irradiations de solution de  $MV^{2+}$ . Il est précisé dans la partie 4.2.3.1 que les solutions de  $MV^{2+}$  ont été barbotées avec de l'argon pour chasser l'oxygène des solutions. La raison de ce barbotage est que l'ion  $MV^{•+}$  est capable de réagir avec  $O_2$  et aussi avec les « ROS » (Reactive Oxygen Species), notamment le radical  $OH^•$  ou la molécule  $H_2O_2$  (réaction 10), comme vu précédemment, et  $O_2^{•-}$  surtout pour les TEL élevés.<sup>30</sup> Comme le barbotage est une technique sommaire, il n'est pas possible d'éliminer tout l'oxygène. Il en reste des traces et il a été démontré par Sweetser qu'il est possible de doser des traces résiduelles de  $O_2$  dans des solutions aqueuses avec un pH de 6,5 à l'aide du méthylviologène en exploitant la réaction d'oxydation du radical cation  $MV^{•+}$ , généré par photolyse, par  $O_2$ .<sup>31</sup> Les réactions possibles de  $MV^{•+}$  en présence d'oxygène avec un pH de 6,7 lors d'une irradiation sont décrites par les équations suivantes.<sup>10,32-34</sup>



Ainsi il est envisageable que durant une irradiation, les espèces oxygénées en très faibles concentrations<sup>1</sup> réagissent avec l'ion  $MV^{•+}$  l'empêchant de s'accumuler dans un premier temps. Et une fois que toutes les espèces oxygénées, notamment  $O_2$ , le seul étant initialement potentiellement en solution, ont réagi dans le milieu et que tout l'oxygène a été

---

<sup>1</sup> Si la concentration de  $O_2$  est trop forte,  $O_2$  entre en compétition avec  $MV^{2+}$  pour capturer l'électron hydraté. Il faut donc que  $MV^{•+}$  soit donc au moins 100 fois plus concentré que  $O_2$  pour que l'élimination de  $O_2$  se fasse (rapport entre la constante de vitesse de la réaction 19 et celle de  $O_2$  avec l'électron hydraté,  $2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Au maximum  $MV^{•+}$  peut atteindre  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  (c'est la concentration initiale de  $MV^{2+}$ ), donc au maximum  $O_2$  peut atteindre quelques  $10^{-6} \text{ M}$ . C'est cette concentration résiduelle qui avait été évaluée dans une expérience de radiolyse pulsée par Baldacchino et al en 2003, en observant directement l'électron hydraté.<sup>35</sup>

consommé, l'ion  $MV^{•+}$  peut commencer à s'accumuler. Cela se fait plus rapidement quand le débit de dose est élevé. On pourrait exploiter ce processus pour faire un dosage absolu de  $O_2$  dans l'eau. Cependant, pour remonter à la valeur exacte, il nous manque notamment le rendement de formation de  $MV^{•+}$  découlant de celui de l'électron hydraté et... qui est l'objet de notre analyse.

Les figures 4-5 et 4-6 présentent les variations d'absorbance obtenues à partir des séries de données déterminées pour les irradiations des solutions contenant du  $MV^{2+}$ . De manière analogue au chapitre 3, nous avons été confronté au même problème qu'a posé l'utilisation des cuvettes en polystyrène avec un PB dont la position varie légèrement d'un échantillon à un autre. Donc nous avons appliqué la même méthode d'alignement des courbes de variation d'absorbance avec la courbe de débit de dose calculé par Geant4. Les figures 4-5 et 4-6 sont les résultats obtenus une fois l'alignement réalisé. On notera que globalement les courbes de variations d'absorbance normalisées épousent bien la courbe de débit de dose normalisé pour les solutions contenant du formiate. Pour la solution contenant du tBuOH, les points en amont du PB épousent un peu moins bien la courbe de débit de dose bien que les allures générales soient comparables.

Les figures 4-7 et 4-8 présentent les rendements obtenus pour les solutions de MV avec diverses concentrations de formiate et de tBuOH. Pour le système  $MV^{2+}$ -formiate, on note que les rendements avant le PB sont compris entre 1 et 2 molécules/100eV [(1,0-2,1). $10^{-7}$  mol.J<sup>-1</sup>] pour la concentration en formiate de 1 mM, et qu'ils sont compris entre 2 et 3 molécules/100eV [(2,1-3,1). $10^{-7}$  mol.J<sup>-1</sup>] pour les concentrations au-delà de 10 mM en formiate. La valeur des rendements dépend de la concentration en formate, ce qui est attendu puisqu'en changeant la concentration en formiate, on change sa capacité de capture des  $OH^•$  et  $H^•$ . On rappelle que la capacité de capture idéale pour approcher au mieux la valeur des rendements est de  $10^8$ - $10^9$  s<sup>-1</sup> ce qui correspond à un intervalle de concentration du formate de 100 à 1000 mM.

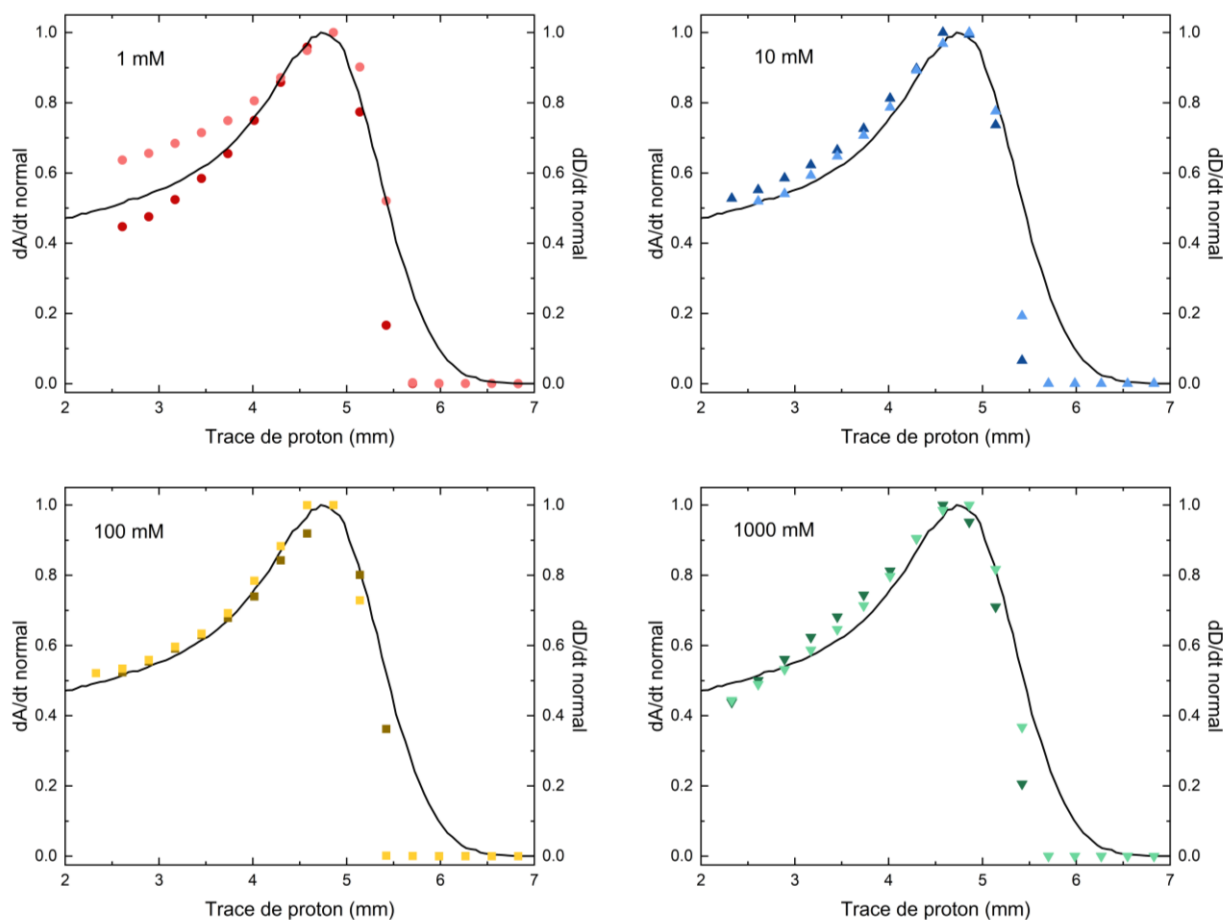


Figure 4-5 : Variation de l'absorbance normalisée le long de trace de faisceaux de proton à 25 MeV et avec une intensité de faisceau à 1 nA. Les graphes représentés correspondent aux irradiations effectuées sur des solutions de MV avec des concentrations de formate de 1, 10, 100 et 1000 mM (2 irradiations par concentration de formate). Le débit de dose normalisé pour un faisceau de proton de 25 MeV calculé par Geant4 est également représenté.

On peut également observer que les rendements ont un comportement le long de la trace différent de ceux du chapitre 3. Ici, les rendements restent constants voir décroissent légèrement jusqu'au PB. Puis, ils commencent à décroître significativement à partir du PB avant de s'effondrer dans la zone post-PB. Enfin la croissance des rendements dans la partie gauche de la trace pour notamment la concentration la plus forte de formiate (1000 mM) est inattendue. Il n'y a pas d'explication chimique claire pour expliquer cette montée des rendements. Il se pourrait qu'il y ait des compensations entre les rendements de  $e_{aq}^-$ ,  $OH^\bullet$  et  $H^\bullet$ , correspondant aussi à des temps de capture légèrement différents entre ceux du  $MV^{2+}$  et du formiate.

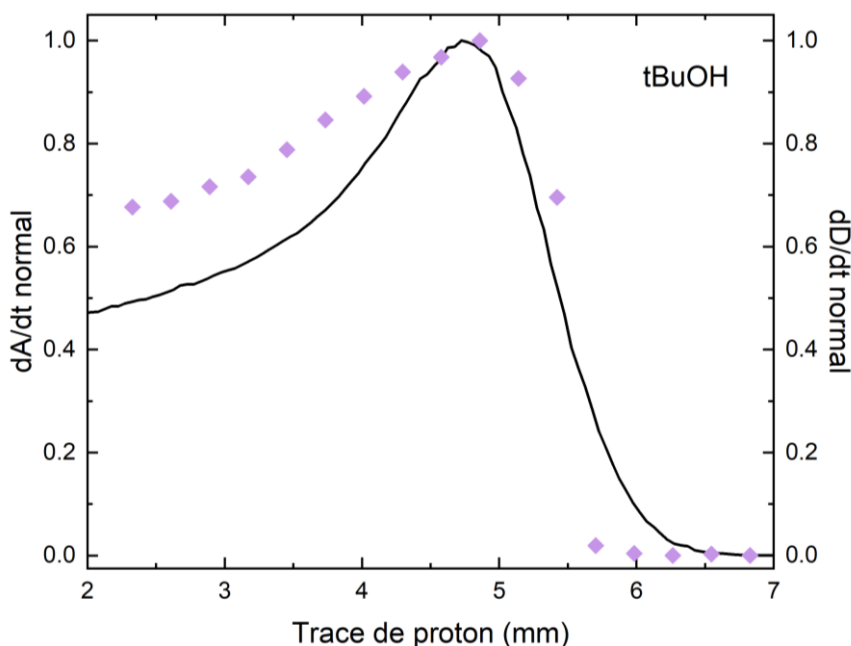


Figure 4-6 : Variation de l'absorbance normalisée le long de trace de faisceaux de protons à 25 MeV et avec une intensité de faisceau de 1 nA. Le graphe représenté correspond à l'irradiation effectuée sur une solution de  $MV^{2+}$  contenant du tBuOH. Le débit de dose normalisé pour un faisceau de proton de 25 MeV calculé par Geant4 est également représenté.

Pour le système  $MV^{2+}$ -t-BuOH, on constate que les rendements mesurés sont bien plus faibles. C'est attendu dans la mesure où ces rendements correspondent seulement à celui de l'électron hydraté. Ils sont dans l'intervalle compris entre 0,09 et 0,25 molécules/100eV [(0,9-2,6). $10^{-8}$  mol.J $^{-1}$ ]. Leur décroissance le long de la trace avant le PB semble plus marquée que celle du système  $MV^{2+}$ -formiate. Les rendements atteignent un minimum dans le PB de 0,175 molécules/100eV [0,18. $10^{-7}$  mol.J $^{-1}$ ]. Puis ils remontent légèrement dans la zone post-PB jusqu'à 0,189 molécules/100eV [0,20. $10^{-7}$  mol.J $^{-1}$ ] avant de tomber définitivement à 0. Ce comportement recoupe celui décrit au chapitre 3.

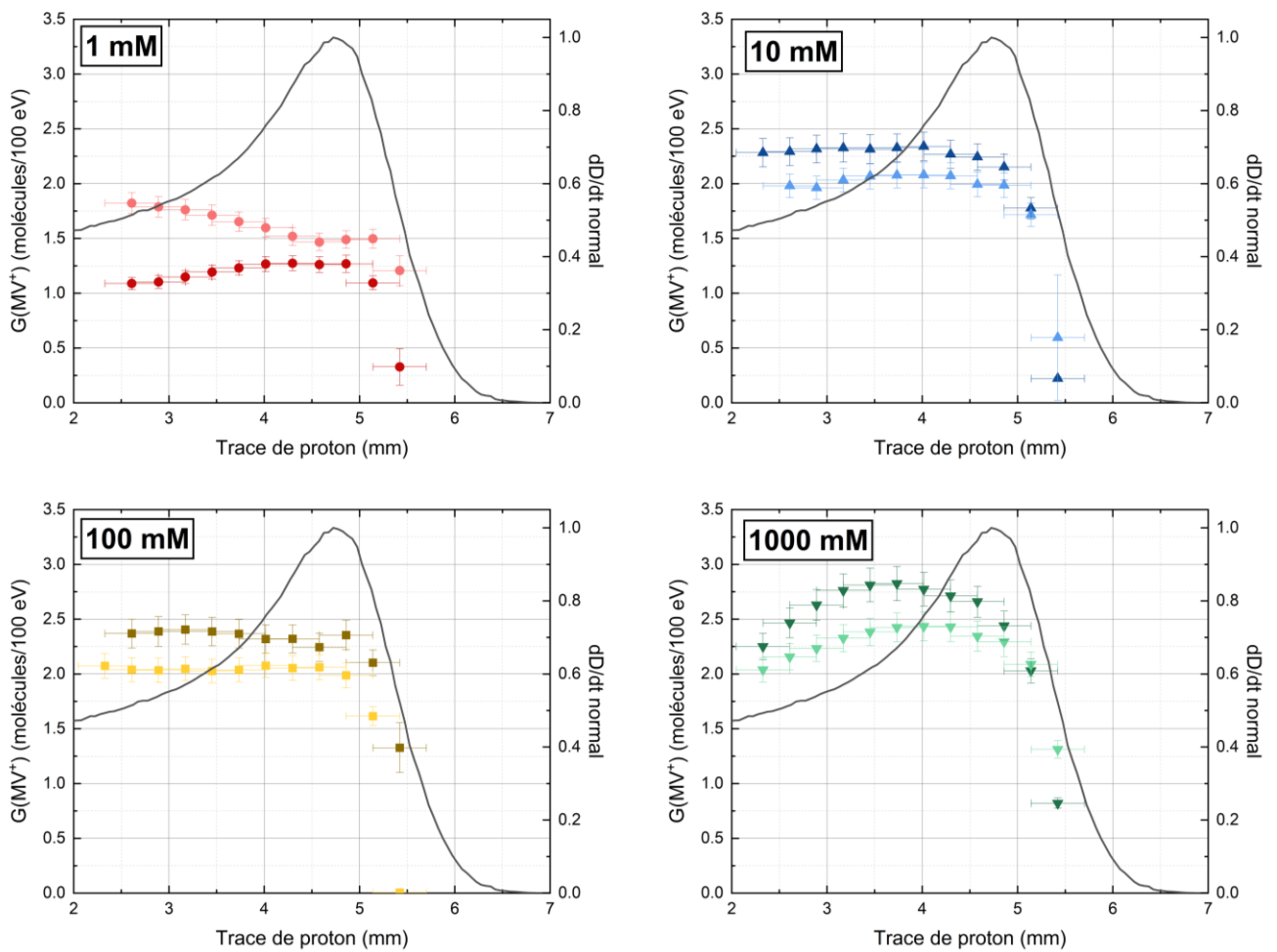


Figure 4-7 : Graphes des rendements obtenus le long de la trace par irradiation de solution de  $MV^{2+}$  ( $[MV^{2+}] = 0,5$  mM) avec des concentrations allant de 1 mM à 1000 mM en formiate. La concentration en formiate associée aux rendements est précisée sur chacun des graphes. Le débit de dose normalisé calculé avec Geant4 pour un faisceau de protons de 25 MeV de 1 nA est également représenté.



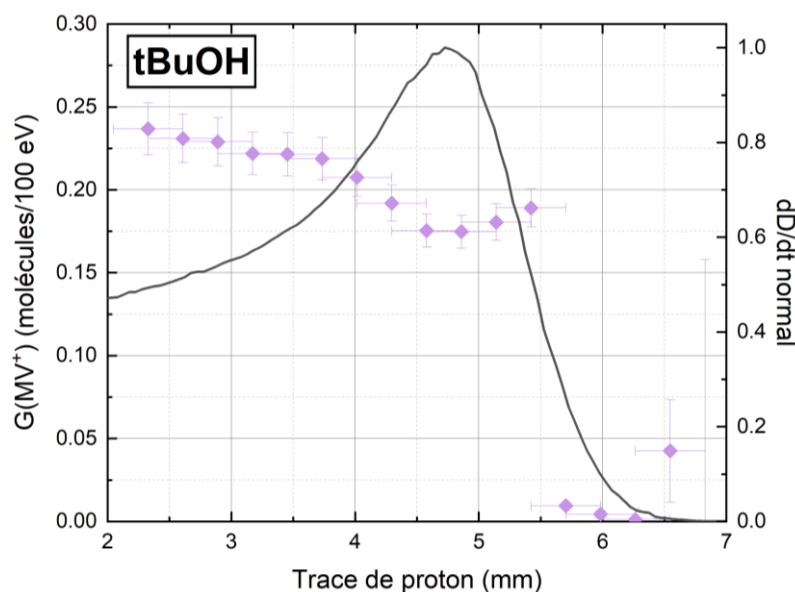


Figure 4-8 : Graphe des rendements le long de la trace obtenus par irradiation d'une solution de  $MV^{2+}$  ( $[MV^{2+}] = 0,5 \text{ mM}$ ) avec 10 mM de t-BuOH. Le débit de dose normalisé calculé avec Geant4 pour un faisceau de protons de 25 MeV de 1 nA est également représenté.

Le tableau 4-7 rassemble des valeurs de rendements moyens expérimentaux mesurés pour  $MV^{2+}$  pour des faisceaux de protons en fonction des intervalles de TEL sur lesquels ils sont mesurés et de la capacité de capture de  $OH^\bullet$ . Ces rendements sont issus des figures de ce travail ainsi que de la littérature. Ce tableau montre que les rendements que nous avons mesurés sont plus faibles que les rendements mesurés dans la littérature dans des conditions similaires. Chitose et al. ont ainsi mesuré des rendements qui sont la plupart du temps au moins 2 fois supérieurs à nos valeurs pour des faisceaux de protons avec une énergie initiale à 5 MeV. La seule valeur de Chitose qui semble recouper les nôtres est celle à 1,7 molécules/100eV mais elle est mesurée pour des protons avec une énergie initiale de 2 MeV, donc sur un intervalle énergétique plus resserré autour du PB (i.e. avec un TEL moyen nettement plus élevé) que dans nos expériences.

Il n'y a pas dans la littérature de rendements qui aient été mesurés avec le système  $MV^{2+}$ -tBuOH. Cependant, le rendement de  $MV^{2+}$  dans ce système correspond au rendement de  $e_{aq}^-$  qu'il est possible de comparer avec ceux de  $e_{aq}^-$  issus de la littérature. Ils seront présentés plus tard dans le tableau 4-20, et rediscutés. Brièvement, les rendements obtenus pour des capacités de capture équivalentes à  $10^6 \text{ s}^{-1}$  sont de 1,48 molécules/100eV pour un TEL moyen de 12,3 eV/nm et de 0,72 molécules/100eV pour un TEL moyen de 61 eV/nm. Ces

valeurs sont au moins 3 fois supérieures aux résultats qui ont été obtenus dans ce travail avec t-BuOH avec des valeurs de TEL qui varient entre 2,5 et 84 eV/nm. On peut aussi comparer ces rendements avec ceux à TEL quasi-constant de 27 eV/nm d'ions carbone, où le rendement primaire mesuré directement est de 1 molécule/100eV.<sup>35</sup> Au PB des protons, il est cependant attendu que le rendement s'effondre, éventuellement, sous les 0,2 molécule/100eV, du fait que les recombinaisons soient bien plus intenses encore que dans la trace et qu'éventuellement les solutés tel que le méthylviologène soit endommagé directement par les protons.

Tableau 4-7 : Rendements de MV<sup>•+</sup> pour différentes capacités de capture de OH<sup>•</sup> (par le formiate) et TEL de proton. Les rendements présentés dans ce tableau étant des rendements moyens, l'intervalle de TEL (et l'énergie initiale correspondante du proton) sur lequel ils sont mesurés est précisé. Le système de capteur est le même pour tous les rendements (MV<sup>2+</sup> et formiate). Les rendements issus de ce travail sont une moyenne des valeurs présentées sur la figure 4-7 et sont mesurés pour la fibre située au niveau du PB, c'est-à-dire à 4,86 mm dans la trace (dans le PB).

| Référence                             | TEL (énergie proton)<br>eV.nm <sup>-1</sup> | Capacité de capture (OH <sup>•</sup> )<br>s <sup>-1</sup> | G(MV <sup>•+</sup> )<br>molécules/100eV |
|---------------------------------------|---|---|---|
| Ce travail (point à<br>4,86 mm)       | 8-84 (5 MeV)                                | 3,20 x 10 <sup>6</sup>                                    | 1,38                                    |
|                                       |   | 3,20 x 10 <sup>7</sup>                                    | 2,07                                    |
|                                       |   | 3,20 x 10 <sup>8</sup>                                    | 2,17                                    |
|                                       |   | 3,20 x 10 <sup>9</sup>                                    | 2,37                                    |
| Chitose et al.<br>(2001) <sup>4</sup> | 8-84 (5 MeV)                                | 3,20 x 10 <sup>6</sup>                                    | 3,4                                     |
|                                       |   | 3,20 x 10 <sup>7</sup>                                    | 4,2                                     |
|                                       |   | 3,20 x 10 <sup>8</sup>                                    | 4,9                                     |
|                                       |   | 3,20 x 10 <sup>9</sup>                                    | 5,2                                     |
| Chitose et al.<br>(1998) <sup>9</sup> | 8-84 (5 MeV)                                |   | 3,5                                     |
|                                       | 4,7-84 (10 MeV)                             | 3,20 x 10 <sup>7</sup>                                    | 4,0                                     |
|                                       | 16,6-84 (2 MeV)                             |   | 1,7                                     |

#### 4.2.4.2. Pour le système ferrocyanure

La figure 4-9 représente les variations d'absorbance normalisée mesurées pour les solutions de ferrocyanure lors de leurs irradiations avec un faisceau de protons de 25 MeV. De manière identique aux précédentes sections, ces courbes ont été alignées sur le PB. On peut noter que la série en bleu claire a son allure qui épouse bien celle du débit de dose

normalisé. La série en bleu foncé a une dispersion de ses valeurs qui est très marquée, mais elle épouse globalement également l'allure de la courbe du débit de dose. La raison de cette dispersion des valeurs vient du fait que le capteur de la caméra était saturé au niveau de plusieurs fibres optiques pour cette série de données en raison d'une intensité lumineuse trop importante de la source de lumière d'analyse. Ce n'est pas le cas pour la deuxième série de données.

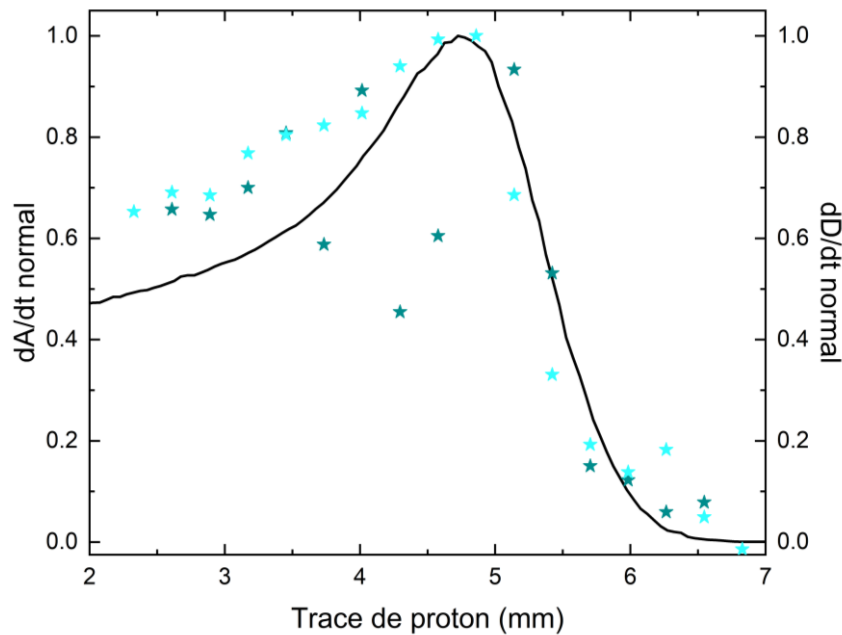


Figure 4-9 : Variation de l'absorbance normalisée le long de la trace du faisceaux de protons de 25 MeV d'une intensité de 1 nA. Le graphe représenté correspond aux deux irradiations effectuées sur des solutions de ferrocyanure ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ). Le débit de dose normalisé pour un faisceau de proton de 25 MeV calculé par Geant4 est également représenté.

La figure 4-10 représente les rendements obtenus lors des mesures avec les solutions de ferrocyanure. En faisant abstraction des différences de rapport signal/bruit, les deux séries de rendements ont le même comportement le long de la trace. Sur les 5 premiers points les valeurs de rendements restent constantes et sont comprises entre 2,56 et 3,14 molécules/100eV. A partir du sixième point les valeurs commencent à décroître jusqu'au PB. Dans la zone post-PB cette décroissance s'accélère jusqu'à tendre vers zéro.

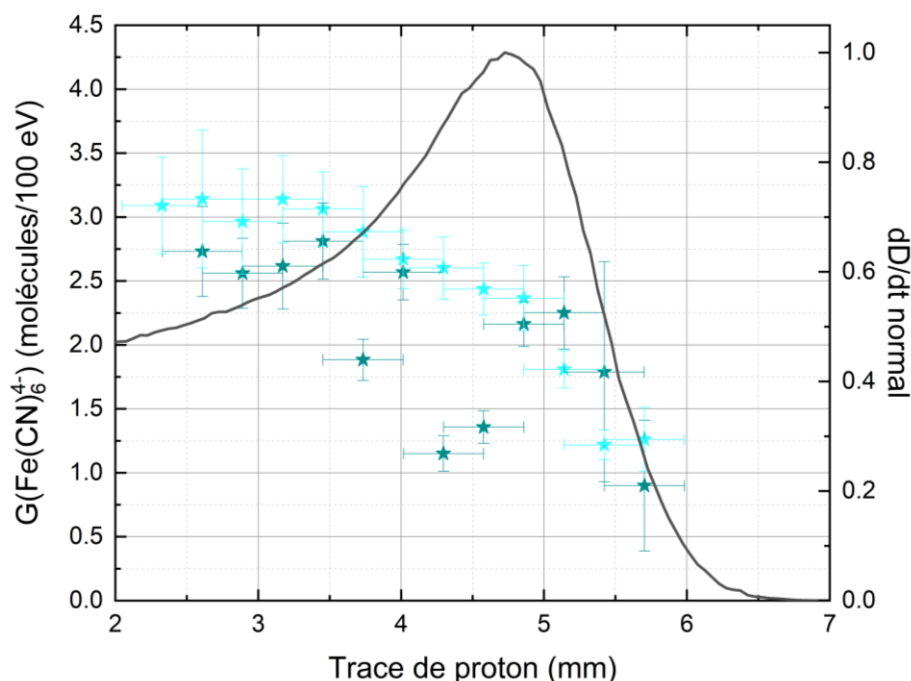


Figure 4-10 : Graphes des rendements de formation du ferricyanure obtenus par irradiation de solution de ferrocyanure ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) barbotée avec  $\text{N}_2\text{O}$ , avec un faisceau de protons de 25 MeV de 1 nA. Le débit de dose normalisé calculé avec Geant4 pour ce même faisceau est également représenté.

Il est délicat de comparer les rendements que nous avons déterminés avec le système de capteur ferrocyanure car il n'existe pas dans la littérature de rendements mesurés avec ce système pour des faisceaux de proton. Il a été essentiellement utilisé en association avec des faisceaux d'électrons pulsés dont certaines valeurs de rendements sont présentées dans le tableau 4-8. Nos valeurs de rendements sont environ 2 fois inférieures à celles de Adams et al. et sont équivalente à celle de Le Caër et al. pour une dose totale déposée par les électrons de 1400 Gy. On notera que la valeur du rendement dépend de la dose totale déposée. Cela vient du fait que la réaction 17 voit sa participation augmenter à mesure que de la dose est déposée en raison de la production de  $\text{H}^\bullet$ . Nos valeurs par rapport à celle de la littérature semblent cohérentes car le TEL des protons est au moins 10 fois supérieure à celui des électrons ; on s'attend donc à une diminution du rendement des radicaux dans les traces de protons et donc à une diminution de  $G(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})$ . Il faut aussi garder à l'esprit que la capacité de capture dans nos expériences est plus de 100 fois inférieures à celles de la littérature ce qui doit également diminuer la valeur du rendement obtenu dans ce travail.

## Chapitre IV.

Tableau 4-8 : Rendements de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  pour différentes capacités de capture de  $\text{OH}^\bullet$ . Le type de faisceau utilisé pour déterminer le rendement est précisé ainsi que l'énergie initiale de la particule. Pour les pulses d'électrons, la dose déposée par pulse est précisée ainsi que la dose totale ou le nombre délivré pour le rendement correspondant. Le système de capteur est le même pour tous les rendements (ferrocyanure). Le TEL ou intervalle de TEL correspondant au rendement est aussi précisé. Les rendements issus de ce travail sont pris de la série en cyan clair de la Figure 4-10.

| Référence                    | Particule                            | TEL<br>$\text{eV}\cdot\text{nm}^{-1}$ | Capacité de capture ( $\text{OH}^\bullet$ )<br>$\text{s}^{-1}$ | $G(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})$<br>molécules/100eV |
|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|---|
| Ce travail                   | p+ (12 MeV – point à 2,61 mm)        | 4 (12 MeV)                            | $6,90 \times 10^5$   | 3,06  |
|                              | p+ (4,5 MeV – point à 4,86 mm)       | 8,8-84 (4,5 MeV)                      |  | 2,37  |
| Adams et al. <sup>29</sup>   | Électrons<br>(1,8 MeV - 10 Gy/pulse) | 0,2-11 (1 pulse)                      | $1,00 \times 10^8$   | 6,08  |
|                              |                                      | 0,2-11 (4 pulse)                      |  | 5,55  |
| Le Caër et al. <sup>27</sup> | Électrons<br>(10 MeV - 7 Gy/pulse)   | 0,2-11 (1400 Gy)                      | $1,00 \times 10^8$   | 3,4   |
|                              |                                      | 0,2-11 (4200 Gy)                      |  | 1,7   |

### 4.2.4.3. Comparaison des rendements obtenus avec les différents systèmes

Il est possible théoriquement d'associer tous les résultats de rendements présentés ci-dessus pour en déduire les rendements individuels des radicaux  $e_{\text{aq}}^-$ ,  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{H}^\bullet$ . Et cela peut se faire en employant les expressions de rendements 4.1, 4.2 et 4.3 présentées plus haut dans le chapitre et rappelées ci-dessous. En les combinant, on obtient les expressions 4.8 et 4.9 qui permettent de récupérer les rendements de  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{H}^\bullet$ .

$$G(\text{MV}^{\bullet+})_{\text{Formate}} = G(e_{\text{aq}}^-) + G(\text{OH}^\bullet) + G(\text{H}^\bullet) \quad (4.1)$$

$$G(e_{\text{aq}}^-) = G(\text{MV}^{\bullet+})_{\text{tBuOH}} \quad (4.2)$$

$$G(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = G(e_{\text{aq}}^-) + G(\text{OH}^\bullet) - G(\text{H}^\bullet) \quad (4.3)$$

$$G(\text{OH}^\bullet) = \frac{1}{2} [G(\text{MV}^{\bullet+})_{\text{Formate}} + G(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})] - G(\text{MV}^{\bullet+})_{\text{tBuOH}} \quad (4.8)$$

$$G(\text{H}^\bullet) = \frac{1}{2} [G(\text{MV}^{\bullet+})_{\text{Formate}} - G(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})] \quad (4.9)$$

Dans la pratique, il est délicat d'opérer de telles opérations. Tout d'abord lorsqu'on utilise des systèmes chimiques qui captent plusieurs radicaux à la fois, il est difficile (voire impossible) de garantir la même capacité de capture d'un radical à un autre lors d'une expérience. La raison est très simple, les constantes de vitesse de réaction changent d'un système à l'autre et donc souvent on ne peut ajuster les capacités de capture que sur une espèce radicalaire à la fois. Dans notre cas, pour les systèmes  $MV^{2+}$ -Formiate et ferrocyanure, le radical sur lequel on a ajusté les capacités de capture était  $OH^\bullet$ . De plus, si on regarde les valeurs de rendements que nous avons obtenues, il est facile de voir qu'en les combinant selon l'expression 4.9 on obtient des rendements négatifs pour  $H^\bullet$  ce qui chimiquement est un non-sens et contredit la littérature.<sup>36,37</sup> C'est pourquoi nous ne menons pas au bout ces calculs qui amènent à une impasse dans l'interprétation des résultats.

Si nous synthétisons l'ensemble des résultats présentés dans cette partie, nous constatons d'abord qu'on observe pour tous les systèmes de capteurs une diminution des valeurs de rendements dans le PB, sans pour autant tomber immédiatement à zéro. Le PB pour les systèmes  $MV^{2+}$ -Formiate et ferrocyanure n'est pas associé à une valeur de rendement qui soit un minimum local. Le minimum des valeurs est atteint dans la zone post-PB où les rendements continuent de décroître pour ces systèmes. Le système  $MV^{2+}$ -tBuOH quant à lui associe au PB une valeur de rendement qui est un minimum local, et qui est suivi dans la zone post-PB d'une remontée des valeurs de rendement similaire à celle observée au chapitre 3 pour le dosimètre de Fricke.

Les rendements obtenus avec les deux systèmes impliquant  $MV^{2+}$  sont plus faibles que ceux issus de la littérature (jusqu'à 10 fois plus faibles pour  $MV^{2+}$ -t-BuOH). Cela a très certainement comme origine que le méthylviologène est une molécule organique qui peut donc être facilement la cible d'attaques provenant d'autres espèces réactives qui ne sont pas  $e^-_{aq}$ ,  $OH^\bullet$  ou  $H^\bullet$ . Elle peut être notamment la cible des ROS, qui sont produites en présence de  $O_2$  dans la solution. Il s'avère que ces réactions se sont vraisemblablement passées dans nos solutions et sont à l'origine du décalage temporel observé pour l'accumulation de l'ion  $MV^+$  le long de la trace. Et il est tout à fait envisageable qu'elles soient également responsables des faibles rendements mesurés avec  $MV^{2+}$ . Il faudrait donc refaire les mesures avec ces systèmes de capteur en les protégeant plus efficacement contre les ROS, c'est-à-dire en éliminant plus

efficacement l'O<sub>2</sub> présent dans les solutions en utilisant un système plus efficace qu'un simple barbotage d'argon avec une aiguille de seringue. Une autre possibilité serait d'utiliser un autre système de capteurs, moins sensibles aux ROS.

### 4.3. Mesure de rendements par spectroscopie de fluorescence

#### 4.3.1 Quelques rappels sur les processus de fluorescence

La fluorescence dans le domaine visible est une propriété que l'on retrouve chez certaines molécules possédant des groupements dits fluorophores. Après excitation lumineuse de la molécule, en général par absorption d'un photon dans l'UV-visible, cette dernière peut revenir à son état fondamental en rétrocedant l'excès d'énergie. Il existe des voies non-radiatives de relaxation de l'énergie via des conversions internes. Et il existe aussi des voies radiatives, c'est-à-dire qui se traduisent par l'émission d'un photon. Ces processus sont décrits rapidement dans le diagramme de Jablonski de la Figure 4-11. Si le fluorophore passe directement d'un état singulet excité (S1) à l'état singulet fondamental (S0) en émettant un photon, on parle de fluorescence. Si au contraire il passe par un état triplet (T1), on parle de phosphorescence. La différence observable entre la phosphorescence et la fluorescence est la durée de vie du phénomène. La fluorescence est extrêmement rapide ( $10^{-12}$ - $10^{-7}$  s), alors que la phosphorescence qui fait intervenir une transition interdite peut s'observer pendant plusieurs secondes voire minutes après l'excitation initiale ( $10^{-3}$ - $10^2$  s)<sup>38</sup>.

Les deux caractéristiques les plus importantes de la fluorescence sont le rendement quantique d'émission  $\Phi$  et la durée de vie de fluorescence (radiative)  $\tau_R$ .  $\Phi$  est le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés. Plus ce rendement est proche de 1 et plus la fluorescence est intense.  $\tau_R$  est le temps caractéristique de désexcitation S1 → S0 par fluorescence de la molécule qui suit une loi exponentielle.  $\tau_R$  et  $\Phi$  sont liés :  $\Phi = \tau / \tau_R$ , où  $\tau$  est la durée de vie de l'état excité S1 qui englobe les désexcitations radiative et non radiative.<sup>39</sup>

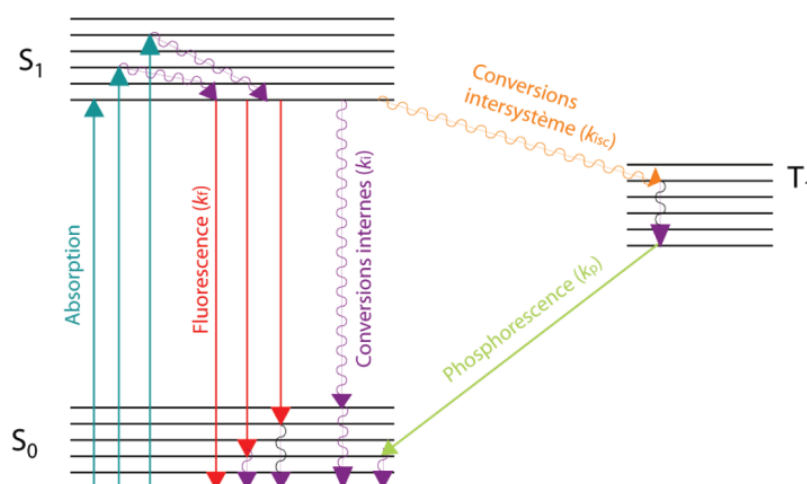


Figure 4 - 11 Diagramme Jablonski représentant les différentes voies de relaxation entre l'état excité (S<sub>1</sub>) et l'état fondamental (S<sub>0</sub>).<sup>40</sup>

Il existe une large variété de processus qui peuvent amener à une désexcitation non-radiative d'une molécule et donc à une diminution de l'intensité de fluorescence. Tous ces phénomènes sont regroupés sous le terme de « quenching ». Parmi tous ces processus il y a des phénomènes liés au pH, liés au solvant utilisé, liés à la présence d'autres fluorochromes, à la température, à la présence d'un champ électrique (effet Stark), etc... Le corollaire du phénomène de quenching est que les propriétés de fluorescence d'un fluorophore sont intimement liées à l'environnement physico-chimique dans lequel il se trouve.<sup>38,39</sup>

Il est possible de déterminer des rendements radiolytiques en utilisant des capteurs qui réagissent avec les produits de radiolyse pour former des produits fluorescents. Il suffit de suivre l'évolution de la concentration des produits fluorescents par spectroscopie de fluorescence pour en déduire les rendements de radiolyse. L'intérêt de passer par la spectroscopie de fluorescence est que cette technique, tout comme la spectrométrie d'absorption, peut être utilisée in situ durant une irradiation. De plus, elle est suffisamment sensible pour être capable de détecter des concentrations allant jusqu'à 10<sup>-8</sup> M.<sup>41,42</sup> En revanche, par rapport à la spectroscopie d'absorption il est nécessaire de réaliser un étalonnage de l'intensité de fluorescence. Cela consiste à mesurer les intensités de fluorescence de solutions de concentration connue de la molécule que l'on souhaite doser. On effectue ces mesures sur un intervalle de concentrations autour duquel on s'attend être lors du dosage sous irradiation, afin d'en déduire une courbe d'étalonnage.



### 4.3.2 Les systèmes chimiques de capture centrés sur la détection du Résorufin

#### 4.3.2.1. La réduction de la Rézasurine en Résorufin

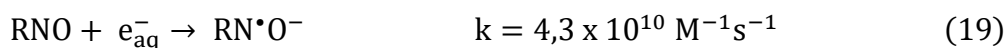
L'utilisation des propriétés de fluorescence de capteur chimique pour réaliser des mesures de rendements de radiolyse est relativement récente et s'est fortement développée à partir des années 2000 bien qu'il y ait eu quelques études précurseurs dès les années 60.<sup>43</sup> Le développement de techniques de mesure de rendement basé sur la fluorescence est notamment passé par l'utilisation de la C3CA (coumarin-3-carboxylic acid). Cette dernière est une molécule connue pour être un bon capteur du radical OH• et a été largement utilisée en biologie pour étudier la production de ce radical dans le métabolisme des êtres vivants.<sup>44-46</sup> Baldacchino et al. ont développé une méthode associant des mesures de fluorescence à de la chromatographie HPLC pour étudier les rendements de OH• à différents temps sous irradiation gamma.<sup>41</sup> Depuis cette technique a été appliquée à une grande variété de particules ionisantes, de TEL variés, avec succès.<sup>47,48</sup> Elle a pu également être mise en place dans des études utilisant des nanoparticules, la C3CA ayant comme avantage de ne pas faire coaguler les nanoparticules et pouvant détecter des concentrations de OH• jusqu'à  $3 \cdot 10^{-8}$  M.<sup>49</sup>

Le succès de la C3CA comme capteur fluorescent du radical OH• dans les traces d'ionisation démontre l'intérêt qu'il y a à développer ce type de capteur. C'est pourquoi il est pertinent de tester d'autres molécules qui soient notamment capables de capturer d'autres radicaux que OH•. La rézasurine ou 7-hydroxy-3*H*-phenoxazin-3-one-10-oxyde (RNO) est une molécule qui peut être un bon candidat comme capteur dans l'étude des rendements radiolytiques. RNO est un colorant bleu peu fluorescent qui est largement utilisé depuis les années 50 pour tester la contamination bactérienne du lait et du sperme bovin. Il peut se faire réduire de manière irréversible en résorufin ou 7-Hydroxy-3*H*-phenoxazin-3-one (RN), une molécule de couleur rose et fortement fluorescente, de rendement quantique de fluorescence de l'ordre de 0,7 (figure 4-12).<sup>50,51</sup> Il a déjà été utilisé in situ dans l'étude des radicaux générés par faisceau ionisant. Kim et al. ont pu démontrer par exemple qu'il est possible de déterminer la distribution de dose d'un faisceau de protons à l'intérieur de cellules en détectant et localisant la production de RN fluorescent.<sup>52</sup>



Figure 4 - 12 Solutions aqueuses de RNO (bleue) et RN (rose)

Le mécanisme de réduction de RNO en RN a été longuement étudié et est bien connu. Prütz et al. ont démontré que cette réduction peut se faire via plusieurs processus et notamment via  $e_{aq}^-$ .<sup>53</sup> Cette voie de réduction de RNO a également été étudiée par Balcerzyk et al. et les réactions la composant sont décrites ci-dessous.<sup>54</sup>



On pourra noter que la constante de vitesse de la réaction (19) trouvée par Balcerzyk et al. est presque deux fois supérieure à celle déterminée par Prütz et al. ( $2,3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). L'explication proposée est que le système de mesure utilisée par Balcerzyk et al. est nettement plus sensible. Ainsi, RNO peut être utilisé pour capter  $e_{aq}^-$  et le rendement radiolytique de ce dernier peut s'exprimer de la façon suivante.

$$G(\text{RN}) = \frac{1}{2} G(e_{aq}^-) \quad (4.10)$$

Les équations (19) et (20), montrent en effet qu'il faut 2 moles d' $e_{aq}^-$  pour produire 1 mole de RN car la réaction de dismutation (20) consomme 2 moles de radical intermédiaire.

## Chapitre IV.

La fluorescence de RN est visible dans notre expérience sous une excitation à 510 nm (Figure 4-13). La figure 4-14 représente les spectres d'absorption de RN et RNO pris dans une solution aqueuse tamponnée à un pH de 6,8. Les maxima d'absorption sont localisés à 575 nm pour RN et à 602 nm pour RNO. Les maxima d'émission sont quant à eux respectivement localisés à 592 nm et 642 nm. Ces spectres mettent en évidence des problèmes liés à l'utilisation de ce système de capteur. La première difficulté est la proximité des pics d'absorbance et d'émission de RN, qui empêche d'exciter et d'observer la fluorescence aux longueurs d'onde optimales. La deuxième difficulté posée par ce système est la superposition du spectre d'absorbance de RNO avec le spectre d'émission de RN. In situ, RNO absorbe donc la lumière de fluorescence émise par RN ce qui impose d'utiliser une source d'excitation puissante pour pouvoir observer la fluorescence, et aussi pour ne pas utiliser une concentration en RNO qui soit trop élevée.

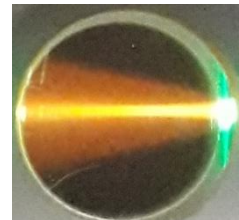


Figure 4-13 : Solution aqueuse de RN à  $10^{-6}$  M excitée par un faisceau de lumière à 510 nm arrivant par la droite. La lumière de fluorescence avec son maximum autour de 590 nm apparaît comme orange.

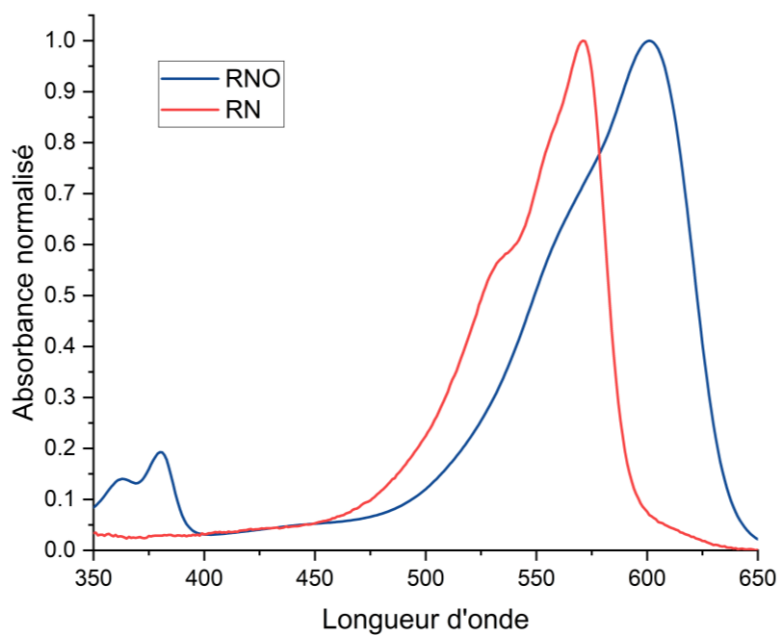


Figure 4-14 : Spectres d'absorbance normalisés de RNO et RN.

### 4.3.2.1. Le système AmplexRed/Résorufin

Le 10-acetyl-3,7-dihydroxyphenoxazine, mieux connu sous ses noms commerciaux de ADHP, Ampliflu Red ou AmplexRed (AR) est un composé non-fluorescent et non-absorbant dans le domaine visible. Il est utilisé notamment pour détecter et caractériser le peroxyde d'hydrogène localisé à l'extérieur des cellules vivantes. Dans ce contexte il est utilisé en tandem avec la microperoxydase pour qu'il réagisse avec  $\text{OH}^\bullet$  et pour donner RN. Le mécanisme d'oxydation de AR en RN a été étudié par Debski et al. en montrant que ce mécanisme est un mécanisme d'oxydation à un électron.<sup>55</sup> En saturant une solution de AR avec  $\text{N}_2\text{O}$ , on convertit les électrons hydratés générés lors d'une irradiation en  $\text{OH}^\bullet$ , ce qui permet alors de récupérer le rendement radiolytique théorique de formation de RN sous la forme

$$G(\text{RN}) = G(e_{\text{aq}}^-) + G(\text{OH}^\bullet) \quad (4.11)$$

L'utilisation de AR comme capteur, couplé à celle de RNO peut ainsi permettre de remonter au rendement de  $\text{OH}^\bullet$ .

### 4.3.3. Protocole et traitement d'image

#### 4.3.3.1. Préparation des solutions chimiques

Les solutions aqueuses de RNO, RN et AR ont été préparées avec un tampon phosphate. L'utilisation d'une solution tampon comme solvant vient du fait que le spectre de fluorescence du RN est fortement influencé par le pH de la solution. C'est pourquoi, il est nécessaire d'avoir un bon contrôle du pH en ayant recours à un tampon. Cependant, dans le cas particulier de la radiolyse de l'eau il faut faire attention à ce que le tampon ne réagisse pas avec les radicaux produits sous rayonnement. Le phosphate est donc idéal de ce point de vue, car les ions phosphate ne réagissent pas efficacement avec les radicaux de l'eau et permettent de réaliser des tampons dans une large gamme de pH.<sup>13</sup>

Les produits utilisés pour ces solutions étaient des sels de sodium de résazurine (Sigma-Aldrich), des sels de sodium de résorufin (Sigma-Aldrich), de l'Ampliflu<sup>TM</sup>Red (autre nom commercial de l'AR, Merck) et de l'éthanol pour spectroscopie (Merck). Le tampon phosphate

était réalisé avec du sodium phosphate monobasique anhydre ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , pureté  $\geq 99,0\%$  ; Sigma-Aldrich) et du sodium phosphate dibasique anhydre ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , pureté  $\geq 99,999\%$  ; Sigma-Aldrich). L'eau utilisée pour les solutions était de l'eau ultra-pure filtrée par le système Millipore Milli-Q déjà évoqué. Les solutions de RNO étaient barbotées avec de l'argon et celles de AR, avec  $\text{N}_2\text{O}$ . Tous les gaz utilisés ont été fournis par Air Products.

Les solutions de tampon phosphate étaient préparées en respectant une proportion  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$  de 0,882g/0,788g pour un litre d'eau, donc à une concentration de 1 mM. Ce qui permettait d'avoir un pH maintenu à 6,8 avec un pouvoir tampon suffisant. Le pH était mesuré avec un pH-mètre (Hanna Instrument, pH 210).

Pour les échantillons de RNO, une solution mère étaient préparée en pesant 4,7 mg de RNO qui étaient ensuite dissouts dans 100 mL de tampon pour obtenir une concentration de  $2 \cdot 10^{-4}$  M. Ensuite, elle était diluée 10 fois dans une fiole de 100 mL dans laquelle 60  $\mu\text{L}$  d'éthanol étaient ajoutés avant de compléter jusqu'au trait de jauge avec du tampon pour obtenir une solution de concentration  $2 \cdot 10^{-5}$  M, qui correspond à une capacité de capture de  $8,6 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ . Le barbotage de la solution avec l'argon se faisait dans les cuvettes pendant 15 s à l'aide d'une aiguille de seringue reliée au détendeur. La cuvette était alors fermée rapidement et placée dans la casemate d'irradiation.

L'AR est fourni sous la forme de capsules de produit pré-pesé de 5 mg par Merck, ce qui permet de ne pas faire de pesée supplémentaire. Les 5 mg de la capsule étaient directement versés dans une fiole de 100 mL, complétée jusqu'au trait de jauge avec du tampon. Comme l'AR est difficile à dissoudre dans l'eau, la solution était agitée avec un barreau aimanté pendant au moins une heure. Pour protéger l'AR de la lumière, la fiole était enveloppée dans de l'aluminium. Les solutions d'AR ainsi obtenues avaient une concentration de  $2 \cdot 10^{-4}$  M. Le barbotage avec  $\text{N}_2\text{O}$  s'effectuait de manière analogue aux solutions de RNO, dans les cuvettes en plastique, avec une aiguille de seringue, juste avant de placer les échantillons dans la casemate de l'accélérateur.

Quelques solutions de RN ont aussi été préparées, d'une manière analogue à celle des solutions de RNO. Une masse de 2,7 mg était prélevée et placée dans une fiole de 100 mL complétée avec du tampon phosphate. On obtenait ainsi une solution mère avec une

## Chapitre IV.

concentration d'environ  $10^{-4}$  M, qui pouvait ensuite être diluée entre 10 et 1000 fois pour réaliser les courbes d'étalonnage de l'intensité de fluorescence.

Le tableau 4-9 rassemble toutes les masses pesées pour les différentes campagnes d'irradiation où des solutions de RNO, RN et AR ont été utilisées. Toutes les pesées ont été réalisées avec la balance de précision du laboratoire (Pioneer™ OHAUS®).

Tableau 4-9 : Masses (en mg) pesées des différentes espèces chimiques impliquées dans les mesures de fluorescence. Pour la campagne du 29/11/2021, 2 solutions de RNO et 2 solutions de AR ont été utilisées. 2 solutions de 1L de tampon ont été fabriquées pour les campagnes du 29/11/2021 et du 07/05/2023. Et 2 solutions de 2L de tampon ont été préparées pour la campagne du 30/30/2022.

|                              | 29/11/2021 CAL          | 07/05/2023 GANIL        |
|------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| RNO                          | 4,70 et 4,65            | 4,69                    |
| RN                           | 2,75                    | 2,59                    |
| AR                           | 5,0 et 5,0              | 5,0                     |
| Sodium Phosphate dibasique   | 882,19 et 883,90 (2x1L) | 882,06 et 883,00 (2x1L) |
| Sodium Phosphate monobasique | 787,60 et 789,06 (2x1L) | 788,67 et 788,47 (2x1L) |

### 4.3.3.2. Paramètres d'irradiation et du montage optique

Les mesures de fluorescence ont été réalisées durant trois campagnes d'irradiation : celle du 29/11/2021 au CAL, et celles du 30/03/2022 et du 07/05/2023 au GANIL. Au CAL, nous avons utilisé des protons de 25 MeV et de 62 MeV à des intensités allant de 0,25 nA à 2 nA. Au GANIL, nous avons réalisé des irradiations avec des faisceaux d'ions carbone ayant une énergie d'environ 550 MeV à l'entrée de l'échantillon et des intensités allant de 0,1 à 0,3 nA. Pour la campagne du 07/05/2023 la taille du faisceau était de 10 mm alors que pour les autres campagnes elle était de 8 mm. Les paramètres des irradiations réalisées et leur nombre sont rassemblés dans le tableau 4-10.

Les cuvettes et bouchons utilisés sont les mêmes que ceux décrits précédemment. Pour les campagnes du 29/11/2021 et du 07/05/2023 les échantillons étaient introduits par rack de 8 dans la casemate et le bras robot a été utilisé. Le montage optique décrit au chapitre

## Chapitre IV.

2 a été utilisé cette fois pour réaliser des mesures de fluorescence sous irradiation. Le filtre utilisé en sortie de collimateur pour sélectionner la longueur d'onde d'excitation était un filtre passe-bande centré à 514,5 nm et avec une largeur spectrale de 10 nm (modèle FL514.5-10, Thorlabs). Le filtre placé en sortie de porte-échantillon et filtrant la lumière de fluorescence était une superposition de deux mêmes filtres passe-haut avec une longueur d'onde de coupure à 570 nm (type OG570 Schott : FGL570, Thorlabs). Le monochromateur était réglé sur le réseau 2 à la longueur d'onde de 585 nm. Pour les mesures en absorbance, un filtre neutre de densité optique 4 (Thorlabs) et un filtre passe-bande à 510 et une largeur de transmission de 10 nm (FBH510-10, Thorlabs) ont été placés dans le porte-filtre en sortie du collimateur (tous les autres filtres sont retirés), et le monochromateur était réglé sur 510 nm avec le réseau 2.

Tableau 4-10 : Nombre d'échantillons irradiés associés aux paramètres d'irradiation (particule ionisante, énergie et intensité de faisceau) et au capteur utilisé.

|     | CAL , 29/11/2021 (Proton) |        |      |      |         |        |      |      | GANIL, 07/05/2023<br>(Carbone) |
|-----|---------------------------|--------|------|------|---------|--------|------|------|--------------------------------|
|     | 25 MeV                    |        |      |      | 62 MeV  |        |      |      | ~ 550 MeV                      |
|     | 0,25 nA                   | 0,5 nA | 1 nA | 2 nA | 0,25 nA | 0,5 nA | 1 nA | 2 nA | 0,3 nA                         |
| RNO | 2                         | 2      | 2    | 2    | 2       | 2      | 2    | 2    | 16                             |
| AR  | 2                         | 2      | 2    | 2    | 2       | 2      | 2    | 2    | 16                             |

Pour la campagne du 29/11/2021, les paramètres d'acquisition de la caméra Hamamatsu étaient réglés sur Mono-Channel, un binning de 1, une résolution de 2048x2048 et un temps d'intégration de 100 ms. Le gros inconvénient de ce réglage est qu'il génère des fichiers 4 fois plus gros que le réglage avec un binning de 2, ce qui a posé des difficultés supplémentaires au moment du traitement des données. C'est pourquoi le réglage sur un binning de 2 et une résolution de 1024x1024 a été utilisé sur les deux autres campagnes. Les séquences d'acquisition duraient entre 30 et 60 secondes, pour des durées d'irradiation allant de 30 à 60 secondes également. La modulation des durées d'irradiation et d'acquisition s'est faite pour gagner du temps sur le temps de faisceau et non pour faire varier un paramètre expérimental.

### 4.3.3.3. Etalonnage de l'intensité de fluorescence

## Chapitre IV.

---

L'étalonnage du fluorimètre a été réalisé avec des solutions tamponnées de RN. Pour réaliser l'étalonnage, une cuvette avec une solution de RN de concentration connue est placée dans le porte-échantillon dans la casemate. Puis la lumière dans la casemate est éteinte pour reproduire les conditions lumineuses lors d'une irradiation. Enfin une séquence de 20 images de la fluorescence de l'échantillon est enregistrée avec la caméra. L'opération est répétée plusieurs fois avec des solutions de différentes concentrations connues.

Une fois les séquences récupérées, elles sont traitées avec ImageJ pour récupérer les intensités de fluorescence et tracer la courbe d'étalonnage. La pente de la courbe d'étalonnage donne le coefficient d'étalonnage  $\alpha$  qui fait le lien entre l'intensité de fluorescence observée dans l'échantillon et la concentration en espèce fluorescente.

Pour la campagne du 29/11/2021, les concentrations utilisées pour la calibration étaient  $1.10^{-6}$  M,  $2.10^{-6}$  M,  $3.10^{-6}$  M,  $4.10^{-6}$  M et  $5.10^{-6}$  M. Pour la campagne du 07/05/2023, l'intervalle de concentration a été affiné et les concentrations utilisées étaient  $1.10^{-7}$  M,  $2.10^{-7}$  M,  $4.10^{-7}$  M,  $6.10^{-7}$  M,  $8.10^{-7}$  M et  $1.10^{-6}$  M. Les figure 4-8 et 4-9 représentent les étalonnages effectués pour les campagnes du 29/11/2021 et 07/05/2023. On peut noter que dans l'intervalle de concentration de  $10^{-7}$  à  $10^{-6}$  M, la relation entre intensité de fluorescence et concentration en RN est linéaire. En revanche, sur l'intervalle de  $10^{-6}$  à  $10^{-5}$  M, la relation n'est pas linéaire. C'est pourquoi, seuls les deux premiers points (à  $1.10^{-6}$  et  $2.10^{-6}$  M), qui correspondent à l'intervalle de concentrations de RN formées durant une irradiation, sont utilisés pour déterminer  $\alpha$ . Le tableaux 4-11 donne les valeurs de  $\alpha$  obtenues avec les calibrations pour chacune des fibres du bundle, pour les deux campagnes d'irradiation.



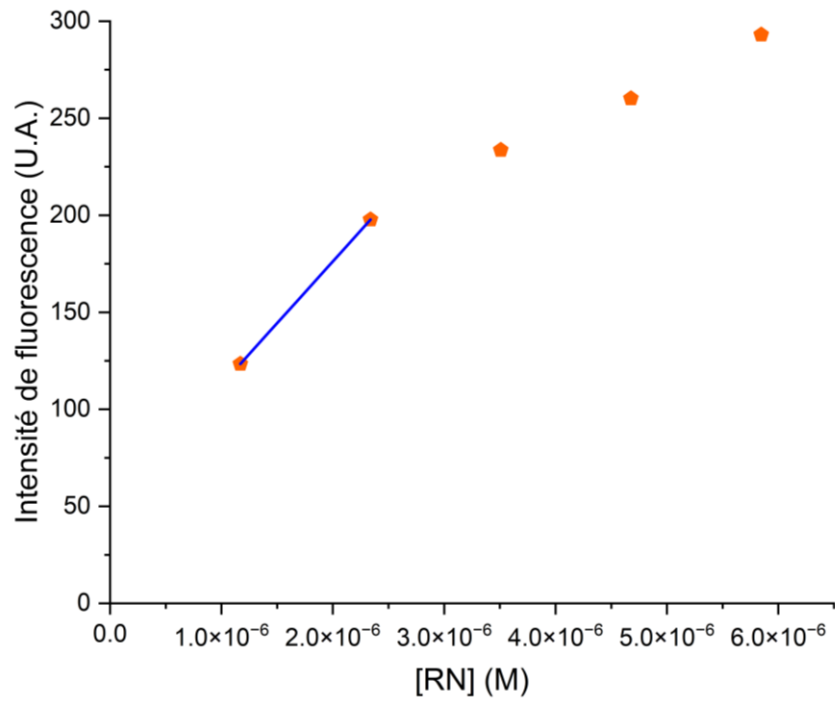


Figure 4-15 : Courbe d'étalonnage de l'intensité de fluorescence pour la fibre 10 réalisée lors de la campagne du 29/11/2021 (CAL, Nice).

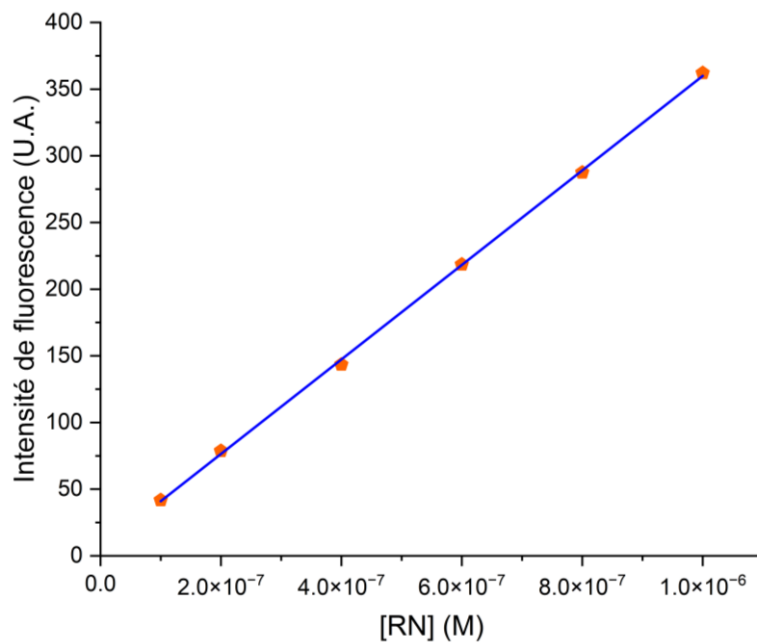


Figure 4-16 : Courbe d'étalonnage de l'intensité de fluorescence pour la fibre 10 réalisée lors de la campagne du 07/05/2023 (CAL, Nice).

## Chapitre IV.

Tableau 4-11 : Valeur du coefficient d'étalonnage  $\alpha$  obtenue pour chacune des fibres du bundle optique et pour chacune des campagnes d'irradiation concernées.

| CAL (Nice) 29/11/2021 |            |          | GANIL (Caen) 07/05/2023 |            |          |
|-----------------------|------------|----------|-------------------------|------------|----------|
| Fibre                 | Trace (mm) | $\alpha$ | Fibre                   | Trace (mm) | $\alpha$ |
| 1                     | 7,67       | 4,13E+07 | 1                       | 7,67       | 2,24E+08 |
| 2                     | 7,39       | 4,64E+07 | 2                       | 7,39       | 2,47E+08 |
| 3                     | 7,11       | 4,79E+07 | 3                       | 7,11       | 2,67E+08 |
| 4                     | 6,83       | 5,25E+07 | 4                       | 6,83       | 2,77E+08 |
| 5                     | 6,55       | 5,54E+07 | 5                       | 6,55       | 2,95E+08 |
| 6                     | 6,27       | 5,79E+07 | 6                       | 6,27       | 2,86E+08 |
| 7                     | 5,98       | 6,14E+07 | 7                       | 5,98       | 3,29E+08 |
| 8                     | 5,70       | 6,57E+07 | 8                       | 5,70       | 3,54E+08 |
| 9                     | 5,42       | 6,29E+07 | 9                       | 5,42       | 3,37E+08 |
| 10                    | 5,14       | 6,36E+07 | 10                      | 5,14       | 3,54E+08 |
| 11                    | 4,86       | 6,23E+07 | 11                      | 4,86       | 3,48E+08 |
| 12                    | 4,58       | 6,21E+07 | 12                      | 4,58       | 3,52E+08 |
| 13                    | 4,30       | 5,68E+07 | 13                      | 4,30       | 3,52E+08 |
| 14                    | 4,02       | 5,23E+07 | 14                      | 4,02       | 3,44E+08 |
| 15                    | 3,73       | 5,26E+07 | 15                      | 3,73       | 3,51E+08 |
| 16                    | 3,45       | 4,73E+07 | 16                      | 3,45       | 3,26E+08 |
| 17                    | 3,17       | 4,45E+07 | 17                      | 3,17       | 3,14E+08 |
| 18                    | 2,89       | 3,78E+07 | 18                      | 2,89       | 3,07E+08 |
| 19                    | 2,61       | 3,11E+07 | 19                      | 2,61       | 2,99E+08 |
| 20                    | 2,33       | 2,40E+07 | 20                      | 2,33       | 2,79E+08 |

### 4.3.3.4. Traitement des données

#### Formules et paramètres utilisées pour déterminer les rendements

Les mesures de fluorescence ont été réalisées durant les mêmes campagne d'irradiation qui ont servi à déterminer les rendements de  $\text{Fe}^{3+}$  du chapitre 3. Donc les débits de dose utilisés pour calculer les rendements ici sont ceux obtenus à partir de Geant4 et dont l'expression est donnée au chapitre 3 (équation 3.3). L'expression du rendement d'un capteur au niveau de la fibre n, obtenu à partir de mesures de fluorescence est donnée par l'équation 4.12.

$$G(S)_n = \frac{\frac{1}{\alpha} \times \left(\frac{dI}{dt}\right)_{n,t0}}{\left(\frac{dD}{dt}\right)_n} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (4.12)$$

Avec  $(dI/dt)_{n,t_0}$  la variation d'intensité de fluorescence au niveau de la fibre n et au moment où l'irradiation commence,  $(dD/dt)_n$  le débit de dose au niveau de la fibre n,  $\rho$  la masse volumique de la solution (ici  $1 \text{ kg.L}^{-1}$ ) et  $\alpha$  le coefficient de calibration ( $\text{M}^{-1}$ ).

### Détermination de $\left(\frac{dI}{dt}\right)_{n,t_0}$

La récupération de  $(dI/dt)_{n,t_0}$  pour les solutions de RNO s'effectue avec une méthode analogue à celle utilisée pour la variation d'absorbance initiale décrite au chapitre 3 et utilisée dans les parties 3.2. et 4.2, c'est-à-dire par une régression linéaire sur les premiers points après le début de l'irradiation. Néanmoins, le rapport signal sur bruit des mesures de fluorescence réalisées est nettement plus faible par rapport aux mesures faites en absorbance en raison de la faiblesse de l'intensité de fluorescence émise. Donc le nombre de points utilisés pour faire les régressions avec un bon coefficient de corrélation est plus important (jusqu'à 160 points) et varie d'une intensité de faisceau à une autre.

Pour les solutions d'AR, il n'est pas possible d'appliquer cette méthode car l'augmentation de la concentration au cours du temps de RN lors d'une irradiation n'est pas linéaire. Cependant, comme l'illustre la figure 4-17, un ajustement exponentiel est bien adapté pour décrire la partie croissante de la courbe de concentration de RN. Nous avons donc utilisé des ajustements exponentiels dont l'expression est donnée par l'équation 4.13.

$$I_n = cte + A_n \exp(R_n t) \quad (4.13)$$

Puis, cette expression est dérivée à  $t_0$ , c'est-à-dire le moment où l'irradiation commence. L'expression de cette dérivée est décrite par l'équation 4.14.

$$\frac{dI}{dt_{n,t_0}} = A_n R_n \exp(R_n t_0) \quad (4.14)$$

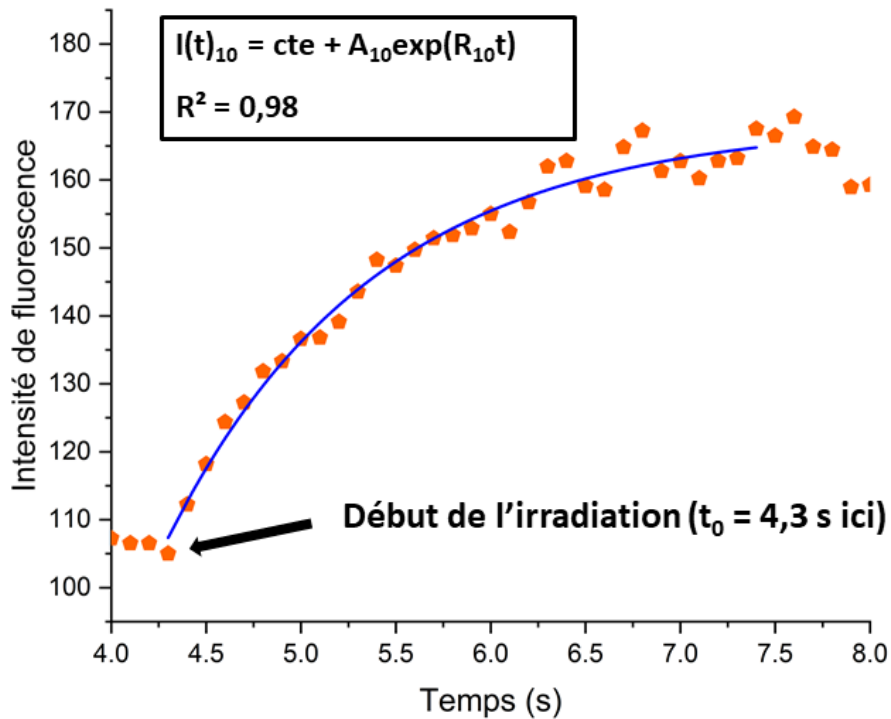


Figure 4-17 : Fluorescence au cours du temps d'une solution d'AR irradiée par un faisceau de protons de 25 MeV, à 1 nA, au niveau de la fibre 10. Le fit exponentiel utilisé est représenté ainsi que son expression et son coefficient de corrélation. L'irradiation a démarré 4,3 s après le début de l'acquisition pour cet échantillon.

Les tableaux 4-12 à 4-17 présentent les variations d'intensité de fluorescence à  $t_0$  obtenues pour les solutions de RNO et AR, pour tous les paramètres faisceaux utilisés lors des différentes campagnes.

## Chapitre IV.

Tableau 4-12 :  $(dl/dt)_{t_0}$  et  $R^2$  pour les mesures de fluorescence réalisées au CAL (Nice) le 29/11/2021, pour les solutions de RNO et une énergie de proton à 25 MeV.

| Fibre | Proton 25 MeV, $i = 0,25$ nA |       |         |       | Proton 25 MeV, $i = 0,5$ nA |       |         |       |
|-------|------------------------------|-------|---------|-------|-----------------------------|-------|---------|-------|
|       | Série 1                      |       | Série 2 |       | Série 1                     |       | Série 2 |       |
|       | Pente                        | $R^2$ | Pente   | $R^2$ | Pente                       | $R^2$ | Pente   | $R^2$ |
| 1     | 0,00                         | -0,01 | 0,03    | 0,00  | 0,02                        | -0,01 | 0,05    | 0,03  |
| 2     | 0,02                         | 0,00  | 0,00    | -0,01 | 0,01                        | -0,01 | 0,05    | 0,01  |
| 3     | 0,11                         | 0,11  | 0,06    | 0,03  | 0,16                        | 0,05  | 0,17    | 0,21  |
| 4     | 0,21                         | 0,25  | 0,08    | 0,04  | 0,50                        | 0,30  | 0,39    | 0,49  |
| 5     | 0,51                         | 0,64  | 0,11    | 0,07  | 1,02                        | 0,66  | 0,74    | 0,78  |
| 6     | 0,83                         | 0,80  | 0,26    | 0,28  | 2,45                        | 0,92  | 1,65    | 0,92  |
| 7     | 1,47                         | 0,93  | 0,49    | 0,61  | 3,72                        | 0,95  | 3,21    | 0,97  |
| 8     | 2,22                         | 0,96  | 1,01    | 0,84  | 5,62                        | 0,96  | 5,51    | 0,97  |
| 9     | 2,43                         | 0,96  | 1,54    | 0,91  | 5,75                        | 0,97  | 6,52    | 0,97  |
| 10    | 2,60                         | 0,96  | 2,14    | 0,95  | 5,73                        | 0,96  | 6,51    | 0,97  |
| 11    | 2,51                         | 0,96  | 2,54    | 0,96  | 5,16                        | 0,95  | 5,52    | 0,97  |
| 12    | 2,42                         | 0,96  | 2,40    | 0,96  | 4,77                        | 0,94  | 4,60    | 0,97  |
| 13    | 2,16                         | 0,96  | 2,29    | 0,95  | 4,01                        | 0,95  | 3,90    | 0,97  |
| 14    | 2,00                         | 0,95  | 2,10    | 0,95  | 3,85                        | 0,94  | 3,55    | 0,97  |
| 15    | 1,83                         | 0,94  | 1,98    | 0,97  | 3,07                        | 0,93  | 3,13    | 0,97  |
| 16    | 1,50                         | 0,94  | 1,69    | 0,95  | 2,82                        | 0,92  | 2,76    | 0,97  |
| 17    | 1,35                         | 0,93  | 1,55    | 0,94  | 2,73                        | 0,91  | 2,51    | 0,96  |
| 18    | 1,20                         | 0,89  | 1,42    | 0,93  | 2,45                        | 0,88  | 2,24    | 0,96  |
| 19    | 1,03                         | 0,90  | 1,24    | 0,91  | 2,31                        | 0,89  | 1,95    | 0,94  |
| 20    | 0,72                         | 0,86  | 0,95    | 0,92  | 1,62                        | 0,88  | 1,40    | 0,93  |

| Fibre | Proton 25 MeV, $i = 1$ nA |       |         |       | Proton 25 MeV, $i = 2$ nA |       |
|-------|---------------------------|-------|---------|-------|---------------------------|-------|
|       | Série 1                   |       | Série 2 |       | Série 1                   |       |
|       | Pente                     | $R^2$ | Pente   | $R^2$ | Pente                     | $R^2$ |
| 1     | 0,32                      | 0,13  | 0,02    | -0,02 | 0,42                      | -0,04 |
| 2     | 0,16                      | 0,01  | 0,32    | 0,04  | -0,26                     | -0,05 |
| 3     | 0,19                      | 0,06  | 0,42    | 0,14  | 0,65                      | 0,06  |
| 4     | 1,03                      | 0,60  | 0,94    | 0,39  | -0,51                     | -0,02 |
| 5     | 1,43                      | 0,72  | 1,44    | 0,55  | 0,84                      | -0,01 |
| 6     | 3,87                      | 0,88  | 2,72    | 0,82  | 1,43                      | 0,11  |
| 7     | 6,67                      | 0,90  | 5,25    | 0,93  | 5,66                      | 0,86  |
| 8     | 11,20                     | 0,93  | 7,98    | 0,95  | 7,57                      | 0,89  |
| 9     | 13,09                     | 0,91  | 9,33    | 0,95  | 14,65                     | 0,95  |
| 10    | 13,03                     | 0,90  | 9,12    | 0,95  | 21,86                     | 0,93  |
| 11    | 10,85                     | 0,92  | 7,66    | 0,95  | 23,46                     | 0,93  |
| 12    | 9,07                      | 0,93  | 6,89    | 0,93  | 22,42                     | 0,95  |
| 13    | 7,83                      | 0,94  | 5,51    | 0,94  | 19,21                     | 0,95  |
| 14    | 6,78                      | 0,93  | 4,95    | 0,93  | 14,97                     | 0,95  |
| 15    | 5,82                      | 0,94  | 4,24    | 0,90  | 15,11                     | 0,95  |
| 16    | 4,87                      | 0,92  | 3,59    | 0,87  | 13,05                     | 0,95  |
| 17    | 4,11                      | 0,93  | 3,37    | 0,92  | 10,60                     | 0,89  |
| 18    | 3,56                      | 0,91  | 2,74    | 0,89  | 10,25                     | 0,95  |
| 19    | 3,10                      | 0,93  | 2,30    | 0,82  | 8,40                      | 0,88  |
| 20    | 2,23                      | 0,91  | 2,11    | 0,82  | 5,99                      | 0,88  |

## Chapitre IV.

Tableau 4-13 :  $(dl/dt)_{t_0}$  et  $R^2$  pour les mesures de fluorescence réalisées au CAL (Nice) le 29/11/2021, pour les solutions de RNO et une énergie de proton à 62 MeV.

| Fibre | Proton 62 MeV, $i = 0,25$ nA |       |         |       | Proton 62 MeV, $i = 0,5$ nA |       |         |       |
|-------|------------------------------|-------|---------|-------|-----------------------------|-------|---------|-------|
|       | Série 1                      |       | Série 2 |       | Série 1                     |       | Série 2 |       |
|       | Pente                        | $R^2$ | Pente   | $R^2$ | Pente                       | $R^2$ | Pente   | $R^2$ |
| 1     | 0,84                         | 0,68  | 0,96    | 0,79  | 1,74                        | 0,87  | 1,50    | 0,87  |
| 2     | 0,99                         | 0,73  | 1,09    | 0,81  | 2,08                        | 0,92  | 1,68    | 0,88  |
| 3     | 1,08                         | 0,75  | 1,15    | 0,84  | 2,19                        | 0,92  | 1,72    | 0,90  |
| 4     | 1,25                         | 0,76  | 1,25    | 0,85  | 2,43                        | 0,93  | 1,94    | 0,90  |
| 5     | 1,29                         | 0,87  | 1,37    | 0,87  | 2,21                        | 0,92  | 1,86    | 0,89  |
| 6     | 1,19                         | 0,75  | 1,25    | 0,84  | 2,20                        | 0,92  | 1,81    | 0,89  |
| 7     | 1,31                         | 0,84  | 1,23    | 0,80  | 2,16                        | 0,92  | 1,97    | 0,92  |
| 8     | 1,28                         | 0,80  | 1,35    | 0,87  | 2,05                        | 0,93  | 2,08    | 0,90  |
| 9     | 1,19                         | 0,77  | 1,22    | 0,78  | 1,96                        | 0,90  | 1,97    | 0,89  |
| 10    | 1,23                         | 0,81  | 1,24    | 0,82  | 1,98                        | 0,91  | 2,09    | 0,91  |
| 11    | 1,18                         | 0,79  | 1,32    | 0,85  | 1,94                        | 0,90  | 2,14    | 0,92  |
| 12    | 1,15                         | 0,77  | 1,31    | 0,82  | 2,00                        | 0,92  | 2,08    | 0,93  |
| 13    | 1,15                         | 0,76  | 1,21    | 0,84  | 2,03                        | 0,90  | 2,05    | 0,88  |
| 14    | 0,91                         | 0,67  | 1,30    | 0,83  | 1,97                        | 0,91  | 1,94    | 0,89  |
| 15    | 0,98                         | 0,77  | 1,25    | 0,82  | 1,82                        | 0,88  | 1,73    | 0,87  |
| 16    | 0,91                         | 0,76  | 1,22    | 0,84  | 1,94                        | 0,90  | 1,55    | 0,88  |
| 17    | 0,87                         | 0,75  | 1,15    | 0,80  | 1,81                        | 0,90  | 1,55    | 0,85  |
| 18    | 0,91                         | 0,72  | 0,94    | 0,71  | 1,69                        | 0,91  | 1,46    | 0,85  |
| 19    | 0,77                         | 0,73  | 0,85    | 0,74  | 1,46                        | 0,89  | 1,20    | 0,87  |
| 20    | 0,51                         | 0,55  | 0,55    | 0,61  | 1,08                        | 0,84  | 1,02    | 0,82  |

| Fibre | Proton 62 MeV, $i = 1$ nA |       |         |       | Proton 62 MeV, $i = 2$ nA |       |         |       |
|-------|---------------------------|-------|---------|-------|---------------------------|-------|---------|-------|
|       | Série 1                   |       | Série 2 |       | Série 1                   |       | Série 2 |       |
|       | Pente                     | $R^2$ | Pente   | $R^2$ | Pente                     | $R^2$ | Pente   | $R^2$ |
| 1     | 3,28                      | 0,96  | 3,71    | 0,96  | 4,22                      | 0,94  | 4,50    | 0,95  |
| 2     | 3,67                      | 0,96  | 4,32    | 0,96  | 5,05                      | 0,95  | 5,01    | 0,96  |
| 3     | 3,86                      | 0,96  | 4,51    | 0,97  | 5,27                      | 0,91  | 5,42    | 0,97  |
| 4     | 4,38                      | 0,97  | 4,98    | 0,97  | 5,85                      | 0,94  | 5,96    | 0,96  |
| 5     | 4,10                      | 0,96  | 4,64    | 0,97  | 5,79                      | 0,92  | 5,89    | 0,96  |
| 6     | 4,19                      | 0,96  | 4,95    | 0,98  | 5,74                      | 0,94  | 6,06    | 0,96  |
| 7     | 4,37                      | 0,97  | 4,93    | 0,98  | 6,14                      | 0,94  | 6,31    | 0,97  |
| 8     | 4,60                      | 0,97  | 5,03    | 0,97  | 6,20                      | 0,95  | 6,53    | 0,97  |
| 9     | 4,30                      | 0,96  | 4,63    | 0,97  | 5,98                      | 0,93  | 6,10    | 0,97  |
| 10    | 4,25                      | 0,97  | 5,09    | 0,97  | 6,59                      | 0,97  | 6,78    | 0,97  |
| 11    | 4,31                      | 0,97  | 4,94    | 0,97  | 6,97                      | 0,96  | 6,62    | 0,96  |
| 12    | 4,12                      | 0,97  | 4,90    | 0,97  | 6,94                      | 0,95  | 6,65    | 0,97  |
| 13    | 3,83                      | 0,96  | 4,64    | 0,97  | 6,56                      | 0,96  | 6,69    | 0,97  |
| 14    | 3,57                      | 0,96  | 4,61    | 0,97  | 6,38                      | 0,95  | 5,93    | 0,97  |
| 15    | 3,41                      | 0,97  | 4,48    | 0,96  | 5,99                      | 0,96  | 5,96    | 0,97  |
| 16    | 3,11                      | 0,97  | 4,22    | 0,96  | 5,39                      | 0,96  | 5,47    | 0,97  |
| 17    | 2,87                      | 0,94  | 4,07    | 0,97  | 5,37                      | 0,95  | 5,13    | 0,96  |
| 18    | 2,55                      | 0,95  | 3,76    | 0,96  | 4,56                      | 0,93  | 4,60    | 0,95  |
| 19    | 2,26                      | 0,95  | 3,46    | 0,96  | 4,43                      | 0,93  | 4,03    | 0,95  |
| 20    | 1,87                      | 0,93  | 2,56    | 0,94  | 3,04                      | 0,88  | 2,95    | 0,94  |

## Chapitre IV.

Tableau 4-14 :  $(di/dt)_{t_0}$  et  $R^2$  pour les mesures de fluorescence réalisées au GANIL (Caen) le 07/05/2023, pour les solutions de RNO et une énergie de carbone à 1140 MeV.

| Carbon 1140 MeV, $i = 0,3$ nA |         |       |         |       |         |       |         |       |
|-------------------------------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|
| Fibre                         | Série 1 |       | Série 2 |       | Série 3 |       | Série 4 |       |
|                               | Pente   | $R^2$ | Pente   | $R^2$ | Pente   | $R^2$ | Pente   | $R^2$ |
| 1                             | 1,98    | 0,23  | 0,29    | -0,03 | 0,29    | -0,02 | 0,51    | 0,09  |
| 2                             | 0,77    | 0,00  | 1,10    | 0,09  | 0,97    | 0,06  | 0,76    | 0,19  |
| 3                             | -0,15   | -0,03 | -0,60   | 0,00  | 1,89    | 0,21  | 0,46    | 0,04  |
| 4                             | 0,69    | -0,01 | 0,80    | 0,03  | 0,89    | 0,02  | 1,32    | 0,31  |
| 5                             | 0,63    | -0,02 | 2,38    | 0,23  | 2,63    | 0,31  | 3,46    | 0,80  |
| 6                             | 1,84    | 0,15  | 7,14    | 0,74  | 6,70    | 0,75  | 4,87    | 0,84  |
| 7                             | 5,49    | 0,56  | 10,60   | 0,89  | 11,37   | 0,91  | 7,02    | 0,94  |
| 8                             | 11,19   | 0,79  | 10,87   | 0,91  | 12,82   | 0,93  | 8,57    | 0,93  |
| 9                             | 12,58   | 0,84  | 13,13   | 0,91  | 13,32   | 0,93  | 9,38    | 0,96  |
| 10                            | 16,49   | 0,93  | 14,68   | 0,96  | 17,30   | 0,95  | 10,14   | 0,94  |
| 11                            | 20,07   | 0,91  | 14,03   | 0,93  | 15,31   | 0,96  | 8,98    | 0,94  |
| 12                            | 21,51   | 0,94  | 13,57   | 0,92  | 15,76   | 0,96  | 8,76    | 0,92  |
| 13                            | 21,02   | 0,93  | 12,76   | 0,93  | 15,41   | 0,93  | 8,25    | 0,92  |
| 14                            | 18,79   | 0,96  | 10,76   | 0,89  | 13,60   | 0,93  | 8,24    | 0,93  |
| 15                            | 16,92   | 0,93  | 11,74   | 0,90  | 14,18   | 0,92  | 7,58    | 0,91  |
| 16                            | 15,73   | 0,92  | 9,81    | 0,86  | 14,88   | 0,92  | 7,02    | 0,93  |
| 17                            | 15,35   | 0,90  | 9,66    | 0,89  | 14,94   | 0,95  | 7,05    | 0,91  |
| 18                            | 14,91   | 0,92  | 9,17    | 0,87  | 13,23   | 0,89  | 6,56    | 0,90  |
| 19                            | 16,98   | 0,93  | 9,39    | 0,89  | 13,80   | 0,93  | 6,72    | 0,93  |
| 20                            | 14,29   | 0,88  | 9,51    | 0,90  | 12,50   | 0,91  | 6,66    | 0,93  |

| Carbon 550 MeV, $i = 0,3$ nA |         |       |         |       |         |       |         |       |
|------------------------------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|
| Fibre                        | Série 5 |       | Série 6 |       | Série 7 |       | Série 8 |       |
|                              | Pente   | $R^2$ | Pente   | $R^2$ | Pente   | $R^2$ | Pente   | $R^2$ |
| 1                            | 0,27    | -0,02 | 0,54    | 0,05  | 0,32    | 0,11  | 0,23    | 0,01  |
| 2                            | 0,80    | 0,07  | 0,13    | -0,02 | 0,28    | 0,07  | 0,20    | 0,00  |
| 3                            | 1,85    | 0,19  | 0,35    | 0,00  | 0,39    | 0,09  | 0,03    | -0,02 |
| 4                            | 1,42    | 0,19  | 0,34    | 0,00  | 0,50    | 0,16  | 0,86    | 0,21  |
| 5                            | 7,05    | 0,78  | 1,61    | 0,25  | 1,30    | 0,51  | 2,76    | 0,66  |
| 6                            | 9,92    | 0,82  | 3,93    | 0,75  | 2,49    | 0,79  | 4,61    | 0,90  |
| 7                            | 13,53   | 0,95  | 6,81    | 0,89  | 3,34    | 0,87  | 6,39    | 0,93  |
| 8                            | 15,86   | 0,94  | 7,45    | 0,87  | 4,23    | 0,90  | 6,69    | 0,94  |
| 9                            | 18,62   | 0,96  | 8,75    | 0,91  | 4,72    | 0,91  | 8,09    | 0,94  |
| 10                           | 20,14   | 0,96  | 9,87    | 0,89  | 5,35    | 0,94  | 8,83    | 0,93  |
| 11                           | 19,57   | 0,97  | 8,94    | 0,88  | 5,26    | 0,90  | 8,02    | 0,93  |
| 12                           | 20,01   | 0,95  | 9,46    | 0,95  | 4,89    | 0,92  | 7,97    | 0,91  |
| 13                           | 18,07   | 0,95  | 9,17    | 0,92  | 4,66    | 0,91  | 7,51    | 0,94  |
| 14                           | 18,50   | 0,96  | 8,49    | 0,85  | 4,33    | 0,91  | 6,94    | 0,91  |
| 15                           | 18,99   | 0,96  | 10,14   | 0,94  | 4,11    | 0,90  | 6,57    | 0,92  |
| 16                           | 17,82   | 0,96  | 8,60    | 0,92  | 4,11    | 0,90  | 6,09    | 0,90  |
| 17                           | 15,92   | 0,92  | 8,04    | 0,86  | 3,70    | 0,88  | 6,41    | 0,90  |
| 18                           | 16,76   | 0,95  | 7,65    | 0,93  | 3,71    | 0,90  | 5,78    | 0,87  |
| 19                           | 15,70   | 0,95  | 8,80    | 0,95  | 3,94    | 0,92  | 5,32    | 0,88  |
| 20                           | 14,01   | 0,93  | 7,72    | 0,89  | 3,79    | 0,92  | 5,02    | 0,87  |

## Chapitre IV.

Tableau 4-15 :  $(dl/dt)_{t_0}$  et  $R^2$  pour les mesures de fluorescence réalisées au CAL (Nice) le 29/11/2021, pour les solutions de AR et une énergie de proton à 25 MeV.

| Fibre | Proton 25 MeV, $i = 0,25$ nA |       |         |       | Proton 25 MeV, $i = 0,5$ nA |       |         |       |
|-------|------------------------------|-------|---------|-------|-----------------------------|-------|---------|-------|
|       | Série 1                      |       | Série 2 |       | Série 1                     |       | Série 2 |       |
|       | Pente                        | $R^2$ | Pente   | $R^2$ | Pente                       | $R^2$ | Pente   | $R^2$ |
| 1     | 0,96                         | 0,14  | 0,08    | 0,13  | 4,82                        | 0,00  | 0,24    | 0,38  |
| 2     | 0,33                         | 0,38  | 0,41    | 0,20  | 0,68                        | 0,21  | 0,35    | 0,58  |
| 3     | 0,32                         | 0,62  | 0,26    | 0,45  | 1,12                        | 0,41  | 0,46    | 0,69  |
| 4     | 1,05                         | 0,87  | 0,80    | 0,76  | 1,24                        | 0,71  | 0,58    | 0,90  |
| 5     | 2,13                         | 0,96  | 0,89    | 0,89  | 1,93                        | 0,94  | 1,44    | 0,98  |
| 6     | 5,81                         | 0,98  | 4,19    | 0,96  | 5,89                        | 0,98  | 4,87    | 0,98  |
| 7     | 10,11                        | 0,99  | 8,12    | 0,98  | 11,87                       | 0,99  | 12,26   | 0,99  |
| 8     | 14,11                        | 0,99  | 13,20   | 0,98  | 20,05                       | 0,99  | 23,14   | 0,99  |
| 9     | 16,36                        | 0,99  | 15,57   | 0,98  | 26,53                       | 0,99  | 33,33   | 0,98  |
| 10    | 16,80                        | 0,99  | 16,13   | 0,99  | 29,13                       | 0,98  | 41,90   | 0,97  |
| 11    | 14,79                        | 0,98  | 16,28   | 0,98  | 28,68                       | 0,98  | 41,87   | 0,97  |
| 12    | 12,56                        | 0,99  | 16,30   | 0,98  | 25,38                       | 0,98  | 36,37   | 0,97  |
| 13    | 11,81                        | 0,98  | 14,37   | 0,98  | 23,47                       | 0,98  | 33,35   | 0,98  |
| 14    | 10,21                        | 0,98  | 12,66   | 0,99  | 20,44                       | 0,98  | 29,86   | 0,98  |
| 15    | 9,35                         | 0,98  | 11,90   | 0,98  | 18,74                       | 0,98  | 27,48   | 0,98  |
| 16    | 8,20                         | 0,97  | 9,95    | 0,98  | 15,45                       | 0,97  | 21,57   | 0,98  |
| 17    | 7,15                         | 0,98  | 9,81    | 0,98  | 14,23                       | 0,97  | 18,96   | 0,98  |
| 18    | 6,39                         | 0,97  | 8,15    | 0,97  | 12,71                       | 0,96  | 16,03   | 0,97  |
| 19    | 4,78                         | 0,97  | 7,40    | 0,97  | 9,53                        | 0,97  | 13,57   | 0,98  |
| 20    | 3,61                         | 0,95  | 5,48    | 0,96  | 7,42                        | 0,95  | 9,61    | 0,97  |

| Fibre | Proton 25 MeV, $i = 1$ nA |       |         |       | Proton 25 MeV, $i = 2$ nA |       |         |       |
|-------|---------------------------|-------|---------|-------|---------------------------|-------|---------|-------|
|       | Série 1                   |       | Série 2 |       | Série 1                   |       | Série 2 |       |
|       | Pente                     | $R^2$ | Pente   | $R^2$ | Pente                     | $R^2$ | Pente   | $R^2$ |
| 1     | 0,51                      | 0,19  | 0,50    | 0,37  | 8,24                      | 0,06  | 0,00    | -0,08 |
| 2     | 0,80                      | 0,33  | 2,13    | 0,44  | 1,10                      | 0,33  | 1,03    | 0,41  |
| 3     | 0,94                      | 0,56  | 0,67    | 0,52  | 6,52                      | 0,57  | 2,87    | 0,57  |
| 4     | 1,87                      | 0,57  | 2,58    | 0,71  | 9,20                      | 0,80  | 6,42    | 0,90  |
| 5     | 2,04                      | 0,78  | 3,84    | 0,92  | 8,67                      | 0,95  | 24,38   | 0,99  |
| 6     | 6,29                      | 0,94  | 13,32   | 0,98  | 32,93                     | 0,96  | 47,59   | 0,98  |
| 7     | 13,98                     | 0,98  | 26,65   | 0,99  | 51,99                     | 0,99  | 77,16   | 0,99  |
| 8     | 29,02                     | 0,99  | 44,85   | 0,98  | 75,36                     | 0,98  | 107,99  | 0,99  |
| 9     | 44,40                     | 0,99  | 59,15   | 0,99  | 94,36                     | 0,98  | 122,50  | 0,98  |
| 10    | 55,72                     | 0,98  | 68,01   | 0,97  | 104,16                    | 0,97  | 121,25  | 0,97  |
| 11    | 62,42                     | 0,99  | 66,74   | 0,98  | 89,61                     | 0,98  | 106,50  | 0,98  |
| 12    | 62,78                     | 0,98  | 54,48   | 0,98  | 77,31                     | 0,98  | 111,14  | 0,98  |
| 13    | 52,60                     | 0,98  | 57,00   | 0,98  | 80,73                     | 0,99  | 96,05   | 0,97  |
| 14    | 46,08                     | 0,97  | 51,67   | 0,98  | 61,11                     | 0,96  | 78,97   | 0,99  |
| 15    | 41,36                     | 0,98  | 43,68   | 0,98  | 59,94                     | 0,98  | 70,97   | 0,97  |
| 16    | 36,15                     | 0,98  | 37,13   | 0,98  | 59,82                     | 0,97  | 64,51   | 0,98  |
| 17    | 27,27                     | 0,97  | 36,24   | 0,98  | 51,97                     | 0,98  | 51,69   | 0,98  |
| 18    | 23,60                     | 0,97  | 29,41   | 0,97  | 44,49                     | 0,97  | 59,78   | 0,98  |
| 19    | 21,90                     | 0,97  | 21,51   | 0,97  | 35,91                     | 0,96  | 39,71   | 0,97  |
| 20    | 14,18                     | 0,96  | 16,55   | 0,98  | 27,82                     | 0,96  | 27,17   | 0,97  |



## Chapitre IV.

Tableau 4-16 :  $(dl/dt)_{t_0}$  et  $R^2$  pour les mesures de fluorescence réalisées au CAL (Nice) le 29/11/2021, pour les solutions de AR et une énergie de proton à 62 MeV.

| Fibre | Proton 62 MeV, $i = 0,25$ nA |       |         |       | Proton 62 MeV, $i = 0,5$ nA |       |         |       |
|-------|------------------------------|-------|---------|-------|-----------------------------|-------|---------|-------|
|       | Série 1                      |       | Série 2 |       | Série 1                     |       | Série 2 |       |
|       | Pente                        | $R^2$ | Pente   | $R^2$ | Pente                       | $R^2$ | Pente   | $R^2$ |
| 1     | 3,97                         | 0,91  | 4,36    | 0,86  | 6,41                        | 0,95  | 6,17    | 0,96  |
| 2     | 4,45                         | 0,91  | 5,51    | 0,88  | 6,48                        | 0,96  | 6,84    | 0,97  |
| 3     | 4,59                         | 0,92  | 5,31    | 0,87  | 7,97                        | 0,96  | 7,28    | 0,96  |
| 4     | 4,51                         | 0,92  | 6,26    | 0,84  | 8,46                        | 0,97  | 7,90    | 0,98  |
| 5     | 4,81                         | 0,93  | 6,26    | 0,87  | 7,95                        | 0,97  | 8,07    | 0,97  |
| 6     | 5,63                         | 0,94  | 6,23    | 0,89  | 8,70                        | 0,97  | 7,94    | 0,97  |
| 7     | 5,93                         | 0,94  | 7,03    | 0,88  | 9,40                        | 0,97  | 7,44    | 0,98  |
| 8     | 5,33                         | 0,94  | 6,61    | 0,90  | 9,47                        | 0,97  | 8,35    | 0,97  |
| 9     | 5,48                         | 0,94  | 6,69    | 0,92  | 9,48                        | 0,97  | 9,18    | 0,97  |
| 10    | 5,81                         | 0,96  | 7,06    | 0,92  | 9,45                        | 0,97  | 10,07   | 0,97  |
| 11    | 4,93                         | 0,95  | 5,44    | 0,95  | 9,56                        | 0,97  | 8,82    | 0,97  |
| 12    | 5,09                         | 0,96  | 4,66    | 0,96  | 9,30                        | 0,97  | 9,24    | 0,97  |
| 13    | 4,80                         | 0,94  | 4,57    | 0,96  | 8,32                        | 0,97  | 9,09    | 0,96  |
| 14    | 4,77                         | 0,95  | 3,80    | 0,97  | 8,79                        | 0,97  | 8,46    | 0,96  |
| 15    | 4,88                         | 0,95  | 3,31    | 0,96  | 7,64                        | 0,97  | 8,13    | 0,96  |
| 16    | 3,88                         | 0,95  | 3,50    | 0,95  | 6,61                        | 0,97  | 8,11    | 0,97  |
| 17    | 3,41                         | 0,93  | 3,40    | 0,92  | 6,33                        | 0,96  | 6,97    | 0,95  |
| 18    | 3,12                         | 0,94  | 3,12    | 0,93  | 5,92                        | 0,95  | 5,77    | 0,95  |
| 19    | 2,75                         | 0,93  | 3,03    | 0,92  | 5,24                        | 0,96  | 5,28    | 0,96  |
| 20    | 1,98                         | 0,92  | 2,44    | 0,88  | 4,18                        | 0,94  | 3,63    | 0,94  |

| Fibre | Proton 62 MeV, $i = 1$ nA |       |         |       | Proton 62 MeV, $i = 2$ nA |       |         |       |
|-------|---------------------------|-------|---------|-------|---------------------------|-------|---------|-------|
|       | Série 1                   |       | Série 2 |       | Série 1                   |       | Série 2 |       |
|       | Pente                     | $R^2$ | Pente   | $R^2$ | Pente                     | $R^2$ | Pente   | $R^2$ |
| 1     | 9,92                      | 0,96  | 11,12   | 0,96  | 15,75                     | 0,97  | 23,31   | 0,96  |
| 2     | 13,33                     | 0,96  | 11,78   | 0,96  | 23,47                     | 0,98  | 23,00   | 0,96  |
| 3     | 13,36                     | 0,97  | 13,01   | 0,96  | 23,14                     | 0,97  | 23,89   | 0,97  |
| 4     | 15,10                     | 0,98  | 14,89   | 0,97  | 27,75                     | 0,98  | 28,94   | 0,96  |
| 5     | 14,34                     | 0,98  | 13,92   | 0,96  | 24,51                     | 0,98  | 28,69   | 0,97  |
| 6     | 15,41                     | 0,97  | 15,57   | 0,97  | 25,75                     | 0,98  | 30,62   | 0,97  |
| 7     | 15,90                     | 0,98  | 16,80   | 0,97  | 32,08                     | 0,98  | 30,90   | 0,97  |
| 8     | 16,92                     | 0,97  | 17,35   | 0,98  | 27,91                     | 0,98  | 35,69   | 0,97  |
| 9     | 16,81                     | 0,97  | 16,31   | 0,97  | 27,26                     | 0,98  | 30,64   | 0,97  |
| 10    | 16,40                     | 0,98  | 17,42   | 0,97  | 32,03                     | 0,98  | 32,77   | 0,97  |
| 11    | 16,76                     | 0,97  | 17,29   | 0,97  | 28,85                     | 0,99  | 34,58   | 0,96  |
| 12    | 16,00                     | 0,98  | 15,83   | 0,97  | 31,28                     | 0,98  | 34,13   | 0,95  |
| 13    | 16,67                     | 0,97  | 14,73   | 0,97  | 26,91                     | 0,98  | 33,98   | 0,98  |
| 14    | 15,82                     | 0,97  | 14,95   | 0,98  | 25,38                     | 0,98  | 30,57   | 0,95  |
| 15    | 14,55                     | 0,97  | 13,50   | 0,97  | 24,84                     | 0,97  | 29,79   | 0,97  |
| 16    | 13,68                     | 0,97  | 13,00   | 0,98  | 22,90                     | 0,97  | 22,28   | 0,97  |
| 17    | 11,89                     | 0,96  | 11,20   | 0,96  | 21,60                     | 0,97  | 22,60   | 0,95  |
| 18    | 11,65                     | 0,96  | 10,56   | 0,96  | 21,01                     | 0,97  | 23,26   | 0,96  |
| 19    | 9,72                      | 0,96  | 9,48    | 0,95  | 16,30                     | 0,96  | 18,64   | 0,95  |
| 20    | 6,58                      | 0,94  | 7,73    | 0,94  | 12,17                     | 0,96  | 13,08   | 0,92  |

## Chapitre IV.

Tableau 4-17 :  $(di/dt)_{t_0}$  et  $R^2$  pour les mesures de fluorescence réalisées au GANIL (Caen) le 07/05/2023, pour les solutions de AR et une énergie de carbone à 1140 MeV.

| Fibre | Carbone 550 MeV, i = 0,3 nA |                |         |                |         |                |         |                |
|-------|-----------------------------|----------------|---------|----------------|---------|----------------|---------|----------------|
|       | Série 1                     |                | Série 2 |                | Série 3 |                | Série 4 |                |
|       | Pente                       | R <sup>2</sup> | Pente   | R <sup>2</sup> | Pente   | R <sup>2</sup> | Pente   | R <sup>2</sup> |
| 1     | 0,66                        | 0,19           | 1,69    | 0,30           | 1,67    | 0,20           | 2,35    | 0,43           |
| 2     | 3,35                        | 0,51           | 2,53    | 0,49           | 2,54    | 0,55           | 1,66    | 0,58           |
| 3     | 1,25                        | 0,55           | 2,60    | 0,51           | 2,54    | -0,05          | 2,55    | 0,58           |
| 4     | 3,24                        | 0,68           | 5,27    | 0,74           | 5,91    | 0,71           | 3,29    | 0,69           |
| 5     | 5,52                        | 0,81           | 8,55    | 0,91           | 8,40    | 0,79           | 3,01    | 0,65           |
| 6     | 12,27                       | 0,96           | 22,88   | 0,98           | 25,86   | 0,95           | 3,70    | 0,90           |
| 7     | 18,36                       | 0,97           | 23,47   | 0,98           | 23,23   | 0,97           | 14,59   | 0,96           |
| 8     | 26,59                       | 0,98           | 36,75   | 0,99           | 38,98   | 0,97           | 26,20   | 0,98           |
| 9     | 28,49                       | 0,98           | 41,64   | 0,99           | 45,14   | 0,98           | 24,56   | 0,98           |
| 10    | 32,68                       | 0,99           | 44,30   | 0,99           | 48,55   | 0,99           | 28,30   | 0,99           |
| 11    | 28,68                       | 0,98           | 39,97   | 0,98           | 43,62   | 0,98           | 38,88   | 0,98           |
| 12    | 26,24                       | 0,99           | 31,31   | 0,98           | 31,15   | 0,99           | 35,33   | 0,97           |
| 13    | 25,06                       | 0,99           | 28,73   | 0,99           | 28,62   | 0,99           | 33,68   | 0,99           |
| 14    | 25,70                       | 0,98           | 35,80   | 0,98           | 39,48   | 0,98           | 28,25   | 0,99           |
| 15    | 25,22                       | 0,99           | 35,80   | 0,99           | 39,09   | 0,98           | 31,59   | 0,98           |
| 16    | 24,80                       | 0,98           | 31,88   | 0,99           | 33,74   | 0,98           | 28,69   | 0,98           |
| 17    | 19,61                       | 0,98           | 24,01   | 0,97           | 23,82   | 0,99           | 24,97   | 0,99           |
| 18    | 24,51                       | 0,99           | 26,40   | 0,98           | 27,67   | 0,98           | 24,28   | 0,98           |
| 19    | 20,59                       | 0,98           | 28,94   | 0,98           | 31,36   | 0,98           | 21,61   | 0,98           |
| 20    | 19,89                       | 0,98           | 24,30   | 0,97           | 25,49   | 0,98           | 19,12   | 0,97           |

| Fibre | Carbone 550 MeV, i = 0,3 nA |                |         |                |         |                |         |                |
|-------|-----------------------------|----------------|---------|----------------|---------|----------------|---------|----------------|
|       | Série 5                     |                | Série 6 |                | Série 7 |                | Série 8 |                |
|       | Pente                       | R <sup>2</sup> | Pente   | R <sup>2</sup> | Pente   | R <sup>2</sup> | Pente   | R <sup>2</sup> |
| 1     | 0,00                        | -0,05          | 1,85    | 0,41           | 1,75    | 0,36           | 2,28    | 0,56           |
| 2     | 3,21                        | 0,71           | 1,53    | 0,32           | 2,34    | 0,28           | 1,79    | 0,43           |
| 3     | 3,63                        | 0,65           | 4,62    | 0,66           | 0,00    | -0,05          | 3,07    | 0,41           |
| 4     | 5,46                        | 0,85           | 6,13    | 0,53           | 3,07    | 0,56           | 2,99    | 0,64           |
| 5     | 13,17                       | 0,94           | 5,54    | 0,71           | 4,62    | 0,76           | 5,49    | 0,64           |
| 6     | 26,53                       | 0,98           | 8,75    | 0,89           | 10,78   | 0,95           | 5,59    | 0,89           |
| 7     | 33,58                       | 0,99           | 18,51   | 0,97           | 18,14   | 0,97           | 13,47   | 0,96           |
| 8     | 41,99                       | 0,99           | 26,63   | 0,99           | 25,85   | 0,98           | 20,96   | 0,99           |
| 9     | 44,45                       | 0,99           | 29,21   | 0,98           | 29,45   | 0,98           | 26,59   | 0,98           |
| 10    | 44,55                       | 0,99           | 33,45   | 0,99           | 40,55   | 0,99           | 29,46   | 0,99           |
| 11    | 42,13                       | 0,99           | 34,33   | 0,99           | 34,42   | 0,98           | 34,20   | 0,99           |
| 12    | 39,51                       | 0,99           | 31,43   | 0,99           | 0,00    | -0,05          | 30,48   | 0,99           |
| 13    | 39,90                       | 0,99           | 31,15   | 0,99           | 33,04   | 0,99           | 32,87   | 0,99           |
| 14    | 35,70                       | 0,98           | 28,24   | 0,99           | 29,63   | 0,98           | 27,17   | 0,98           |
| 15    | 37,99                       | 0,99           | 31,69   | 0,99           | 31,86   | 0,98           | 26,24   | 0,98           |
| 16    | 32,78                       | 0,99           | 28,90   | 0,98           | 28,69   | 0,99           | 22,83   | 0,99           |
| 17    | 31,85                       | 0,99           | 24,62   | 0,98           | 28,26   | 0,99           | 21,08   | 0,97           |
| 18    | 31,55                       | 0,99           | 23,89   | 0,98           | 26,90   | 0,98           | 21,70   | 0,97           |
| 19    | 30,68                       | 0,99           | 28,23   | 0,98           | 25,44   | 0,98           | 21,34   | 0,97           |
| 20    | 28,71                       | 0,98           | 22,68   | 0,98           | 25,28   | 0,98           | 19,89   | 0,97           |

### 4.3.3.5. Facteurs de correction de la fluorescence

Jusqu'à trois facteurs de corrections sur les mesures de fluorescence ont été estimés en raison de la présence de biais générateurs d'erreurs systématiques sur les mesures. Le premier biais identifié concerne le volume de la solution de calibration. Le deuxième biais concerne l'absorption de la lumière d'excitation par la résazurine présente dans l'échantillon et le troisième biais concerne la réabsorption de la fluorescence par la résazurine.

#### Correction de l'étalonnage :

Le volume des échantillons de RN qui ont servi pour la calibration correspond au volume des échantillons irradiés (c'est-à-dire  $1 \times 1 \times 4 \text{ cm}^3$ ). Cependant, lors d'une irradiation, le RN fluorescent est localisé seulement dans la zone irradiée par le faisceau ionisant (au moins durant les premières secondes de l'irradiation). Le volume « fluorescent » analysé est donc contenu dans un cylindre de 8 mm diamètre et une longueur de 1 cm. La figure 4-18 illustre ce que représente ce volume dans l'échantillon.

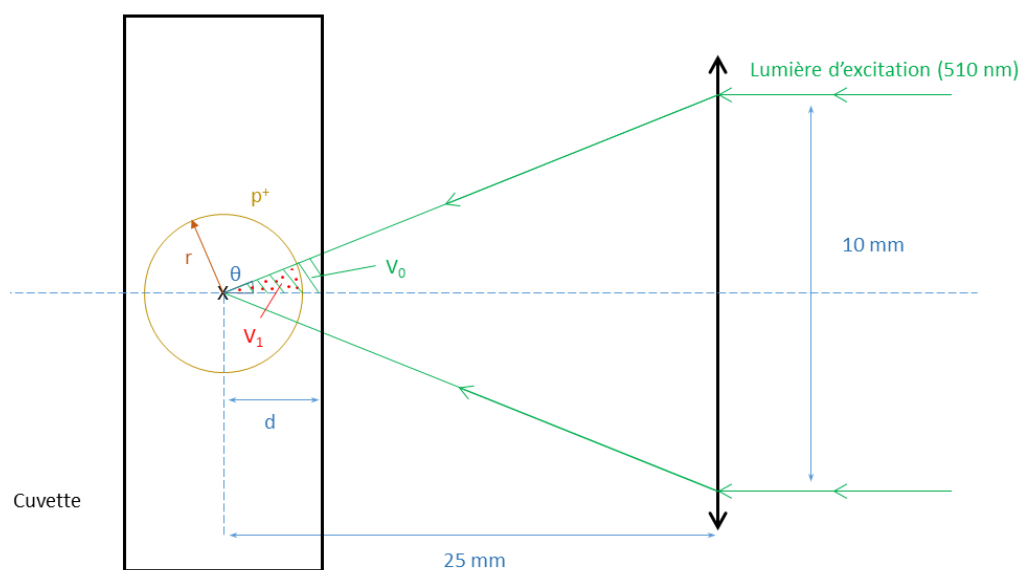


Figure 4-18 : Illustration des différences de volume de RN analysé entre la calibration et les mesures expérimentales.  $V_1$  est le volume de RN qui fluoresce lors d'une irradiation.  $V_2$  est le volume de RN qui fluoresce lors d'une calibration.

A concentration de RN égale, l'intensité de fluorescence émise par le volume de calibration est plus importante que celle émise par le volume irradié et il faut donc ajouter un terme de

correction à la calibration. Le terme d'étalonnage est déterminé à l'aide des expressions suivantes.

$$\frac{I_0}{V_0} = \frac{I_1}{V_1} \Leftrightarrow I_0 = \frac{V_0}{V_1} \times I_1 = \phi_c \times I_1 \quad (4.15)$$

Avec  $I_1$  l'intensité de fluorescence mesurée expérimentalement pour un volume analysé  $V_1$ ,  $I_0$  l'intensité de fluorescence expérimentale que l'on aurait si le volume d'analyse correspondait à  $V_0$  et  $\phi_c$  le facteur de correction sur l'étalonnage. Les expressions de  $V_0$  et  $V_1$  sont les suivantes :

$$V_0 = \frac{\tan(\theta) d^2 L}{2} \quad (4.16)$$

$$V_1 = \pi r^2 L \times \frac{\theta}{360^\circ} \quad (4.17)$$

Ainsi, en prenant en compte les expressions 4.16 et 4.17, on obtient l'expression 4.18 pour  $\phi_c$ . A noter que  $L$  représente la largeur d'une fibre optique.

$$\phi_c = \frac{d^2 \times \tan(\theta) \times 180}{r^2 \times \pi \times \theta} \approx 1,58 \quad (4.18)$$

#### Corrections à apporter pour les solutions de RNO:

Le spectre d'absorbance de RNO présenté dans la partie 4.3.1. montre qu'il se superpose au spectre d'absorbance et d'émission de RN. Donc la lumière d'excitation à 510 nm et la lumière de fluorescence de RN à 585 nm sont partiellement absorbées par RNO durant une analyse. Il est donc nécessaire de prendre en compte cette absorbance pour les expériences avec RNO. Pour les expériences avec AR, en revanche, il n'est pas nécessaire d'ajouter d'autres facteurs de correction en dehors de  $\phi_c$ , puisque AR n'absorbe pas dans le visible. La figure 4-19 permet de visualiser sur quelle portion de l'échantillon il est nécessaire d'apporter une correction sur la lumière d'excitation et une correction sur la lumière d'absorbance.

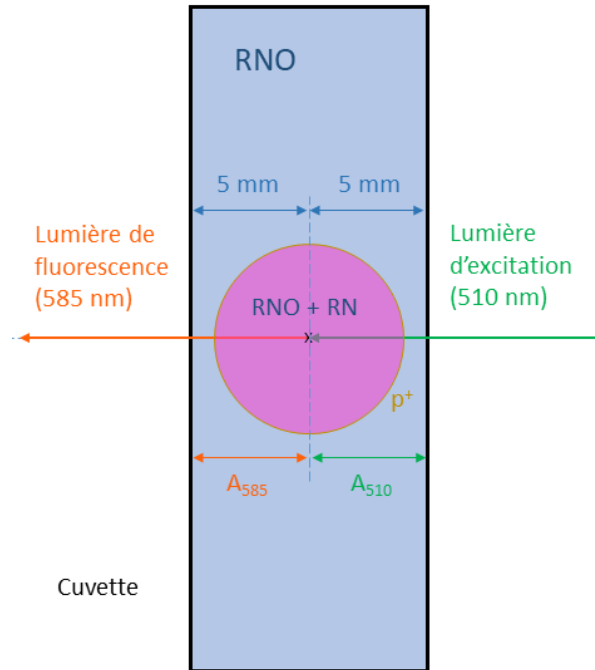


Figure 4-19 : Phénomène d'absorption de la lumière d'excitation et de réabsorption de la lumière de fluorescence par RNO. La lumière d'excitation vient de la droite et la lumière de fluorescence est collectée vers la gauche.

Pour estimer le facteur de correction à apporter sur la réabsorption de la fluorescence, on part de l'expression de l'absorbance avec les intensités lumineuses.

$$A_f = -\log_{10} \frac{I_{f,1}}{I_{f,0}} = [\text{RNO}] \cdot \epsilon_{585} \cdot d \quad (4.20)$$

Avec  $d$  qui représente le chemin optique et qui vaut 5 mm. Le facteur de correction  $\phi_f$  s'écrit donc :

$$I_{f,1} = I_{f,0} \times 10^{-A_f} \leftrightarrow \phi_f = 10^{[\text{RNO}] \cdot \epsilon_{585} \cdot d} \quad (4.21)$$

Pour le facteur de correction  $\phi_e$  portant sur l'absorption de la lumière d'excitation, le raisonnement est le même et l'expression de  $\phi_e$  est la suivante :

$$\phi_e = 10^{[\text{RNO}] \cdot \epsilon_{510} \cdot d} \quad (4.22)$$

Les coefficients d'absorption de RNO à 510 nm et 585 nm ont été déterminés par régression linéaire à partir de mesures d'absorbance réalisées pour des solutions de RNO allant de  $10^{-5}$  à  $5 \cdot 10^{-5}$  M dans du tampon phosphate à pH = 6,8. Ces mesures sont résumées dans le tableau 4-18. Les valeurs obtenues pour les coefficients d'absorbance sont  $\epsilon_{510} =$

## Chapitre IV.

6032,4 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> et  $\epsilon_{585} = 31860,9 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Les valeurs des facteurs de correction obtenus pour les différentes campagnes sont données dans le tableau 4-19.

La concentration en RNO peut poser difficulté. Cette dernière lors d'une irradiation varie au cours du temps. Donc le facteur de correction a aussi une dépendance temporelle. Comme on détermine la variation de concentration à  $t = 0$ , le choix a été fait de prendre la concentration initiale en RNO, ce qui simplifie le problème et dans le pire des cas donne accès à une valeur majorée des rendements.

Une fois les différents facteurs obtenus, il suffit de faire le produit des variations d'intensité obtenues avec les différents facteurs pour obtenir les variations d'intensité corrigées et donc les rendements corrigés (cf. formule 4.5).

Tableau 4-18 : Absorbance mesurée pour différentes concentration en RNO à 510 et 585 nm afin d'évaluer les coefficients d'absorption pour ces longueurs d'onde.

| [RNO] (M) | Absorbance (510 nm) | Absorbance (585 nm) |
|-----------|---------------------|---------------------|
| 8,56E-06  | 0,068               | 0,319               |
| 1,71E-05  | 0,131               | 0,628               |
| 2,57E-05  | 0,182               | 0,922               |
| 3,42E-05  | 0,249               | 1,228               |
| 4,28E-05  | 0,293               | 1,519               |

Tableau 4-19 : Facteurs de correction sur les phénomènes d'absorption concernant RNO évalués pour les différentes campagnes d'irradiation.

|          | 29/11/2021 (CAL)<br>[RNO] = 1,87E-05 M | 07/05/2023 (GANIL)<br>[RNO] = 1,87E-05 M |
|----------|--|--|
| $\phi_f$ | 1,14                                   | 1,14                                     |
| $\phi_e$ | 1,99                                   | 1,98                                     |

## 4.3.4. Résultats et discussion

## 4.3.4.1. Résultats obtenus avec les protons

La figure 4-20 présente les variations d'intensité de fluorescence normalisées obtenues lors des irradiations des solutions aqueuses de RNO et AR avec des faisceaux de protons à 25 MeV et pour des intensités allant de 0,25 nA à 2 nA. De manière analogue aux résultats du chapitre 3, ainsi qu'à ceux obtenus avec les solutions de méthylviologène et de ferrocyanure, la position du PB varie d'une irradiation à l'autre. Donc les courbes de variation de l'intensité d'absorbance ont été ajustées sur la position du PB de la même manière. Et ce sont les courbes recalées qui sont représentées sur la figure 4-20. On peut noter encore une fois que les allures de variation des courbes d'intensité de fluorescence normalisées épouse bien celle du débit de dose normalisé pour toutes les intensités de faisceau. Pour terminer, il n'est pas nécessaire de comparer l'allure des intensités de fluorescence à celle du débit de dose pour les irradiations réalisées avec des protons à 62 MeV car la zone de la trace que l'on observe a un TEL (i.e. un débit de dose) quasi-constant.

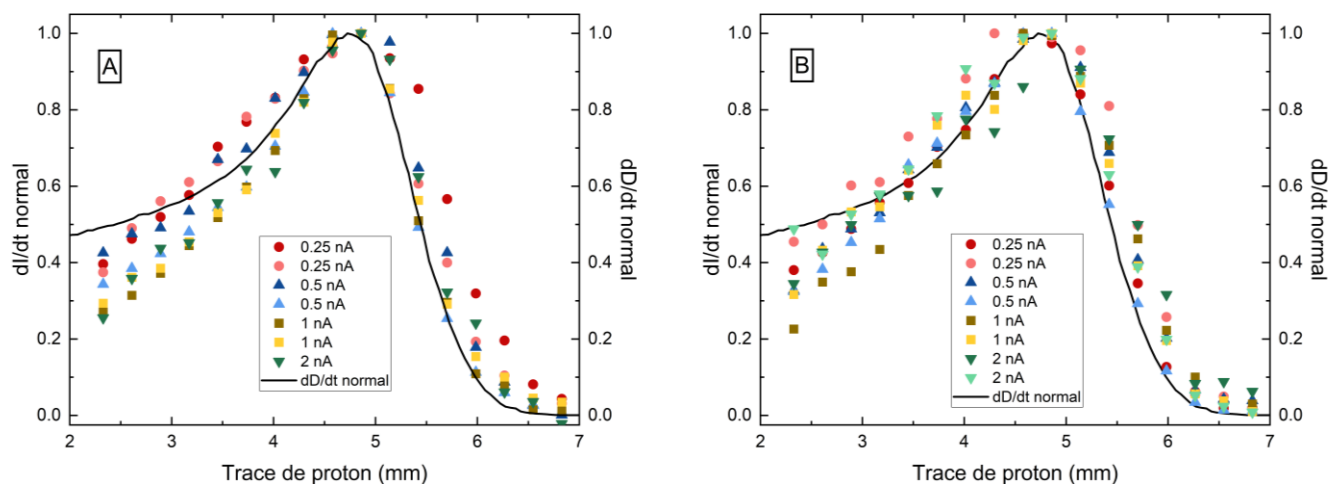


Figure 4-20 : Variation de l'intensité de fluorescence normalisée du RN lors des irradiations réalisées sur les solutions de RNO et AR avec un faisceau de proton de 25 MeV et pour des intensités de 0,25 nA, 0,5 nA, 1 nA et 2 nA. Le débit de dose normalisé calculé par Geant4 est aussi représenté. Le graphe A rassemble les séries de données obtenues pour les solutions de RNO et le B celles obtenues pour les solutions de AR.

Les figures 4-21 et 4-22 présentent les rendements mesurés par fluorescence des solutions de RNO et d'AR irradiées par des faisceaux de protons de 25 MeV et pour des intensités allant de 0,25 nA à 2 nA. On pourra remarquer que pour les rendements obtenus avec les solutions de RNO, c'est le rendement de RN multiplié par 2 qui est affiché en ordonnée. Ce choix de présentation a été fait car le rendement de  $e^-_{aq}$  est égale à 2 fois celui de RN avec ce système de capteur. Ainsi le rendement affiché pour les solutions de RNO est aussi le rendement de l'électron hydraté. Cette remarque est valable pour toutes les figures impliquant des rendements mesurés avec les solutions de RNO. Les rendements présentés sur les figures 4-21 et 4-22 sont compris entre 0,05 et 0,21 molécules/100eV pour les solutions de RNO et entre 0,08 et 0,30 pour les solutions d'AR. Globalement, les rendements obtenus avec les solutions d'AR sont un peu plus élevés que ceux obtenus avec les solutions de RNO. C'est un résultat qui est attendu sur ces systèmes de capteur chimique étant donné que le rendement fourni par RNO est celui de  $e^-_{aq}$  et que celui donné par l'AR est la combinaison du rendement de  $e^-_{aq}$  avec  $OH^*$ . Donc logiquement, le rendement obtenu avec AR doit être supérieur à celui obtenu avec les solutions de RNO.

Sur les deux figures, on peut observer deux types de comportement pour les rendements. Le premier correspond à une diminution régulière du rendement le long de la trace et qui continue après le PB. Le second comportement ressemble à celui décrit pour les solutions de SF au chapitre 3 avec une diminution des rendements le long de la trace jusqu'au PB où ils atteignent une valeur minimale, puis une remontée de leur valeur dans la zone post-PB. Cette différence de comportement d'une irradiation à l'autre peut s'expliquer par les faibles intensités de fluorescence mesurées lors des irradiations et qui induisent un mauvais rapport signal/bruit. Néanmoins, le comportement majoritairement observé est celui d'une remontée des rendements dans la zone post-PB. Si on couple ce fait, aux résultats obtenus au chapitre 3, il est raisonnable de penser que la remontée des rendements dans les solutions de RNO et d'AR est bien réelle et n'est pas un artefact de mesure.

La figure 4-23 présente les rendements obtenus par fluorescence de RN des solutions de RNO et d'AR irradiées par des faisceaux de protons de 62 MeV et pour des intensités allant de 0,25 nA à 2 nA. La zone de la trace observée sur ces graphes est une zone où le débit de dose augmente très lentement le long de la trace (il est quasi-constant). Les rendements dans



cette zone diminuent donc tout aussi lentement. Ils sont compris entre 0,12 et 0,32 molécules/100eV pour les solutions de RNO et entre 0,11 et 0,30 molécules/100eV pour les solutions d'AR. Les valeurs de rendements sont donc à peu près équivalentes pour les solutions d'AR et de RNO dans cette partie de la trace.

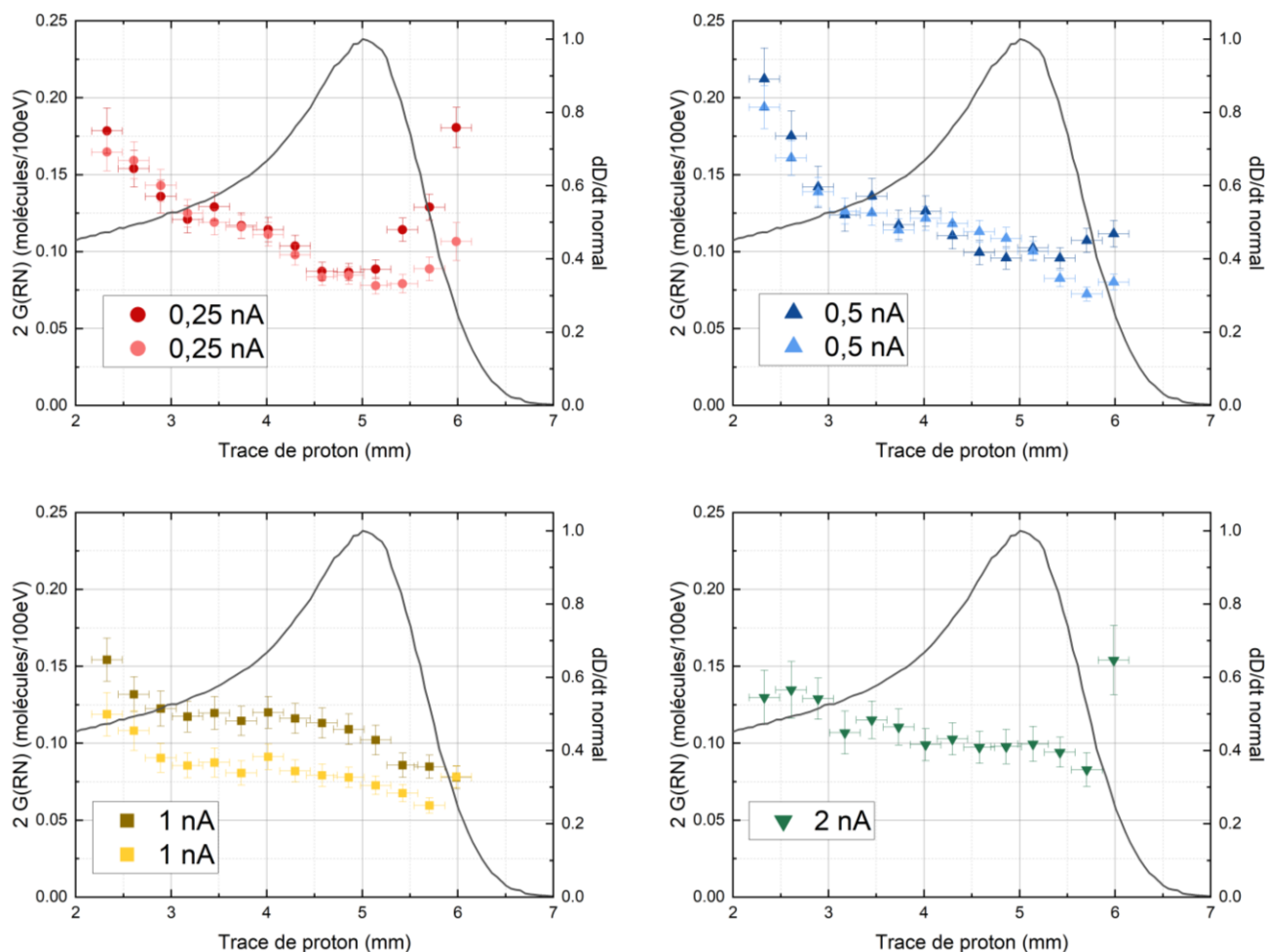


Figure 4-21 : Rendements mesurés par fluorescence de RN pour les irradiations de solutions de RNO avec des faisceaux de protons de 25 MeV pour des intensités de 0,25 nA, 0,5 nA, 1 nA et 2 nA. Le débit de dose normalisé pour un faisceau de protons de 25 MeV calculé par Geant4 est également représenté.

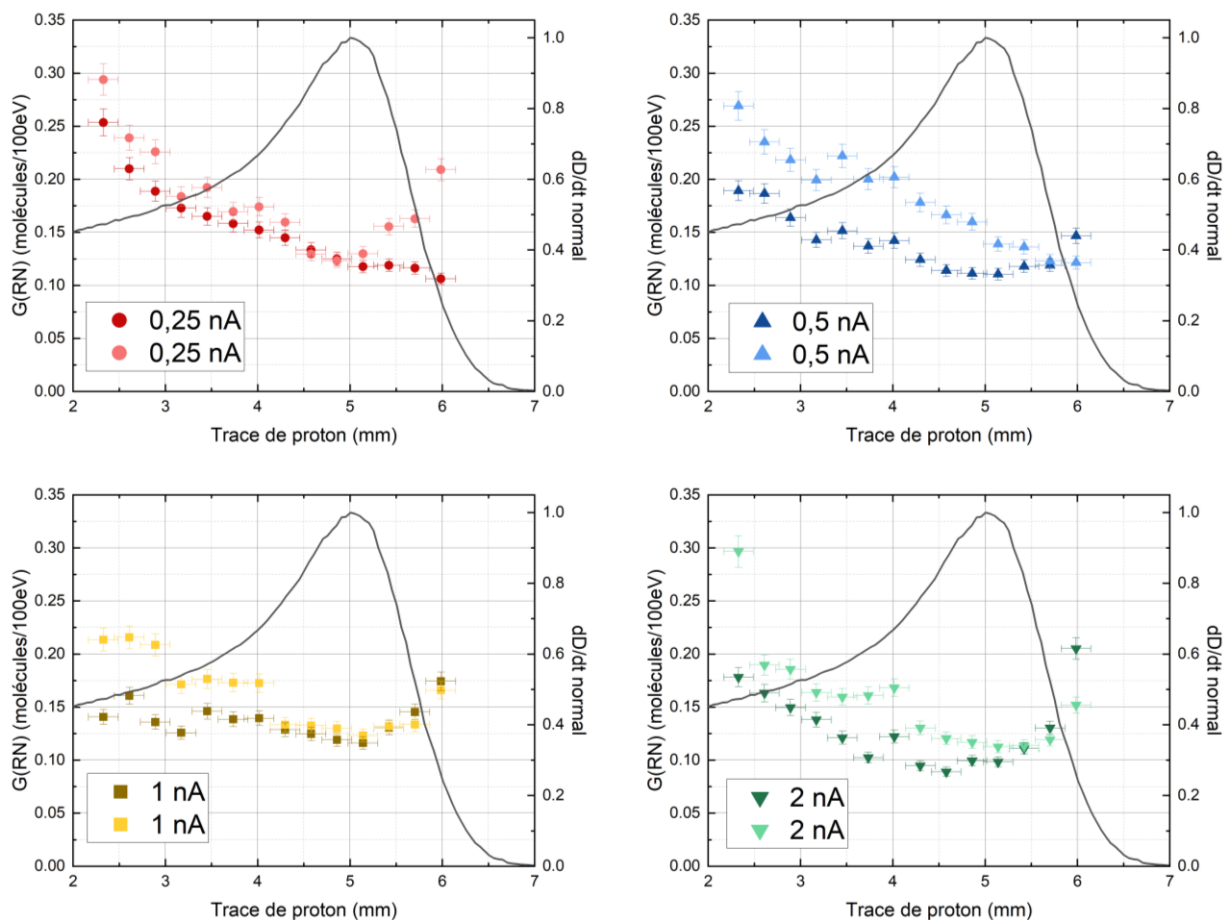


Figure 4-22 : Rendements mesurés par fluorescence de RN pour les irradiations de solutions d'AR avec des faisceaux de protons de 25 MeV pour des intensités de 0,25 nA, 0,5 nA, 1 nA et 2 nA. Le débit de dose normalisé pour un faisceau de protons de 25 MeV calculé par Geant4 est également représenté.

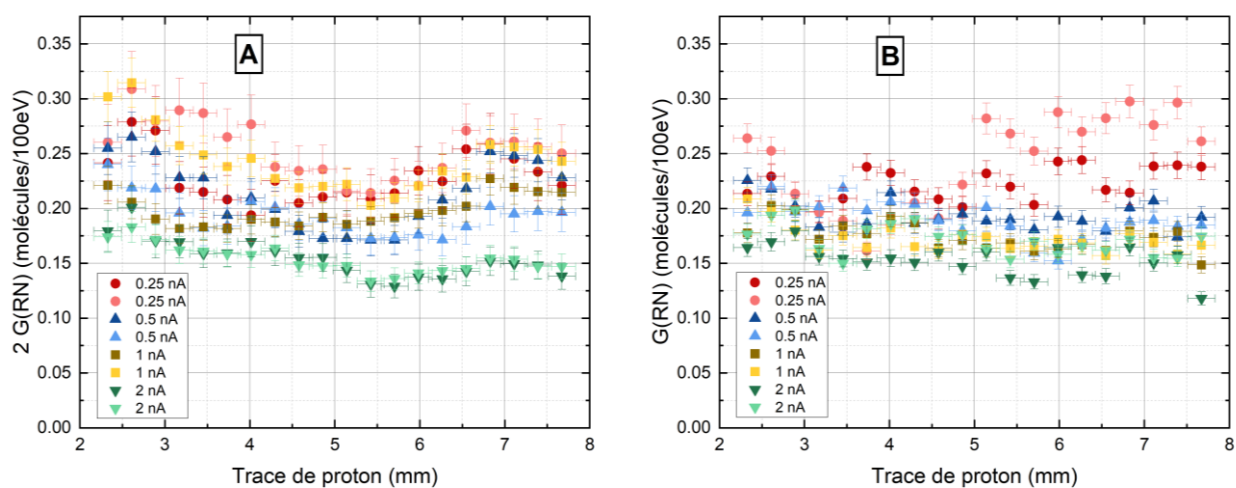


Figure 4-23 : Rendements mesurés par fluorescence de RN pour les irradiations de solutions de RNO et AR avec des faisceaux de protons de 62 MeV pour des intensités de 0,25 nA, 0,5 nA, 1 nA et 2 nA. Le graphe A, respectivement B, correspond aux mesures faites sur les solutions de RNO, respectivement d'AR.

La figure 4-24 est obtenue en « fusionnant » les figures 4-21 et 4-22 pour les rendements obtenus avec RNO. De même pour la figure 4-25 qui est la fusion des figures 4-21 et 4-23 pour les rendements obtenus avec AR. Cela permet d'avoir une vision d'ensemble sur les rendements sous faisceaux de protons avec une énergie initiale de 62 MeV jusqu'à leur arrêt. La première observation que met en exergue la figure 4-24 est une remontée inattendue du rendement de RN à 5-7 mm dans la trace, dans une zone où le débit de dose augmente lentement pour toutes les irradiations effectuées à 62 MeV et avec RNO. Cette augmentation est anormale et contredit toutes les observations présentées dans cette thèse jusqu'à présent. Le médiocre rapport signal-sur-bruit a sans doute sa part à jouer dans cette observation. Cependant, ce n'est pas suffisant pour l'expliquer. Il y a donc eu un problème technique au moment où ces séries de rendements ont été mesurées et qui n'a pas été identifié. Cependant, on constate que les valeurs de rendement, mesurées pour des protons à 25 et 62 MeV, sont cohérentes entre elles. Les rendements sont en moyenne autour de 0,25 molécules/100eV pour des protons à 60 MeV, puis ils diminuent pour atteindre une valeur comprise entre 0,7 et 0,10 molécules/100eV dans le PB, soit une valeur environ 3 fois plus petite qu'au début de la trace. Ensuite ils remontent dans la zone post-PB.

Pour la figure 4-25, on peut noter qu'il n'y a pas l'anomalie observée pour la figure 4-24 pour les rendements à 5-7 mm dans la trace. En revanche, les rendements à gauche de la brisure sont bas par rapport aux premiers points à droite de la brisure. En effet leurs valeurs sont à peu près équivalentes (autour de 0,18 molécules/100eV), avec certaines valeurs à droite de la brisure qui sont légèrement supérieures à celle de gauche. En faisant abstraction de la qualité déjà évoquée des données, le fait qu'il y ait des rendements égaux de part et d'autre de la brisure implique qu'ils soient constants dans la zone où le TEL augmente lentement. Puis 2 cm avant le PB, ils commencent à décroître fortement pour atteindre un minimum dans le PB avant de remonter dans la zone post-PB.

On remarque sur les figures 4-24 et 4-25 que plus l'intensité du faisceau augmente (de 0,25 à 2 nA), plus le rendement mesuré diminue passant en entrée de cellule pour les protons de 62 MeV, de 0,3 à 0,17 molécule/100eV pour les solutions de RNO, et de 0,25 à 0,17 pour celles de AR. Contrairement à ce qu'on a dit pour le système chimique de Fricke, ici, il

semblerait que l'effet de débit de dose ne soit pas à écarter. Cet effet est moins visible dans le pic de Bragg.

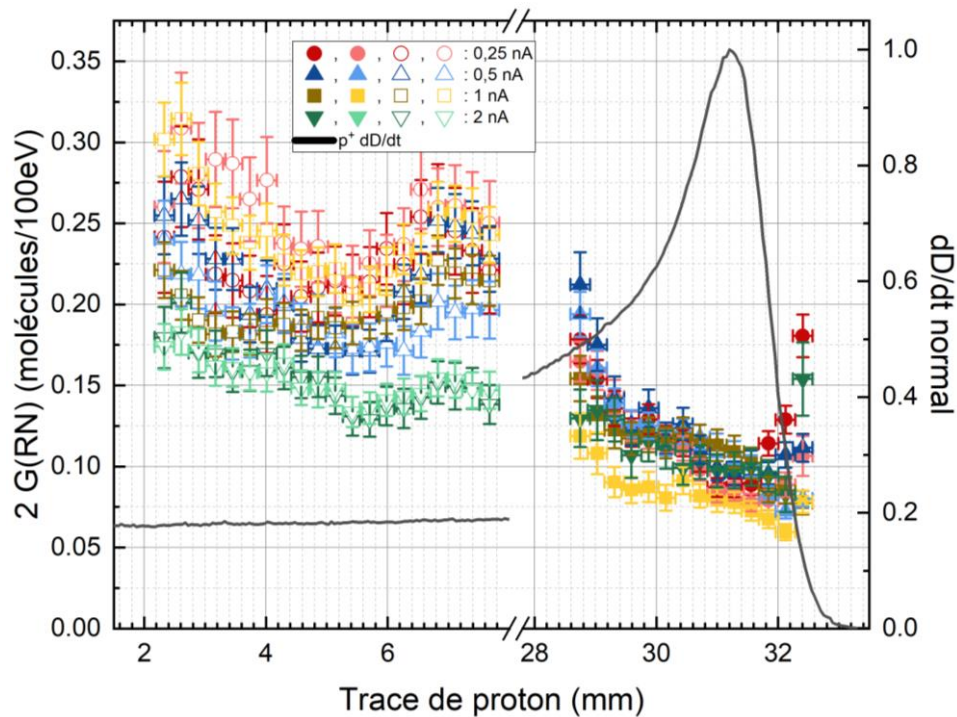


Figure 4-24 : Synthèse des figures 4-21 et 4-22 pour les rendements déterminés avec les solutions de RNO. On rappelle qu'ici  $2G(RN) = G(e_{aq}^-)$ .

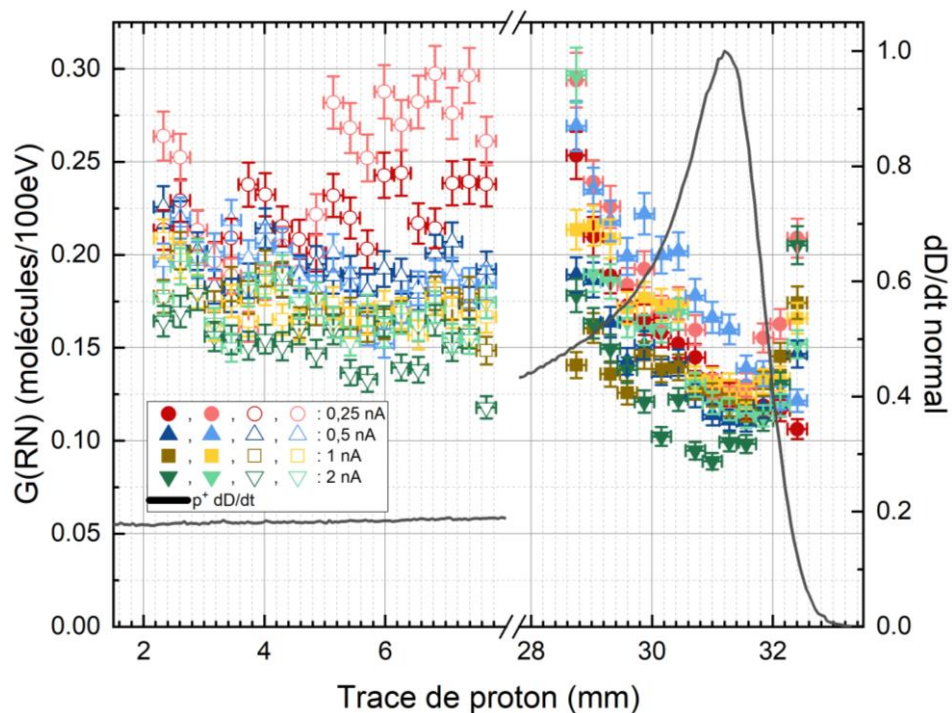


Figure 4-25 : Synthèse des figures 4-21 et 4-23 pour les rendements déterminés avec les solutions d'AR. On rappelle qu'ici  $G(RN) = G(e_{aq}^-) + G(OH^{\bullet})$ .

## Chapitre IV.

Les valeurs de rendements pour  $e_{aq}^-$  dans des traces de protons présentées dans le tableau 4-20 et issues de la littérature varient entre 0,72 molécules/100eV (pour un TEL moyen de 61 eV/nm) et 1,48 molécules/100eV (pour un TEL moyen de 12,3 eV/nm). Les rendements de la figure 4-24 montre clairement que les rendements mesurés par fluorescence avec RNO sont au moins 10 fois inférieures à ceux issus de la littérature pour des capacités de capture équivalentes (autour de  $10^6 s^{-1}$ ).

Le tableau 4-21 présentent les valeurs de rendement de  $OH^*$  issues de la littérature. Elles varient également entre 0,91 et 1,78 molécules/100eV (pour des TEL moyens de 61 et 12,3 eV/nm). Or les rendements mesurés avec AR lors de ce travail, qui sont la somme des rendements de  $e_{aq}^-$  et de  $OH^*$ , sont entre 8 et 11 fois inférieures aux valeurs de la littérature pour les TEL les plus grands.

Tableau 4-20 : Rendements de  $e_{aq}^-$  pour différentes capacité de capture et TEL de proton. Le TEL ou intervalle de TEL, sur lequel le rendement est mesuré, est précisé ainsi que la capacité de capture.

| Référence                    | TEL<br>eV.nm <sup>-1</sup> | Capacité de capture<br>s <sup>-1</sup> | G(e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> )<br>molécules/100eV |
|------------------------------|----------------------------|--|---|
| Ce travail                   | 1,1                        |  | 0,21  |
|                              | 4                          | 8,60 x 10 <sup>5</sup>                 | 0,12  |
|                              | 8,8-84                     |  | 0,09  |
| Appleby et al. <sup>56</sup> | 12,3                       | 1,00 x 10 <sup>6</sup>                 | 1,48  |
|                              | 61                         |  | 0,72  |
| LaVerne et al. <sup>57</sup> | 16,6-100                   | 3,00 x 10 <sup>5</sup>                 | 0,70  |
|                              |                            | 3,00 x 10 <sup>6</sup>                 | 0,90  |

Tableau 4 - 21 Rendements de OH\* pour différentes capacité de capture et TEL de proton. Le TEL ou intervalle de TEL, sur lequel le rendement est mesuré, est précisé ainsi que la capacité de capture. Les rendements de la thèse présentés dans ce tableau sont ceux de l'AR.

| Référence                     | TEL<br>eV.nm <sup>-1</sup> | Capacité de capture<br>s <sup>-1</sup> | G(OH*)<br>molécules/100eV |
|-------------------------------|----------------------------|--|---------------------------|
| Ce travail G(RN)              | 1,1                        |  | 0,19                      |
|                               | 4,0                        | 4,20 x 10 <sup>52</sup>                | 0,17                      |
|                               | 8,8-84                     |  | 0,12                      |
| Appleby et al. <sup>56</sup>  | 12,3                       | 1,00 x 10 <sup>6</sup>                 | 1,78                      |
|                               | 61                         |  | 0,91                      |
| Smith et al. <sup>58</sup>    | 8-100                      | 1,30 x 10 <sup>6</sup>                 | 1,6                       |
|                               | 3,3-100                    |  | 2,3                       |
| Anderson et al. <sup>59</sup> | 4,7-100                    | 1,30 x 10 <sup>7</sup>                 | 1,92                      |
| Burns et al. <sup>60</sup>    | 4,7-100                    | 1,30 x 10 <sup>6</sup>                 | 1,3                       |
|                               |                            | 1,30 x 10 <sup>7</sup>                 | 1,9                       |

A plus faibles TEL (1,1 et 4,0), les rendements mesurés dans ce travail ont des valeurs légèrement supérieures que celles obtenues à TEL élevés (notamment dans le pic de Bragg). Cela va a priori dans le sens attendu, sans pour autant atteindre les valeurs aux TEL des gamma, ou ceux des électrons de plusieurs MeV dont les rendements bien connus atteignent 2,7 molécule/100eV pour un TEL autour de 0,24 eV/nm.<sup>61,62</sup> Nos valeurs semblent donc un peu faibles.

#### 4.3.4.2. Résultats obtenus avec les ions C<sup>6+</sup>

Des irradiations avec des faisceaux d'ions carbonés à 1,14 GeV et une intensité de 0,1 nA ont été faites sur des solutions de RNO et AR afin de réaliser des mesures de rendements en utilisant la fluorescence de RN. Des mesures en absorbance ont également été réalisées à des fins de comparaison. Dans ce cas-là, c'était l'absorbance de RN à 510 nm qui était mesurée. La figure 4-26 présente les variations d'intensité de fluorescence et d'absorbance normalisées mesurées lors de ces irradiations. De manière similaire aux précédentes parties,

<sup>2</sup> Il convient de noter que la constante de vitesse de réaction entre AR et OH\* n'a pas encore été déterminée à notre connaissance. Donc pour estimer la capacité de capture de l'AR dans nos expériences, nous avons utilisé la constante de réaction du radical N<sub>3</sub>\* avec AR qui vaut 2,1 x 10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.<sup>55</sup> Nous utilisons cette constante car la réaction associée est une oxydation à un électron similaire à celle que l'on suppose être entre l'AR et OH\*.

les positions des courbes ont été ajustées sur celle du PB. On rappelle par ailleurs que les mesures de fluorescence et d'absorbance portent sur le RN produit lors de la réduction (respectivement l'oxydation) de la RNO (respectivement de l'AR) par les espèces radiolytiques produites dans les faisceaux d'ions.

On peut noter qu'en fonction de la méthode de mesure utilisée, les courbes obtenues n'ont pas la même allure. Les courbes obtenues par absorbance pour les solutions de RNO présentées sur le graphe C épousent bien l'allure du débit de dose normalisée, notamment dans la partie de la trace où le débit de dose chute brutalement. Cependant elles ne tombent pas à zéro dans la zone post-PB où il n'y a plus de débit de dose. Les courbes présentées sur les graphes A et B pour les solutions de RNO et d'AR n'épousent pas aussi bien la courbe de débit de dose. En particulier, dans la zone post-PB où le débit de dose chute brutalement, on n'observe pas de chute aussi brutale des variations d'intensité de fluorescence. On trouve même de la fluorescence dans une zone où Geant4 ne prévoit pas de dose (car les carbones s'arrêtent avant).

Cette émission de lumière de fluorescence, et dans une moindre mesure, d'absorbance, dans une zone où il n'y a pas de dépôt de dose par les ions carbones peut s'expliquer par le phénomène de fragmentation en fin de trace des ions carbone. Lorsque les ions carbones s'arrêtent, ils peuvent transférer l'excès d'énergie qu'il leur reste au PB. Cette quantité d'énergie relâchée semble suffisante pour être transférée aux noyaux de la cible qui peuvent alors se casser en noyaux plus légers dont la pénétration dans l'eau est plus grande. Ils peuvent donc se propager jusqu'après le PB des ions carbone. Ainsi pour un même système chimique les méthodes de mesure en fluorescence sont capables de détecter ces phénomènes de fragmentation alors que les méthodes utilisant la spectroscopie d'absorption y sont nettement moins sensibles. A noter que nous ne l'avons même pas quantifié en utilisant la dosimétrie de Fricke.

Enfin les absorbances obtenues pour les solutions d'AR et dont les courbes de variations sont présentées sur le graphe D étaient très faibles et bruitées. Cela explique l'allure du graphe et rend difficile une interprétation de ces données.



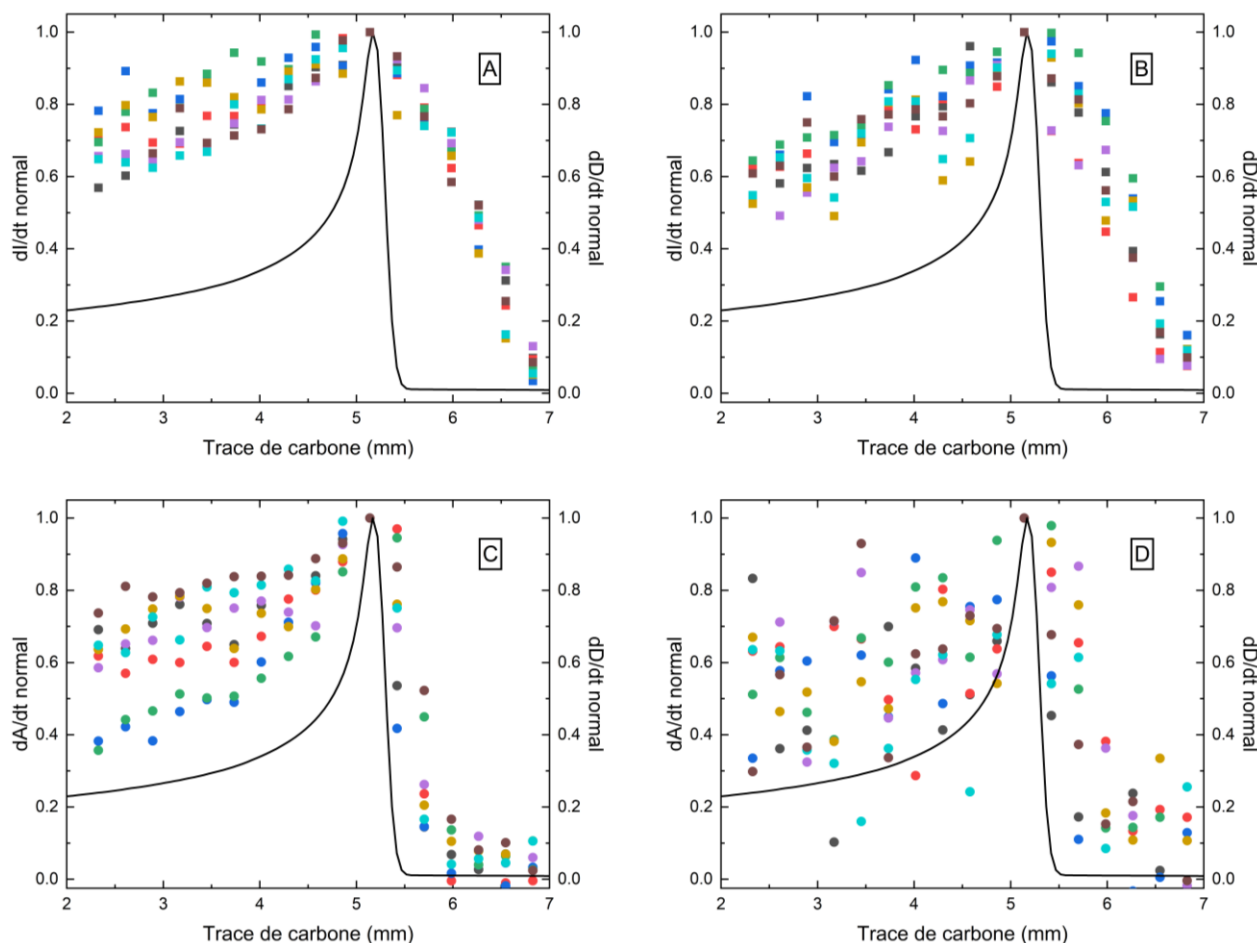


Figure 4-26 : A, B : variation de l'intensité de fluorescence normalisée pour les solutions de RNO (A) et AR (B). C, D : variation de l'absorbance normalisée pour les solutions de RNO (C) et AR (D). Le faisceau utilisé est un faisceau d'ions carbone à 1,14 GeV d'intensité 0,1 nA. Le débit de dose normalisé calculé par Geant4 pour un faisceau de carbone de 1,14 GeV est aussi représenté.

La figure 4-27 présente les rendements obtenus par fluorescence pour les irradiations avec les faisceaux d'ions carbone. Sur chacun des graphes, huit courbes de rendement sont représentées, elles ont chacune été réalisées avec les mêmes paramètres expérimentaux. La figure 4-29 présente la moyenne des rendements de  $e^-_{aq}$  et OH obtenus avec les deux systèmes chimiques utilisés, avec les barres d'erreur.

On peut constater sur la figure 4-27 que les rendements mesurés avec le système RNO (où  $2 G(RN) = G(e^-_{aq})$ ) en utilisant la fluorescence sont nettement plus dispersés que ceux mesurés avec le système AR (où  $G(RN) = G(e^-_{aq}) + G(OH^*)$ ). L'instabilité du faisceau d'ion pendant cette campagne d'irradiation semble être à l'origine de cette dispersion. Cela se traduit sur la figure 4-29 par des barres d'erreurs bien plus large pour les rendements obtenus



de l'électron hydraté, avec le système RNO. Sinon, on peut noter que les comportements des rendements moyens sont les mêmes pour les deux systèmes de capteur. Les rendements diminuent le long de la trace à mesure que le débit de dose augmente en partant de 0,275 molécules/100eV pour la RNO et de 0,191 molécules/100eV pour l'AR, jusqu'à atteindre un minimum dans le pic de Bragg de 0,011 molécules/100eV pour la RNO et de 0,008 molécules/100eV pour l'AR. Puis pour la fibre qui est située dans la zone post-PB où il y a encore de la dose, on observe une remontée importante de la valeur du rendement à 0,051 molécules/100eV pour la RNO et à 0,034 molécules/100eV pour l'AR. Ce comportement est très similaire à celui observé pour les solutions de SF irradiées avec des faisceaux de carbones au chapitre 3.

La figure 4-28 présente les mêmes rendements que la figures 4-27, avec comme différence l'échelle des ordonnées en  $\log_{10}$ . Cela permet de mettre en évidence que Geant4 calcule après le PB un débit de dose qui n'est pas nul et qui décroît lentement en fonction de la distance. Ce débit de dose en valeur est environ 100 plus faible que le maximal atteint dans le PB et 20 fois plus faible que les valeurs du plateau en début de trace. Il est par ailleurs confirmé expérimentalement par la détection de fluorescence au niveau des fibres correspondantes, comme on peut le voir sur la figure 4-26. On peut ainsi en déduire des rendements dont les valeurs sont comprises entre 0,2 et 1 molécules/100eV aussi bien avec la RNO qu'avec l'AR. La dispersion des valeurs est vraisemblablement due aux faibles intensités de fluorescence qui sont associées à un mauvais rapport signal/bruit. L'origine de cette dose est associée à la fragmentation des ions carbone qui a lieu en fin de trace et qui génère des fragments plus légers. Ces fragments auraient un TEL bien plus faible que celui des ions carbone, au PB, ce qui permet d'expliquer des rendements au moins 10 fois supérieurs dans la zone post-PB, sans ions carbone, à ceux observés dans la zone de la trace, avec les ions carbone. Par ailleurs, ces rendements permettent de bien mettre en évidence une sensibilité des systèmes de capteurs RNO/AR/RN au TEL des faisceaux ionisants. Plus le TEL du faisceau est élevé est plus la performance de ces systèmes est dégradée. Cela se vérifie avec les rendements obtenus avec des faisceaux de protons (figure 4-24 et 4-25) qui sont environ 10 fois plus grands que les rendements avec les ions carbone.

Par ailleurs, s'il se confirme que la production de fragments par les ions carbones dans l'eau est bien à l'origine du signal intense détecté après le PB des carbones, alors il serait intéressant de connaître aussi leur devenir. Car ils finissent eux aussi par s'arrêter, avec possiblement un PB. Cependant, l'intérêt de ce type d'étude reste limité car elle ne concerne que peu d'espèces générées par de faibles doses.

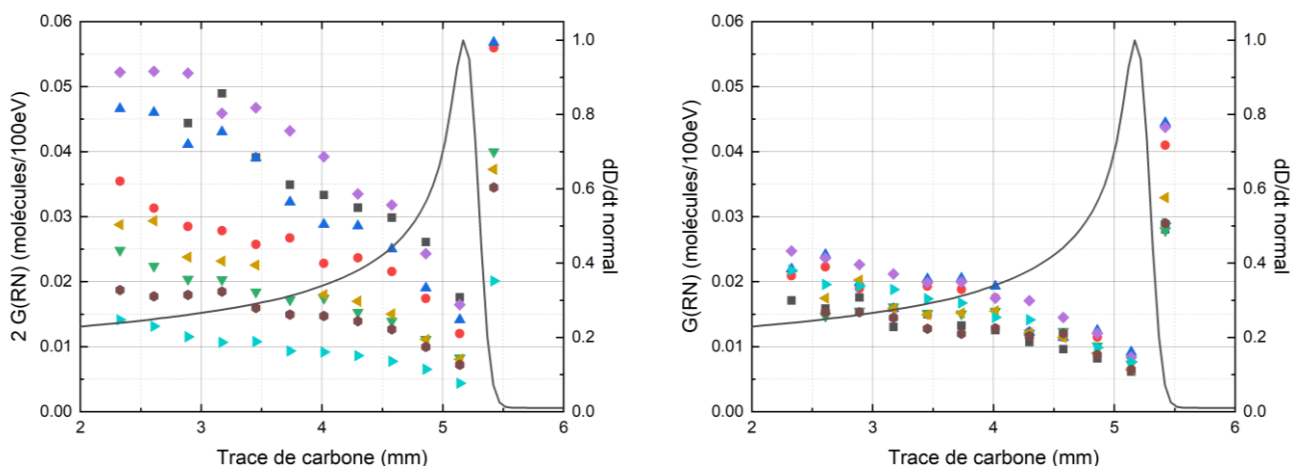


Figure 4-27 : Rendements obtenus par fluorescence des solutions de RNO (gauche) et d'AR (droite) irradiées avec un faisceau de carbone à 1,14 GeV et 0,1 nA. Le débit de dose normalisé du faisceau de carbone calculé par Geant4 est aussi représenté.

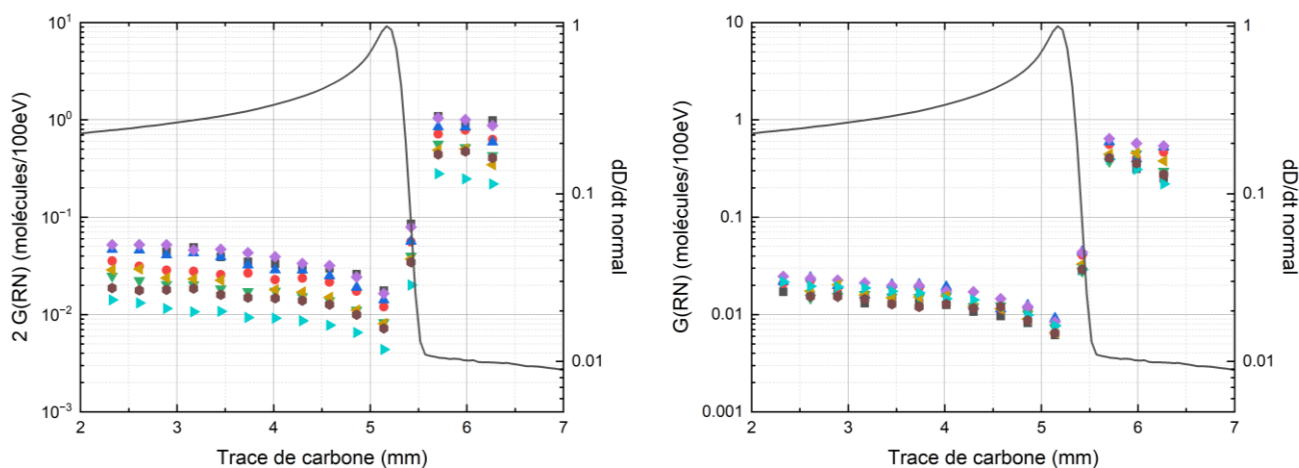


Figure 4-28 : Rendements de la figure 4-27 avec en plus les rendements de 3 fibres situées dans la zone post-PB du faisceau d'ions carbone où le débit de dose est environ 100 fois inférieur au débit de dose maximal dans le PB. L'échelle des deux ordonnées du graphe est en  $\log_{10}$ . Le graphe de gauche est le résultat de la capture de l'électron hydraté par RNO, et le graphe de droite celle de  $\text{OH}^{\bullet}$  par AR.

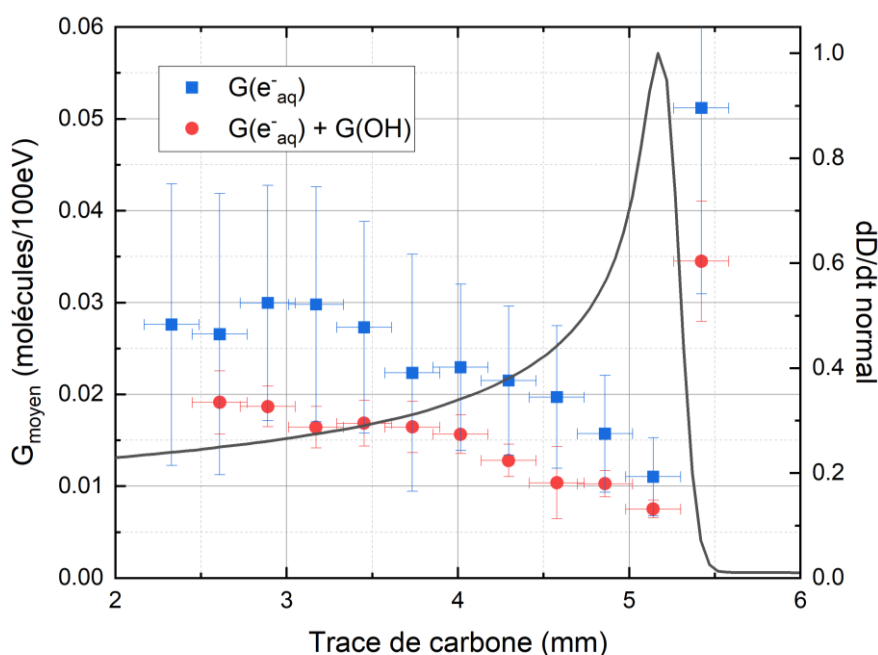


Figure 4-29 : Rendements moyens  $G(e^-_{aq})$  et  $G(OH^*)$  obtenus par fluorescence des solutions de RNO et d'AR irradiées avec un faisceau de carbone à 1,14 GeV et 0,1 nA. Le débit de dose normalisé du faisceau de carbone calculé par Geant4 est aussi représenté.

La figure 4-29 présente les rendements obtenus des mesures d'absorbance des solutions de RNO et d'AR irradiées par des faisceaux de carbones à 1,14 GeV d'intensité 0,1 nA. Huit solutions par système de capteur ont été irradiées. La figure 4-30 présente la moyenne de ces rendements avec leurs barres d'erreur. Le débit de dose normalisé pour un faisceau de carbone de 1,14 GeV est également représenté sur ces deux figures.

Globalement les rendements en absorbance ont le même comportement que celui décrit pour les rendements en fluorescence, aussi bien pour le système RNO que pour celui de l'AR. Les rendements décroissent le long de la trace à mesure que le débit de dose augmente, ils atteignent un minimum dans le PB et remontent fortement dans la zone post-PB. Néanmoins, les valeurs obtenues pour la RNO sont ici au moins 10 fois supérieures à celles obtenues avec l'AR. Ce qui contraste avec les rendements obtenus en fluorescence où les rendements de la RNO et de l'AR étaient du même ordre de grandeur, avec des rendements du système RNO légèrement supérieurs à ceux de celui de l'AR. Sur la figure 4-30, les rendements déduits du système RNO démarrent à 0,028 molécules/100eV, atteignent un minimum de 0,013 molécules/100eV dans le PB et remontent à 0,051 molécules/100eV dans

la zone post-PB. Les rendements déduits du système AR démarrent à 0,0049 molécules/100eV, atteignent un minimum de 0,0026 molécules/100eV dans le PB et remontent à 0,0092 molécules/100eV dans la zone post-PB.

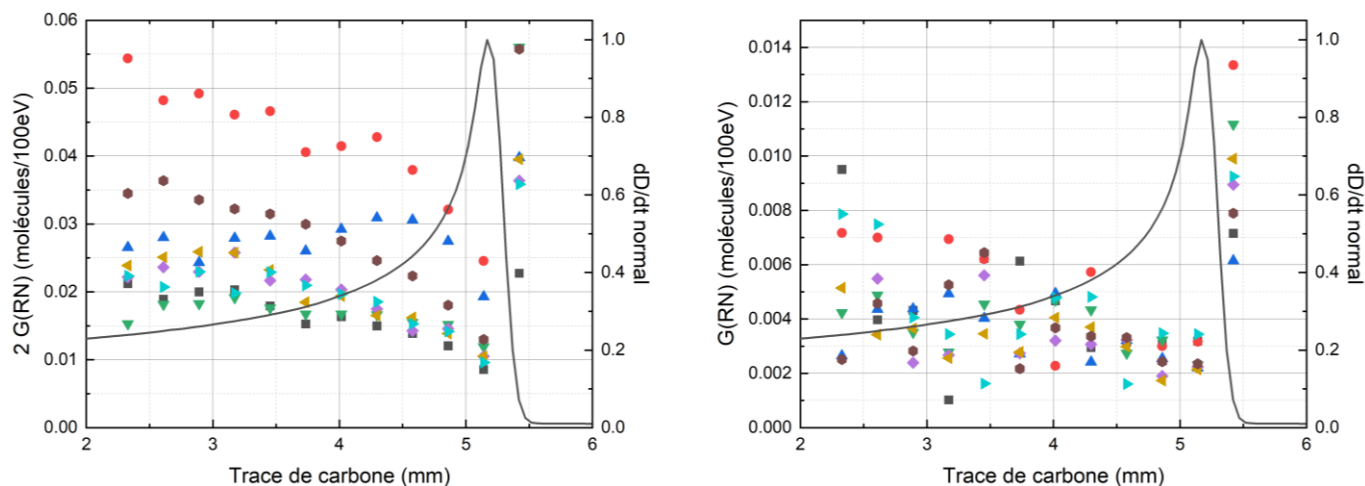


Figure 4-30 : Rendements obtenus par absorbance des solutions de RNO et d'AR irradiées avec un faisceau de carbone à 1,14 GeV et 0,1 nA. Le débit de dose normalisé du faisceau de carbone calculé par Geant4 est aussi représenté.

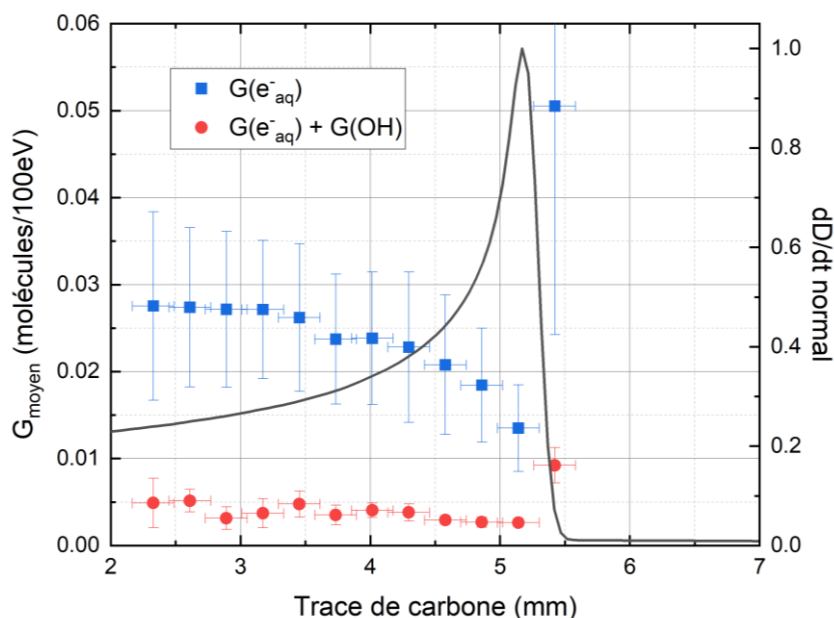


Figure 4-31 : Rendements moyens  $G(e_{aq}^-)$  et  $G(OH^*)$  obtenus par absorbance des solutions de RNO et d'AR irradiées avec un faisceau de carbone à 1,14 GeV et 0,1 nA. Le débit de dose normalisé du faisceau de carbone calculé par Geant4 est aussi représenté.

Les figures 4-32 et 4-33 comparent les rendements obtenus en absorbance et fluorescence pour les solutions de RNO, respectivement d'AR. Réaliser cette comparaison est pertinente car au final, dans cette partie, pour chaque irradiation on mesure la concentration en RN produit que ce soit par absorption et ou par fluorescence. Donc en théorie, les deux méthodes de mesure doivent donner les mêmes résultats pour un même système de capteurs. La figure 4-32 permet de confirmer que pour la RNO on obtient bien les mêmes résultats pour les deux techniques de mesures. En revanche, pour l'AR il y a une différence de presque un ordre de grandeur entre ceux obtenus par fluorescence et ceux obtenus par absorbance, comme le souligne la figure 4-33.

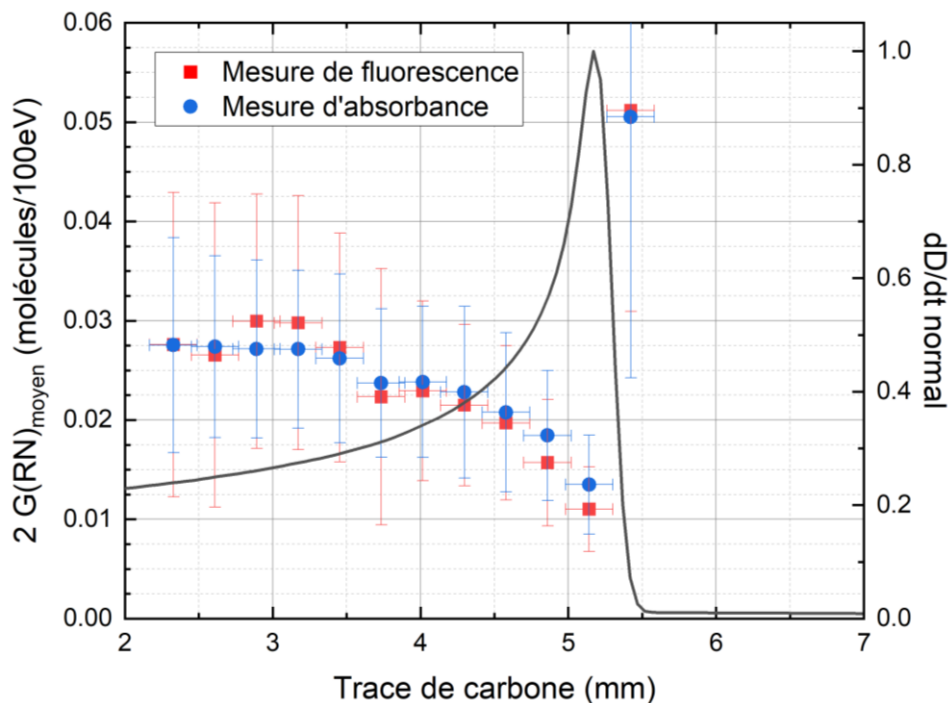


Figure 4-32 : Rendements moyens obtenus par absorbance et fluorescence pour les solutions de RNO avec le débit de dose normalisé d'un faisceau d'ions carbone. Les deux courbes de rendements sont issues des figures 4-28 et 4-30.

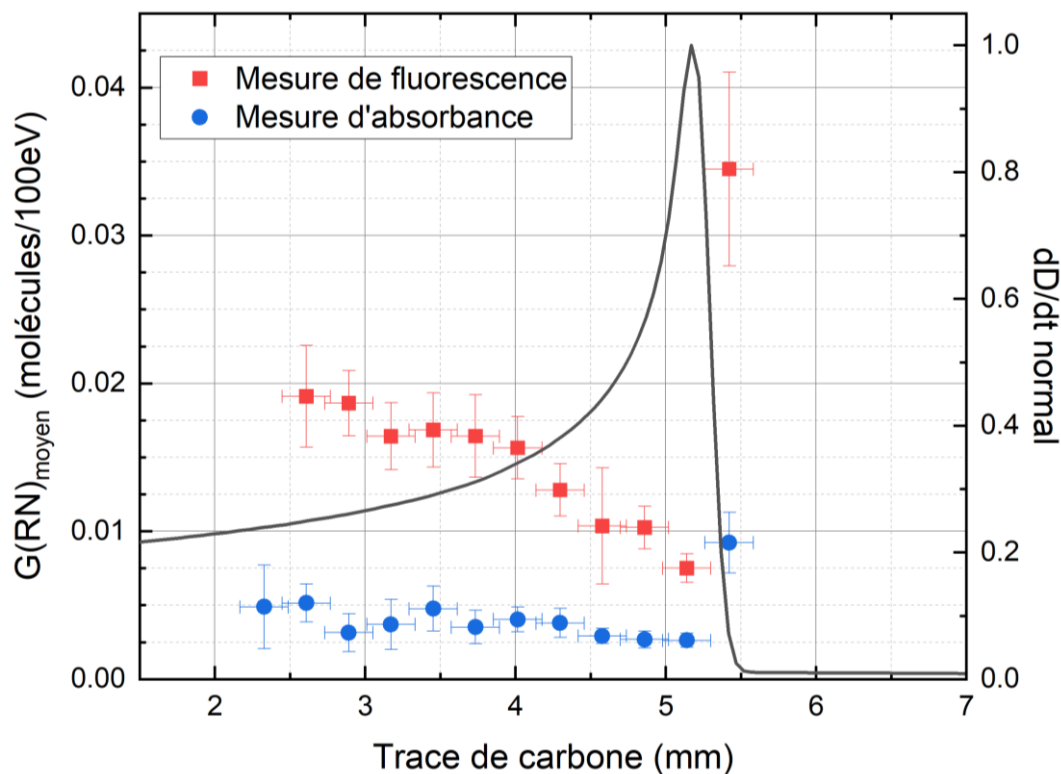


Figure 4-33 : Rendements moyens obtenus par absorbance et fluorescence pour les solutions d'AR avec le débit de dose normalisé d'un faisceau d'ions carbone. Les deux courbes de rendements sont issues des figures 4-28 et 4-30.

Les valeurs de rendements pour  $e_{aq}^-$  dans des traces d'ions carbone présentées dans le tableau 4-22 varient pour la plupart des références entre 0,15 molécules/100eV (pour un TEL variant entre 470 et 980 eV/nm) et 1,9 molécules/100eV (pour un TEL moyen de 14,0 eV/nm). La figure 4-32 montre que les rendements mesurés aussi bien par fluorescence que par absorbance avec le système RNO dans des traces de carbone sont au moins 10 fois inférieures à ceux issus de la littérature pour des capacités de capture équivalente (autour de  $10^6 \text{ s}^{-1}$ ). La valeur obtenue par Baldacchino et al. est également au moins 2 fois supérieure à nos valeurs expérimentales.

Pour le radical  $OH^\bullet$ , les valeurs de rendements de la littérature varient également entre 0,19 et 1,9 molécules/100eV (pour des TEL moyens de 250 et 14 eV/nm) (cf. tableau 4-23). Ainsi, de manière identique au système RNO, les rendements obtenus par le système AR sont au moins 10 fois inférieurs aux rendements de  $OH^\bullet$  dans la littérature aussi bien pour les mesures en fluorescence qu'en absorbance.

## Chapitre IV.

Tableau 4-22 : Rendements de  $e_{aq}^-$  mesurés par fluorescence pour différentes capacité de capture et TEL de carbone. Le TEL ou intervalle de TEL, sur lequel le rendement est mesuré, est précisé ainsi que la capacité de capture.

| Référence                        | TEL<br>$eV.nm^{-1}$ | Capacité de capture<br>$s^{-1}$ | $G(e_{aq}^-)$<br>molécules/100eV |
|----------------------------------|---------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| Ce travail                       | 62                  | $8,60 \times 10^5$              | 0,030                            |
|                                  | 200-980             |                                 | 0,011                            |
| Wasselin-Trupin <sup>63</sup>    | 280                 | $2,20 \times 10^8$              | 0,24                             |
| Baldacchino et al. <sup>64</sup> | 250                 | $3,20 \times 10^6$              | 0,05                             |
| LaVerne et al. <sup>57</sup>     | 470-980             | $3,00 \times 10^5$              | 0,15                             |
|                                  |                     | $3,00 \times 10^6$              | 0,25                             |
| Yamashita et al. <sup>65</sup>   | 14                  | $9,60 \times 10^6$              | 1,9                              |
|                                  | 22                  |                                 | 1,25                             |
|                                  | 110                 |                                 | 0,9                              |

Tableau 4-23 : Rendements de  $OH^*$  pour différentes capacité de capture et TEL de carbone. Le TEL ou intervalle de TEL, sur lequel le rendement est mesuré, est précisé ainsi que la capacité de capture. Les rendements de la thèse présentés dans ce tableau sont ceux de RN mesurés par fluorescence avec les solutions d'AR (dans ce cas on rappelle que  $G(RN) = G(e_{aq}^-) + G(OH^*)$ ).

| Référence                        | TEL<br>$eV.nm^{-1}$ | Capacité de capture<br>$s^{-1}$ | $G(OH^*)$<br>molécules/100eV |
|----------------------------------|---------------------|---------------------------------|------------------------------|
| Ce travail                       | 62                  | $4,20 \times 10^5$              | 0,019                        |
|                                  | 200-980             |                                 | 0,007                        |
| Wasselin-Trupin <sup>63</sup>    | 280                 | $2,90 \times 10^6$              | 0,21                         |
| Baldacchino et al. <sup>64</sup> | 250                 | $3,20 \times 10^6$              | 0,19                         |
| Smith et al. <sup>58</sup>       | 470-980             | $1,30 \times 10^6$              | 0,24                         |
|                                  |                     | $1,30 \times 10^7$              | 0,5                          |
| Yamashita et al. <sup>65</sup>   | 14                  | $1,30 \times 10^6$              | 1,9                          |
|                                  | 22                  |                                 | 1,45                         |
|                                  | 110                 |                                 | 0,9                          |

### 4.3.4.3. Discussion

La combinaison des systèmes de capteur RNO/RN et AR/RN pour étudier simultanément les rendements de  $e_{aq}^-$  et de  $OH^\bullet$  semble donner des valeurs de rendements très sous-évaluées par rapport à celles de la littérature. Même si les conditions et les méthodes sont différentes et qu'il n'existe que très peu de déterminations dans la littérature, on a tout de même un écart important, souvent d'un ordre de grandeur. On peut explorer plusieurs pistes pour expliquer ces écarts.

La première est que le RN réagit dans les traces d'ionisation avec d'autres produits de radiolyse pour donner des espèces non-fluorescentes ou non-absorbantes aux longueurs d'onde étudiées. Plusieurs auteurs ont relevé le fait que le RN était capable de se faire réduire de manière réversible en dihydrorésorufin, une molécule non-fluorescente.<sup>50,51,66,67</sup> Étant donné qu'une grande quantité d'espèces réductrices sont produites dans les traces d'ionisation (à commencer par  $e_{aq}^-$ ), une partie du RN produit est vraisemblablement réduit en dihydrorésorufin durant nos irradiations, faussant ainsi les rendements en RN.

Une autre piste concerne le phénomène de « quenching » ou d'atténuation de la fluorescence dans les traces d'ionisation. Comme les propriétés de fluorescence d'une molécule dépendent fortement de leur environnement chimique, dans les traces d'ionisation présentant une forte densité d'ionisation, une forte concentration locale d'espèces radicalaires et d'ions, une acidité des traces constatée dans quelques articles on a probablement un impact sur le rendement quantique de fluorescence de RN.<sup>68</sup> Dans le cas de la RNO, cet impact semble faible étant donné que les résultats en absorbance recourent bien ceux obtenus en fluorescence mais les résultats dépendaient aussi d'un faisceau instable en intensité.

L'utilisation de AR comme capteur a également comme limitation actuelle que son mécanisme de conversion en RN est mal connu. Debski a montré que ce mécanisme est un mécanisme d'oxydation à un électron.<sup>55</sup> La seconde étape de formation de RN à partir du radical intermédiaire nécessite que l'on s'y attarde. Debski et al ont postulé qu'il se dismutait (comme dans le mécanisme avec RNO), alors que des résultats en radiolyse continue gamma, effectué par notre équipe, montre qu'il y a égalité entre  $G(RN)$  et  $G(OH)$ . Une dismutation



nécessiterait, comme pour le mécanisme de réduction de RNO, qu'il y ait 2 oxydations de AR pour former une mole de RN. L'étape de transformation du radical oxyde de AR en RN est d'un autre type. Cette étape n'est pas à ce jour convenablement caractérisé (type, constante de vitesse, assistance d'une autre espèce, par exemple O<sub>2</sub>...). Les espèces intermédiaires ainsi que les réactions intermédiaires dans un mécanisme de plus d'une étape, peuvent être sensibles à l'environnement radicalaires dans les traces d'ionisation, denses pour les TEL élevés.

Pour autant le couple RNO/AR comme système de capteur fluorescent a présenté quelques résultats intéressants. En premier lieu, ces deux capteurs ont été capables de détecter une remontée des rendements dans la zone post-PB d'un faisceau de proton (cf. figure 4-21 et 4-22). De plus, il semblerait qu'ils soient également capables de détecter en fluorescence les traces produites par la génération de fragments dans la zone post-PB de faisceau de carbone (cf. figure 4-26). Enfin, les deux systèmes semblent capables de détecter la variation des valeurs de rendement le long des traces d'ions.

### 4.4. Mesure du rendement de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Le peroxyde d'hydrogène, comme le dihydrogène, est une molécule formée par la recombinaison radicalaire, en l'occurrence de OH<sup>\*</sup>, dans les traces d'ionisation. A TEL élevé, le rendement de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> augmente consécutivement à la densité d'ionisation qui est plus élevée que dans les grappes d'ionisation caractéristiques des TEL faibles.<sup>63</sup> Il est donc très intéressant de tenter de doser cette molécule directement dans le pic de Bragg d'une particule du type proton.

#### 4.4.1. Principes de dosage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

##### 4.4.1.1. Dosage par chimiluminescence

#### ***Généralités sur la chimiluminescence***

La chimiluminescence est un phénomène physico-chimique semblable à la fluorescence. Une molécule dans un état excité passe vers un état moins haut en énergie en émettant un photon. La différence avec la fluorescence concerne l'origine de l'excitation. En fluorescence,

c'est par absorption d'un photon que la molécule atteint son état excité. En chimiluminescence, c'est une réaction chimique exothermique qui apporte l'énergie suffisante pour passer la molécule dans son état excité. Champiat, et al.<sup>69</sup> identifie 3 conditions requises pour qu'une réaction génère de la chimiluminescence :

- 1) Un composé intermédiaire formé préliminairement ;
- 2) Ce composé doit pouvoir passer dans un état excité via l'énergie chimique dégagée par une réaction exothermique ;
- 3) Ce composé excité doit pouvoir se désexciter en émettant un photon (chimiluminescence directe) ou doit pouvoir transférer son énergie à une molécule luminescente (chimiluminescence indirecte).

Le luminol est une molécule luminescente dont la paternité est disputée. A. J. Schmitz est souvent considéré comme le premier chimiste à avoir synthétisé la molécule en 1902, cependant la découverte de la molécule pourrait remonter à 1853. Toujours est-il qu'au début du 20<sup>ème</sup>, le luminol et ses propriétés luminescentes sont connus et étudiés.<sup>70</sup> En 1928, Albrecht met en évidence que le sang (ainsi que d'autres substances) améliore la luminescence du luminol dans des solutions basiques d'hydrogène peroxyde.<sup>71</sup> Et en 1937 Specht réalise une étude démontrant la possibilité d'utiliser le luminol comme moyen chimique pour résoudre des scènes de crime.<sup>72</sup> Le luminol est un composé à luminescence directe dont le spectre d'émission a son maximum à 425 nm. L'isoluminol est un dérivé du luminol avec le même spectre d'émission (Figure 4-34) et un rendement de chimiluminescence plus grand.

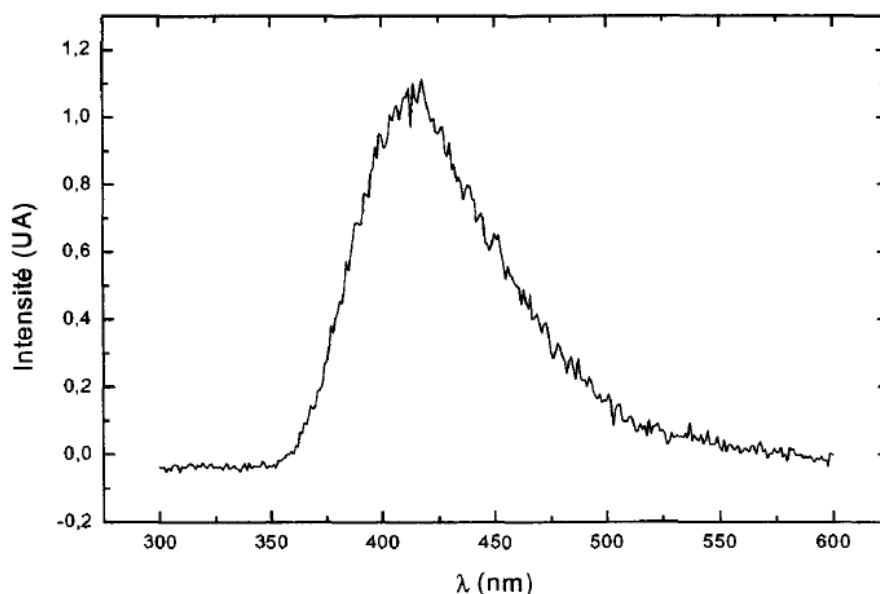


Figure 4 - 34 Spectre d'émission de l'isoluminol dans une solution basique (2 M de NaOH) d'isoluminol, en présence de microperoxydase et mélangée à une solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>63</sup>

De manière similaire à la fluorescence, il existe une notion de rendement quantique de chimiluminescence. Ici il s'exprime selon le rapport suivant.

$$\varphi_{CL} = \frac{\text{nombre photons émis}}{\text{nombre de molécules du réactif dosé ayant réagi}} \quad (4.23)$$

Ce rendement peut également s'exprimer selon le produit suivant.

$$\varphi_{CL} = \varphi_C \times \varphi_{EE} \times \varphi_{FL} \quad (4.24)$$

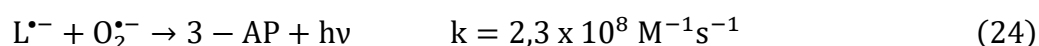
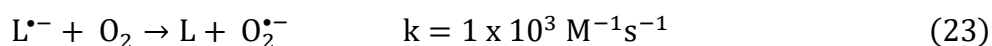
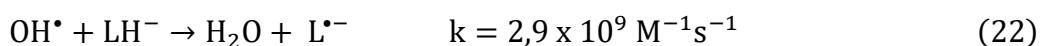
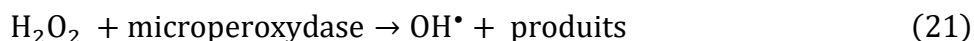
Où  $\varphi_C$  est le rendement chimique de la réaction entre le luminophore et le produit à doser ;  $\varphi_{EE}$  est le rendement de formation du produit à l'état excité ; et  $\varphi_{FL}$  le rendement de fluorescence du produit excité. Il est à noter que le rendement de chimiluminescence dépasse rarement 0,01.

### **Dosage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Le dosage par chimiluminescence est une méthode de dosage qui est similaire au dosage par fluorescence. Le principe est le même : on fait réagir l'espèce que l'on souhaite doser avec un luminophore (par exemple du luminol) pour obtenir soit un produit luminescent (luminescence directe) soit un intermédiaire qui réagira avec un autre luminophore (luminescence indirecte). Et de la même façon que pour la fluorescence, il est nécessaire de

réaliser au préalable une courbe de calibration dans des conditions chimiques similaires à celle du dosage. Ainsi, en mesurant la lumière émise par la solution dosée on en déduit la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Dans notre cas, le choix a été fait d'utiliser une méthode de dosage utilisant l'isoluminol. L'ensemble des réactions que peut subir cette molécule en présence d'espèces radiolytiques sont les mêmes que celles subies par le luminol. Eriksen et Lind ont réalisé l'inventaire de ces réactions et ont mis en évidence que le mécanisme en condition basique conduisant à l'émission de luminescence implique les radicaux OH<sup>•</sup> et O<sub>2</sub><sup>•-</sup>.<sup>73,74</sup> La molécule formée à l'issue de ce mécanisme et émettant la lumière est le 3-aminophthalate (3-AP). Lors du dosage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ce dernier ne réagit pas directement avec l'isoluminol, il doit d'abord se « casser » en deux radicaux OH<sup>•</sup>, ce qui déclenche ensuite la série de réactions amenant à la production de luminescence. Cependant, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> étant relativement stable il est nécessaire d'introduire un catalyseur, en l'occurrence une enzyme, la microperoxydase, afin que le dosage se fasse quantitativement.<sup>75,76</sup> L'ensemble des réactions amenant à l'émission de luminescence sont les réactions (21) à (24).

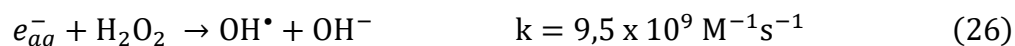
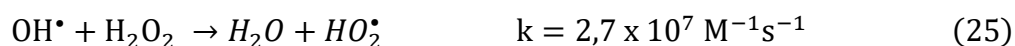


Le rendement de chimiluminescence étant particulièrement sensible au pH, tous les dosages ont été réalisés dans des solutions avec une concentration en NaOH de 2 M. De cette façon, le pH a été maintenu à 13 pour tous les dosages ce qui a limité au maximum l'influence du pH sur le rendement en luminescence.

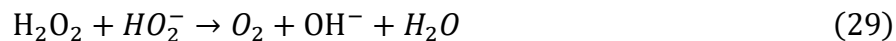
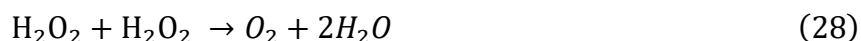
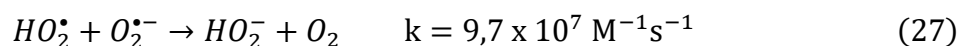
Enfin, pour déterminer les rendements de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> il a été décidé de tirer profit de la relation linéaire entre la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la dose reçue. Il nous a suffi de mesurer sa concentration pour différentes doses délivrées dans l'échantillon (en faisant varier la durée d'irradiation), puis de tracer la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en fonction de la dose délivrée pour pouvoir récupérer son rendement via la pente de la droite obtenue.

**Détermination du rendement primaire de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par l'utilisation du système de capteur nitrate/nitrite**

Le dosage direct de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans l'eau pure ne renseigne pas sur son rendement primaire. Il est en effet attaqué par les radicaux OH• et e<sup>-</sup><sub>aq</sub> qui réussissent à s'échapper des grappes d'ionisation lors du passage à l'étape de chimie homogène. Ces attaques sont décrites par les réactions (25) et (26).<sup>13,77,78</sup>



De plus, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> doit être dosé rapidement après la réaction car bien que « relativement stable », il n'en demeure pas moins une espèce métastable qui peut être consommée par des réactions de dismutation.<sup>77</sup>



La solution la plus évidente pour éviter les attaques sur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est d'utiliser un système chimique de capteur de OH• et e<sup>-</sup><sub>aq</sub> afin de le protéger. Un système classiquement utilisé est le système nitrate/nitrite qui a été largement étudié et utilisé pour mesurer les rendements de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>13,79-81</sup> Les ions nitrates captent e<sup>-</sup><sub>aq</sub> et les ions nitrite le radical OH•. Les réactions ci-dessous décrivent le mécanisme de protection à l'œuvre avec ce système. Il est à noter que le système nitrate/méthanol fonctionne de manière analogue et est une alternative au système nitrate/nitrite.<sup>77</sup>



Cependant, cette solution n'est pas idéale car la capture de OH• par le nitrite rentre directement en compétition avec le mécanisme de formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> présenté au premier chapitre.<sup>80,82-85</sup> La conséquence de cela est une diminution du rendement mesuré de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## Chapitre IV.

Pour contourner cette difficulté, il est nécessaire d'utiliser la relation que Sworski a établi entre le rendement de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la concentration en capteurs de  $\text{OH}^\bullet$ .<sup>84</sup> Il a en effet démontré que dans un large domaine de concentration en capteur de  $\text{OH}^\bullet$ , il est possible d'écrire  $G(\text{H}_2\text{O}_2)$  comme une expression linéaire de la racine cubique de la concentration en capteur. La relation est de la forme:

$$G(\text{H}_2\text{O}_2) = a \times \sqrt[3]{[S]} + G_0(\text{H}_2\text{O}_2) \quad (4.25)$$

Avec  $a < 0$  et qui représente l'efficacité de capture des radicaux par le capteur S.  $G_0(\text{H}_2\text{O}_2)$  quant à lui est l'ordonnée à l'origine de la droite et représente le rendement de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour une concentration en capteur S nulle, c'est-à-dire son rendement primaire.

Ainsi la méthode pour déterminer le rendement de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilisée au cours de cette thèse peut se synthétiser avec la figure suivante.

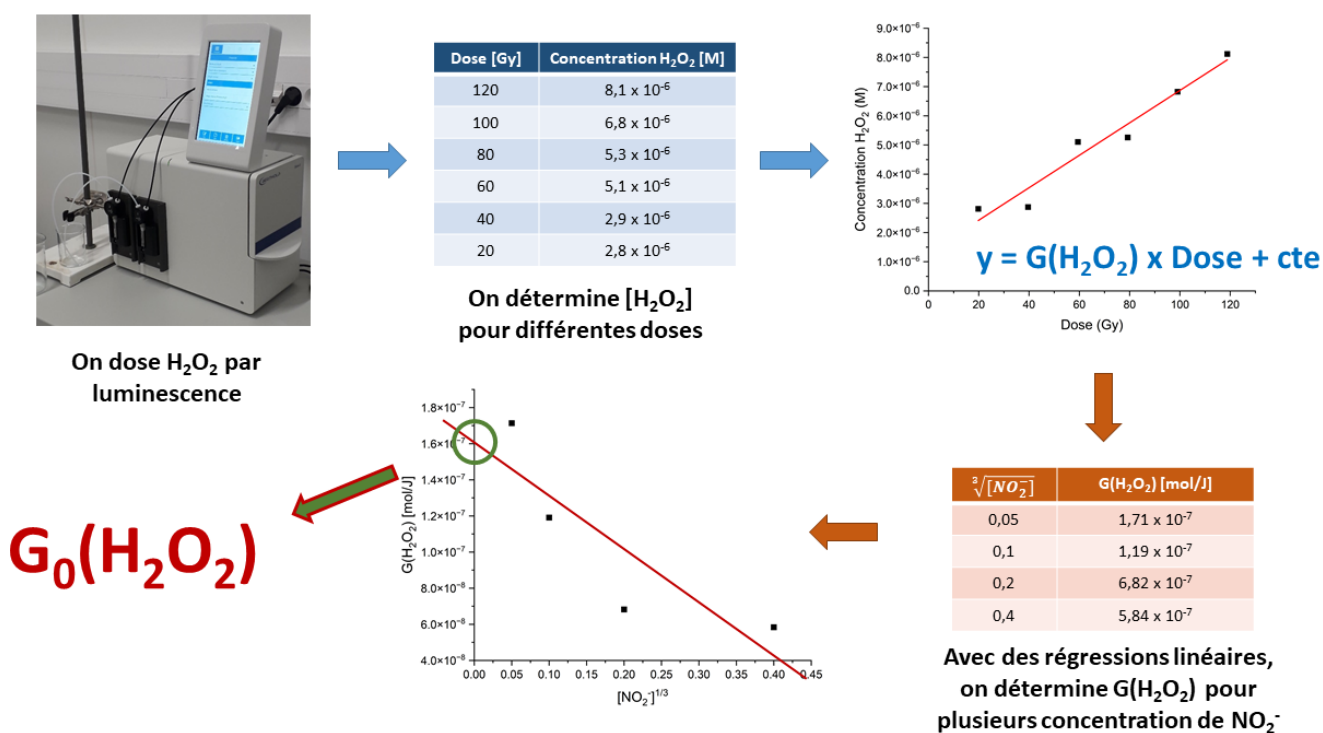
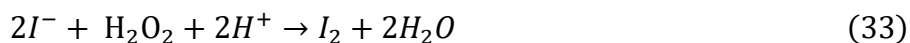


Figure 4-35 : Schéma synthétique de la méthode de mesure du rendement primaire de  $\text{H}_2\text{O}_2$

### 4.4.1.2. Dosage par la méthode de Ghormley

La méthode de dosage par chimiluminescence est une méthode qui nécessite d'étalonner l'appareil de mesure avec une solution de concentration connue en  $H_2O_2$ . La solution qui a servi de référence était une solution commerciale de peroxyde d'hydrogène à 30 % diluée  $10^6$  fois. Pour déterminer précisément sa concentration, et de façon absolue, nous avons utilisé la méthode de Ghormley qui est un dosage colorimétrique reposant sur l'oxydation des ions iodures par le peroxyde d'hydrogène.<sup>86</sup> Son mécanisme est décrit par les réactions (33) et (34).



Ce dosage est effectué dans une solution aqueuse tamponnée par du phtalate acide de potassium (pH = 6). La réaction d'oxydation de l'ion iodure est catalysée par le molybdate de potassium. L'ion  $I_3^-$  a un maximum d'absorbance à 350 nm ( $\epsilon = 25800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

Lors d'un dosage, on mélange 2 volumes égaux de solution à doser avec le réactif de Ghormley. Après 5 minutes d'attente, on mesure la concentration en ion  $I_3^-$  par absorption en utilisant comme référence un mélange équivolumique de réactif de Ghormley et d'eau distillée.

### 4.4.2. Protocoles

#### 4.4.2.1. Préparation des solutions chimiques et protocole de dosage

Les dosages par chimiluminescence ont été réalisés avec un luminomètre Sirius 2 LB 9526 de chez Berthold et qui est présenté sur la figure 4-36. Les tubes à luminescence utilisés étaient fournis avec le luminomètre. Ils étaient en polystyrène et d'une contenance de 5 mL (12 x 75 mm). La méthode de calibration de l'appareil est détaillée dans la partie suivante. L'appareil est équipé d'une console de commande qui permet de le contrôler et de lui implémenter des protocoles de mesure. Il est également équipé de 2 injecteurs d'une capacité pouvant aller jusqu'à 500  $\mu\text{L}$  et chacun relié à un réservoir de réactif. Les solutions à analyser sont versées dans les tubes à luminescence et placées dans le porte-tube.

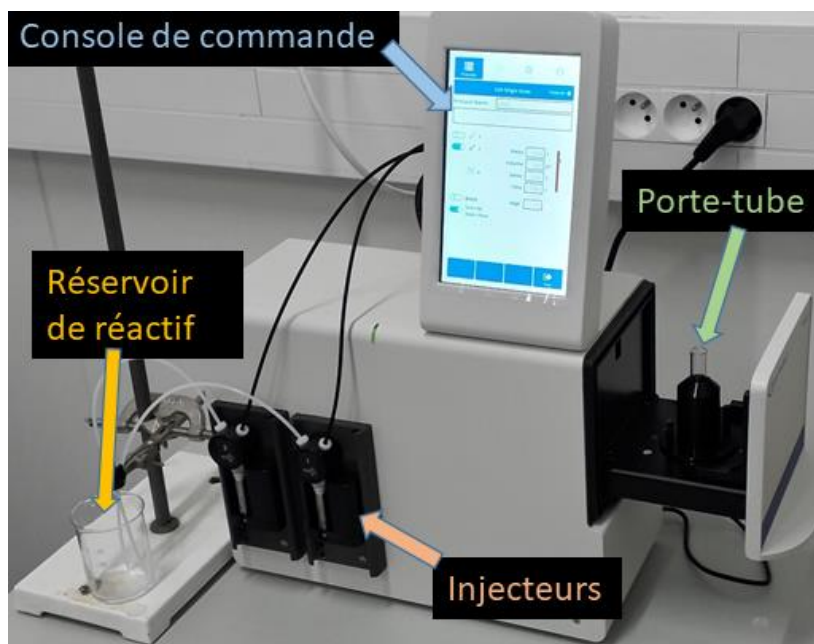


Figure 4-36 : Luminomètre Sirius 2 LB 9526 utilisé pour les mesures de chimiluminescence.

Le détecteur de luminescence du LB 9526 est un tube photomultiplicateur (TPM) capable de mesurer la lumière dans le domaine 300-630 nm. Il applique une méthode de comptage de photon en convertissant et accumulant chaque photon détecté en impulsion électrique. Ainsi, le nombre d'impulsions enregistrées par l'appareil est directement proportionnel à l'intensité lumineuse de l'échantillon. La particularité des mesures en bio- ou chimiluminescence est qu'il n'y a pas d'unité de mesure standardisée. Donc des mesures de chimiluminescence ne sont comparables directement que si elles sont effectuées sur le même instrument. Pour cet appareil, l'unité de mesure utilisé est le « RLU/s », c'est-à-dire l'unité de lumière relative rapportée au nombre d'impulsions de photon individuel comptés durant 1 seconde. Le TPM étant très sensible, un obturateur se ferme automatiquement lorsque le tiroir du porte-tube est ouvert.

Le réactif utilisé pour doser les échantillons était une solution aqueuse d'isoluminol (4-aminophtalhydrazide, 98%) de  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ , avec  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  de microperoxydase (peroxydase type II fabriquée à partir de raifort) ;  $0,1 \text{ M}$  de méthanol et  $2 \text{ M}$  d'hydroxyde de sodium. Tous les produits cités ont été fournis par Sigma-Aldrich. Le solvant utilisé est de l'eau ultrapure. Le réactif était placé dans un bécher avec un tuyau relié à l'un des injecteurs.

Lors d'une mesure, un échantillon irradié est d'abord dilué 10 fois afin d'éviter une saturation du luminomètre.  $250 \text{ }\mu\text{L}$  de l'échantillon dilué sont injectés dans un tube à



luminescence, puis le tube est placé dans le porte-tube et le tiroir fermé. Dès que le tiroir est fermé, l'appareil lance une séquence de mesure qui consiste en 0,5 s d'attente suivi de l'injection de 250  $\mu\text{L}$  de réactif, puis de 0,25 s d'attente et enfin de la mesure sur une durée de 1 s. A la fin de la mesure, l'appareil sauvegarde l'intensité lumineuse mesurée sur son espace de stockage de donnée.

### 4.4.2.2. Etalonnage de l'appareil de luminescence

La calibration du luminomètre s'effectue de manière analogue à la calibration en fluorescence décrite dans la partie 4.3. Des mesures de luminescence sont effectuées sur des solutions de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de concentration connue et réalisées à partir d'une concentration commerciale à 30 % fournie par Merck. Puis la droite de calibration est tracée.

La concentration de la solution commerciale de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a été vérifiée par un dosage de Ghormley. Pour réaliser ce dosage, une solution A d'iodure de potassium est préparée dans une fiole de 500 mL. Dans cette fiole sont ajoutés 33,0 g d'iodure de potassium (fourni par VWR Chemicals) ; 0,99 g de granule d'hydroxyde de sodium (fournis par SIGMA Aldrich) et 0,1 g de heptamolybdate tétrahydrate d'ammonium (fourni par VWR Chemicals). La fiole est ensuite complétée avec de l'eau.

Une solution B de tampon phtalique est ensuite préparée en versant dans une fiole de 500 mL 4,067 g d'acide phtalique et 5,930 g de phtalate de di-potassium (fournis par Merck), puis en la complétant avec de l'eau ultrapure. La solution est agitée avec un barreau aimanté durant la nuit afin de bien dissoudre les solides introduits. Avant le dosage, le pH du tampon a été contrôlé à 3,84.

Le réactif de Ghormley est préparé en mélangeant 25 mL de la solution A avec 25 mL de la solution B. Un dosage est réalisé en mélangeant 2 mL de réactif de Ghormley avec 2 mL de solution à doser, puis on laisse réagir le mélange obtenu pendant 5 minutes. Enfin, on fait une mesure d'absorbance pour déterminer la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Pour la calibration du luminomètre, les mesures d'absorbance ont été réalisées avec un spectromètre d'absorption Shimadzu 2600-UVi réglé sur une vitesse de scan lente, sur un pas de 0,1 nm et sur le domaine 340-360 nm.

## Chapitre IV.

Comme la solution commerciale utilisée a une concentration théorique de 10 M, il a été décidé de la doser pour des dilutions allant de  $2.10^5$  à  $10^6$  fois afin de travailler avec des absorbances comprises entre 0,1 et 1. Enfin, chaque dilution a été dosée 3 fois. Les absorbances mesurées, ainsi que les concentrations de la solution commerciale qui en ont été déduites, sont rassemblées dans le tableau 4-24.

Tableau 4-24 : Mesures d'absorbance réalisées sur des solutions diluées de la solution commerciale de peroxyde d'hydrogène à 30 %.

| dilution   | $10^6$         | $5.10^5$       | $3,33.10^5$    | $2,5.10^5$     | $2.10^5$       |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| concentration théorique (M)                          | $1.10^{-5}$    | $2.10^{-5}$    | $3.10^{-5}$    | $4.10^{-5}$    | $5.10^{-5}$    |
| absorbance   | 0,152          | 0,302          | 0,454          | 0,627          | 0,749          |
|  | 0,158          | 0,304          | 0,451          | 0,613          | 0,75           |
|  | 0,152          | 0,293          | 0,462          | 0,595          | 0,751          |
| absorbance moyenne                                   | 0,154          | 0,300          | 0,456          | 0,612          | 0,750          |
| concentration mesurée (M)                            | $1,19.10^{-5}$ | $2,32.10^{-5}$ | $3,53.10^{-5}$ | $4,74.10^{-5}$ | $5,81.10^{-5}$ |
| Concentration de la solution commerciale mesurée (M) | 11,94          | 11,61          | 11,77          | 11,85          | 11,63          |

Au final la concentration utilisée pour la calibration était la moyenne des concentrations mesurées et étaient de 11,76 M. Les mesures de calibrations faites avec le luminomètre sont rassemblées dans le tableau 4-25 et la courbe de calibration obtenue est présentée sur la Figure 4-37. La pente donne le rapport entre la concentration en  $H_2O_2$  et l'intensité de luminescence et l'ordonnée à l'origine renseigne sur la valeur du bruit de fond lumineux qu'il faut soustraire aux mesures.

Tableau 4-25 Points de mesure de la calibration du luminomètre.

| Concentration (M) | Luminescence (RLU/s) |
|-------------------|----------------------|
| 0                 | 237202               |
| $5,88E-08$        | 318887               |
| $1,18E-07$        | 474209               |
| $5,88E-07$        | 923343               |
| $1,18E-06$        | 1540702              |
| $2,35E-06$        | 2737841              |

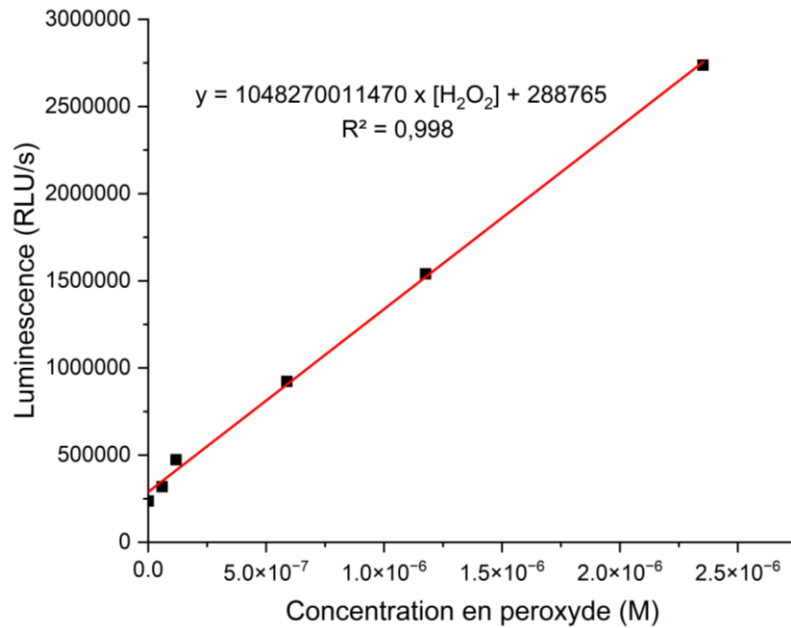


Figure 4-37 : Courbe de calibration du luminomètre réalisée le 20/06/2022.

#### 4.4.2.3. Calcul de la dose reçue

La particularité du calcul de la dose pour nos mesures sur  $H_2O_2$ , est que ces mesures ne sont pas réalisées in-situ, et qu'elles portent sur l'échantillon complet et non pas sur une localisation spatiale précise dans l'échantillon. Donc dans ce cas de figure, il faut utiliser directement la dose et pas le débit de dose pour remonter aux rendements. Le calcul de la dose se base sur l'expression de l'ELF intégrée, qui est détaillée dans la partie 2.5.3, et qui représente l'énergie totale moyenne déposée par un proton sur la portion de trace considérée. Evidemment, en fonction de l'énergie initiale des protons et de l'épaisseur de la cuvette, la valeur de l'énergie déposée varie et il faut donc la calculer pour chaque combinaison de ces paramètres. La dose qui en découle est donnée par l'expression 4.20.

$$\text{Dose} = \frac{I \cdot t \cdot E_{\text{proton}}}{\rho \cdot V} \quad (4.26)$$

Avec  $E_{\text{proton}}$  l'énergie moyenne déposée par un proton en  $\text{J.proton}^{-1}$ ,  $I$  le débit en protons du faisceau en  $\text{protons.s}^{-1}$ ,  $\rho$  la masse volumique de l'eau pure (ici  $1 \text{ kg.L}^{-1}$ ),  $V$  le volume de l'échantillon irradié en L,  $t$  la durée de l'irradiation en s et la dose en Gy (i.e.  $\text{J.kg}^{-1}$ ).

#### 4.4.2.4. Paramètre d'irradiation et échantillons irradiés

Nous avons décidé de réaliser des mesures de rendement sur  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec des faisceaux de protons de 25 MeV et de 62 MeV, avec des intensités de 0,25 nA et un diamètre de 8 mm. Deux types de cuvette ont été utilisés pour ces mesures : les cuvettes de  $1 \times 1 \times 4,3 \text{ cm}^3$  utilisées pour toutes les autres expériences et des cuvettes de  $0,4 \times 1 \times 4,3 \text{ cm}^3$  (donc avec une épaisseur de solution traversée par les protons de 4 mm et un chemin optique de 1 cm) en polystyrène (Kartell, 01941-00). L'objectif ici était de mesurer les rendements en  $\text{H}_2\text{O}_2$  en prenant en compte ou pas le PB. Au total cela représente 4 combinaisons de 2 paramètres : 2 épaisseurs et 2 énergies.

Pour chaque combinaison, en raison de la méthode de dosage par chimiluminescence expliquée dans la partie 4.4.1, des irradiations pour 4 concentrations différentes en nitrite ont été réalisées. Et pour chaque concentration de nitrite, des irradiations ont été réalisées pour 6 doses, c'est-à-dire 6 durées d'irradiation différentes. Donc au total, la mesure du rendement en  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour une énergie de proton et un type de cuvette donné, a nécessité 24 irradiations différentes. Au final 96 irradiations ont été réalisées pour déterminer 4 rendement primaires de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Les solutions irradiées contenaient toutes  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  de nitrate de sodium (pureté  $\geq 99,0 \%$ , Sigma-Aldrich). Les concentrations de nitrite de sodium (pour analyse, Merck) utilisée étaient  $0,000125 \text{ M}$  ( $[\text{NO}_2^-]^{1/3} = 0,05$ ) ;  $0,001 \text{ M}$  ( $[\text{NO}_2^-]^{1/3} = 0,1$ ) ;  $0,008 \text{ M}$  ( $[\text{NO}_2^-]^{1/3} = 0,2$ ) et  $0,064 \text{ M}$  ( $[\text{NO}_2^-]^{1/3} = 0,4$ ). Le solvant utilisé était de l'eau ultrapure. Les 6 durées d'irradiation différentes qui ont été appliquées sur les échantillons étaient de 5, 10, 15, 20, 25 et 30 s. Les concentrations en nitrite et nitrate étant inférieures à  $10^{-1} \text{ M}$  dans tous les échantillons, on est certain que ces deux espèces n'interagissent pas avec les propriétés de luminescence de l'isoluminol durant le dosage.<sup>63</sup> Enfin toutes les solutions ont été désaérées avec un barbotage à l'argon (Argon BIP de Air Products). Les valeurs mesurées de luminescence sont rassemblées dans les tableaux 4-26 à 4-29.

## Chapitre IV.

Tableau 4-26 : Valeurs de luminescence mesurées lors des irradiations avec un faisceau de proton à 25 MeV et des cuvettes de 4 mm. Pour chaque valeur, la durée d'irradiation ainsi que la racine cubique de la concentration en  $\text{NO}^{2-}$  est indiquée. L'unité associée à la mesure est spécifique au luminomètre utilisé.

### 25 MeV, 4 mm

| Durée d'irradiation (s) | $\sqrt[3]{M} = 0,05$ | $\sqrt[3]{M} = 0,1$ | $\sqrt[3]{M} = 0,2$ | $\sqrt[3]{M} = 0,4$ |
|-------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 30                      | 1 437 586            | 1 319 899           | 1 989 111           | 1 713 639           |
| 25                      | 1 274 484            | 1 155 732           | 1 795 994           | 1 259 859           |
| 20                      | 920 325              | 956 798             | 1 704 372           | 1 107 782           |
| 15                      | 1 073 234            | 937 246             | 1 587 113           | 2 038 889           |
| 10                      | 954 894              | 653 846             | 1 555 904           | 2 133 361           |
| 5                       | 853 802              | 646 107             | 1 580 958           | 2 545 364           |

Tableau 4-27 : Valeurs de luminescence mesurées lors des irradiations avec un faisceau de proton à 25 MeV et des cuvettes de 10 mm. Pour chaque valeur, la durée d'irradiation ainsi que la racine cubique de la concentration en  $\text{NO}^{2-}$  est indiquée. L'unité associée à la mesure est spécifique au luminomètre utilisé.

### 25 MeV, 10 mm

| Durée d'irradiation (s) | $\sqrt[3]{M} = 0,05$ | $\sqrt[3]{M} = 0,1$ | $\sqrt[3]{M} = 0,2$ | $\sqrt[3]{M} = 0,4$ |
|-------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 30                      | 1 886 493            | 1 721 824           | 1 486 095           | 1 304 548           |
| 25                      | 1 764 466            | 1 774 883           | 1 507 751           |                     |
| 20                      | 1 804 351            | 1 821 359           | 1 604 395           | 1 272 215           |
| 15                      | 1 761 352            | 1 920 213           | 1 708 705           | 938 971             |
| 10                      | 1 752 826            | 1 564 822           | 1 632 439           | 1 108 119           |
| 5                       | 1 813 666            | 1 441 661           | 1 458 954           | 1 511 982           |

## Chapitre IV.

Tableau 4-28 : Valeurs de luminescence mesurées lors des irradiations avec un faisceau de proton à 62 MeV et des cuvettes de 4 mm. Pour chaque valeur, la durée d'irradiation ainsi que la racine cubique de la concentration en  $\text{NO}_2^-$  est indiquée. L'unité associée à la mesure est spécifique au luminomètre utilisé.

**62 MeV, 4 mm**

| Durée d'irradiation (s) | $\sqrt[3]{M} = 0,05$ | $\sqrt[3]{M} = 0,1$ | $\sqrt[3]{M} = 0,2$ | $\sqrt[3]{M} = 0,4$ |
|-------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 30                      | 1 614 300            | 1 362 281           | 1 623 438           | 1 764 267           |
| 25                      | 1 480 067            | 1 365 550           | 1 550 146           | 1 592 256           |
| 20                      | 1 383 675            | 1 212 714           | 1 395 327           | 1 571 011           |
| 15                      | 1 430 522            | 1 341 774           | 1 220 322           | 1 465 624           |
| 10                      | 1 335 572            | 1 085 156           | 1 234 548           | 1 416 470           |
| 5                       | 1 511 499            | 950 322             | 1 014 883           | 1 319 670           |

Tableau 4-29 : Valeurs de luminescence mesurées lors des irradiations avec un faisceau de proton à 62 MeV et des cuvettes de 10 mm. Pour chaque valeur, la durée d'irradiation ainsi que la racine cubique de la concentration en  $\text{NO}_2^-$  est indiquée. L'unité associée à la mesure est spécifique au luminomètre utilisé.

**62 MeV, 10 mm**

| Durée d'irradiation (s) | $\sqrt[3]{M} = 0,05$ | $\sqrt[3]{M} = 0,1$ | $\sqrt[3]{M} = 0,2$ | $\sqrt[3]{M} = 0,4$ |
|-------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 30                      | 1 316 296            | 1 187 302           | 1 255 282           | 1 213 197           |
| 25                      | 1 107 188            | 1 139 650           | 1 191 500           | 1 169 160           |
| 20                      | 973 742              | 970 082             | 1 104 796           | 996 721             |
| 15                      | 840 873              | 891 526             | 1 080 794           | 745 290             |
| 10                      | 665 188              | 769 607             | 1 004 005           | 889 198             |
| 5                       | 498 555              | 653 895             | 930 693             | 998 366             |

### 4.4.3. Résultats et discussion

Les figures 4-38 à 4-41 présentent les concentrations en  $\text{H}_2\text{O}_2$  mesurées par luminescence en fonction de la dose reçue par l'échantillon pour les différentes combinaisons d'épaisseur de cuvette et d'énergie de faisceau utilisées. Chaque graphe correspond à une concentration de  $\text{NO}_2^-$ , ce qui implique que 6 irradiations ont été réalisées par graphe. Les pentes des régressions donnent le rendement en  $\text{H}_2\text{O}_2$  correspondant à la concentration en  $\text{NO}_2^-$  utilisé pour la série de données du graphe. Ces rendements ont été reportés sur les figures 4-42 à 4-45 en fonction de  $[\text{NO}_2^-]^{1/3}$ . Ces graphes ne présentent que 2 ou 3 rendements et non 4 car certaines des valeurs obtenues de rendement étaient aberrantes. L'ordonnée à

l'origine des régressions effectuées sur ces figures donne le rendement primaire de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ces rendements sont reportés dans le tableau 4-26.

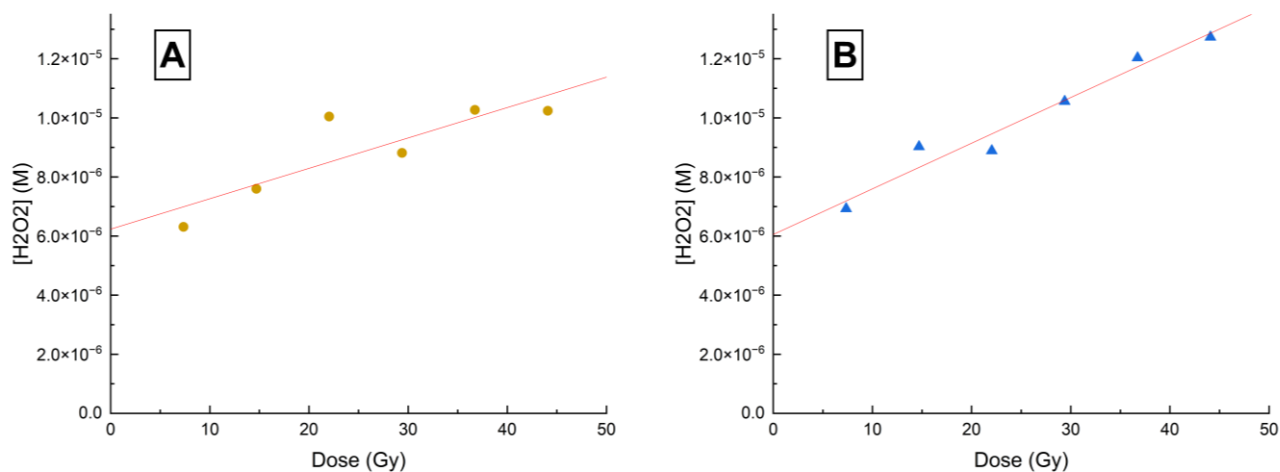


Figure 4-38 : Concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  en fonction de la dose déposée pour les irradiations réalisées avec des cuvette de 4 mm de large et des faisceaux de protons à 62 MeV. A :  $[\text{NO}_2^-]^{1/3} = 0,1 \text{ M}^{1/3}$  ; B :  $[\text{NO}_2^-]^{1/3} = 0,2 \text{ M}^{1/3}$ .

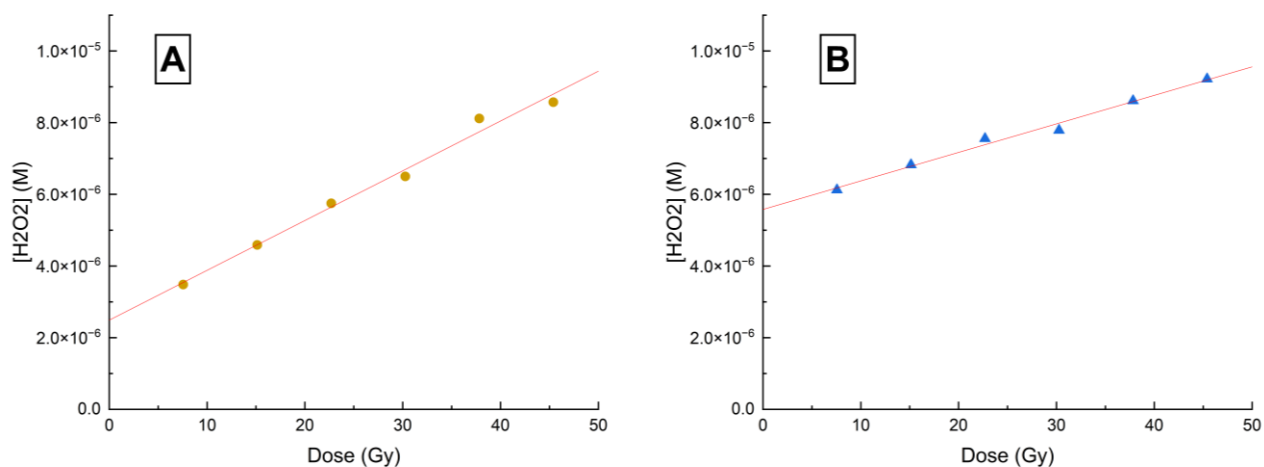


Figure 4-39 : Concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  en fonction de la dose déposée pour les irradiations réalisées avec des cuvette de 10 mm de large et des faisceaux de protons à 62 MeV. A:  $[\text{NO}_2^-]^{1/3} = 0,1 \text{ M}^{1/3}$ . B:  $[\text{NO}_2^-]^{1/3} = 0,2 \text{ M}^{1/3}$ .

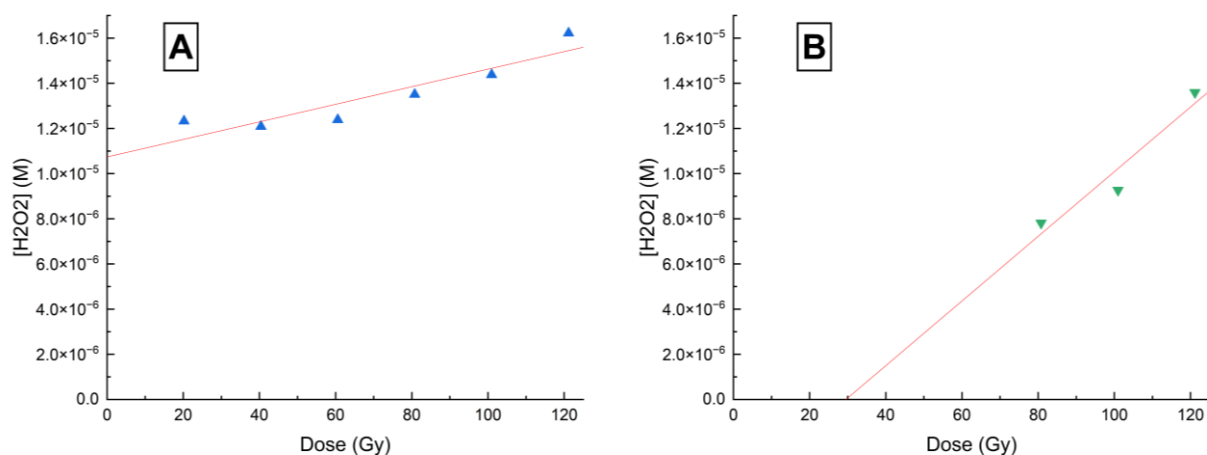


Figure 4-40 : Concentration en  $H_2O_2$  en fonction de la dose déposée pour les irradiations réalisées avec des cuvette de 4 mm de large et des faisceaux de protons à 25 MeV. A:  $[NO_2^-]^{1/3} = 0,2 M^{1/3}$ . B:  $[NO_2^-]^{1/3} = 0,4 M^{1/3}$ .

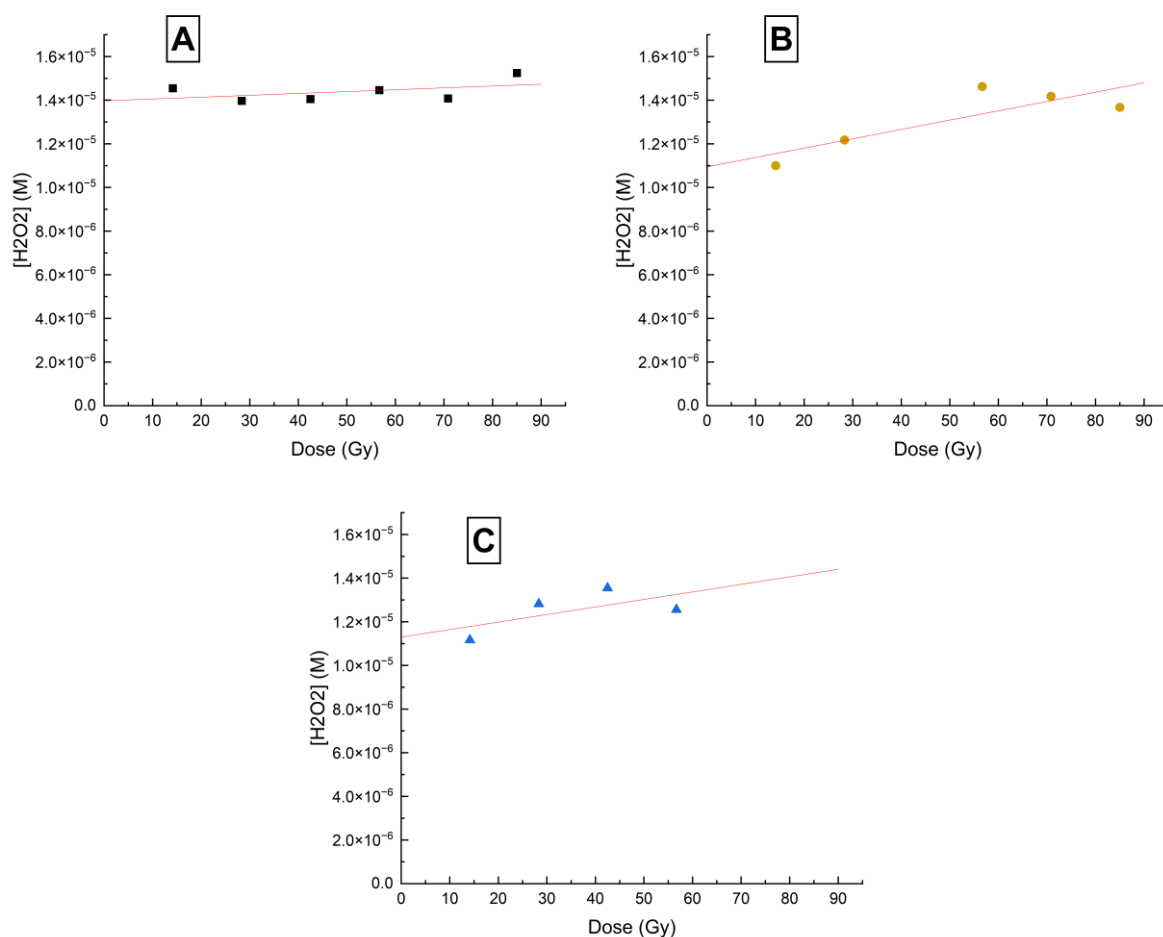


Figure 4-41 : Concentration en  $H_2O_2$  en fonction de la dose déposée pour les irradiations réalisées avec des cuvette de 10 mm de large et des faisceaux de protons à 25 MeV. A:  $[NO_2^-]^{1/3} = 0,05 M^{1/3}$ . B:  $[NO_2^-]^{1/3} = 0,1 M^{1/3}$ . C:  $[NO_2^-]^{1/3} = 0,2 M^{1/3}$ .



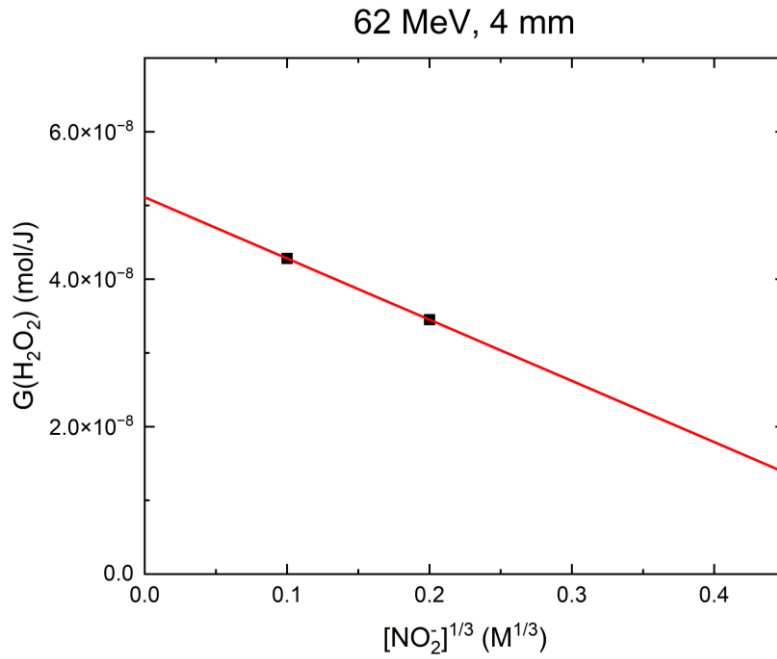


Figure 4-42 : Rendement de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en fonction de  $[\text{NO}_2^-]^{1/3}$  pour les irradiations effectuées avec des faisceaux de protons de 62 MeV sur des cuvettes d'échantillon de 4 mm d'épaisseur.

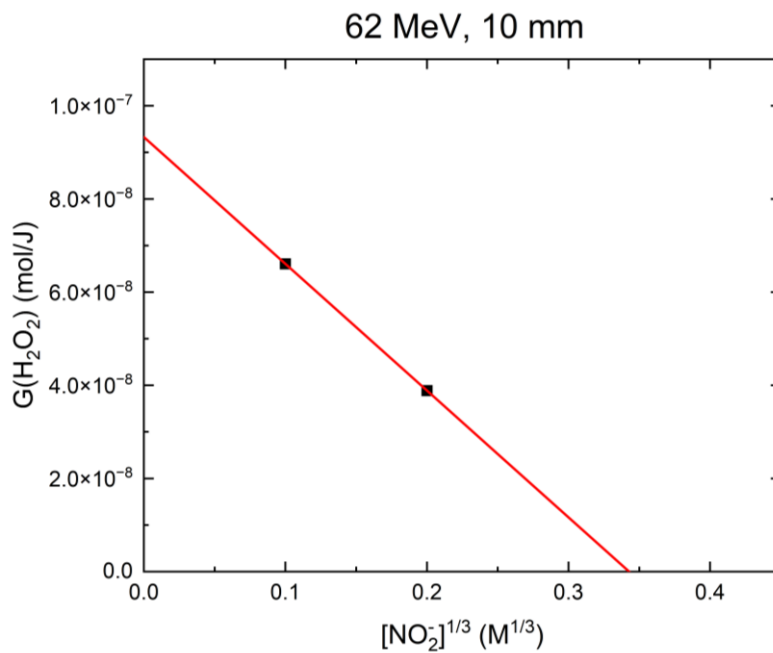


Figure 4-43 : Rendement de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en fonction de  $[\text{NO}_2^-]^{1/3}$  pour les irradiations effectuées avec des faisceaux de protons de 62 MeV sur des cuvettes d'échantillon de 10 mm d'épaisseur.

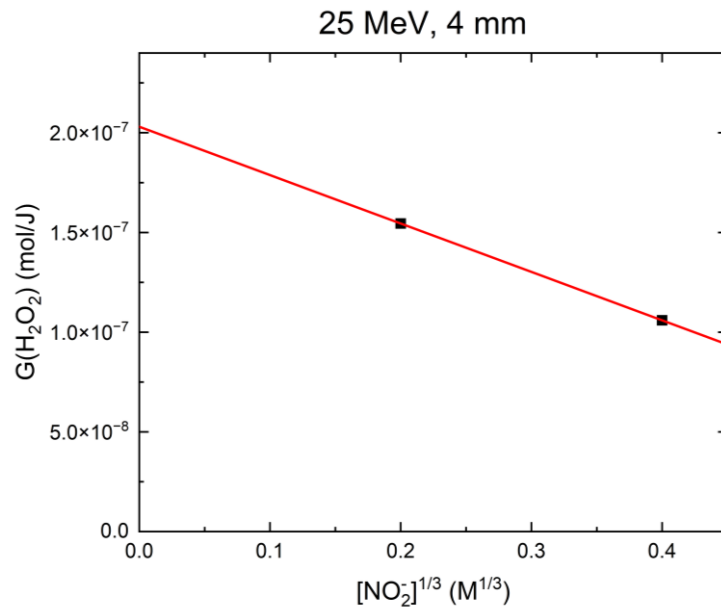


Figure 4-44 : Rendement de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en fonction de  $[\text{NO}_2^-]^{1/3}$  pour les irradiations effectuées avec des faisceaux de protons de 25 MeV sur des cuvettes d'échantillon de 4 mm d'épaisseur.

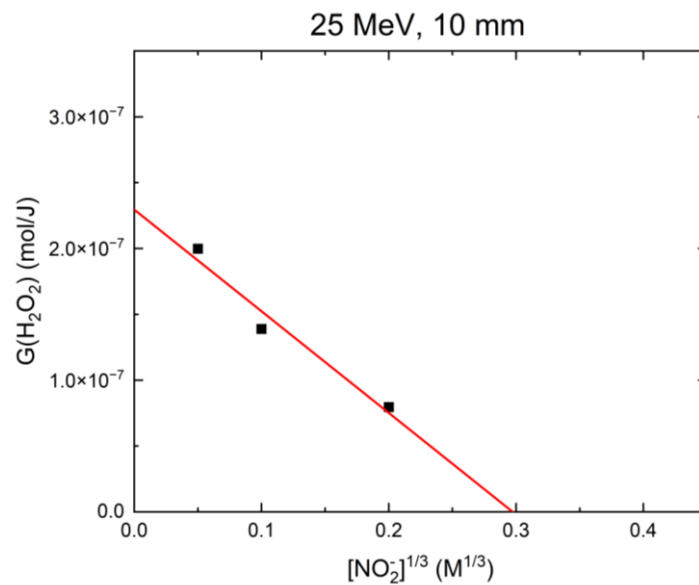


Figure 4-45 : Rendement de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en fonction de  $[\text{NO}_2^-]^{1/3}$  pour les irradiations effectuées avec des faisceaux de protons de 25 MeV sur des cuvettes d'échantillon de 10 mm d'épaisseur.

La figure 4-46 permet de visualiser la zone de la trace dans laquelle les rendements de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sont mesurés en fonction des cuvettes et des énergies de proton utilisées. Il est important de noter que les déterminations de rendements réalisées dans cette partie ont posé problème et peuvent faire l'objet de plusieurs critiques. La première concerne la répétabilité des mesures de luminescence, puisque l'appareil utilisé est très sensible et détecte toute source secondaire de luminescence. Par exemple, froter avec les mains le tube de plastique qui sert pour les mesures suffit à générer de la luminescence. Il y a eu une mauvaise maîtrise des sources de « pollution lumineuse » lié au fait que l'appareil était neuf, que les bons réflexes en chimiluminescence n'étaient pas encore suffisamment maîtrisés et que l'appareil a été utilisé dans un laboratoire extérieur (et donc dans des conditions d'utilisation différentes de celles où les mesures test ont été réalisées).

La deuxième critique porte sur la méthode de dosage par chimiluminescence utilisée. La technique utilisée est directement reprise de celle employée par Wasselin-Trupin, qui l'avait elle-même reprise de Théron et Olsson.<sup>63,75,76</sup> Or ces derniers utilisent des mesures de luminescence couplées à des mesures de HPLC, et c'est en raison de ces dernières qu'ils ont ajouté du méthanol dans leur réactif. Pour nous et Wasselin-Trupin, ce méthanol ne sert à priori à rien puisqu'il n'y a pas de mesures de HPLC. Par ailleurs, le méthanol peut réagir avec les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et donc impacter le dosage de  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec l'isoluminol. Des essais sont prévus sans ajouter le méthanol à notre réactif.

La troisième critique, liée à la première, concerne la méthode graphique de détermination des rendements. Cette méthode fonctionne bien comme l'a démontré Wasselin-Trupin mais à condition que les valeurs expérimentales utilisées soient d'une qualité suffisante. Or on constate sur les figures 4-38 à 4-41, que les régressions linéaires effectuées sur les points expérimentaux ne passent pas par zéro. Il est évident que pour une dose de 0 Gy, la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  d'une solution aqueuse doit être nulle. Et forcer la régression à passer par zéro conduit à des valeurs de rendement aberrantes.

Enfin, les rendements de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ont été déterminés pour 4 concentrations différentes en  $\text{NO}_2^-$  pour chaque combinaison d'épaisseur de cuvette et d'énergie de proton. Mais comme l'illustre les figures 4-42 à 4-45 seule deux (dans le meilleur des cas trois) des concentrations sont utilisés pour tracer la régression linéaire qui permet de remonter au rendement primaire.

Ainsi il est important de considérer les rendements primaires présentés dans le tableau 4-30 avec prudence et d'avoir en tête ces considérations. Si on regarde ces valeurs, celle mesurée dans une cuvette de 10 mm, pour une énergie de protons à 62 MeV et d'une valeur de 2,22 molécules/100eV, se distingue clairement des autres. Comme l'illustre la figure 4-46, ce rendement est mesuré dans une zone de la trace où le TEL des protons est faible et donc les rendements moléculaires aussi. Or, ce rendement est plus de 4 fois supérieur à celui mesuré dans la même zone de trace avec une cuvette de 4 mm. De plus, sa valeur est aussi plus de 2 fois supérieure à toutes les valeurs de rendements issues de la littérature et rassemblées dans le tableau 4-31. On peut ainsi affirmer que la valeur de 2,22 molécules/100eV est très certainement surévaluée.

Tableau 4-30 : Rendement primaire (molécules/100eV) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> déterminés pour différentes épaisseurs de cuvette et énergie de proton.

| Energie<br>initiale du p <sup>+</sup> | Epaisseur de cuvette |       |
|---------------------------------------|----------------------|-------|
|                                       | 4 mm                 | 10 mm |
| 25 MeV                                | 0,90                 | 1,96  |
| 62 MeV                                | 0,49                 | 2,22  |

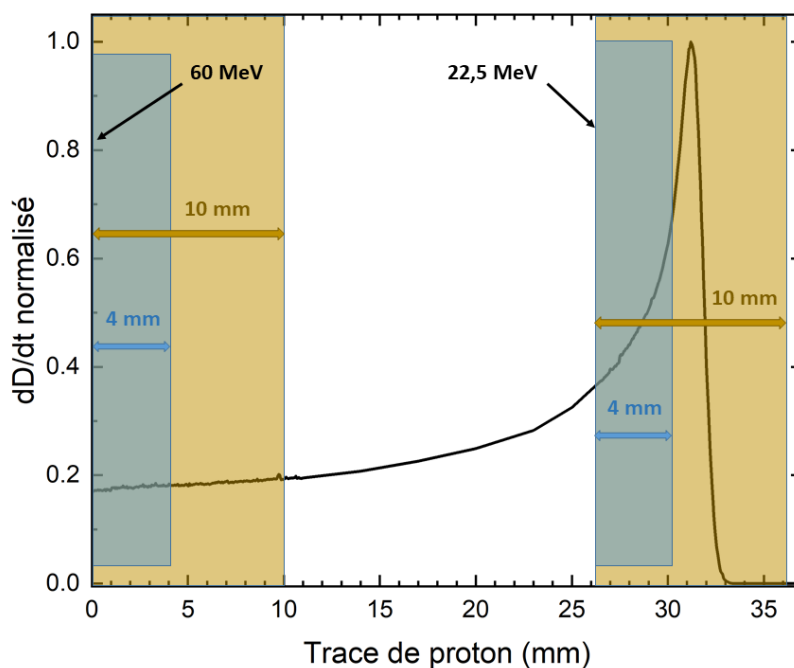


Figure 4-46 : Débit de dose normalisé calculé par Geant4 le long d'un faisceau de protons. Les cases colorées représentent les zones de la trace contenue dans une cuvette. Les zones bleues correspondent aux cuvettes de 4 mm et les jaunes aux cuvettes de 10 mm.

## Chapitre IV.

La valeur de rendement de Wasselin-Trupin a été mesurée en utilisant la même technique et les mêmes conditions expérimentales que dans cette thèse. La valeur de rendement à 0,65 molécules/100eV, qu'elle obtient pour un TEL moyen de 2,5 eV/nm est cohérente avec notre valeur de 0,49 molécules/100eV mesurée pour un TEL moyen de 1,1 eV/nm. Notre valeur de rendement est plus faible, ce qui est normal étant donné que le TEL moyen pour lequel il est mesuré est aussi plus faible. Il en va de même pour la valeur de rendement de 0,90 molécules/100eV mesurée pour un TEL moyen de 3,5 eV/nm, qui est plus élevé que celle de Wasselin-Trupin pour un TEL moyen, ici, également plus élevé.

Les valeurs rapportées par Burns et al. et Pastina et al. ont été mesurées avec des méthodes expérimentales différentes. Burns et al. ont combiné des mesures de concentration d'oxygène avec différents systèmes de capteur tandis que Pastina et al. ont utilisé la méthode de Ghormley. Nos valeurs de rendement à 0,49 et 0,90 molécules/100eV restent cohérentes avec leurs valeurs qui varient entre 0,76 et 0,91 molécules/100eV pour des TEL moyens allant de 5,2 à 34,8 eV/nm. En revanche, celle à 1,96 est clairement supérieure puisqu'elle est 2 à 3 fois plus grande que des valeurs mesurées avec des énergies initiales de proton voisines.

Tableau 4 - 31 Rendements de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour différents TEL moyens de proton. Le TEL moyen ou intervalle de TEL, sur lequel le rendement est mesuré, est précisé.

| Référence                            | TEL<br>eV.nm <sup>-1</sup> | G(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )<br>molécules/100eV |
|--------------------------------------|----------------------------|--|
| Ce travail                           | 1,1                        | 0,49   |
|                                      | 1,2                        | 2,22   |
|                                      | 2,4-4,6 (moyenne 3,5)      | 0,9  |
|                                      | 2,4-84                     | 1,96   |
| Wasselin-Trupin et al. <sup>77</sup> | 2,5 (30 MeV)               | 0,65   |
| Burns et al. <sup>60</sup>           | 5,2 (38 MeV)               | 0,83   |
|                                      | 13,5 (10 MeV)              | 0,91   |
| Pastina et al. <sup>87</sup>         | 10,3 (15 MeV)              | 0,68   |
|                                      | 20,7 (5 MeV)               | 0,79   |
|                                      | 34,8 (2 MeV)               | 0,76   |

### 4.5. Simulation des rendements de radiolyse avec Geant4-DNA

#### 4.5.1. Introduction à Geant4-DNA

Plusieurs outils informatiques ont été développés au cours de ces dernières années pour simuler de manière mécanistique le passage des radiations à travers la matière biologique, en particulier à travers l'ADN du noyau cellulaire. Leur développement est motivé par plusieurs besoins : besoin d'outils de planification de traitement précis pour la radiothérapie à base de protons/ions, besoin d'estimer le risque pour la santé humaine lors d'une exposition prolongée aux radiations ionisantes dans les missions spatiales habitées, etc... Plusieurs plateformes de simulation basées sur des modèles Monte-Carlo ont été développées jusqu'à présent (PARTRAC, KURBUC) et sont capables de simuler des dommages directs et non directs à l'ADN, y compris la réparation biologique.<sup>88-90</sup> Malheureusement, au début des années 2000, aucune n'est librement accessible aux utilisateurs. C'est pourquoi le projet Geant4-DNA a été lancé en 2008 pour proposer une alternative gratuite et libre.<sup>91-93</sup>

Geant4-DNA est une extension de Geant4. Elle est capable de simuler les phénomènes ayant lieu lors de l'étape physique d'une interaction entre un faisceau de particules (électrons et ions) et une solution aqueuse contenant des constituants de l'ADN. Cette extension peut également simuler l'étape physico-chimique et l'étape chimique qui suivent l'étape physique et permet d'accéder aux rendements radiolytiques jusqu'à 1  $\mu$ s. L'utilisation de Geant4-DNA se fait à partir d'exemples mis à disposition par les développeurs du projet. Bien que l'objectif initial soit de simuler l'effet de la radiolyse sur l'ADN, des exemples sont disponibles pour simuler la radiolyse de l'eau en présence de capteurs.<sup>94</sup>

Des calculs de rendements ont été réalisés en collaboration avec Laurent Desorgher de l'Université de Lausanne. Nous avons simulé avec Geant4-DNA les rendements de radiolyse de  $e_{aq}^-$ , de  $OH^\bullet$ , de  $H^\bullet$  et de  $H_2O_2$  dans l'eau pure et dans des solutions aqueuses contenant du MV (associé à du formiate ou tBuOH) ou du ferrocyanure. D'autres simulations ont été réalisées en interne par un étudiant stagiaire pour simuler les rendements de radiolyse dans des solutions aqueuses d'AR. Tous les rendements simulés présentés dans cette partie ont été calculés dans des faisceaux de protons. L'objectif de ces simulations étaient de vérifier si

Geant4-DNA est capable de reproduire les rendements radiolytiques de la configuration expérimentale utilisée dans ce chapitre.

### 4.5.2. Paramètres de simulation utilisés

La procédure de calcul utilisée pour simuler les rendements de radiolyse dans des solutions de MV et de ferrocyanure se décompose en 2 étapes. Dans un premier temps, on détermine la fluence volumétrique des électrons et des protons dans l'échantillon d'eau irradié par le faisceau de protons utilisé dans l'expérience à l'aide de simulations Monte Carlo Geant4 à histoire condensée. Le volume d'eau utilisé dans ces simulations est une boîte de 1x3x1 cm<sup>3</sup>. Les milieux traversés par le faisceau avant l'échantillon sont aussi intégralement simulés (collimateur, dégradeurs, fenêtre de sortie). La fluence volumétrique  $F_p(E)$  est déterminée à différentes profondeurs dans l'eau le long du faisceau, dans des couches de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Dans un second temps, les rendements différentiels sont calculés avec le module Geant4-DNA. La méthode IRT a été employée à différentes énergies de protons et électrons afin de couvrir l'intégralité de la gamme des énergies au sein du faisceau dans l'eau. L'exemple de Geant4-DNA avec les capteurs a servi de base pour simuler les rendements dans différentes configurations expérimentales. Les solutions dans lesquelles les rendements ont été calculés sont les suivantes : eau pure, solution de MV avec différentes concentrations de formiate, solution de MV avec tBuOH et solution de ferrocyanure. Les concentrations des capteurs sont les mêmes que nos concentrations expérimentales. Les simulations avec le formiate ont été faites avec des concentrations en formiate de 1 mM, 10 mM et 100 mM. Les rendements moyens sont ensuite calculés sur un segment de 50  $\mu\text{m}$  en effectuant une convolution des rendements différentiels calculés pour chacune des énergies avec la fluence des protons/électrons. La formule utilisée par Geant4-DNA pour calculer un rendement moyen sur un segment de 50  $\mu\text{m}$ , à une profondeur donnée et à 1  $\mu\text{s}$  est donnée par l'équation 4.20.

$$G = \sum_{p=\text{prot},e^-} \int G_p^{\text{TS}}(E) F_p(E) \frac{dE}{dx}(E) dE / \sum_{p=\text{prot},e^-} \int F_p(E) \frac{dE}{dx}(E) dE \quad (4.26)$$

Avec  $G_p^{TS}(E)$  le rendement de segment à 1  $\mu\text{s}$  après l'irradiation avec une particule p à l'énergie E,  $dE/dx$  le pouvoir stoppant et  $F_p(E)$  la fluence de la particule p. Les figures 4-47 et 4-48 présentent les fluences des protons et des électrons simulées par Geant4 et utilisées pour le calcul des rendements. Les contributions des protons et électrons ont été utilisées seulement pour les calculs dans l'eau pure. Pour les calculs avec capteurs seule la contribution des protons a été prise en compte. Le nombre de protons simulés lors d'une irradiation a été limité à  $10^5$ , ce qui revient à simuler un pulse ultra-court. Ce choix a été fait afin de mener à bien les simulations dans des temps raisonnables. En effet, ce type de simulation est extrêmement couteux en terme de ressources de calcul.

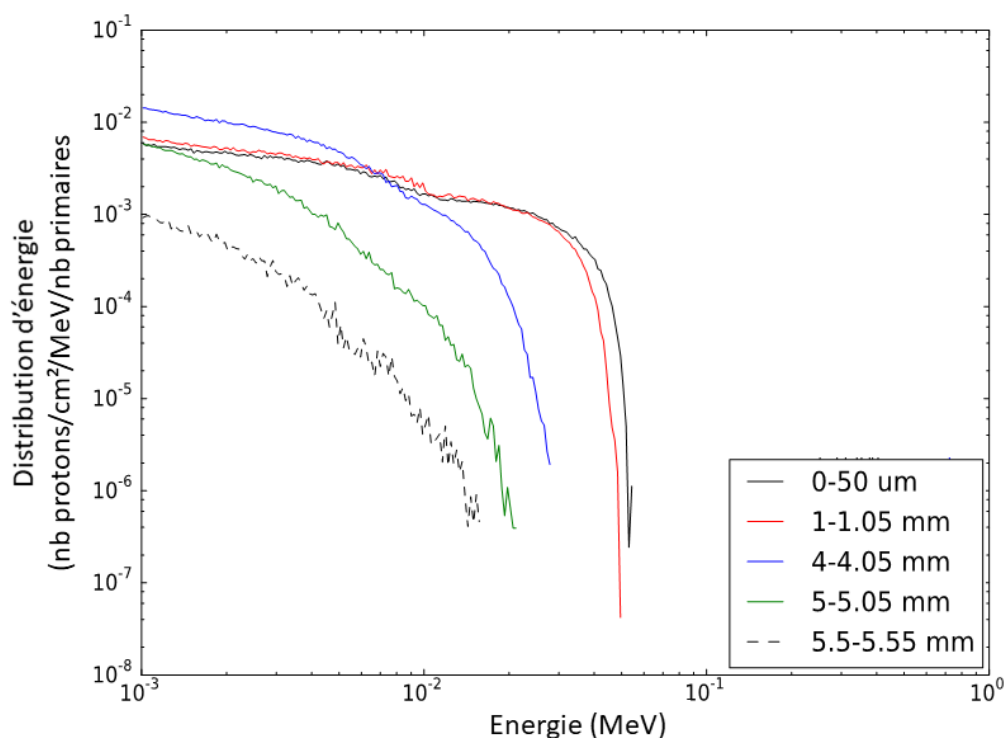


Figure 4-47 : Spectres énergétiques des électrons dans la trace calculés à différentes profondeurs dans l'eau. Ces spectres ont été calculés avec un faisceau de protons de 64,0 MeV dégradés de façon à avoir le PB à environ 4 mm dans la trace.

Pour le calcul des rendements dans des solutions d'AR, une procédure plus simple a été utilisée. La simulation consiste en une seule étape où les rendements sont directement calculés avec l'exemple de Geant4-DNA sur les capteurs. Les rendements sont calculés dans une configuration monocinétique, pour plusieurs énergies de protons prédéfinies. Ici, les fluences ne sont pas utilisées. Le volume d'eau simulé était une boîte de  $5 \times 5 \times 5 \mu\text{m}^3$  ce qui permet de considérer que le TEL d'un proton est quasi-constant dans ce volume quel que soit son énergie (en particulier dans le PB). De plus les pertes de rendements liées à la production d'espèces radiolytiques au-delà de  $5 \mu\text{m}$  sont marginales car la plupart des espèces sont



formées à moins de 0,1  $\mu\text{m}$  de l'axe de la trace. Les rendements calculés avec cette méthode ont été déterminés dans une solution aqueuse d'AR de  $2.10^{-4}$  M avec  $3.10^{-2}$  M de  $\text{N}_2\text{O}$ .

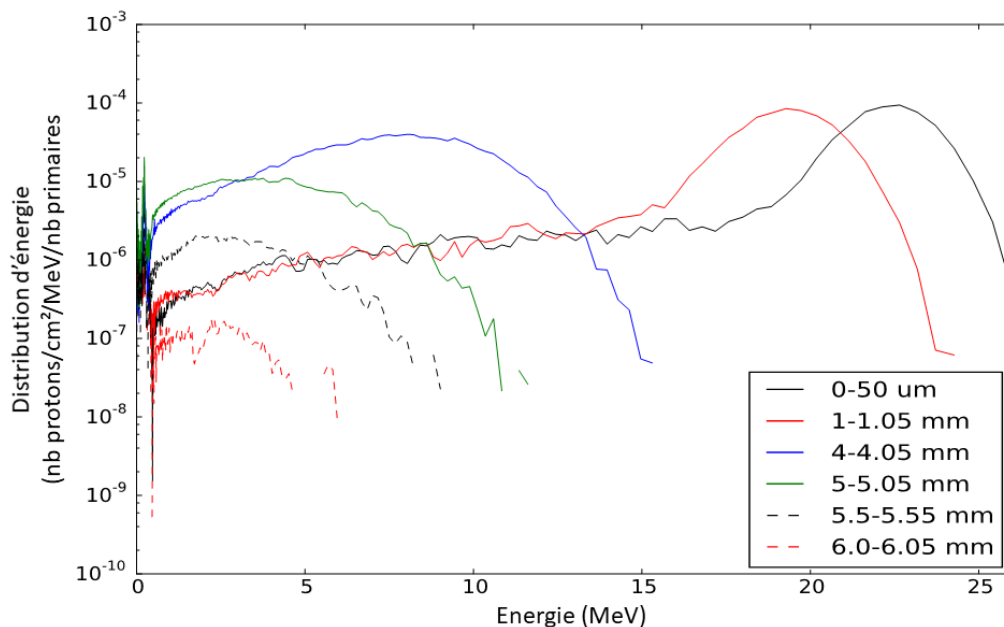


Figure 4-48 : Spectres énergétiques des protons dans la trace calculés à différentes profondeurs dans l'eau. Ces spectres ont été calculés avec un faisceau de protons avec une énergie initiale de 64,0 MeV dégradés à 25 MeV de façon à avoir le PB à environ 4 mm dans la trace

#### 4.5.3. Résultats et discussion

Les figures 4-49 et 4-50 présentent les rendements différentiels calculés par Geant4-DNA dans de l'eau pure pour différentes énergies d'électrons et de protons. Il a été démontré dans la littérature que Geant4-DNA est capable de déterminer des rendements différentiels dans de l'eau pure en bonne adéquation avec les données expérimentales et simulées de la littérature pour la plupart des espèces radicalaires.<sup>95</sup> Les résultats obtenus sur ces figures sont par ailleurs en bonne adéquation avec une étude publiée précédemment, à l'exception notable des deux points les plus bas en énergie pour les électrons.<sup>94</sup>

Les rendements différentiels des figures 4-49 et 4-50 sont ensuite convolués avec les fluences des figures 4-47 et 4-48 pour récupérer les rendements moyens de segment présentés sur la figure 4-51. Le même principe s'applique aux rendements de la figure 4-53, avec comme différences que les rendements différentiels sont déterminés pour chacun des

systèmes de capteurs étudiés, et que les interactions des électrons sont négligées. Le PB est localisé à 4 mm dans la trace sur les simulations. On peut observer sur la figure 4-51 une diminution des rendements radicalaires et une augmentation du rendement de  $H_2O_2$  qui sont consécutives à l'augmentation du TEL dans le PB. On peut également noter l'absence de remontée des rendements après 4 mm, c'est-à-dire après le PB.

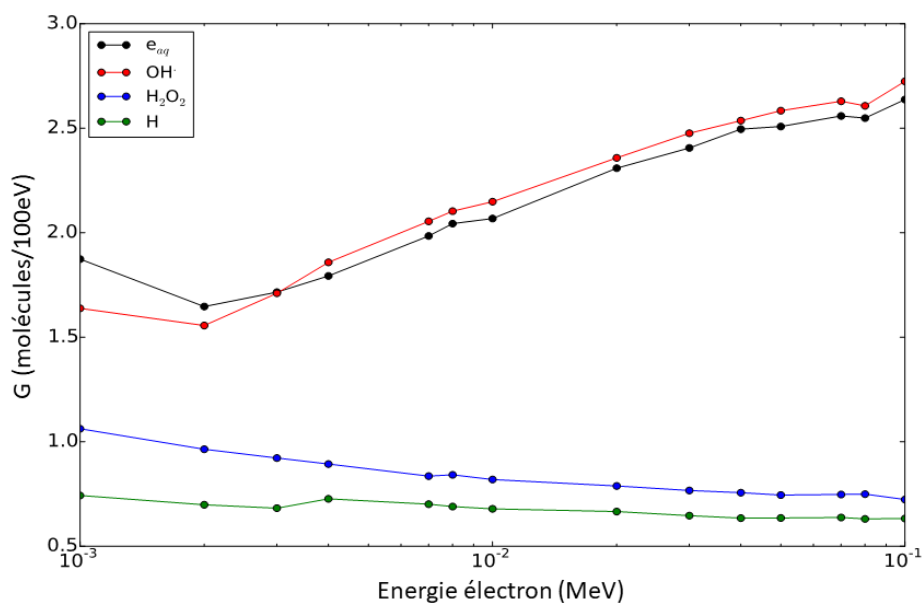


Figure 4-49 : Rendements différentiels obtenus pour plusieurs énergies d'électron. Ces rendements sont calculés pour de l'eau pure avec la méthode IRT de Geant4-DNA.

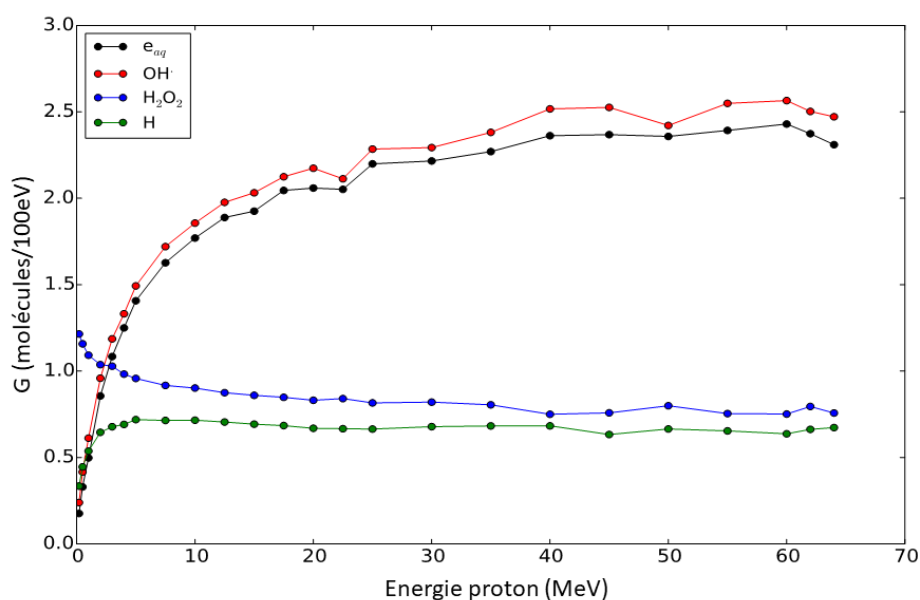


Figure 4-50 : Rendements différentiels obtenus pour plusieurs énergies de protons. Ces rendements sont calculés pour de l'eau pure avec la méthode IRT de Geant4-DNA.

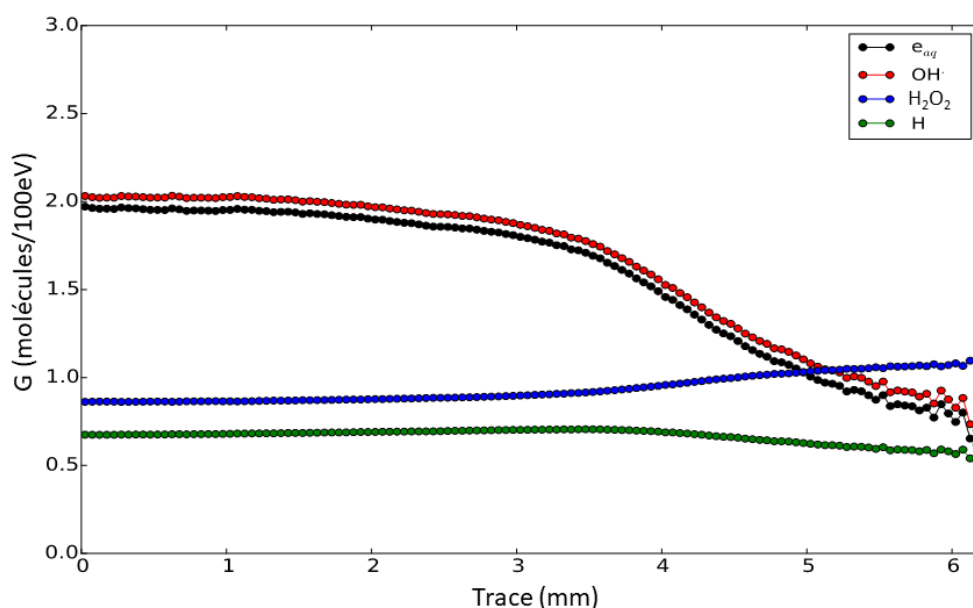


Figure 4-51 : Rendements moyens de segment à  $1 \mu s$  après irradiation pour  $e_{aq}^-$ ,  $OH^\cdot$ ,  $H^\cdot$  et  $H_2O_2$  dans l'eau pure le long de la trace d'un faisceau de protons. Ces rendements sont obtenus par convolution des fluences des figure 4-47 et 4-48 avec les rendements différentiels des figure 4-49 et 4-50 (voir formule 4.20).

La figure 4-52 rassemble des courbes de rendements expérimentaux issus des figures 4-7, 4-8 et 4-10 pour les systèmes de capteurs MV + formate (100 mM), MV + tBuOH et ferrocyanure. Les courbes présentées sur cette figure sont considérées représentatives de toutes les courbes obtenues pour chacun des systèmes de capteurs respectifs aussi bien en valeur, qu'en allure. On peut ainsi comparer les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse avec les valeurs simulées par Geant4-DNA. La première observation que l'on peut faire et qui est la plus évidente est que les valeurs calculées par Geant4-DNA sont bien plus élevées que les valeurs expérimentales. Pour le système MV + Formiate (1dM), les valeurs expérimentales à 2-3 mm dans la trace (pour un TEL faible) tourne autour de 3 molécules/100eV, alors que la valeur calculée par Geant4-DNA est à 7 molécules/100eV. De même, pour une concentration en formiate de 1mM, la valeur de rendement calculé par Geant4-DNA tourne autour de 4,5 molécules/100eV, valeur qui est supérieure aux valeurs expérimentales malgré une capacité de capture 100 fois plus faible. La même observation peut être faite pour le système MV + t-BuOH avec des valeurs simulées 10 fois plus grande que les valeurs expérimentales. On remarquera cependant, que les allures des courbes de rendement pour le système MV + formiate reproduisent les allures expérimentales avec une décroissance

des rendements dans le PB sans remontée des rendements après le PB. Pour le système MV + t-BuOH, la remontée des rendements après le PB observée expérimentalement n'est pas visible sur la simulation. La différence des valeurs entre les rendements expérimentaux et les rendements simulés s'explique par le fait que les irradiations simulées par Geant4-DNA correspondent à des impulsions de proton ultra-courtes, alors qu'expérimentalement nous avons utilisé des faisceaux continus. Or en irradiation continue, il se passe des phénomènes de recouvrement des traces qui favorisent les recombinaisons et les réactions des capteurs avec d'autres radicaux. De plus, comme cela a déjà été dit plus tôt dans le chapitre, en irradiation continue, il y a une production continue d'espèces réactives qui peuvent attaquer  $MV^+$  et diminuer son rendement de production. Enfin, la présence de  $O_2$  en petite quantité dans les solutions que nous avons irradiées, et qui a amené à la formation de ROS dans les traces de protons, n'a pas été prise en compte dans la simulation.

Les valeurs simulées avec le système ferrocyanure par Geant4-DNA sont, contrairement aux systèmes avec MV, plus faibles que les rendements déterminés expérimentalement. Cet écart est difficilement explicable. Il y a de fortes chances, qu'il soit causé par l'absence de certaines réactions dans la simulation. Ceci fait l'objet d'une étude en cours. Néanmoins, si on considère les rendements calculés dans l'eau pure à 2-3 mm dans la trace, on constate qu'en effectuant le calcul pour retomber sur le rendement du ferrocyanure (cf. formule 4-3), que les valeurs obtenues sont de 3,3-3,4 molécules/100eV. Cette valeur est très proche de la valeur expérimentale déterminée au même endroit dans la trace et qui est d'environ 3 molécules/100eV. Ce recoupement des valeurs expérimentales et simulées va dans le sens d'une confirmation que le ferrocyanure est un capteur capable de mesurer des rendements sous irradiations continue.

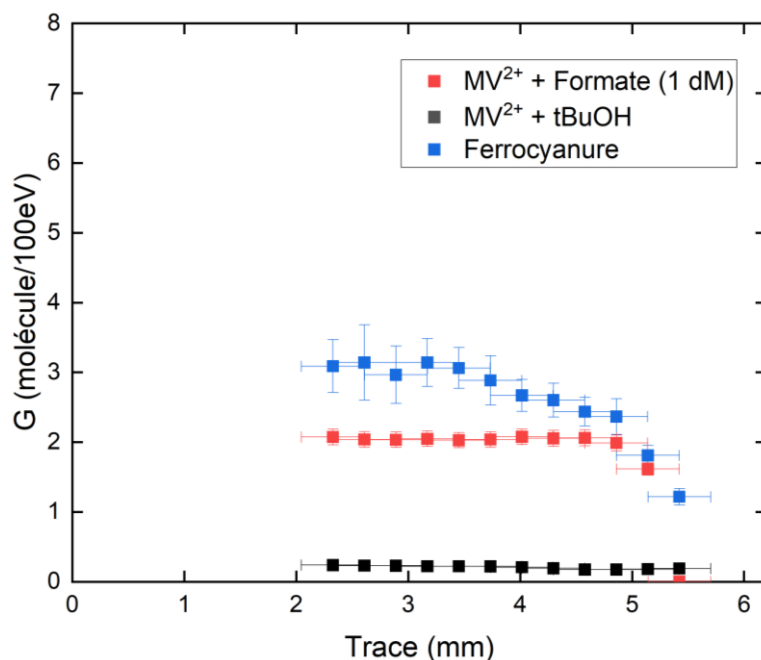


Figure 4-52 : Rendements expérimentaux extraits des figures 4-7, 4-8 et 4-10. Ces courbes sont représentatives des rendements obtenus avec les systèmes de capteurs MV + formiate, MV + t-BuOH et ferrocyanure. On rappelle que ces rendements sont mesurés sur une portion de 280  $\mu\text{m}$  dans la trace.

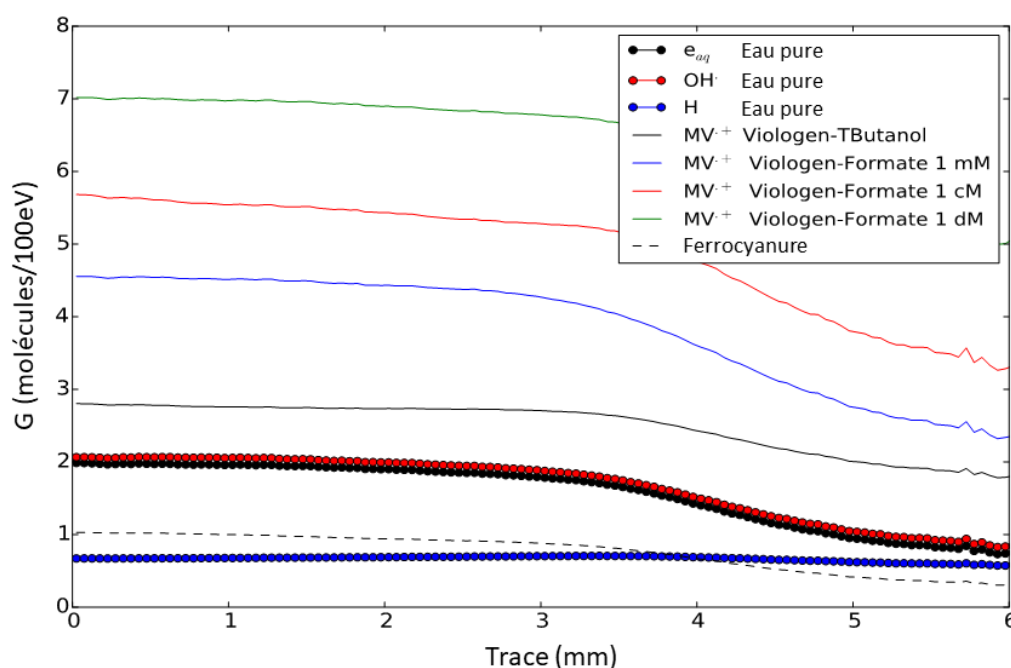


Figure 4-53 : Rendements moyens de segment à 1  $\mu\text{s}$  après irradiation calculés dans l'eau pure, dans l'eau avec MV et du formate à plusieurs concentration, dans l'eau avec MV et t-BuOH et dans l'eau avec du ferrocyanure. Les concentrations de capteur utilisées sont les mêmes que les concentrations expérimentales utilisées dans ce chapitre. Ces rendements sont obtenus par convolution de la fluence des protons (figure 4-48) avec les rendements différentiels de la figure 4-50 (voir formule 4.20). La contribution des électrons est négligée.

La figure 4-54 présente les rendements différentiels de RN ( $C_{12}H_7NO_3$ ), de  $e_{aq}^-$ , de  $OH^\bullet$  et de  $N_2$  calculés comme une fonction du temps avec Geant4-DNA dans une solution aqueuse avec  $2.10^{-4}$  M d'AR et  $3.10^{-2}$  M de  $N_2O$ . Les rendements sur cette figure sont calculés pour un proton avec une énergie de 30 MeV, ce qui représente un TEL de  $1,85 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$  (TEL faible). On rappelle que dans cette configuration,  $N_2O$  capte  $e_{aq}^-$  pour former  $OH^\bullet$  et  $N_2$  (cf équation 16). AR réagit avec  $OH^\bullet$  pour former RN. Cette figure met en évidence que Geant4-DNA est bien capable de simuler la réaction de captage de  $e_{aq}^-$  par  $N_2O$  puisqu'à 10 ns la quasi-totalité des  $e_{aq}^-$  formés dans la trace sont convertis en  $N_2$  et  $OH^\bullet$ . Le captage des radicaux  $OH^\bullet$  par l'AR est également bien simulé par Geant4-DNA. 1  $\mu\text{s}$  après l'irradiation, seulement la moitié des  $OH^\bullet$  sont capturés par l'AR ce qui est cohérent avec la capacité de captage de  $4,2.10^5 \text{ s}^{-1}$  présentée dans le tableau 4-21.

La figure 4-55 présente les rendements différentiels de RN ( $C_{12}H_7NO_3$ ), de  $e_{aq}^-$  et de  $OH^\bullet$  calculés 1  $\mu\text{s}$  après l'irradiation pour plusieurs valeurs de TEL de proton. Le système chimique est le même que celui de la figure 4-54. Le graphe des rendements en fonction du TEL montre une diminution des rendements de  $OH^\bullet$  et du RN en raison des réactions de recombinaison des radicaux dont le nombre s'accroît à mesure que le TEL augmente. On peut également constater que les valeurs de rendements du RN diminuent plus rapidement que celle de  $OH^\bullet$ . Or aucune réaction de consommation de RN n'avait été implémentée dans la simulation. Ce qui veut dire qu'à TEL élevé, les réactions de recombinaison de  $OH^\bullet$  prennent le pas sur les réactions de capture par l'AR et entraînent cette diminution accrue du rendement de RN. Pour finir, les valeurs de rendements pour  $e_{aq}^-$  sont nulles en raison de la présence de  $N_2O$  dans la solution.

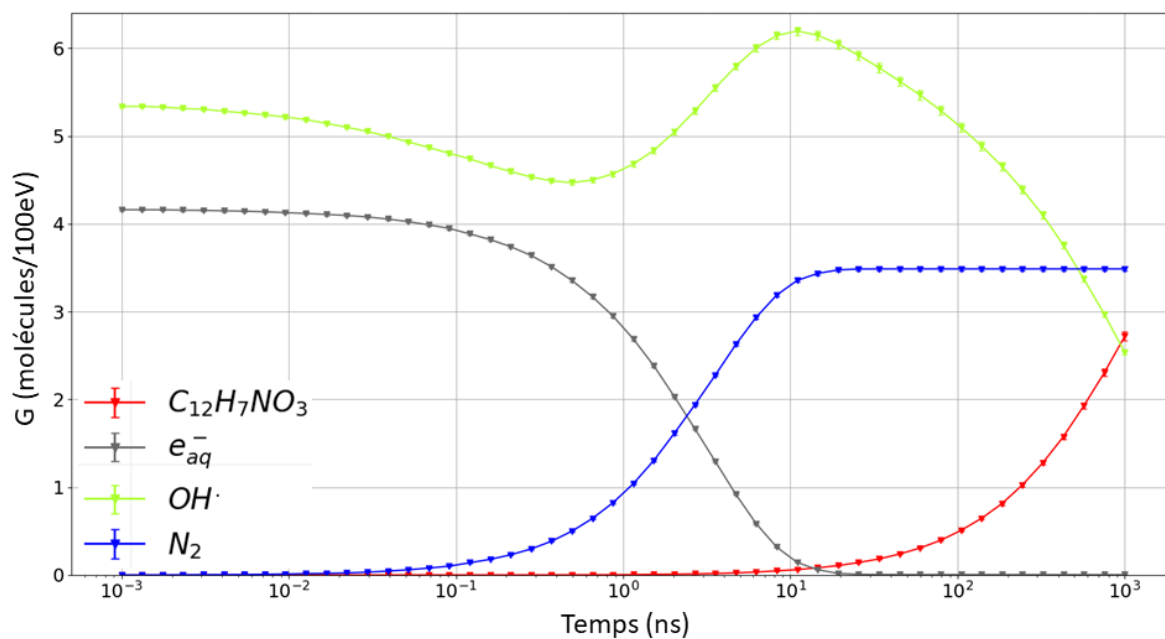


Figure 4-54 : Rendements différentiels obtenus dans de l'eau avec AR et  $N_2O$ , pour un temps allant de  $10^{12}$  à  $10^{-6}$  s. Les rendements sont calculés pour un TEL de  $1,85 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$  ce qui correspond à un proton de 30 MeV.

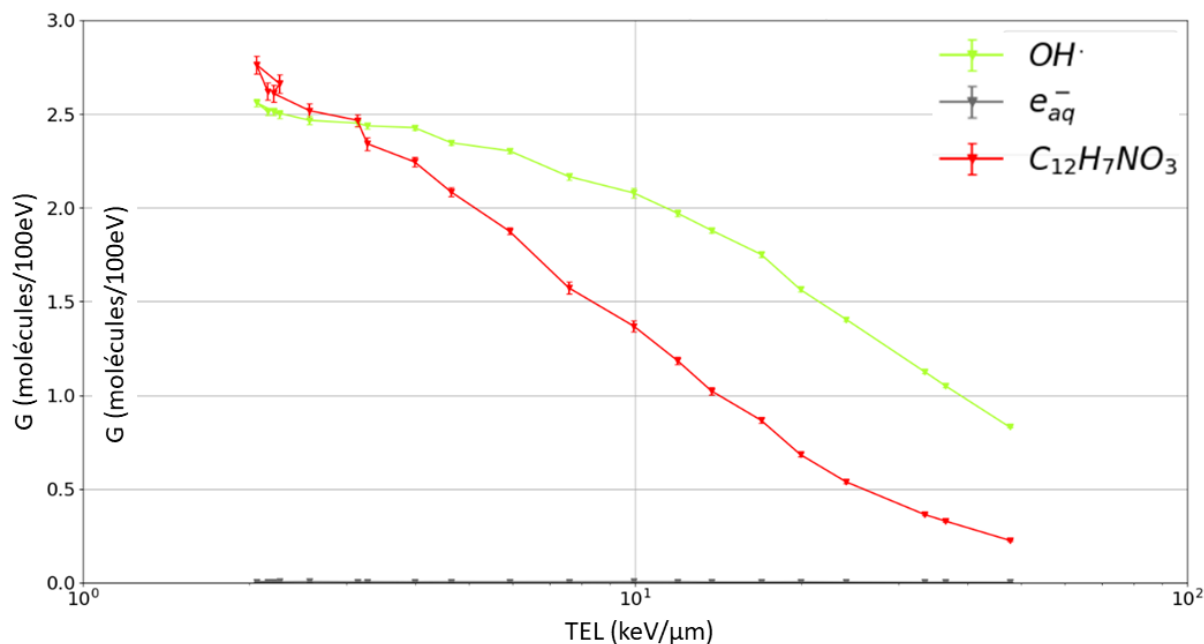


Figure 4-55 : Rendements différentiels obtenus dans de l'eau avec AR et  $N_2O$ , 1  $\mu\text{s}$  après l'irradiation. Les rendements sont présentés comme une fonction du TEL.

### 4.6. Conclusion

Dans ce chapitre le dispositif optique décrit au chapitre 2 a été utilisé pour mesurer des rendements d'espèces radiolytiques le long des fins de traces d'ionisation procurée par des protons ou des ions carbone, en utilisant différents systèmes de capteurs chimiques. Trois types de mesure ont été réalisées en fonction du système de capteur utilisé : en absorption, en fluorescence et en chimiluminescence.

Les systèmes MV/Formiate, MV/t-BuOH et ferrocyanure sont les systèmes de capteurs dont les mesures ont été réalisées par spectrométrie d'absorption pour des faisceaux de protons. Les comportements globaux des rendements mesurés pour les systèmes MV/Formiate et ferrocyanure sont similaires entre eux et consistent en une décroissance plus ou moins marquée le long de la trace suivi dans la plupart des cas par un effondrement dans la zone post-PB. Les rendements déterminés avec le système MV/formiate sont en moyenne 2 fois inférieurs à ceux issus de la littérature et diminuent lentement le long de la trace en restant entre de 1,5 et 2,5 molécules/100eV, y compris dans le PB, avant de s'effondrer dans la zone post-PB. Ceux déterminés avec le système ferrocyanure et localisés dans le PB et en amont du PB sont compris entre 2,0 et 3,1 molécules/100eV. Il est difficile de les comparer avec des valeurs issues de la littérature étant donné qu'il n'y a pas de mesure de rendement qui ait été faite avec des faisceaux de protons pour ce système. Néanmoins, il semble que les rendements obtenus dans cette thèse soient cohérents avec ceux déterminés pour des faisceaux pulsés d'électrons, au vu des TEL moyens impliqués. Il faudrait donc confirmer les mesures obtenues avec des solutions de ferrocyanure. Le système MV/t-BuOH, dont le rendement est supposé être équivalent à celui de l'électron hydraté, présente des rendements 3 fois inférieurs à ce dernier avec des valeurs comprises entre 0,15 et 0,25 molécules/100eV. Cependant, le comportement des rendements le long de la trace pour ce système est similaire à celui décrit au chapitre 3 avec une valeur minimale de rendement au niveau du PB, suivi d'une remontée des valeurs dans la zone post-PB. Une remarque générale quant au type de capteur utilisé, est que les capteurs de type organique, sous faisceau continu, sont très sensibles aux attaques provenant d'autres espèces radicalaires intermédiaires et notamment les ROS.<sup>9</sup> Ce qui a pour conséquence de sous-évaluer in fine les valeurs de



rendements primaires. Pour contourner ce problème, l'utilisation de faisceaux pulsés est à envisager.

Les rendements mesurés par fluorescence ont donné des résultats mitigés. Les valeurs mesurées de rendements sont au moins 10 fois inférieures à celles trouvées dans la littérature que ce soit pour les faisceaux de protons ou d'ions carbone. Ces faibles valeurs de rendements sont probablement dû au fait que le RN réagit avec les radicaux produits dans la trace pour donner des produits non-fluorescent tel que le dihydrorésorufin. On peut donc l'associer à l'effet de débit de dose que l'on a remarqué sur l'ensemble des courbes rapportées sur les figure 4-24 et 4-25. Pour espérer déterminer des valeurs correctes de rendements il est nécessaire de faire l'inventaire de ces réactions secondaires et de déterminer dans quelle proportion elles se font pour pouvoir les prendre en compte dans les calculs de rendement. Cette remarque rejoint celle sur le système MV/formiate : l'utilisation de la méthode de radiolyse pulsée serait d'un grand intérêt. Ou bien, il faut choisir un système fluorescent de type sel minéral dont on connaît bien les états d'oxydation. Un bon candidat serait par exemple un sel d'euporium.<sup>96</sup> Et dans le cas de l'AR, la détermination du mécanisme de conversion de l'AR en RN est une condition sine qua non pour pouvoir calculer correctement des rendements avec ce système. Enfin, il n'est pas à exclure que les propriétés de fluorescence du RN soient elles même impactées par l'environnement chimique particulier autour et dans le faisceau ionisant. Un bon moyen de vérifier si les propriétés de fluorescence sont impactées est de mesurer la durée de vie de fluorescence par des techniques comme le comptage de photon unique. C'est ce qui a été entrepris et qui est traité dans le chapitre suivant. Pour autant, qualitativement, ces rendements présentent un intérêt car ils ont eux aussi révélé une remontée des rendements dans la zone post-PB. De plus les mesures en fluorescence semblent suffisamment sensibles pour être capables de détecter les traces secondaires des fragments produits en fin de trace des faisceaux d'ions carbone.

Les mesures en chimiluminescence de  $H_2O_2$  ont donné des résultats difficilement exploitables en raison d'un manque de maîtrise de l'appareil de mesure couplé à un protocole expérimental qui nécessiterait une optimisation. Bien que certaines valeurs de rendements primaires de  $H_2O_2$  déterminées dans ce chapitre recourent les valeurs de la littérature, il sera nécessaire de répéter ces mesures dans de meilleures conditions expérimentales, par exemple,

en supprimant le méthanol dans le réactif contenant l'isoluminol car il n'a à priori aucune fonction dans notre cas de figure et peut même perturber la mesure. Il serait aussi intéressant d'examiner d'autres détections de  $H_2O_2$  compatibles avec la résolution sub-millimétrique obtenue avec le réseau de fibres optiques (spectroscopies Raman, IR ou bien par l'intermédiaire de la technique de radiolyse pulsée...)

Des simulations de rendement sur Geant4-DNA ont été réalisées en interne et en collaboration. Elles ont révélé que Geant4-DNA n'est pas capable de simuler les rendements de radiolyse obtenus sous irradiation continue dans des solutions aqueuses contenant du MV. Outre les légères différences entre le système chimique simulé et notre système chimique expérimental (qui contenait de faible concentration en  $O_2$ ), les différences observées ont principalement pour cause des limitations techniques. En effet, les simulations sur Geant4-DNA étant très coûteuse en ressources de calcul, on est obligé de limiter à un faible nombre la quantité de protons utilisée dans la simulation ce qui a pour conséquence de négliger ou de ne pas prendre en compte certains phénomènes se déroulant sous irradiation continue (comme la présence de traces parallèles dans le faisceau). Une perspective pour le développement de Geant4-DNA est donc d'optimiser les méthodes de calcul du logiciel en introduisant du calcul multithread. Ce qui permettrait d'augmenter les débits de dose simulés (augmenter le nombre de protons dans la simulation) ainsi que les temps de simulation (c'est-à-dire simuler les rendements au-delà de la microseconde). Pour autant, les valeurs de rendement simulées par Geant4-DNA dans l'eau pure sont très proche des valeurs expérimentales obtenues avec le ferrocyanure. Ce qui renforce l'argument qui affirme que le ferrocyanure est bel et bien un capteur capable de déterminer sous irradiation continue les rendements radiolytiques que l'on obtiendrait dans l'eau pure. Enfin les rendements différentiels calculés avec le système AR +  $N_2O$  révèlent qu'à TEL élevé, les réactions de recombinaison de  $OH^*$  deviennent prépondérantes par rapport aux réactions de capture avec AR. Cela voudrait donc dire que dans le PB, la faible quantité de RN détectée par fluorescence est davantage due au fait que le RN ne se forme pas, en raison des réactions de recombinaison qui se font à la place, plutôt qu'à sa destruction. Cependant, cette affirmation doit être confirmée avec d'autres simulations, notamment pour vérifier la quantité de  $H_2O_2$  formées par les réactions de recombinaison de  $OH^*$ . Par ailleurs, il faut intégrer les réactions de destruction du RN par les espèces réactives formées dans la trace aux simulations de Geant4-

## Chapitre IV.

---

DNA afin de voir dans quelle proportion ces réactions se passent. De plus, il faudrait calculer les rendements de segment du RN dans les faisceaux, similairement à ce qui a été fait avec le MV et le ferrocyanure. Enfin, il serait pertinent de développer dans Geant4-DNA un exemple de calcul dédié au dosimètre de Fricke pour pouvoir étudier les rendements de ce système et voir si on peut reproduire la remontée des rendements observée après le PB.

## Références

1. Tanner, C. M. *et al.* Rotenone, paraquat, and Parkinson's disease. *Environ. Health Perspect.* **119**, 866–872 (2011).
2. Pezzoli, G. & Emanuele, C. Exposure to pesticides or solvents and risk of Parkinson disease. *Neurology* **80**, 2035–2041 (2013).
3. Watanabe, T. & Honda, K. Measurement of the extinction coefficient of the methyl viologen cation radical and the efficiency of its formation by semiconductor photocatalysis. *J. Phys. Chem.* **86**, 2617–2619 (1982).
4. Chitose, N. *et al.* Radiolysis of aqueous solutions with pulsed ion beams. 4. Product yields for proton beams in solutions of thiocyanate and methylviologen/formate. *J. Phys. Chem. A* **105**, 4902–4907 (2001).
5. Torche, F. & Marignier, J. L. Direct Evaluation of the Molar Absorption Coefficient of Hydrated Electron by the Isosbestic Point Method. *J. Phys. Chem. B* **120**, 7201–7206 (2016).
6. Nielsen, S. O., Michael, B. D. & Hart, E. J. Ultraviolet absorption spectra of  $e_{aq}^-$ , H, OH, D, and OD from pulse radiolysis of aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* **80**, 2482–2488 (1976).
7. Buxton, G. V. & Wood, N. D. Effect of temperature and scavenging power on the sum of  $G(e_{aq}^-) + G(H) + G(\dot{O}H)$  in the range 20–200°C—A pulse radiolysis study. *Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part 34*, 699–704 (1989).
8. Mulazzani, Q. G., D'Angelantonio, M., Venturi, M., Hoffman, M. Z. & Rodgers, M. A. J. Interaction of formate and oxalate ions with radiation-generated radicals in aqueous solution. Methylviologen as a mechanistic probe. *J. Phys. Chem.* **90**, 5347–5352 (1986).
9. Chitose, N., LaVerne, J. A. & Katsumura, Y. Effect of formate concentration on radical formation in the radiolysis of aqueous methyl viologen solutions. *J. Phys. Chem. A* **102**, 2087–2090 (1998).
10. Farrington, J. A., Ebert, M., Land, E. J. & Fletcher, K. Bipyridylum quaternary salts and related compounds. V. Pulse radiolysis studies of the reaction of paraquat radical with oxygen. Implications for the mode of action of bipyridyl herbicides. *BBA - Bioenerg.* **314**, 372–381 (1973).
11. Shiraishi, H., Buxton, G. V. & Wood, N. D. Temperature dependence of the absorption spectrum of the methyl viologen cation radical and use of methyl viologen as a scavenger for estimating yields of the primary radicals in the radiolysis of high-temperature water. *Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part 33*, 519–522 (1989).
12. Patterson, L. K., Small, R. D. J. & Scaiano, J. C. Reaction of Paraquat Radical Cations with Oxygen: A Pulse Radiolysis and Laser Photolysis Study. *Radiat. Res. Soc.* **72**, 218–225 (1977).

13. Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P. & Ross, A. B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}_2^-$ ) in aqueous solution. *Phys. Chem. Ref. Data* **17**, 513–886 (1988).
14. Solar, S., Solar, W., Getoff, N., Holcman, J. & Sehested, K. Pulse radiolysis of methyl viologen in aqueous solutions. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **78**, 2467–2477 (1982).
15. Meisel, D., Mulac, W. A. & Matheson, M. S. Catalysis of methyl viologen radical reactions by polymer-stabilized gold sols. *J. Phys. Chem.* **85**, 179–187 (1981).
16. Keene, J. P., Raef, Y. & Swallow, A. J. *Pulse radiolysis studies of carboxyl and related radicals*, Eds. (1965).
17. Levey, G. & Ebbesen, T. W. Methyl viologen radical reactions with several oxidizing agents. *J. Phys. Chem.* **87**, 829–832 (1983).
18. Adams, G. E. & Willson, R. L. Pulse radiolysis studies on the oxidation of organic radicals in aqueous solution. *Trans. Faraday Soc.* **65**, 2981–2987 (1969).
19. Barker, G. C. & Fowles, P. Pulse radiolytic induced transient electrical conductance in liquid solutions. *Trans. Faraday Soc.* **66**, 1661–1669 (1970).
20. Stark, J., Woehrle, D. & Rabani, J. Pulse radiolysis studies of a perylene derivative in aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.* **56**, 457–466 (1999).
21. Khlyustova, A., Khomyakova, N., Sirotkin, N. & Marfin, Y. The Effect of pH on OH Radical Generation in Aqueous Solutions by Atmospheric Pressure Glow Discharge. *Plasma Chem. Plasma Process.* **36**, 1229–1238 (2016).
22. Le Caër, S., Vigneron, G., Renault, J. P. & Pommeret, S. First coupling between a LINAC and FT-IR spectroscopy: The aqueous ferrocyanide system. *Chem. Phys. Lett.* **426**, 71–76 (2006).
23. Rabani, J. & Stein, G. The Reactivity of OH Radicals with Ferro-Ferricyanide, Formate, Ethanol and Amino Acids in Irradiated Solutions. *J. Chem. Educ.* 638–640 (1962) doi:10.1021/ed030p638.
24. Rabani, J. & Matheson, M. S. The pulse radiolysis of aqueous solutions of potassium ferrocyanide. *J. Phys. Chem.* **70**, 761–769 (1966).
25. Zehavi, D. & Rabani, J. Pulse radiolysis of the aqueous ferro-ferricyanide system. I. The reactions of OH, HO<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub><sup>-</sup> radicals. *J. Phys. Chem.* **76**, 3703–3709 (1972).
26. Gordon, S., Hart, E. J., Matheson, M. S., Rabani, J. & Thomas, J. K. Reactions of the hydrated electron. *Discuss. Faraday Soc.* **36**, 193–205 (1963).
27. Le Caër, S., Vigneron, G., Renault, J. P. & Pommeret, S. Radiolysis of ferrocyanide solutions studied by infrared spectroscopy. *Radiat. Phys. Chem.* **76**, 1280–1284 (2007).
28. Rabani, J. & Meyerstein, D. Pulse radiolytic studies of the competition H + H and H + ferricyanide. The absolute rate constants. *J. Phys. Chem.* **72**, 1599–1603 (1968).
29. Adams, G. E. & Boag, J. W. Spectroscopic Studies of Reactions of Oh Radical. 112-

- (1964).
30. Baldacchino, G. *et al.* Production de radicaux superoxydes par radiolyse pulsée de l'eau à transfert d'énergie linéique (TEL) élevé. *Can. J. Physiol. Pharmacol.* **79**, 180–183 (2001).
  31. Sweetser, P. B. Colorimetric Determination of Trace Levels of Oxygen in Gases with the Photochemically Generated Methyl Viologen Radical-Cation. *Anal. Chem.* **39**, 979–982 (1967).
  32. Lin, Q., Li, Q., Batchelor-McAuley, C. & Compton, R. G. Use of 'split waves' for the measurement of electrocatalytic kinetics: Methyl viologen mediated oxygen reduction on a boron-doped diamond electrode. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 7760–7767 (2013).
  33. Farrington, J. A., Ebert, M. & Land, E. J. Bipyridylum quaternary salts and related compounds. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **74**, 665–675 (1978).
  34. Behar, D., Czapski, G., Rabani, J., Dorfman, L. M. & Schwarz, H. A. The acid dissociation constant and decay kinetics of the perhydroxyl radical. *J. Phys. Chem.* **74**, 3209–3213 (1970).
  35. Baldacchino, G. *et al.* A nanosecond pulse radiolysis study of the hydrated electron with high energy carbon ions. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **209**, 219–223 (2003).
  36. Tabata, Y., Ito, Y. & Tagawa, S. *CRC Handbook of radiation chemistry*. (CRC Press, 1991).
  37. Allen, A. O. *The radiation chemistry of water and aqueous solutions*. (Van Nostrand, 1961).
  38. Lévêque-fort, S. Microscopie optique linéaire et non-linéaire pour la biophotonique. 1–16 [https://perso.univ-rennes1.fr/denis.morineau/main-frame/ecole-nanosoft/Frame-main/cours/pdf/COURS\\_8\\_Leveque-Fort.pdf](https://perso.univ-rennes1.fr/denis.morineau/main-frame/ecole-nanosoft/Frame-main/cours/pdf/COURS_8_Leveque-Fort.pdf).
  39. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy Third Edition*. (Springer, 2006).
  40. Janot, J.-M. & Balme, S. Le dialogue intime entre colorants et argiles révélé par la fluorescence résolue dans le temps. *Actual. Chim.* 29–34 (2019).
  41. Baldacchino, G. *et al.* Determination of the time-dependent OH-yield by using a fluorescent probe. Application to heavy ion irradiation. *Chem. Phys. Lett.* **468**, 275–279 (2009).
  42. Foley, S. *et al.* Radiolysis of confined water: Production and reactivity of hydroxyl radicals. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **44**, 110–112 (2004).
  43. Baxendale, J. H., Beaumont, D. & Rodgers, M. A. J. Fluorescence in the nanosecond pulse radiolysis of dioxan. *Chem. Phys. Lett.* **4**, 3–4 (1969).
  44. Náfrádi, M. *et al.* Application of coumarin and coumarin-3-carboxylic acid for the determination of hydroxyl radicals during different advanced oxidation processes.

- Radiat. Phys. Chem.* **170**, 108610 (2020).
45. Tornberg, K. & Olsson, S. Detection of hydroxyl radicals produced by wood-decomposing fungi. *FEMS Microbiol. Ecol.* **40**, 13–20 (2002).
  46. Newton, G. L. & Milligan, J. R. Fluorescence detection of hydroxyl radicals. *Radiat. Phys. Chem.* **75**, 473–478 (2006).
  47. Maeyama, T. *et al.* Production of a fluorescence probe in ion-beam radiolysis of aqueous coumarin-3-carboxylic acid solution-2: Effects of nuclear fragmentation and its simulation with PHITS. *Radiat. Phys. Chem.* **80**, 1352–1357 (2011).
  48. Kusumoto, T., Ogawara, R., Ludwig, N., Raffy, Q. & Kodaira, S. Water radiolysis with thermal neutrons, fast neutrons and contamination  $\gamma$  rays in the accelerator based thermal neutron field: Time dependence of hydroxyl radical yields. *Radiat. Phys. Chem.* **174**, (2020).
  49. Sicard-Roselli, C. *et al.* A new mechanism for hydroxyl radical production in irradiated nanoparticle solutions. *Small* **10**, 3338–3346 (2014).
  50. Ibáñez, D. *et al.* Raman and fluorescence spectroelectrochemical monitoring of resazurin-resorufin fluorogenic system. *Dye. Pigment.* **172**, (2020).
  51. Knapp, J. L. A., González-Pinzón, R. & Haggerty, R. The Resazurin-Resorufin System: Insights From a Decade of “Smart” Tracer Development for Hydrologic Applications. *Water Resour. Res.* **54**, 6877–6889 (2018).
  52. Kim, M. J. *et al.* Determination of the dose-depth distribution of proton beam using resazurin assay in vitro and diode laser-induced fluorescence detection. *Anal. Chim. Acta* **593**, 214–223 (2007).
  53. Prütz, W. A., Butler, J. & Land, E. J. Photocatalytic and free radical interactions of the heterocyclic N-oxide resazurin with NADH, GSH, and Dopa. *Arch. Biochem. Biophys.* **327**, 239–248 (1996).
  54. Balcerzyk, A. & Baldacchino, G. Implementation of laser induced fluorescence in a pulse radiolysis experiment - A new way to analyze resazurin-like reduction mechanisms. *Analyst* **139**, 1707–1712 (2014).
  55. Debski, D. *et al.* Mechanism of oxidative conversion of Amplex<sup>®</sup> Red to resorufin: Pulse radiolysis and enzymatic studies. *Free Radic. Biol. Med.* **95**, 323–332 (2016).
  56. Appleby, A. & Schwarz, H. A. Radical and molecular yields in water irradiated by  $\gamma$  rays and heavy ions. *J. Phys. Chem.* **73**, 1937–1941 (1969).
  57. LaVerne, J. A., Štefanić, I. & Pimblott, S. M. Hydrated electron yields in the heavy ion radiolysis of water. *J. Phys. Chem. A* **109**, 9393–9401 (2005).
  58. Smith, M., Pimblott, S. M. & LaVerne, J. A. Hydroxyl radical yields in the heavy ion radiolysis of water. *Radiat. Phys. Chem.* **188**, 109629 (2021).
  59. Anderson, A. R. & Hart, E. J. Molecular product and free radical yields in the decomposition of water by protons, deuterons, and helium ions. *Radiat. Res.* **14**, 689–

- 704 (1961).
60. Burns, W. G. & Sims, H. E. Effect of radiation type in water radiolysis. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **77**, 2803–2813 (1981).
  61. Spinks, J. W. T. & Woods, R. J. *An Introduction to Radiation Chemistry - Third Edition*. (Wiley, 1990).
  62. Belloni, J., Douki, T. & Mostafavi, M. *Radiation Chemistry*. (EDP Sciences, 2008).
  63. Trupin-Wasselin, V. Processus primaires en chimie sous rayonnement. Influence du transfert d'énergie linéique sur la radiolyse de l'eau. *Thèse de doctorat* (2000).
  64. Baldacchino, G. *et al.* Direct observation of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>- free radicals generated in water by a high-linear energy transfer pulsed heavy-ion beam. *Radiat. Res.* **149**, 128–133 (1998).
  65. Yamashita, S. *et al.* Water radiolysis with heavy ions of energies up to 28 GeV. 1. Measurements of primary g values as track segment yields. *Radiat. Phys. Chem.* **77**, 439–446 (2008).
  66. O'Brien, J., Wilson, I., Orton, T. & Pognan, F. Investigation of the Alamar Blue (resazurin) fluorescent dye for the assessment of mammalian cell cytotoxicity. *Eur. J. Biochem.* **267**, 5421–5426 (2000).
  67. Zhao, B., Rangelova, K., Jiang, J. & Mason, R. P. Studies on the photosensitized reduction of resorufin and implications for the detection of oxidative stress with Amplex Red. *Free Radic. Biol. Med.* **51**, 153–159 (2011).
  68. Islam, M. M. *et al.* In situ generation of ultrafast transient “acid spikes” in the 10B(n,A)7Li radiolysis of water. *Chem. Phys. Lett.* **693**, 210–215 (2018).
  69. Champiat, D. & Larpent, J. P. *Bio-chimiluminescence Principes et applications*. (Masson Paris, 1993).
  70. Stuart, H. J. & William, G. E. *Interpretation of Bloodstain evidence at Crime Scenes Second Edition*. (CRC Press, 1998).
  71. Albrecht, H. O. Über die Chemiluminescenz des Aminophthalsäurehydrazids. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **136U**, 321–330 (1928).
  72. Specht, W. The chemiluminescence of the heme, a tool for finding and detecting forensically important traces of blood. *Ger. J. All Judic. Med.* **28**, 225–234 (1937).
  73. Eriksen, T., Lind, J. & Merényi, G. Reaction of radiolytically generated hydroxy radicals with maleic hydrazide. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **79**, 1503–1511 (1983).
  74. Lind, J., Merényi, G. & Eriksen, T. E. Chemiluminescence Mechanism of Cyclic Hydrazides Such as Luminol in Aqueous Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7655–7661 (1983).
  75. Olsson, B. O. Determination of hydrogen peroxide in a flow system with microperoxidase as catalyst for the luminol chemiluminescence reaction. *Anal. Chim.*



- Acta* **136**, (1982).
76. Therond, P., Couturier, M., Demelier, J. F. & Lemonnier, F. Simultaneous determination of the main molecular species of soybean phosphatidylcholine or phosphatidylethanolamine and their corresponding hydroperoxides obtained by lipoxygenase treatment. *Lipids* **28**, 245–249 (1993).
  77. Wasselin-Trupin, V., Baldacchino, G., Bouffard, S. & Hickel, B. Hydrogen peroxide yields in water radiolysis by high-energy ion beams at constant LET. *Radiat. Phys. Chem.* **65**, 53–61 (2002).
  78. Dainton, F. S. & Sutton, H. C. Hydrogen peroxide formation in the oxidation of dilute aqueous solutions of ferrous sulphate by ionizing radiations. *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1011–1025 (1953).
  79. Buxton, G. V. Pulse radiolysis of aqueous solutions. Some Rates of Reaction of OH and O<sup>-</sup> and pH Dependence of the Yield of O<sub>3</sub><sup>-</sup>. *Trans. Faraday Soc.* **65**, 2150–2158 (1969).
  80. Draganić, Z. D. & Draganić, I. G. On the origin of primary hydrogen peroxide yield in the  $\gamma$  radiolysis of water. *J. Phys. Chem.* **73**, 2571–2577 (1969).
  81. Elliot, A. J., McCracken, D. R., Buxton, G. V. & Wood, N. D. Estimation of rate constants for near-diffusion-controlled reactions in water at high temperatures. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 1539–1547 (1990).
  82. Allen, A. O. & Holroyd, R. A. Peroxide Yield in the gamma-Irradiation of Air-saturated Water. *J.A.C.S.* **77**, 5852–5855 (1955).
  83. Draganic, Z. D. & Draganic, I. G. Studies on the Formation of Primary Yields of Hydrogen Peroxide and Molecular hydrogen (G(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and G(H<sub>2</sub>)) in the gamma-Radiolysis of neutral aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* **75**, 3950–3957 (1971).
  84. Sworski, T. J. Yields of hydrogen peroxide in the decomposition of water by cobalt gamma-irradiation. II. Effect of bromide ion. *J.A.C.S.* 4687–4692 (1954).
  85. Sworski, T. J. Yields of Hydrogen Peroxide in the Decomposition of Water by Cobalt  $\gamma$ -Radiation: II. Effect of Chloride Ion. *Radiat. Res.* **2**, 26–32 (1955).
  86. Hochanadel, C. J. Effects of cobalt gamma-radiation on water and aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* 587–594 (1952).
  87. Pastina, B. & LaVerne, J. A. Hydrogen peroxide production in the radiolysis of water with heavy ions. *J. Phys. Chem. A* **103**, 1592–1597 (1999).
  88. Friedland, W., Dingfelder, M., Kunderát, P. & Jacob, P. Track structures, DNA targets and radiation effects in the biophysical Monte Carlo simulation code PARTRAC. *Mutat. Res. - Fundam. Mol. Mech. Mutagen.* **711**, 28–40 (2011).
  89. Friedland, W., Kunderát, P., Becker, J. & Eidemüller, M. Biophysical Simulation Tool Partrac: Modelling Proton Beams At Therapy-Relevant Energies. *Radiat. Prot. Dosimetry* **186**, 172–175 (2019).
  90. Nikjoo, H. *et al.* Radiation track, DNA damage and response - A review. *Reports Prog.*

- Phys.* **79**, (2016).
91. Incerti, S. *et al.* THE Geant4-DNA project. *Int. J. Model. Simulation, Sci. Comput.* **1**, 157–178 (2010).
  92. Incerti, S. *et al.* Simulating radial dose of ion tracks in liquid water simulated with Geant4-DNA: A comparative study. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **333**, 92–98 (2014).
  93. André, T. *et al.* Comparison of Geant4-DNA simulation of S-values with other Monte Carlo codes. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **319**, 87–94 (2014).
  94. Incerti, S. *et al.* Geant4-DNA example applications for track structure simulations in liquid water : A report from the Geant4-DNA Project. **45**, 722–739 (2018).
  95. Peukert, D. *et al.* Validation and investigation of reactive species yields of Geant4-DNA chemistry models. *Med. Phys.* **46**, 983–998 (2019).
  96. Gallagher, P. K. Absorption and fluorescence of europium(III) in aqueous solutions. *J. Chem. Phys.* **41**, 3061–3069 (1964).

# Chapitre V.

Analyse in situ des propriétés de fluorescence du résorufin sous faisceau ionisant

### Sommaire

|  |     |
|--|-----|
| 5.1. Introduction.....   | 238 |
| 5.2. La méthode du comptage de photon unique ou Time-Correlated Single Photon Counting (TCSPC) ..... | 239 |
| 5.3. Montage expérimental et protocole de mesure .....   | 242 |
| 5.3.1. Mis au point d'une sonde TCSPC in-situ.....   | 242 |
| 5.3.2. Paramètres d'irradiation et du montage.....   | 245 |
| 5.3.3. Traitement des déclin de fluorescence.....  | 246 |
| 5.4. Résultats et discussions.....   | 249 |
| 5.5. Conclusion .....  | 256 |
| Références.....  | 258 |

### 5.1. Introduction

Au chapitre précédent, les mesures de rendement basées sur la fluorescence du RN dans les traces d'ionisation ont montré qu'il existe des processus qui impliquent une atténuation de l'intensité de fluorescence. Cette atténuation est probablement due en grande partie à des réactions entre le RN et des espèces radicalaires dans la trace, qui impliquent sa transformation en espèces non-fluorescentes. Il ne faut cependant pas exclure que les propriétés de fluorescence du RN soient elles-mêmes influencées par l'environnement local chimique (pH, hydratation, ionisation) ou physique (solvatation, viscosité, onde de choc..) particulier produit lors du passage d'une particule ionisante. Des paramètres tels que le pH, la viscosité, la concentration de certains solutés comme les sels qui modifient la force ionique du milieu, mais aussi les champs électriques résultant des nombreuses ionisations... peuvent avoir un impact sur la relaxation des états excités de cette espèce.<sup>1-3</sup>

Dans le cas de faisceaux ionisants, il a été montré pour certaines espèces fluorescentes que leurs propriétés de fluorescence sont impactées par celles du faisceau ionisant. Par exemple, LaVerne a montré que la durée de vie de fluorescence du benzène soumis à un faisceau d'ions lourds est dépendante de leur TEL. La durée de vie de l'état excité impliqué dans la fluorescence du benzène diminue quand le TEL augmente.<sup>4</sup> Il explique ce phénomène par le quenching des espèces fluorescentes par les radicaux et autres espèces transitoires produites dans la trace d'ionisation. A la lumière de cette étude, nous nous sommes demandés si des phénomènes similaires avaient lieu dans les traces d'ions pour des solutions aqueuses contenant une espèce fluorescente comme RN, et si cela pouvait contribuer à l'atténuation de fluorescence observée au chapitre précédant, notamment dans le PB. En s'inspirant de l'article de LaVerne, nous avons souhaité mesurer la durée de vie de fluorescence du RN le long de faisceaux de protons et d'ions carbone. Pour faire cela, nous avons utilisé le dispositif décrit au chapitre 2 que nous avons associé à une détection de comptage de photon unique corrélé en temps (TCSPC).

Dans ce chapitre, le principe de la méthode de mesure par TCSPC est exposé ainsi que le montage que nous avons utilisé. Il se termine par la présentation des résultats obtenus et par une discussion.

### 5.2. La méthode du comptage de photon unique ou Time-Correlated Single Photon Counting (TCSPC)

Une mesure par TCSPC se fait en utilisant une source d'excitation pulsée (typiquement un laser pulsé) et un détecteur en régime de comptage de photon unique. Le principe de la mesure est le suivant. La source d'excitation émet une impulsion d'excitation vers l'échantillon fluorescent. Une lame semi-réfléchissante est placée sur la trajectoire de l'impulsion d'excitation pour dévier une fraction du faisceau d'excitation directement vers une photodiode afin qu'un signal « start » soit généré pour l'électronique de comptage. L'échantillon sous l'effet de l'excitation lumineuse brève émet une lumière de fluorescence qui est ensuite dirigée vers le détecteur. Le détecteur en mode « comptage » produit une impulsion électrique pour chaque photon de la lumière de fluorescence. A faible intensité (car la détection est extrêmement sensible), une impulsion va produire un signal électrique faisant office de signal « stop ». L'électronique d'acquisition du détecteur mesure alors la durée entre le signal « start » et le signal « stop » et incrémente de 1 le canal/mémoire correspondant à cet intervalle de temps. Cette procédure se répète automatiquement un très grand nombre de fois, à un rythme de l'ordre de 100 kHz-10 MHz et permet d'obtenir un histogramme du nombre de photons de fluorescence au cours du temps sur une échelle allant typiquement de quelques dizaines de picosecondes à plusieurs centaines de nanosecondes. Pour nos expériences, nous avons appliqué une méthode de comptage en mode inverse. Le principe est le même sauf qu'ici le photon de fluorescence sert de start et l'impulsion laser de stop. Ensuite, il suffit de récupérer l'histogramme obtenu en inversant son axe temporel pour récupérer le déclin de fluorescence. L'intérêt de cette méthode est qu'elle ne prend en compte que les événements qui impliquent un photon de fluorescence.

La figure 5-1 illustre le lien qu'il y a entre la distribution des photons au cours du temps déterminé par un montage TCSPC et le déclin de fluorescence d'un échantillon. La courbe en pointillés rouge représente le déclin de fluorescence de l'échantillon. A droite sont représentés les différents événements captés par le détecteur au cours du temps. L'histogramme en rouge est le résultat de leurs incrémentations successives. Le principe derrière cette méthode est que la distribution de probabilité d'émission d'un seul photon à la suite d'une excitation impulsionnelle, reproduit la véritable distribution de l'intensité

lumineuse émise au cours du temps. Ainsi, on déduit de l'histogramme rouge l'intensité de fluorescence de l'échantillon au cours du temps.

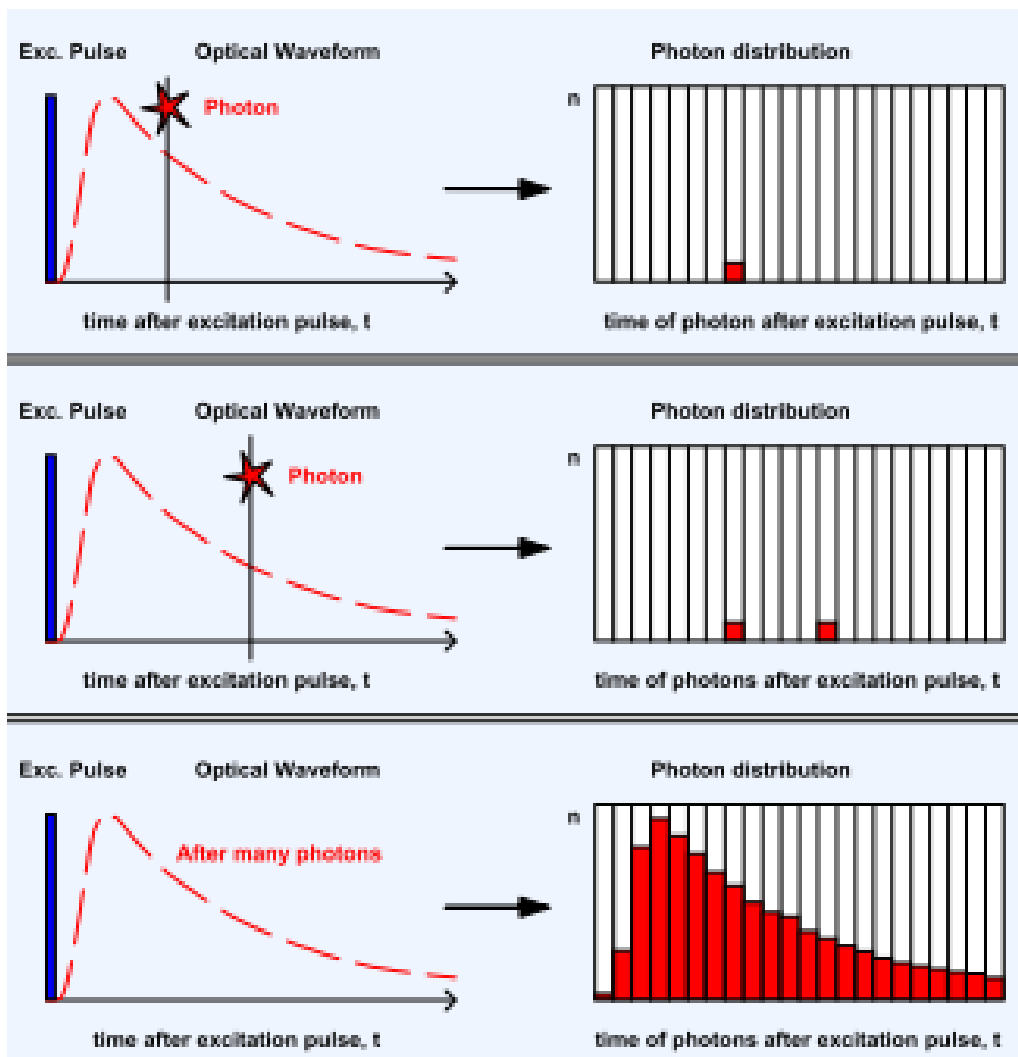


Figure 5-1 : Lien entre déclin de fluorescence et distribution statistique temporel des photons capturés par un dispositif TCSPC.<sup>5</sup>

Un des avantages majeurs de cette méthode est qu'elle est statistique. La détection des photons de fluorescence par le détecteur suit une distribution de Poisson.<sup>6</sup> Cela est très avantageux car cela permet d'utiliser des méthodes statistiques pour analyser les données reçues et réaliser des calculs d'incertitude. La méthode a également comme avantages d'avoir une résolution temporelle très élevée (jusqu'à 20 ps), d'avoir un processus d'enregistrement des photons efficace (les rendements quantiques varient entre 50% et quelques pourcents en fonction du détecteur) et de pouvoir mesurer des profils complexes de déclin de fluorescence

avec un excellent rapport signal-sur-bruit en peu de temps, ce qui est inaccessible par une simple détection couplée à un oscilloscope rapide.

Elle possède néanmoins un inconvénient majeur qui est l'effet « pile-up ». Lors d'une impulsion, on ne peut capter qu'un seul photon. Mais si l'intensité lumineuse est suffisamment forte, ce sont deux, trois (ou plus) photons qui arrivent en même temps sur le détecteur, qui n'en comptera qu'un seul. La distribution obtenue à la fin ne représente plus la véritable distribution. Pour éviter cet effet, il faut s'assurer que le taux de comptage du capteur soit suffisamment faible par rapport au taux de comptage du pulse d'excitation. Classiquement, il ne doit pas excéder 0.1% du taux du pulse d'excitation. Mais des études récentes ont montré que ce taux est arbitraire. Il a été montré que pour un taux de 20%, l'erreur résultante sur l'estimation de la durée de vie de fluorescence n'excède pas 5%.<sup>5</sup>

L'architecture typique d'un montage de TCSPC rassemble les éléments suivants :

- Des détecteurs qui récupèrent les photons de fluorescence et de la référence (photodiode, caméra CCD, PM, etc...).
- Deux « Constant Fraction Discriminateur » (CFD). L'un pour le signal de référence, l'autre pour le signal de fluorescence. Ils servent à éliminer les fluctuations temporelles des signaux.
- Un « Time-to-Amplitude-Converter » (TAC) qui génère un signal proportionnel à l'écart mesuré entre les signaux start et stop.
- Un amplificateur AMP qui amplifie le signal de sortie du TAC.
- Un convertisseur analogique-numérique (ADC) qui convertit le signal analogique de l'AMP en un signal numérique ensuite stocké dans une mémoire.



### 5.3. Montage expérimental et protocole de mesure

#### 5.3.1. Mis au point d'une sonde TCSPC in-situ

Le montage expérimental que nous avons conçu est détaillé sur la figure 5-2. Il se décompose en 3 sous-parties réparties dans 3 pièces différentes. Il y a une première partie localisée dans la casemate d'irradiation et qui se compose du banc optique du spectromètre décrit au chapitre 2 avec le filtre passe-haut OG570 (décrit au chapitre précédent). La seconde partie se compose du laser qui émet la lumière d'excitation et de son contrôleur. Il y a également une lame séparatrice qui permet de dévier 10% du faisceau lumineux provenant du laser afin de récupérer un signal stop pour la mesure en comptage de photon. La troisième partie, qui est la partie « mesure » du montage se composant du monochromateur décrit au chapitre 2 sur lequel est vissé en sortie un module de détection en mode comptage. Ce module est lui-même raccordé à une carte d'acquisition. La partie du faisceau laser prélevée pour servir de stop est envoyée via une fibre optique sur une photodiode qui convertie le signal lumineux en signal électrique qui est ensuite envoyé vers la carte d'acquisition. Divers composants électroniques (délais branchés en série, amplificateur et inverseurs) sont employés pour moduler selon notre convenance les signaux envoyés par le module TCSPC et la photodiode. Le laser et son contrôleur sont éloignés de la partie acquisition du montage par une distance suffisante car le contrôleur peut interférer avec le module TCSPC. En effet, en fonctionnement il émet des ondes électromagnétiques parasites qui sont captées par le module de TCSPC. Séparer par une pièce (de l'ordre de 20 m) le contrôleur du reste du montage a permis de régler ce problème.

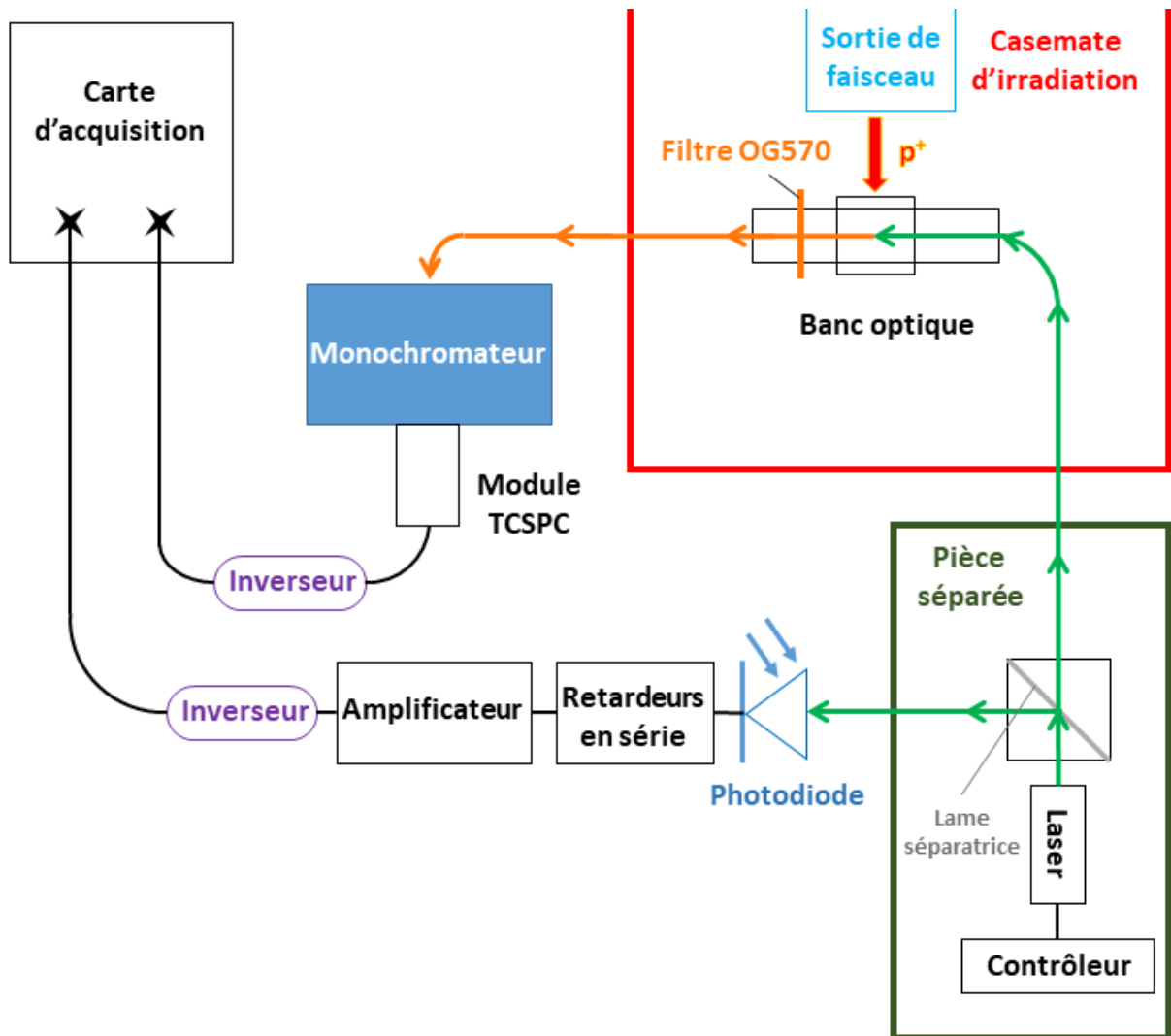


Figure 5-2 : Schéma du montage de TCSPC appliqué au banc de mesure sous rayonnement ionisant.

Le détecteur utilisé est le modèle SPCM-AQRH de chez Excelitas Technologies qui est pris en photo dans la figure 5-3. C'est une photodiode silicium à avalanche qui permet de réaliser des mesures de durée de vie de fluorescence pour des longueurs d'onde entre 400 et 1064 nm. Le temps mort du module est inférieur à 25 ns et sa résolution temporelle est inférieure à 250 ps. Son boîtier lui permet de s'arrimer à un système de cage Thorlabs de 30 mm ou de le visser sur un pas de vis.<sup>7</sup>



Figure 5-3 : Photo du détecteur TCSPC SPCM-AQRH utilisé sur notre montage. Un ensemble d'éléments du système de cage 30 mm de chez Thorlabs est fixé à l'avant du module.

Le laser utilisé, et présenté sur la figure 5-4, est une diode laser picoseconde (Picopower-LD-510, AlphaLas) ; les durées d'impulsions sont de 70 ps à une fréquence maximale de 50 MHz et d'une puissance crête de 300 mW.

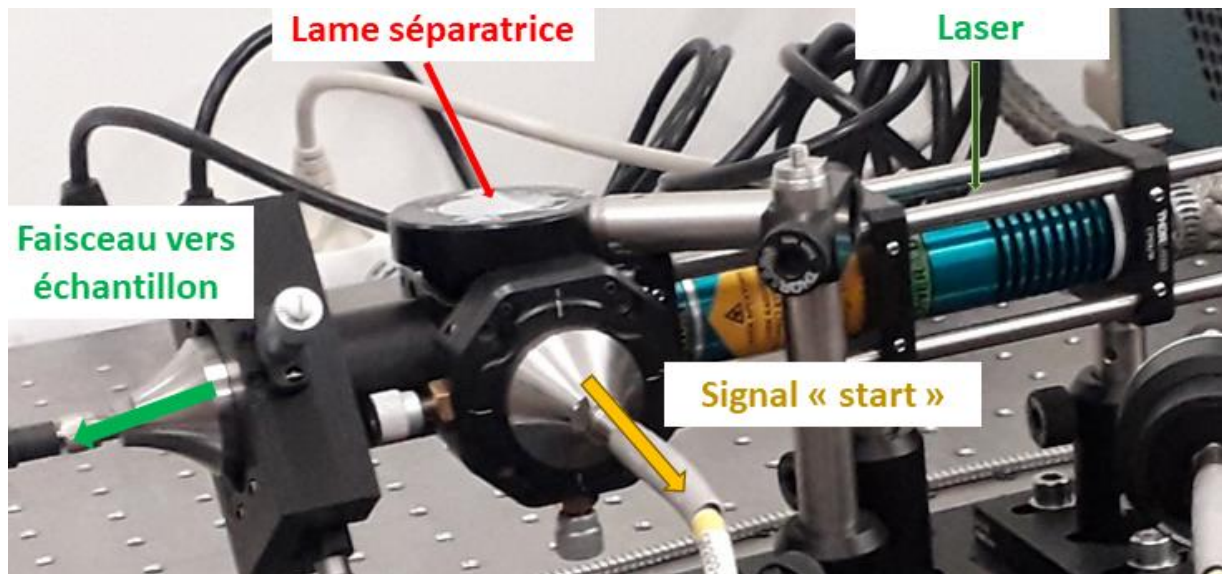


Figure 5-4 : Laser Picopower-LD-510 à 510 nm avec la lame séparatrice.

La carte d'acquisition utilisée était une carte Becker&Hickl GMBH).

### 5.3.2. Paramètres d'irradiation et du montage

Les mesures de durées de vie en fluorescence ont été faites au cours de deux campagnes d'irradiation qui étaient les campagnes du 3-5 Novembre 2021 et du 4-5 Mai 2022. Dans les deux cas, ces campagnes ont été réalisées au CEMHTI du centre CNRS d'Orléans. Pour la campagne de Novembre 2021, le faisceau utilisé était un faisceau de 30 MeV protons, d'intensité de 0,5 nA et avec un diamètre de 8 mm. Pour celle de Mai 2022, c'était un faisceau de 25 MeV protons d'intensité 0,5 nA et avec un diamètre de 8 mm.

Les mesures de durée de vie ont été réalisées sur quatre solutions différentes de RN lors de ces campagnes. La première solution contenait  $10^{-5}$  M de RN dans un tampon phosphate dont la composition est décrite au chapitre 4. La deuxième contenait  $10^{-5}$  M de RN dans un tampon phosphate avec  $5 \cdot 10^{-2}$  M d'éthanol et un barbotage d'oxygène pure afin de réduire les attaques des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et de l'électron hydraté. La troisième contenait  $10^{-5}$  M de RN dans de l'eau pure. Enfin la dernière contenait  $10^{-6}$  M de RN dans un tampon phosphate avec  $10^{-2}$  M de nitrate (capteur d'électron hydraté) et  $5 \cdot 10^{-2}$  M d'éthanol (capteur de  $\text{OH}^\bullet$ ). Les caractéristiques des produits utilisés sont décrites au chapitre précédent. Le pH de ces solutions a été mesuré entre 6,87 et 6,92. Pour la campagne réalisée en Mai 2022, un système de recirculation a été utilisé (pompe BVP-Z, Ismatec).

Lors d'une mesure de durée de vie de fluorescence, plusieurs paramètres ont été pris en compte : le type de solution utilisée, la présence ou non du faisceau de protons ainsi que le numéro de la fibre où la mesure était réalisée. Les tableaux 5-1 et 5-2 de la partie résultats et discussion rapportent pour chacune des mesures présentées avec les paramètres correspondants.

Le système optique à l'intérieur de la casemate est décrit au chapitre 2. La lumière de fluorescence de l'échantillon est recueillie par un bundle de 20 fibres optiques. Ainsi en utilisant une fente horizontale en sortie du monochromateur, il est possible de sélectionner la fibre optique et donc la position dans la trace où la mesure de durée de vie de fluorescence est réalisée. Nous avons fait les mesures sur quatre positions dans la trace qui étaient localisées à 2,891 mm (fibre 18), à 3,453 mm (fibre 16), à 3,734 mm (fibre 15) et à 4,016 mm (fibre 14) dans la trace. Toutes ces positions sont localisées en amont du PB. Le réseau utilisé

par le monochromateur était le réseau blazé à 500 nm, ici réglé à 585 nm (au maximum d'intensité du spectre de fluorescence du résorufin). Le logiciel d'acquisition de TCSPC utilisé pour les mesures était un logiciel fait maison codé en Labview.

### 5.3.3. Traitement des déclin de fluorescence

Le logiciel utilisé, fit34af4, pour traiter les déclin de fluorescence est un logiciel fait maison écrit et compilé en Fortran. Il est capable de traiter les déclin de fluorescence de deux façons : soit il utilise la fluorescence totale (travaille à l'angle magique), soit il utilise des déclin parallèles et perpendiculaires et prend en compte l'anisotropie. Dans notre cas, nous sommes contents d'utiliser l'option en fluorescence totale et c'est pourquoi seul le traitement des déclin en fluorescence totale par le logiciel est présenté.

Le logiciel réalise un ajustement paramétrique (« fit ») en réalisant une convolution  $G(t) \otimes F(t)$  entre une fonction d'appareil  $G(t)$  et une fonction multi-exponentielle  $F(t)$ . La première partie du signal qui correspond à la montée de fluorescence est ajusté avec une fonction représentant la convolution entre une gaussienne et un Dirac. Il est possible de laisser le logiciel choisir ou de choisir soi-même la largeur à mi-hauteur (LMH) de la gaussienne. La deuxième partie du déclin correspond à la partie décroissante. Elle est ajustée à l'aide d'une somme de fonctions exponentielles dont l'expression (5.1) est donnée ci-dessous.<sup>8</sup> Le nombre d'exponentielles maximal que le logiciel peut utiliser est de 4 et dans notre cas où le mode utilisé est en « fluorescence totale », au plus seules les deux premières peuvent être utilisées.

$$F(t) = \text{const} + \sum_{i=1}^4 \alpha_i e^{-t/\tau_i} \quad (5.1)$$

avec  $\tau_i$  les durées de vie associées à chacune des composantes exponentielles de l'expression et  $\alpha_i$  les facteurs pré-exponentiels. Le logiciel dispose d'une fonction « easy-fit » avec deux options possibles : « monoexponentiel » et « biexponentiel ». Cette fonction permet d'initialiser le fit en imposant des paramètres initiaux, ainsi que le type de déclin souhaité qui peut être en monoexponentiel (utilisation de la première composante) ou en biexponentiel (utilisation des deux premières composantes). Le logiciel dispose également d'une fonction « full-fit », qui à partir d'un fit initial va réaliser un nouveau fit en modifiant les paramètres du

fit initial et va essayer d'ajuster au mieux le nouveau fit aux données expérimentales. Par ailleurs le logiciel dispose de réglages qui permettent d'autoriser ou d'interdire la modification de tel ou tel paramètre par la fonction full fit, ce qui permet de piloter au mieux l'ajustement du fit par le logiciel. On peut utiliser la fonction full fit autant de fois que l'on veut jusqu'à obtenir un fit satisfaisant. Enfin, on peut enregistrer les paramètres du fit, sa courbe ainsi que la fonction d'appareil utilisée à l'aide de la fonction « save », qui génère un fichier texte avec toutes les données souhaitées. A noter que le logiciel calcule et renseigne les incertitudes sur tous les paramètres impliqués de l'ajustement.

Pour que fit34af4 puisse fonctionner, il est impératif que le fichier de données en entrée soit un fichier texte à deux colonnes avec une mise en page précise. Donc avant d'utiliser le logiciel un retraitement de la disposition des fichiers obtenus à l'issue des mesures expérimentales est nécessaire. Ce traitement consiste en plusieurs opérations. Il est illustré par la figure 5-5.

- Suppression de la première ligne des fichiers qui consistait en des chaînes de caractère (les noms des colonnes) pour ne conserver que les données chiffrées.
- Les temps dans le fichier sont convertis en nanosecondes (dans notre cas initialement le temps dans les fichiers était en picoseconde).
- Le temps 0 est redéfini pour être localisé dans la montée de fluorescence car le logiciel fonctionne mieux ainsi. Cependant, la localisation exacte de ce temps 0 dans la montée importe peu.
- Enfin on « allège » les fichiers de données en supprimant les instants où il n'y a pas de fluorescence (typiquement tous les points qui sont à plus de 5 ns de la fin du déclin). Cela améliore les performances du logiciel.

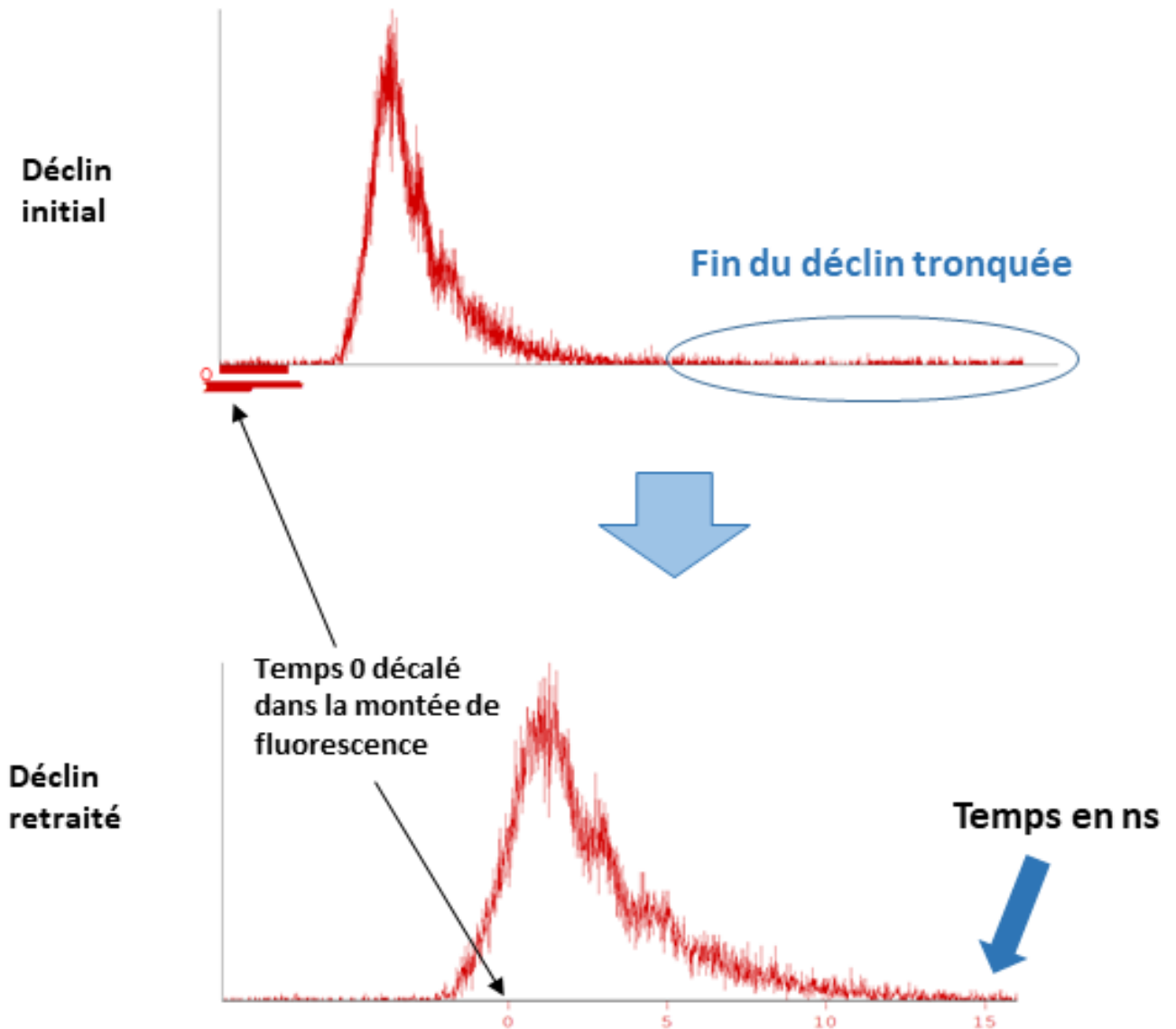


Figure 5-5 : Graphes d'un déclin de fluorescence à partir d'un fichier de données avant et après redistribution.

Une utilisation typique du logiciel est la suivante. On importe un fichier de déclin de fluorescence qui a été prétraité. Puis on effectue un premier ajustement en utilisant une fonction mono- ou biexponentiel (en fonction du type de déclin que l'on souhaite appliquer). A partir de cet ajustement initial, on effectue un ou plusieurs itérations en choisissant quel paramètres ( $\alpha_i$ ,  $\tau_i$  et LMH) à ajuster ou fixer. En général les paramètres que l'on souhaite ajuster en priorité sont les  $\tau_i$  et la LMH. Lorsqu'on obtient un ajustement final satisfaisant on termine le traitement en sauvegardant sur un fichier texte les résultats obtenus.

### 5.4. Résultats et discussions

Les résultats présentés dans cette partie sont des résultats préliminaires. Le dispositif TCSPC présenté plus tôt avait en effet pour but de tester la faisabilité des mesures de durée de vie de fluorescence dans une trace d'ion. C'est pourquoi on s'est contenté de les réaliser dans un emplacement de la trace à la fois. Et c'est également la raison qui nous a poussé à utiliser seulement la fente en sortie du monochromateur pour sélectionner la fibre où réaliser la mesure, ce qui est un moyen très rudimentaire de sélection. L'objectif final étant de mettre au point un dispositif basé sur celui déjà existant et qui utilise un module TCSPC avec plusieurs canaux (multicanal) afin de réaliser, lors d'une irradiation, plusieurs mesures le long de la trace en même temps (de manière analogue aux rendements mesurés au chapitre précédent).

Ce dispositif est actuellement en développement au laboratoire. Nous préférons donc nous concentrer sur la présentation des résultats préliminaires obtenus avec des faisceaux de protons.

Les figures 5-7 et 5-8 ci-dessous présentent des déclin de fluorescence qui ont été obtenus respectivement lors des campagnes d'irradiation au CEHMTI de Novembre 2021 et de Mai 2022. Les déclin sont présentés par paire. Une paire correspond à un même échantillon dont le premier déclin est mesuré avant l'irradiation puis le second déclin est mesuré pendant l'irradiation. Seule une paire de mesures par type de solution utilisé est présentée pour chaque campagne car elles sont représentatives de toutes les autres mesures effectuées avec le même type de solution. Les tableaux 5-1 et 5-2 présentent les durées de vie de fluorescence déterminées pour chacune des mesures ainsi que les paramètres associés. Comme tous les déclin ont été ajustés avec des mono-exponentielles, les durées de vie renseignées correspondent aux termes  $\tau_1$  de l'expression 5-1.

La première observation que l'on peut faire si on compare les déclin d'une campagne à l'autre est que l'intensité de fluorescence de la campagne de Novembre 2021 est plus faible (jusqu'à un facteur 10) que celle de la campagne de Mai 2022. Il y a de très fortes chances que cet écart d'intensité ait pour origine l'utilisation de la fente en sortie du monochromateur comme moyen pour sélectionner la fibre optique observée dans le bundle du spectromètre.



Ainsi la largeur de fente en Novembre 2021 devait être plus fine qu'en Mai 2022 ce qui a diminué les intensités de fluorescence mesurées.

De plus, la présence de capteurs chimiques pour protéger RN lors d'une irradiation ne semble pas avoir d'effet. Les allures et intensités de déclin sous irradiations de la figure 5-7 sont les mêmes avec et sans capteur. Pour la figure 5-8, les écarts d'intensité observées entre les échantillons avec capteurs et sans capteur a pour origine la concentration en RN dix fois plus faible dans les échantillons avec capteurs. Donc à ces concentrations-là, les capteurs ne semblent pas être en mesure de protéger le RN. En outre leur présence seule n'a pas d'impact sur les propriétés de fluorescence du RN.

Enfin, la dernière observation que l'on fait, si on compare les déclin avant et pendant une irradiation, est que l'allure du déclin ne change pas pendant une irradiation mais qu'en revanche son intensité diminue. Cette observation se vérifie quelle que soit la solution utilisée, la fibre observée ou la campagne d'irradiation considérée. Si on considère en plus les durées de vie de fluorescence exposées dans les tableaux 5-1 et 5-2, on remarque que ces résultats vont dans le sens d'une absence d'impact des faisceaux de protons sur les propriétés de fluorescence du RN. En effet toutes les durées de vie de fluorescence sont comprises entre 2,5 et 3,0 ns sur les deux campagnes considérées. Le tableau 5-3 donne les valeurs moyennes des durées de vie de fluorescence avant et pendant une irradiation pour les deux campagnes. On peut ainsi voir qu'en moyenne la durée de vie de fluorescence augmente lors d'une irradiation de 0,1 ns pour la campagne de Novembre 2021 et de 0,04 ns pour celle de Mai 2022 ce qui représente une variation inférieure à 5%. Elle est donc à priori peu significative.

Quant à la diminution de l'intensité du déclin de fluorescence, elle s'explique par une diminution de la quantité de chromophore disponible. Cela veut dire que le RN réagit avec d'autres espèces réactives formées dans les traces d'ionisation pour aboutir à la formation d'autres espèces non-fluorescentes comme le dihydrorésorufin (cf. partie 4.3.4.3).

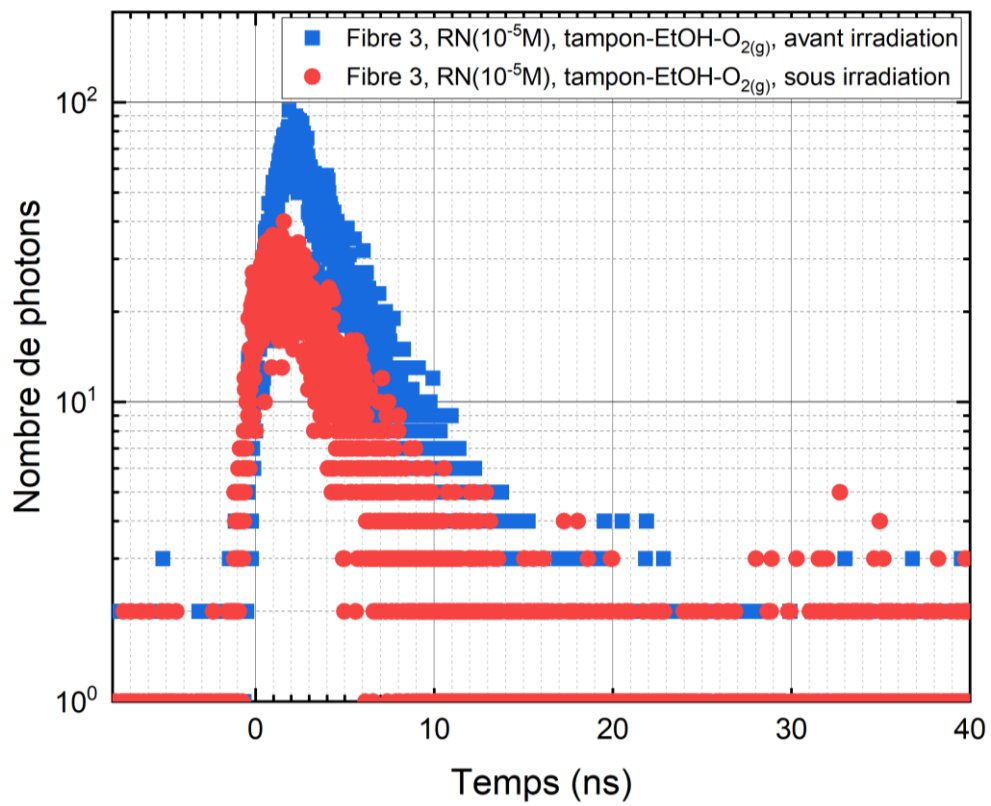
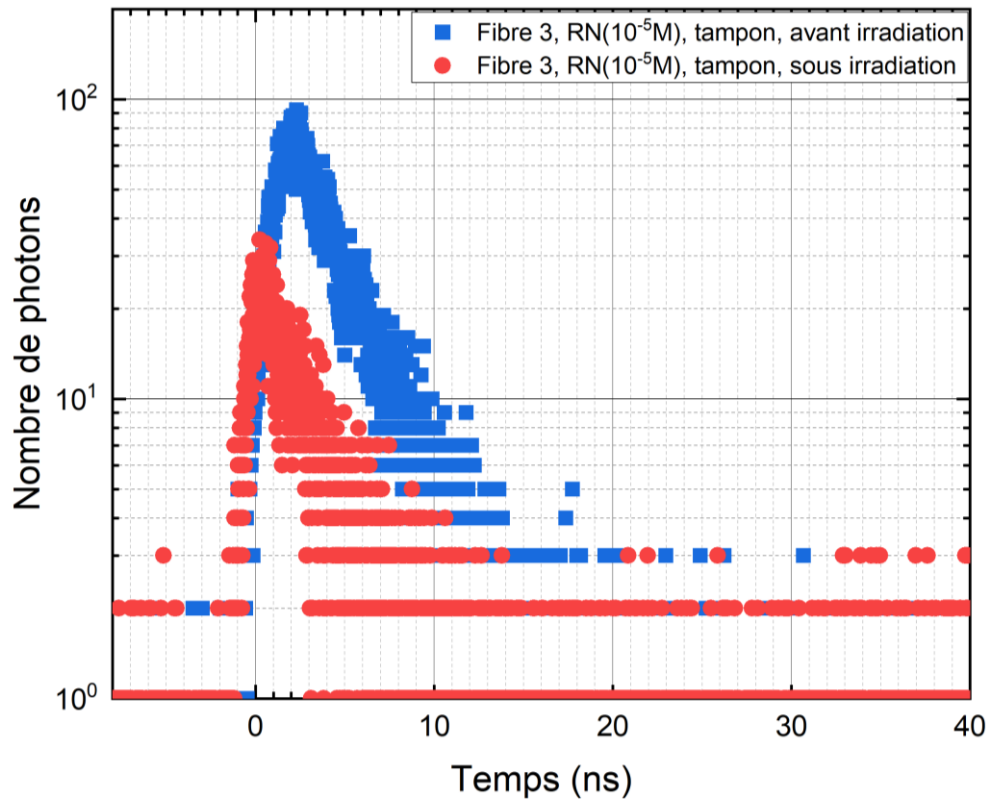


Figure 5-6 : Graphes de déclin de fluorescence obtenus avec le dispositif TCSPC. Les déclin exposés ici ont été mesurés lors de la campagne de Novembre 2021.

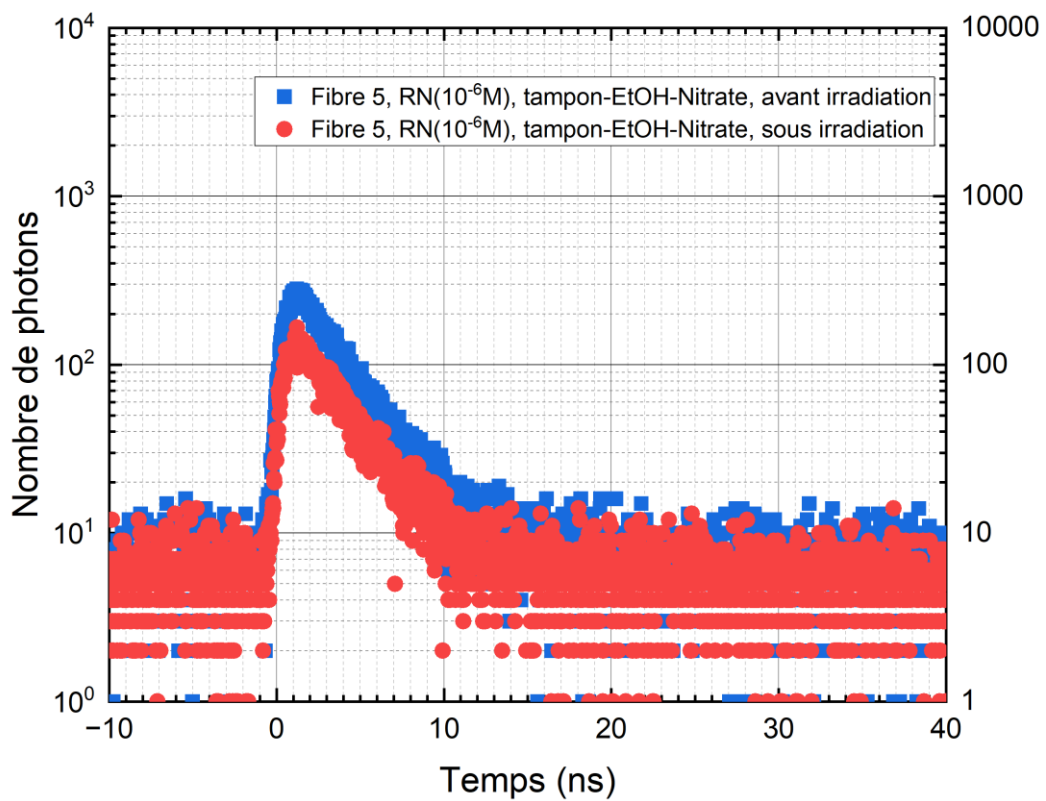
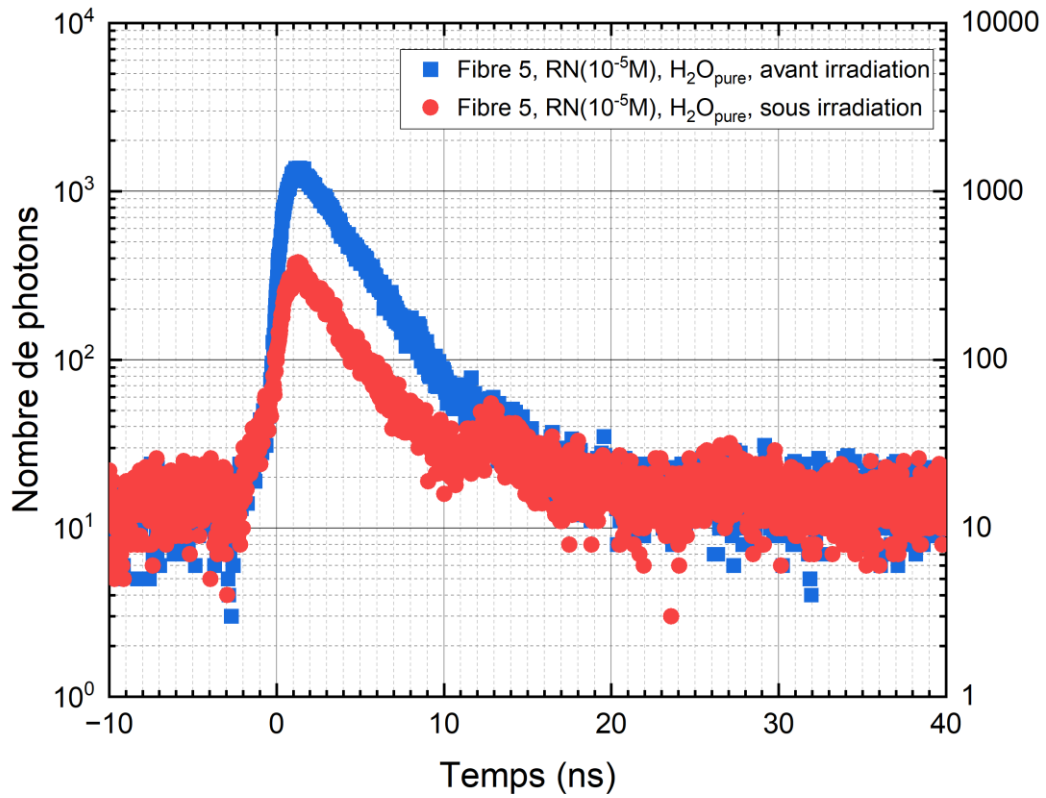


Figure 5-7 : Graphes de déclin de fluorescence obtenus avec le dispositif TCSPC. Les déclin exposés ici ont été mesurés lors de la campagne de Mai 2022.

## Chapitre V.

Tableau 5-1 : Durées de vie de fluorescence déterminées à partir des déclin de fluorescence mesurés lors de la campagne de Novembre 2021. Ils ont tous été déterminés par un ajustement mono-exponentiel. La fibre où la mesure est réalisée, la concentration en RN, les capteurs en présence et le solvant de la solution analysée sont renseignés. De même il est précisé si la mesure a été faite avant ou pendant une irradiation.

| Paramètres   | Durée de vie (ns)                 |
|--|-----------------------------------|
| Fibre 15, RN ( $10^{-5}$ M), tampon, avant irradiation                               | $2,64 \pm 0,03$                   |
| Fibre 15, RN ( $10^{-5}$ M), tampon, <b>pendant irradiation</b>                      | <b><math>2,48 \pm 0,05</math></b> |
| Fibre 18, RN ( $10^{-5}$ M), tampon, avant irradiation                               | $2,60 \pm 0,03$                   |
| Fibre 18, RN ( $10^{-5}$ M), tampon, <b>pendant irradiation</b>                      | <b><math>2,53 \pm 0,07</math></b> |
| Fibre 15, RN ( $10^{-5}$ M), tampon-EtOH-O <sub>2</sub> , avant irradiation          | $2,70 \pm 0,03$                   |
| Fibre 15, RN ( $10^{-5}$ M), tampon-EtOH-O <sub>2</sub> , <b>pendant irradiation</b> | <b><math>2,85 \pm 0,07</math></b> |
| Fibre 18, RN ( $10^{-5}$ M), tampon-EtOH-O <sub>2</sub> , avant irradiation          | $2,55 \pm 0,04$                   |
| Fibre 18, RN ( $10^{-5}$ M), tampon-EtOH-O <sub>2</sub> , <b>pendant irradiation</b> | <b><math>3,01 \pm 0,06</math></b> |

Tableau 5-2 : Durées de vie de fluorescence déterminées à partir des déclin de fluorescence mesurés lors de la campagne de Mai 2022. Ils ont tous été déterminés par un ajustement mono-exponentiel. La fibre où la mesure est réalisée, la concentration en RN, les capteurs en présence et le solvant de la solution analysée sont renseignés. De même il est précisé si la mesure a été faite avant ou pendant une irradiation.

| Paramètres   | Durée de vie (ns)                 |
|--|-----------------------------------|
| Fibre 14, RN ( $10^{-5}$ M), H <sub>2</sub> O <sub>pure</sub> , avant irradiation          | $2,86 \pm 0,02$                   |
| Fibre 14, RN ( $10^{-5}$ M), H <sub>2</sub> O <sub>pure</sub> , <b>pendant irradiation</b> | <b><math>2,89 \pm 0,03</math></b> |
| Fibre 16, RN ( $10^{-5}$ M), H <sub>2</sub> O <sub>pure</sub> , avant irradiation          | $2,87 \pm 0,01$                   |
| Fibre 16, RN ( $10^{-5}$ M), H <sub>2</sub> O <sub>pure</sub> , <b>pendant irradiation</b> | <b><math>2,87 \pm 0,03</math></b> |
| Fibre 18, RN ( $10^{-5}$ M), H <sub>2</sub> O <sub>pure</sub> , avant irradiation          | $2,82 \pm 0,02$                   |
| Fibre 18, RN ( $10^{-5}$ M), H <sub>2</sub> O <sub>pure</sub> , <b>pendant irradiation</b> | <b><math>2,82 \pm 0,04</math></b> |
| Fibre 14, RN ( $10^{-6}$ M), tampon-EtOH-nitrate , avant irradiation                       | $2,87 \pm 0,02$                   |
| Fibre 14, RN ( $10^{-6}$ M), tampon-EtOH-nitrate , <b>pendant irradiation</b>              | <b><math>2,95 \pm 0,02</math></b> |
| Fibre 16, RN ( $10^{-6}$ M), tampon-EtOH-nitrate , avant irradiation                       | $2,81 \pm 0,02$                   |
| Fibre 16, RN ( $10^{-6}$ M), tampon-EtOH-nitrate , <b>pendant irradiation</b>              | <b><math>2,79 \pm 0,03</math></b> |
| Fibre 18, RN ( $10^{-6}$ M), tampon-EtOH-nitrate , avant irradiation                       | $2,81 \pm 0,03$                   |
| Fibre 18, RN ( $10^{-6}$ M), tampon-EtOH-nitrate , <b>pendant irradiation</b>              | <b><math>2,94 \pm 0,04</math></b> |

## Chapitre V.

Tableau 5-3 : Durées de vie de fluorescence moyennes mesurées avant et pendant une irradiation pour les campagnes de Novembre 2021 et Mai 2022.

|               | Avant irradiation | Pendant irradiation |
|---------------|-------------------|---------------------|
| Novembre 2021 | 2,62 ns           | 2,72 ns             |
| Mai 2022      | 2,84 ns           | 2,88 ns             |

Le tableau 5-4 rassemble des valeurs de durée de vie de fluorescence du RN issue de la littérature et qui ont été déterminées dans des solutions aqueuses ou dans du tampon phosphate à différentes valeurs de pH. Ryder et al. ont en particulier réalisé une étude complète des déclin de fluorescence du RN dans un tampon phosphate sur une gamme de pH entre 2 et 13 et pour différentes longueurs d'onde d'émission de fluorescence. Ils ont ainsi mis à jour une forte dépendance de la durée de vie de fluorescence du RN au pH de la solution aqueuse dans laquelle il se trouve. Ils ont également montré que la forme des déclin peut varier en fonction du pH et de la longueur d'onde de fluorescence considérée. Par exemple, pour un pH supérieur à 8, le déclin de fluorescence est mono-exponentiel quelle que soit la longueur d'onde considérée. Pour un pH inférieur à 8, le déclin est mono-exponentiel à 550 nm et bi-exponentiel au-delà de 600 nm.<sup>9</sup>

La durée de vie moyenne que Ryder et al. ont déterminé pour un pH de 7 à 600 nm est de 2,80 ns. Celle que Bueno et al. ont déterminé à 585 nm pour un pH de 9,5 est de 2,9 ns. Elle est donc un peu plus basse que celle que Ryder à 3,4 ns, et qui a été déterminée pour un pH équivalent à 600 nm. Nos valeurs, qui sont déterminées pour une valeur de pH comprise entre 6,87 et 6,92 et pour une longueur d'onde de 585 nm, recourent donc celles, à ce pH, de Ryder et al. ainsi que celle de Bueno et al. Cela permet de valider nos valeurs expérimentales et la méthode utilisée pour les obtenir.

## Chapitre V.

Tableau 5 - 4 Durées de vie de fluorescence du RN issues des seules études dans la littérature. Le pH et le solvant dans lesquelles elles ont été déterminées sont précisés. De même la longueur d'onde de fluorescence considérée et le type d'ajustement appliqué aux déclinés sont renseignés.

|                            |   | Durée de vie (ns) |
|----------------------------|---|-------------------|
| Ryder et al. <sup>9</sup>  | pH 12,2; 550 nm, tampon phosphate, mono-exponentiel ( $\tau_1$ )        | 3,30              |
|                            | pH 12,2; 600 et 650 nm, tampon phosphate, mono-exponentiel ( $\tau_1$ ) | 3,40              |
|                            | pH 9,5; 600 nm, tampon phosphate, mono-exponentiel ( $\tau_1$ )         | 3,40              |
|                            | pH 7; 600 nm, tampon phosphate, bi-exponentiel ( $\tau_{moy}$ )         | 2,80              |
|                            | pH 2,6; 550 nm, tampon phosphate, mono-exponentiel ( $\tau_1$ )         | 0,30              |
|                            | pH 2,6; 600 nm, tampon phosphate, bi-exponentiel ( $\tau_{moy}$ )       | 0,67              |
|                            | pH 2,6; 650 nm, tampon phosphate, bi-exponentiel ( $\tau_{moy}$ )       | 0,55              |
| Bueno et al. <sup>10</sup> | pH 9,5; 585 nm, eau, mono-exponentiel ( $\tau_1$ )                      | 2,90              |

### 5.5. Conclusion

Le montage de TCSPC associé au spectromètre décrit au chapitre 2 a permis de faire avec succès des mesures de déclin de fluorescence de solution de RN exposées à des faisceaux de proton. C'est la première fois que cela est réalisé pour des solutions aqueuses exposées à un faisceau de proton. Via le programme Fortran fait maison, nous avons pu réaliser des ajustements sur ces déclins de fluorescence et avons pu accéder aux durées de vie associées. Tous les déclins présentés dans ce chapitre ont une allure mono-exponentielle et les durées de vie de fluorescence associées sont comprises en 2,5 et 3,0 ns. Ces valeurs sont en adéquation avec celles que l'on trouve dans la littérature même si la littérature n'est pas riche de données pour le résorufin, et qui sont mesurées dans des solutions de RN avec des conditions similaires de solvant, pH et longueur d'onde d'émission de fluorescence.

On déduit plusieurs informations à partir de ces résultats préliminaires. La première information est que les faisceaux de protons ne semblent pas avoir d'impact sur la durée de vie de fluorescence du RN en solution aqueuse, en tout cas pour les TELs utilisés dans ce chapitre. En effet, les mesures de déclins ont été réalisées dans une région des traces de protons où le TEL varie entre 2,0 et 4,0 keV.μm<sup>-1</sup>, autrement dit dans une région de TEL relativement faible (on rappelle que le TEL dans le PB atteint 84 keV.μm<sup>-1</sup>). Donc si des TELs faibles n'ont pas d'impact sur les durées de vie, il est envisageable que des TELs plus élevés puissent en avoir un.

Les résultats exposés dans ce chapitre permettent par ailleurs de renforcer l'hypothèse émise au chapitre 4 pour expliquer la faiblesse de la fluorescence mesurée lors de la détermination des rendements avec la RNO ou l'AR. Les déclins mesurés durant une irradiation montrent une diminution de l'intensité de fluorescence sans impact sur l'allure du déclin. Cette observation peut s'expliquer par une diminution de la concentration de RN disponible pour émettre de la lumière de fluorescence. Comme ce que LaVerne avait observé et interprété pour le benzène, des réactions de consommation du RN impliquant les espèces radiolytiques formées dans les traces d'ions, ont un impact direct sur l'intensité de fluorescence du RN. Ainsi les faibles rendements radiolytiques déterminés au chapitre 4 à l'aide de la RNO et de l'AR auraient bien pour origine l'endommagement de la molécule de RN

plutôt qu'une modification de ses propriétés dynamiques de fluorescence. Par ailleurs, les déclins de fluorescence mesurés dans les solutions contenant des capteurs (éthanol et nitrate) montrent que le RN est particulièrement sensible à ces attaques et que la présence de capteurs de  $e^-_{aq}$  et de  $OH^\bullet$  n'est pas suffisante pour le protéger, même en renouvelant la solution devant le faisceau de protons.

Pour conclure, il semble nécessaire de compléter cette première étude sur les déclins de fluorescence du RN par de nouvelles campagnes de mesures impliquant des faisceaux avec des TELs plus élevés. L'utilisation du montage TCSPC avec le capteur multicanal, qui est capable de réaliser 16 mesures de déclins dans 16 points différents de la trace en même temps, devrait permettre de réaliser des comparaisons de déclins au sein d'une même trace, entre des portions à TEL faibles et des portions à TEL élevés (i.e. le PB). Enfin l'utilisation de faisceaux d'ions carbone en plus des faisceaux de protons devrait permettre d'élargir la gamme des TELs étudiés et d'établir s'il existe un effet de TEL et/ou de débit de dose sur les propriétés de fluorescence du RN. On porterait aussi une attention particulière sur le comportement de ces déclins dans la partie distale du pic de Bragg, où l'on sait maintenant que l'on a un comportement similaire à celui d'un TEL intermédiaire entre celui au pic de Bragg et les TEL les plus faibles.



### Références

1. Levitt, J. a *et al.* Membrane-Bound Molecular Rotors Measure Viscosity in Live Cells via Fluorescence Lifetime Imaging. *J. Phys. Chem. C* **113**, 11634–11642 (2009).
2. Nakabayashi, T., Wang, H. P., Kinjo, M. & Ohta, N. Application of fluorescence lifetime imaging of enhanced green fluorescent protein to intracellular pH measurements. *Photochem. Photobiol. Sci.* **7**, 668–670 (2008).
3. Agronskaia, A. V., Tertoolen, L. & Gerritsen, H. C. Fast fluorescence lifetime imaging of calcium in living cells. *J. Biomed. Opt.* **9**, 1230 (2004).
4. LaVerne, J. A. Fluorescence in the Heavy Ion Radiolysis of Benzene. *J. Phys. Chem.* **100**, 18757–18763 (1996).
5. Becker, W. The TCSPC Handbook, 7th ed. *Becker Hickl GmbH* 1–566 (2017).
6. Hirvonen, L. M. & Suhling, K. Wide-field TCSPC: Methods and applications. *Meas. Sci. Technol.* **28**, (2017).
7. Excelitas Technologies. Datasheet SPCM-AQRH (Single Photon Counting Module). [www.excelitas.com](http://www.excelitas.com) 1–15 (2020).
8. Lemmetyinen, H. *et al.* Time-resolved fluorescence methods (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.* **86**, 1969–1998 (2014).
9. Ryder, A. G., Power, S. & Glynn, T. J. Fluorescence lifetime based pH sensing using Resorufin. *Proc. SPIE 4876, Opto-irel. 2002 Opt. Photonics Technol. Appl.* **4876**, 827–835 (2003).
10. Bueno, C. *et al.* The Excited-State Interaction of Resazurin and Resorufin with Amines in Aqueous Solutions. Photophysics and Photochemical Reaction¶. *Photochem. Photobiol.* **76**, 385 (2002).

# Conclusions & Perspectives

## Conclusions & perspectives

---

Les faisceaux ionisants ont de nombreuses applications actuelles et potentielles. L'étude de leur interaction avec la matière est une discipline ancienne, en particulier dans le cas spécifique de la radiolyse de l'eau. Cependant, certains phénomènes demeurent mal compris, notamment ceux prenant part dans les pics de Bragg (PB) des faisceaux d'ions. Les rendements primaires dans les PB sont théoriquement connus, mais leur mesure expérimentale représente un défi à cause de leur localisation spatiale sur seulement quelques centaines de micromètres au maximum. De ce fait, peu de valeurs expérimentales de rendements primaires ont été déterminés dans des PB, et les quelques séries de données disponibles ont été obtenues en dérivant des courbes de rendements moyens mesurés en faisant varier l'énergie initiale des faisceaux d'ions. Aucune détermination directe de rendement dans les traces n'a encore été entreprise. Ce manque de données a un impact significatif sur les codes de calcul tels que Geant4, Fluka ou Topas, qui requièrent une quantité importante de données expérimentales pour ajuster au mieux leurs modèles. De plus, des observations récentes en microbiologie ont signalé la présence de dommages radiologiques dans des cellules situées après le PB de faisceaux de protons. Ces observations sont difficiles à expliquer à la lumière des connaissances actuelles. Ainsi, tous ces éléments soulignent la nécessité aujourd'hui d'explorer plus précisément les PB des faisceaux d'ions. Cela est rendue possible par l'évolution technologique des détecteurs, des fibres optiques et de la robotique.

En effet, la récente commercialisation de fibres optiques avec des diamètres de seulement quelques dizaines de micromètres a ouvert la voie à la conception de spectromètres dotés d'une résolution spatiale suffisante pour sonder les PB des faisceaux d'ions. Un spectromètre intégrant un faisceau linéaire de ces fibres optiques a ainsi été conçu dans le but de mesurer les rendements primaires de radiolyse en fin de trajectoire des faisceaux de protons et d'ions carbone. Ce spectromètre a été décrit en détail dans le chapitre 2 ; il possède une résolution de 281,25 micromètres et est capable de réaliser des mesures en absorbance et en fluorescence couvrant l'UV-Visible.

Afin de tester et de valider ce spectromètre, des mesures de rendements primaires ont été effectuées dans des faisceaux de protons et d'ions carbone en utilisant comme système chimique le dosimètre de SuperFricke. Les résultats obtenus pour les protons et les ions carbone se sont avérés cohérents avec la littérature dans la zone de la trace où le transfert

## Conclusions & perspectives

---

d'énergie linéique (TEL) est faible et quasi-constant en amont du PB, ce qui a confirmé la validité de la méthode de mesure en y associant le calcul rigoureux de la dose avec le code Geant4, le long de la trace. Dans la région du PB, ces mesures ont révélé une diminution des rendements radicalaires, conforme aux connaissances actuelles. Cependant, elles ont également mis en évidence une augmentation des rendements après le pic dans les faisceaux de protons, dans la zone distale, un phénomène jusqu'ici inobservé au niveau chimique. Les effets liés au débit de dose et à la fragmentation ont été éliminés comme explication potentielle. Cette remontée a été attribuée à la dispersion du spectre énergétique des protons en fin de trajectoire. Elle est causée par le straggling longitudinal du faisceau et qui entraîne une réduction du TEL moyen du faisceau en fin de trace. Ainsi, le TEL moyen en fin de trace s'abaisse à des valeurs intermédiaires, ce qui cause la remontée des rendements. Ce phénomène de straggling longitudinal est bien connu et est déjà pris en compte dans les calculs de dose. Mais ses effets sur les étapes physico-chimiques et chimiques de la radiolyse de l'eau n'avaient pas encore été explorés. Enfin, bien que la résolution spatiale du spectromètre ait été insuffisante pour observer ce phénomène dans les faisceaux d'ions carbone, il est très probable qu'il y soit également présent sur de plus courtes distances.

Par la suite, les investigations concernant les rendements primaires au sein des PB ont été approfondies en utilisant des capteurs sélectifs spécifiques aux radicaux avec lesquels ils interagissent. Les radicaux étudiés comprenaient l'électron aqueux ( $e_{aq}^-$ ), le radical hydroxyle ( $OH^\bullet$ ) et l'atome d'hydrogène ( $H^\bullet$ ). Les mesures ont été réalisées en absorption ou en fluorescence, en fonction des systèmes chimiques utilisés.

Pour les systèmes utilisant le méthylviologène (MV), tous les rendements obtenus se sont avérés nettement inférieurs à ce que l'on trouve dans la littérature. Ces écarts sont attribuables à la nature organique de la molécule et aux mécanismes complexes qui impliquent le radical formé, la rendant ainsi très vulnérable aux attaques provenant d'autres espèces réactives produites dans les traces d'ionisation, telles que les espèces réactives de l'oxygène (ROS). Malgré les précautions prises pour éviter ces réactions secondaires de consommation de l'ion  $MV^{+\bullet}$ , notamment par l'ajout de capteurs secondaires, celles-ci se sont avérées insuffisantes en présence de faisceaux d'ions continus. Une solution potentielle à ce problème pourrait résider dans l'utilisation de faisceaux pulsés, associée à des capteurs

## Conclusions & perspectives

---

secondaires et une observation temps réelle. Cependant, cette approche nécessite des modifications du spectromètre afin de lui permettre de réaliser des mesures en spectrométrie transitoire d'absorbance et de fluorescence ; mais aussi un cyclotron délivrant des impulsions de l'ordre de la microseconde. L'installation ARRONAX est l'un de ces accélérateurs possédant depuis peu un système générant ces impulsions.

Les rendements mesurés en fluorescence et en absorption avec les systèmes résazurine (RNO) et AmplexRed (AR) ont également montré des rendements extrêmement faibles par rapport aux attentes. La cause de cette faiblesse est similaire à celle du MV, car ces molécules sont également organiques. Par conséquent, la solution potentielle de recourir à des faisceaux pulsés pourrait être pertinente. Cependant, malgré cela, les systèmes RNO et AR ont révélé une augmentation des rendements en fluorescence dans la zone distale du PB sous faisceau de protons, similaire à celle observée avec le dosimètre de Fricke. Cette même observation a été faite pour le système MV-tBuOH, soulignant ainsi l'intérêt d'utiliser ces capteurs, suffisamment sensibles pour détecter la variation du TEL après le PB. De plus, les systèmes RNO et AR ont également été capables de détecter, en fluorescence, les effets des fragments formés en fin de trajectoire des faisceaux d'ions carbone. Ils représentent ainsi les seuls capteurs utilisés in situ au cours de cette thèse ayant été en mesure de détecter ces fragments.

Les rendements mesurés avec le système ferrocyanure de potassium, qui est un sel, ont produit des résultats cohérents à ceux disponibles dans la littérature, bien que les rendements existants pour ce système soient limités à des faisceaux d'électrons. Par ailleurs, ils ont été confirmés avec des simulations réalisées avec le code Geant4-DNA. Le ferrocyanure, ainsi que d'autres capteurs minéraux, se présentent comme des alternatives aux capteurs organiques pour la mesure des rendements sous faisceaux continus. En effet, les sels semblent moins sensibles aux espèces réactives formées dans les traces d'ions. Les résultats obtenus avec le ferrocyanure, mais aussi avec le dosimètre de Fricke, confirment que ces systèmes sont mieux adaptés à la détermination des rendements primaires de radiolyse lors d'une irradiation continue. Il serait donc pertinent de réaliser davantage de mesures de rendements en utilisant le ferrocyanure. D'autres systèmes minéraux pourraient également être envisagés, tels que les sels d'euprimum, dont les états d'excitation sont bien connus, et qui offrent la

## Conclusions & perspectives

---

possibilité de mesurer la fluorescence, potentiellement plus sensible, comme l'ont montré les résultats obtenus avec RNO et AR.

Des tentatives de mesure des rendements de  $H_2O_2$  ont été entreprises en combinant une méthode de dosage en chimiluminescence avec un dosage de type Ghormley. Cependant, ces mesures se sont révélées infructueuses et difficilement exploitables. L'appareil de luminescence spécialement acquis pour ces expériences s'est avéré soit trop sensible, soit utilisé avec un protocole inadapté. Étant donné que  $H_2O_2$  est une espèce moléculaire jouant un rôle crucial dans les traces d'ionisation, il est impératif de déterminer son rendement. Par conséquent, ces mesures devront être répétées durant de futures campagnes d'irradiation en améliorant les conditions expérimentales, en proposant de nouveaux protocoles plus fiables et si possibles permettant des dosages in situ.

Les simulations réalisées avec Geant4-DNA ont mis en évidence que le logiciel n'est pas capable de simuler des rendements sous faisceau continu. Les rendements qu'ils délivrent pour des systèmes de capteur sensible aux phénomènes présents dans les faisceaux continus sont très éloignés des rendements expérimentaux. Cependant, pour les systèmes de capteurs peu sensible à ces phénomènes, Geant4-DNA produit des valeurs de rendements en meilleure corrélation avec les données expérimentales. Par ailleurs, il est nécessaire de bien prendre en compte les réactions de destruction des capteurs qui peuvent se produire dans les traces d'ionisation afin de reproduire au mieux les résultats observés expérimentalement.

Enfin, des mesures de la durée de vie de fluorescence du résorufin (RN) en solution aqueuse sous l'impact de faisceaux d'ions ont été réalisées. L'objectif de ces mesures était de compléter les données de rendement obtenus par des mesures de fluorescence avec la RNO et l'AR afin d'évaluer comment les densités d'ionisation pouvaient influencer les propriétés de fluorescence du RN. Ces mesures visaient à déterminer dans quelle mesure la faible fluorescence observée avec la RNO et l'AR dans les traces de protons et d'ions carbone était due soit à la destruction du RN d'une part, soit à l'altération de ses propriétés de fluorescence d'autre part. De plus, elles représentent une étape préliminaire dans l'évaluation de la possibilité d'utiliser le RN en solution aqueuse comme un détecteur de termes sources, en exploitant ses propriétés de fluorescence soumises à un environnement ionisant,

## Conclusions & perspectives

---

conformément à ce qui a été mentionné dans l'introduction. Ces mesures ont été réalisées en utilisant un montage basé sur le comptage de photons uniques corrélés en temps (TCSPC), en association avec le spectromètre présenté au chapitre 2. Les résultats obtenus lors de ces mesures, réalisées avec des faisceaux de protons à faible TEL, n'ont pas révélé d'impact significatif sur la durée de vie de fluorescence du RN. Cela confirme que la faible fluorescence du RN, observée dans les zones de TEL faible des traces de protons, est certainement due à la destruction du RN ou des radicaux formés dans le mécanisme menant à la formation du RN, par les produits de radiolyse. Il convient de noter que ces résultats sont préliminaires et ont été obtenus pour des TEL faibles de protons.

L'ensemble des résultats présentés dans ce manuscrit met en évidence le fait que les interactions entre le rayonnement et l'eau recèlent encore de nombreuses zones d'ombres, en particulier lors de l'étape chimique de la radiolyse de l'eau. Les études menées au cours de cette thèse nécessitent donc d'être approfondies à différents niveaux.

1. Il est impératif d'améliorer la résolution spatiale du spectromètre afin de détailler davantage les rendements dans les PB des faisceaux d'ions et d'accéder aux rendements dans des PB encore plus fins. Une résolution micrométrique serait idéale, car elle permettrait de mesurer les rendements sur une portion de l'espace où le TEL est quasi-constant. Autrement dit, une résolution de ce type donnerait accès à des rendements que l'on pourrait vraiment considérer comme différentiel, là où les rendements que nous avons mesurés dans le PB de protons pourraient alors être considérés comme des rendements moyens mesurés sur une longueur de 281,25  $\mu\text{m}$ .
2. L'utilisation de faisceaux continus ou pulsés doit être adaptée à la nature des capteurs chimiques utilisés, qu'ils soient organiques ou minéraux. Pour les faisceaux continus, il est préférable d'opter pour des systèmes de capteurs minéraux, qui pourraient être moins sensibles aux attaques par des espèces très réactives telles que les ROS. Le ferrocyanure a montré des résultats prometteurs, et l'utilisation de sels d'euprimum constitue une piste à explorer pour bénéficier de la sensibilité de la fluorescence. Si des capteurs chimiques organiques sont utilisés, il est recommandé d'opter pour des faisceaux pulsés, ce qui nécessite l'implémentation d'un module de détection multicanal permettant la spectrométrie transitoire le long de la trace.

## Conclusions & perspectives

---

3. Il serait judicieux de poursuivre les mesures de rendements pour d'autres faisceaux d'ions, tels que les faisceaux de particules alpha. Ces faisceaux présentent un intérêt particulier en raison de leur implication dans les problématiques liées au démantèlement des installations nucléaires, comme mentionné dans l'introduction. De plus, des lignes de faisceaux alpha sont disponibles en France, notamment au sein de l'accélérateur Arronax à Nantes.
4. Les mesures de durée de vie de fluorescence du résorufin (RN) doivent être approfondies et réalisées sur toute la fin de trace des faisceaux de protons et d'ions carbone. Le montage TCSPC intégrant le module multicanal facilitera ces mesures. Il est également envisageable d'explorer d'autres molécules fluorescentes, telles que la rhodamine, pour évaluer leur sensibilité aux effets de TEL dans les traces d'ions. Si ces mesures démontrent que le RN ou une autre molécule fluorescente est influencé par les effets de TEL, il conviendra de réfléchir à la manière d'utiliser cette molécule pour détecter et caractériser la distribution des termes-sources sur des surfaces solides.
5. Les simulations avec Geant4-DNA doivent être améliorées pour pouvoir simuler des faisceaux d'ions avec des débits de dose plus importants. L'implémentation du calcul multithread dans le logiciel, et qui est progressivement implémenté dans les dernières versions, dans un futur proche, devrait permettre d'optimiser au mieux les ressources de calcul et ainsi de débloquent des débits de dose dans les simulations qui se rapprochent des débits de dose expérimentaux. Il sera également pertinent de compléter la simulation avec l'AR en implémentant les réactions de destruction de RN pouvant avoir lieu dans les traces d'ionisation.



# Annexe – Code Niryo

## Code Niryo – Partie 1

Le cobot NED possède son propre repère interne qu'il faut calibrer à chaque démarrage. Un code rédigé pour le NED lui permet de réaliser diverses actions (tel que saisir un objet, le lâcher, le déplacer, etc...) à partir de positions prédéfinies dans le code. C'est pourquoi il faut régler finement les positions que l'on souhaite faire occuper au cobot durant l'exécution d'un programme. Etant donné que ces positions sont définies dans le repère du robot, il est essentiel que le robot soit fixe par rapport aux positions des cuvettes et du porte-cuvette (PC). Un décalage (même léger) du NED par rapport aux cuvettes ou au PC rend leur position caduque. C'est pourquoi le cobot, le rack où étaient positionnés les échantillons attendant d'être irradiés, et le montage optique du spectromètre (i.e. le PC) étaient fixés sur une plaque optique. De cette façon le repère du NED était confondu avec celui de la plaque.

Comment : Choisir cuve a inserer

```
set Cuve to 2
set z to 0.165
```

Comment : Compilation pose des differentes cuves

```
set liste_pose to create list with
```

| Pose | x      | y      | z | roll  | pitch | yaw   |
|------|--------|--------|---|-------|-------|-------|
| 1    | -0.04  | -0.174 | z | 2.662 | 1.567 | 1.102 |
| 2    | -0.088 | -0.171 | z | 2.662 | 1.567 | 1.102 |
| 3    | -0.137 | -0.168 | z | 2.662 | 1.567 | 1.102 |
| 4    | -0.182 | -0.165 | z | 2.662 | 1.567 | 1.102 |
| 5    | -0.044 | -0.204 | z | 2.662 | 1.567 | 1.102 |
| 6    | -0.092 | -0.201 | z | 2.662 | 1.567 | 1.102 |
| 7    | -0.138 | -0.199 | z | 2.662 | 1.567 | 1.102 |
| 8    | -0.186 | -0.196 | z | 2.662 | 1.567 | 1.102 |

**On rentre le numéro de la cuvette que l'on souhaite charger**

**Cette partie du programme rassemble les positions des cuvettes dans les racks. Il y a jusqu'à 20 positions possibles**

**Le z représente la hauteur des cuvettes dans les racks. Avant de débuter une campagne d'irradiation, il est finement réglé. Ensuite, il reste inchangé d'une exécution à l'autre**

Code Niryo – Partie 2

Comment : la cuvette 1 est directement chargée  
 Comment : pour toutes les autres cuvettes le robot débaras...

**Partie du programme qui permet de charger la cuvette 1 dans le PC vide**

```

do
  Comment : le robot charge la cuvette 1 dans le PE
  set pose to in list liste_pose get # Cuve
  Set Arm max. speed to 100 %
  Standard Move pose Pose x 0.121 y 0 z 0.195 roll -0.259 pitch 0.853 yaw 0
  Standard Move pose pose
  Set Arm max. speed to 10 %
  set z to 0.133
  in list pose set # 3 as z
  Pick from pose pose
  Set Arm max. speed to 100 %
  Standard Move pose Pose x -0.022 y -0.119 z 0.195 roll -0.264 pitch 0.853 yaw -1.756
  Standard Move pose Pose x 0.298 y 0.009 z 0.27 roll -0.136 pitch 1.441 yaw -0.056
  Standard Move pose Pose x 0.275 y 0.21 z 0.33 roll -0.34 pitch 1.509 yaw -0.269
  Set Arm max. speed to 2 %
  Standard Move pose Pose x 0.275 y 0.21 z 0.3 roll -0.34 pitch 1.509 yaw -0.269
  Standard Move pose Pose x 0.275 y 0.21 z 0.28 roll -0.34 pitch 1.509 yaw -0.269
  Open Gripper at speed 2/5
  Set Arm max. speed to 10 %
  Standard Move pose Pose x 0.275 y 0.21 z 0.3 roll -0.34 pitch 1.509 yaw -0.269
  Set Arm max. speed to 100 %
  Standard Move pose Pose x 0.121 y 0 z 0.195 roll -0.259 pitch 0.853 yaw 0
    
```

**Récupération de la cuvette dans le rack**

**Positionnement de la pince avec la cuvette au-dessus du PC**

**Dépôt de la cuvette dans le PC**

Code Niryo – Partie 3

**Partie du programme qui sert à évacuer du PC un échantillon irradié**

```

else
  Comment : le robot debarrasse la cuvette dans le PE
  Set Arm max. speed to 100 %
  Standard Move pose Pose x 0.121 y 0 z 0.195 roll -0.259 pitch 0.853 yaw 0
  Standard Move pose Pose x 0.28 y 0.21 z 0.32 roll -0.34 pitch 1.509 yaw -0.269
  Set Arm max. speed to 10 %
  Standard Move pose Pose x 0.28 y 0.21 z 0.28 roll -0.34 pitch 1.509 yaw -0.269
  Set Arm max. speed to 2 %
  Standard Move pose Pose x 0.28 y 0.21 z 0.26 roll -0.34 pitch 1.509 yaw -0.269
  Close Gripper at speed 2.5
  Set Arm max. speed to 10 %
  Standard Move pose Pose x 0.28 y 0.21 z 0.32 roll -0.34 pitch 1.509 yaw -0.269
  Set Arm max. speed to 100 %
  Standard Move pose Pose x 0.23 y -0.143 z 0.32 roll -0.024 pitch 1.308 yaw -0.55
  Standard Move pose Pose x 0.23 y -0.143 z 0.2 roll -0.024 pitch 1.308 yaw -0.55
  Open Gripper at speed 2.5
  Standard Move pose Pose x 0.23 y -0.143 z 0.25 roll -0.024 pitch 1.308 yaw -0.55
  Standard Move pose Pose x 0.121 y 0 z 0.195 roll -0.259 pitch 0.853 yaw 0
  
```

**Récupération par la pince de la cuvette dans le PC**

**Dépôt de la cuvette dans une poubelle dédiée**

Code Niryo – Partie 4

**Partie du programme qui permet de charger une cuvette (autre que la cuvette 1) dans le PC après évacuation d'une cuvette irradiée**

The screenshot shows a sequence of blocks in a Niryo programming environment:

- Comment:** le robot charge la cuvette souhaitée dans le PE
- set (pose) to** in list liste\_pose get # Cuve
- Set Arm max. speed to** 100 %
- Standard Move pose** Pose x 0.121 y 0 z 0.195 roll -0.259 pitch 0.853 yaw 0
- Standard Move pose** Pose x -0.022 y -0.119 z 0.195 roll -0.264 pitch 0.853 yaw -1.756
- Standard Move pose** pose
- Set Arm max. speed to** 10 %
- set z to** 0.133
- in list** pose set # 3 as z
- Pick from pose** pose
- Set Arm max. speed to** 100 %
- Standard Move pose** Pose x -0.022 y -0.119 z 0.195 roll -0.264 pitch 0.853 yaw -1.756
- Standard Move pose** Pose x 0.298 y 0.009 z 0.27 roll -0.136 pitch 1.441 yaw -0.056
- Standard Move pose** Pose x 0.278 y 0.21 z 0.33 roll -0.34 pitch 1.509 yaw -0.269
- Set Arm max. speed to** 2 %
- Standard Move pose** Pose x 0.278 y 0.21 z 0.3 roll -0.34 pitch 1.509 yaw -0.269
- Standard Move pose** Pose x 0.278 y 0.21 z 0.28 roll -0.34 pitch 1.509 yaw -0.269
- Open Gripper at speed** 2/5
- Set Arm max. speed to** 10 %
- Standard Move pose** Pose x 0.278 y 0.21 z 0.3 roll -0.34 pitch 1.509 yaw -0.269
- Set Arm max. speed to** 100 %
- Standard Move pose** Pose x 0.121 y 0 z 0.195 roll -0.259 pitch 0.853 yaw 0

**Récupération de la cuvette dans la rack**

**Positionnement de la pince avec la cuvette au-dessus du PC**

**Dépôt de la cuvette dans le PC**