

L'objectif de cette thèse est de contribuer à la compréhension du mécanisme d'oxydation de  $\text{Br}^-$  dans lequel le radical  $\text{HO}^\bullet$  intervient. Le rendement du radical  $\text{HO}^\bullet$  étant alors intimement lié au rendement d'oxydation de  $\text{Br}^-$ , c'est sur lui que l'influence de différents paramètres physicochimiques a été étudiée : température, TEL, débit de dose, pH, nature du gaz saturant. Les solutions ont été irradiées avec 4 types de rayonnement : rayons X de 13 à 18 keV, électrons de 7 et 10 MeV, faisceaux d'ions  $\text{C}^{6+}$  de 975 MeV et  $\text{He}^{2+}$  de 70 MeV. Le développement d'un autoclave optique avec circulation de solution compatible avec le rayonnement de TEL élevé a permis de réaliser les premières expériences à TEL élevé constant et à température élevée. Cette cellule s'est avérée être aussi compatible avec les expériences pompe-sonde picoseconde réalisées avec l'accélérateur ELYSE.

Le rendement de capture du radical hydroxyle a donc été estimé à TEL élevé mais aussi à haute température. Une meilleure compréhension du mécanisme d'oxydation de  $\text{Br}^-$  en est issue, notamment en milieu acide et en comparant les résultats cinétiques avec les simulations Monte Carlo pour les temps inférieurs à la  $\mu\text{s}$ , et Chemsimul pour les produits stables (formation de  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  et de  $\text{Br}_3^-$ ).

Mots-clés : radiolyse de l'eau, rendement radiolytique, radical hydroxyle, oxydation, ion bromure, pH acide, transfert d'énergie linéique, température, supercritique, dosimétrie de Fricke, simulations Monte Carlo.

\*\*\*\*\*

The purpose of this thesis is to contribute to the understanding of the oxidation mechanism of  $\text{Br}^-$  in which the  $\text{HO}^\bullet$  radical is involved. The  $\text{HO}^\bullet$  radiolytic yield is strongly connected with the oxidation yield of  $\text{Br}^-$ , and therefore we have studied the influence of different physical and chemical parameters on this global yield: temperature, LET, dose rate, pH, saturation gas. The solutions have been irradiated with 4 types of ionizing rays: X- rays (from 13 to 18 keV), electrons (from 7 to 10 MeV),  $\text{C}^{6+}$ -ions beam of 975 MeV and  $\text{He}^{2+}$ -ions beam of 70 MeV.

The development of an optical autoclave with solution flow, compatible with high LET ionizing rays has allowed us conduct the first experiments at constant high LET and high temperature. This cell has turned out to be compatible with the picosecond pump-probe experiments performed with the ELYSE accelerator.

The  $\text{HO}^\bullet$  scavenging yield has been, therefore, estimated at both high LET and high temperature. A better understanding of the  $\text{Br}^-$  oxidation mechanism has been achieved, in acid medium, in particular, by comparing the kinetics results with Monte Carlo Simulations for time scales inferior to the microsecond and with Chemsimul for the stable products ( $\text{Br}_2^{\cdot-}$  and  $\text{Br}_3^-$  formations).

Key words : water radiolysis, radiolytic yield, hydroxyl radical, oxidation, bromide ion, acid pH, linear energy transfer, temperature, supercritical medium, Fricke dosimetry, Monte Carlo simulations.