



Etude théorique des processus ionisants induits par impact d'ions sur des molécules d'intérêt biologique : application au développement d'une simulation Monte Carlo de suivi de protons dans la matière biologique

Hacène Lekadir

► To cite this version:

Hacène Lekadir. Etude théorique des processus ionisants induits par impact d'ions sur des molécules d'intérêt biologique : application au développement d'une simulation Monte Carlo de suivi de protons dans la matière biologique. Autre [cond-mat.other]. Université Paul Verlaine - Metz, 2010. Français. NNT : 2010METZ019S . tel-01752920

HAL Id: tel-01752920

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752920>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE PAUL VERLAINE-METZ

U. F. R. Sci.F.A - Ecole Doctorale SESAMES,
Laboratoire de **Physique Moléculaire et des Collisions.**

THÈSE

Présentée le 15 novembre 2010

Pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR EN PHYSIQUE

Par

Hacène LEKADIR

**Etude théorique des processus ionisants induits par impact
d'ions sur des molécules d'intérêt biologique : application au
développement d'une simulation Monte Carlo de suivi de
protons dans la matière biologique.**

Discipline : **Physique**

Spécialiste : **Physique des collisions - Radiobiologie**

Directeur de Thèse : Docteur C. CHAMPION

Membres du jury :

Président	M. Fromm	Professeur, Université de Franche-Comté, Besançon
Rapporteur	S. Incerti	Chargé de recherche, Université Bordeaux 1, CNRS/IN2P3, CENBG
Examineur	R. D. Rivarola	Professeur, Université de Rosario (Argentine)
Examineur	J. F. Wax	Maître de Conférences HDR, Université Paul Verlaine-Metz
Examineur	J. Hanssen	Professeur, Université Paul Verlaine-Metz
Directeur	C. Champion	Maître de Conférences HDR, Université Paul Verlaine-Metz.

Dire que la fin de ma thèse a été une partie de plaisir serait mentir tant cela a été éprouvant, stressant et épuisant. Le bonheur qui est le mien de coucher ces quelques lignes est le signe d'un soulagement certain et la fin d'un parcours qui aura duré 3 ans, voire 8 ans si je prends en compte l'ensemble de mon parcours universitaire. Cela a été finalement 3 ans d'une belle aventure scientifique, d'un travail exigeant mais d'une expérience humaine riche.

Je voudrais ici saluer mes proches. Je pense tout naturellement en premier lieu à mes parents. Je voudrais ici leur dédier ces quelques lignes pour leur dire MERCI. Comme le dit le célèbre chanteur kabyle Idir, chez nous, il y a des choses que l'on ne dit pas mais je vais malgré cette pudeur leur dire combien ils m'ont apporté. Par leur sagesse et leur courage, ils ont su garder le cap malgré les rudesses de la vie et me montrer le sens de la vie. Ils ont su me faire comprendre combien les études sont importantes, eux qui n'ont jamais été à l'école. Ils ont su être là malgré la distance, me soutenir et me montrer combien ils sont fiers de moi et de mon parcours. Je veux ici leur dire qu'ils sont un exemple de courage et de dignité !

Que la vie leur soit plus douce et plus agréable, eux qui ont tant donné et combattu comme dirait mon père.

A eux et du fond du cœur, ce que peut être je n'ai pas su leur dire hier, je vous aime mes cher parents.

Je pense à mes frères et sœurs, chacun là où il se trouve, je veux lui souhaiter le meilleur. A ma grande sœur Djamila qui est comme une deuxième mère pour moi, à ma sœur Nora et son courage indéfectible et à ma sœur Djedjiga et sa gentillesse rare. A mon frère Mourad, sa femme et ses deux petites bouilles Anaïs et Léna, qui ont su à leur manière me donner tant de tendresse et à mon grand frère Karim qui est un bel exemple pour moi, par son parcours et son intelligence rares, lui que je peux aujourd'hui appeler collègue !

A ma grande fratrie.

Enfin je pense à celle qui m'a accompagné durant une grande partie de cette thèse. Comment l'oublier, elle qui a été d'un grand soutien, elle qui a tant cru en moi. Je voudrais ici lui dire merci d'avoir su m'accompagner malgré les nombreux moments de doutes et de déprimés, que ces petits SMS où elle me qualifiait de - The best - étaient d'un grand réconfort et source de force. Je voudrais lui dire combien elle est rare à mes yeux, combien son rire résonne comme une douce mélodie en moi et combien son regard m'est une chance.

A elle, que la vie lui soit une belle aventure.

A vous tous, merci

Sincèrement,

HL.

REMERCIEMENTS

Les remerciements sont souvent l'ultime étape d'une thèse. Pour certains, cela reste une étape difficile pour trouver les mots de peur d'oublier quelqu'un. Pour d'autres, il s'agit de la seule page où l'on peut vraiment écrire ce que l'on veut dire en toute liberté et où l'on peut se *lâcher*. Je ne sais pas dans quelle catégorie me placer, mais je m'y mets avec un réel plaisir.

Je tiens en premier lieu à saluer et à remercier Christophe Champion, mon Directeur de thèse. Je voudrais lui dire qu'il porte vraiment bien son nom tant il est à mes yeux brillant et d'une passion réelle pour la physique et ce qu'il entreprend. Je le remercie de m'avoir proposé ce sujet de thèse, de m'avoir accompagné dans cette aventure et d'avoir su comprendre que mon engagement comme élu local était important pour moi et un équilibre personnel important. Sa rigueur, ses conseils, son agilité en informatique ô combien utile, nos discussions scientifiques et autres... il a su être là malgré de nombreux projets de recherche et même si je ne le prendrais pas comme chauffeur au vu des nombreux pépins qu'il a eu avec ses voitures, je lui accorde volontiers toute ma confiance quant à sa compétence.

Je souhaite saluer Jocelyn HANSEN, mon cher camarade et ami. Je voudrais lui dire que même si la révolution est visiblement en panne, la lutte continue pour une France plus solidaire, accueillante et juste. Il a été d'un grand soutien par ses conseils et ses réponses pertinentes à mes nombreuses questions. Il a été un encadrant, un accompagnateur de table de midi, un ami.

Je salue les membres du laboratoire LPMC pour leur accueil et les nombreux moments conviviaux passés ensemble. Pensée particulière à Philippe Senot pour ses nombreux services rendus en informatique et ma collègue Marie qui a fini l'an dernier sa thèse. J'espère qu'elle aura gardé, comme moi, de bons souvenirs de nos échanges et de belles mélodies dans la tête tant j'ai chamboulé son répertoire par mes chansons d'antan.

Un message tout particulier à ceux, amis ou connaissances, qui ont cru en moi. A Dominique Gros, maire de Metz, qui a su s'intéresser à mon travail et me rappeler que j'étais doctorant malgré mon mandat à la ville ; à mon ami et collègue Richard Lioger, ancien président de l'Université Paul Verlaine-Metz, avec qui j'ai eu et j'ai plaisir à travailler et aux nombreux amis et collègues qui, tout au long de ces 3 années de thèse, ont demandé des nouvelles de mon travail. Pensées amicales et sincères à mes correcteurs d'orthographe, qui ont dû s'arracher la tête à me corriger, Kari, Aicha, Violette et Malika, merci à vous.

Je remercie enfin les membres de mon Jury qui ont accepté de juger mon travail. Merci donc à Michel Fromm, à Sébastien Incerti, à Jean François Wax qui a été un excellent professeur durant mes années Licence et à l'Argentin de l'étape, Monsieur Roberto D. Rivarola, avec qui le travail a été fructueux et les échanges forts sympathiques.

- RESUME -

MOTS-CLES : ions, sections efficaces, processus ionisants, molécules biologiques, Monte Carlo...

La compréhension et la maîtrise des effets de particules chargées, notamment des ions, sur la matière biologique sont aujourd'hui un enjeu majeur pour la communauté scientifique. Que ce soit d'un point de vue thérapeutique (pour la radiothérapie) ou préventif (mesure des risques encourus par des personnes soumises à des rayonnements : astronautes dans l'espace, personnes travaillant dans des centrales nucléaires...), il est aujourd'hui essentiel de décrire avec finesse les processus ionisants impliqués dans le ralentissement des particules chargées dans la matière vivante.

Le docteur Robert Wilson est le premier, dès 1946, à avoir montré les effets positifs des protons en radiothérapie et leur potentiel thérapeutique particulier. Depuis, les ions légers ($Z < 10$), comme le proton ou les ions carbone, sont de plus en plus utilisés dans le cadre d'approches thérapeutiques telles que le traitement anticancéreux. Ainsi, au vu des effets biologiques et radiobiologiques des ions sur la matière biologique, il paraît capital de pouvoir rendre compte de leur parcours dans la matière. Pour ce faire, les méthodes de calcul par simulations Monte-Carlo constituent une approche très intéressante. Mises au point par les physiciens du projet Manhattan pour étudier la diffusion de neutrons, elles deviennent un outil essentiel en physique de l'interaction rayonnement - matière. La possibilité d'y inclure une très grande partie de la physique des interactions élémentaires sous forme de données des probabilités d'interaction, les rendent à la fois plus prédictives, plus précises et plus fiables. Elles permettent en outre la détermination de grandeurs physiques inaccessibles par l'expérience et de modéliser les effets induits tels que les dépôts d'énergie et donc la distribution de dose dans un milieu biologique considéré.

C'est dans ce sens que nous proposons dans le cadre de ce travail de thèse, de développer une simulation Monte Carlo pour modéliser le transport d'ions dans la matière vivante. Au préalable, nous présentons un travail approfondi sur les interactions induites par des ions multichargés sur le milieu biologique afin d'établir les données (en termes de probabilités d'interaction nommées *sections efficaces*) indispensables à toute simulation Monte Carlo. Dans notre approche, le milieu biologique est représenté d'une part par de l'eau en phase vapeur (constituant majoritaire de l'organisme vivant à 80 % en masse) et d'autre part par l'ADN (siège du patrimoine génétique). Nous étudions ainsi les effets induits par le passage de protons dans l'eau et dans l'ADN, ce qui est une approche originale et nouvelle du transport de particules chargées dans la matière, en évaluant notamment l'influence de la description du milieu vivant et des modèles d'interaction que nous retenons dans notre simulation.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
------------------------------	----------

Chapitre I Simulations numériques de transport de particules ionisantes dans la matière biologique
--

Introduction	5
I. Les simulations Monte Carlo	6
I. 1. Principe des simulations Monte Carlo	7
I. 2. Eléments physiques propres aux simulations Monte Carlo	9
I. 3. Hypothèses physiques liées aux simulations Monte Carlo	11
I. 3. 1. Hypothèse de trajectoires bien définies	12
I. 3. 2. Hypothèse de collisions binaires	12
I. 3. 3. Hypothèse d'une géométrie de révolution	13
I. 3. 4. Hypothèse de trajectoires indépendantes pour les électrons secondaires	13
I. 4. Tirage au sort d'une variable aléatoire	14
I. 4. 1. Description d'un événement	14
I. 4. 2. Détermination du type d'interaction	15
I. 5. Mise en œuvre des simulations Monte Carlo	15
I. 6. Simulation du milieu biologique	16
I. 6. 1. La loi d'additivité de Bragg	17
I. 6. 2. L'approche moléculaire de type CNDO	17
I. 6. 3. L'approche moléculaire de type LCAO-SCF	18
II. Les codes Monte Carlo existant dans la littérature	19
II. 1. Les codes Monte Carlo généraux	20
II. 1. 1. Le code MCNP	21
II. 1. 2. Le code Monte Carlo GEANT4	21
II. 1. 2. 1. Principes de base du code GEANT4	22
II. 1. 2. 2. Processus physiques et applications dans GEANT4	24
II. 2. Les codes de simulations dédiés	26
II. 2. 1. Le code PARTRACK	29
II. 2. 2. Les codes LEPHIST et LEAHIST	29

II. 2. 3. Le code Monte Carlo TILDA	31
Conclusion	33
Chapitre II Etude théorique des processus collisionnels induits par ions multichargés dans un milieu biologique modélisé par de l'eau	
Introduction	36
I. Théorie des collisions	37
I. 1. Interactions des particules ionisantes avec la matière	37
I. 2. Mesure d'une collision	39
I. 2. 1. Les sections efficaces	39
I. 2. 2. Le pouvoir d'arrêt ou transfert d'énergie linéique	40
I. 3. Collisions et régimes de vitesses	41
II. Les modèles classiques d'interactions rayonnement - matière	43
II. 1. Caractéristiques générales	43
II. 2. Les modèles classiques de type CTMC	44
II. 3. Les modèles classiques de type COB	46
III. Présentation de notre modèle CTMC-COB	48
III. 1. Conditions et critères définissant le système dans son état initial	51
III. 2. Propagation du système dans le temps	53
III. 3. Conditions et critères définissant le système dans son état final	55
III. 4. Processus ionisants et sections efficaces	56
IV. Les modèles quantiques d'interactions rayonnement - matière	57
IV. 1. Approximation de Born	58
IV. 2. Approximation du Continuum Distorted Wave - CDW et CDW-EIS	59
V. Les modèles empiriques ou analytiques	61
V. 1. Les modèles empiriques pour l'ionisation	61
V. 1. 1. Le modèle de Rudd	62
V. 1. 2. Le modèle HKS	62

V. 1. 3. L'approche analytique de Stolterfoht	63
V. 2. Les modèles empiriques pour la capture	64
VI. Sections efficaces obtenues dans le modèles CTMC-COB	65
VI. 1. Les processus simples pour le système $\{H^+ + H_2O\}$	66
VI. 1. 1. Etude de la simple ionisation	66
VI. 1. 2. Etude de la simple capture	68
VI. 2. Les processus doubles pour le système $\{H^+ + H_2O\}$	69
VI. 2. 1. Etude de la double ionisation	69
VI. 2. 2. Etude du processus de transfert ionisation	71
VI. 3. Application aux interactions induites par ions He^{2+} et C^{6+} sur la molécule d'eau	71
VI. 3. 1. Etude des processus ionisants simples	72
VI. 3. 2. Etude des processus multiples	73
VI. 4. Etude des différents états de charge de l'hélium et du carbone	75
Conclusion	78

Chapitre III Simulation Monte Carlo de suivi et de transport de protons dans l'eau
--

Introduction	80
I. Simulation Monte Carlo pour le transport de protons - TILDA2	81
I. 1. Principe de TILDA2	81
I. 2. Processus physiques inclus dans TILDA2 pour le suivi de protons dans l'eau	82
I. 2. 1. Processus d'ionisation et de capture simple et double	82
I. 2. 2. Processus d'excitation électronique par le modèle de Miller-Green	83
I. 3. Processus physiques inclus dans TILDA2 induits par impact de H^0	85
I. 3. 1. Processus d'ionisation par atome d'hydrogène	85
I. 3. 2. Processus de stripping de l'hydrogène neutre	86
I. 3. 3. Processus d'excitation par impact d'hydrogène neutre	87
I. 4. Transferts d'énergie aux électrons secondaires	88
I. 5. Mise en œuvre de TILDA2 : suivi de protons dans l'eau	90

II. Résultats et discussion	92
II. 1. Calcul des grandeurs physiques macroscopiques	93
II. 1. 1. Parcours de protons dans l'eau	93
II. 1. 2. Energie transférée tout au long du parcours	94
II. 1. 3. Fraction de charge d'équilibre théorique	96
II. 1. 4. Pouvoir d'arrêt électronique théorique	97
II. 2. Etude de la structure fine de la trace des protons dans l'eau	101
Conclusion	103

Chapitre IV Modélisation du transport d'ions dans la matière biologique : de l'eau vers l'ADN

Introduction	105
I. Le milieu biologique représenté par l'ADN	107
II. Les effets des rayonnements ionisants sur l'ADN	108
II. 1. Les dommages radio-induits de l'ADN	109
II. 2. Les processus de réparation de l'ADN	110
III. Etude des interactions induites par les ions sur les bases de l'ADN/ARN	111
III. 1. Processus simples sur les 4 bases de l'ADN induits dans le modèle CTMC-COB	114
III. 1. 1. Simple ionisation des bases de l'ADN par impact d'ions H^+ , He^{2+} et C^{6+}	114
III. 1. 2. Simple capture sur les bases de l'ADN par impact d'ions H^+ , He^{2+} et C^{6+}	117
III. 2. Processus doubles sur les 4 bases de l'ADN par impact des ions H^+ , He^{2+} et C^{6+}	120
III. 3. Le cas de la molécule d'Uracile : processus simples et doubles par impact d'ions H^+ , He^{2+} et C^{6+}	122
IV. Transport de protons dans la Guanine	124
IV. 1. Processus physiques pour le transport de protons dans la Guanine	125

IV. 1. 1. Sections efficaces d'interaction	125
IV. 1. 2. Comparaison des sections efficaces Eau/Guanine	126
IV. 2. Transferts d'énergie aux électrons secondaires	127
IV. 3. Résultats et discussion	128
IV. 3. 1. Parcours de protons dans la Guanine	128
IV. 3. 2. Dépôts d'énergie induits dans la Guanine	129
IV. 3. 3. Fraction de charge à l'équilibre de protons dans la Guanine	130
IV. 3. 4. Pouvoir d'arrêt électronique	131
IV. 3. 5. Structure fine du parcours de protons dans la Guanine	132
Conclusion	133
Conclusion générale	134
Bibliographie	136
Publications	141

Introduction générale

La compréhension et la maîtrise des effets des particules chargées, notamment des ions, sur la matière biologique sont aujourd'hui un enjeu majeur pour la communauté scientifique. Que ce soit d'un point de vue thérapeutique (pour la radiothérapie) ou préventif (mesure des risques encourus par des personnes soumises à des rayonnements : astronautes dans l'espace, personnes travaillant dans des centrales nucléaires...), il est aujourd'hui essentiel de décrire avec finesse les processus ionisants impliqués dans le ralentissement des particules chargées dans la matière vivante. Un tel axe de recherche s'inscrit à l'interface de plusieurs domaines scientifiques comme la physique, la biologie ou la chimie et l'on comprend que maîtriser tous les agents impliqués dans un tel processus soit encore aujourd'hui une préoccupation majeure et un enjeu important pour les physiciens, les biologistes ou encore les chimistes, mais aussi et surtout pour les cliniciens soucieux de mieux appréhender l'action d'une irradiation à des fins thérapeutiques. L'objectif est notamment de bien comprendre et d'appréhender les mécanismes biologiques conduisant à la mort cellulaire radio-induite.

Robert Wilson [1] est le premier, dès 1946, à avoir montré les effets positifs des protons en radiothérapie et leur potentiel thérapeutique particulier. Depuis, les ions légers ($Z < 10$), comme le proton ou les ions carbone, sont de plus en plus utilisés dans le cadre d'approches thérapeutiques telles que le traitement anticancéreux [2]. Ces approches nouvelles ont permis plus récemment le développement de techniques thérapeutiques majeures comme l'hadronthérapie.

Au vu des effets biologiques et radiobiologiques des ions sur la matière biologique, il paraît capital de pouvoir rendre compte de leur parcours dans la matière. Ainsi, on doit être capable pour un domaine donné de l'espace, de savoir s'il y a eu une interaction et, si oui, d'en connaître son type. On détermine alors tous les paramètres cinématiques qui caractérisent l'interaction comme le transfert d'énergie induit et les angles d'éjection et de diffusion des espèces produites. Une telle description nous permet d'obtenir une cartographie des dépôts d'énergie induits dans la matière traversée aussi bien par la particule incidente que par les espèces secondaires générées. On s'inscrit de ce fait dans l'approche physique des événements induits, un domaine en plein essor en radiobiologie. C'est toute la vision macroscopique des événements induits par irradiation cellulaire qui se trouve revisitée par une approche microscopique et plus fine à l'échelle du nanomètre. Une telle approche permet d'appréhender à un niveau plus pertinent l'interaction entre une particule ionisante et le milieu biologique. Pour

ce faire, les méthodes de calcul par simulations Monte-Carlo constituent une approche très intéressante. Mises au point par les physiciens du projet Manhattan pour étudier la diffusion de neutrons, elles deviennent un outil essentiel en physique de l'interaction rayonnement - matière. La possibilité d'y inclure une très grande partie de la physique des interactions élémentaires sous forme de données des probabilités d'interaction les rendent à la fois plus prédictives, plus précises et plus fiables. Elles permettent en outre la détermination de grandeurs physiques inaccessibles par l'expérience et de modéliser les effets induits tels que les dépôts d'énergie et donc la distribution de dose dans un milieu biologique considéré.

C'est dans ce sens que nous proposons dans le cadre de ce travail de thèse, de développer une simulation Monte Carlo pour modéliser le transport d'ions dans la matière vivante. Au préalable, nous présentons un travail approfondi sur les interactions induites par des ions multichargés sur le milieu biologique afin d'établir les données (en termes de probabilités d'interaction nommées *sections efficaces*) indispensables à toute simulation Monte Carlo. Dans notre approche, le milieu biologique est représenté d'une part par de l'eau (constituant majoritaire de l'organisme vivant à 80 % en masse) et d'autre part par l'ADN (siège du patrimoine génétique). Ainsi, nous développons un modèle théorique d'interaction, de type CTMC (*Classical Trajectory Monte Carlo*) que nous appliquons à nos systèmes collisionnels, systèmes que nous traitons par ailleurs via d'autres modèles d'interaction, notamment les modèles quantiques de type perturbatif et d'ondes distordues. Ainsi, nous établissons un large panel de données théoriques (issues d'approches à la fois classique et quantiques) en termes de sections efficaces, validées par l'expérience. Ces données sont intégrées dans notre simulation Monte Carlo pour modéliser le transport des ions dans la matière biologique. Nous étudions ainsi les effets induits par le passage de protons dans l'eau et dans l'ADN, ce qui est une approche originale et nouvelle du transport de particules chargées dans la matière, en évaluant notamment l'influence de la description du milieu vivant et des modèles d'interaction que nous retenons dans notre simulation.

Les travaux de thèse proposés ici s'articulent autour de quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré aux simulations numériques de transport de particules chargées dans la matière biologique en présentant notamment une revue générale des codes Monte Carlo existant dans la littérature. Ces derniers se révèlent particulièrement adaptés pour simuler notamment le passage d'ions dans la matière vivante. Nous détaillons le principe de fonctionnement de plusieurs codes et mettons l'accent sur l'ensemble des principes généraux des

simulations Monte Carlo ainsi que sur les différentes hypothèses physiques qui leur sont associées.

- Dans le second chapitre, nous présentons une étude approfondie des processus physiques collisionnels induits par des ions multichargés dans la matière biologique, représentée par de l'eau. Après une présentation succincte des principes de la théorie des collisions, nous détaillons l'ensemble des développements théoriques que nous faisons pour décrire avec précision les interactions entre les ions incidents (H^+ , He^{2+} et C^{6+}) et la molécule d'eau. Nous détaillons notre modèle physique classique d'interaction de type CTMC, modèle que nous appliquons pour établir un large panel de sections efficaces validées par l'expérience et comparées aux résultats issus de plusieurs modèles quantiques, de type perturbatif et d'ondes distordues, que nous présentons également dans ce chapitre.

- Dans le chapitre 3, nous présentons notre propre simulation Monte Carlo, baptisée TILDA2, que nous développons dans le cadre de cette thèse. Nous détaillons l'ensemble des étapes de notre simulation en mettant l'accent sur les hypothèses physiques associées ainsi que les données en termes de sections efficaces retenues. Nous étudions le transport de protons dans l'eau, en analysant en particulier les effets induits et l'influence des modèles d'interaction retenus sur les résultats. Plusieurs grandeurs physiques caractéristiques sont évaluées et comparées aux données de la littérature.

- Enfin, dans le chapitre 4, nous réalisons un travail original sur les interactions {ions - bases de l'ADN/ARN} en appliquant notre modèle CTMC-COB et les modèles quantiques de type perturbatif et d'ondes distordues. Nous étendons par ailleurs notre simulation TILDA2 à l'étude du transport de particules chargées dans la matière biologique représentée par de l'ADN. Ainsi, nous présentons une première approche du transport de protons dans l'ADN modélisé par de la Guanine et évaluons l'importance de la prise en compte de la structure biologique complète de la matière vivante sur les conséquences radiobiologiques.

Tout au long de ce manuscrit, les unités atomiques sont utilisées sauf indication

contraire : $\hbar = m_e = e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$.

Chapitre I
**Simulations numériques de transport
de particules ionisantes dans la
matière biologique.**

Introduction

Une des approches la plus concrète pour identifier les effets d'une particule chargée dans la matière vivante est d'avoir accès à l'histoire détaillée de celle-ci à travers une description aussi fine que possible de son parcours dans le milieu biologique. Pour cela, il est impératif d'identifier chaque type d'interaction induite par la particule incidente - inélastique si l'état interne de la cible est modifié ou élastique si la structure interne de cette dernière est conservée - et d'avoir ainsi accès à l'ensemble des paramètres qui la caractérisent (transfert d'énergie, diffusion des espèces produites...). Il devient possible *in fine* d'avoir une idée bien précise des dépôts d'énergie induits dans le milieu traversé aussi bien par la particule elle-même que par les espèces secondaires générées.

Le parcours d'une particule chargée dans la matière vivante ne peut être quantifié de façon déterministe : il revêt un caractère stochastique (probabiliste) nécessitant le calcul de probabilités d'interaction appelées *sections efficaces* pour l'ensemble des phénomènes collisionnels induits. On ne parle donc d'interactions successives dans le suivi pas à pas de la particule qu'en termes de probabilités de diffusion suivant un potentiel donné ou en termes de probabilités d'éjection d'un électron dans une direction donnée et avec une énergie donnée. Cela nécessite donc une méthode qui, à partir du calcul des probabilités d'interaction, puisse déterminer l'historique de la particule ionisante tout au long de son parcours. La méthode *Monte Carlo*, méthode qui reproduit fidèlement l'aspect stochastique caractéristique de l'interaction d'une particule avec le milieu traversé, est de ce point de vue, la plus adaptée pour rendre compte de la trajectoire ainsi que de l'effet d'une particule chargée dans le milieu biologique.

Les simulations Monte Carlo sont utilisées dans de nombreux domaines aussi variés que la finance (places boursières...), l'environnement (gestion de flux autoroutiers...) mais aussi la physique des particules avec notamment des applications en physique médicale et plus particulièrement en radiothérapie. En effet, elles peuvent être d'un grand secours pour le radiobiologiste ou encore le médecin désireux d'appréhender une dimension encore aujourd'hui très peu accessible expérimentalement, le nanomètre. Dans ce dernier domaine, on dénombre plusieurs types de codes Monte Carlo suivant, d'une part, l'échelle à laquelle la description est considérée (échelle moléculaire, cellulaire ou au niveau de l'organe) et, d'autre part, la spécificité des codes et leurs applications (dosimétrie, treatment-planning (hadronthérapie), imagerie médicale...).

Dans ce chapitre, nous procédons en premier lieu à une étude bibliographique des codes Monte Carlo existant dans la littérature et dédiés au suivi de particules chargées (notamment les ions) dans la matière biologique. En deuxième lieu, une présentation succincte de ces codes est proposée avec un intérêt plus particulier pour certains d'entre eux, qui serviront de référence pour valider nos travaux. Enfin, nous présentons le principe et le fonctionnement général de la méthode Monte Carlo et discutons des différentes hypothèses physiques qui lui sont associées.

I. Les simulations Monte Carlo

Les méthodes Monte Carlo font appel à des techniques de calculs numériques qui utilisent l'échantillonnage d'une variable aléatoire. Elles jouent un rôle important pour simuler des phénomènes physiques dans de nombreux domaines comme la radiobiologie pour modéliser l'interaction d'une particule avec la matière. En effet, cette dernière revêt un caractère aléatoire dans la mesure où son histoire est soumise à une succession d'interactions dont la probabilité de se réaliser peut être étudiée.

En radiobiologie, les simulations Monte Carlo permettent le suivi d'une particule dans un milieu physique donné, depuis sa *naissance* (source externe, faisceau incident...) jusqu'à son point d'arrêt (capture par un noyau ou fuite hors du système, annihilation). Elles sont composées de plusieurs phases de tirages au sort qui déterminent successivement la distance entre deux interactions, le type d'interaction induit et les paramètres énergétiques et cinématiques nécessaires à la caractérisation de l'interaction prise en compte. L'histoire de chaque particule dépend bien évidemment de la chronologie des interactions tirées au sort dont la récurrence ainsi que la structure fine sont entièrement contenues dans les sections efficaces, qui restent les *ingrédients indispensables* à toute simulation Monte Carlo.

L'emploi des codes Monte Carlo (dont le principe de base est fondé sur le choix aléatoire de l'interaction avec la matière) semble à priori antinomique avec la rigueur et la précision recherchées lors des mesures métrologiques. Toutefois, les avantages considérables qu'ils sont censés apporter, en particulier, par la prise en compte très complète des phénomènes physiques élémentaires mis en jeu lors de chaque interaction et la possibilité d'une description très précise de la géométrie et de la composition chimique du détecteur ou du dosimètre dans son environnement réel, permettent d'espérer une détermination précise et ciblée des grandeurs physiques recherchées, en particulier des composantes inaccessibles à l'expérience.

I. 1. Principe des simulations Monte Carlo

Les méthodes Monte Carlo permettent de représenter un phénomène physique (ici le transport de particules chargées dans la matière) par une succession d'événements tirés au sort à partir de lois de probabilités.

On appelle *événement* une interaction ou une collision entre une particule ionisante et le milieu traversé. Chaque événement est défini par une série de paramètres énergétiques et angulaires qui le caractérisent :

- l'énergie potentielle déposée localement lors de l'événement,
- l'énergie cinétique de la particule primaire diffusée,
- l'énergie cinétique de la (des) particule(s) potentiellement éjectée(s), appelée(s) particule(s) secondaire(s),
- les angles de diffusion et d'éjection des particules impliquées dans la collision.

Selon le type de codes Monte Carlo, on accède à différentes échelles de description :

- **à l'échelle moléculaire**, pour simuler les processus physiques induits par le rayonnement dans un milieu donné tels que la diffusion élastique, l'ionisation, l'excitation ..., mais aussi les effets chimiques avec la production et le suivi des espèces radicalaires générées et enfin les effets biologiques avec la quantification des conséquences radio-induites, comme le montre la figure I-1 ci-dessous.

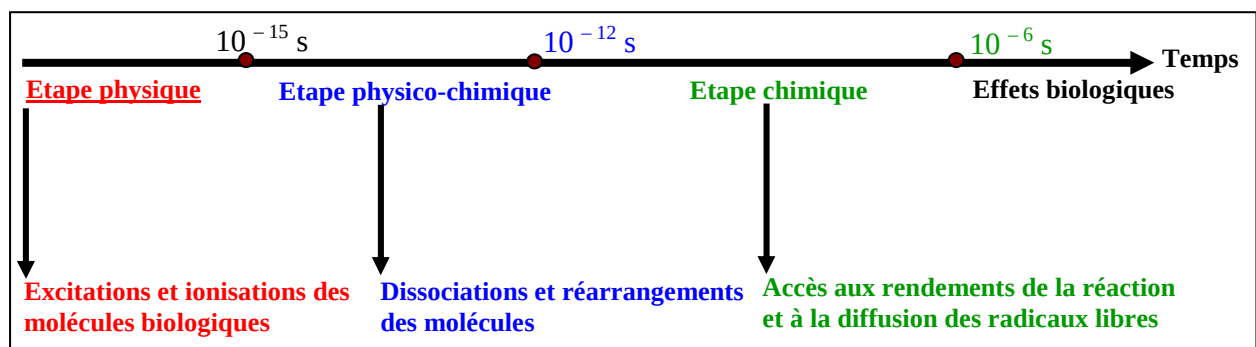


Figure I-1 : Représentation schématique des différentes étapes post-irradiation.

- **à l'échelle cellulaire**, pour évaluer la dose absorbée dans les lignées cellulaires irradiées à partir de modèles phénoménologiques de survie cellulaire.

- **à l'échelle macroscopique**, pour calculer la dose absorbée par un organe lors d'une exposition accidentelle ou pour mettre en place des planification de traitement en radiothérapie (radioprotection).

Dans ces conditions, développer une simulation Monte Carlo requiert de définir avec précision (cf. figure I-2) :

- le type d'ions suivis dans le milieu biologique (les ions légers comme les protons ou les particules α ou encore les ions lourds comme les ions carbone ...),
- la gamme d'énergie sur laquelle les ions sont suivis,
- les processus physiques pris en compte dans la simulation (processus inélastiques et/ou élastiques),
- les sections efficaces associées aux différents processus ionisants considérés (calculs théoriques, semi-empiriques ou extrapolations à partir de données expérimentales),
- le type d'observables physiques à étudier : dépôts d'énergie, parcours de l'ion, pouvoir d'arrêt...

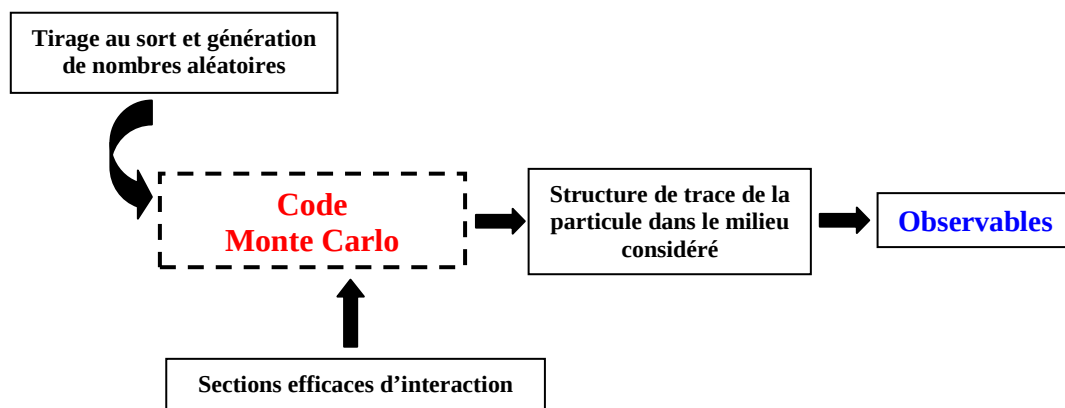


Figure I-2 : Principe des simulations Monte Carlo.

Par ailleurs, la modélisation et le transport de particules chargées dans la matière vivante par simulation Monte Carlo requièrent quelques hypothèses physiques importantes dont nous discuterons plus loin :

- le parcours de la particule incidente doit pouvoir être décrit comme une succession d'interactions binaires avec le milieu traversé en considérant sa trajectoire rectiligne (dans le cas des ions) au vu des faibles déflexions angulaires subies par la particule incidente (de l'ordre de quelques mrad),
- la longueur d'onde associée à la particule doit être suffisamment petite devant la distance inter-atomique afin de pouvoir faire une description classique de la trajectoire des particules entre les interactions.

Dans l'hypothèse de collisions binaires et de trajectoires bien définies, la vitesse et la position de la particule sont connues à chaque instant et son histoire peut se décomposer en un nombre aléatoire de séquences comprenant chacune un vol libre et un événement. L'histoire de

chaque particule entre deux événements est alors caractérisée par un libre parcours λ_i déterminé par un tirage au sort suivant une fonction de distribution de parcours exponentielle. Chaque événement est ensuite décrit en termes de position et de dépôt d'énergie à l'aide des densités de probabilité correspondant aux sections efficaces différentielles caractéristiques de chaque type d'interaction.

Notons enfin que la notion du temps n'est pas explicitement prise en compte mais prise indirectement à travers le libre parcours λ_i par la relation :

$$\lambda_i = V_{ion} t_i, \quad (I-1)$$

où V_{ion} est la vitesse de l'ion à travers l'épaisseur de la matière traversée. Il n'est donc pas nécessaire de prendre en compte la coordonnée temporelle. Rappelons simplement que l'étape physique décrite dans les simulations Monte Carlo se termine pour des temps de l'ordre de la femto-seconde.

I. 2. Eléments physiques propres aux simulations Monte Carlo

L'efficacité et la fiabilité d'une simulation Monte Carlo reposent avant tout sur la validité des modèles théoriques développés pour calculer les sections efficaces d'interaction. Ces dernières permettent de quantifier dans ses moindres détails toute interaction entre la particule incidente et le milieu traversé. Selon la particule incidente, le milieu traversé et la gamme d'énergie étudiée, on distingue alors plusieurs types de processus physiques :

- les processus inélastiques qui constituent l'essentiel des processus étudiés dans le cadre de ce travail : le processus d'ionisation (perte d'un ou de plusieurs électrons de la cible), de capture (perte d'un ou de plusieurs électrons de la cible capturé(s) par le projectile), de transfert ionisation (perte de deux électrons par la cible dont un capturé par le projectile) et d'excitation électronique de la cible (cf. figure I-3 ci-après).

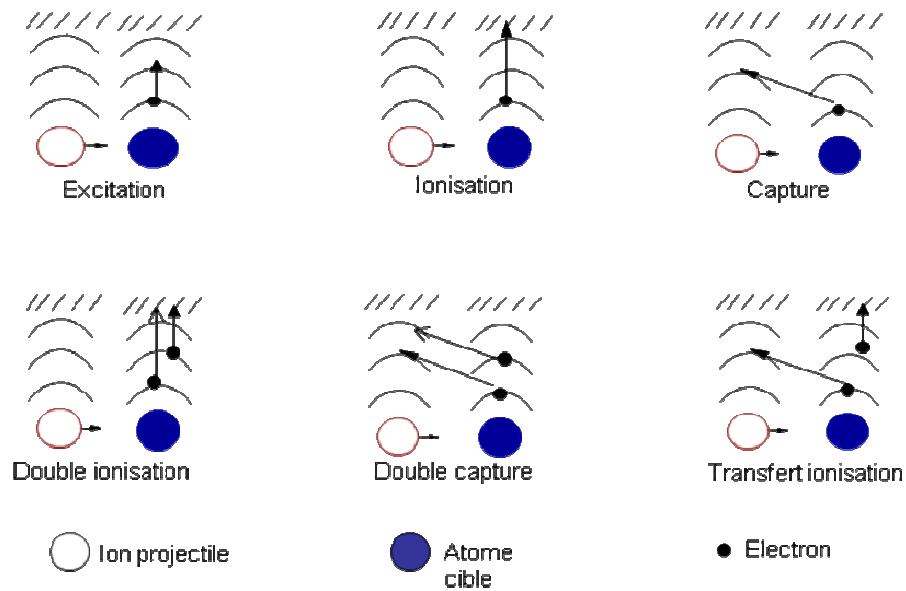


Figure I-3 : Représentation schématique des différents processus inélastiques élémentaires pouvant être induits lors de collisions {ions – atomes}.

Ces processus seront étudiés en détails dans le chapitre 2 dans lequel nous présenterons les différents modèles théoriques développés et retenus dans ce travail.

- Les processus élastiques que nous négligeons pour les ions dans notre simulation Monte Carlo. En effet, la trajectoire du projectile reste sensiblement rectiligne au cours de son parcours notamment à cause de la masse du noyau cible qui reste très grande devant celle des électrons cibles. Par ailleurs, les probabilités des processus inélastiques restent prépondérantes sur celles des processus élastiques (cf. figure I-4) et la contribution de ces dernières à la perte d'énergie totale de l'ion projectile reste inférieure à 10% et introduit en conséquence des déflexions angulaires négligeables. Par conséquent, le pouvoir d'arrêt total (*énergie transférée par unité de longueur*, cf. partie I. 2. 2, chap I) de l'ion est en grande partie de type inélastique comme le montre la figure I-5, notamment dans la gamme d'énergie qui nous que nous retenons dans cette thèse ($E_{ion} > 10 \text{ keV/u}$).

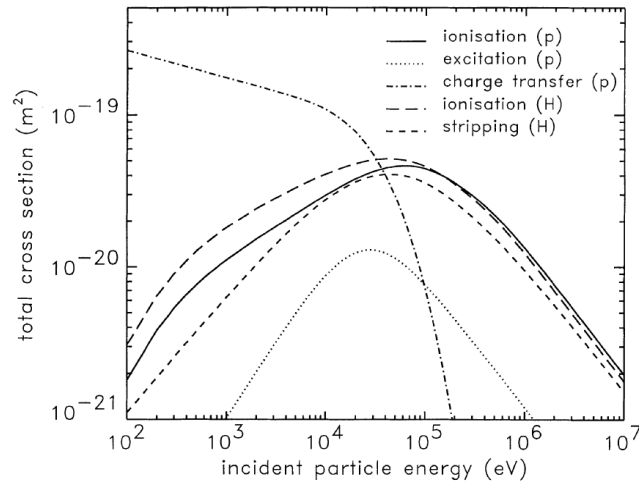


Figure I-4 : Sections efficaces totales des différents processus ionisants pour le système $\{H^+ + H_2O\}$ [3].

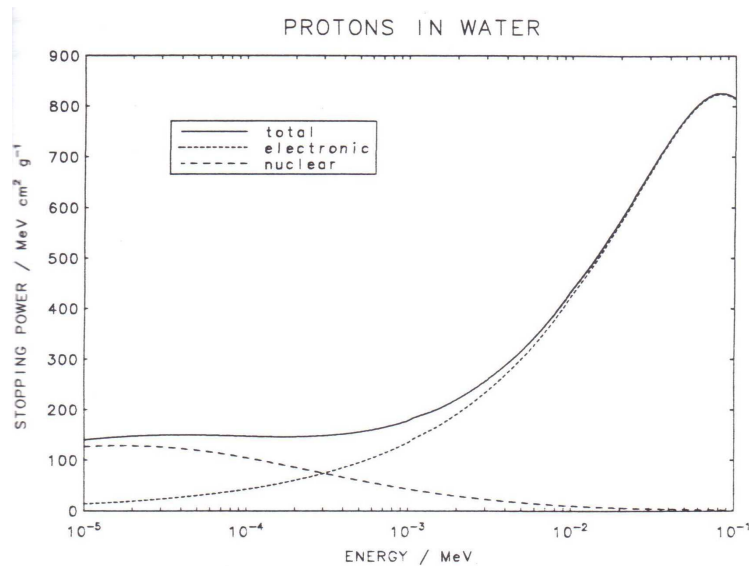


Figure I-5 : Pouvoir d'arrêt inélastique (ligne pointillée) et élastique (ligne discontinue) pour le système $\{H^+ + H_2O\}$ [4].

I. 3. Hypothèses physiques liées aux simulations Monte Carlo

Nous abordons dans cette partie des hypothèses nécessaires à la description par simulation Monte Carlo de l'histoire de particules chargées dans la matière. Nous considérons les hypothèses majeures suivantes :

- l'hypothèse de trajectoires bien définies,
- l'hypothèse de collisions binaires,

- l'hypothèse d'une géométrie de révolution autour de l'axe constitué par la trajectoire de l'ion,
- l'hypothèse des trajectoires indépendantes pour les électrons secondaires.

I. 3. 1. Hypothèse de trajectoires bien définies

De façon générale, l'incertitude Δx sur la position d'une particule (ici un ion) est donnée par le principe d'incertitude d'Heisenberg par sa longueur d'onde broglienne λ . L'hypothèse de trajectoire bien définie est alors vérifiée si λ est petite devant une dimension L caractérisant le problème, c'est-à-dire :

$$\Delta x \approx \lambda \ll L. \quad (\text{I-2})$$

Pour les simulations Monte Carlo, on considère que la trajectoire d'une particule est bien définie entre les collisions si la longueur d'onde λ est petite devant le libre parcours moyen $\bar{\lambda}_i$. Cependant, ce critère n'est plus suffisant si $\bar{\lambda}_i$ est grand devant les distances inter-atomiques. La longueur L recherchée est donc donnée par la distance moyenne d entre les atomes constitutifs du milieu traversé ($d = 0.958 \text{ \AA}$ pour la molécule d'eau). Le critère (I-2) s'écrit alors :

$$\lambda \ll d. \quad (\text{I-3})$$

L'incertitude Δx que l'on a pour un ion incident d'énergie E_{ion} est donc donnée par :

$$\Delta x \cong \frac{4,5 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{A_{ion} E_{ion} (\text{eV})}} \cdot (\text{\AA}) \quad (\text{I-4})$$

Pour les ions considérés dans notre étude (protons, $A_{ion} = 1$) d'énergie comprise dans l'intervalle [10 keV/u - 100 MeV/u], l'hypothèse de la trajectoire bien définie est vérifiée puisque Δx varie de $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}$ à $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$, ce qui reste très petit devant d .

I. 3. 2. Hypothèse de collisions binaires

L'hypothèse de collisions binaires implique que les ions incidents soient représentés par des paquets d'ondes d'extension faible à l'échelle des distances inter-atomiques. Ceci ne constitue pas la seule condition pour satisfaire cette hypothèse. Il faut également que la portée des interactions soit faible devant la distance inter-atomique, ce qui n'est pas le cas pour l'interaction coulombienne qui a une portée infinie. En effet, les ions peuvent exciter des modes collectifs de vibration des électrons de valence, nommés *plasmons*, par interactions coulombiennes à grandes distances. Ce type d'événements ne peut être décrit via les collisions

binaires. Dans le cas de l'eau liquide, l'énergie E_p impliquée dans ce type d'interaction est reliée à la fréquence plasma du milieu ω_p par la relation :

$$E_p = \hbar \omega_p, \quad (\text{I-5})$$

et est de l'ordre de 21 eV. Cependant, ce transfert d'énergie contribue faiblement aux dommages créés par interaction inélastique (car réparti sur un très grand nombre d'électrons). Nous avons donc négligé la contribution des plasmons d'autant plus que nous avons représenté le milieu biologique par de l'eau en phase gazeuse.

I. 3. 3. Hypothèse d'une géométrie de révolution

Intéressons nous maintenant à la trajectoire de l'ion tout au long de son parcours. Celle-ci sera considérée comme rectiligne ou quasi-rectiligne durant la traversée du milieu biologique. En effet, on néglige les déflexions angulaires subies par l'ion malgré le transfert d'énergie induit. Du point de vue quantitatif, on montre que la plus grande déflexion angulaire θ_{max} pour les collisions inélastiques est donnée par la cinématique et est caractérisée dans le rapport des masses (m_e/M_{ion}) où m_e est la masse de l'électron et M_{ion} celle de l'ion (avec $m_e \ll M_{ion}$). Dans le cas des ions, l'angle de diffusion reste donc faible. Il en résulte une diffusion latérale faible du faisceau incident (θ_{max} de l'ordre de $0,5 \cdot 10^{-3}$ radian pour un proton). Dans ces conditions, et compte tenu du fait que l'énergie de recul moyenne cédée aux molécules ionisées est négligeable devant celle cédée aux électrons (de l'ordre de 0.06 eV pour le système $\{U^{32+} + Ne\}$), nous pouvons aisément nous placer dans l'hypothèse d'une *géométrie de révolution* autour de l'axe constitué par la trajectoire de l'ion.

I. 3. 4. Hypothèse de trajectoires indépendantes pour les électrons secondaires

Une autre hypothèse inhérente à la méthode Monte Carlo concerne l'interaction entre les électrons éjectés au moment de l'ionisation de la cible par impact d'ions. En effet, un ion incident perd beaucoup d'énergie (sous forme potentielle et cinétique) lors de son interaction avec la cible sur une distance équivalente à quelques nanomètres. Sachant que l'énergie cinétique moyenne des électrons éjectés est de quelques dizaines d'eV, plusieurs électrons sont émis sur une échelle de longueur de quelques nanomètres ce qui, compte tenu de la durée du processus par rapport aux vitesses des électrons, implique que ces derniers sont en interaction au cours des premiers instants de la diffusion.

Malheureusement, la méthode Monte Carlo ne permet pas une prise en compte complète de ce type de phénomène qui obligerait un suivi simultané de tous les électrons éjectés par l'ion incident. Cependant, ce phénomène d'interaction entre les électrons éjectés ne concerne que les électrons de basse énergie (électrons d'énergie $E < 50$ eV) et donc de faible parcours ($< 2-3$ nm), ce qui implique des dépôts d'énergie proches de la trace de l'ion. Or, le cœur de la trace de l'ion (de quelques nm d'extension) étant déjà très dense en interactions et donc en dépôts d'énergie, la prise en compte d'un tel phénomène n'engendrerait pas de différence notable sur la répartition spatiale de ces dépôts.

I. 4. Tirage au sort d'une variable aléatoire

Les techniques Monte Carlo utilisent des séquences de nombres aléatoires pour tirer au sort un événement $e(x,y,z)$ parmi un ensemble $\{e_i\}$ de probabilité P . Ces nombres aléatoires sont indépendants et équi-distribués sur un intervalle $[a,b]$, généralement $[0,1]$. Il n'est cependant pas possible d'obtenir de tels nombres avec un calculateur qui possède un mode de fonctionnement déterministe. Il faut donc faire appel à une autre catégorie de nombres aléatoires appelés *nombres pseudo-aléatoires* qui possèdent des caractéristiques très voisines de celles des nombres purement aléatoires, mais sous forme de série de nombres générés par un processus déterministe.

I. 4. 1. Description d'un événement

Le suivi des ions dans le milieu biologique nécessite plusieurs informations dont la première est la distance à parcourir par l'ion incident avant qu'il y ait une interaction, à savoir le libre parcours. Ce dernier est tiré au sort à partir de la fonction de distribution $P(\lambda)$, elle-même déduite de la distribution de parcours poissonnienne avec la fonction $p(\lambda)$, d'une particule traversant la matière désordonnée et qui s'écrit :

$$p(\lambda) = \frac{1}{\bar{\lambda}} \exp\left(-\frac{\lambda}{\bar{\lambda}}\right), \quad (\text{I-6})$$

ce qui donne par intégration, la fonction de distribution $P(\lambda)$ suivante :

$$P(\lambda) = \int_0^\lambda p(\lambda') d\lambda' = \int_0^\lambda \frac{1}{\bar{\lambda}} \exp\left(-\frac{\lambda'}{\bar{\lambda}}\right) d\lambda' = 1 - \exp\left(-\frac{\lambda}{\bar{\lambda}}\right), \quad (\text{I-7})$$

où la moyenne $\bar{\lambda}$ est le libre parcours moyen défini par :

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{(N_0 \sigma_{tot})}, \quad (\text{I-8})$$

avec N_0 qui représente la densité volumique de centres diffuseurs ou de cible du milieu traversé (ici $N_0 = 0.0333$ particule/Å³) et σ_{tot} la section efficace totale d'interaction incluant tous les types d'interactions.

Aussi, si on appelle Γ_p la variable aléatoire tirée au sort avec $0 \leq \Gamma_p \leq 1$, le libre parcours λ_p correspondant s'écrit, d'après la relation biunivoque précédente, comme :

$$\lambda_p = -\bar{\lambda} \ln(1 - \Gamma_p) = -\bar{\lambda} \ln(\Gamma_p'), \quad (I-9)$$

où $\Gamma_p' = (1 - \Gamma_p)$ est une variable aléatoire uniformément distribuée entre 0 et 1.

I. 4. 2. Détermination du type d'interaction

Connaissant la distance λ_p parcourue par l'ion avant d'interagir, le type d'interaction subie par ce dernier est déterminé via un échantillonnage discret des probabilités associées à chacun des phénomènes impliqués dans l'expression de la section efficace totale d'interaction. Ainsi, la probabilité P_i d'obtenir un événement de type i est donnée par :

$$P_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{tot}} = \frac{\bar{\lambda}_i^{-1}}{\sum_k \bar{\lambda}_k^{-1}}. \quad (I-10)$$

Le type i de l'interaction est alors simplement obtenu en encadrant la variable aléatoire Γ_p de la manière suivante :

$$\sum_{j=0}^{i-1} P_j \leq \Gamma_p \leq \sum_{j=0}^i P_j. \quad (I-11)$$

I. 5. Mise en œuvre des simulations Monte Carlo

La mise en œuvre d'une simulation Monte Carlo nécessite la précision d'un certain nombre de données, que ce soit pour définir le type de particules étudiées ou encore pour caractériser le milieu traversé.

Ces données sont précisées comme suit :

- les caractéristiques de la particule incidente : son énergie incidente E_{ion} , son numéro atomique Z_{ion} et son nombre de masse A_{ion} ,
- les caractéristiques du milieu traversé : sa densité, sa description atomique ainsi que ses niveaux énergétiques (d'ionisation et d'excitation).

La simulation Monte Carlo consiste au suivi, pas à pas, des particules chargées dans le milieu traversé. Ainsi, à partir d'une position initiale $\vec{r}_0$ ayant pour coordonnées (x_0, y_0, z_0) , on tire aléatoirement le libre parcours d'interaction λ_p comme décrit précédemment. Lorsque l'ion arrive à la position $\vec{r}_1$, on tire au sort le type d'interaction qui y a lieu. Si l'interaction est de type inélastique, les caractéristiques physiques des électrons secondaires émis sont à définir (si leur suivi est requis).

Après chaque interaction, les caractéristiques de la particule incidente sont reconsidérées en termes de position, d'énergie et de charge. Un nouveau tirage au sort intervient alors pour définir un nouveau libre parcours et une nouvelle interaction, et ce jusqu'à ce que l'énergie de la particule considérée soit inférieure à une énergie de coupure donnée, qui est le point d'arrêt de l'ion dans le milieu traversé.

I. 6. Simulation du milieu biologique

De nombreux systèmes moléculaires constituant l'organisme vivant peuvent, à priori, être étudiés et pris comme représentation du milieu biologique : eau, acide désoxyribonucléique, protéines, lipides. Toutefois, considérer la matière biologique dans toutes ses dimensions pour une simulation Monte Carlo est un phénomène complexe. Cela nécessiterait notamment une description très fine de tous les constituants de l'ADN : les quatre bases azotées (adénine, cytosine, guanine et thymine), le groupement phosphate, le sucre (un pentose, le 2-désoxyribose) et des autres molécules... C'est la raison pour laquelle, au premier ordre, la matière biologique peut être représentée par de l'eau en partant du principe que les cellules vivantes en sont composées pour environ 80% en masse. Et même si, aujourd'hui, un certain nombre de codes Monte Carlo adoptent une représentation de plus en plus sophistiquée du milieu vivant (avec l'introduction d'entités biologiques), la majeure partie d'entre eux se limite à une description aqueuse.

Dans cette partie, nous nous intéressons aux différentes approches existantes pour décrire la molécule d'eau. Par ailleurs, notons que cette dernière est souvent considérée dans sa phase gazeuse en introduisant une correction de densité (1 g.cm^{-3}) dans les simulations numériques. En effet, il est aujourd'hui très difficile d'avoir accès à des données expérimentales pour l'eau en phase liquide. Soulignons cependant que l'influence de la phase de la molécule d'eau sur les résultats reste très faible voire quasi-insignifiante [5].

Pour décrire la molécule d'eau, nous présentons ici les trois approches les plus utilisées : la loi d'additivité de Bragg [6], la description de type CNDO [7] (Complete Neglect of

Differential Overlap) et enfin la description moléculaire de type LCAO-SCF [8] (Linear Combination of Atomic Orbitals – Self Consistent Field).

I. 6. 1. La loi d'additivité de Bragg

La description de Bragg ou règle d'additivité de Bragg [6] est l'une des descriptions les plus simples pour décrire l'ionisation de cibles moléculaires telles que la molécule d'eau. Elle consiste à écrire la section efficace d'interaction {particule incidente - molécule} comme une combinaison linéaire des sections efficaces associées aux différents atomes composant la molécule cible considérée. Ainsi, pour la molécule d'eau, nous pouvons écrire la section efficace totale σ comme :

$$\sigma (\text{H}_2\text{O}) = \sigma (\text{H}_2) + \frac{1}{2} \sigma (\text{O}_2). \quad (\text{I-12})$$

Notons par ailleurs que la différence observée entre la section efficace totale obtenue avec une description de type loi de Bragg et une description de type moléculaire reste relativement faible et est de l'ordre de 16% [9].

I. 6. 2. L'approche moléculaire de type CNDO

Dans la description de type CNDO [7], chaque orbitale moléculaire est décrite sous forme de combinaison linéaire d'orbitales atomiques suivant des paramètres semi-empiriques ajustables (cf. table I-1). Cette méthode s'appuie sur deux approximations :

- l'approximation de cœur gelé où seuls les électrons contribuant à la liaison chimique sont explicitement inclus,
- l'approximation du recouvrement différentiel à zéro : où les intégrales de répulsion de deux électrons sont négligées.

<i>Orbitales moléculaires</i>	<i>Combinaison linéaire d'orbitales atomiques</i>
<i>1a₁</i>	2 O1s
<i>2a₁</i>	1.48 O2s + 0.5 H1s
<i>1b₂</i>	1.18 O2p + 0.82 H1s
<i>3a₁</i>	1.44 O2p + 0.34 H1s + 0.2 O2s
<i>1b₁</i>	2 O2p

Table I-1 : Description de la molécule d'eau en phase vapeur par une approche atomique de type CNDO [7].

I. 6. 3. L'approche moléculaire de type LCAO-SCF

Dans la cadre de la description de type LCAO-SCF proposée par Moccia [8], le cortège électronique de la molécule d'eau est partagé en cinq orbitales moléculaires ($1a_1$, $2a_1$, $1b_2$, $3a_1$, $1b_1$) contenant chacune 2 électrons (cf. table I-2). Chaque orbitale moléculaire est décrite par une fonction d'onde mono-centrique $\Phi_i(\vec{r})$ centrée sur une origine commune, l'atome le plus lourd (atome de l'oxygène pour la molécule d'eau). Chacune d'entre elles s'exprime alors comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) et s'écrit :

$$\Phi_i(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} \varphi_{n_{ik} l_{ik} m_{ik}}^{\xi_{ik}}(\vec{r}), \quad (I-13)$$

où N_i correspond au nombre d'orbitales atomiques (fonctions de Slater) introduites dans le développement de chaque orbitale moléculaire.

Les coefficients a_{ik} ainsi que les nombres quantiques $\{\xi_{ik}, n_{ik}, l_{ik}, m_{ik}\}$ sont caractéristiques des orbitales atomiques utilisées dans la combinaison linéaire et sont donnés dans la table I-3.

Les orbitales moléculaires sont décomposées sur une base d'harmoniques sphériques et s'écrivent :

$$\varphi_{n l m}(\vec{r}) = R_{n l m}(r) Y_{l m}(\theta, \varphi), \quad (I-14)$$

où $R_{n l m}(r)$ représente la partie radiale de la décomposition développée sur une orbitale de type Slater, la partie angulaire étant contenue dans l'harmonique sphérique $Y_{l m}(\theta, \varphi)$.

Dans ces conditions, la fonction d'onde moléculaire s'écrit :

$$\Phi_i(\vec{r}) = \sum_k a_{ik} \left\{ \frac{(2\xi_{ik})^{n_{ik}+1/2}}{\sqrt{2n_{ik}!}} \right\} r^{n_{ik}-1} e^{-\xi_{ik} r} Y_{l_{ik} m_{ik}}(\theta, \varphi). \quad (I-15)$$

Orbitale moléculaire	Energie de liaison (eV)	Nombre d'électrons
1a₁	539.70	2
2a₁	32.20	2
1b₂	18.55	2
3a₁	14.73	2
1b₁	12.63	2

Table I-2 : Description de la molécule d'eau en phase vapeur par l'approche moléculaire donnée par Moccia [8].

$n \ l \ m$	ζ	$1a_1$	$2a_1$	$3a_1$	$1b_2$	$1b_1$
1 0 0	12.600	0.05167	0.01889	- 0.00848		
1 0 0	7.450	0.94656	- 0.25592	0.08241		
2 0 0	2.200	- 0.01708	0.77745	- 0.030752		
2 0 0	3.240	0.02497	0.09939	- 0.04132		
2 0 0	1.280	0.00489	0.16359	0.14954		
2 1 0	1.510	0.00107	0.18636	0.79979		
2 1 0	2.440	- 0.00244	0.00835	0.00483		
2 1 0	3.920	0.00275	0.02484	0.24413		
3 2 0	1.600	0.00000	0.00695	0.05935		
3 2 0	2.400	0.00000	0.00215	0.00396		
3 2 2	1.600	- 0.00004	- 0.06403	- 0.09293		
3 2 2	2.400	0.00003	- 0.00988	0.01706		
4 3 0	1.950	- 0.00004	- 0.02628	- 0.01929		
4 3 2	1.950	- 0.00008	- 0.05640	- 0.06593		
2 1 -1	1.510				0.88270	
2 1 -1	2.440				- 0.07083	
2 1 -1	3.920				0.23189	
3 2 -1	1.600				0.25445	
3 2 -1	2.400				- 0.01985	
4 3 -1	1.950				0.04526	
4 3 -3	1.950				- 0.06381	
2 1 1	1.510					0.72081
2 1 1	2.440					0.11532
2 1 1	3.920					0.24859
3 2 1	1.600					0.05473
3 2 1	2.400					0.00403
4 3 3	1.950					0.00935
4 3 3	1.950					- 0.02691

Table I-3 : Etats fondamentaux de la molécule d'eau en phase vapeur dans la description LCAO-SCF [8].

II. Les codes Monte Carlo existant dans la littérature

Plusieurs codes Monte Carlo ont été conçus pour modéliser l'interaction de particules chargées dans des milieux divers et en particulier dans l'eau avec des applications dans le domaine médical à des fins dosimétriques ou encore radiobiologiques. Ces derniers traitent bien souvent du transport et du suivi de particules chargées dans la matière biologique et des conséquences induites notamment en termes de dépôt d'énergie.

Ce sont soit des codes *généralistes* développés par des grands organismes de recherche (SLAC, CERN, CEA...) soit des codes *maison* dont les caractéristiques de conception sont optimisées en fonction d'un problème spécifique. Ces derniers sont en général très performants mais restent très rarement transposables à des géométries différentes. En revanche, les codes généralistes offrent une possibilité d'utilisation dans une grande gamme de géométrie de formes complexes et de matériaux de composition variée.

On peut donc répartir les codes Monte Carlo en deux catégories : *i)* les codes généraux et *ii)* les codes dédiés.

II. 1. Les codes Monte Carlo généraux

Les codes Monte Carlo généraux se distinguent par leur statut, très souvent en accès libre *on-line*. Ils sont souvent développés par des équipes internationales multidisciplinaires et adossés à de grands projets de recherche internationaux tels ceux développés par le centre européen de la recherche nucléaire (CERN) qui a lancé le code Monte Carlo GEANT4 [10]. Ce code est aujourd'hui très utilisé pour des simulations dans de nombreux domaines avec des applications spatiales, en micro-électronique, en physique nucléaire et en physique médicale, en particulier dans le cadre de la collaboration GEANT4-DNA [11]. Dans la même catégorie, citons un autre code, FLUKA [12], développé en collaboration par le CERN et l'institut de physique nucléaire italien. Ce code est un outil d'usage général pour les calculs de transport des particules et des interactions avec la matière, couvrant une gamme étendue d'applications (calorimétrie, dosimétrie, radiothérapie).

Un autre code très utilisé est le code MCNP [13] (Monte-Carlo N-Particles). Lancé lors du projet Manhattan durant la seconde guerre mondiale pour la simulation du fonctionnement des armes nucléaires, ce dernier offre aujourd'hui des applications multiples notamment liées aux installations nucléaires et à la radioprotection. Il reste cependant la propriété du laboratoire national Los Alamos (USA), qui facilite tout de même son utilisation en diffusant gratuitement sa version exécutable. Il offre plusieurs méthodes avancées de calcul, appelées techniques de réduction de variance, qui peuvent être combinées à la méthode Monte Carlo afin d'accélérer les calculs. Il est aujourd'hui utilisé pour simuler les interactions de particules telles que les électrons ou les neutrons et le rayonnement électromagnétique. Dans sa version MCNPX [14], le code est capable de suivre un grand nombre de particules allant des ions légers aux ions lourds et ce, sur une vaste gamme d'énergie.

Les codes généraux présentent de nombreux avantages par rapport aux codes dédiés en termes de documentation, de maintenance régulière et d'accès libre *on-line*. Cependant, la taille et le nombre de modules disponibles rendent l'utilisation de ces codes parfois complexe et inadaptée aux problèmes posés.

II. 1. 1. Le code MCNP

Le code MCNP est actuellement l'un des codes de transport de particules et de simulations des interactions avec la matière les plus utilisés dans le monde. Ses domaines d'application sont très vastes et variés, que ce soit pour la radioprotection, la dosimétrie, l'imagerie médicale, l'instrumentation.... Au delà de la modélisation de l'interaction du rayonnement avec la matière, il dispose d'outils statistiques pour tester la convergence mathématique du résultat obtenu et des techniques de réduction de variance intégrées. Il existe une communauté francophone non négligeable d'utilisateurs des codes MCNP, que ce soit au sein de laboratoires de recherche publics (CNRS, CEA, INSERM, Universités, CERN), de centres de radiothérapie, de centres hospitaliers ou de sociétés comme la SFRP (Société Française de Radioprotection), la SFPM (Société Française de Physique médicale) et la FIRAM (Association Francophone pour le développement et l'utilisation des logiciels de simulation d'interaction rayonnement matière).

Pour lancer un calcul MCNP, il faut fournir un fichier décrivant la géométrie du système, la composition précise de chaque matériau (corps présents, densité, ...), la source (nature, position, énergie...), le type de données que l'on souhaite calculer (appelé *TALLY*) et la base de données qui contient les sections efficaces d'interaction entre la particule et le milieu traversé. Ces sections efficaces sont pour la plupart des sections efficaces expérimentales provenant de nombreuses compilations effectuées dans différents centres ou laboratoires comme le *Applied Nuclear Science T-2 group* de Los Alamos. Ces données sont régulièrement complétées et mises à jour depuis plus de trente ans, avec une large gamme d'énergie pour les particules essentielles (neutrons, photons, électrons). Pour les protons et les ions lourds, dont le transport est possible dans les dernières versions MCNPX, le code fait appel à des modèles théoriques de calcul des sections efficaces pour certaines réactions (fragmentation, fission...).

II. 1. 2. L'outil Monte Carlo GEANT4 (GEometry ANd Tracking)

GEANT4 est un outil Monte Carlo de simulation du passage de particules à travers la matière. Cet outil, développé par le CERN, est en accès libre, succédant ainsi à l'ancienne version GEANT3 [15] codé en Fortran. Le développement, la maintenance ainsi que l'aide à l'utilisateur sont effectués par une collaboration internationale (la collaboration GEANT4).

II. 1. 2. 1. Principes de base de l'outil GEANT4

La première version de l'outil GEANT4 a été publiée en 1998 profitant ainsi des nouvelles technologies de programmation, dont le C++. Ce projet est aujourd'hui toujours en développement dans le but d'y apporter des améliorations. Il rassemble plusieurs collaborations internationales regroupant des physiciens et des programmeurs issus de plusieurs disciplines.

L'outil GEANT4 traite du suivi de particules dans la matière. Leurs trajectoires sont calculées suivant les processus physiques qui modélisent les interactions avec les molécules et les atomes du milieu, par le biais de sections efficaces totales et différentielles suivant l'énergie et l'angle. Chaque processus physique est en lien avec une classe qui décrit à la fois la manière et la fréquence d'occurrence d'un type d'interaction spécifique tout au long du parcours de la particule suivant des classes de modèles physiques. Par ailleurs, chaque particule incidente peut subir un ou plusieurs processus physiques tout au long de son parcours et ce, jusqu'à son arrêt total, avec des particules secondaires générées pour chaque interaction qui sont prises en compte et traitées de la même manière que les particules primaires.

La structure principale de GEANT4 est constituée de plusieurs catégories de classes (cf/ figure I-6) en langage C++ dont chacune gère un aspect de la simulation. Toutes les classes restent accessibles à l'utilisateur, notamment celles décrivant les processus physiques. Elles se présentent ainsi :

- **la catégorie *Track*** contient l'ensemble des classes concernant les trajectoires des particules et leurs « step » (pas élémentaire entre deux interactions successives),
- **la catégorie *Tracking*** regroupe les classes permettant l'accès aux informations des classes *Track* telles que l'énergie déposée au cours d'une trajectoire ou le nombre de particules secondaires générées,
- **la catégorie *Processes*** est relative à toutes les classes décrivant les processus physiques en lien avec les interactions {particules - matériau cible},
- **la catégorie *Geometry*** contient toutes les classes utiles pour créer une configuration géométrique bien précise,
- **les catégories *Event*, *Readout* et *Run*** gèrent différentes phrases de la simulation notamment les remises à zéro comme par exemple la remise à zéro de l'énergie déposée.

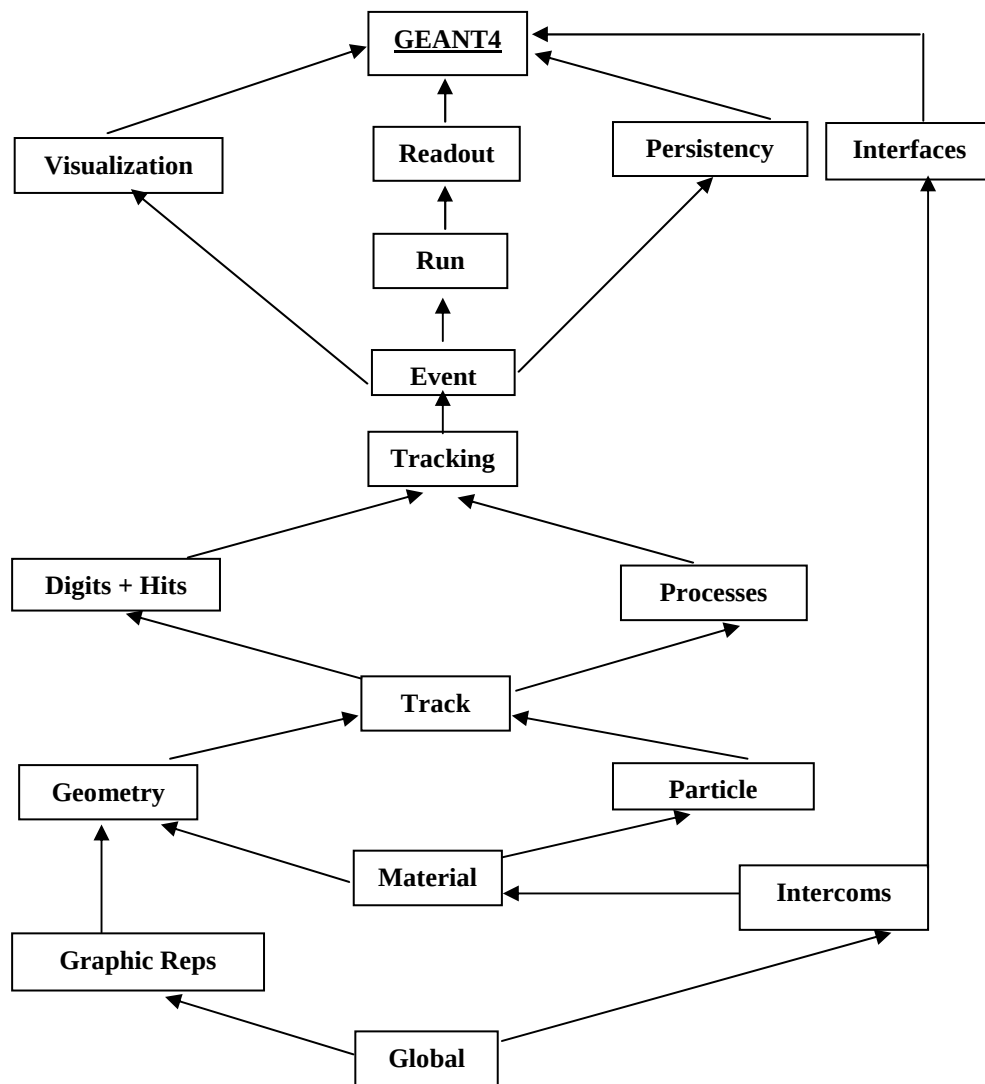


Figure I-6 : Structure générale de l'outil GEANT4 où chaque case correspond à une catégorie de classes codées en langage C++.

Pour une simulation donnée, GEANT4 fait appel à un minimum de trois classes à fournir par l'utilisateur : une pour la géométrie de la modélisation qui permet de représenter plusieurs formes géométriques élémentaires (sphère, cylindre, cône ...), une pour définir la source de particules utilisée en termes de position, d'énergie et de quantité de mouvement et enfin une troisième classe listant les processus et particules à prendre en compte dans la simulation.

II. 1. 2. 2. Processus physiques et applications dans GEANT4

Un processus physique dans GEANT4 représente un type d'interaction physique d'une particule avec le milieu traversé. Il est introduit à travers les sections efficaces totales et différentielles d'interaction calculées suivant des modèles théoriques et/ou semi-empiriques ou expérimentaux, implémentée dans des classes dédiées.

Le transport d'une particule à travers un milieu se fait par *step* (pas). Ce dernier représente le parcours élémentaire de la particule entre deux interactions successives. A chaque step, un tirage au sort en lien avec les sections efficaces des différents processus physiques possibles, permet de choisir le type de processus collisionnel qui va gouverner le step. La longueur du step est de l'ordre d'un libre parcours moyen.

Plusieurs processus physiques sont implémentés dans GEANT4 suivant le type de particules suivies. On peut ainsi distinguer :

- les collisions élastiques,
- les collisions inélastiques (ionisation, transfert de charge, excitation...),
- les processus de désintégration.

Tous les processus physiques de GEANT4 sont représentés sous forme de classe comme le montre la figure I-7 ci-après. Chacune des classes hérite de la classe de bases G4VProcess.

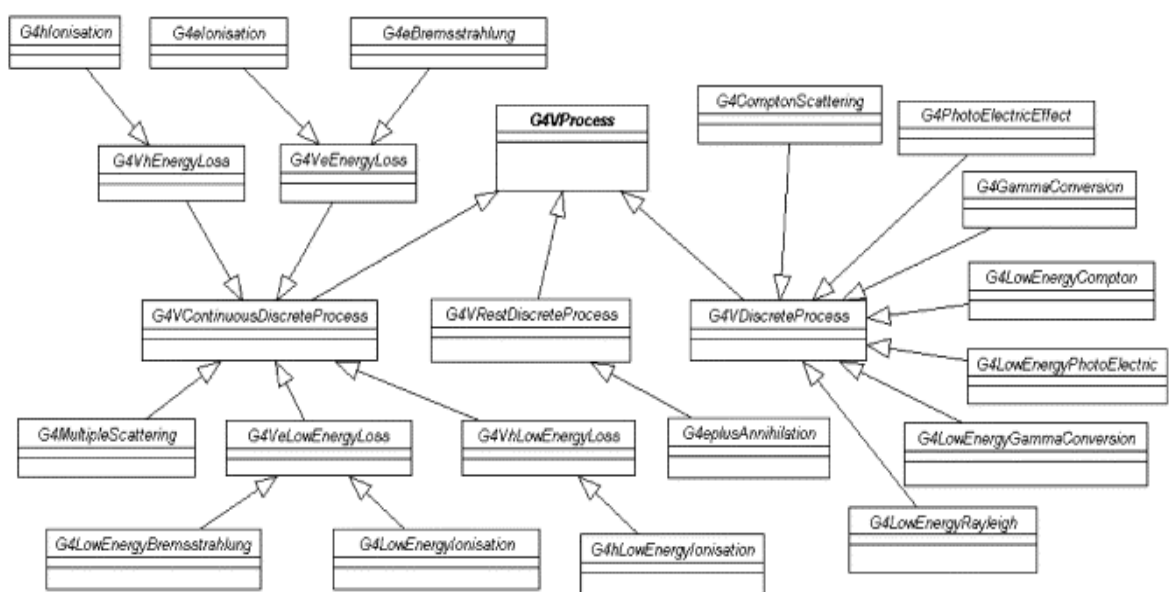


Figure I-7 : Classes décrivant les processus physiques héritant de la classe de base G4VProcess [10].

Une classe définissant un processus contient au moins deux méthodes obligatoires :

- **GetMeanFreePath,**
- **XXXDoIt()** (XXX = PostStepDoIt, AlongStepDoIt ou AtRestDoIt).

La première fonction (GetMeanFreePath) calcule le libre parcours moyen à partir des sections efficaces du processus considéré. La valeur du libre parcours moyen est ensuite prise en compte, par GEANT4, pour tirer au sort le processus qui va interagir durant le step et pour définir la longueur de celui-ci.

Pour chaque processus donné, trois types d'actions peuvent être appliqués à la particule primaire et aux éventuelles particules secondaires. La différence entre les types d'actions est qu'elles sont invoquées à des moments différents pendant le step :

- action sur la particule au repos : ce type d'action, invoqué par la fonction AtRestDoIt, concerne les interactions subies par la particule au repos comme par exemple les désintégrations,
- action continue le long du step : ce type d'action, invoqué par la fonction AlongStepDoIt, concerne les interactions intervenant tout au long du step comme par exemple les interactions électromagnétiques,
- action ponctuelle à la fin du step : ce type d'action, invoqué par la fonction PostStepDoIt, concerne les interactions discrètes comme la production de rayons delta (électrons mis en mouvement) par ionisation de la cible.

Dans les méthodes XXXDoIt(), GEANT4 définit les changements subis par la particule primaire et l'ensemble des paramètres des particules secondaires créées à chaque step : changement de l'énergie cinétique de la particule incidente, changement de la direction de la particule incidente, changement de l'état de charge, création d'une particule secondaire avec une direction et une énergie données...

Aujourd'hui, l'éventail des processus physiques inclus dans GEANT4 est très complet : collisions élastiques et processus inélastiques (excitations, ionisations, transferts de charges). Les sections efficaces implémentées sont essentiellement issues de modèles analytiques ou d'interpolations de données expérimentales comme le résume la table I-4 ci-après, dans le cas de l'extension GEANT4-DNA pour la microdosimétrie dans l'eau.

<i>Particules incidentes</i>	<i>Processus Physiques</i>	<i>Modèles</i>
Electron	Diffusion élastique Excitation Ionisation	Analytique Interpolation Interpolation
H⁺	Diminution de charge Excitation Ionisation	Analytique Analytique Interpolation
H⁰	Diminution de charge Ionisation	Analytique Interpolation
He²⁺	Diminution de charge Excitation Ionisation	Analytique Analytique Interpolation
He⁺	Augmentation de charge Diminution de charge Excitation Ionisation	Analytique Analytique Analytique Interpolation
He⁰	Augmentation de charge Excitation Ionisation	Analytique Analytique Interpolation

Table I-4 : Processus physiques inclus dans GEANT4-DNA pour le suivi des électrons, des protons, des particules α et de leurs différents états de charge, pour la microdosimétrie dans l'eau liquide.

II. 2. Les codes de simulations dédiés

De nombreux codes dédiés de façon spécifique aux simulations de transport de charges (électrons, ions, positrons ...) dans la matière biologique existent. Plus aisés à manipuler, ils sont consacrés de façon précise à un problème donné et sont généralement développés par un groupe de recherche restreint. Ils sont donc plus faciles à implémenter mais présentent une documentation trop souvent incomplète.

Ces codes reposent souvent sur une description semi-phénoménologique du transport de charges et couvrent des domaines énergétiques variés ainsi qu'un vaste panel de particules chargées (électrons, protons, particules α , ions lourds...). Ils fournissent une cartographie

détaillée des dépôts d'énergie radio-induits ou des profils de dose déposée ainsi qu'une description fine des effets biologiques qui en découlent.

Concernant le transport et le suivi d'ions multichargés dans la matière, de nombreux codes modélisant la trace d'ions dans la matière biologique (dans l'eau en particulier) existent. Ces codes s'intéressent pour la plupart à la modélisation de traces d'ions légers comme les protons et les particules α . C'est le cas des codes PTRAN [16], PETRA [17], TRION [18], PHITS [19], LEPHIST, LEAHIST [20], MOCA15 [21], STBRGEN [22], DELTA [23], OREC [24]. D'autres codes s'intéressent aux ions lourds à fort pouvoir d'arrêt comme PARTRACK [3], ATRACK [25], PITS [26], ou encore le code développé par Kramer et Kraft [27].

Ces codes comportent des similitudes et des différences. Ils se distinguent essentiellement par le type de particules suivies, par les sections efficaces considérées (sous forme théorique et/ou semi-empirique) ainsi que par les applications diverses qui en découlent (dépôts d'énergie, hadronthérapie, microdosimétrie, explications des dommages dans l'ADN...).

- S'agissant des simulations de dépôts d'énergie et de profils de dose, citons le code PTRAN [16] pour le transport de protons dans l'eau sur une gamme d'énergie allant de 50 à 250 MeV avec des applications dans le calcul de profondeur de dose et de spectre de dépôts d'énergie en fonction de la profondeur. Ce code intègre plusieurs modèles de calcul de sections efficaces et prend en compte les diffusions multiples ainsi que les interactions coulombiennes. Les codes OREC [24], PITS [26], celui développé par Kramer et Kraft [27] ou LEPHIST et LEAHIST [20] permettent un suivi d'ions dans l'eau avec le calcul des dépôts d'énergie induits et du profil de dose. En effet, OREC est conçu pour traiter le passage des ions chargés et des électrons secondaires durant l'étape dite *étape physique* (10^{-15} s) dans l'eau liquide et fournit des distributions radiales de dose dans l'eau dans la gamme d'énergie allant de 0.3 à 4 MeV/u. PITS simule le passage d'ions dans un milieu biologique tel que l'eau dans un domaine d'énergie allant de 0.3 MeV/u au GeV/u. Il fait appel à des sections efficaces semi-empiriques d'ionisation issues du modèle développé par Miller et Green [28]. Le code développé par Kramer et Kraft est un code Monte Carlo de simulation de dépôt d'énergie et de distribution radiale de dose pour des ions lourds dans l'eau. Les interactions {ions - molécule d'eau} et {électrons secondaires - molécule d'eau} sont traitées individuellement dans la gamme d'énergie allant de 1 à plusieurs MeV tout en prenant en compte les phénomènes d'ionisation, d'excitation et de diffusion élastique. Enfin, toujours dans la série des codes Monte Carlo simulant le dépôt d'énergie et le profil de dose, citons les codes LEPHIST et LEAHIST pour le suivi d'ions légers que nous allons détailler par la suite.

- Un autre domaine d'application important pour la simulation du transport d'ions dans la matière est la dosimétrie ou la microdosimétrie. Dans ce domaine, citons le code Monte Carlo PETRA [17] utilisé en dosimétrie clinique ainsi que le code TRION [18] utilisé pour la microdosimétrie. PETRA simule le transport de protons dans l'eau et le transport des électrons secondaires générés tout au long du parcours du proton. Le domaine énergétique couvert est de 50 à 250 MeV, un domaine intéressant du point de vue thérapeutique pour le traitement de tumeurs oculaires. Il permet le calcul du ratio eau/air du pouvoir d'arrêt en suivant le proton dans l'eau étape par étape. Dans ce code, des sections efficaces d'ionisation, doublement différentielles suivant l'énergie et l'angle solide, sont intégrées. TRION est une simulation Monte Carlo adaptée au suivi de particules chargées (électrons, ions avec $Z_{ion} < 10$) dans l'eau avec des applications en microdosimétrie. Son domaine énergétique est de 0.3 à 4 MeV/u. Le code considère initialement les particules incidentes de façon aléatoire en termes de distribution de coordonnées, d'énergies et de directions. Il simule le suivi des particules suivant un régime de collision individuel où chaque pas et chaque interaction avec le milieu sont échantillonnés par des sections efficaces issues de plusieurs modèles. S'agissant de l'interaction {ions - molécule d'eau}, l'ionisation est traitée suivant la formule de Rutherford et comparée à d'autres résultats expérimentaux et théoriques. Les sections efficaces d'excitation sont issues des travaux de Paretzke [29].

- D'autres applications des codes Monte Carlo interviennent dans le domaine médical comme l'hadronthérapie ou en dosimétrie interne. D'une importance majeure pour un certain nombre de thérapies médicales comme les thérapies anticancéreuses, ces codes contribuent à des modélisations thérapeutiques nouvelles en radiobiologie ou encore en hadronthérapie. On peut citer le code TRION vu ci-dessus ou encore les codes PHITS [19], MOCA15 [21] ou le code développé par Kramer et Kraft [27]. Le code PHITS est un code de transport dans l'eau d'ions lourds de 1 MeV à 200 GeV avec des applications en hadronthérapie mais aussi en astrophysique.

- Enfin, citons les codes Monte Carlo qui visent à identifier les lésions de l'ADN et les dommages radio-induits en termes de cassures simple et double brin, comme le code PARTRACK ou MOCA15. Ce dernier simule le suivi de protons et de particules α de 0.3 à 5 MeV/u dans l'eau et analyse le rôle des ions et des électrons secondaires dans les lésions sur l'ADN. Les processus d'ionisation et d'excitation sont pris en compte et la double hélice d'ADN est schématisée en prenant en compte 54 paires de nucléobases considérées comme cible.

L'ensemble de ces codes possède une architecture proche. Ils font tous appel à des sections efficaces d'interactions {ions - milieu traversé} issues de calculs semi-empiriques ou de fits de données expérimentales.

II. 2. 1. Le code PARTRACK

Le code PARTRACK [3] a été développé en 1973 en Allemagne par le centre national de recherche pour la santé et l'environnement (GSF). C'est un code simulant la trace de différents types de rayonnements au niveau cellulaire tels que les électrons, les photons ou les ions... Il étudie le ralentissement des ions dans la matière ou encore les effets directs et indirects sur le milieu biologique comme les dommages d'ADN [30].

PARTRACK s'intéresse au suivi d'électrons de 8.23 eV à 10 MeV, de protons et de particules α de 1 keV à 1 GeV dans l'eau liquide. Les photons sont aussi suivis. Ce code fait appel à différentes sections efficaces pour traiter les processus collisionnels entre les ions incidents et la molécule d'eau (cf. figure I-8). Les sections efficaces des interactions inélastiques (ionisation, excitation et échange de charges) sont donc prises en compte et intégrées dans les simulations. En-dessus de 500 keV où l'on considère les protons comme rapides, les sections efficaces sont issues d'un calcul théorique utilisant l'approximation de Born I. Au-dessous de 500 keV, les sections efficaces sont essentiellement établies à partir d'approches semi-empiriques [3] ou de fits de données expérimentales.

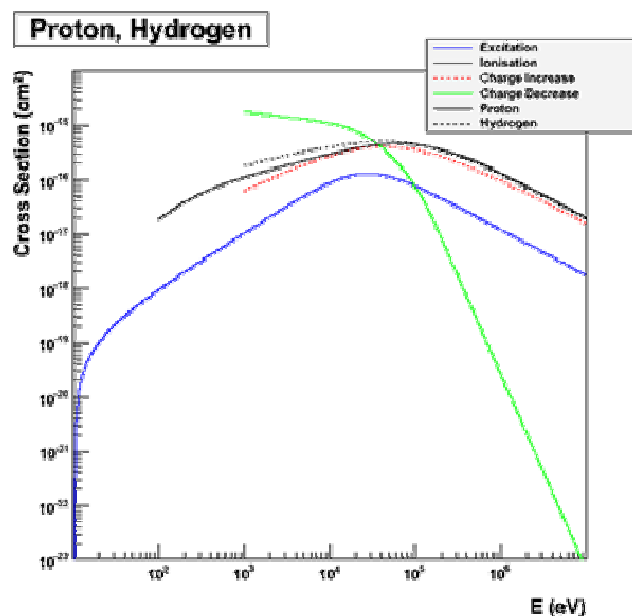


Figure I-8 : Sections efficaces d'ionisation, d'excitation et de transfert de charge utilisées dans le code PARTRACK pour le suivi de protons dans l'eau [30].

II. 2. 2. Les codes LEPHIST et LEAHIST

Uehara et Nikjoo [20] ont développé une nouvelle génération de code Monte Carlo pour le suivi des ions légers dans la matière biologique, plus particulièrement dans l'eau. De

nombreuses applications dans divers domaines ont été proposées comme la simulation de la radiolyse de l'eau [31] ou l'explication du mécanisme des dommages induits dans l'ADN [32] avec une application en radiothérapie.

Le code LEPHIST a été proposé pour étudier le ralentissement des protons de 1 keV/u à 1 MeV/u alors que le code LEAHIST a été développé pour l'étude du suivi des particules α de 1 keV/u à 8 MeV/u dans l'eau vapeur. Les deux codes sont associés au code KURBUC [33] pour le suivi des électrons secondaires [10 eV - 10 MeV] issus des interactions {ions - molécule d'eau}.

Ces codes font appel à des sections efficaces d'interactions élastiques et inélastiques (ionisation, excitation ...) intervenant entre les ions incidents et la molécule d'eau (cf. figure I-9). Plusieurs processus collisionnels sont pris en compte comme la diffusion élastique, l'ionisation de la cible, l'excitation électronique, la capture et la perte d'électrons. Les sections efficaces intégrées dans les simulations sont, pour la plupart, issues de diverses approches semi-empiriques.

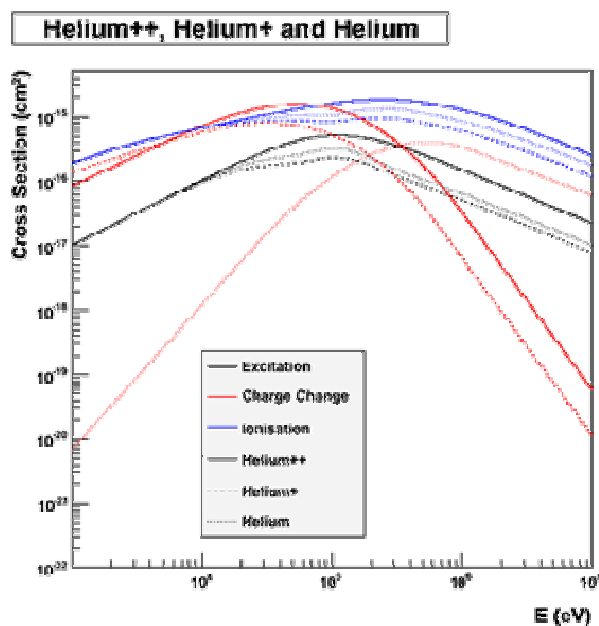


Figure I-9 : Sections efficaces d'ionisation, d'excitation et de transfert de charge utilisées dans le code LEAHIST pour le suivi particules α dans l'eau [20].

Dans les codes LEPHIST et LEAHIST, la diffusion élastique des ions H^+ et He^{2+} est prise en compte même si son impact reste limité, sauf pour les basses énergies inférieures à 10 keV/u. Elle est donc évaluée suivant une approche classique de calcul des trajectoires [34]. Les sections efficaces d'excitation électronique sont établies suivant la formule de Miller et Green [28]. Cette formule analytique permet une estimation des sections efficaces totales d'excitation de chaque niveau moléculaire, en absence de données théoriques ou expérimentales dans ce domaine. Les

processus d'échange de charges électroniques (capture ou perte de charge) sont importants dans la gamme d'énergies considérées. Ils sont donc pris en compte dans ces simulations par le biais de compilations de données expérimentales existantes [34]. Enfin, les sections efficaces d'ionisation sont établies par approche empirique et les spectres des électrons secondaires sont donnés suivant le modèle empirique de Rudd [35].

II. 2. 3. Le code Monte Carlo TILDA

Après avoir fait un état des lieux des codes Monte Carlo les plus importants existant dans la littérature, nous allons dans cette partie présenter la simulation Monte Carlo TILDA, *Transport d'Ions Lourds Dans l'Aqua*, développée par Champion *et al.* [36] pour le suivi d'ions dans la matière biologique, qui servira de base à notre propre code développé dans le chapitre 3. TILDA permet de retracer l'histoire d'un ion incident dans la matière sur une distance donnée de quelques micromètres et en régime stationnaire (charge supposée constante au cours du parcours) et ayant un pouvoir d'arrêt dans la gamme de 100 eV/nm à 10 keV/nm. La particule chargée incidente ainsi que les espèces secondaires créées sont suivies pas à pas en rendant compte de toutes les interactions induites en termes de dépôts d'énergie.

Les interactions prises en compte sont essentiellement inélastiques et décrites via le calcul de sections efficaces différentielles et totales théoriques. Précisons que dans le code TILDA, la charge de l'ion est supposée constante et égale à son état de charge d'équilibre dont la valeur est calculée en tenant compte de l'écrantage du projectile par ses électrons.

Le code TILDA, ainsi développé, permet de fournir des données radiobiologiques importantes comme les spectres d'énergie des électrons secondaires créés lors des processus multiples hautement énergétiques, ainsi que les profils de dose (cf. figure I-10) à l'échelle du nanomètre permettant ainsi une comparaison des ions lourds couramment utilisés en radiobiologie, du proton jusqu'à l'ion uranium.

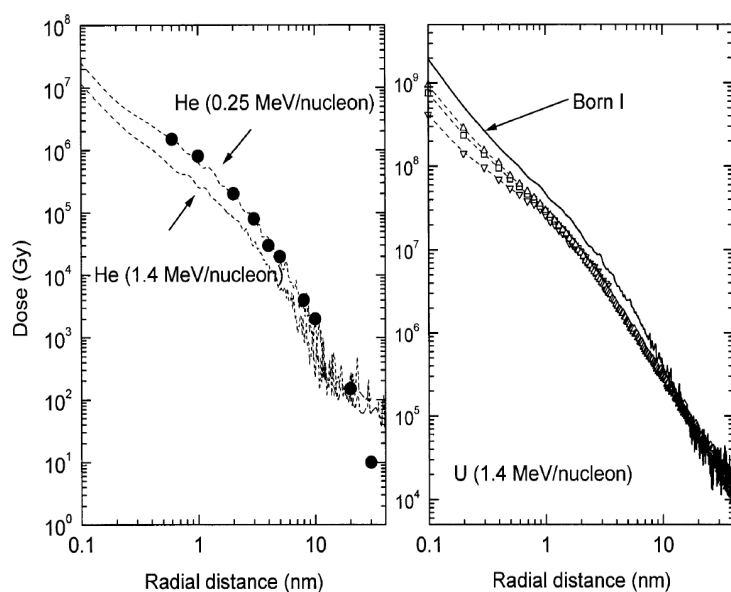


Figure I-10 : Profils de dose pour une trace d'ions dans l'eau obtenus par le code TILDA [36].

Codes	Auteurs	Ions suivis	Gammes d'énergie	Références
PARTRACK	Dingfelder <i>et al.</i>	H ⁺ , He ²⁺	1 keV à 1 GeV	[3]
PTRAN	Berger <i>et al.</i>	H ⁺	50 à 250 MeV/u	[16]
PETRA	Medin <i>et al.</i>	H ⁺	50 à 250 MeV/u	[17]
TRION	Lappa <i>et al.</i>	H ⁺ , He ²⁺ , C ⁶⁺	0.3 à 4 MeV/u	[18]
PHITS	Niita <i>et al.</i>	Ions lourds	1 MeV à 200 GeV	[19]
LEPHIST et LEAHIST	Uehara <i>et al.</i>	H ⁺ , He ²⁺	1 KeV/u à 8 MeV/u	[20]
MOCA15	Ottolenghi <i>et al.</i>	H ⁺ , He ²⁺	0.3 à 5 MeV/u	[21]
OREC	Waligorski <i>et al.</i>	H ⁺ , He ²⁺ , C ⁶⁺	0.3 à 4 MeV/u	[24]
PITS	Wilson <i>et al.</i>	Ions lourds	0.3 MeV/u au GeV/u	[26]
Code de Kramer et Kraft	Kramer <i>et al.</i>	H ⁺ , He ²⁺ , U ³³	20 keV/u à 100 MeV/u	[27]
TILDA	Champion <i>et al.</i>	Ions légers et lourds	10 keV/u à 100 MeV/u	[36]

Table I-5 : Tableau récapitulatif de plusieurs codes Monte Carlo maisons de suivi d'ions dans la matière biologique.

Conclusion

A la lumière de ce que nous venons de présenter, nous voyons que de nombreuses simulations Monte Carlo existent dans la littérature (cf. table I-5), pour modéliser le transport de particules chargées dans la matière. Cependant, ces simulations souffrent d'une implémentation de sections efficaces trop souvent issues de modèles semi-empiriques ou de fits de données expérimentales. C'est la raison pour laquelle nous présentons dans le cadre de cette thèse notre propre simulation Monte Carlo baptisée TILDA2 pour le suivi d'ions chargés dans la matière biologique.

TILDA2 repose sur le code TILDA [36] - développé pour le suivi d'ions sur une distance de plusieurs dizaines de microns - et fait appel à des sections efficaces théoriques. Par ailleurs, TILDA2 offre plusieurs modifications majeures par rapport à la version initiale. D'une part, il prend en compte l'évolution de la charge de l'ion incident et de son énergie tout au long de son parcours dans la matière, contrairement à TILDA qui supposait que la charge et l'énergie de l'ion n'évoluaient pas et restaient constantes. D'autre part, TILDA2 intègre l'ensemble des processus inélastiques simples et doubles (ionisation, capture, transfert ionisation, excitation) issus de calculs théoriques nouvellement développés. Les sections efficaces de ces processus seront calculées via une approche théorique de type classique et validées par comparaison avec des calculs issus de modèles quantiques (modèles de types perturbatifs ou d'ondes distordues) et avec des résultats expérimentaux existants dans la littérature. L'ensemble de ces calculs est présenté dans le chapitre suivant, consacré à l'étude théorique des processus collisionnels induits dans l'eau par impact d'ions multichargés.

Chapitre II
**Etude théorique des processus
collisionnels induits par ions
multichargés dans un milieu
biologique modélisé par de l'eau.**

Introduction

Nous introduisons dans ce chapitre les éléments dont nous avons besoin pour décrire avec le plus de précision possible l'histoire d'une particule ionisante traversant la matière biologique. Il s'agit essentiellement de sections efficaces, ces dernières étant les ingrédients indispensables à toute simulation Monte Carlo.

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'interaction entre les ions multichargés (protons, particules α et ions carbone) et la molécule d'eau avec pour objectif d'établir une base de données précise en termes de sections efficaces pour décrire l'ensemble des processus ionisants que l'on prendra en compte dans notre simulation Monte Carlo. Pour cela, nous avons développé un modèle classique de type CTMC (*Classical Trajectory Monte Carlo*) dont les résultats sont comparés à des modèles quantiques (de type perturbatif et d'ondes distordues) et aux résultats expérimentaux existant dans la littérature. Nous nous intéressons essentiellement aux processus inélastiques tels que les processus de simple et double ionisation, de simple et double capture et de transfert ionisation.

Dans un premier temps, nous introduisons l'ensemble des concepts et principes de la théorie des collisions et présentons, dans un second temps, le calcul des sections efficaces pour l'ensemble des processus ionisants étudiés. Les résultats obtenus dans l'approche classique CTMC-COB (*Classical Over Barrier*) [37], pour traiter l'interaction des ions H^+ , He^{2+} et C^{6+} avec la molécule d'eau, sont comparés à un large panel de résultats expérimentaux de la littérature ainsi qu'aux résultats issus d'une part de calculs quantiques de type perturbatif (dénnotés dans ce qui suit *FBA-CW* pour *First Born Approximation – Coulomb Wave*) [38] et de type ondes distordues (*CDW* et *CDW-EIS* pour *Continuum Distorted Wave - Eikonal Initial State*) [39,40] et d'autre part de calculs semi-empiriques que nous présentons dans ce chapitre.

I. Théorie des collisions

La théorie des collisions est l'un des domaines le plus important de la physique moderne. Elle tient ses origines de la mécanique classique, depuis les travaux de Galilée, Newton, Hamilton..., et a pris une place importante au début du XXème siècle avec notamment l'avènement de la mécanique quantique. Cette théorie s'intéresse à l'étude des phénomènes collisionnels entre des particules chargées d'une part (comme les ions ou les électrons), et des atomes ou des molécules d'autre part. Elle trouve naturellement des applications dans plusieurs grands domaines de la physique comme l'astrophysique, la physique des plasmas ou encore la radiobiologie où elle permet une description détaillée des conséquences biologiques d'une irradiation involontaire (accidents dans les centrales nucléaires...) ou contrôlée (radiothérapie, radioprotection...).

I. 1. Interactions des particules ionisantes avec la matière

Comprendre le comportement de la matière biologique soumise à une irradiation demeure un enjeu important pour la communauté scientifique. En effet, nous vivons dans un monde exposé en permanence aux rayonnements : radioactivité terrestre, rayonnements solaires et cosmiques ainsi que l'ensemble des rayonnements dus à l'activité humaine (antennes de téléphonie, réacteurs nucléaires ...). Il est donc utile de pouvoir en comprendre les effets. Qu'ils soient de nature électromagnétique, électronique ou ionique, les rayonnements induisent des dépôts d'énergie importants et localisés dans la matière irradiée et leurs conséquences biologiques doivent être étudiées et maîtrisées.

Dans le domaine médical, les rayonnements ionisants sont principalement répartis en deux catégories :

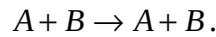
- les radiations ionisantes non chargées comme les rayonnements électromagnétiques (les photons) et les neutrons,
- les radiations ionisantes chargées dues aux électrons et aux ions.

Une collision est un phénomène physique se produisant entre deux ou plusieurs particules et engendrant un changement de structure électronique ou de la trajectoire de celles-ci : on parle aussi parfois de diffusion. Ces particules peuvent être un électron, un positron ou un ion pour le projectile, et un atome, un agrégat d'atomes ou une molécule pour la cible.

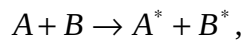
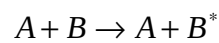
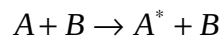
Dans le cadre de notre travail, nous parlons de collision entre une particule incidente *A* en mouvement, que l'on appelle *projectile*, et une autre particule *B* considérée fixe, que l'on appelle

cible. Suivant les changements qui interviennent lors de ces collisions, celles-ci peuvent être classées selon différents types :

- **Diffusion élastique** : c'est une collision entre deux systèmes qui ne subissent aucun changement dans leur structure interne. Seule la trajectoire change lors de l'impact. On schématise cette collision par :

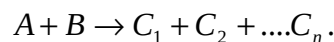
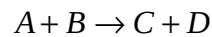


- **Diffusion inélastique** : dans ce type de diffusion, la collision engendre des changements de structure interne de A et/ou B. On écrit :



où A^* (B^*) désigne une particule A (B) qui a subi des changements internes.

- **Diffusion réactive** : ici, le système initial composé de A et B donne lieu à un autre système final composé d'autres particules (C, $C_1 \dots C_n$, D) :



Parmi ces trois types d'interactions, nous retenons dans le cadre de notre étude essentiellement les processus collisionnels de type inélastique. En effet, comme nous l'avons précisé dans le chapitre précédent, les processus élastiques sont ici négligés. Par ailleurs, les diffusions réactives interviennent particulièrement à très hautes énergies et pour des études de fragmentation, c'est-à-dire hors du cadre de nos travaux. Par conséquent, seuls les processus de simple et double ionisation, de simple et double capture, de transfert ionisation et d'excitation électronique sont détaillés dans ce qui suit :

- **l'ionisation** : ici, un ou plusieurs électrons de la cible sont arrachés par le projectile pour devenir des particules libres. On parle de *Simple Ionisation (SI)* lorsqu'un électron est arraché ou de *Double Ionisation (DI)* lorsque deux électrons sont arrachés à la cible.

- **la capture** : ici, un ou plusieurs électrons de la cible sont capturés par le projectile. Dans le cas où un seul électron est capturé on parle de *Simple Capture (SC)*. Si deux électrons sont capturés on parle alors de *Double Capture (DC)*.

- **le transfert ionisation** : dans ce processus noté (TI), nous avons simultanément deux électrons arrachés dont un qui est capturé et l'autre est éjecté dans le continuum.

- ***l'excitation électronique*** : le processus d'excitation correspond aux changements d'état quantique d'un ou plusieurs électrons de la cible suite à l'impact du projectile.

L'interaction {ions-atomes} peut être considérée comme une première étape dans la compréhension de l'interaction des ions avec la matière. Lors des collisions ions-atomes, une partie de l'énergie cinétique associée au mouvement est transférée aux cortèges électroniques. Ce transfert se fait soit par interaction élastique avec les noyaux des atomes soit par interaction inélastique avec le cortège électronique.

Même si les formalismes théoriques développés pour traiter les électrons et/ou les particules lourdes peuvent en partie être transposables, le cas des ions est beaucoup plus compliqué que celui des électrons :

- les ions ne sont pas toujours des particules ponctuelles ciblées,
- un ion peut perdre ou capturer un ou plusieurs électrons lors d'une collision.

I. 2. Mesure d'une collision

Plusieurs caractéristiques physiques peuvent être utilisées pour quantifier une collision. Parmi elles, citons les plus utilisées et celles qui reviendront souvent dans notre travail, à savoir *les sections efficaces* et *le pouvoir d'arrêt*.

I. 2. 1. Les sections efficaces

Le terme *section efficace* est l'un des concepts qui revient le plus souvent dès lors que nous traitons des collisions dans le cadre de la théorie des collisions. La grandeur *section efficace* caractérise toute collision et est liée à la probabilité d'interaction entre particules pour une réaction donnée conduisant à un processus ionisant donné. Elle est définie comme le rapport du nombre d'événements induits par unité de temps et par unité d'angle solide défini par le projectile sur le flux de particules incidentes [41], et est homogène à une surface, en générale exprimée par une unité de surface.

La figure II-1 donne une représentation géométrique de section efficace où $W(r)$ est le potentiel d'interaction, Φ le flux de particules incidentes et $d\Omega$ l'angle solide décrivant la diffusion des particules après interaction dans une direction θ donnée.

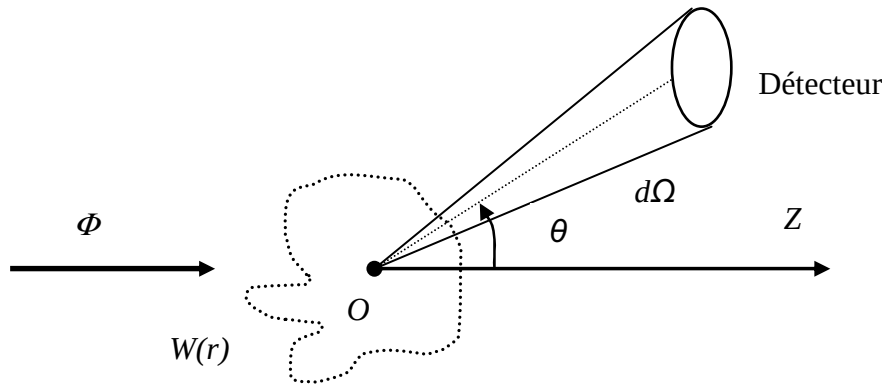


Figure II-1 : Définition de la section efficace de diffusion.

Pour une collision entre une particule projectile de type A en mouvement et une particule cible de type B dont le nombre de diffuseurs interagissant avec les particules A est n_B , la section efficace totale, nommée σ_{tot} s'écrit :

$$\sigma_{tot} = \frac{N_{tot}}{\Phi_A n_B}, \quad (\text{II-1})$$

où N_{tot} est le nombre de particules totales détectées et Φ_A le flux de particules incidentes A .

Les sections efficaces peuvent être des sections efficaces totales si la collision est décrite dans sa globalité. Lorsque la collision est décrite plus finement, c'est-à-dire par le biais de distributions angulaires et/ou énergétiques des particules diffusées et/ou émises, on parle alors de sections efficaces différentielles. Dans ce cas, on introduit les notions de sections efficaces simplement différentielles, de sections efficaces doublement différentielles...

I. 2. 2. Le pouvoir d'arrêt ou transfert d'énergie linéique - TEL

Une particule chargée pénétrant dans un milieu donné interagit avec les atomes du milieu et subit un ralentissement. Tout au long de son parcours, la particule est soumise à une série d'interactions au cours desquelles elle transfère une partie de son énergie et ce, jusqu'à son arrêt total dans la matière (thermalisation).

Une des manières concrètes de quantifier ce transfert d'énergie est donnée par une grandeur physique appelée *TEL* pour *Transfert d'Énergie Linéique*. Le *TEL* représente l'énergie moyenne transférée à la matière par unité de longueur de trajectoire de la particule et s'exprime souvent en $\text{keV}/\mu\text{m}$. Le *TEL* est donc égal à $(-dE/dx)$ et dépend de plusieurs caractéristiques

comme la nature de la particule (son énergie, son nombre de masse, son numéro atomique) ou encore du milieu traversé.

Dans le cas des ions, la figure II-2 montre la variation du *TEL* en fonction de la vitesse de l'ion incident V_{ion} .

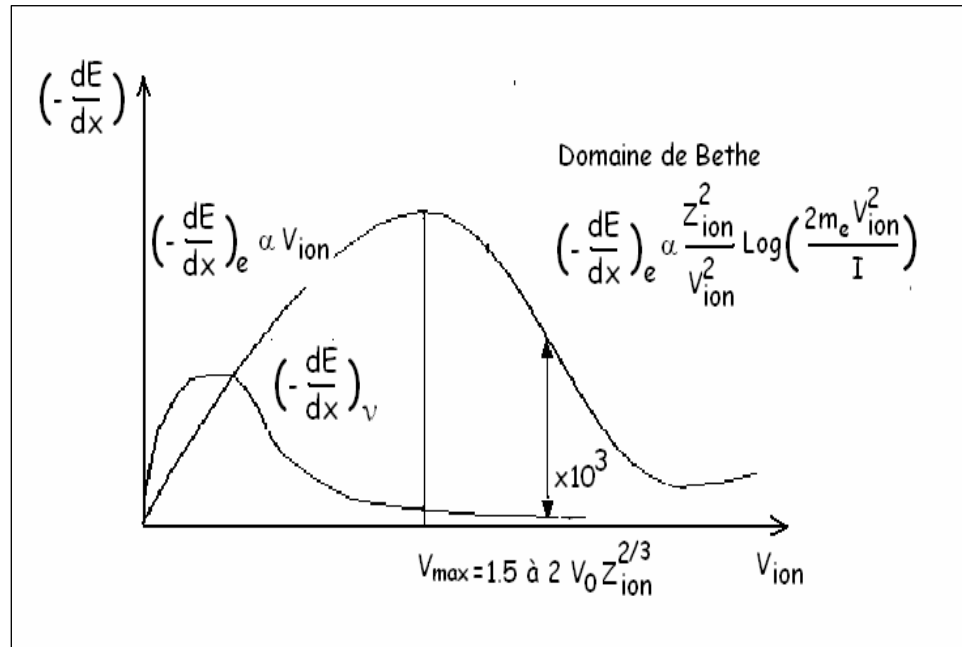


Figure II-2 : Variation du TEL en fonction de la vitesse de l'ion incident.

Notons que la perte d'énergie est essentiellement due aux collisions inélastiques pour les vitesses intermédiaires et grandes. En effet, les pertes d'énergie par collisions élastiques dominent le ralentissement des ions essentiellement pour des très faibles vitesses du projectile comme on peut l'observer sur la figure II-2.

I. 3. Collisions et régimes de vitesses

D'un point de vue général, la gamme d'énergies ou de vitesses utilisées pour l'étude des processus ionisants va de quelques eV/u à plusieurs centaines de MeV/u. Aussi, pour différencier les *faibles énergies d'impact* des *grandes énergies d'impact*, il est d'usage de calculer le rapport entre la vitesse du projectile et la vitesse orbitale de l'électron cible, cette dernière étant prise égale à celle de l'électron de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental ($1s$).

Dans le cas d'un proton de vitesse v (en unités atomiques), l'énergie E_{ion} (en keV/u) est égale à :

$$E_{ion} = 25v^2. \quad (II-2)$$

Ainsi, on peut considérer que l'énergie $E_{ion} = 25 \text{ keV/u}$ sépare les deux domaines d'énergie entre *énergies faibles* et *énergies grandes*.

Si l'on s'intéresse aux états électroniques du projectile, trois régimes de vitesses (ou d'énergies) se distinguent alors selon la valeur du paramètre κ défini par la formule :

$$\kappa = \frac{Z_c}{Z_{ion}} \frac{v_e}{v_{ion}}, \quad (\text{II-3})$$

où z_{ion} et z_c sont la charge de l'ion incident et de la cible, v_e la vitesse initiale de l'électron actif et v_{ion} de l'ion projectile.

Les sections efficaces des différents processus collisionnels mis en jeu pour un ion projectile et une cible donnés dépendent de l'énergie incidente comme le montre la figure II-3 ci-dessous pour le système $\{H^+ - H\}$:

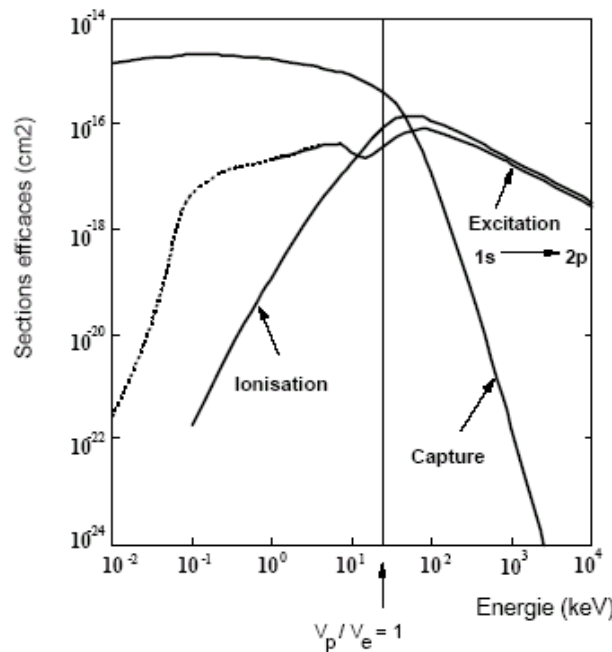


Figure II-3 : Sections efficaces totales des différents processus collisionnels en fonction de l'énergie d'impact pour le système $\{H^+ + H\}$ [42].

- **Le régime des basses énergies :** régime de forte interaction ($\kappa \gg 1$) est atteint pour des vitesses de collision v_{ion} très inférieures à celle de l'électron actif. L'approximation adaptée à ce régime est l'approximation moléculaire basée sur l'hypothèse de la formation d'une *quasi-molécule* transitoire au cours de la collision. Dans ce cas, le *TEL* est proportionnel à la vitesse de l'ion incident. Ceci est dû au réarrangement des niveaux électroniques au cours de l'interaction et à la formation d'une quasi-molécule.

- **Le régime des énergies intermédiaires** : régime dans lequel les deux vitesses de collision sont voisines. La capture y est favorisée. Dans ce cas, le TEL atteint son maximum.
- **Le régime des hautes énergies** : régime perturbatif ($\kappa \ll 1$), l'interaction est très brève. Ce régime est atteint pour des vitesses de collision très grandes ($v_{ion} \gg v_e$). Dans ce cas, le TEL est donné par la formule de Bethe comme indiqué sur la figure II-2.

II. Les modèles classiques d'interactions rayonnement - matière

L'une des toutes premières théories classiques développée pour traiter les collisions {ions-atomes} a été celle proposée par Thomson en 1912 pour décrire l'ionisation d'atomes par impact d'électrons. Quelques années plus tard, Thomas propose une autre approche classique pour traiter la capture électronique [43]. Enfin, Hirschfelder a introduit une approche de type CTMC pour la réaction {H - H₂} [44] en ne considérant qu'une seule trajectoire en raison de difficultés de calcul (temps de calcul, absence de moyens informatiques...).

Depuis l'avènement de la mécanique quantique, les approches classiques ont été négligées au détriment de modèles quantiques, avec notamment le développement de la théorie de Born. Ce n'est qu'au cours des années soixante que le traitement classique revient avec les travaux d'Abrines et Percival [45], pour traiter les collisions {ions - atomes}, en considérant que toutes les particules obéissent aux lois newtoniennes permettant ainsi de traiter classiquement les problèmes à trois corps.

Notons que la recrudescence des théories classiques d'aujourd'hui est en grande partie due à l'amélioration des moyens de calculs, qui permettent d'accéder à des résultats hier encore inaccessibles et ce, dans des temps de calcul relativement courts. Par ailleurs, l'accord obtenu (en termes de sections efficaces totales) avec les résultats expérimentaux existants, ainsi que des théories quantiques plus précises, se trouve être très satisfaisant, permettant dès lors d'envisager de traiter des molécules cibles de plus en plus complexes, ce qui reste aujourd'hui encore quasiment inenvisageable dans un formalisme quantique pur.

II. 1. Caractéristiques générales

Dans les modèles classiques, nous sommes amenés à décrire l'évolution du système collisionnel en fonction du temps, de la position et de la vitesse des particules :

- la particule projectile incidente,
- la cible (initialement au repos),

- le (ou les) électron(s) arraché(s) à la cible.

L'ensemble est décrit suivant des équations du mouvement qui sont souvent difficiles à résoudre. En effet, chacune des trois particules est décrite par trois composantes dans l'espace des vitesses et par trois autres dans l'espace des positions. Au total, cela fait 18 équations couplées à résoudre. Leurs solutions sont liées à des critères tels que les conditions initiales du système et le nombre de paramètres intervenant dans ces équations. En mécanique quantique, celles-ci sont contenues implicitement dans les fonctions d'onde, tandis qu'en mécanique classique, il faut introduire des méthodes d'approximation pour simuler les fonctions d'onde et la nature probabiliste des conditions initiales.

L'application de modèles classiques pour étudier les collisions {ions - atomes} ou plus récemment les collisions {ions - molécules} est devenue aujourd'hui un outil performant, en particulier, pour simuler les réactions chimiques.

De façon générale et malgré la diversité des approches classiques pour modéliser les collisions, l'ensemble collisionnel présente un certain nombre de caractéristiques communes que l'on peut regrouper comme suit :

- le mouvement des particules du système est décrit suivant des lois newtoniennes,
- la représentation des conditions initiales du système (distributions spatiale et énergétique des électrons) est traitée plus au moins quantiquement,
- les processus ionisants (ionisation, capture ...) sont déterminés suivant des critères de nature classique ou semi-classique,
- la simulation d'une collision aboutit à un traitement statistique des résultats donnant ainsi accès aux sections efficaces totales voire différentielles.

II. 2. Les modèles classiques de type CTMC

Le modèle CTMC est une méthode numérique basée sur des intégrations numériques d'équations de calcul de trajectoires, étape par étape, de systèmes collisionnels soumis à des interactions de type coulombien. Elle se déroule en trois étapes :

- reproduction dans le temps de la distribution électronique classique initiale de la cible,
- intégration numérique des équations de mouvement newtoniennes,
- différenciation des processus collisionnels après collision via des critères énergétiques caractérisant l'état final de la cible et du projectile.

Le modèle CTMC proprement dit a été introduit par Abrines et Percival pour l'étude du système collisionnel $\{H^+ + H\}$. Ce modèle a été repris en trois dimensions par Olson et Salop [44] et appliqué à l'étude du système collisionnel $\{A^{q+} + H\}$ afin de prédire les processus d'ionisation et de transfert de charge. Il a par la suite été appliqué à plusieurs systèmes collisionnels (ions légers de type A^{q+} et atomes ou molécules comme H, $H_2...$) avec des résultats très satisfaisants [37,46-51], comme le montre l'exemple du système $\{H^+ + H\}$ reporté sur la figure II-4 ci-dessous.

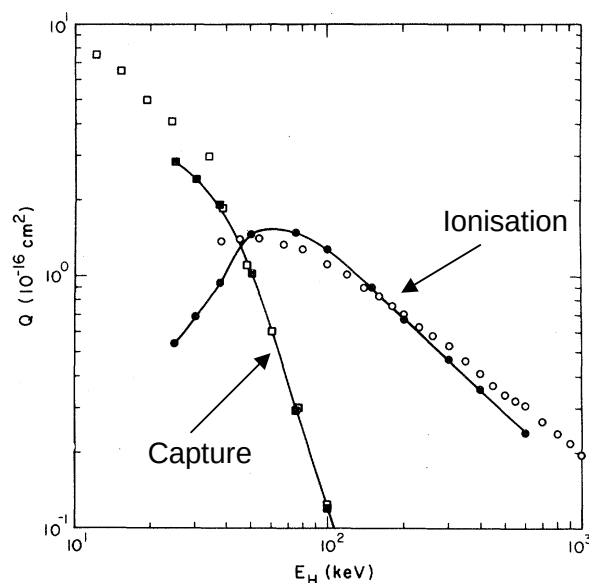


Figure II-4 : Sections efficaces d'ionisation et de capture pour le système $\{H^+ + H\}$ calculées dans le formalisme CTMC (ligne continue) et comparées à l'expérience (symboles) [52].

La représentation classique de la distribution électronique initiale est une donnée importante dans les théories de type CTMC. Elle repose sur la connaissance des positions et des quantités de mouvement électroniques. Le choix de ces conditions initiales se fait à partir d'un ensemble de paramètres aléatoires qui donnent une distribution classique dans l'espace des phases. Par exemple, dans le cas de l'atome d'hydrogène, les conditions initiales sont déterminées via l'équation de Kepler [45] par un groupe de paramètres aléatoires qui sont ceux décrivant la géométrie de l'orbitale classique de l'atome (angles et excentricité).

L'intégration numérique du mouvement se fait pour une distribution classique initiale, pour un paramètre d'impact donné et en calculant les trajectoires classiques de toutes les particules pour un pas de temps Δt choisi. La valeur inter-nucléaire initiale est fixée suffisamment grande pour que les interactions coulombiennes entre le projectile et la cible restent négligeables. La distance de séparation finale doit aussi être suffisamment grande afin que l'interaction projectile-cible soit négligeable et que l'électron puisse subir son processus

collisionnel (ionisation, capture ...). Cette distance est considérée typiquement de l'ordre de $10^4 \cdot Z_{ion}$ (unités atomiques).

Enfin, la différenciation des processus collisionnels se fait pour chaque simulation de trajectoire et pour une valeur donnée d'un paramètre d'impact b , répétée un grand nombre de fois (nombre de simulations considérées). Ainsi, suivant l'état de l'électron (lié ou non à la cible), on considère que :

- aucun processus ne s'est produit si l'électron est toujours lié à la cible,
- une capture s'est produite si l'électron est lié au projectile,
- une ionisation s'est produite si l'électron n'est lié ni à la cible ni au projectile.

Ainsi, pour chaque simulation, nous avons accès à la section efficace totale d'un processus donné, à partir de la relation suivante :

$$\sigma_i = 2\pi \int_0^{b_{max}} P_i(b) b db, \quad (II-4)$$

où $P_i(b)$ exprime la probabilité du processus i pour un paramètre d'impact b donné ayant une valeur maximum b_{max} et définie comme :

$$P_i(b) = \frac{N_i}{N_{tot}}, \quad (II-5)$$

où N_{tot} est le nombre de trajectoires calculées pour un paramètre d'impact b donné et N_i le nombre de processus i comptabilisés parmi ces N_{tot} trajectoires.

II. 3. Les modèles classiques de type COB

Le modèle COB [53, 54], *Classical Over Barrier*, est un modèle classique apparu dans les années soixante pour traiter les systèmes multiélectroniques. Il a été développé et utilisé dès le début des années quatre-vingt pour traiter les processus collisionnels dont l'énergie d'impact est faible et qui restent encore aujourd'hui non traités quantiquement. Dans ce modèle, les électrons deviennent actifs à l'approche du projectile suivant la position de la barrière de potentiel, cette dernière évoluant au cours du mouvement comme le montre la figure II-5. La libération d'un ou plusieurs électrons devient alors possible quand son (ou leurs) énergie(s) est (sont) égale(s) ou supérieure(s) au sommet de la barrière de potentiel. En effet, avant la collision (figure II-5 a), la position de la barrière de potentiel est telle que les électrons de la cible restent inactifs et l'interaction entre le projectile et la cible est négligeable. Avec l'évolution du système collisionnel et l'approche du projectile, la barrière de potentiel baisse (figure II-5 b), un ou

plusieurs électrons de la cible deviennent alors actifs et l'interaction devient possible. Enfin, comme le montre la figure (II-5 c), une fois que la collision a eu lieu, la barrière de potentiel évolue de nouveau de manière à ce qu'un ou plusieurs électrons actifs soient dans le sillage du projectile et donc considérés comme capturés.

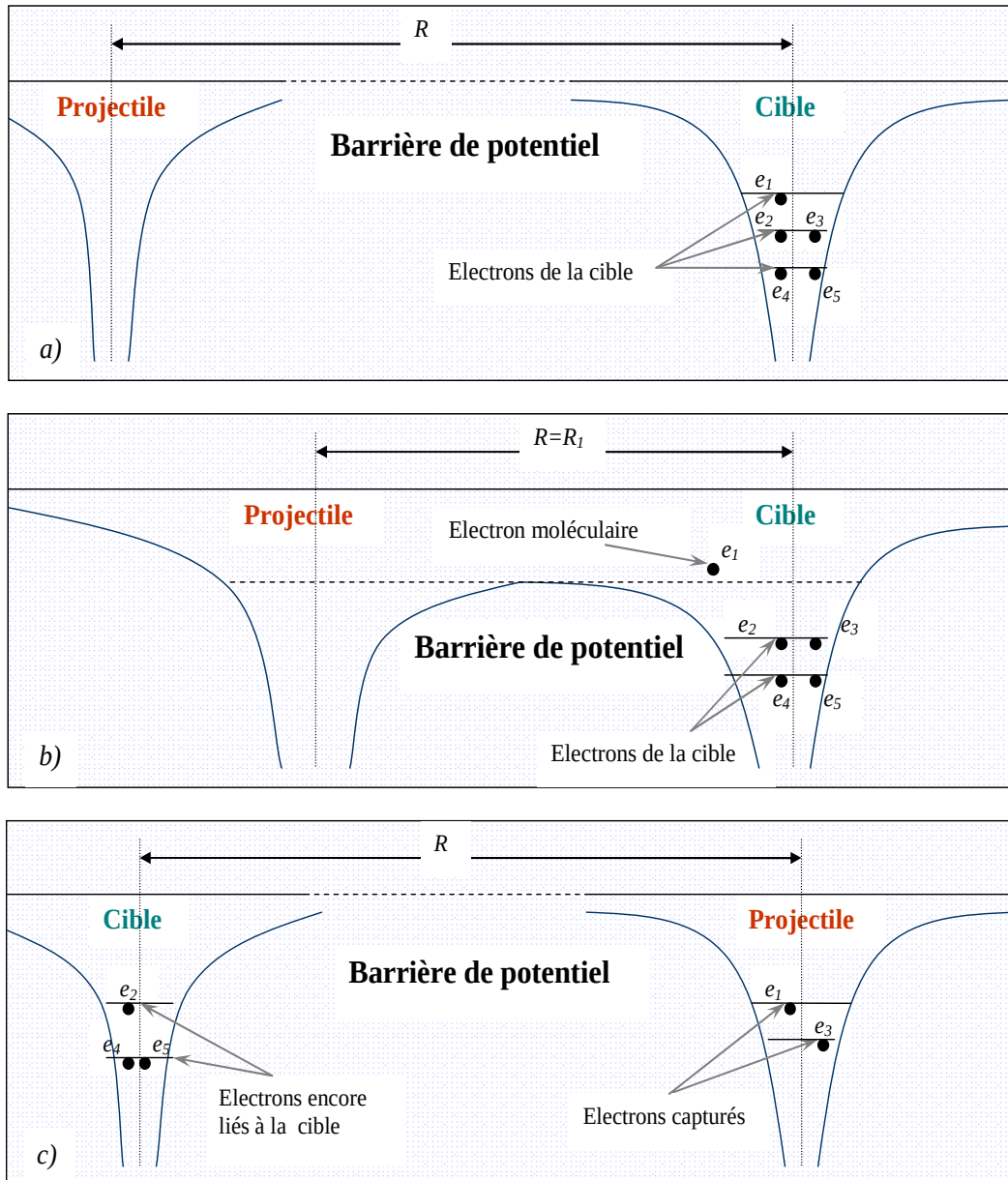


Figure II-5: Représentation schématisée d'un processus de capture dans le cadre du modèle COB.
a) système avant la collision, b) système durant la collision, c) système après la collision.

Pour un projectile A , de charge Z_A situé à une distance internucléaire R d'une cible B de charge Z_B , le potentiel d'interaction vu par un électron situé à une distance x de B est donné par :

$$V(x) = -\frac{Z_A}{x} - \frac{Z_B}{R-x}, \quad (\text{II-6})$$

dont le maximum s'écrit :

$$V_{max}(x) = -\frac{1}{R} \left(\sqrt{Z_A} + \sqrt{Z_B} \right)^2. \quad (\text{II-7})$$

Plusieurs variantes du modèle COB existent suivant le nombre d'électrons impliqués dans la collision. La première remonte aux travaux introduits par Bohr-Lindhardt [44] suivis par ceux de Ryufuku [55] et de Barany [56] pour traiter les processus multi-ionisants. Les modèles COB cités ci-dessus sont en général conçus pour traiter des processus collisionnels dont les énergies d'impact restent relativement faibles. Ils donnent des résultats satisfaisants et en assez bon accord avec l'expérience (cf. figure II-6).

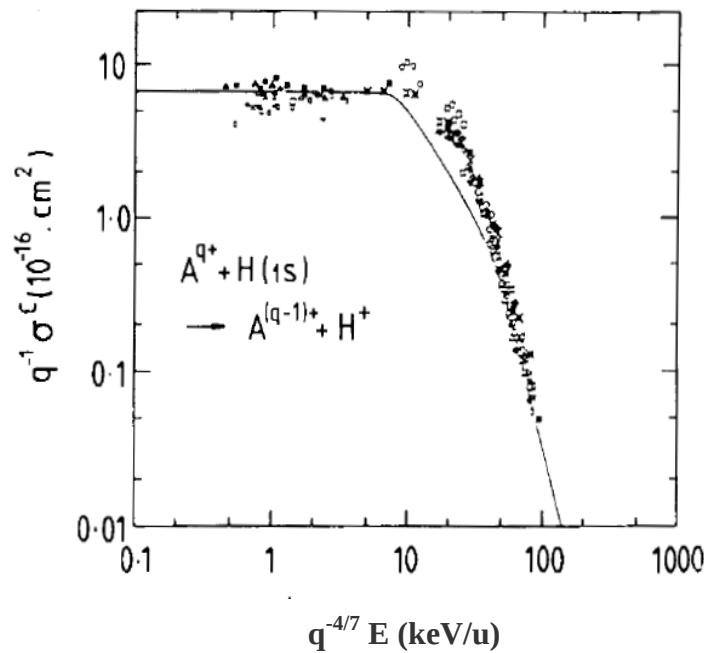


Figure II-6 : Section efficace totale théorique de capture pour des systèmes collisionnels $\{A^{q+} + H\}$ ($q = 4-13$) obtenue dans le modèle COB de Bohr-Lindhardt [44].

III. Présentation de notre modèle CTMC-COB

Nous allons, dans cette partie, décrire le modèle théorique que nous avons développé et appliqué au calcul des sections efficaces totales d'ionisation et de capture simple et double induites par impact d'ions multichargés sur des cibles moléculaires d'intérêt biologique (molécule d'eau, bases de l'ADN/ARN).

Dénommé modèle CTMC-COB, ce modèle classique de type CTMC est couplé au modèle de type COB tel que celui présenté précédemment.

Il consiste à :

- calculer un très grand nombre de trajectoires pour des collisions {ions-molécules} où les mouvements de toutes les particules impliquées sont gouvernés par les lois newtoniennes,
- déterminer pour chaque trajectoire les types de processus ionisants survenus via un certain nombre de critères énergétiques que nous détaillerons par la suite.

Ce modèle a été initialement introduit par Zarour et Saalman [57] pour étudier les transferts de charges multiples à basses énergies d'impact. Il a été par la suite repris et modifié par Abbas *et al.* [37] pour traiter l'ionisation de cibles biologiques par impact d'ions légers (H^+ et He^{2+}). Plusieurs modifications majeures y ont été apportées, en particulier en ce qui concerne les conditions initiales sur les électrons, les critères finaux de différenciation des processus ionisants, ainsi que le domaine des énergies d'impact considérées.

Ce modèle trouve son intérêt, d'une part dans son application à des systèmes collisionnels difficiles à traiter via des modèles quantiques - comme les grosses molécules - et d'autre part dans le traitement des phénomènes collisionnels multiples (ionisation ou capture double, transfert ionisation).

Pour un système collisionnel composé d'un ion A de charge Z_A et d'une cible B de charge Z_B , nous présentons ci-après l'ensemble des éléments définissant le modèle CTMC-COB :

- les conditions et critères définissant le système dans son état initial,
- la propagation du système dans le temps (pour une simulation donnée),
- les conditions et critères finaux de différenciation des processus collisionnels,
- les probabilités des processus ionisants et leurs sections efficaces.

Pour chaque simulation, la cible est considérée comme étant à l'origine des coordonnées du système du laboratoire dont l'axe z est dirigé dans la direction du vecteur vitesse du projectile situé dans le plan (yOz) (cf. figure II-7) :

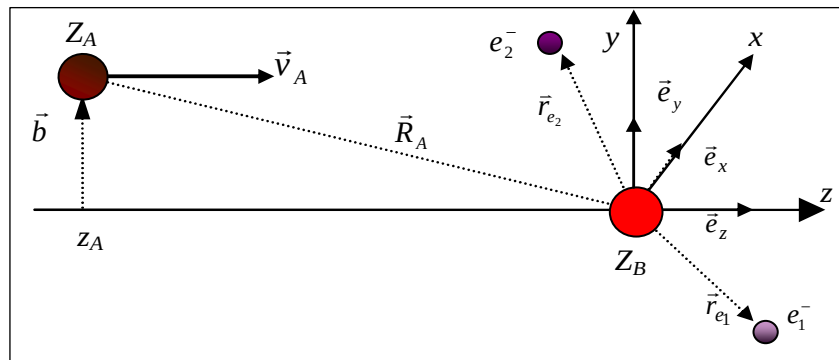


Figure II-7 : Géométrie de la collision projectile-cible dans le cadre du modèle CTMC-COB.

Le modèle CTMC-COB est développé dans l'approximation du paramètre d'impact [58]. En effet, dans le repère du laboratoire, la principale contribution à la diffusion du projectile se produit aux petits angles (quelques mrad). On peut donc supposer que la trajectoire des noyaux, définie par le paramètre d'impact $\vec{b}$ et la vitesse du projectile $\vec{v}_A$, reste rectiligne. Elle est alors donnée par :

$$\vec{R}_A = z_A \vec{e}_z + \vec{b}, \quad (\text{II-8})$$

où R_A est la distance internucléaire, z_A la coordonnée du projectile suivant l'axe des z et $\vec{e}_z$ le vecteur unité du même axe.

Par ailleurs, nous considérons la condition COB selon laquelle les électrons de la cible ne sont pas traités explicitement comme *actifs* dès le début de la simulation, mais considérés comme des *particules virtuelles* confinées dans le puits de potentiel de la cible. Par la suite, ces électrons peuvent devenir actifs durant la collision. Cette *activation*, appelée *création d'électrons*, se produit lorsque la position de la barrière de potentiel est inférieure au niveau énergétique de l'électron le moins lié de la cible. On dira dans ce cas que la condition COB est satisfaite.

En effet, tout au long de son parcours, le projectile fait baisser la barrière de potentiel V_{tot} vue par l'électron de la cible le moins lié, donné par :

$$V_{tot}(\vec{r}_{e_1}) = V_A(\vec{r}_{e_1} - \vec{R}_A) + V_B(\vec{r}_{e_1} - \vec{R}_B), \quad (\text{II-9})$$

où V_A et V_B sont les potentiels induits respectivement par le projectile et le noyau cible, et $\vec{r}_{e_1}$, $\vec{R}_A$ et $\vec{R}_B$ les vecteurs position de l'électron, du projectile et de la cible.

On note :

$$V_A = \frac{-Z_A}{|\vec{r}_e - \vec{R}_A|} \text{ et } V_B = \frac{-1}{|\vec{r}_e - \vec{R}_B|}, \quad (\text{II-10})$$

avec $R_B = 0$ au début de la simulation.

Ainsi, au bout d'un certain temps t_0 , et compte tenu du résultat de la condition COB, on a (ou non) création d'un ou plusieurs électrons. Cependant, dans notre modèle CTMC-COB, en plus de la condition COB, un autre critère a été introduit pour réguler la création d'électrons et ne pas permettre automatiquement à tous les électrons, dont l'énergie dépasserait la barrière de potentiel, d'être actifs. En effet, nous savons que les sections efficaces des processus de capture ou d'ionisation sont proportionnelles au temps de passage du projectile et inversement proportionnelles à la période T_e de l'électron sur son orbitale classique donnée par :

$$T_e = 2\pi(Z_B + 1) \frac{1}{\sqrt{2I^3}}, \quad (\text{II-11})$$

où I est l'énergie de liaison de l'électron cible. De ce fait, il existe des positions de l'électron plus « favorables » à son éjection de la cible : ce sont les situations où la période T_e est petite. Le nouveau critère introduit consiste donc à comparer, à chaque pas de temps Δt , un nombre aléatoire δ (dont la valeur est entre 0 et 1) au rapport $\Delta t/T_e$. Ainsi, si $\delta < \Delta t/T_e$, la création de l'électron est validée, sinon on passe au pas de temps suivant.

Pour chaque simulation, on considérera donc qu'un électron est créé (actif) si les deux conditions suivantes sont satisfaites :

- pour chaque pas de temps Δt , le maximum de l'énergie potentielle V_{max} (issu de la relation II-9) est inférieur à l'énergie de liaison I ($I < 0$) du niveau moléculaire ou atomique considéré,
- le ratio $\Delta t/T_e$ est supérieur au nombre aléatoire δ (situé entre 0 et 1).

L'électron créé est alors éjecté avec une énergie cinétique E_e donnée par :

$$E_e = \frac{1}{2} v_e^2 = I + \frac{Z_B}{r+a}, \quad (\text{II-12})$$

où Z_B est la charge de la cible, r la position de l'électron créé, I l'énergie de liaison et a un paramètre numérique introduit pour éviter des singularités de calcul comme on le verra par la suite.

III. 1. Conditions et critères définissant le système dans son état initial

Chaque simulation numérique est définie pour le calcul d'un certain nombre de trajectoires N , séquencées en intervalles de temps Δt ($\Delta t \cong 10^{-2} u.a$). Ce calcul est réalisé suivant les grandeurs et caractéristiques du système : la distance internucléaire R (prise suffisamment grande), le paramètre d'impact b , les caractéristiques du projectile (charge, masse, vitesse initiale) et celles de la cible (charge, masse, énergie de liaison des électrons,...).

De façon générale, pour décrire l'interaction particule-particule, nous utilisons un potentiel coulombien $V(r)$ contenant un paramètre numérique a , donné sous la forme :

$$V(r) = \frac{q_1 q_2}{|r-a|}, \quad (\text{II-13})$$

où q_1 et q_2 sont les charges des particules (cf. courbe II-8).

Le paramètre a est choisi de façon à préserver au mieux le comportement du potentiel initial. En effet, à partir de la figure II-8, nous constatons que la valeur de a influence significativement la forme du potentiel. Ainsi, dans l'approche de Zarour et Saalman, la valeur de a a été prise égale à 2.5 u.a., valeur qui déforme sensiblement le potentiel autour de la particule notamment pour les très grandes distances d'interaction. De ce fait, nous avons choisi de prendre a le plus petit possible afin de préserver la stabilité numérique de nos simulations tout en préservant la forme du potentiel initial. La valeur retenue dans nos calculs est de 0.05 u.a.

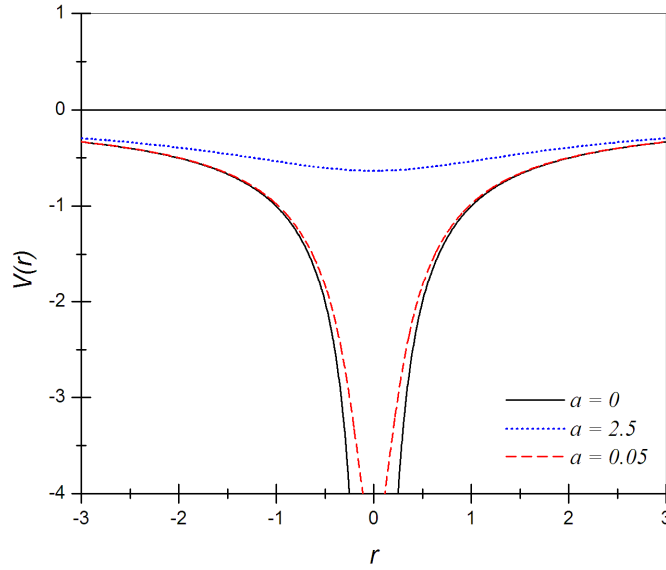


Figure II-8 : Comparaison des comportements du potentiel en fonction du paramètre a .

Par ailleurs, en plus du choix du paramètre a , les simulations CTMC-COB exigent de définir *a priori* un certain nombre de paramètres de calcul dont l'influence sur les résultats peut se révéler primordiale. Il s'agit tout d'abord du pas en temps Δt . En effet, plus Δt est petit, plus a doit être petit de manière à permettre au potentiel d'interaction d'être au plus près du potentiel réel. Après plusieurs tests, Δt a été fixé dans nos calculs à environ 10^{-19} s. Le pas du paramètre d'impact Δb doit également être le plus petit possible. Nous avons ainsi observé que pour $\Delta b \approx 0.2$ u.a., l'influence de ce dernier devenait négligeable. Enfin, le nombre N_b de paramètres d'impact b traités vérifiant la condition :

$$N_b \cdot \Delta b \geq b_{\max} , \quad (\text{II-14})$$

a été choisi de l'ordre de quelques centaines, ce qui nous donne un paramètre d'impact maximal $b_{\max}$ de l'ordre de quelques dizaines d'unités atomiques.

Par ailleurs, le nombre de trajectoires N ($\equiv N(b)$) calculées à chaque simulation et pour chaque valeur de b joue un rôle majeur dans le calcul des sections efficaces, notamment pour les

phénomènes ionisants dont les sections efficaces sont faibles, tels que les processus doubles. Cependant, nous avons constaté qu'à partir d'une certaine valeur $N(b)$ de l'ordre de quelques centaines (suivant le projectile), l'influence de cette dernière sur les résultats restait très faible. Il a donc été décidé de prendre $N(b) = 500$.

S'agissant de la cible et de ses caractéristiques, en plus de l'énergie de liaison des électrons, qui ne suffit pas à reproduire l'aspect probabiliste de la distribution des électrons dans l'espace des phases, nous déterminons la position et la vitesse de chaque électron à sa création. Pour ce faire, nous avons choisi une représentation aléatoire, homogène, sur une surface sphérique quel que soit l'état quantique de l'électron cible. Le diamètre de cette sphère a été fixé à 1 u.a. Ainsi, après avoir déterminé une position aléatoire $\vec{r}_{e_1}$ pour le premier électron pouvant être créé et son énergie potentielle relative $V_{e_1}(\vec{r}_{e_1})$, nous estimons son énergie cinétique relative E_e suivant la relation II-12, son énergie totale relative restant égale à son énergie de liaison initiale. Par ailleurs, comme la cible est initialement à l'origine des coordonnées et que nous avons une grande différence de masse entre le noyau de la cible et l'électron, nous pouvons identifier la valeur de l'énergie cinétique relative (électron-cible) à l'énergie cinétique totale de l'électron E_e . Le module de vitesse du premier électron sera donc donné par :

$$v_{e_1} = \sqrt{2 E_{e_1}} . \quad (\text{II-15})$$

Pour la création du second électron, nous procédons exactement de la même manière en prenant en considération l'augmentation de la charge de la cible (Z_B devient $Z_B + 1$).

Enfin, s'agissant de la direction de la vitesse de l'électron créé, elle est déterminée via un vecteur unitaire $\vec{u}$ aléatoirement choisi. Le choix de ce vecteur unitaire se fait grâce à deux angles aléatoires :

- un angle θ qui varie entre 0 et π ,
- un angle φ qui varie entre 0 et 2π .

Nous avons donc :

$$\vec{v}_{e_1} = v_{e_1} (\sin \theta \cos \varphi \vec{e}_x + \sin \theta \sin \varphi \vec{e}_y + \cos \theta \vec{e}_z) . \quad (\text{II-16})$$

III. 2. Propagation du système dans le temps

Après avoir défini les conditions initiales du système ainsi que les conditions de création des électrons, nous nous intéressons ici à la propagation du système collisionnel et à son évolution durant une simulation donnée.

Le potentiel d'interaction vu par un premier électron e_1 *virtuel* est donné par :

$$V_{e_1}(\vec{r}) = -\frac{Z_A}{|\vec{r}_{e_1} - \vec{R}_A| + a} - \frac{1}{|\vec{r}_{e_1}| + a}, \quad (\text{II-17})$$

et de façon générale, pour le $i^{\text{ème}}$ électron *virtuel* et après la création du $(i-1)^{\text{ème}}$ électron, le potentiel d'interaction s'écrit :

$$V_{e_i}(\vec{r}) = -\frac{Z_A}{|\vec{r}_{e_i} - \vec{R}_A| + a} - \frac{(i-1)}{|\vec{r}_{e_i}| + a} + \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_{e_i} - \vec{r}_{e_j}| + a}, \quad (\text{II-18})$$

où i indique l'électron concerné par la création, j les électrons déjà créés et $\vec{r}_{e_i}$ le vecteur position de l'électron *virtuel* i .

Ainsi, après la création d'un électron, l'ensemble du système {projectile - cible et électrons créés} suit une trajectoire classique. Les positions et les vitesses d'une particule i (projectile, électrons ou cible) sont données pour un temps t , par :

$$\begin{aligned} \vec{r}_i &= x_i \vec{e}_x + y_i \vec{e}_y + z_i \vec{e}_z \\ \vec{v}_i &= v_x \vec{e}_x + v_y \vec{e}_y + v_z \vec{e}_z, \end{aligned} \quad (\text{II-19})$$

et la particule i est soumise à une force totale $\vec{F}_i$ donnée en fonction de ses composantes par :

$$\vec{F}_i = m_i (a_{x_i} \vec{e}_x + a_{y_i} \vec{e}_y + a_{z_i} \vec{e}_z), \quad (\text{II-20})$$

où m_i est la masse de la particule i , et a_{x_i} , a_{y_i} et a_{z_i} les composantes de son vecteur accélération totale $\vec{a}_i$.

Le calcul, pour le pas suivant $t' = t + \Delta t$, donne les positions et les vitesses $\vec{r}_i'$ et $\vec{v}_i'$, suivant leur variation $\Delta \vec{r}_i$ et $\Delta \vec{v}_i$, telles que :

$$\begin{aligned} \vec{r}_i' &= \vec{r}_i + \Delta \vec{r}_i, \\ \vec{v}_i' &= \vec{v}_i + \Delta \vec{v}_i, \end{aligned} \quad (\text{II-21})$$

avec $\Delta \vec{r}_i = \Delta t \cdot \vec{v}_i$ et $\Delta \vec{v}_i = \Delta t \cdot \vec{a}_i$.

L'ensemble de ces procédures s'applique jusqu'à la fin de la simulation, c'est-à-dire là où le projectile devient suffisamment éloigné de la région d'impact et où les critères finaux de différenciation des processus ionisants sont appliqués.

III. 3. Conditions et critères définissant le système dans son état final

Une fois les conditions de la cible définies, nous calculons un certain nombre $N(b)$ de trajectoires pour chaque paramètre d'impact b . Le système évolue alors par pas Δt et pour une distance R suffisamment grande. A la fin de chaque simulation, nous avons accès aux positions et aux vitesses finales de chaque particule afin de différencier les différents processus ionisants.

Dans la version originale du modèle CTMC-COB, Zarour et Saalman avaient défini un critère géométrique pour différencier les processus ionisants qui consistait à comparer la position de chaque électron créé à un rayon critique R_c , centré sur la cible ou le projectile. Un électron était alors considéré capturé si celui-ci était à l'intérieur de la sphère de rayon R_c ou ionisé dans le cas contraire. Cependant, ce critère ne prenait pas en compte les énergies finales des électrons ainsi que l'état de charge final du projectile et de la cible. Nous avons donc introduit d'autres critères plus physiques prenant en compte l'état de charge final de la cible et du projectile par le biais des positions relatives des particules mais aussi de leurs énergies cinétiques et potentielles relativement à la cible et au projectile. Ces nouveaux critères consistent à calculer l'énergie de liaison entre l'électron considéré et un noyau (projectile ou cible). Cette dernière est estimée via l'énergie potentielle $V_{A(B)}^i$ et l'énergie cinétique $E_{cA(B)}^i$ relatives à la cible et au projectile, respectivement données par :

$$V_{A(B)}^i \approx \frac{Z_{A(B)}}{\sqrt{|\vec{r}_i - \vec{R}_{A(B)}|^2}} + \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (\text{II-22})$$

où B est le cœur final de la cible, $V_{A(B)}^i$ l'énergie potentielle entre l'électron e_i considéré et le projectile A . $Z_{A(B)}$ et $\vec{R}_{A(B)}$ sont, respectivement, la charge et le vecteur position du projectile A (B), et

$$E_{cA(B)}^i \approx \frac{1}{2} (\vec{v}_i - \vec{v}_{A(B)})^2, \quad (\text{II-23})$$

où $\vec{v}_i$ et $\vec{v}_{A(B)}$ sont, respectivement, la vitesse de l'électron i et du projectile par rapport au système de coordonnées du laboratoire.

Au final, l'énergie de liaison totale E de l'électron i est donc donnée par :

$$E_{A(B)}^i \approx \frac{1}{2} (\vec{v}_i - \vec{v}_{A(B)})^2 + \frac{Z_{A(B)}}{\sqrt{|\vec{r}_i - \vec{R}_{A(B)}|^2}} + \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (\text{II-24})$$

Ainsi, les critères CTMC-COB pour la différenciation des processus ionisants se résument de la façon suivante :

- si $E_A^i < 0$, l'électron i est lié au projectile : c'est une capture,
- si $E_B^i < 0$, l'électron reste lié à la cible ou est recapturé par la cible après avoir été arraché,
- si $E_A^i > 0$ et $E_B^i > 0$, l'électron n'est lié ni au projectile ni à la cible : c'est une ionisation.

III. 4. Processus ionisants et sections efficaces

Le modèle CTMC-COB permet ainsi le calcul, pour un paramètre d'impact b donné et un nombre de trajectoires calculées $N(b)$, de la probabilité d'avoir un processus ionisant, définie comme :

$$P_i(b) = \frac{N_i(b)}{N(b)}, \quad (\text{II-25})$$

où $N_i(b)$ est le nombre de cas correspondant au processus i sur l'ensemble $N(b)$ de simulations. La section efficace totale σ_i du processus ionisant i est alors donnée par :

$$\sigma_i = 2\pi \int_0^{b_{\max}} P_i(b) b db, \quad (\text{II-26})$$

où $b_{\max}$ est le paramètre d'impact maximal à partir duquel l'influence du projectile devient négligeable (de l'ordre de quelques dizaines d'unités atomiques suivant le système étudié).

En appliquant notre modèle CTMC-COB, nous avons étudié à la fois les processus ionisants simples comme la simple ionisation (SI) et la simple capture (SC), mais aussi les processus ionisants doubles comme la double ionisation (DI), la double capture (DC) et le transfert ionisation (TI).

A ce propos, notons que nous avons également évalué l'influence de la prise en compte de la corrélation électronique sur les sections efficaces des processus multiples (double ionisation, double capture et transfert ionisation). Ainsi avons-nous successivement calculé les sections efficaces doubles dans une approche dite *corrélée* et dans une approche dite à *électrons indépendants* (IEM pour *Independent Electron Model*).

Dans la première, la probabilité d'interaction P_k d'un processus k pour un paramètre d'impact b s'écrit :

$$P_k(b) = \sum_{p(\text{orbitales identiques})} P_k^p(b) + 4 \sum_{p(\text{orbitales différentes})} P_k^p(b), \quad (\text{II-27})$$

où le premier terme correspond à la contribution des électrons issus du même niveau orbital de la cible alors que le second correspond à la contribution des électrons issus de niveaux différents.

Dans le modèle à électrons indépendants, les probabilités des processus doubles, dites probabilités exclusives, sont données en utilisant la statistique binomiale [59], et s'écrivent :

$$\begin{aligned} P_{DI}(b) &= \sum_{i=1}^5 (P_{SI}^i(b))^2 \prod_{l \neq i} (P_{nc}^l(b))^2 + 2 \sum_{i,j;i \neq j}^5 P_{SI}^i(b) P_{SI}^j(b) P_{nc}^i(b) P_{nc}^j(b) \prod_{l \neq (i,j)} (P_{nc}^l(b))^2, \\ P_{DC}(b) &= \sum_{i=1}^5 (P_{SC}^i(b))^2 \prod_{l \neq i} (P_{nc}^l(b))^2 + 2 \sum_{i,j;i \neq j}^5 P_{SC}^i(b) P_{SC}^j(b) P_{nc}^i(b) P_{nc}^j(b) \prod_{l \neq (i,j)} (P_{nc}^l(b))^2, \\ P_{TI}(b) &= \sum_{i=1}^5 P_{SC}^i(b) P_{SI}^i(b) \prod_{l \neq i} (P_{nc}^l(b))^2 + 4 \sum_{i,j;i \neq j}^5 P_{SC}^i(b) P_{SI}^j(b) P_{nc}^i(b) P_{nc}^j(b) \prod_{l \neq (i,j)} (P_{nc}^l(b))^2, \end{aligned} \quad (\text{II-28})$$

où P_{SI} et P_{SC} sont les probabilités de simple ionisation et simple capture, et $P_{nc}^i(b) = 1 - P_{SI}^i(b) - P_{SC}^i(b)$ représente la probabilité dite réduite.

IV. Les modèles quantiques d'interactions rayonnement - matière

La mécanique quantique a été abondamment appliquée pour décrire les collisions entre des particules chargées et des cibles atomiques et plus récemment des cibles moléculaires. Il s'agissait (sauf pour quelques rares cas simples) de trouver des solutions approchées à l'équation de Schrödinger du système collisionnel considéré.

Cette approche a été appliquée dès le début du XX^{ème} siècle avec le travail fondamental de Rutherford en 1911 pour la découverte du noyau en bombardant une fine feuille de mica avec des particules α , travail qui a donné, par la suite, l'approche empirique de Rutherford pour étudier la collision entre deux particules [60]. Dans les années trente, les travaux de Bethe [61] ont traité de l'émission d'électrons par des particules chargées et ont contribué avec les travaux de Massey et Mohr [62], aux premiers développements de l'approximation de Born. Ceci a été prolongé par d'autres auteurs pour développer une théorie plus générale de l'ionisation, permettant une représentation intégrale de l'amplitude de diffusion à partir du comportement asymptotique des solutions de l'équation de Schrödinger.

Comme nous l'avons vu précédemment, la théorie des collisions distingue trois régimes différents suivant la vitesse de l'ion incident. Dans notre cas, nous nous plaçons essentiellement

dans le régime perturbatif (à hautes énergies) et dans le régime dit intermédiaire. Ainsi, dans le régime perturbatif, les vitesses de collision sont grandes et la transition électronique est attribuée à la perturbation créée par le projectile. Dans ce cas, une théorie perturbative où l'interaction coulombienne couple directement l'état initial de l'électron à son état final, est applicable. En revanche, dans le régime intermédiaire, le système passe par des états intermédiaires centrés sur la cible ou sur le projectile pour atteindre son état final. Le formalisme des ondes distordues est généralement appliqué dans ce cas avec une description plus ou moins performante.

De façon générale, les approches quantiques développées pour le traitement de systèmes collisionnels sont divisées en deux grandes catégories. D'un côté, nous avons les approches de type perturbatif comme l'approximation de Born [63] au premier et au second ordre apparues dès les années trente ; de l'autre, nous dénombrons les approches de type perturbatives à ondes distordues comme le modèle CDW [39] développé dans les années soixante, et largement utilisé dans les années quatre-vingts avec notamment le formalisme CDW-EIS [40,64].

IV. 1. Approximation de Born

Dans le cadre de la première approximation de Born où la particule incidente interagit avec la cible une seule fois, la particule diffusée est décrite par une onde plane. On néglige donc toutes les interactions de cette dernière avec la cible ionisée, et l'électron éjecté est décrit par une onde coulombienne. Ceci signifie que l'on prend en compte l'interaction {électron éjecté - cible ionisée}.

Ainsi, pour une particule chargée massive de charge Z_{ion} , de masse μ et de moment initial $\vec{k}_i$, la section efficace quadruplement différentielle s'écrit [61] :

$$\frac{d^4\sigma}{k_s^2 dk_s d\Omega_s k_e^2 dk_e d\Omega_e} = \frac{\mu}{k_i} |T_{fi}|^2 \delta\left(\frac{k_i^2}{2\mu} - |I_i| - \frac{k_s^2}{2\mu} - \frac{k_e^2}{2} - \frac{(\vec{K} - \vec{k}_e)^2}{2M_{ion}}\right), \quad (\text{II-29})$$

où $\vec{k}_e$ est le moment de l'électron éjecté dans la direction $d\Omega_e$, $\vec{k}_s$ le moment de l'ion diffusé dans la direction $d\Omega_s$.

L'amplitude de diffusion T_{fi} est donnée par :

$$T_{fi} = \frac{Z_{ion}}{2\pi} \langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle, \quad (\text{II-30})$$

où ψ_f et ψ_i sont les fonctions d'onde de l'état final et de l'état initial du système et où V représente l'interaction entre l'ion incident et l'électron cible actif, et $V = \frac{Z_{ion}}{r_{projectile}} - \frac{Z_{ion}}{R}$ où R est la distance internucléaire.

Cette approche de Born a été appliquée avec succès notamment à hautes énergies pour traiter l'ionisation de la molécule d'eau (en phase vapeur) par impact de protons [63], de particules α [65] et plus récemment d'ions carbone [38]. L'amplitude de transition est calculée suivant une description fine du système. L'état initial est décrit par le produit d'une fonction d'onde plane (pour l'ion incident) et d'une fonction d'onde moléculaire. L'état final est quant à lui représenté par le produit de deux fonctions d'onde [38], l'une décrivant la particule diffusée via une onde plane et l'autre décrivant l'électron éjecté via une fonction d'onde coulombienne.

IV. 2. Approximation du Continuum Distorted Wave - CDW et CDW-EIS

La théorie des ondes distordues (CDW) a été développée par Cheshire en 1964 [39] pour traiter initialement la capture électronique sur les atomes. Elle s'applique aussi bien dans la région perturbative que dans le cas des vitesses intermédiaires. Elle s'inscrit dans le modèle du paramètre d'impact [58] et repose sur l'approximation de la fonction d'onde de la voie d'entrée et de sortie par une fonction d'onde distordue. L'approche des ondes distordues considère les différentes interactions {ions – électrons} entre le projectile et la cible. A tout moment, nous avons affaire à un problème à trois corps où les trois particules (ion incident, électron mis en jeu, atome cible) d'un système sont en interaction. On a ainsi des fonctions d'ondes coulombiennes qui oscillent et qui prennent en compte les interactions du système.

L'approximation CDW a par la suite été reprise et approfondie par Dodd et Greider [66] et appliquée pour le cas de la capture {proton - hydrogène} par Salin [67], Gayet [68], et Belkic-Gayet [69]. En effet, la capture électronique a été traitée par Thomas dès 1927 [43] et analysée classiquement comme une double diffusion (cf. figure II-9) entraînant la capture pour une vitesse de collision voisine de celle de l'électron. Or, dans l'approche perturbative du 1^{er} ordre (dite Born I), il apparaît qu'un mécanisme qui permet à un électron de la cible, avec une vitesse initiale, d'acquérir en fin de collision une vitesse finale plus grande dans le référentiel du laboratoire, est très peu probable. Cet effet n'est en fait visible qu'avec des théories de second ordre. Thomas montre même que les sections efficaces différentielles en fonction de l'angle de

diffusion présentent un pic pour un angle θ_c , nommé pic de Thomas (pic non visible avec Born

I) qui est donné par : $\theta_c = \frac{1}{M_{ion}} \sqrt{\frac{3}{4}}$ dans la système du laboratoire.

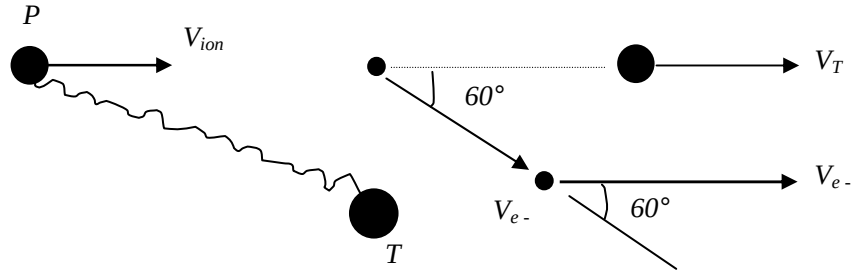


Figure II-9 : Phénomène de la double diffusion de Thomas.

On peut donc légitimement penser qu'une théorie de type CDW (particule en interaction au-delà du 1^{er} ordre de perturbation) est plus appropriée pour étudier la capture.

Ainsi, si on considère un système composé d'un projectile A, d'une cible moléculaire B et d'un électron mis en jeu, avec respectivement $\vec{s}$, $\vec{r}$ et $\vec{x}$ leurs positions relatives au projectile et au noyau de la cible, nous écrivons alors l'amplitude de transition T_{fi} comme :

$$T_{fi} = \langle \Psi_i | W | \Psi_f \rangle, \quad (\text{II-31})$$

où Ψ_i et Ψ_f sont les fonctions d'ondes distordues de l'état initial et final et W l'opérateur potentiel *non coulombien* qui apparaît dans l'expression de l'amplitude développée sous forme d'un opérateur $\nabla_x \cdot \nabla_s$ et qui est donné comme un potentiel résiduel.

Ainsi, nous avons :

$$\begin{cases} \Psi_i = \phi_i(x) N^*(v) {}_1F_1(i\nu; 1; i(\nu s + v.s)) \exp\left(-i\left(\frac{1}{2}\nu.r + \frac{1}{8}v^2t + E_i t\right)\right) \\ \Psi_f = \phi_f(s) N^*(v) {}_1F_1(-i\xi; 1; -i(\nu x + v.x)) \exp\left(+i\left(\frac{1}{2}\nu.r + \frac{1}{8}v^2t + E_i t\right)\right) \end{cases} \quad (\text{II-32})$$

On note que:

$\phi_i(x)$ et $\phi_f(s)$ sont les solutions des équations $\left(\frac{1}{2}\nabla_x^2 + \frac{1}{x} + E_i\right)\phi_i(x) = 0$ et

$\left(\frac{1}{2}\nabla_s^2 + \frac{1}{s} + E_f\right)\phi_f(s) = 0$, avec E_i et E_f les énergies du système initial et final correspondantes.

ν est la vitesse de l'ion incident et $N(\nu)$ s'écrit $N(\nu) = \exp\left(\frac{\pi}{2\nu}\right)\Gamma\left(1 - \frac{i}{\nu}\right)$.

Chacune des fonctions d'ondes initiale et finale ci-dessus représente l'électron dans un état lié au noyau cible (dans la phase initiale) et au projectile (dans la phase finale) et par ailleurs simultanément dans un état du continuum de l'autre noyau décrit par une onde coulombienne.

Par la suite, l'approximation CDW, introduite pour la capture, a été élargie pour traiter le processus d'ionisation par Belkic [69] et sous le formalisme CDW-EIS [64]. Dans cette approche, la voie de sortie est toujours décrite par le produit d'une onde coulombienne et de l'état lié de l'électron tandis que la voie d'entrée est prise comme la limite asymptotique pour des grandes distances. Ainsi le facteur de distorsion dans la fonction d'onde initiale, qui décrit le mouvement de l'électron par rapport au projectile dans le continuum, est remplacé par son approximation *eikonale* [64]. Et nous avons donc pour la fonction d'onde de l'état initial dans la théorie CDW-EIS qui s'écrit :

$$\Psi_i^{CDW-EIS} = \lim_{t \rightarrow \infty} \Psi_i^{CDW} = \phi_i(x) \exp\left(-i\left(\frac{1}{2}v.r + \frac{1}{8}v^2t + E_it\right)\right) \exp\left[-i\frac{Z_{ion}}{v} \ln(v.s + v.s)\right]. \quad (II-33)$$

L'approximation CDW-EIS a été appliquée par de nombreux auteurs pour étudier l'ionisation de cibles atomiques [70, 71] et moléculaires [72, 73] par impact d'ions.

Notons enfin que ces deux approches quantiques ont été développées indépendamment par Champion *et al.* [65] (pour la modèle FBA-CW) et Olivera *et al.* [72] (pour le modèle CDW-EIS), qui ont traité la molécule d'eau par impact d'ions avec des résultats que nous utiliserons pour comparer nos propres résultats issus de notre modèle CTMC-COB.

V. Les modèles empiriques ou analytiques

Plusieurs approches empiriques ont été développées pour traiter les processus d'ionisation, de capture ou d'excitation. Trop souvent décriées pour leur manque de support théorique et leur recours systématique à la paramétrisation, elles n'en constituent pas moins un moyen efficace d'estimer en des temps de calcul relativement courts les sections efficaces de processus physiques peu ou pas étudiés par les approches théoriques existantes. Par conséquent, nous sélectionnons ici les modèles empiriques les plus utilisés dans la littérature pour traiter de l'ionisation et de la capture induites par impact d'ions sur la molécule d'eau.

V. 1. Les modèles empiriques pour l'ionisation

Plusieurs modèles empiriques existent dans la littérature pour estimer les sections efficaces différentielles et totales d'ionisation. Nous retenons ici les modèles proposés par Rudd [35], par Hansen et Kocbach (modèle HKS) [74] et par Stolterfoht *et al.* [75].

V. 1. 1. Le modèle de Rudd

Ce modèle a été développé par Rudd [35] pour estimer la section efficace simplement différentielle et indirectement la section efficace totale d'ionisation d'atomes ou de molécules par impact d'ions. L'expression analytique donnée dans ce modèle est basée sur l'approche binaire modifiée pour être en accord avec la théorie de Bethe [61] à hautes énergies.

L'expression de la section efficace simplement différentielle est donnée par :

$$\frac{d\sigma_{Rudd}}{dE_e} = \frac{S/I}{2R} \frac{F_1 + F_2 w}{(1+w)^3 + [1 + (\exp(\alpha(w - w_c)/v)]}, \quad (\text{II-34})$$

où $w = E_e / I$ et $v = (E_{ion} / I)^{1/2}$ avec $w_c = 4v^2 - 2v - 1/8I$ et $S = \pi N / I^2$, I étant l'énergie de liaison du niveau considéré de la cible et N le nombre d'électrons de la couche atomique ou moléculaire ionisée.

F_1 et F_2 sont des expressions empiriques données par :

$$F_1 = L_1 + H_1, \text{ avec } \begin{cases} L_1 = C_1 v^{D_1} / [1 + E_1 v^{(D_1+4)}] \\ H_1 = A_1 \ln(1 + v^2) / (v^2 + B_1 / v^2) \end{cases}$$

$$F_2 = L_2 H_2 / (L_2 + H_2), \text{ avec } \begin{cases} L_2 = C_2 v^{D_2} \\ H_2 = A_2 / v^2 + B_2 / v^4 \end{cases}.$$

L'ensemble des paramètres A , B , C , D , E et α dépendent, bien évidemment, de la cible ionisée. Nous avons reporté dans la table II-1 les données correspondant à l'eau en phase vapeur.

A_1	B_1	C_1	D_1	E_1	A_2	B_2	C_2	D_2	α
0.97	82	0.40	- 0.30	0.38	1.04	17.3	0.76	0.04	0.64

Table II-1 : Liste des paramètres semi-empiriques utilisés dans le modèle de Rudd pour calculer les sections efficaces d'ionisation du système $\{H^+ + H_2O\}$ [35].

V. 1. 2. Le modèle HKS

Un autre modèle empirique, qui permet d'estimer les sections efficaces d'ionisation (doublement et simplement différentielles), est le modèle HKS [74]. Ce modèle, développé dans le formalisme du paramètre d'impact considère que les états atomiques initial et final sont représentés respectivement par une fonction d'onde hydrogénoïde et une onde plane. L'ionisation est ainsi décrite en termes de probabilité $P(b, \theta_e, E_e)$ et finalement exprimée via la section efficace simplement différentielle donnée par :

$$\frac{d\sigma_{HKS}}{dE_e} = \left(\frac{Z_{ion}}{v_i} \right)^2 \frac{16N}{3\alpha k_c^3 \hat{k}_t} \left[\arctan \left(\frac{2\hat{k}_t}{1 + \hat{K}_m - \hat{k}_t} \right) + \frac{5(\hat{K}_m + \hat{k}_t) + (3(\hat{K}_m + \hat{k}_t)^3)}{3[1 + (\hat{K}_m + \hat{k}_t)^2]^2} - \frac{5(\hat{K}_m - \hat{k}_t) + (3(\hat{K}_m - \hat{k}_t)^3)}{3[1 + (\hat{K}_m - \hat{k}_t)^2]^2} \right], \quad (II-35)$$

où $\hat{K}_m = \frac{K_m}{\alpha_c} = \frac{\alpha^2 + k_e^2}{2v_i \alpha_c}$ est le moment de transfert normalisé avec $\alpha_c = \alpha(1 + 0.7 \frac{v_i^2}{v_i^2 + k_e^2})$,

$\alpha^2 = 2I$, k_e étant le moment de l'électron éjecté donné par $k_e^2 = 2^*E_e$ et v_i la vitesse du projectile.

Dans la même logique, les auteurs ont défini d'autres quantités telles que :

$$k_t = \sqrt{k_e^2 + 0.2\alpha^2 \sqrt{(v_i / \alpha)}} \text{ et } k_c = \sqrt{k_e^2 + \frac{3\alpha^2 / 2}{[\ln(2v_i^2 / \alpha^2)]^{2/3}}}.$$

Par la suite, d'autres auteurs comme Bernal et Liendo [76, 77] ont proposé une version légèrement modifiée par rapport à la version initiale (afin d'éviter des divergences numériques dues à l'utilisation de la fonction arctangente) :

$$\left[\frac{d\sigma_{HKS}}{dE_e} \right]_{B-L} = \left(\frac{Z_{ion}}{v_i} \right)^2 \frac{8N}{3\alpha k_c^3 \hat{k}_t} \left[\arctan(\hat{K}_m + \hat{k}_t) - \arctan(\hat{K}_m - \hat{k}_t) + \frac{5(\hat{K}_m + \hat{k}_t) + (3(\hat{K}_m + \hat{k}_t)^3)}{3[1 + (\hat{K}_m + \hat{k}_t)^2]^2} - \frac{5(\hat{K}_m - \hat{k}_t) + (3(\hat{K}_m - \hat{k}_t)^3)}{3[1 + (\hat{K}_m - \hat{k}_t)^2]^2} \right], \quad (II-36)$$

où le paramètre k_c est modifié et donné par : $k_c = \sqrt{k_e^2 + \frac{2\alpha^2}{\ln(2v_i^2 / \alpha^2)}}$.

V. 1. 3. L'approche analytique de Stolterfoht et al.

La formule analytique proposée par Stolterfoht, DuBois et Rivarola [75] permet une estimation de la simple ionisation par impact d'ions sur des atomes ou molécules. Elle est donnée sous la forme :

$$\sigma_{SDR} = 2 \sum_{i=1}^N \frac{\pi Z_{ion}^2}{T |I^i|} \sqrt{\ln \left(\frac{2T}{|I^i|} \right)}, \quad (II-37)$$

où $T = v^2 / 2$ est l'énergie incidente réduite et I^i l'énergie de liaison du niveau ionisé i parmi les N niveaux.

V. 2. Les modèles empiriques pour la capture

Le processus de capture prend toute son importance dans les interactions {particules chargées – molécule} notamment pour les énergies basses et intermédiaires ($E_{ion} < 100$ keV/u). Cependant, très peu de mesures expérimentales existent pour la capture sur la molécule d'eau. C'est la raison pour laquelle de nombreux auteurs ont recours à des modèles empiriques pour la décrire. Parmi ces derniers, nous avons retenu trois modèles :

- Un premier modèle proposé par Rudd *et al.* [78] dans lequel la section efficace totale est donnée par :

$$\sigma(\tau) = \left(\frac{1}{\sigma_{low}} + \frac{1}{\sigma_{high}} \right)^{-1}, \quad (\text{II-38})$$

avec $\sigma_{low} = 4\pi a_0^2 C x^D$ et $\sigma_{high} = 4\pi a_0^2 [A \ln(1+x) + B] / x$

où $x = T / R$ ($R = 13.6$ eV), $T = E_{ion} / M_p$ (où $M_p = 1836.15$) et a_0 le rayon de Bohr ($a_0 = 0.5298$ Å).

A , B , C et D sont des paramètres analytiques donnés dans la table II-2 ci-dessous :

A	B	C	D	F
2.98	4.42	1.48	0.75	4.8

Table II-2 : Liste des paramètres semi-empiriques utilisés dans le modèle de Rudd pour calculer la section efficace totale de capture du système $\{H^+ + H_2O\}$ [78].

- Le second modèle retenu est celui proposé par Dingfelder *et al.* [3] dans lequel une expression analytique de la section efficace totale est donnée par le biais de fits de valeurs expérimentales issues des travaux de Lindsay *et al.* [79] et de Dagnac *et al.* [80] pour les énergies basses et intermédiaires, et des travaux de Toburen *et al.* [81] pour les hautes énergies. La section efficace totale de capture s'écrit alors :

$$\sigma = 10^{Y(X)}, \quad (\text{II-39})$$

où $X = \log(\tau)$ avec τ exprimé en eV et où $Y(X)$ est donné par :

$$Y(X) = [a_0 X + b_0 - c_0 (X - x_0)^{d_0} \cdot \Theta(X - x_0)] \cdot \Theta(x_1 - X) + (a_1 X - b_1) \cdot \Theta(X - x_1),$$

avec $\Theta(x)$ qui représente la fonction de Heaviside.

Les paramètres $a_0, b_0, c_0, d_0, a_1, b_1, x_0$ et x_1 sont donnés dans la table II-3 ci-dessous :

a_0	b_0	c_0	d_0	a_1	b_1	x_0	x_1
- 0.180	- 18.22	0.125	3.550	- 3.600	- 1.997	3.450	5.251

Table II-3 : Liste de paramètres semi-empiriques utilisés dans le modèle de Dingfelder pour calculer la section efficace totale de capture du système $\{H^+ + H_2O\}$ [3].

- Enfin, un troisième modèle utilisé est basé sur les fonctions analytiques proposées par Miller et Green [28] et le fit des mesures expérimentales de Dagnac *et al.* [80] et de Toburen *et al.* [81]. Dans ce modèle, la section efficace totale de capture [82,83] s'écrit comme :

$$\sigma = \sigma_0 \frac{(Z\alpha)^\Omega (E_i - I)^\nu}{J^{(\Omega+\nu)} + E_i^{(\Omega+\nu)} + (Z\alpha)^\Omega E_i^\nu (E_i / C)^\Lambda}, \quad (\text{II-40})$$

avec $\sigma_0 = 10^{-16} \text{ cm}^2$ et E_i et I en keV.

Les paramètres $\alpha, \nu, J, \Omega, \Lambda$ et C sont donnés dans la table II-4 ci-dessous :

molécules	ν	J (keV)	α (keV)	Ω	Λ	C (keV)
H ₂	2.0	1.215	4084.0	0.271	4.80	75.8
O ₂	2.0	0.057	1038.0	0.258	3.50	125.0

Table II-4 : Liste des paramètres semi-empiriques utilisés par Endo *et al.* pour calculer la section efficace totale de capture du système $\{H^+ + H_2O\}$ [6].

VI. Sections efficaces obtenues dans le modèle CTMC-COB

Dans cette partie, nous présentons les sections efficaces totales des collisions {ions multichargés (H^+ , He^{2+} et C^{6+}) - molécule d'eau} issues de notre modèle CTMC-COB. Ces dernières sont comparées à celles obtenues dans les différentes approches quantiques citées précédemment (FBA-CW et CDW-EIS pour l'ionisation, CDW-EIS et CDW pour la capture). Ces résultats seront présentés pour les processus ionisants simples (simple ionisation et simple capture) ainsi que pour les processus ionisants doubles (double ionisation, double capture et transfert ionisation).

VI. 1. Les processus simples pour le système $\{H^+ + H_2O\}$

VI. 1. 1. Etude de la simple ionisation

Nous présentons sur la figure II-10 les sections efficaces totales et partielles (par niveau moléculaire) d'ionisation, issues de notre modèle CTMC-COB [84] (fig.10a) comparées à celles obtenues dans les modèles FBA-CW et CDW-EIS (figs.10 b et 10 c).

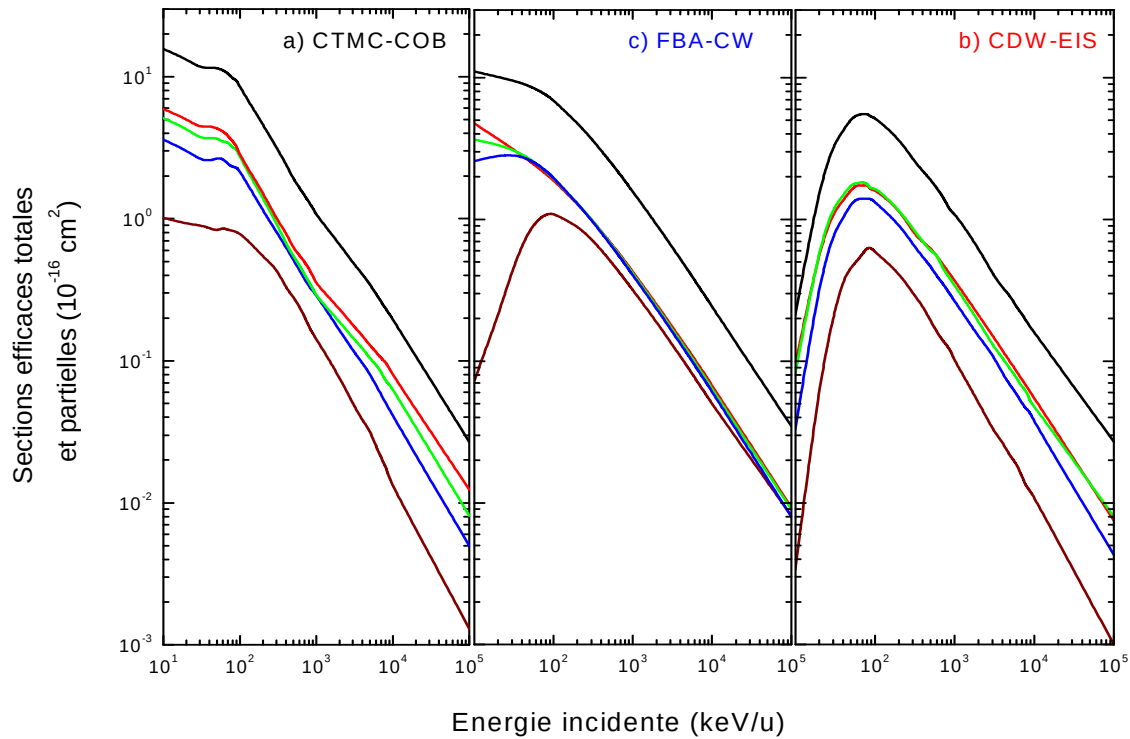


Figure II-10 : Sections efficaces totales (lignes noires) et partielles (lignes rouges : niveau $1b_1$, lignes bleues : niveau $1b_2$, lignes marrons : niveau $2a_1$, lignes vertes : niveau $3a_1$) correspondant aux processus ionisants dans le système $\{H^+ + H_2O\}$ et obtenues dans les différents modèles étudiés : a) CTMC-COB, b) FBA-CW et c) CDW-EIS.

On constate que l'allure générale des différentes sections efficaces partielles est globalement bien reproduite par l'ensemble des modèles étudiés pour autant que l'énergie incidente de l'ion reste supérieure à ≈ 500 keV/u. En revanche, pour des énergies inférieures, il apparaît clairement des divergences avec en particulier une croissance monotone des sections efficaces partielles (pour des énergies incidentes décroissantes), que ce soit pour le modèle classique CTMC-COB ou le modèle quantique FBA-CW, alors que l'approche CDW-EIS affiche clairement un maximum pour des énergies d'incidence allant de ≈ 100 keV/u pour l'orbitales $2a_1$ à ≈ 60 keV/u pour l'orbitale la plus externe ($1b_1$). En fait, dans ce régime de vitesses il devient nécessaire d'introduire la distorsion induite par le projectile sur la distribution

électronique de la cible, comme c'est le cas dans le modèle CDW-EIS. Notons cependant que cet effet est d'autant moins marqué que la couche ionisée est profonde comme on peut l'observer pour la couche $2a_1$ dans les modèles FBA-CW et CDW-EIS.

Une fois la sommation faite sur l'ensemble des niveaux moléculaires, la section efficace totale d'ionisation montre une légère surestimation dans les modèles CTMC-COB et FBA-CW par rapport au modèle CDW-EIS avec là encore l'absence de maximum pour les deux premiers modèles. Nous reportons sur la figure II-11 l'ensemble des sections efficaces totales en comparaison avec l'expérience.

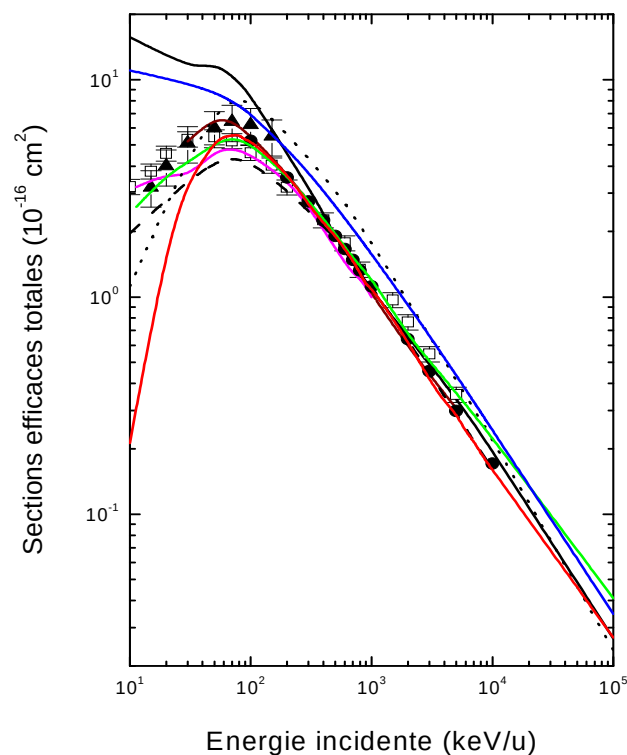


Figure II-11 : Sections efficaces totales d'ionisation de la molécule d'eau induite par impact de protons obtenues dans les différents modèles cités dans ce travail : notre modèle CTMC-COB (ligne noire), l'approche CTMC proposée par Errea et al. [51] (ligne marron), le modèle FBA-CW développé par Boudrioua et al. [63] (ligne bleue) et enfin le modèle d'ondes distordues proposé par Fainstein et al. [73] (ligne rouge). Les données expérimentales ont été tirées des travaux de Rudd et al. [78] (carrés), de Bolorizadeh et al. [85] (triangles) et de Wilson et al. [86] (cercles). Les sections efficaces totales semi-empiriques sont issues des modèles de Rudd [35] (ligne discontinue) et HKS [75] (ligne pointillée) ainsi que des codes développés par Uehara et al. [82] (ligne magenta), et Endo et al. [6] (ligne verte).

Nous observons globalement la même allure entre les trois modèles avec cependant une légère surestimation aux basses énergies d'impact (en dessous de 100 keV/u) où notre modèle classique n'est plus complètement pertinent. En effet, à ce niveau là d'énergie, une description

purement classique de la collision n'est pas suffisante, il faut plutôt faire appel à des modèles plus élaborés comme le montrent les résultats quantiques obtenus par les modèles FBA-CW [63] et CDW-EIS [72,73]. Nous reportons également les très récents calculs effectués par Errea *et al.* [51] avec un modèle de type CTMC mais qui diffère du nôtre dans la distribution des électrons de la cible. En effet, alors que dans notre modèle CTMC-COB, les électrons sont décrits via leurs énergies de liaison et sont considérés par le biais de la condition COB (décrite dans la partie III du chapitre 2), Errea *et al.* utilisent une distribution purement quantiques des électrons cibles. Nous observons tout de même un accord satisfaisant entre les deux approches CTMC. Par ailleurs, nous avons également reporté les sections efficaces semi-empiriques obtenues par les modèles de Rudd et d'HKS et celles issues des codes développés par Uehara *et al.* [82] et Endo *et al.* [6], qui offrent un bon accord avec nos résultats théoriques notamment à hautes énergies. Enfin, nous observons un très bon accord avec les résultats expérimentaux [78,85,86] de la littérature notamment pour des énergies d'impact supérieures à 100 keV/u.

VI. 1. 2. Etude de la simple capture

Pour les basses énergies d'impact, la capture électronique devient prépondérante devant le processus d'ionisation. De ce fait, la prise en compte de la capture dans l'étude des processus collisionnels est nécessaire. Aussi, nous présentons sur la figure II-12 la section efficace de simple capture électronique calculée via notre modèle classique CTMC-COB que nous comparons aux résultats issus des modèles quantiques détaillés précédemment (CDW et CDW-EIS).

Nous observons (fig. II-12 a) un accord très satisfaisant avec les résultats expérimentaux de la littérature [80,87,88] notamment à hautes énergies (typiquement au-dessus de 100 keV/u) alors qu'à basses énergies, une légère surestimation est observée en particulier pour $E_{inc} \leq 50$ keV, accord que nous notons aussi avec le résultat issu du modèle classique d'Errea *et al.* [50] ou avec le modèle CDW-EIS. Par ailleurs, nous reportons le résultat issu du modèle CDW qui est en légère surestimation par rapport aux autres modèles, sauf à très hautes énergies. Cela s'observe encore davantage dans la (fig. II-12 b) qui montre une comparaison entre les résultats des modèles CDW et CDW-EIS avec les niveaux atomiques de capture ($n = 1$ et $n = 2$) pour l'électron capturé où nous avons un très bon accord entre les niveaux de capture $n = 1$ dans le modèle CDW à basses énergies et $n = 2$ à hautes énergies.

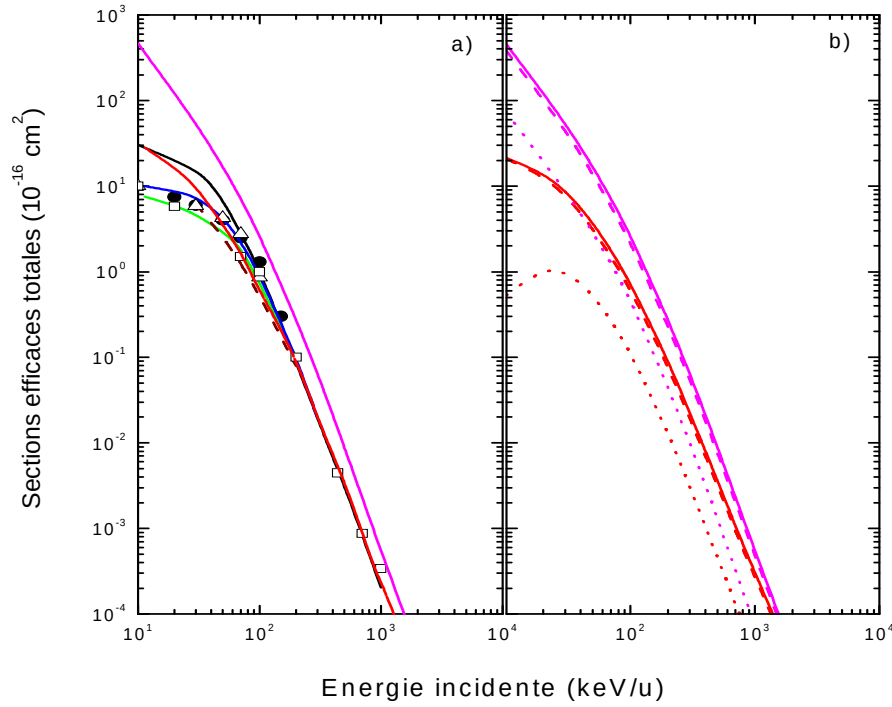


Figure II-12 : Sections efficaces totales de capture induite par impact de protons sur la molécule d'eau : a) calculs dans le modèle CTMC-COB (ligne noire) comparés aux prédictions quantiques issues du modèle CDW-EIS proposées par Fainstein et al. [73] (ligne rouge) et du modèle CDW2 (ligne magenta) ainsi qu'aux résultats classiques de type CTMC reportés par Errea et al. [51] (ligne marron). Les résultats semi-empiriques d'Uehara et al. [82] (ligne verte) et d'Endo et al. [6] (ligne bleue) sont également reportés pour comparaison ainsi que les données expérimentales de Dagnat et al. [80] (triangles), de Gobet et al. [87] (cercles) et de Toburen [88] (carrés). b) Comparaison des résultats CDW-EIS : section totale (ligne continue rouge) et partielles des niveaux $n = 1$ (ligne discontinue rouge) et $n = 2$ (ligne pointillée rouge) avec les résultats CDW : section totale (ligne continue magenta) et partielles des niveaux $n = 1$ (ligne discontinue magenta) et niveau $n = 2$ (ligne pointillée magenta)

VI. 2. Les processus doubles pour le système $\{H^+ + H_2O\}$

Nous présentons dans cette partie les sections efficaces totales calculées par modèle classique CTMC-COB pour les processus ionisants doubles (double ionisation (DI) et transfert ionisation (TI)) dans l'approche *corrélée* et l'approche dite à *électrons indépendants* (IEM) présentées précédemment.

VI. 2. 1. Etude de la double ionisation

La figure II-13 montre la section efficace totale de double ionisation par impact de protons sur la molécule d'eau, issue de notre modèle théorique CTMC-COB. Aucun résultat

expérimental n'existe dans la littérature sur la double ionisation, aussi avons-nous pris le parti de reporter les résultats issus du néon, atome qui se rapproche beaucoup de la molécule d'eau (même nombre d'électrons et énergies de liaison voisines).

Nous constatons clairement que les calculs classiques sont sensibles à la méthode utilisée (IEM ou corrélée). Ainsi, comme attendu, nous constatons que les résultats issus du modèle IEM surestiment largement ceux issus de l'approche corrélée, ces derniers étant en relatif bon accord avec les résultats de Gervais *et al.* [89] en particulier pour des énergies d'incidence inférieures à ≈ 200 keV/u. Au-delà, le désaccord peut devenir important (d'un ordre de magnitude) alors que les calculs CDW-EIS présentent un accord tout à fait raisonnable avec les données expérimentales du Ne [90-91]. Le relatif échec de la description de la double ionisation par notre approche classique réside probablement dans l'inadéquation du modèle à estimer correctement les probabilités aux faibles paramètres d'impact [93], ces dernières étant par ailleurs prépondérantes dans l'induction de processus multiples.

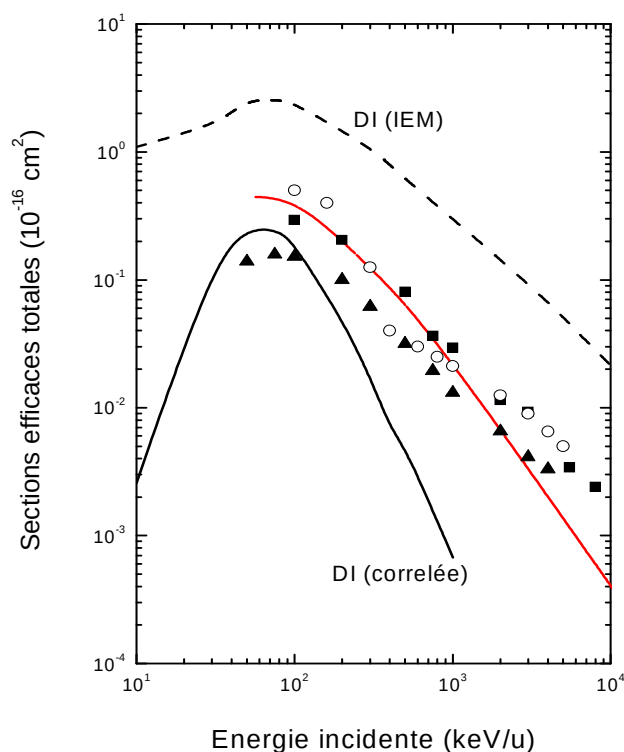


Figure II-13 : Sections efficaces totales de double ionisation de la molécule d'eau induite par impact de protons calculées dans notre modèle CTMC-COB dans l'approche corrélée (ligne noire) et dans l'approche IEM (ligne discontinue noire) ; comparées aux prédictions théoriques de type CDW-EIS issues de Gervais *et al.* [89] (ligne rouge). Comparaison aux données expérimentales pour une cible Ne reportées par Galassi *et al.* [90] (carrés), Dubois *et al.* [91] (triangles) et Tachino *et al.* [92] (cerles).

VI. 2. 2. Etude du processus de transfert ionisation

La figure II-14 présente nos résultats pour le transfert ionisation par approche corrélée et par la méthode à électrons indépendants. Nous constatons un excellent accord entre nos résultats à IEM et ceux d'Errea *et al.* [51] qui sont obtenus par une méthode de type CTMC à IEM, accord qui est moins marqué avec le résultat obtenu par approche corrélée qui est légèrement en dessous. En effet, contrairement à la double ionisation (fig.13), la corrélation électronique est moins importante pour le transfert ionisation où un seul électron est en corrélation (l'autre étant capturé).

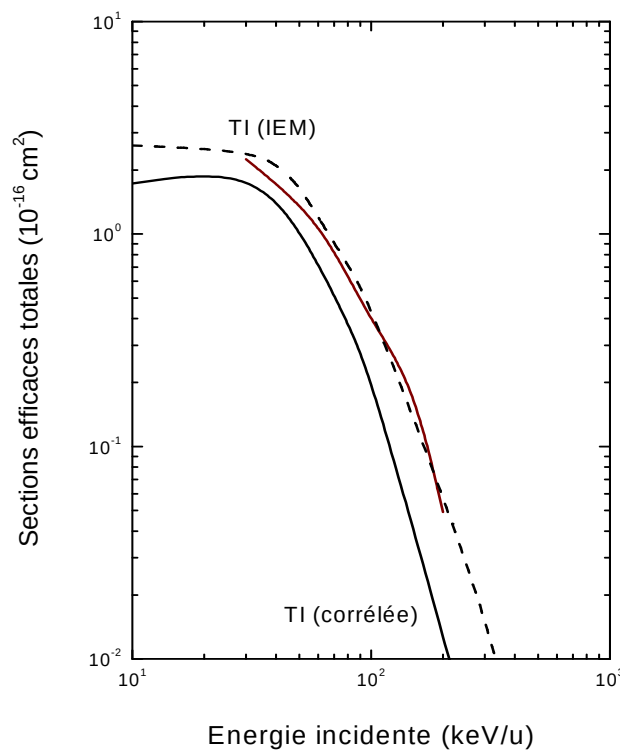


Figure II-14 : Sections efficaces totales de transfert ionisation induit par impact de protons sur la molécule d'eau calculées dans notre modèle CTMC-COB dans l'approche corrélée (ligne noire) et dans l'approche IEM (ligne discontinue noire). Comparaison aux résultats classiques de type CTMC issus d'Errea *et al.* [51] (ligne marron).

VI. 3. Application aux interactions induites par ions He^{2+} et C^{6+} sur la molécule d'eau

Outre l'étude de l'interaction protons molécule d'eau, nous nous intéressons dans cette partie à d'autres types de projectiles tels que les particules α et les ions carbone C^{6+} . En effet, ces

derniers présentent un intérêt aussi important que les protons notamment pour des applications dans le domaine médical.

VI. 3. 1. Etude des processus ionisants simples

Nous présentons sur la figure II-15 les sections efficaces totales CTMC-COB pour la simple ionisation (fig.15 a) et la simple capture (fig.15 b) induites par impact d'ions He^{2+} sur la molécule d'eau. On y observe un très bon accord avec les théories quantiques CDW-EIS [77] et FBA-CW [65] sauf pour les énergies inférieures à 100 keV/u où nos résultats CTMC-COB surestiment légèrement les prédictions quantiques. Les résultats expérimentaux de Toburen [88], de Rudd *et al.* [94] et ceux reportés par Friedland *et al.* [95] offrent une très bonne convergence sur toute la gamme d'énergie, excepté encore une fois pour les énergies inférieures à 100 keV/u. Par ailleurs, nous reportons les résultats d'ionisation et de capture par approche semi-empirique issus du code développé par Uehara *et al.* [83] qui montrent un très bon accord.

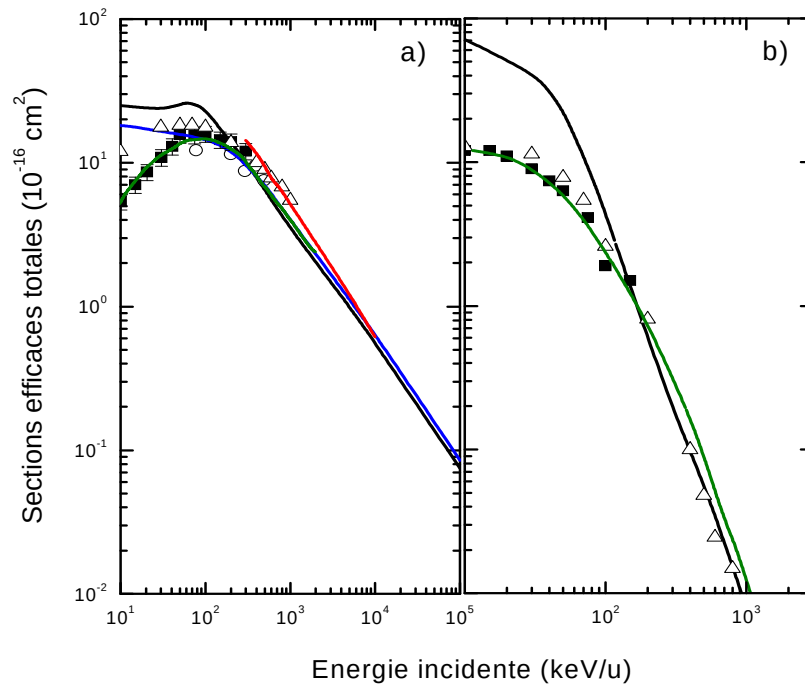


Figure II-15 : Sections efficaces totales de simple ionisation (fig.II-15a) et de simple capture (fig.II-15b) sur la molécule d'eau induite par impact d'ions He^{2+} calculées dans notre modèle CTMC-COB (ligne noire) comparées aux prédictions quantiques de type FBA-CW [65] (ligne bleue) et CDW-EIS [77] (ligne rouge). Les données semi-empiriques sont issues du code développé par Uehara *et al.* [83] (ligne verte) alors que les données expérimentales sont issues des travaux de Toburen [88] (cercles), de Rudd *et al.* [94] (carrés) et de Friedland *et al.* [95] (triangles).

De la même manière, nous avons reporté sur la figure II-16 les résultats CTMC-COB pour la simple ionisation et la simple capture induites par ions C^{6+} sur la molécule d'eau. Une fois encore l'accord entre l'approche classique et les théories quantiques [38,77,89] reste raisonnable pour autant que l'énergie d'impact reste inférieure à 100 keV/u. Nous observons par ailleurs un excellent accord avec le seul résultat expérimental [96] disponible dans la littérature d'aujourd'hui. La figure (II-16 b) reporte les résultats CTMC-COB obtenus pour la capture induite dans l'eau par impact d'ions C^{6+} , système collisionnel encore jamais abordé sur le plan expérimental.

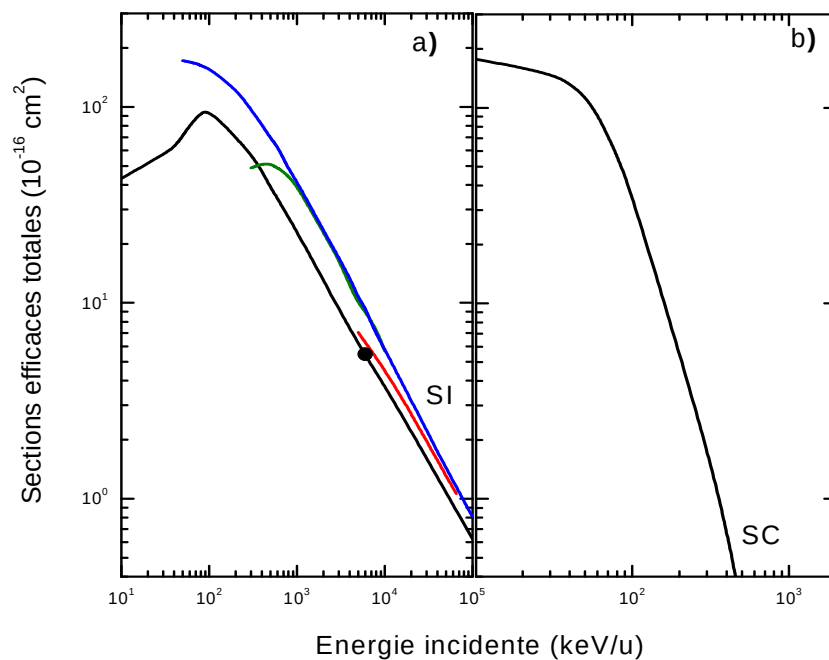


Figure II-16 : Sections efficaces totales de simple ionisation (fig.II-16a) et de simple capture (fig.II-16b) sur la molécule d'eau induite par impact d'ions C^{6+} calculées dans notre modèle CTMC-COB (ligne noire) comparées aux prédictions quantiques de type FBA-CW [38] (ligne bleue) et CDW-EIS [77] (ligne verte) et [89] (ligne rouge). Les données expérimentales sont issues des travaux d'Ohsawa et al. [96] (cercle).

VI. 3. 2. Etude des processus multiples

Nous présentons sur la figure II-17 les résultats de la double ionisation par impact d'ions He^{2+} (figure II-17 a) et d'ions carbone C^{6+} (figure II-17 b) obtenus dans les deux approches définies précédemment, à savoir l'approche à électrons indépendants (IEM) et l'approche corrélée. Comme dans le cas du proton, nous voyons que la double ionisation est très sensible à la méthode de calcul. Aucun résultat expérimental n'existe à l'heure actuelle pour ce système,

aussi avons-nous décidé, comme dans le cas du proton, de reporter des résultats du Ne issus des travaux de Kirchner *et al.* [97] et de Horbatsch et Dreizler [98] qui se rapprochent d'un point de vue moléculaire de la molécule d'eau. Nous observons un accord moyen avec l'approche corrélée et une surestimation de nos résultats à électrons indépendants. La seule donnée théorique que nous avons répertoriée dans la littérature est également reportée, ce sont les résultats de Gervais *et al.* [89] issus du modèle CDW-EIS dans l'approche à IEM et nous observons une sous-estimation de nos résultats à IEM et une surestimation de ceux issus de l'approche corrélée comme dans le cas du proton.

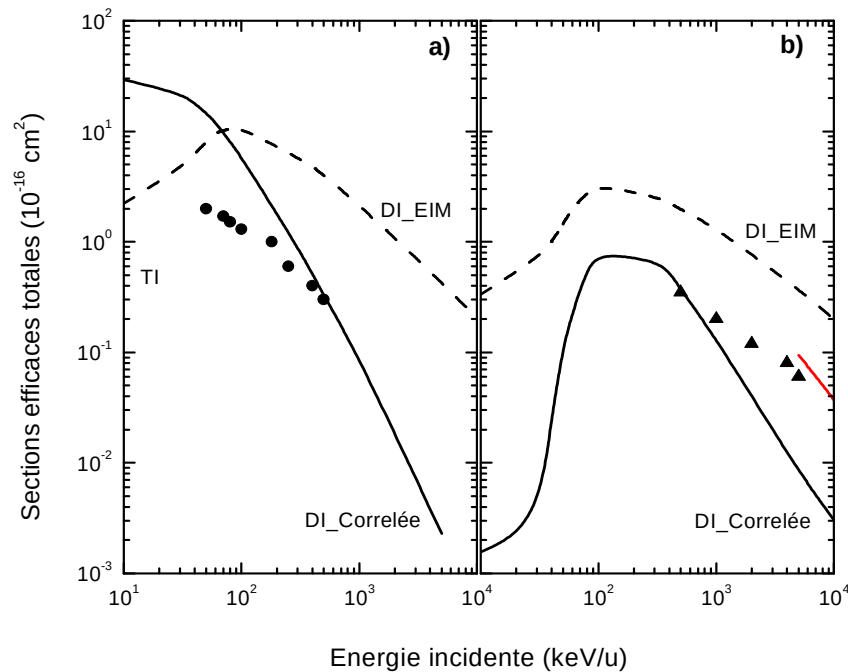


Figure II-17 : Sections efficaces totales de double ionisation a) ($\text{He}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$) et b) ($\text{C}^{6+} + \text{H}_2\text{O}$) par approche corrélée (ligne noire) et à IEM (ligne discontinue noire). Les données expérimentales du Ne sont issues des travaux de a) Kirchner *et al.* [97] (cercles pleins), b) Horbatsch et Dreizler [98] (triangles pleins). Les résultats théoriques de type CDW-EIS sont également reportés issus de Gervais *et al.* [89] (ligne rouge).

La figure II-18 présente les résultats CTMC-COB des processus de double capture et de transfert ionisation des ions He^{2+} et C^{6+} sur la molécule d'eau par les approches corrélées et à électrons indépendants. Nous observons que les sections efficaces restent sensibles à la méthode de calcul notamment à basses énergies où les résultats des sections efficaces de DC et TI divergent sensiblement. Nous avons reporté les rares résultats expérimentaux issus des travaux de Rudd *et al.* [94], Toburen [88] et Friedland *et al.* [95] pour la double capture par impact d'ions He^{2+} . Ces derniers présentent un très bon accord avec nos résultats théoriques. Quant au cas du carbone, il n'y a pas à ce jour de données expérimentales.

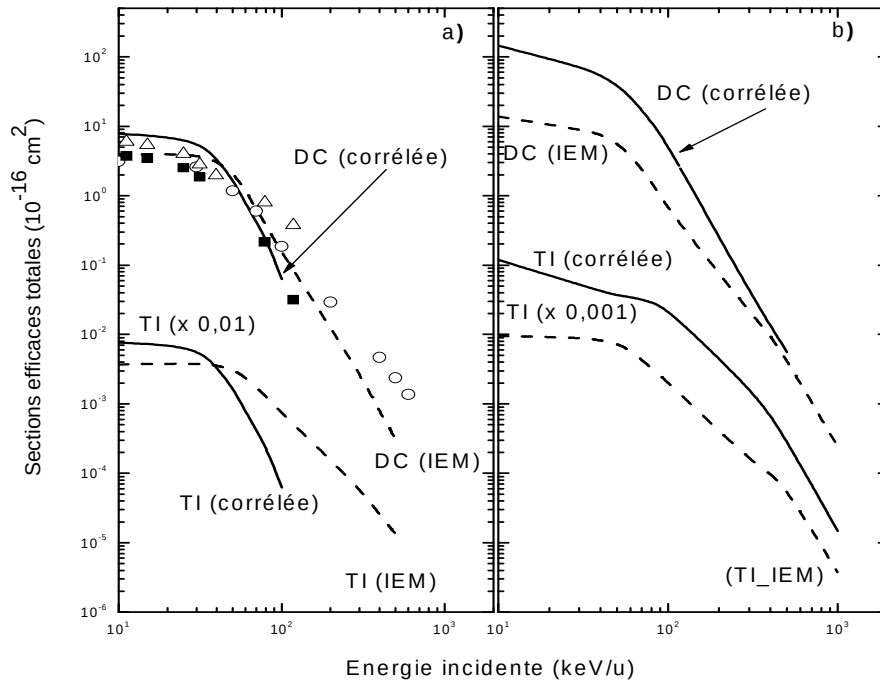


Figure II-18 : Sections efficaces totales des processus doubles (double capture DC et transfert ionisation TI) pour les systèmes $\{\text{He}^{2+} + \text{H}_2\text{O}\}$ (fig II-18 a) et $\{\text{C}^{6+} + \text{H}_2\text{O}\}$ (fig II-18 b) par l'approche à IEM (ligne continue noire) et corrélée (ligne discontinue noire). Comparaison aux données expérimentales de Toburen [88] (carrés), Rudd et al. [94] (triangles) et Friedland et al. [95] (cercles).

VI. 4. Etude des différents états de charge de l'hélium et du carbone

Nous nous intéressons dans cette partie à l'étude des collisions entre les projectiles des différents états de charge de l'hélium et du carbone et la molécule d'eau. En effet, dans l'optique de l'étude et de suivi du transport de charge dans la matière (pour les ions He^{2+} et C^{6+} dans l'eau), nous avons besoin des sections efficaces induites par ces ions. Aussi, par application de notre modèle classique CTMC-COB, nous avons calculé les sections efficaces totales des états de charges de l'hydrogène et de carbone.

La figure II-19 montre les sections efficaces des processus ionisants du système $\{\text{He}^+ + \text{H}_2\text{O}\}$ où nous observons un bon accord pour la simple ionisation en comparaison avec les résultats expérimentaux reportés dans [83,95,99].

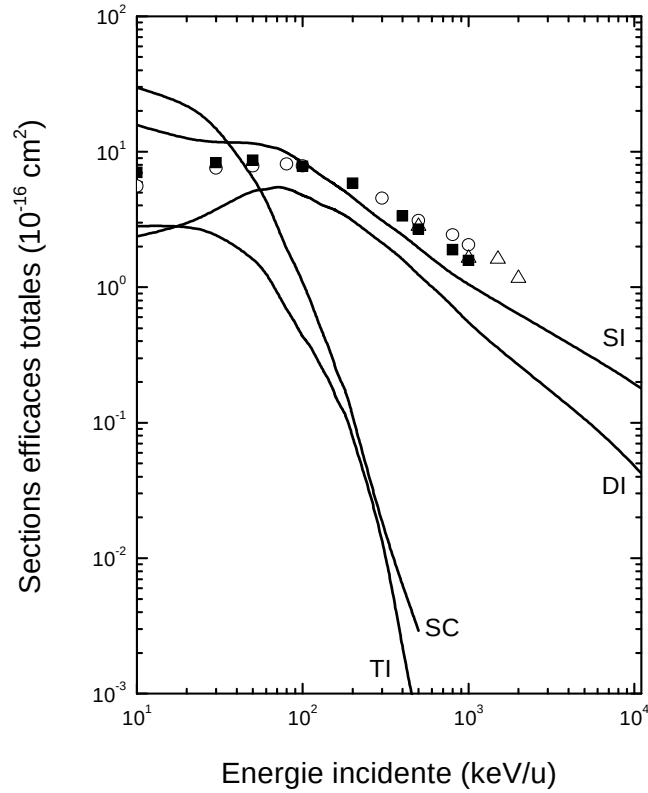


Figure II-19 : Sections efficaces totales des processus ionisants du système $\{\text{He}^+ + \text{H}_2\text{O}\}$. Comparaison aux données expérimentales pour le processus de simple ionisation issues des travaux de Garcia et al. [99] (triangles), Uehara et al. [83] (cercles) et Friedland et al. [95] (carrés).

Dans la figure II-20, nous présentons les sections efficaces totales d'ionisation et de capture de l'ensemble des états de charge des ions H^+ , He^{2+} et C^{6+} . Nous observons que l'ensemble des sections ont la même allure avec simplement des différences d'amplitude dues aux états de charges différents. Par ailleurs, nous constatons que les sections efficaces pour les ions ayant le même état de charge sont identiques, ce qui est lié à la nature de notre modèle CTMC-COB qui ne dépend pas de la masse du projectile mais simplement de sa charge.

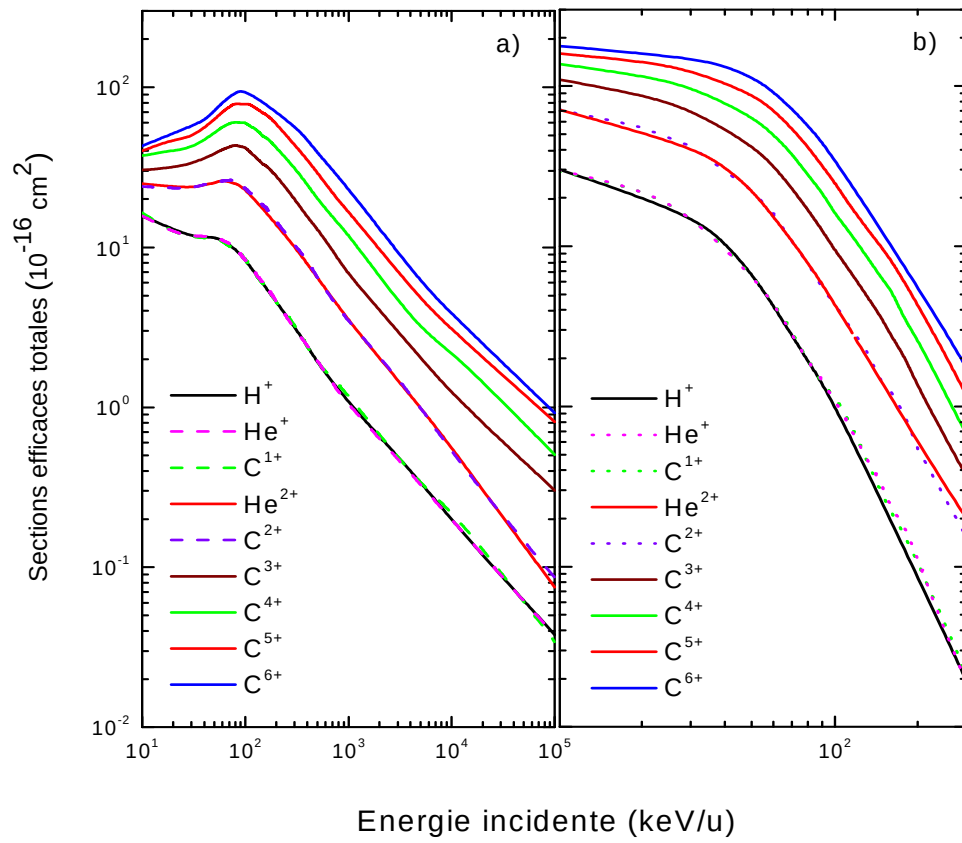


Figure II-20 : Sections efficaces totales a) d'ionisation et b) de capture des états de charges de l'atome d'hydrogène neutre, d'hélium et de carbone issues du modèle CTMC-COB.

Conclusion

Nous avons dans ce chapitre 2 fait une revue générale de la théorie des collisions avec une présentation des modèles théoriques que nous avons appliqués pour le calcul des sections efficaces totales et plus particulièrement, notre modèle CTMC-COB qui nous a permis de traiter l'ensemble des processus ionisants des ions H^+ , He^{2+} et C^{6+} et les états de charge des atomes d'hydrogène et de carbone. Ce modèle offre des résultats très satisfaisants et en bon accord avec l'expérience ou avec les autres modèles théoriques quantiques tels que FBA-CW ou les modèles d'ondes distordues CDW et CDW-EIS, notamment pour des énergies incidentes supérieures à 100 keV/u. Nous avons ainsi établi un large panel de données théoriques de sections efficaces totales des processus ionisants simple et double du système collisionnel {ions - molécule d'eau}.

Nous allons nous consacrer dans le chapitre 3 à la présentation et à la mise en œuvre de notre simulation Monte Carlo TILDA2 pour le cas du transport de protons dans l'eau en phase vapeur. Nous intégrerons l'ensemble des sections efficaces totales des processus collisionnels issues des modèles traités dans le chapitre 2 et étudierons ainsi l'influence de ces dernières sur les grandeurs physiques caractéristiques du transport de protons dans l'eau.

Chapitre III
Simulation Monte Carlo
de suivi et de transport de protons
dans l'eau.

Introduction

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la méthode Monte Carlo est parfaitement adaptée pour décrire le passage d'ions dans la matière biologique et rendre compte des conséquences physiques, chimiques et biologiques qui en découlent. Bien que décrite par de nombreuses personnes qui s'accordent à la considérer comme une boîte noire composée d'ingrédients dissimulés et préfabriqués, les simulations Monte Carlo peuvent être d'un grand secours pour la radiobiologie ou encore la médecine en permettant d'approcher une dimension encore aujourd'hui inaccessible expérimentalement, le nanomètre. En effet, la possibilité qu'elles offrent d'inclure une très grande partie de la physique des interactions élémentaires les rendent à la fois plus prédictives et plus précises, permettant en outre la détermination plus ciblée des grandeurs recherchées. C'est ainsi que les méthodes Monte Carlo sont devenues aujourd'hui des outils essentiels dans de nombreux domaines de la médecine, tant dans le domaine de la radioprotection que de celui de la physique médicale comme la dosimétrie, la radiothérapie ainsi qu'en imagerie médicale en médecine nucléaire.

Ce chapitre est consacré à la description et à la mise en œuvre de notre simulation Monte TILDA2 (pour *Transport d'Ions Lourds Dans l'Aqua*) pour le suivi et le transport de protons dans l'eau. L'originalité de notre code réside dans les processus physiques qui y sont intégrés avec une prise en compte d'un large éventail de processus allant des simples et doubles ionisations et captures aux processus de transfert ionisation et d'excitation électronique. En effet, nous intégrons dans TILDA2 des sections efficaces issues de calculs théoriques de notre modèle CTMC-COB et des modèles quantiques FBA-CW, CDW2 et CDW-EIS en étudiant l'influence de ces derniers sur la description. On présente les résultats en termes de grandeurs physiques caractéristiques telles que le parcours de l'ion dans l'eau, les fractions de charge d'équilibre, les dépôts et les transferts d'énergie moyens et le pouvoir d'arrêt électronique, comparés aux données expérimentales et théoriques existant dans la littérature.

I. Simulation Monte Carlo pour le transport de protons - TILDA2

TILDA2 est une simulation Monte Carlo que nous développons dans la cadre de cette thèse pour le transport d'ions (ici les protons) dans l'eau ou dans l'ADN (cf. chapitre 4). Elle est mise en œuvre à partir de la simulation TILDA développée par Champion *et al.* [36], largement modifiée et adaptée pour prendre en compte l'évolution de la charge de l'ion et de son énergie au cours de son parcours dans la matière et complétant la prise en compte des processus ionisants inélastiques. Elle permet de rendre compte, étape par étape, du passage d'ions dans le milieu biologique et donne l'accès aux observables caractérisant ce type d'événement.

I. 1. Principes de TILDA2

La simulation TILDA2 se caractérise par :

- une description du système collisionnel à un niveau très fin : le niveau atomique (nanomètre),
- le suivi de l'ion depuis son point de départ jusqu'à son arrêt total en prenant en compte les changements de charge et d'énergie de l'ion après chaque interaction,
- la prise en compte de l'ensemble des processus inélastiques ionisants : simple et double ionisation, simple et double capture, transfert ionisation, excitation et stripping (épluchage du projectile neutre).

Par ailleurs, la trajectoire de l'ion est supposée rectiligne tout au long de son parcours (cf. chapitre 1).

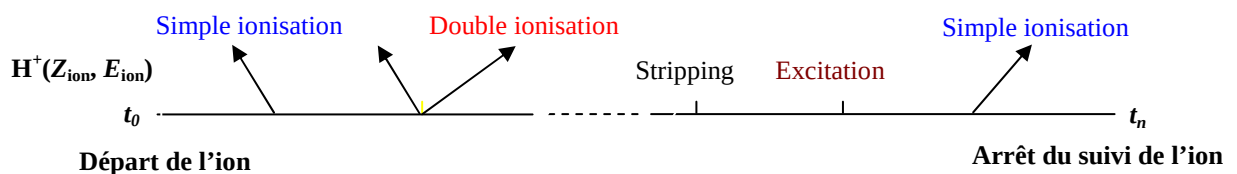


Figure III-1 : Représentation schématique de l'enchaînement d'un nombre aléatoire N de séquences au cours d'une simulation TILDA2 de suivi de proton dans l'eau.

Ainsi, dans le cas du suivi des ions H^+ dans l'eau, nous nous intéressons aux processus physiques inélastiques induits par le proton : simple ionisation, simple capture, double ionisation, transfert ionisation et excitation et à ceux induits par impact de l'atome neutre H^0 (créé à la suite

d'une capture électronique de la part du proton) : simple ionisation, excitation et stripping (perte électronique du projectile neutre).

<i>Interactions</i>	<i>Proton</i>	<i>Hydrogène neutre</i>
Ionisation	$H^+ + H_2O \rightarrow H^+ + H_2O^+ + e^-$	$H^0 + H_2O \rightarrow H^0 + H_2O^+ + e^-$
Excitation	$H^+ + H_2O \rightarrow H^+ + H_2O^*$	$H^0 + H_2O \rightarrow H^0 + H_2O^*$
Capture électronique	$H^+ + H_2O \rightarrow H^0 + H_2O^+$	/
Double ionisation	$H^+ + H_2O \rightarrow H^+ + H_2O^{2+} + 2 e^-$	/
Transfert ionisation	$H^+ + H_2O \rightarrow H^0 + H_2O^{2+} + e^-$	/
Stripping	/	$H^0 + H_2O \rightarrow H^+ + H_2O + e^-$

Table III-1 : Ensemble des interactions prises en compte dans TILDA2 pour le suivi de protons dans l'eau vapeur.

I. 2. Processus physiques inclus dans TILDA2 pour le suivi de protons dans l'eau

A la lumière de la table III-1, nous présentons dans ce qui suit l'ensemble des processus ionisants induits par protons et inclus dans TILDA2.

I. 2. 1. Processus d'ionisation et de capture simple et double

Nous avons établi les sections efficaces totales des processus inélastiques de la collision {protons - molécule d'eau} validées par comparaison avec une large gamme de résultats expérimentaux existant dans la littérature. La figure III-2 ci-après montre les différentes sections efficaces théoriques de simple capture et de simple ionisation (figure III-2-a), de double ionisation et de transfert ionisation (figure III-2-b) issues de l'ensemble des modèles CTMC-COB, FBA-CW, CDW et CDW-EIS, retenues et incluses dans notre simulation TILDA2.

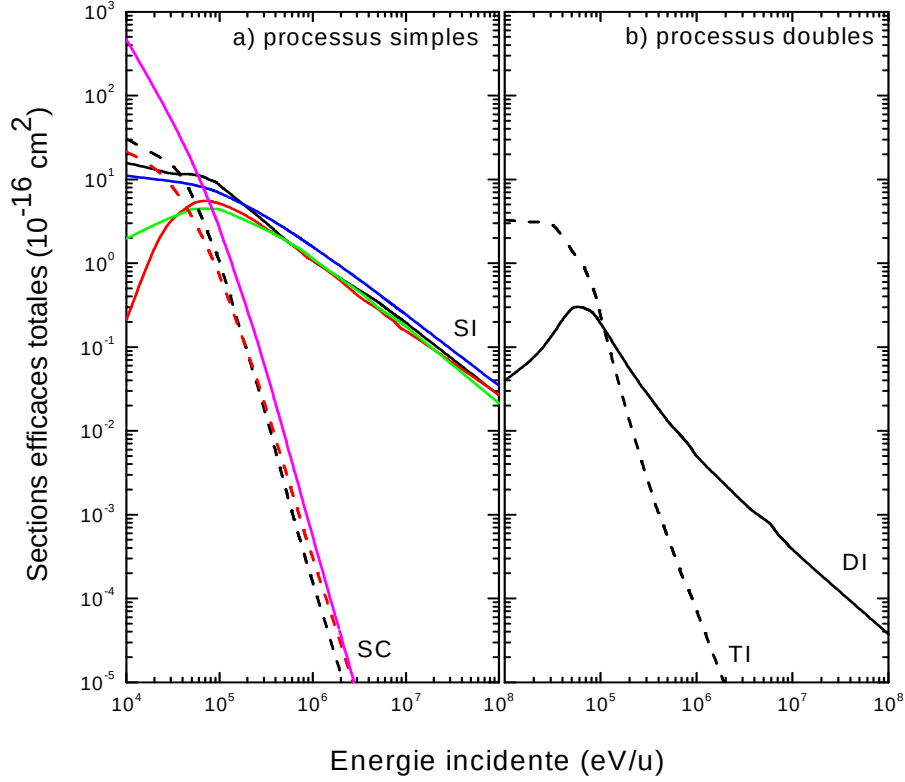


Figure III-2 : Sections efficaces totales des processus inélastiques du système $\{H^+ + H_2O\}$: a) Simple ionisation (SI) dans les modèles CTMC-COB (ligne noire), FBA-CW (ligne bleue), CDW-EIS (ligne rouge) et le modèle semi-empirique de Rudd (ligne verte) ; et simple capture (SC) dans les modèles CTMC-COB (ligne discontinue noire), CDW (ligne magenta), CDW-EIS (ligne discontinue rouge). b) Double ionisation DI (ligne noire) et transfert ionisation (ligne discontinue noire) dans le modèle CTMC-COB.

I. 2. 2. Processus d'excitation électronique par le modèle de Miller-Green

L'excitation de la molécule d'eau par impact d'ions est très peu étudiée dans la littérature, notamment d'un point de vue théorique. Nous avons essentiellement trouvé quelques rares résultats reportés par Uehara *et al.* [82,83] qui ont calculé les sections efficaces totales d'excitation suivant la formule semi-empirique donnée par Miller et Green [28].

Présentée sous forme analytique, cette approche permet une estimation des sections efficaces totales d'excitation pour chacun des niveaux d'excitation de la molécule d'eau. Elle est donnée par :

$$\sigma_{ex} = \frac{\sigma_0 (Za)^\Omega (T - W)^\nu}{J^{\Omega+\nu} + T^{\Omega+\nu}}, \quad (\text{III-1})$$

où $\sigma_0 = 10^{-20} \text{ cm}^2$, $Z = 10$ et T est l'énergie d'impact.

a , Ω , W , ν , J sont des paramètres analytiques donnés pour les 28 niveaux d'excitation de la molécule d'eau [28] dont les 5 niveaux principaux ont seuls été retenus dans notre étude.

<i>Etats excités</i>	<i>W (eV)</i>	<i>a (eV)</i>	<i>J (eV)</i>	<i>Ω</i>	<i>ν</i>
A^1B_1	8.17	876	19820	0.85	1
B^1A_1	10.13	2084	23490	0.88	1
Ryd A + B	11.31	1373	27770	0.88	1
Ryd C + D	12.91	692	30830	0.78	1
Diffuse bands	14.50	900	33080	0.78	1
...	...	...	...	...	...

Table III-2 : Paramètres introduits dans le modèle de Miller et Green [28] pour calculer la section efficace d'excitation de la molécule d'eau par impact de protons.

La figure III-3 montre la section efficace totale d'excitation de la molécule d'eau par impact de protons obtenue par le modèle de Miller et Green. Nous y avons reporté la contribution des 5 principaux niveaux d'excitation de la molécule d'eau, donnés dans la table III-2.

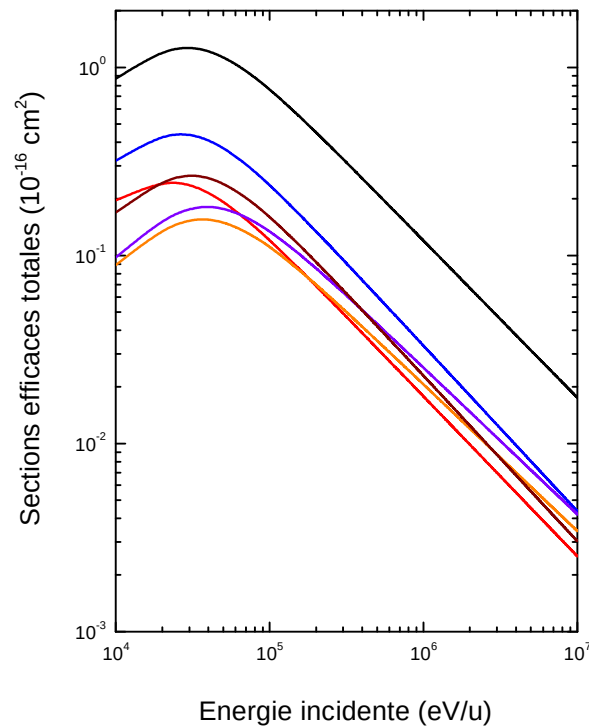


Figure III-3 : Sections efficaces d'excitation de la molécule d'eau par impact de protons : section totale (ligne noire), sections partielles des niveaux B^1A_1 (ligne bleue), Diffuse bands (ligne violette), A^1B_1 (ligne rouge), Ryd (A+B) (ligne marron) et Ryd (C+D) (ligne orange).

I. 3. Processus physiques inclus dans TILDA2 induits par impact de H^0

L'étude des effets d'impacts d'ions chargés sur le milieu biologique inclut la prise en compte de la contribution non négligeable du projectile neutre dans la dégradation énergétique. En effet, pour un proton incident, ce dernier peut devenir durant son parcours un atome d'hydrogène neutre (suite à une capture) qui induit des processus physiques avec des sections efficaces totales différentes de celles induites par les protons. Cette différence est liée :

- aux effets écran de la charge nucléaire de l'électron de l'hydrogène lié,
- aux contributions des spectres d'électrons à partir des bandes de l'électron de l'hydrogène,
- aux contributions des interactions électron-électron de l'électron de l'hydrogène avec les électrons de la cible.

L'importance de ces trois éléments dépend de l'énergie incidente, de l'énergie de l'électron éjecté et de son angle de diffusion. Ainsi, c'est tout naturellement que nous prenons en compte l'interaction de l'hydrogène neutre avec la molécule d'eau par le biais des processus d'ionisation, d'excitation et de stripping (perte d'électron du projectile) que nous présentons et évaluons dans ce qui suit.

I. 3. 1. Processus d'ionisation par atome d'hydrogène

D'un point de vue théorique, il n'y a pas d'approches satisfaisantes pour traiter l'interaction {atome neutre – molécule d'eau}. Nous avons opté pour une approche semi-empirique reportée par Dingfelder *et al.* [3] basée sur le modèle de Rudd [35]. Dans ce dernier, la section efficace totale d'ionisation par l'hydrogène neutre est donnée à partir de celle obtenue par proton, modifiée par une fonction $g(\tau)$ qui dépend seulement de l'énergie incidente τ et non de l'énergie transférée E , où τ est donné par $\tau = (M_p / m_e)E$.

Ainsi, la section efficace simplement différentielle est donnée par la relation suivante :

$$\left(\frac{d\sigma}{dE} \right)_{\text{hydrogène}} = g(\tau) \left(\frac{d\sigma}{dE} \right)_{\text{proton}}, \quad (\text{III-2})$$

où

$$g(\tau) = 0.8 \left[1 + \exp \left(\frac{\log(\tau) - 4.2}{0.5} \right)^{-1} \right] + 0.9. \quad (\text{III-3})$$

La section efficace totale d'ionisation par impact d'hydrogène neutre est finalement obtenue par intégration sur l'énergie (cf. figure III-4).

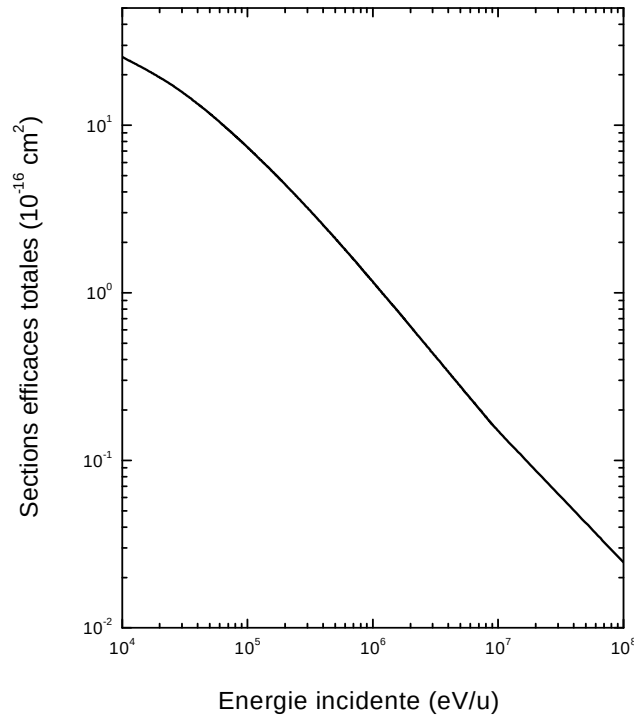


Figure III-4 : Section efficace totale d'ionisation de la molécule d'eau par impact d' H^0 obtenue par l'approche semi-empirique proposée par Dingfelder *et al.* [3].

I. 3. 2. Processus de stripping de l'hydrogène neutre

Le stripping ou épluchage du projectile neutre consiste en la perte d'un ou de plusieurs électrons par un atome suite à son interaction avec une cible. Théoriquement, aucun modèle ne permet d'étudier ce type de phénomène. Aussi, nous utilisons une approche semi-empirique proposée par Dingfelder *et al.* [3] à partir d'interpolation des données expérimentales reportées par Dagnac *et al.* [80] et Toburen [88], qui ont mesuré le stripping sur l'eau respectivement à basses et à hautes énergies.

Nous avons alors la section efficace de stripping σ (cf. figure III-5) qui est donnée sous la forme :

$$\sigma(\tau) = \left(\frac{1}{\sigma_{low}} + \frac{1}{\sigma_{high}} \right)^{-1}, \quad (\text{III-4})$$

$$\text{avec } \sigma_{low} = 4\pi a_0^2 \left(C \left(\frac{T}{R_y} \right)^D + F \right) \text{ et } \sigma_{high} = 4\pi a_0^2 \left(A \ln \left(1 + \frac{R_y}{T} \right) + B \right),$$

où a_0 est le rayon de Bohr ($a_0 = 0.529 \cdot 10^{-8}$ cm), R_y l'énergie de Rydberg égale à 13.6 eV.

A, B, C, D, F sont des paramètres analytiques donnés dans la table III-3.

A	B	C	D	F
2.98	4.42	1.48	0.75	4.8

Table III-3 : liste de paramètres semi-empiriques du modèle de Rudd pour calculer la section efficace totale de capture du système $\{H^0 + H_2O\}$ [35].

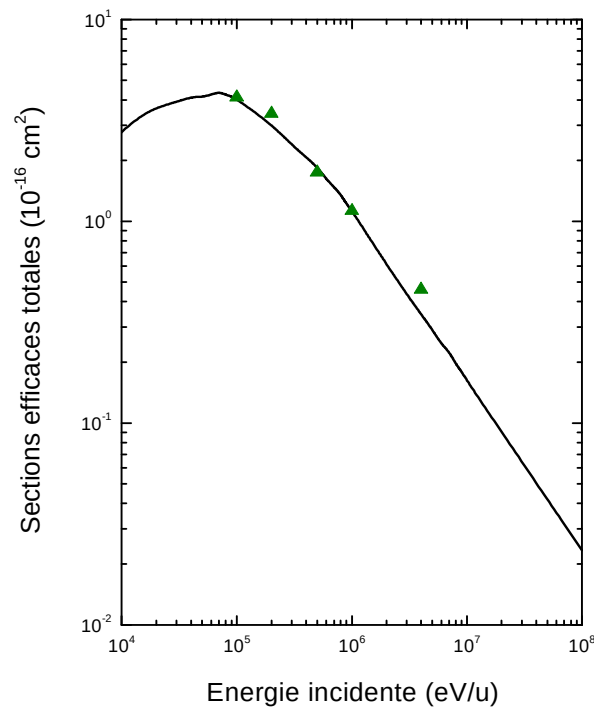


Figure III-5 : Section efficace totale (ligne noire) de stripping pour le système collisionnel $\{H^0 + H_2O\}$ comparée aux valeurs expérimentales (triangles) issues des travaux de Toburen [88].

I. 3. 3. Processus d'excitation par impact d'hydrogène neutre

Comme dans le cas du proton et en l'absence de données théoriques ou expérimentales traitant de l'excitation de la molécule d'eau par impact d'hydrogène neutre, nous adoptons la même approche semi-empirique proposée par Millet et Green [28] pour établir les sections efficaces d'excitation induites par H^0 . Nous nous appuyons, pour ce faire, sur les recommandations d'Uehara *et al.* [82] qui ont repris les mêmes paramètres analytiques donnés dans la table III-2 excepté le paramètre a (cf. formule III-1) qui est ajusté ici et pris égal au 3/4 de celui considéré pour les protons. Ainsi, nous évaluons la section efficace totale d'excitation, induite par H^0 que nous intégrons dans notre simulation TILDA2.

I. 4. Transferts d'énergie aux électrons secondaires

Lors de la collision entre l'ion incident et la molécule d'eau, une partie de l'énergie cinétique associée au mouvement est transférée au cortège électronique de la cible. Ce transfert se fait essentiellement par le biais des interactions inélastiques que nous considérons dans notre étude, au cours desquelles une partie de l'énergie de l'ion incident est transférée aux électrons éjectés alors qu'une autre partie est convertie en énergie potentielle.

Pour un système collisionnel {ion - molécule}, le transfert d'énergie maximal E_{max} , dans l'approximation d'un choc binaire sur un électron de la cible supposé au repos, est donné par :

$$E_{max} = 4 \frac{m_e}{M_{ion}} E_{ion} , \quad (III-5)$$

où m_e et M_{ion} sont respectivement la masse de l'électron mis en jeu et celle de l'ion incident et E_{ion} l'énergie de l'ion incident.

Dans notre simulation, nous avons adopté le modèle semi-empirique de Rudd [35] présenté dans le chapitre 2 pour établir les sections efficaces simplement différentielles d'ionisation de manière à calculer numériquement les énergies moyennes transférées au cours des processus d'ionisation. En effet, l'énergie moyenne perdue par un ion incident d'énergie E_{ion} est donnée par la relation :

$$\langle E_e \rangle = \frac{1}{\sigma} \int E_e \frac{d\sigma(E_{ion}, E_e)}{dE_e} dE_e , \quad (III-6)$$

où σ est la section efficace totale et E_e l'énergie de l'électron secondaire.

Ainsi, suivant le processus collisionnel qui intervient, l'énergie totale transférée E_{trans} par l'ion incident est définie [3,83] comme :

- $E_{trans} = \langle E_e \rangle + I$ pour une ionisation.
- $E_{trans} = \frac{1}{2} m_e V_{ion}^2 + I - I_H = \frac{E}{\lambda} + I - R_y$ pour une capture où $\lambda = \frac{M_{ion}}{m_e} = 1836.15$ et

$R_y = 13.6$ eV. En effet, dans le cas d'une capture, l'énergie transférée comprend trois composantes : l'énergie pour arracher l'électron de la cible (ici l'énergie de liaison de la molécule d'eau), l'énergie d'accélération de l'électron pour le mettre à la même vitesse que le projectile et permettre ainsi sa capture et enfin l'énergie de liaison du niveau atomique du projectile où l'électron est capturé (ici l'énergie de liaison de l'hydrogène).

- $E_{trans} = W$ pour une excitation où W est l'énergie du niveau excité.
- $E_{trans} = R_y$ pour le processus de stripping de l'atome d'hydrogène.

La figure III-6 montre les énergies moyennes transférées au cours des processus d'ionisation, de capture, d'excitation et de stripping obtenues via les modèles CTMC-COB et CDW-EIS. Nous observons globalement un bon accord par comparaison avec les valeurs reportées dans le code développé par Uehara *et al.* [82]. Les deux modèles offrent un comportement identique sauf pour l'ionisation où nous avons une légère différence due aux sections efficaces qui sont légèrement différentes comme nous l'avons vu dans le chapitre 2. Par ailleurs, nous considérons les mêmes valeurs théoriques pour le transfert d'énergie de l'ionisation et d'excitation pour le proton et l'atome d'hydrogène neutre. Notons que l'énergie moyenne pour la capture augmente fortement à haute énergie ce qui est lié à la nécessité d'accélérer l'électron mis en jeu à des vitesses identiques de celles du proton pour permettre la capture. Cependant, ce phénomène est à relativiser par l'ampleur des sections efficaces de capture qui décroissent rapidement pour des énergies supérieures à 50 keV/u. Enfin, le transfert d'énergie pour l'excitation augmente très légèrement entre 10 keV/u et 10 MeV/u passant de 12 eV à 14 eV alors que celui du stripping reste constant autour de 13.606 eV, valeur du Rydberg.

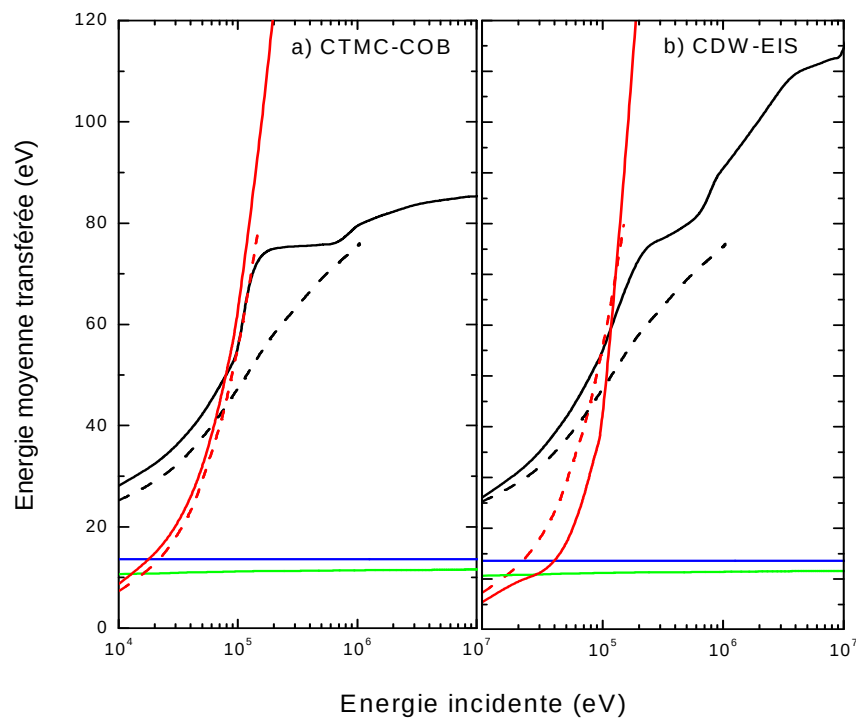


Figure III-6 : Energie moyenne transférée par processus ionisant dans les modèles a) CTMC-COB et b) CDW-EIS avec : simple ionisation (ligne noire), simple capture (ligne rouge), excitation (ligne bleue) et stripping (ligne verte) du système collisionnel $\{H^+ + H_2O\}$. Comparaison avec les résultats donnés dans le code développé par Uehara *et al.* : simple ionisation (ligne discontinue noire) et simple capture (ligne discontinue rouge) [82].

I. 5. Mise en œuvre de TILDA2 : suivi de protons dans l'eau

La simulation TILDA2 présentée dans ce chapitre est composée de différentes étapes (cf. figure III-7) et de phases de tirages au sort successifs :

- définition des données initiales de la simulation (énergie incidente, nombre de simulations, le modèle de calcul des sections efficaces retenu et l'énergie de coupure, énergie seuil jusqu'à laquelle l'ion est suivi),
- calcul des sections efficaces totales,
- calcul du libre parcours moyen (distance entre deux interactions) et tirage au sort d'un parcours,
- le calcul des pertes d'énergie,
- le stockage des pertes d'énergie induites,
- le calcul des observables physiques recherchées.

Après avoir défini les paramètres initiaux de l'ion incident, TILDA2 détermine le libre parcours moyen de ce dernier à partir d'une loi de distribution poissonnienne (cf. formule I-6)

dont la valeur moyenne est égale au libre parcours moyen $\bar{\lambda} = \frac{1}{(N_0 \sigma_{tot})}$ où N_0 représente la densité volumique de cibles ($N_0 = 0.0333$ molécules/Å³) et σ_{tot} la section efficace totale d'interaction calculée auparavant et donnée par :

$$\sigma_{tot} = \sigma_{ioniz(H^+)} + \sigma_{capt(H^+)} + \sigma_{exci(H^+)} + \sigma_{dbleioniz(H^+)} + \sigma_{transfioniz(H^+)} + \sigma_{ioniz(H^0)} + \sigma_{stripping} + \sigma_{exci(H^0)} \quad (III-7)$$

Une fois le libre parcours connu, l'ion est alors transporté jusqu'à sa nouvelle position où l'interaction mise en jeu est déterminé grâce à un tirage au sort parmi les sections efficaces de chacun des processus. Différents cas se présentent alors pour la détermination des pertes d'énergie suivant le processus ionisant tiré au sort, en lien avec la définition du transfert d'énergie proposée ci-dessus (cf. chapitre 3).

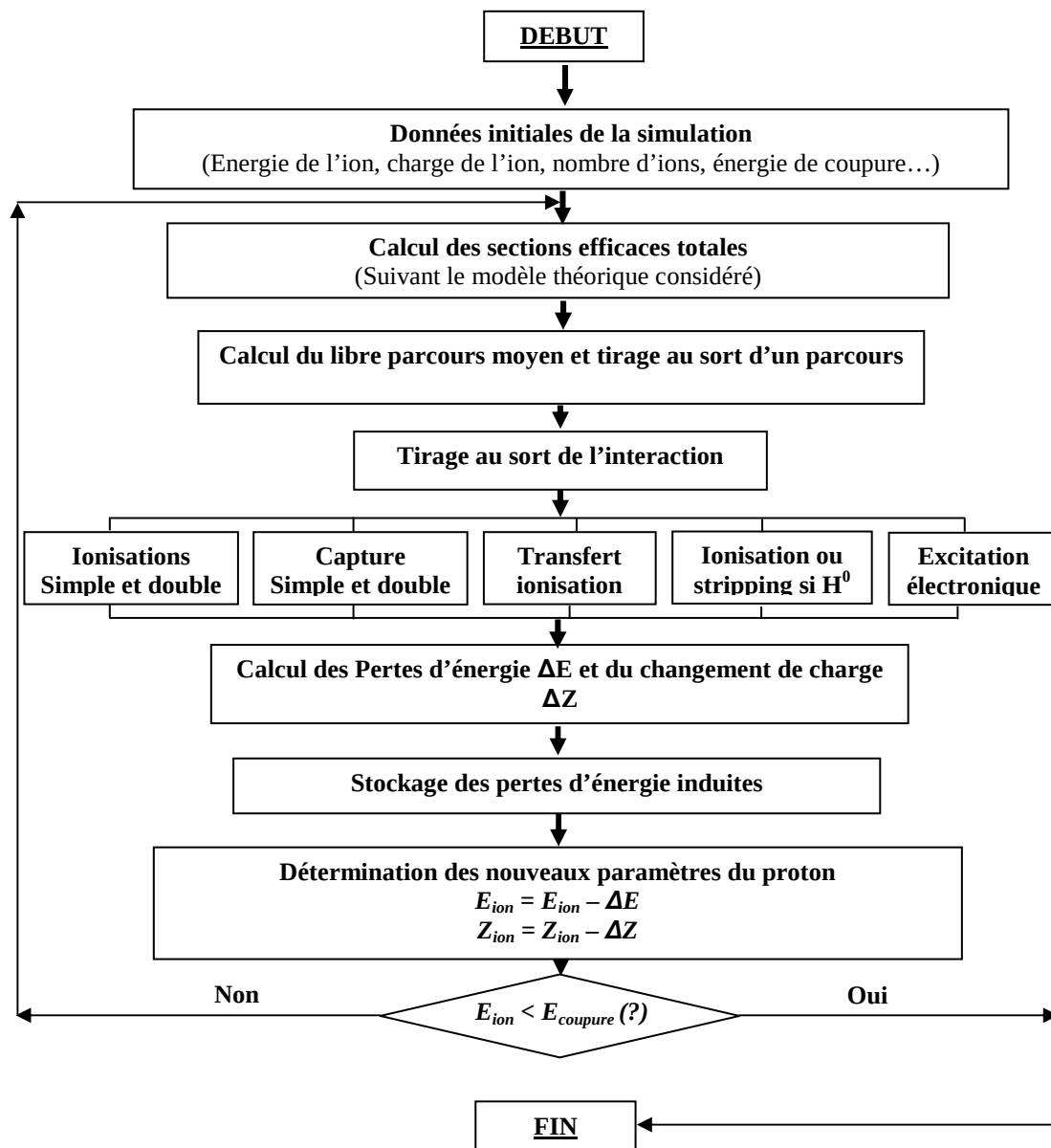


Figure III-7 : Organigramme du code de simulation Monte Carlo TILDA2.

Ce schéma est répété pour tous les ions incidents et en prenant en compte l'ensemble des processus inélastiques dont nous reportons les sections efficaces totales sur la figure III-8 ci-après, et ce jusqu'à ce que leur énergie atteigne une valeur seuil (énergie de coupure) définie dans notre cas à 10 keV/u.

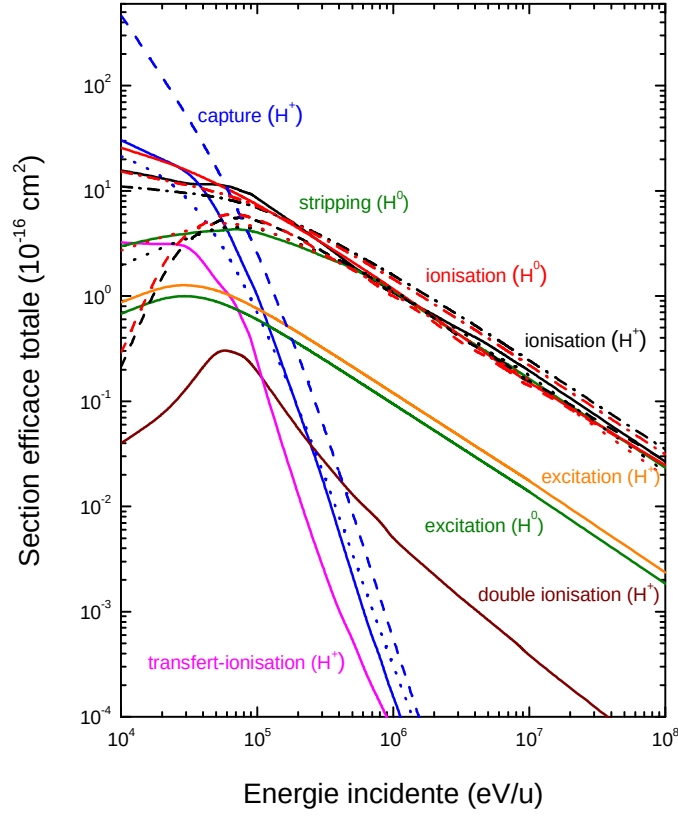


Figure III-8 : Sections efficaces totales des différents processus inélastiques inclus dans TILDA2 pour le suivi de protons dans l'eau.

Notons enfin que le choix du niveau de l'énergie de coupure (10 keV/u) est lié au fait que l'essentiel des processus physiques prend place dans un intervalle d'énergies supérieures à 10 keV/u et présente un maximum pour des énergies voisines de 100 keV/u.

II. Résultats et discussion

Nous présentons dans cette partie les résultats de notre simulation TILDA2 pour le transport de protons dans l'eau en phase vapeur. Plusieurs observables physiques sont ainsi étudiées et évaluées en prenant en compte les sections efficaces issues des différents modèles d'interaction présentés dans ce travail (CTMC-COB, CDW-EIS et FBA-CW) de manière à quantifier l'influence de ces derniers sur les résultats obtenus. Enfin, quand l'occasion se présente, nous comparons nos prédictions théoriques aux données de la littérature.

II. 1. Calcul des grandeurs physiques macroscopiques

II. 1. 1. Parcours de protons dans l'eau

Nous présentons dans la figure III-9 le parcours de l'ion incident dans l'eau vapeur en fonction de l'énergie primaire incidente, issu de notre simulation TILDA2, par application des modèles CTMC-COB, CDW-EIS et FBA-CW.

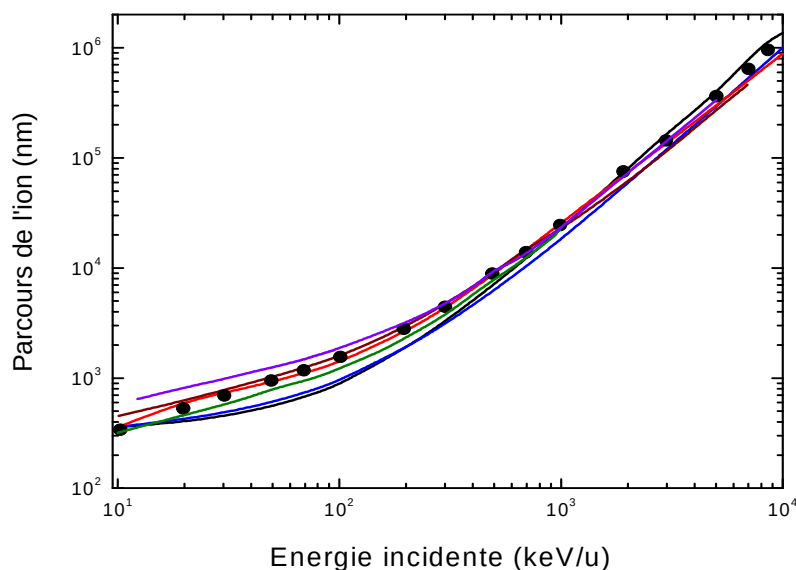


Figure III-9 : Parcours de protons dans l'eau en phase vapeur issu de notre simulation TILDA2 et obtenu avec les modèles CTMC-COB (ligne noire), FBA-CW (ligne bleue) et CDW-EIS (ligne rouge). Comparaison aux données issues de l'outil GEANT4 [100] (ligne violette) et des codes développés par Uehara et al. [101] (ligne verte) et par Endo et al. [6] (ligne marron) ainsi qu'aux valeurs expérimentales (cercles) issues d'ICRU [4].

Nous observons que les parcours obtenus diffèrent essentiellement aux basses énergies, précisément la où les sections efficaces d'ionisation et de capture divergent. A hautes énergies, les parcours obtenus par les trois modèles sont globalement identiques. En effet, dans ce domaine d'énergie, le processus d'ionisation est dominant par rapport aux autres processus et est évalué avec un très bon accord par l'ensemble des trois modèles théoriques. Par ailleurs, le parcours obtenu avec TILDA2 est en très bon accord avec les valeurs issues d'ICRU [4] sauf à basses énergies ($E_{ion} < 100$ keV/u) où les modèles CTMC-COB et FBA-CW sont moins pertinents comme nous l'avons déjà observé dans le chapitre 2. Enfin, nous comparons nos résultats à ceux issus de la simulation GEANT4 : un très bon accord est obtenu sauf à basses énergies où le résultat GEANT 4 est en légère surestimation. D'autre part, les résultats obtenus

via la simulation développée par Uehara *et al.* [101] présentent une très bonne convergence pour le domaine énergétique considéré.

En conclusion, nous constatons que le modèle CDW-EIS est celui qui offre le meilleur accord avec les résultats théoriques/expérimentaux sur l'ensemble des énergies considérées.

II. 1. 2. Energie transférée tout au long du parcours

Le parcours des protons dans l'eau engendre plusieurs dépôts et transferts d'énergie lors des processus d'ionisation simple et double, de transfert ionisation et de stripping. Pour chaque processus ionisant subi par le proton (ou l'atome d'hydrogène neutre), celui-ci perd une partie de son énergie.

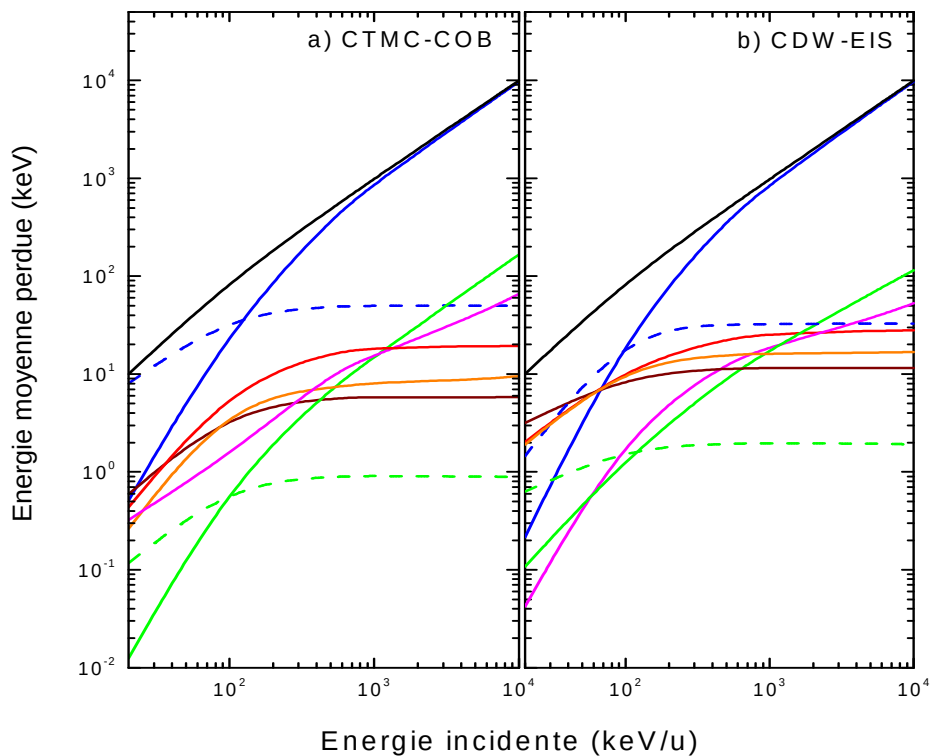


Figure III-10 : Energie moyenne déposée par un proton incident dans l'eau obtenue par TILDA2 via les modèles a) CTMC-COB et b) CDW-EIS, avec les contributions des différents processus ionisants : l'énergie totale (ligne noire), l'énergie d'ionisation par H^+ (ligne bleue), l'énergie d'ionisation par H^0 (ligne discontinue bleue), l'énergie de capture (ligne rouge), l'énergie de stripping (ligne discontinue rouge), l'énergie d'excitation H^+ (ligne verte), l'énergie d'excitation H^0 (ligne discontinue verte), l'énergie de double ionisation (ligne magenta) et l'énergie de transfert ionisation (ligne orange).

La figure III-10 montre les dépôts d'énergie induits pour chaque processus ionisant obtenus par les modèles CTMC-COB et CDW-EIS. Nous observons que le dépôt d'énergie est

essentiellement dû au processus de simple ionisation à hautes énergies ($E_{ion} > 100$ keV/u) où ce processus est dominant alors qu'à basses énergies, le dépôt moyen total d'énergie est dû à plusieurs processus notamment aux processus de capture électronique, de transfert ionisation et de stripping qui restent dominants à basses énergies d'impact. Par ailleurs, nous observons que le dépôt d'énergie total par processus est identique quelque soit le modèle considéré.

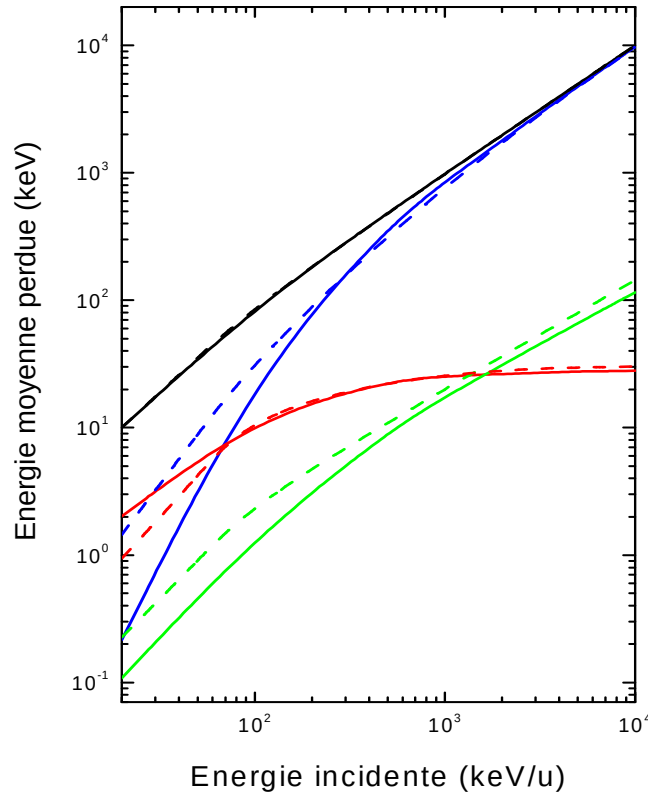


Figure III-11 : Energies moyennes déposées par un proton incident dans l'eau obtenues par TILDA2 avec les contributions des différents processus ionisants induits par H^+ : l'énergie totale (ligne noire), l'énergie d'ionisation (ligne bleue), l'énergie de capture (ligne rouge), l'énergie d'excitation (ligne verte). Comparaison avec les contributions de la simulation GEANT4 [100] (lignes discontinues).

Dans la figure III-11, nous avons également reporté les énergies moyennes obtenues par GEANT4 [100]. Nous constatons d'une part un excellent accord entre les dépôts d'énergie totaux issus de TILDA2 et de GEANT4 et d'autre part un très bon accord dans les dépôts d'énergie induits par processus, notamment pour des énergies $E_{ion} > 100$ keV/u.

Par ailleurs, le passage de protons engendre plusieurs électrons secondaires pour les processus d'ionisation par impact de H^+ et H^0 , de double ionisation, de transfert ionisation et de stripping. Chacun de ces électrons secondaires est éjecté dans le continuum avec une énergie cinétique donnée. La moyenne de l'énergie cinétique de ces électrons secondaires est obtenue en

sommant l'ensemble des énergies cinétiques des électrons secondaires divisé par le nombre d'électrons secondaires. Ainsi, la figure III-12 montre l'énergie cinétique moyenne des électrons secondaires en fonction de l'énergie des protons incidents obtenue par les modèles CTMC-COB, CDW-EIS et FBA-CW. Les résultats obtenus par ces derniers sont en très bon accord sauf à basses énergies où les résultats des modèles CTMC-COB et FBA-CW sont légèrement surestimés. Par ailleurs, nous constatons une très bonne convergence de nos résultats avec ceux issus du code développé par Uehara *et al.* [101] notamment lorsque l'on utilise le modèle CDW-EIS.

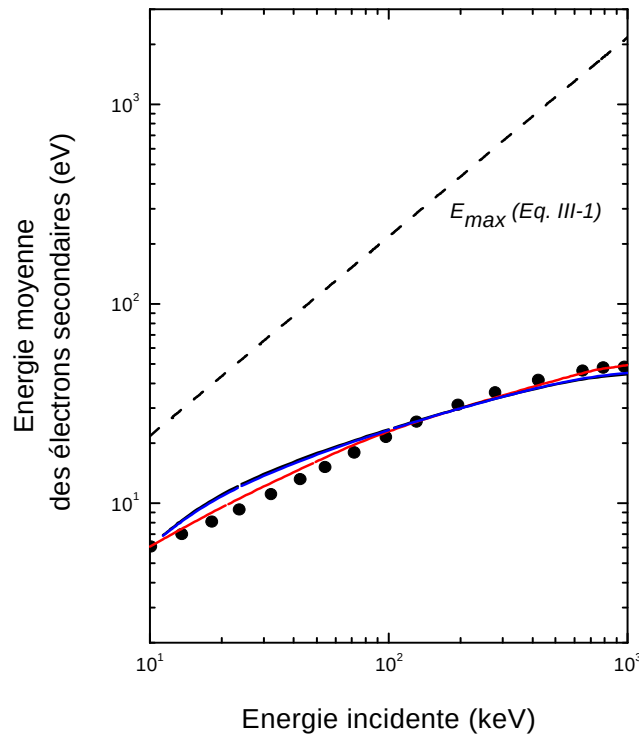


Figure III-12 : Energie moyenne des électrons secondaires obtenue par TILDA2 pour le transport de protons dans l'eau vapeur avec les modèles CTMC-COB (ligne noire), FBA-CW (ligne bleue) et CDW-EIS (ligne rouge), comparée aux résultats issus du code développé par Uehara *et al.* [101] (cerles).

II. 1. 3. Fraction de charge d'équilibre théorique

Quand un projectile pénètre dans l'eau, il subit une série d'interactions qui engendrent des changements de son état de charge initial via les processus de capture et de stripping. Dans le cas du proton, son état de charge oscille donc entre 1 (pour H^+) et 0 (pour H^0), la distribution de ce dernier étant régie par les sections efficaces totales de capture $\sigma_{capture}$ et de stripping $\sigma_{stripping}$. Ainsi, la fraction de charge à équilibre $f(H^+)$ et $f(H^0)$ pour les ions H^+ et H^0 est alors définie [102] par :

$$f(H^+) = \frac{\sigma_{capture}}{\sigma_{capture} + \sigma_{stripping}} \text{ et } f(H^0) = \frac{\sigma_{stripping}}{\sigma_{capture} + \sigma_{stripping}}. \quad (\text{III-4})$$

La figure III-13 montre la fraction de charge à l'équilibre obtenue pour des protons incidents dans l'eau en phase vapeur, par application des modèles CTMC-COB, CDW et CDW-EIS et comparée aux résultats proposés par Olivera *et al.* [103] et Endo *et al.* [6].

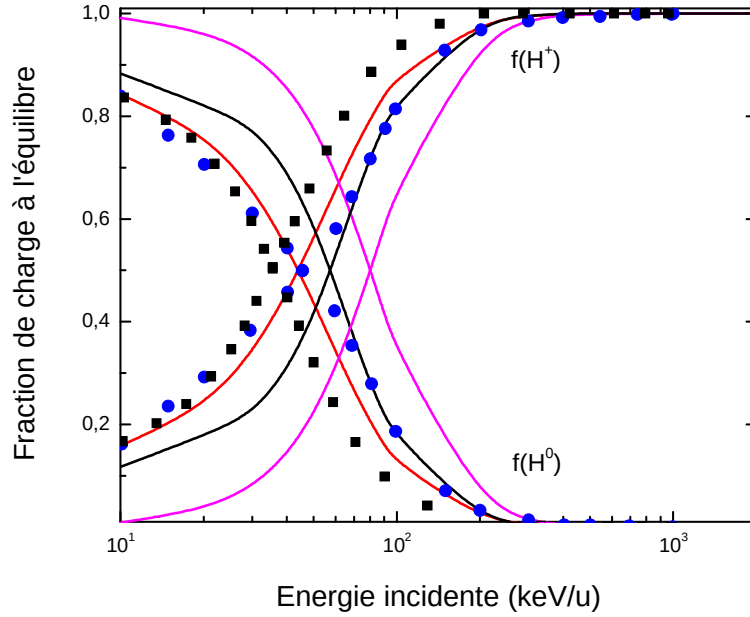


Figure III-13 : Fraction de charge à l'équilibre de protons dans l'eau en phase vapeur obtenue par les modèles CTMC-COB (ligne noire), CDW (ligne magenta) et CDW-EIS (ligne rouge). Comparaison avec les résultats reportés par Olivera *et al.* [103] (cercles) et par Endo *et al.* [6] (carrés).

Nous observons que le résultat obtenu via le modèle CDW-EIS offre un bon accord avec les résultats d'Olivera *et al.* [103] et d'Endo *et al.* [6], accord que nous observons aussi pour le résultat obtenu via le modèle CTMC-COB à hautes énergies ($E_{ion} > 70$ keV/u) où le modèle est valide. Cependant, nous constatons un décalage pour les résultats issus du modèle CDW ce qui est dû aux sections efficaces de capture issues de ce modèle qui sont surestimées par rapport aux modèles CDW-EIS et CTMC-COB, comme nous l'avons déjà observé dans le chapitre 2.

II. 1. 4. Pouvoir d'arrêt électronique théorique

Le pouvoir d'arrêt est une grandeur physique caractéristique de tout parcours de particules chargées dans la matière. Suivant les processus ionisants pris en compte, ce dernier peut être plus au moins approximé et nous trouvons dans la littérature deux approches différentes que nous présentons ci-dessous :

- La première approche est celle proposée par Dingfelder *et al.* [3] dans laquelle la section efficace totale de pouvoir d'arrêt σ_{st} , s'écrit :

$$\sigma_{st} = \sum_{i,j,i \neq j} \phi_i (\sigma_{st,i} + \sigma_{ij} T_{ij}), \quad (\text{III-5})$$

où ϕ_i est la probabilité de trouver l'ion incident dans l'état de charge i (1 pour le proton et 0 pour l'atome neutre), $\sigma_{st,i}$ étant la section efficace totale de pouvoir d'arrêt de l'état de charge i et σ_{ij} la section efficace totale du changement de charge de l'état i vers l'état j (σ_{10} pour la capture et σ_{01} pour le stripping). T_{ij} est l'énergie perdue lors des changements d'état de charge. Nous considérons simplement les processus simples (simple capture et stripping).

Dans le cas du proton, nous avons deux états de charge du projectile : $i = 0$ pour l'hydrogène neutre et $i = 1$ pour le proton. Ainsi, nous pouvons écrire la relation III-5 comme :

$$\sigma_{st} = \phi_0 (\sigma_{st,0} + \sigma_{01} T_{01}) + \phi_1 (\sigma_{st,1} + \sigma_{10} T_{10}). \quad (\text{III-6})$$

Par ailleurs, dans leur approche, Dingfelder *et al.* font l'hypothèse suivante :

$T_{01} + T_{10} = I_0 + \frac{mV_{ion}^2}{2}$, et définissent les probabilités ϕ_0 et ϕ_1 telles que :

$$\phi_0 = \frac{\sigma_{10}}{\sigma_{10} + \sigma_{01}} \text{ et } \phi_1 = \frac{\sigma_{01}}{\sigma_{10} + \sigma_{01}}.$$

Ils réécrivent alors le pouvoir d'arrêt électronique comme :

$$\sigma_{st} = \phi_0 \sigma_{st,0} + \phi_1 \sigma_{st,1} + \sigma_{st,CC}, \quad (\text{III-7})$$

où $\sigma_{st,i} = \int_E \frac{d\sigma_{ii}}{dE} dE$ et $\sigma_{st,CC} = \frac{\sigma_{10} \sigma_{01}}{\sigma_{10} + \sigma_{01}} (I_0 + E_c)$.

- La deuxième approche, reportée par Uehara *et al.* [82], prend en compte l'ensemble des contributions des processus ionisants. Ainsi, le pouvoir d'arrêt est donné par :

$$\sigma_{st} = \sum_j f(H^+) E_{transf}^j \sigma_j + \sum_k f(H^0) E_{transf}^k \sigma_k, \quad (\text{III-8})$$

où j représente les interactions liées à H^+ (simple ionisation, simple capture et excitation) et k celles liées à H^0 (simple ionisation, stripping et excitation), σ_j et σ_k étant les sections efficaces totales des processus j et k , et E_{trans}^j et E_{trans}^k les énergies moyennes transférées pour chacun de ces processus. $f(H^+)$ et $f(H^0)$ représentent les fractions de charge à l'équilibre respectivement pour H^+ et H^0 .

Nous présentons sur les figures III-14 et III-15 les pouvoirs d'arrêt total et partiels (par processus) dans ces deux approches en considérant successivement les sections efficaces totales issues des modèles CTMC-COB, FBA-CW et CDW-EIS. Les résultats obtenus sont comparés aux données expérimentales et théoriques existant dans la littérature.

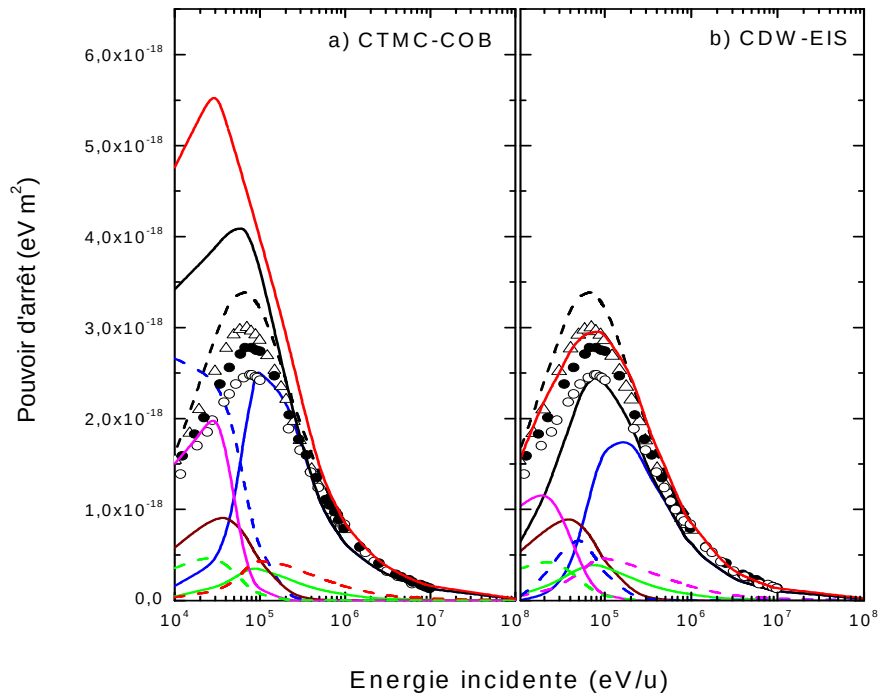


Figure III-14 : Pouvoir d'arrêt électronique total pour les protons dans l'eau en phase vapeur issu des modèles a) CTMC et b) CDW-EIS, obtenu par les deux approches (ligne noire, ligne rouge) et comparé aux valeurs expérimentales reportées par ICRU [4] (cercles pleins pour l'eau vapeur, cercles ouverts pour l'eau en phase liquide) et par Janni *et al.* [104] (triangles) et aux résultats issus du code développé par Uehara *et al.* [82] (lignes discontinues noires). Contributions des processus ionisants : simple ionisation par H^+ (ligne continue bleue), simple capture (ligne continue magenta), excitation par H^+ (ligne continue verte), simple ionisation par H^0 (ligne discontinue bleue), stripping (ligne discontinue magenta), excitation par H^0 (ligne discontinue verte) et la contribution $\sigma_{st,CC}$.

Nous observons pour le résultat issu du modèle CTMC-COB (fig. III-14 a) une bonne convergence avec les valeurs expérimentales reportées par ICRU [4] ou mesurées par Janni *et al.* [104] pour les énergies incidentes $E_{ion} > 100$ keV/u où notre modèle est valide. Ailleurs, une surestimation plus au moins importante existe due aux sections efficaces totales, notamment celle d'ionisation, qui sont surestimées. Pour le pouvoir d'arrêt issu du modèle CDW-EIS, comme dans le cas du parcours, nous avons un meilleur accord comme le montre la figure III-14 b, notamment entre nos résultats et les résultats d'Uehara *et al.* (obtenus par la même définition du pouvoir d'arrêt), accord que nous retrouvons globalement avec les résultats expérimentaux reportés. Par ailleurs, la comparaison entre les résultats des deux modèle CTMC-COB et CDW-

EIS montre d'une part une très bonne convergence à hautes énergies où les deux modèles donnent des sections efficaces très proches, et d'autre part une grande différence à basses énergies où les processus d'ionisation simple par H^+ et H^0 , qui dominent le pouvoir d'arrêt total, sont surestimés dans le modèle CTMC-COB. Cette constatation est d'autant plus visible lorsque l'on s'intéresse aux contributions relatives des différents processus ionisants au pouvoir d'arrêt total : un accord parfait est ainsi observé entre les pouvoirs d'arrêt dus à la capture et à l'excitation alors qu'une divergence importante existe pour les pouvoirs d'arrêts d'ionisation à basses énergies.

Dans ces conditions, nous avons voulu également évaluer l'influence de la description du processus d'ionisation sur le pouvoir d'arrêt, notamment en utilisant le modèle FBA-CW, tout en conservant une description des autres processus dans les modèles CTMC-COB (fig. III-15 a) et CDW-EIS (fig. III-15 b).

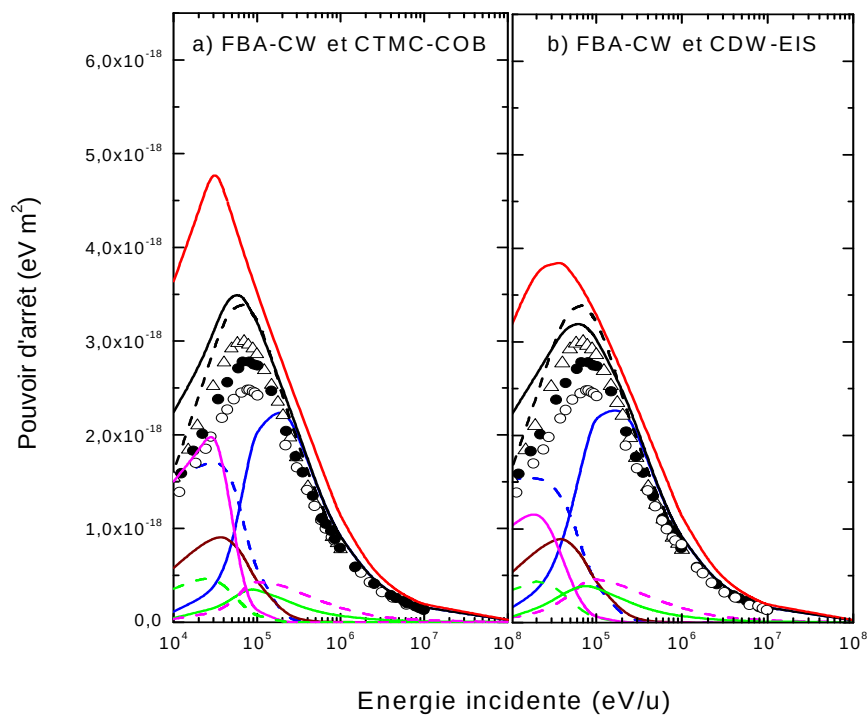


Figure III-15 : Pouvoir d'arrêt électronique total pour les protons dans l'eau en phase vapeur issu des modèles a) FBA-CW et CTMC-COB et b) FBA-CW et CDW-EIS, obtenu par les deux approches (ligne noire, ligne rouge) et comparé aux valeurs expérimentales reportées par ICRU [4] (cercles pleins pour l'eau vapeur, cercles ouverts pour l'eau en phase liquide) et par Janni et al. [104] (triangles), et aux résultats issus du code développé par Uehara et al. [82] (lignes discontinues noires). Contributions des processus ionisants : simple ionisation par H^+ (ligne continue bleue), simple capture (ligne continue magenta), excitation par H^+ (ligne continue verte), simple ionisation par H^0 (ligne discontinue bleue), stripping (ligne discontinue magenta), excitation par H^0 (ligne discontinue verte) et la contribution $\sigma_{st,CC}$.

Nous observons une bonne convergence à hautes énergies dans les deux cas et pour les deux approches du pouvoir d'arrêt. A basses énergies, nous constatons un bon accord avec les valeurs expérimentales reportées et avec les résultats issus du code d'Uehara *et al.* [82], alors que dans l'approche de Dingfelder *et al.* [3], une surestimation est observée. Enfin, les différentes contributions au pouvoir d'arrêt total sont identiques dans les deux approches sauf pour le pouvoir d'arrêt dû à la capture qui diverge à basses énergies, c'est-à-dire précisément là où les sections efficaces totales de capture divergent dans les deux modèles CTMC-COB et CDW-EIS.

A la lumière de la discussion des courbes III-14 et III-15, nous pouvons dire clairement que le pouvoir d'arrêt est extrêmement sensible aux sections efficaces utilisées notamment celle d'ionisation qui domine le pouvoir d'arrêt total. Nous constatons qu'en ce sens, le modèle CDW-EIS est le modèle qui offre le meilleur accord avec l'expérience alors que les modèles CTMC-COB et FBA-CW offrent un bon accord seulement à hautes énergies ($E_{ion} > 100$ keV/u).

II. 2. Etude de la structure détaillée de la trace des protons dans l'eau

Nous présentons dans la table III-4 la structure fine de la trace de protons dans l'eau obtenue via TILDA2, avec les fractions du nombre d'interactions induites par processus physique. Nous appliquons pour cela notre modèle CTMC-COB et le modèle CDW-EIS, et reportons les mêmes données issues de la simulation GEANT4 [100].

Plusieurs énergies incidentes ont été ainsi sélectionnées (20 keV/u, 100 keV/u, 1000 keV/u, 10000 keV/u,) de manière à clairement identifier les gammes d'énergies pour lesquelles le modèle théorique utilisé devient primordial. Ainsi, pour les grandes énergies (1000 keV/u, 10000 keV/u), un très bon accord est observé entre les deux modèles notamment pour les processus d'ionisation simple et double (H^+ et H^0), qui dominent le parcours des protons. En revanche, dans le nombre de captures induites, la différence des sections efficaces obtenue entre les deux modèles (cf. chapitre 2) se manifeste ici clairement avec des écarts de plus ou moins 200 à 300 %. De la même manière, le nombre de stripping présente lui aussi, pour les mêmes raisons, un écart de plus ou moins 200 %. A 100 keV/u, maximum du pouvoir d'arrêt, les observations sont identiques pour la capture mais également pour le processus d'ionisation dont la description via les deux modèles commence légèrement à diverger. Pour cette énergie, les processus d'ionisation et de capture (pour H^+), d'ionisation et de stripping (pour H^0) dominent. Enfin, a basses énergies, les divergences observées précédemment s'accroissent. En effet, le modèle CTMC-COB n'est plus pertinent pour ce domaine énergétique.

Par ailleurs, nous avons reporté les mêmes données issues de la simulation GEANT4 [100] avec lesquelles on observe un bon accord, ce dernier présentant cependant des résultats probablement supérieurs à ceux obtenus par TILDA2.

<i>Fraction (%)</i>	<i>Modèles pour les sections efficaces</i>	<i>20 keV/u</i>	<i>100 keV/u</i>	<i>1000 keV/u</i>	<i>10000 keV/u</i>
Ionisations (H^+)	CTMC-COB	4.63	26.02	78.95	89.25
	CDW-EIS	1.235	19.656	72.788	84.632
	GEANT4	9.82	28.519	77.25	89.956
Captures (H^+)	CTMC-COB	9.76	9.72	2.26	0.213
	CDW-EIS	31.648	18.318	4.069	0.762
	GEANT4	26.55	20.169	4.338	0.57
Doubles ionisations (H^+)	CTMC-COB	0.012	0.584	0.669	0.285
	CDW-EIS	0.66	0.910	0.905	0.441
	GEANT4	/	/	/	/
Transferts ionisations (H^+)	CTMC-COB	1.35	2.784	0.496	0.056
	CDW-EIS	6.58	6.4	1.308	0.244
	GEANT4	/	/	/	/
Excitations (H^+)	CTMC-COB	0.303	2.71	7.638	9.078
	CDW-EIS	1.641	4.359	9.736	11.832
	GEANT4	3.112	6.779	8.824	8.125
Ionisations (H^0)	CTMC-COB	70.33	43.127	7.34	0.800
	CDW-EIS	11.00	20.077	4.683	0.875
	GEANT4	34.026	24.384	5.246	0.689
Stripping (H^0)	CTMC-COB	10.92	12.469	2.46	0.268
	CDW-EIS	38.13	24.697	5.375	0.574
	GEANT4	26.445	20.144	4.338	0.569
Excitations (H^0)	CTMC-COB	2.66	2.579	0.469	0.051
	CDW-EIS	9.649	5.584	1.134	0.210
	GEANT4	/	/	/	/

Table III-4 : Nombres d'interactions pour chaque processus ionisants obtenus pour 100 protons envoyés dans l'eau vapeur issues de TILDA2 et comparés à celles de GEANT4-DNA [100].

IV – Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la simulation Monte Carlo que nous avons développée pour le suivi de protons dans l'eau. A partir du travail théorique réalisé dans le chapitre 2 sur les sections efficaces d'interaction, nous avons ainsi évalué l'influence de ces dernières (issues des modèles CTMC-COB, FBA-CW et CDW / CDW-EIS) sur la description du transport de protons dans l'eau. Les résultats obtenus en termes de parcours, de dépôts d'énergie, de pouvoir d'arrêt, de fractions de charge... ont montré une parfaite convergence, notamment à hautes énergies. Par ailleurs, nous avons constaté que le modèle CDW-EIS était le modèle qui offrait le meilleur accord avec les données de la littérature sur l'ensemble du domaine énergétique [10 keV/u - 100 MeV/u] considéré, notre modèle CTMC-COB présentant un bon accord pour des énergies supérieures à 100 keV/u, son domaine de validité.

Dans le chapitre suivant, il est question de modéliser la matière biologique de manière plus réaliste. Ainsi, nous proposons d'étendre notre simulation TILDA2 au suivi de protons dans un milieu constitué d'entités biologiques comme les bases de l'ADN.

CHAPITRE IV
**Modélisation du transport d'ions dans
la matière biologique :
de l'eau vers l'ADN.**

Introduction

Comme nous l'avons vu dans les chapitres 2 et 3, nous avons modélisé le milieu biologique par de l'eau, élément qui reste le composant principal de la cellule à environ 80% en masse. Cette approche nous a permis notamment une étude approfondie des interactions {protons - molécule d'eau} et de leurs conséquences en termes de parcours et de dépôts d'énergie induits via notre simulation TILDA2. Cependant, la composition de la cellule est plus riche et plus complexe que cela. En effet, elle est le siège de l'information génétique, codée sous forme de gènes localisés sur une macromolécule : *l'acide désoxyribonucléique* (ADN). Cette information est contenue au niveau des chromosomes qui sont constitués d'un double brin d'ADN dans lequel réside l'information génétique nécessaire au fonctionnement de la cellule. Il apparaît donc utile de réfléchir à une autre description de la matière biologique par le biais des composants de l'ADN. Ceci est d'autant plus important que de nombreuses expériences, comme par exemple l'incorporation de l'iode 125 dans des sites différents de la cellule [108], ont clairement mis en évidence que l'ADN situé à l'intérieur du noyau cellulaire était la cible privilégiée des irradiations et que les dommages subis par cette macromolécule étaient corrélés aux effets biologiques.

De ce fait, l'étude des rayonnements sur le corps humain et plus particulièrement l'étude des interactions induites par protons implique de s'intéresser aux effets de ces derniers sur la cellule et donc sur l'ADN. Cependant, considérer l'ensemble des constituants de l'ADN reste une démarche complexe nécessitant en particulier la prise en compte des quatre bases azotées (Adénine, Cytosine, Guanine et Thymine) de l'ADN, du groupement sucre-phosphate,... Nous proposons tout de même, afin de se rapprocher le plus de la réalité physique et biologique de la matière vivante, de s'intéresser, d'une part, à l'étude des interactions {ions chargés - bases de l'ADN} et, d'autre part, de modéliser le transport de protons dans une cible biologique plus réaliste.

Ainsi, comme précédemment dans le cas de l'eau, nous présentons dans ce chapitre une étude détaillée des interactions inélastiques simples et doubles induites par les ions H^+ , He^{2+} et C^{6+} sur les 4 bases de l'ADN (Adénine, Cytosine, Thymine et Guanine) ainsi que sur la molécule d'Uracile (base azotée considérée comme le pendant de la Thymine dans l'ARN). Les résultats obtenus dans notre approche CTMC-COB sont comparés à ceux issus des théories quantiques présentées dans le chapitre 2 (FBA-CW, CDW et CDW-EIS).

Par ailleurs, nous présentons dans la seconde partie de ce chapitre une extension du code TILDA2 via l'étude de la structure de trace de protons dans un milieu biologique plus réaliste

l'ADN, de manière à mettre clairement en évidence l'importance de la prise en compte des sections efficaces {particules chargées - ADN} en radiobiologie. Cependant, la matière biologique considérée dans ce chapitre sera simplifiée et réduite à un milieu constitué uniquement de Guanine. Cela nous donnera déjà un premier aperçu de l'influence des interactions avec l'ADN sur le suivi des particules chargées dans le milieu biologique. Il va de soi que ceci ne constitue qu'une première approche et que dans un futur proche, l'ensemble des constituants de l'ADN (y compris le groupement sucre-phosphate) devront être pris en considération.

I. Le milieu biologique représenté par l'ADN

L'ADN est un polymère qui se présente sous forme de double hélice où chaque monomère est une combinaison de trois éléments biologiques différents : un phosphate, un sucre et une base azotée qui forment, ensemble, un nucléotide.

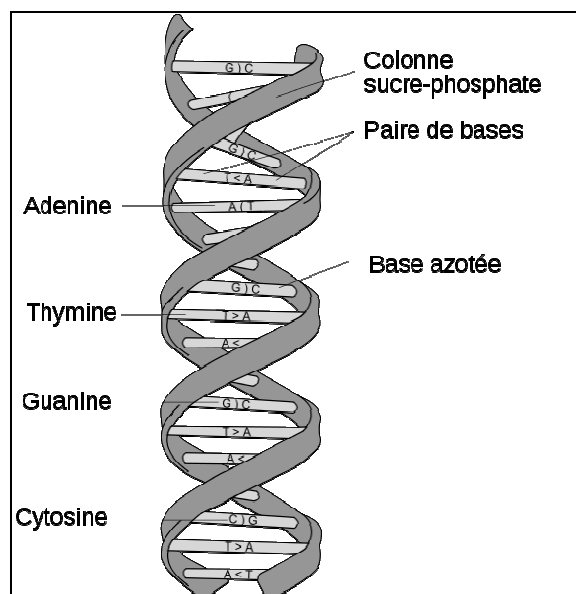


Figure IV-1 : Représentation hélicoïdale de la macromolécule d'ADN [105].

Chacune des chaînes est formée d'une alternance de sucres et de groupes phosphate. A chaque sucre est attachée l'une des 4 bases azotées dans l'ADN : Adénine, Cytosine, Guanine et Thymine, formant ainsi 4 nucléotides différents.

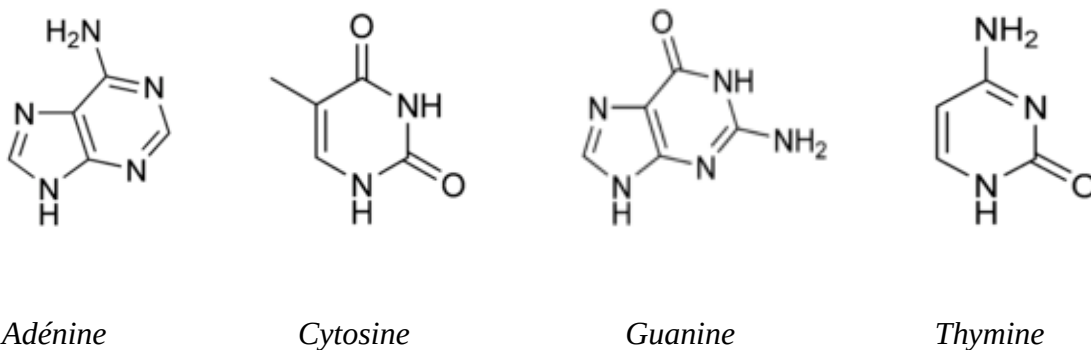


Figure IV-2 : Représentation moléculaire des 4 bases de l'ADN [105].

Le brin d'ADN est en fait une succession de nucléotides différents. Le second brin est complémentaire du premier : il est obtenu par complémentarité de chacune des bases azotées qui s'apparient les unes aux autres via des liaisons hydrogènes chargées d'assurer la stabilité de l'hélice en maintenant les deux chaînes de l'ADN unies. C'est ainsi que l'adénine est reliée à la thymine, et que la guanine est reliée à la cytosine.

La macromolécule d'ADN présente un diamètre de 2 nm entre ses hélices, chacune d'elles ayant un pas de 3,4 nm comprenant 10 paires de bases azotées. La composition en bases de l'ADN est caractéristique de chaque espèce et toutes les cellules somatiques d'un organisme ont un ADN de même composition. La cellule humaine contient par exemple $5.5 \cdot 10^9$ paires de bases ou paires de nucléotides, réparties en $2n = 46$ chromosomes. L'ADN peut se structurer en spirale et apparaître sous une forme plus au moins condensée suivant la phase cellulaire dans laquelle elle se trouve.

II. Les effets des rayonnements ionisants sur l'ADN

Nous venons de voir que l'ADN est un composant important dans la matière vivante pour plusieurs raisons. Elle est à la fois le siège de l'information génétique et la cible directe des irradiations subies par la matière biologique. De ce fait, l'ADN joue un rôle primordial dans le devenir de la cellule irradiée suivant la gravité des lésions induites, de la formation de tumeurs malignes jusqu'à la mort cellulaire.

II. 1. Les dommages radio-induits de l'ADN

L'action de rayonnements sur l'ADN est habituellement décrite en termes d'effets directs et indirects. Alors que les premiers concernent des dépôts d'énergie localisés sur un des constituants de l'ADN, les seconds résultent de l'absorption du rayonnement par l'environnement de l'ADN, provoquant la formation d'espèces radicalaires. Ce sont ces dernières qui diffusent et qui peuvent alors interagir chimiquement avec l'ADN et ses constituants.

Les dommages essentiels de la molécule d'ADN peuvent dès lors se répartir en deux groupes :

- **les lésions qui concernent la macromolécule et son squelette** : ce sont des ruptures de la chaîne sucre-phosphate liant les bases de l'ADN. On distingue les cassures simple brin correspondant à une unique lésion localisée sur un des brins de l'ADN des cassures double brin où deux cassures simples se positionnent en vis-à-vis et séparées d'une distance inférieure ou égale à une dizaine de paires de bases.
- **les lésions localisées sur les bases de l'ADN** : elles peuvent être altérées ou partiellement détruites suite à l'irradiation.

Les conséquences de l'irradiation (cf. figure IV-3) dépendent de la gravité des dommages incidents :

- pour une atteinte mineure, les enzymes réparatrices de la cellule peuvent réparer la lésion. Cependant, la réparation peut ne pas être fidèle, la séquence de gènes du brin d'ADN lésé va alors être altérée et il y aura apparition de *lésions géniques* provoquant dans la cellule des mutations géniques. Et au cours des divisions cellulaires ultérieures, la cellule va modifier son patrimoine génétique.
- pour une lésion majeure non réparable, l'irradiation conduit à la mort de la cellule qui peut être immédiate ou bien différée dans le temps.

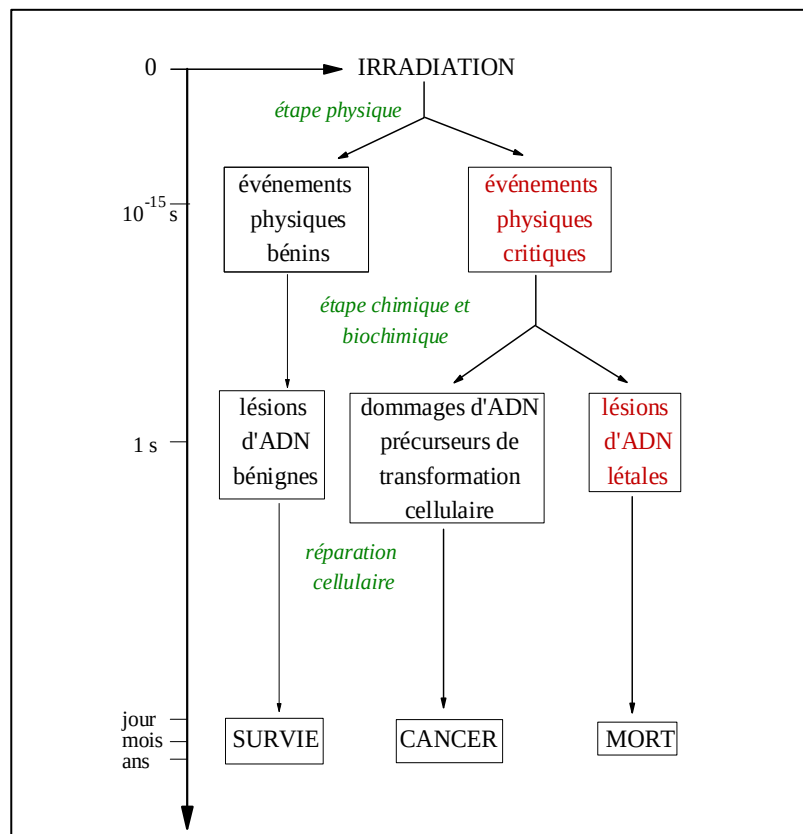


Figure IV-3 : Conséquences dans le temps d'une irradiation sur le milieu biologique [108].

Un des problèmes majeurs en radiobiologie est de pouvoir identifier les lésions critiques de l'ADN et en particulier de distinguer les lésions induisant la formation de cellules mutantes des lésions conduisant à la mort cellulaire.

II. 2. Les processus de réparation de l'ADN

Les mécanismes de réparation des dommages induits par les irradiations dans l'ADN ne sont pas parfaitement connus. Cependant, dans le cas où l'irradiation provoque des lésions mineures, des enzymes internes à la cellule déclenchent un processus de réparation durant lequel le cycle de prolifération de la cellule est ralenti ou arrêté. Dans le cas d'une cassure simple brin, la réparation se fait par simple réplication du brin opposé via la complémentarité des bases impliquées dans la lésion ou par excision de la base ou du nucléotide altéré. En revanche, dans le cas d'une cassure double brin, la réparation semble plus compliquée et implique des incorrections qui peuvent conduire à des conséquences graves, tant à court terme avec la mort cellulaire qu'à long terme avec l'induction de mutations et/ou d'aberrations chromosomiques.

Ainsi, la réparation passe par plusieurs étapes que l'on résume comme indiqué sur la figure IV-4 :

- (1) : constatations de l'altération grâce à la protéine p53,
- (2) et (3) : excision de la base ou du nucléotide altéré élargissant le trou provoqué par une endonucléase,
- (4) la polymérase agit,
- (5) une ligase permet la liaison des brins,
- (6) la réparation est complète.

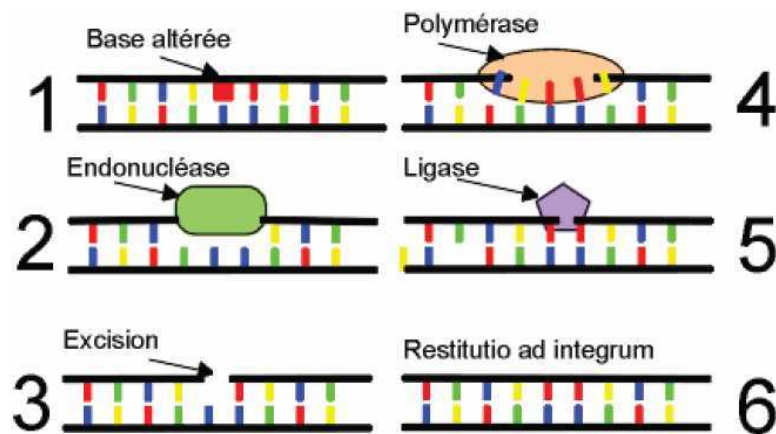


Figure IV-4 : Processus de réparation des lésions sur l'ADN [105].

III. Etude des interactions induites par les ions sur les bases de l'ADN/ARN

Comme nous venons de le préciser précédemment, l'interaction {particules chargées - ADN} est un enjeu important pour comprendre et appréhender les effets radio-induits qui en découlent. Le cas des ions est de ce point de vue incontournable au vu de leur utilisation en radiothérapie. C'est pour répondre à cet enjeu que nous étudions l'interaction {ions légers (H^+ , He^{2+} et C^{6+}) - ADN} par application de notre modèle théorique classique CTMC-COB. Par ailleurs, une comparaison avec les prédictions obtenues dans les modèles quantiques précédemment (FBA-CW, CDW2 et CDW-EIS) est également proposée. Du point de vue expérimental, la littérature est pauvre en résultats et seules quelques rares études existent, comme le récent le travail de Tabet *et al.* [109] consacré à l'irradiation de molécules biologiques (bases de l'ADN et de l'ARN) par impact de protons dans le domaine de vitesses proches du pic de Bragg (80 - 150 keV/u).

Sur le plan théorique, les collisions sur l'ADN ont surtout été orientées sur les électrons et très peu sur les ions. C'est la raison pour laquelle nous traitons, dans le cadre de ce travail, les collisions {ions multichargés - bases de l'ADN/ARN}. D'un point de vue moléculaire, les cinq bases sont décrites, pour le modèle CTMC-COB, via leurs orbitales moléculaires et leurs niveaux énergétiques correspondant [110,111] (cf. table IV-I).

L'ensemble des sections efficaces totales obtenues par le modèle CTMC-COB [113] est comparé aux prédictions quantiques FBA-CW, CDW2 et CDW-EIS et aux rares résultats expérimentaux issus des travaux de Tabet *et al.* [109] et aux très récents travaux reportés par nos collègues indiens sur la molécule d'Uracile [112].

Orbitales moléculaires	Energie de liaison (en unités atomiques)				
	Adenine	Cytosine	Guanine	Thymine	Uracile
1	-1564.10^2	-2050.10^2	-2053.10^2	-2055.10^2	-2054.10^2
2	-1560.10^2	-1563.10^2	-1564.10^2	-2055.10^2	-2054.10^2
3	-1557.10^2	-1559.10^2	-1563.10^2	-1564.10^2	-1564.10^2
4	-1556.10^2	-1554.10^2	-1561.10^2	-1563.10^2	-1563.10^2
5	-1555.10^2	-1137.10^2	-1557.10^2	-1142.10^2	-1142.10^2
6	-1133.10^2	-1135.10^2	-1556.10^2	-1138.10^2	-1138.10^2
7	-1133.10^2	-1133.10^2	-1140.10^2	-1133.10^2	-1134.10^2
8	-1132.10^2	-1125.10^2	-1137.10^2	-1126.10^2	-1127.10^2
9	-1131.10^2	-1378.10^1	-1132.10^2	-1124.10^2	-1435.10^1
10	-1125.10^2	-1293.10^1	-1131.10^2	-1424.10^1	-1396.10^1
11	-1366.10^1	-1259.10^1	-1125.10^2	-1387.10^1	-1314.10^1
12	-1295.10^1	-1166.10^1	-1390.10^1	-1302.10^1	-1247.10^1
13	-1242.10^1	-1064.10^1	-1357.10^1	-1237.10^1	-1089.10^1
14	-1183.10^1	-8997.10^0	-1333.10^1	-1105.10^1	-9346.10^0
15	-1149.10^1	-8724.10^0	-1218.10^1	-9679.10^0	-9025.10^0
16	-1031.10^1	-7618.10^0	-1215.10^1	-9125.10^0	-8084.10^0
17	-8916.10^0	-7519.10^0	-1174.10^1	-8905.10^0	-7660.10^0
18	-8732.10^0	-7108.10^0	-1028.10^1	-7685.10^0	-7159.10^0
19	-8444.10^0	-6725.10^0	-9039.10^0	-7616.10^0	-6775.10^0
20	-7728.10^0	-6238.10^0	-8823.10^0	-7051.10^0	-6696.10^0
21	-7307.10^0	-6189.10^0	-8411.10^0	-6684.10^0	-6529.10^0
22	-6942.10^0	-6053.10^0	-7961.10^0	-6594.10^0	-6149.10^0
23	-6697.10^0	-5857.10^0	-7380.10^0	-6334.10^0	-6023.10^0
24	-6346.10^0	-5306.10^0	-7268.10^0	-6114.10^0	-5708.10^0
25	-6272.10^0	-4843.10^0	-6978.10^0	-5880.10^0	-5264.10^0
26	-6085.10^0	-4370.10^0	-6696.10^0	-5655.10^0	-4834.10^0
27	-5880.10^0	-4127.10^0	-6509.10^0	-5528.10^0	-4487.10^0
28	-5518.10^0	-3829.10^0	-6295.10^0	-5498.10^0	-4373.10^0
29	-4930.10^0	-3378.10^0	-6077.10^0	-5056.10^0	-3696.10^0
30	-4921.10^0		-5964.10^0	-4723.10^0	
31	-4485.10^0		-5913.10^0	-4403.10^0	
32	-4208.10^0		-5419.10^0	-4261.10^0	
33	-4059.10^0		-4939.10^0	-3483.10^0	
34	-3685.10^0		-4558.10^0		
35	-3057.10^0		-4367.10^0		
36			-4263.10^0		
37			-4256.10^0		
38			-4047.10^0		
39			-2963.10^0		

Table IV-I : Table des niveaux d'énergies des bases de l'ADN/ARN.

III. 1. Processus simples sur les 4 bases de l'ADN induits dans le modèle CTMC-COB

Nous présentons dans cette partie les sections efficaces totales d'ionisation et de capture obtenues par application de notre modèle CTMC-COB sur les systèmes collisionnels $\{(H^+, He^{2+}, C^{6+})$ - bases de l'ADN (Adénine, Cytosine, Thymine, Guanine) $\}$.

III. 1. 1. Simple ionisation des bases de l'ADN par impact d'ions H^+ , He^{2+} et C^{6+}

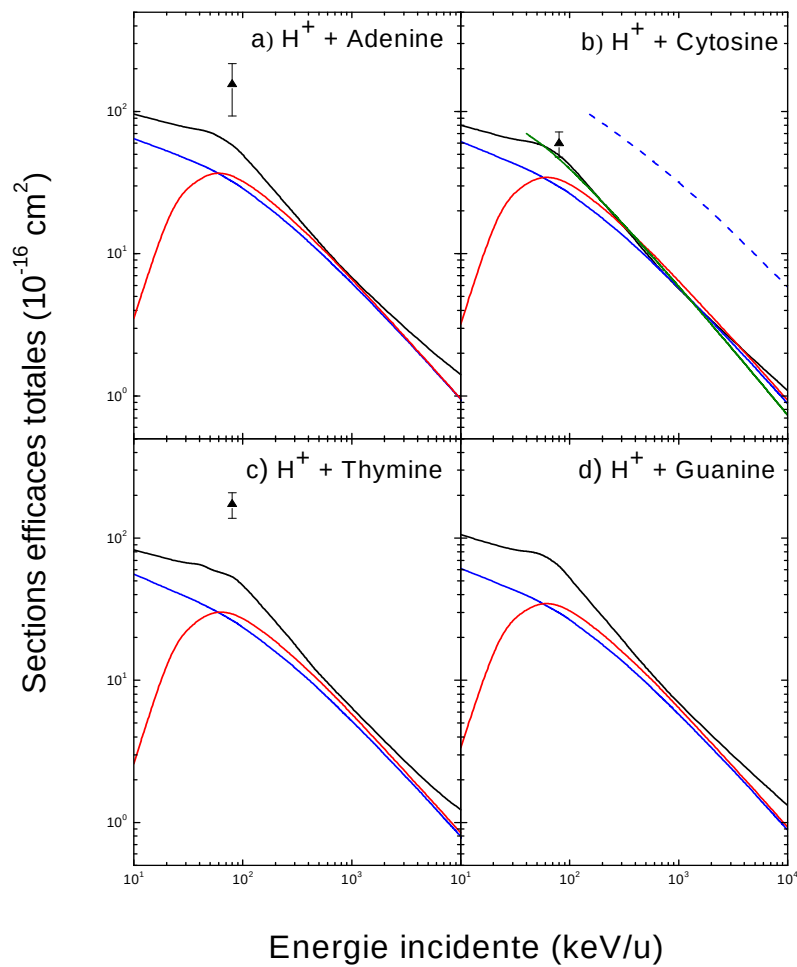


Figure IV-5 : Sections efficaces totales d'ionisation des bases de l'ADN par impact de protons obtenues par application du modèle CTMC-COB (lignes noires). Comparaison avec les résultats des modèles FBA-CW (issus de Champion et al. [114] (lignes continues bleues) et de Dal Cappello et al. [116] pour la Cytosine (ligne discontinue bleue)) et CDW-EIS [115] (lignes rouges). Le résultat semi-empirique obtenu avec la formule de Stolterfoht et al. [75] (ligne verte) pour la Cytosine (b) ainsi que les résultats expérimentaux de Tabet et al. [109] (triangles) sont reportés.

Nous présentons sur la figure IV-5 les sections efficaces totales de simple ionisation [113] par impact de protons sur les bases de l'ADN : Adénine (fig. IV-5 a), Cytosine (fig. IV-5 b), Thymine (fig. IV-5 c) et Guanine (fig. IV-5 d) issues de notre modèle CTMC-COB. Les résultats obtenus sont comparés aux prédictions théoriques des modèles quantiques FBA-CW [114] et CDW-EIS [115].

Nous observons globalement un très bon accord entre les 3 approches à hautes énergies ($E_{ion} > 100$ keV/u) alors qu'à basses énergies d'impact, une divergence entre les résultats issus des modèles (CTMC-COB, FBA-CW et CDW-EIS) existe, divergence déjà observée dans le cas de la molécule d'eau (cf. chapitre 2).

Dans le cas de la Cytosine (fig. IV-5 b), nous comparons notre section efficace totale à celle issue de Dal Capello *et al.* [116] également obtenue dans l'approximation de Born I. Cette dernière montre clairement une surestimation d'un ordre de grandeur, probablement due à la description de la fonction d'onde cible. En effet, alors que les travaux de Champion *et al.* [114] utilisent une fonction d'onde multicentrique de type CNDO (issue de la description proposée par Bernhardt et Paretzke [117]), Dal Cappello *et al.* [116] ont privilégié une description monocentrique de type Gaussienne. Par ailleurs, nous reportons également la section efficace semi-empirique suivant la formule de Rutherford proposée par Stolterfoht *et al.* [75] et décrite dans le chapitre 2 qui montre un très bon accord avec nos résultats.

Enfin, notons le report du seul point expérimental trouvé dans la littérature proposé par Tabet *et al.* [109] pour des protons de 80 keV sur l'Adénine, la Cytosine et la Thymine mettant en évidence une nette surestimation (d'un facteur de 2 à 5) pour le cas de l'Adénine et de la Thymine alors qu'un très bon accord est observé avec nos résultats dans le cas de la Cytosine.

De la même manière, nous présentons sur les figures IV-6 et IV-7 les sections efficaces totales d'ionisation des 4 bases de l'ADN par impact d'ions He^{2+} et C^{6+} . Les résultats obtenus par notre modèle CTMC-COB sont comparés à ceux issus du modèle FBA-CW [114] et offrent, comme dans le cas du proton, un bon accord pour des énergies supérieures à 100 keV/u tandis qu'une divergence existe pour les basses énergies d'impact.

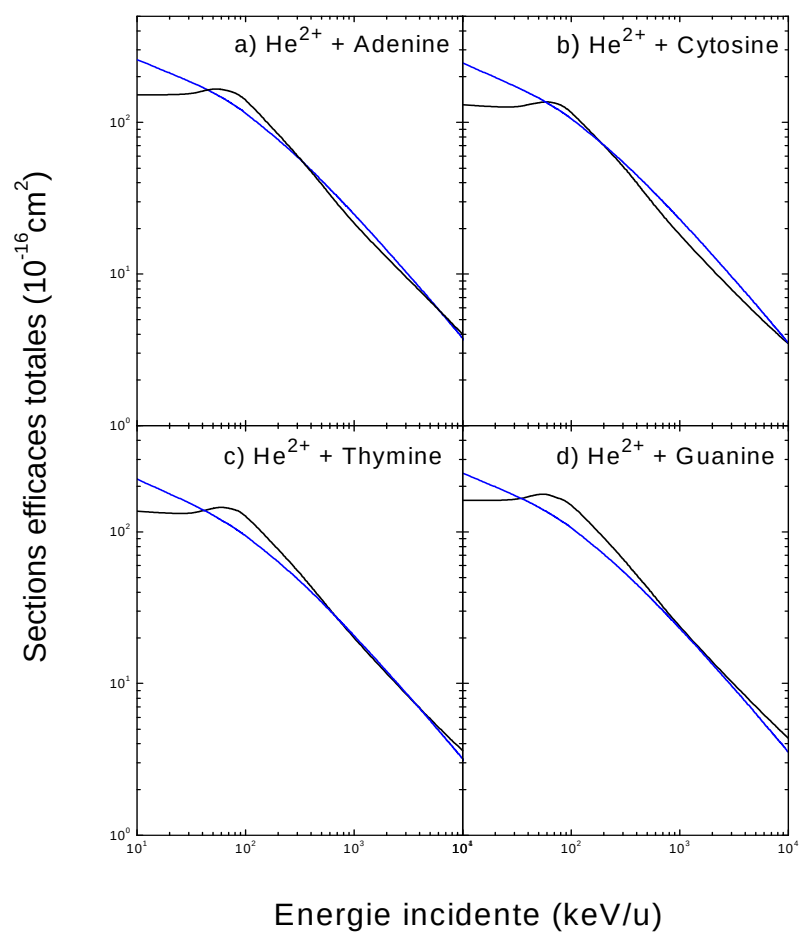


Figure IV-6 : Sections efficaces totales d'ionisation des bases de l'ADN par impact de particules α obtenues par application du modèle CTMC-COB (lignes noires) et comparées aux résultats issus du modèle FBA-CW issus des travaux de Champion et al. [114] (lignes bleues).

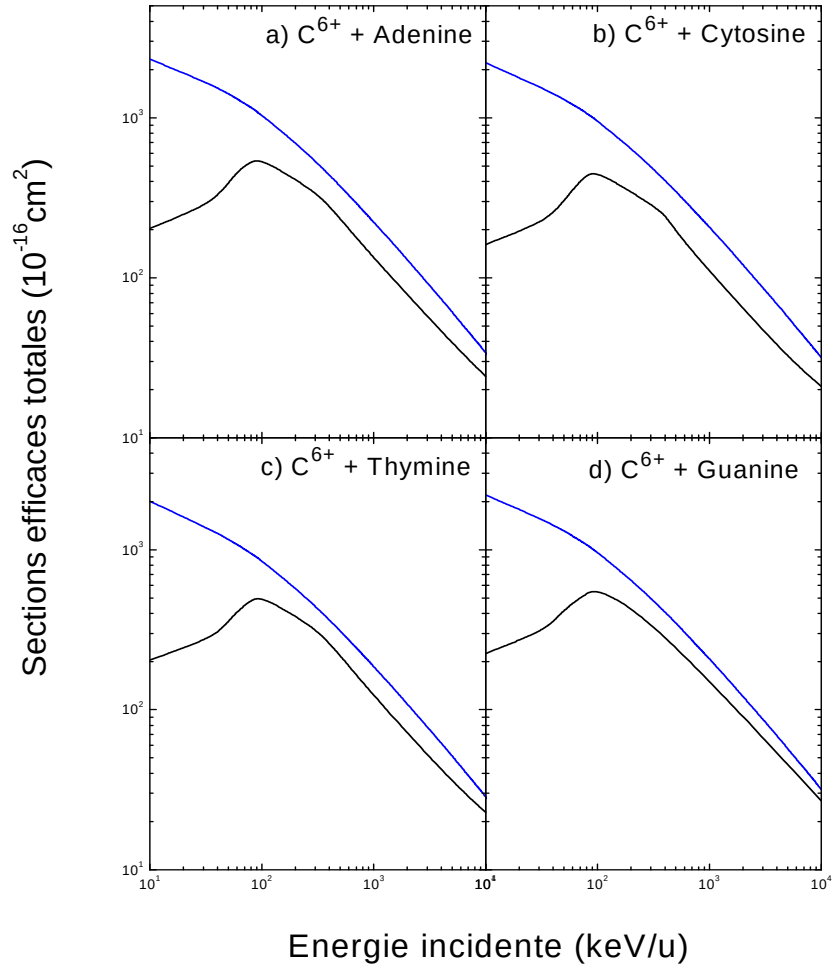


Figure IV-7 : Sections efficaces totales d'ionisation des bases de l'ADN par impact d'ions C^{6+} obtenues par application du modèle CTMC-COB (lignes noires) et comparées aux résultats issus du modèle FBA-CW issus des travaux de Champion et al. [114] (lignes bleues).

III. 1. 2. Simple capture sur les bases de l'ADN par impact d'ions H^+ , He^{2+} et C^{6+}

Les figures IV-8, IV-9 et IV-10 présentent les sections efficaces totales de simple capture [113] pour les des systèmes $\{H^+ - \text{bases de l'ADN}\}$, $\{He^{2+} - \text{bases de l'ADN}\}$ et $\{C^{6+} - \text{bases de l'ADN}\}$, obtenues par l'application de notre modèle classique CTMC-COB et comparées aux résultats quantiques issus des modèles CDW [118] et CDW-EIS [115].

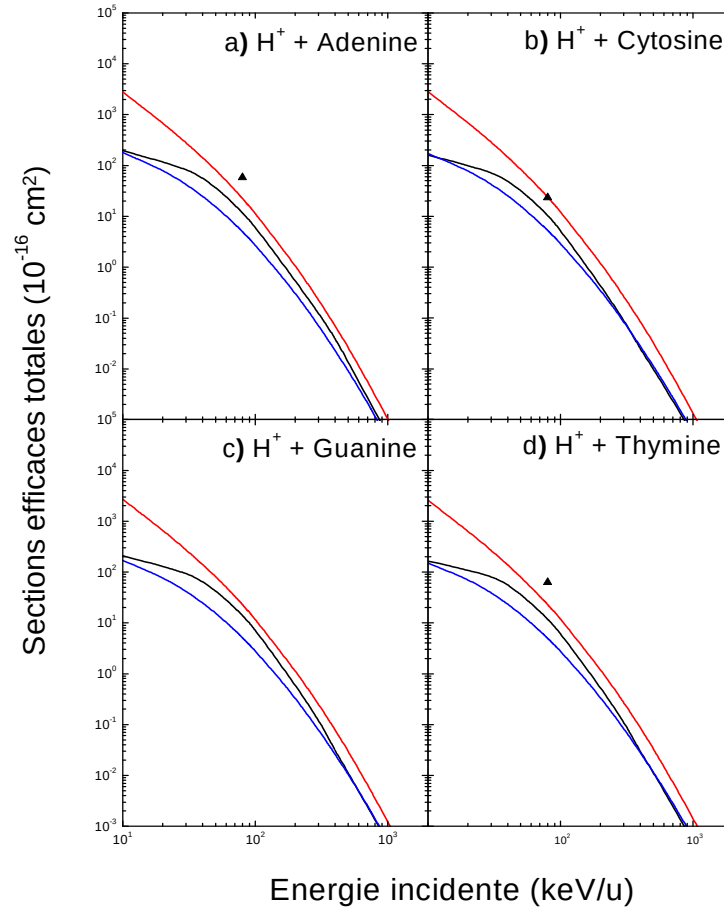


Figure IV-8 : Sections efficaces totales de simple capture des bases de l'ADN par impact de protons obtenues par application du modèle CTMC-COB (lignes noires). Comparaison avec les résultats quantiques obtenus dans les modèles CDW [118] (lignes rouges) et CDW-EIS [115] (lignes bleues). Les résultats expérimentaux de Tabet *et al.* [109] (triangles) sont également reportés.

L'ensemble des résultats obtenus issus des trois modèles offrent une très bonne convergence pour des énergies supérieures à quelques centaines de keV/u et divergent de façon plus ou moins importante à basses énergies. Expérimentalement, nous avons reporté le seul résultat existant dans la littérature pour le cas de protons sur les molécules d'Adénine, de Cytosine et de Thymine, à savoir le résultat de Tabet *et al.* [109] pour une énergie incidente de 80 keV. Un bon accord est observé alors dans le cas de la Cytosine alors qu'une légère surestimation apparaît pour l'Adénine et la Thymine.

De la même manière, les figures IV-9 et IV-10 reportent les sections efficaces totales de capture des 4 bases de l'ADN par impact d'ions He^{2+} et C^{6+} . Ces dernières sont comparées aux résultats quantiques obtenus par les modèles CDW [118] et CDW-EIS [115] et montrent une

bonne convergence à hautes énergies tandis qu'à basses énergies ($E_{ion} < 100$ keV/u), une divergence existe.

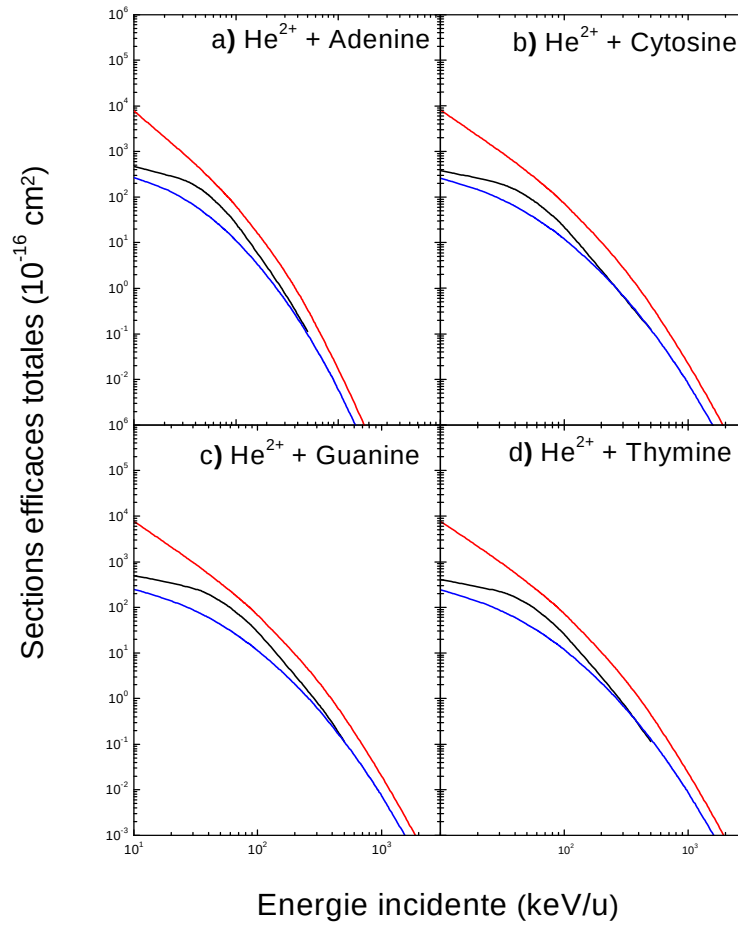


Figure IV-9 : Sections efficaces totales de simple capture des bases de l'ADN par impact de particules α obtenues par application du modèle CTMC-COB (lignes noires), comparées aux résultats quantiques des modèles CDW [118] (lignes rouges) et CDW-EIS [115] (lignes bleues).

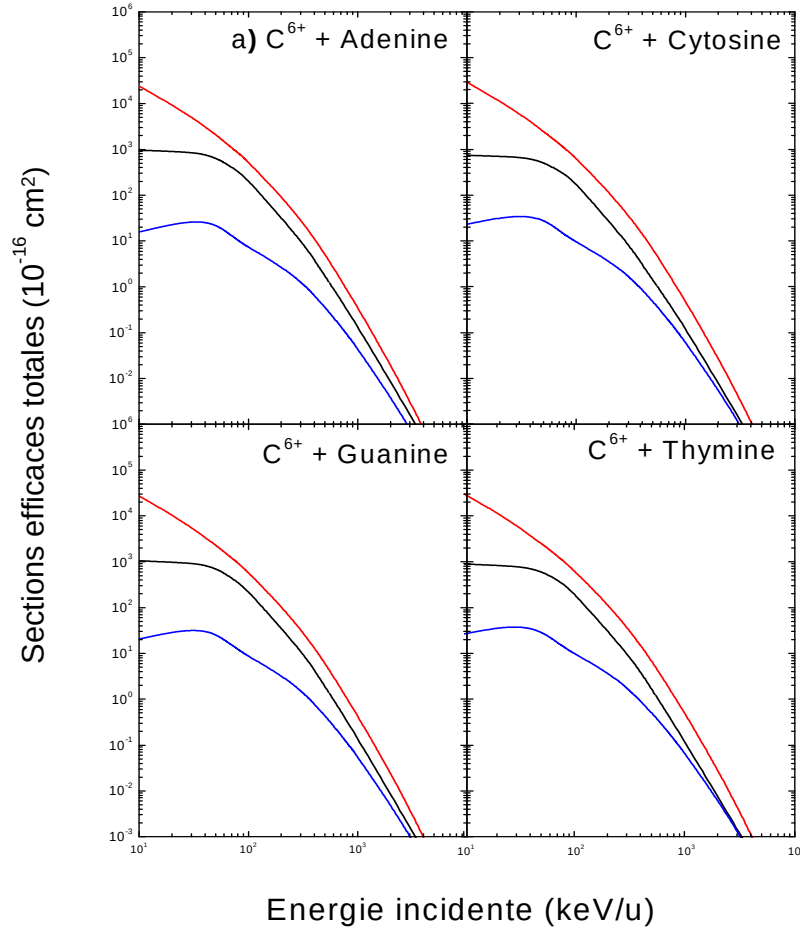


Figure IV-10 : Sections efficaces totales de simple capture des bases de l'ADN par impact d'ions C^{6+} obtenues par application du modèle CTMC-COB (lignes noires), comparées aux résultats quantiques des modèles CDW [118] (lignes rouges) et CDW-EIS [115] (lignes bleues).

III. 2. Processus doubles sur les 4 bases de l'ADN par impact d'ions H^+ , He^{2+} et C^{6+}

Dans cette partie, nous nous intéressons aux processus ionisants doubles à savoir la double ionisation DI, la double capture DC et le transfert ionisation TI, obtenus par application de notre modèle CTMC-COB suivant la méthode à électrons indépendants IEM présentée dans le chapitre 2.

Les figures IV-11, IV-12 et IV-13 montrent les sections efficaces totales des processus doubles obtenues, respectivement, pour les systèmes collisionnels $\{H^+ - \text{bases de l'ADN}\}$, $\{He^{2+}$

- bases de l'ADN} et $\{C^{6+}$ - bases de l'ADN}. Cependant, à ce jour, aucun autre résultat théorique ou expérimental n'existe pour valider nos résultats.

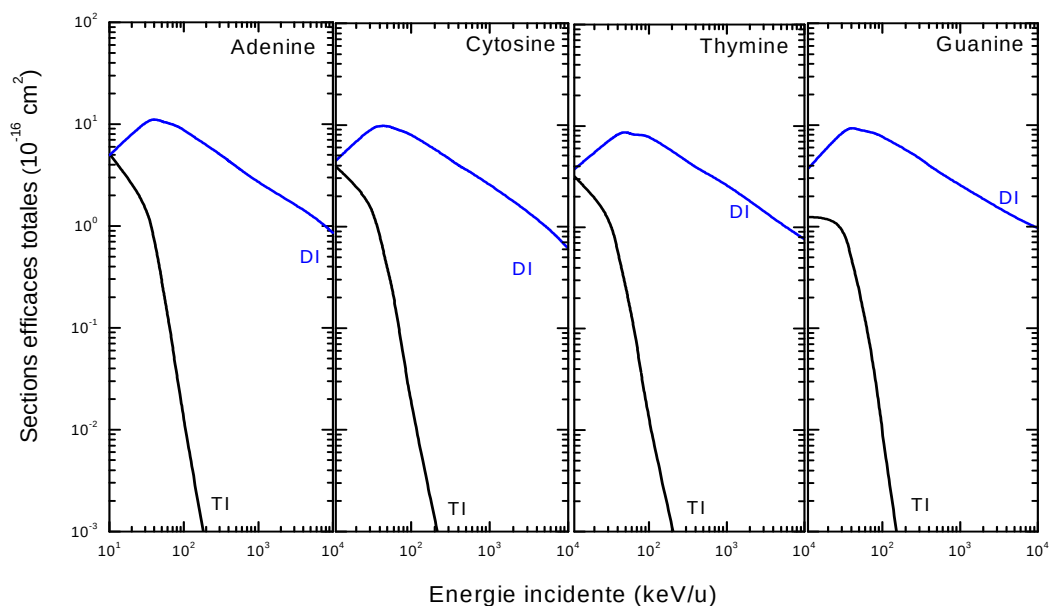


Figure IV-11 : Sections efficaces totales des processus ionisants doubles obtenues par l'approche à électrons indépendants : double ionisation DI (lignes bleues) et transfert ionisation TI (lignes noires), pour le système collisionnel $\{H^+ + \text{bases de l'ADN}\}$.

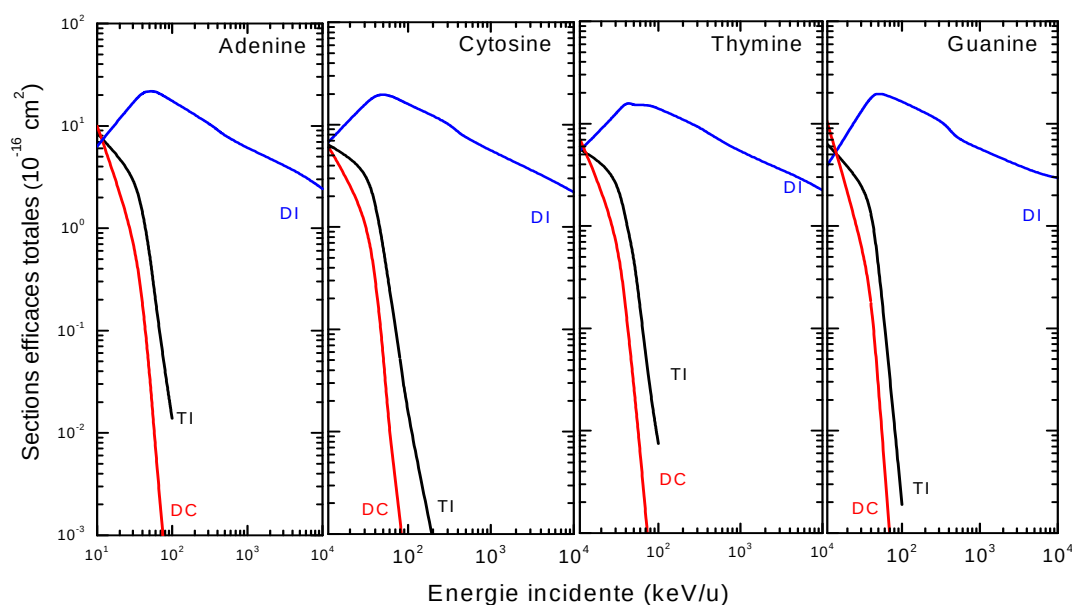


Figure IV-12 : Sections efficaces totales des processus doubles obtenues par l'approche à électrons indépendants : double ionisation DI (lignes bleues), double capture DC (lignes rouges) et transfert ionisation TI (lignes noires), pour le système collisionnel $\{He^{2+} + \text{bases de l'ADN}\}$.

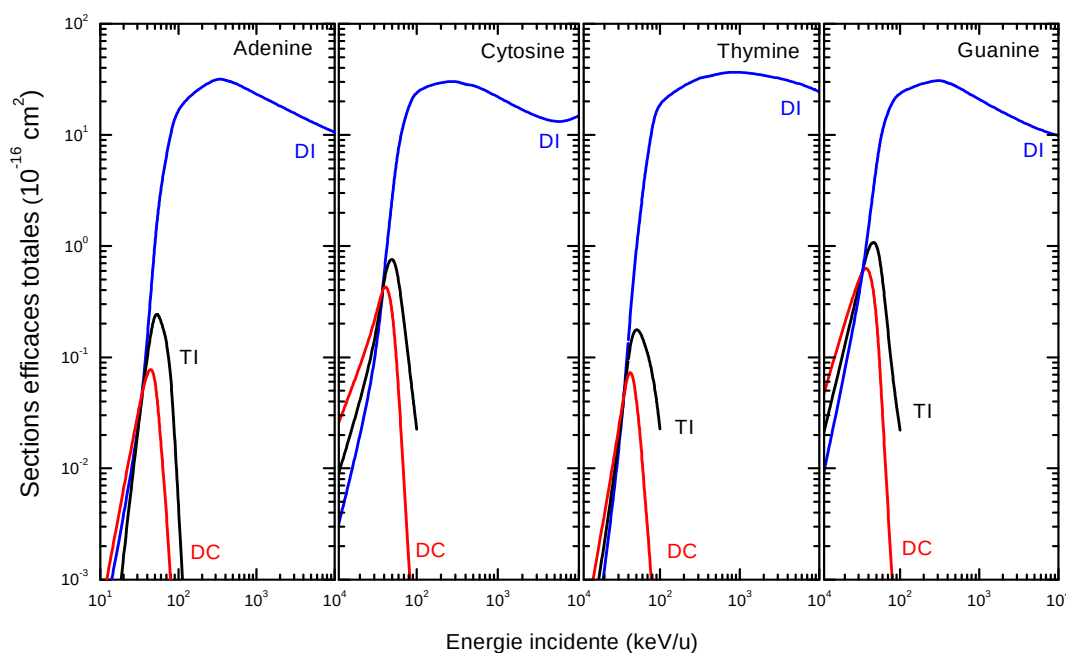


Figure IV-13 : Sections efficaces totales des processus doubles obtenues par l'approche à électrons indépendants : double ionisation DI (lignes bleues), double capture DC (lignes rouges) et transfert ionisation TI (lignes noires), pour le système collisionnel $\{C^{6+} + \text{bases de l'ADN}\}$.

III. 3. Le cas de la molécule d'Uracile : processus simples et doubles par impact d'ions H^+ , He^{2+} et C^{6+}

Nous traitons dans cette partie des collisions induites sur l'Uracile par impact d'ions avec notre modèle CTMC-COB.

Dans un premier temps, nous traitons le système $\{C^{4+} + \text{Uracile}\}$ en établissant la section efficace totale d'ionisation dans le domaine énergétique 10 à 100 MeV, avec notre modèle CTMC-COB et par application du modèle quantique FBA-CW [118]. En effet, nous avons récemment engagé une collaboration avec des collègues de l'*Institut Tata* de recherche fondamentale à Mumbai (Inde) qui ont mesuré la section efficace totale d'ionisation pour le même système [113] et qui nous permet ainsi une première comparaison théorie / expérience.

Les résultats obtenus sont reportés sur la figure IV-14 sur laquelle nous observons un excellent accord théorie/expérience. Ceci valide une nouvelle fois la pertinence de notre modèle classique CTMC-COB à hautes énergies et constitue à notre connaissance une première validation dans le domaine des collisions {ions - molécules d'intérêt biologique}.

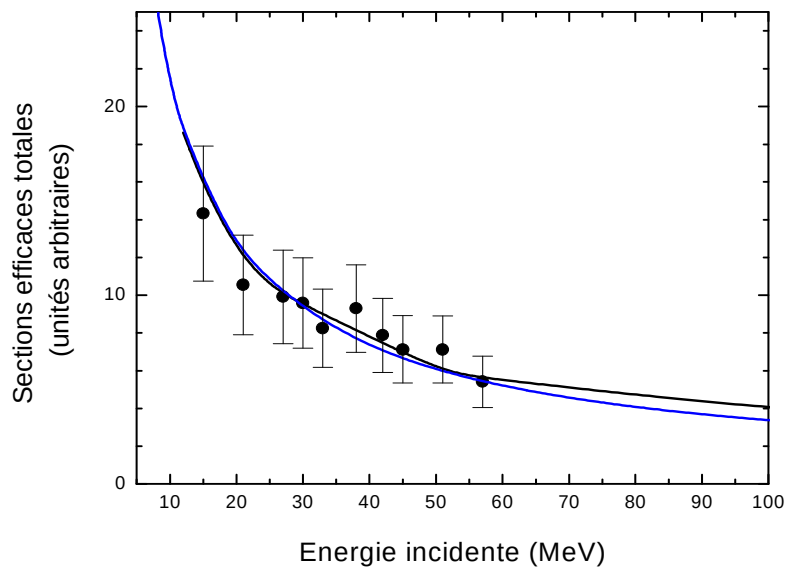


Figure IV-14 : Sections efficaces totales d'ionisation de la molécule d'Uracile par impact d'ions C^{4+} obtenue avec le modèle CTMC-COB (ligne noire) comparées à celle issues du modèle FBC-CW [118] (ligne bleue) et aux mesures expérimentales réalisées par Tribadi et al. [112] (cercles).

Dans la même logique, nous présentons dans la figure IV-15 les sections efficaces totales des processus ionisants simples et doubles induits sur l'Uracile par impact d'ions H^+ , He^{2+} et C^{6+} obtenues par l'application de notre modèle CTMC-COB. Nous comparons nos résultats aux seules données expérimentales pour les processus de simple ionisation et simple capture, trouvées dans la littérature à 80 keV/u [109], qui présentent une légère surestimation par rapport à nos résultats CTMC-COB.

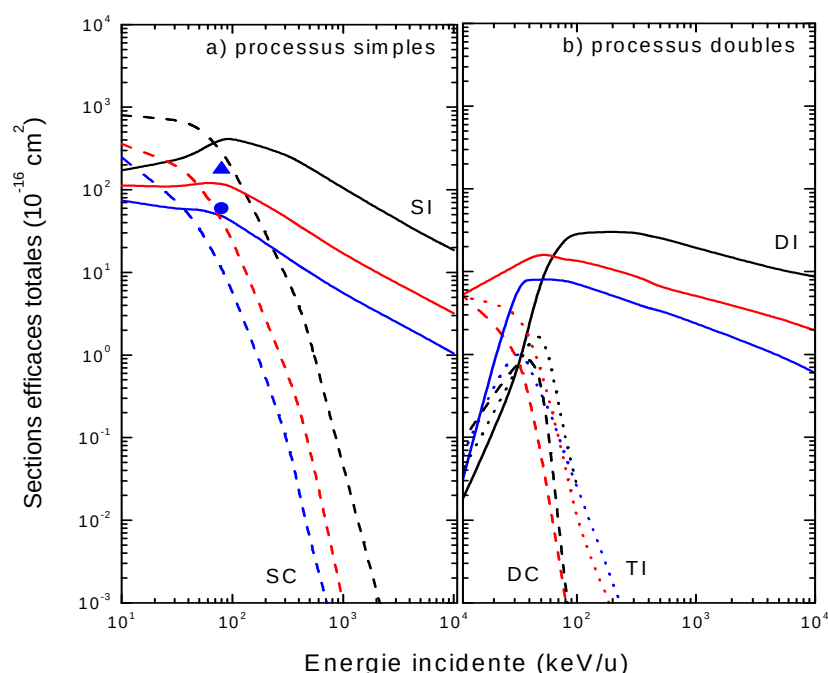


Figure IV-15 : Sections efficaces totales des processus ionisants induits sur l'Uracile par impact d'ions H^+ (lignes bleues), He^{2+} (lignes rouges) et C^{6+} (lignes noires) : a) processus de simple ionisation (lignes continues) et de simple capture (lignes discontinues), b) processus de double ionisation (lignes continues), de double capture (lignes discontinues) et de transfert ionisation (lignes pointillées). Comparaison pour la simple ionisation par H^+ (triangle bleu) et la simple capture par H^+ (cercle bleu) avec les résultats expérimentaux de Tabet et al. [109].

IV. Transport de protons dans la Guanine

Même si plusieurs codes Monte Carlo s'intéressent à la simulation des dommages induits sur l'ADN par impact d'ions (PARTRAC [3], TRION [18], MOCA15 [21], OREC [24], PITS [26]...), aucun d'entre eux ne décrit l'interaction avec la matière biologique par le biais de sections efficaces {particules chargées - ADN}. Dans ces conditions, nous présentons ici une extension du code TILDA2 à un milieu biologique représenté par l'un des constituants de l'ADN, la Guanine, de manière à mettre clairement en évidence l'importance de la représentation du milieu biologique en radiobiologie. Nous modélisons le transport et le parcours de protons dans la Guanine, la plus grosse molécule de l'ADN en intégrant les sections efficaces du système $\{H^+ + \text{Guanine}\}$ dans TILDA2. Ainsi, nous nous rapprochons d'une représentation plus réaliste des composants de la cellule et nous quantifions l'importance des grandeurs physiques caractéristiques dans la Guanine notamment le parcours des protons, les dépôts d'énergies induits ainsi que le pouvoir d'arrêt.

IV. 1. Processus physiques pour le transport de protons dans la Guanine

IV. 1. 1. Sections efficaces d'interaction

Le parcours de protons dans la Guanine ($C_5H_5N_5O$) induit plusieurs interactions inélastiques soit directement par les protons incidents ou soit par l'hydrogène neutre produit suite à une capture. Nous présentons dans la table IV-2 l'ensemble des processus pris en compte et inclus dans TILDA2.

Interactions	Proton	Hydrogène neutre
Ionisation	$H^+ + C_5H_5N_5O \rightarrow H^+ + C_5H_5N_5O^+ + e^-$	$H^0 + C_5H_5N_5O \rightarrow H^0 + C_5H_5N_5O^+ + e^-$
Capture électronique	$H^+ + C_5H_5N_5O \rightarrow H^0 + C_5H_5N_5O^+$	/
Double ionisation	$H^+ + C_5H_5N_5O \rightarrow H^+ + C_5H_5N_5O^{2+} + 2 e^-$	/
Transfert ionisation	$H^+ + C_5H_5N_5O \rightarrow H^0 + C_5H_5N_5O^{2+} + e^-$	/
Stripping	/	$H^0 + C_5H_5N_5O \rightarrow H^+ + C_5H_5N_5O + e^-$

Table IV-2 : Interactions de protons et d'atomes d'hydrogène neutres avec la Guanine incluses dans TILDA2.

Les processus induits par protons, à savoir la simple et la double ionisation, la simple capture et le transfert ionisation sont traités via notre modèle CTMC-COB en établissant les sections efficaces totales, comme le montre la figure IV-16. Par ailleurs, le processus d'ionisation simple induit par l'hydrogène neutre est traité, comme dans le cas de la molécule d'eau, par le biais de l'approche analytique basée sur le modèle de Rudd [3,35] (cf. chapitre 3 et relations III-2 et III-3). Enfin, s'agissant du processus de stripping du projectile neutre, aucun modèle théorique ou analytique ne permet d'estimer ce processus pour le cas d'une base de l'ADN. Par conséquent, nous avons opté pour une approximation de la section efficace totale de stripping du système $\{H^0 + \text{Guanine}\}$ à partir de celle sur la molécule d'eau en considérant que les rapports des sections efficaces d'ionisation par impact d'hydrogène neutre et de stripping convergeaient pour le cas de l'eau et de la Guanine.

Ainsi, nous avons :

$$\frac{\sigma_{SI}^{Eau}(H^0)}{\sigma_{Stripping}^{Eau}(H^0)} \approx \frac{\sigma_{SI}^{Guanine}(H^0)}{\sigma_{Stripping}^{Guanine}(H^0)} \Rightarrow \sigma_{Stripping}^{Guanine}(H^0) = \sigma_{Stripping}^{Eau}(H^0) \frac{\sigma_{SI}^{Guanine}(H^0)}{\sigma_{SI}^{Eau}(H^0)}. \quad (IV-1)$$

Notons enfin que le processus d'excitation n'est pas pris en compte ici. En effet, aucun modèle théorique ou analytique n'existe pour estimer les sections efficaces d'excitations de grosses molécules telles que la Guanine. Par ailleurs, comme nous l'avons vu dans le cas de l'eau, le processus d'excitation reste marginal dans le transfert d'énergie.

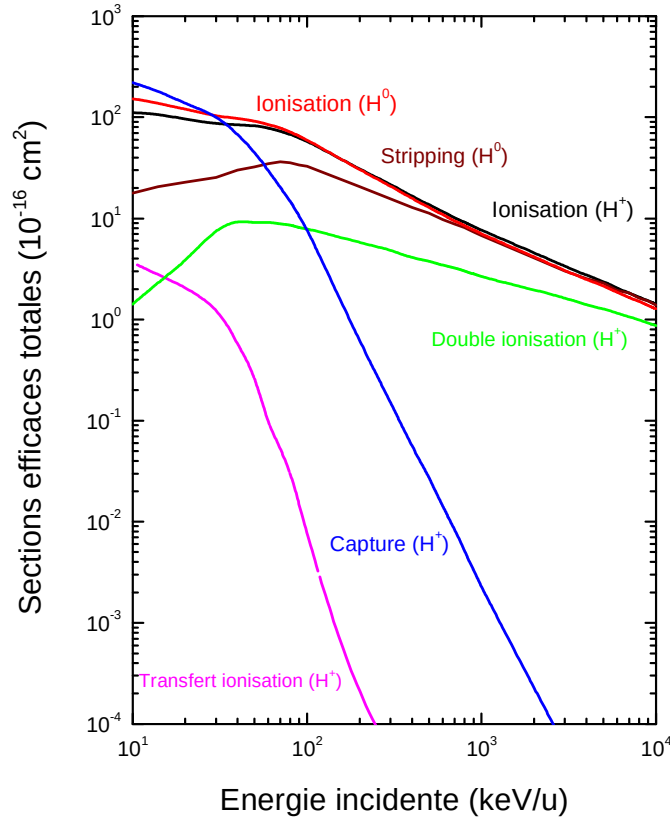


Figure IV-16 : Sections efficaces totales des processus ionisants sur la Guanine par impact de protons et d'atomes d'hydrogènes neutres inclus dans notre simulation TILDA2.

IV. 1. 2. Comparaison des sections efficaces Eau/Guanine

Nous proposons sur la figure IV-17 une comparaison entre des sections efficaces des processus ionisants obtenus par notre modèle CTMC-COB, par impact de protons et d'atomes d'hydrogène sur la molécule d'eau et sur la Guanine. Nous observons une allure des sections efficaces totales similaire avec cependant une différence en termes d'amplitude due à la fois à la taille de la Guanine (beaucoup plus grosses que l'eau) mais aussi aux nombres de niveaux énergétiques impliqués (beaucoup plus nombreux dans le cas de la Guanine).

Un facteur de l'ordre de 7 est mis en évidence entre les sections efficaces totales d'ionisation de la Guanine par rapport à la molécule d'eau, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que le rapport du nombre d'électrons de chacune des cibles ($\approx 39 \cdot 2 / 10 = 7.8$). Pour la capture, le rapport des sections efficaces est de l'ordre de 10. Enfin, notons que la double ionisation présente elle aussi une différence importante (d'un facteur ≈ 40 à basses énergies et ≈ 500 à hautes énergies) probablement dû au grand nombre d'électrons cibles dans la Guanine.

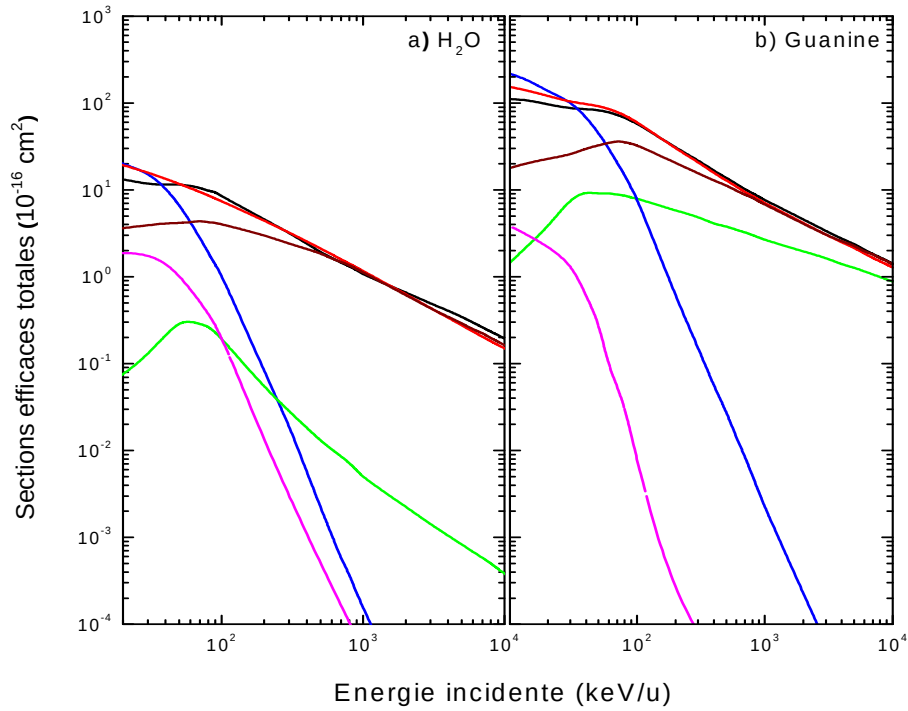


Figure IV-17 : Comparaison des sections efficaces totales des processus ionisants par impact de protons sur a) la molécule d'eau et b) la Guanine avec, la simple ionisation par H^+ (lignes noires), la simple capture (lignes bleues), la double ionisation (lignes vertes) et le transfert ionisation (lignes magentas), la simple ionisation H^0 (lignes rouges) et le stripping (lignes marrons).

IV. 2. Transferts d'énergie aux électrons secondaires

Les processus de simple ionisation, de double ionisation, de transfert ionisation et de stripping engendrent plusieurs électrons secondaires qui sont éjectés pour une perte d'énergie de la part du projectile incident, d'une part sous forme d'énergie potentielle et d'autre part sous forme d'énergie cinétique transférée aux électrons secondaires. Ce transfert d'énergie est quantifié pour chaque électron secondaire en fonction du processus ionisant mis en jeu. Comme dans le cas de la molécule d'eau, nous adoptons le modèle de Rudd [35] pour estimer l'énergie moyenne transférée par l'ion incident, pour chaque processus considéré. Cependant, le modèle de Rudd fait appel à des données analytiques bien propres à chaque cible, des données qui n'existent pas pour la molécule de Guanine. Par conséquent, nous avons opté pour une approche d'approximation des niveaux énergétiques de la Guanine à ceux de l'eau auxquels ils se rapprochent le plus. Ainsi, nous arrivons à estimer l'énergie transférée à chaque interaction subie par le projectile incident, comme précisé précédemment (cf. partie I. 4 dans le chapitre 3).

IV. 3. Résultats et discussion

Une fois l'ensemble des sections efficaces totales des processus ionisants incluses dans TILDA2, nous simulons le transport de protons incidents dans la Guanine, en étudiant plusieurs grandeurs physiques par comparaison à celles obtenues dans le cas de l'eau.

IV. 3. 1. Parcours de protons dans la Guanine

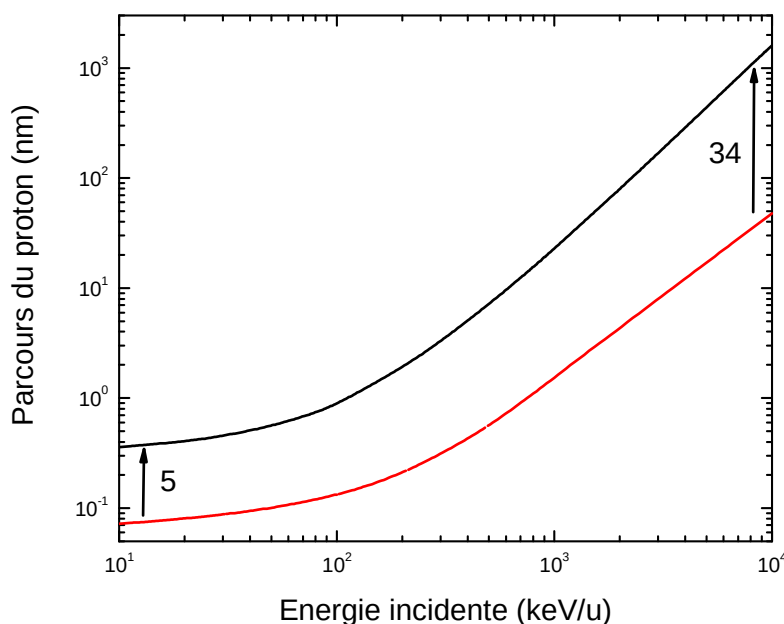


Figure IV-18 : Parcours de protons dans la Guanine (ligne rouge) et dans l'eau vapeur (ligne noire) obtenu par TILDA2.

Nous présentons dans la figure IV-18 le parcours de protons dans la Guanine obtenu par notre simulation TILDA2 comparé à celui dans l'eau (d'un facteur ≈ 5 à basses énergies et ≈ 34 à hautes énergies). Nous constatons que le parcours dans la Guanine est nettement plus faible que dans l'eau, ceci étant en grande partie dû à la magnitude des sections efficaces totales d'ionisation simple et double, extrêmement plus importantes à hautes énergies dans la Guanine.

Pour compléter cette étude en termes de parcours de protons nous avons reporté sur la figure IV-19 le parcours de protons dans la Guanine et dans l'eau pour trois énergies incidentes particulières (100 keV, 1 MeV et 10 MeV). Pour cela, nous considérons une densité volumique identique dans l'eau et la Guanine ($N_0 = 0.0333$ particule/Å³). Les très nettes différences d'observation en termes de profondeur de pénétration mettent clairement en évidence la nécessité de prendre en compte, dans la description du milieu biologique, toutes les entités

biologiques du milieu dans les simulations numériques de transport de particules chargées, et ce aussi bien à basses qu'à hautes énergies d'impact. En effet, à la lueur des figures IV-19 b et IV-19 c, il apparaît clairement qu'un proton arrivant en ($x = 0$) sur un noyau cellulaire d'épaisseur de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$ ne traverserait pas l'échantillon cellulaire si le milieu était représenté par de l'ADN alors qu'il le ferait si le milieu était représenté par de l'eau. Les conséquences dosimétriques qui en découlent sont dès lors extrêmement importantes puisque dans le premier cas, les dépôts d'énergies sont concentrés sur un très petit volume alors que dans le second cas une plus grande dispersion est observée. Notons par ailleurs que les pertes d'électrons secondaires (issus notamment des événements ionisants simples et doubles) émises sont d'autant plus rapprochées les unes des autres impliquant ainsi une très forte densité d'ionisation.

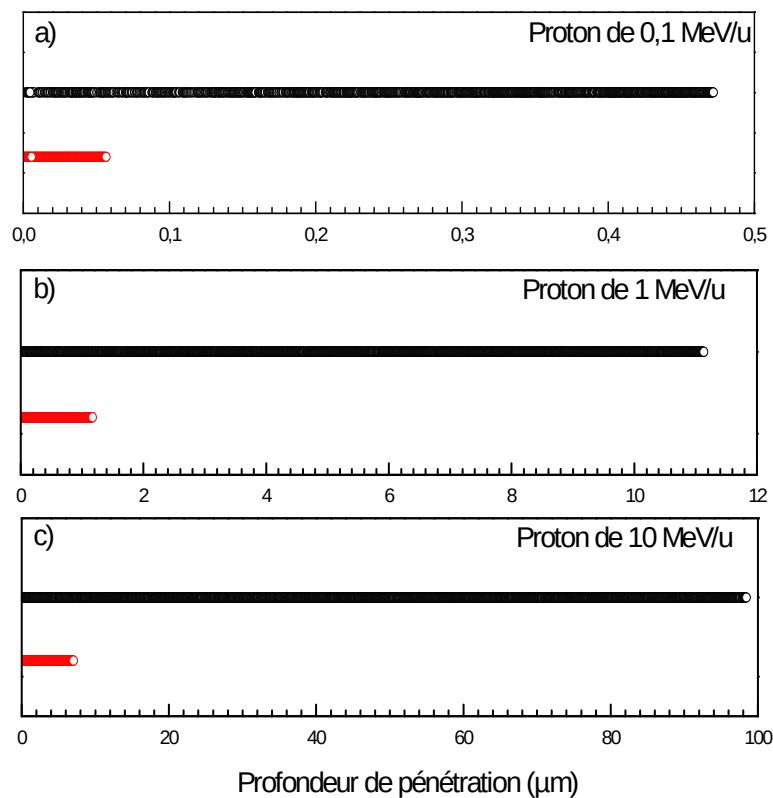


Figure IV-19 : Parcours de protons (μm) dans la Guanine (symboles rouges) et dans l'eau (symboles noirs).

IV. 3. 2. Dépôts d'énergie induits dans la Guanine

Nous reportons sur la figure III-20 les dépôts d'énergies moyens par processus ionisant obtenus dans la Guanine et dans l'eau via TILDA2. Nous constatons pour le domaine d'énergie

où notre modèle CTMC-COB est valide ($E_{ion} > 100$ keV/u, cf. chapitre 2) que les dépôts d'énergies sont dominés par le processus d'ionisation induit par protons, avec cependant une contribution non négligeable de la double ionisation dans le cas de la Guanine. En effet, la double ionisation est non négligeable dans les grosses molécules et les processus doubles induits sur la Guanine sont nettement dominés par la double ionisation (le transfert d'ionisation étant très minoritaire). Par ailleurs, les contributions des autres processus (capture, stripping, ionisation par H^0) restent marginales sur les dépôts d'énergies, dans le domaine énergétique considéré ($E_{ion} > 100$ keV/u), contributions cependant plus importantes dans le cas de l'eau où l'ionisation (notamment double) est moins dominante que dans la Guanine.

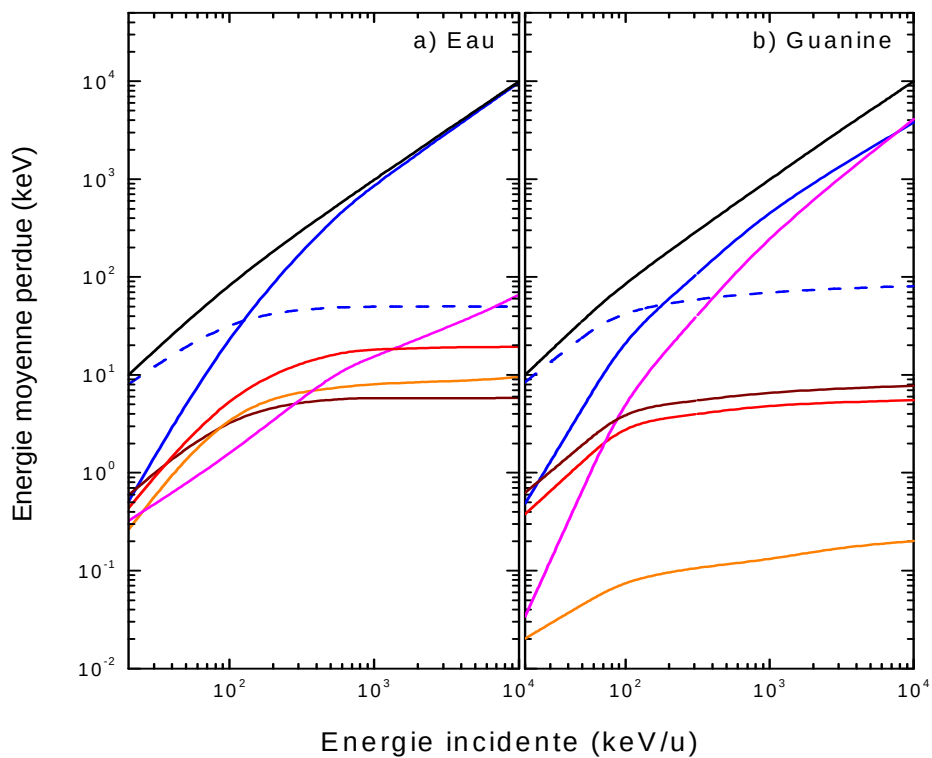


Figure IV-20 : Energies moyennes déposées par un proton incident dans l'eau et la Guanine, obtenue par TILDA2 avec les contributions des différents processus ionisants : l'énergie totale (ligne noire), l'énergie d'ionisation par H^+ (ligne bleue), l'énergie d'ionisation par H^0 (ligne discontinue bleue), l'énergie de capture (ligne rouge), l'énergie de stripping (ligne marron), l'énergie de double ionisation (ligne magenta) et l'énergie de transfert ionisation (ligne orange).

IV. 3. 3. Fraction de charge à l'équilibre de protons dans la Guanine

La figure IV-21 montre la fraction de charge à l'équilibre obtenue pour des protons incident dans la Guanine et dans l'eau. Une très bonne convergence existe entre les deux molécules cibles et en bon accord avec le résultat reporté par Uehara *et al.* [82]. Ceci montre que

le comportement des protons, d'un point de vue de l'état de charge, est sensiblement le même dans la Guanine et dans l'eau. En effet, la fraction de charge est gouvernée par les processus de capture et de stripping, ces derniers étant dans une évolution proportionnelle entre le cas de l'eau et de la Guanine.

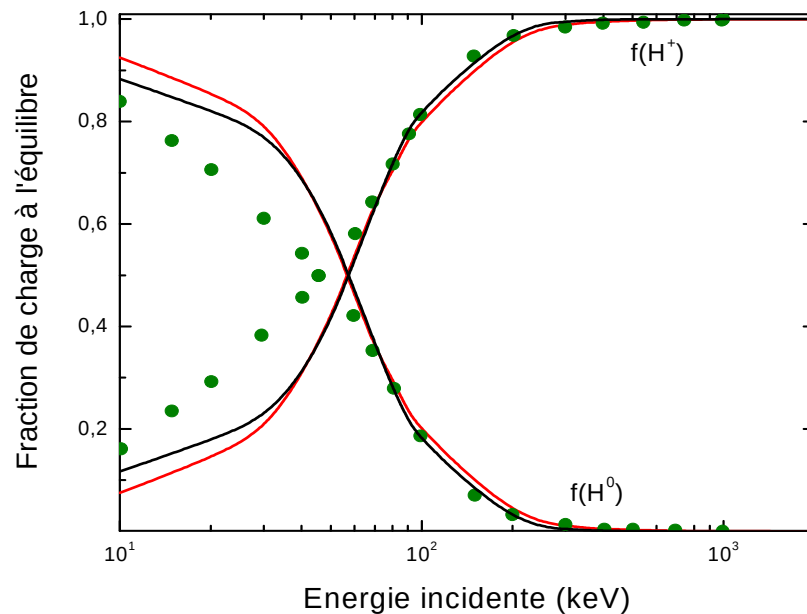


Figure IV-21 : Fractions de charge à l'équilibre de protons dans la Guanine (ligne rouge) et dans l'eau (ligne noire) comparées aux valeurs issues des travaux d'Uehara et al. [82] (cercles) dans l'eau.

IV. 3. 4. Pouvoir d'arrêt électronique

Le pouvoir d'arrêt électronique est calculé pour des protons incidents dans la Guanine et reporté dans la figure IV-22, par les deux approches du pouvoir d'arrêt présentées dans le chapitre 3. Nous notons un maximum du pouvoir d'arrêt pour la même valeur d'énergie incidente dans la Guanine et dans l'eau, mais avec une amplitude bien distincte. En effet, un facteur de l'ordre de 7 existe en faveur du pouvoir d'arrêt dans la Guanine, facteur que nous retrouvons dans les sections efficaces incluses dans TILDA2. L'amplitude du pouvoir d'arrêt dans la Guanine révèle une densité d'ionisation sur des distances courtes, ce qui montre l'importance de la prise en compte de la contribution des bases de l'ADN dans la description du milieu biologique traversé.

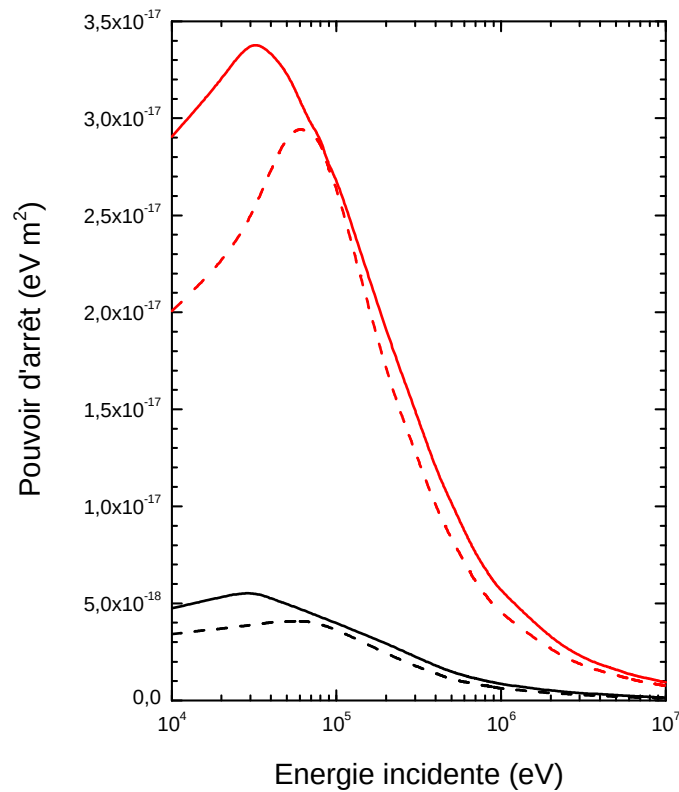


Figure IV-22 : Pouvoir d'arrêt électronique de protons dans la Guanine (ligne rouge) et dans l'eau (ligne noire) par les deux approches du pouvoir d'arrêt (relations III-5 et III-6 page 97).

IV. 3. 5. Structure détaillée du parcours de protons dans la Guanine

La table IV-3 présente les fractions d'interaction pour les différents processus ionisants induits par protons dans la Guanine, comparées à celles obtenues dans l'eau. Nous observons globalement une convergence des résultats entre la Guanine et l'eau, en proportion, notamment à basses énergies où les processus d'ionisation par H^0 , de stripping et de capture dominent. A hautes énergies, les processus d'ionisation simple et double sont majoritaires dans le cas de la Guanine alors que seule l'ionisation simple domine largement dans l'eau. Ainsi, nous voyons ici l'importance de la prise en compte des processus multiples (la double ionisation ici) dans le traitement des grosses molécules, telles que les bases de l'ADN. A 100 keV/u, près du maximum du pouvoir d'arrêt, les contributions des processus ionisants sont dans des proportions proches entre la Guanine et l'eau avec un parcours dominé par les processus d'ionisation (H^+ et H^0), de capture et de stripping. Notons enfin que nous ne retenons pas l'excitation électronique dans le cas de la Guanine, processus qui contribue faiblement aux dépôts d'énergie dans l'eau (moins de 10%), ce qui sera très probablement le cas dans la Guanine.

<i>Fraction (%)</i>	<i>Milieu biologique</i>	<i>20 keV/u</i>	<i>100 keV/u</i>	<i>1000 keV/u</i>	<i>10000 keV/u</i>
Ionisations (H^+)	Eau	4.63	26.02	78.95	89.25
	Guanine	4.47	21.89	61.78	63.85
Captures (H^+)	Eau	9.76	9.72	2.26	0.213
	Guanine	8.79	10.41	3.31	0.529
Doubles ionisations (H^+)	Eau	0.012	0.584	0.669	0.285
	Guanine	0.156	2.52	15.875	32.512
Transferts ionisations (H^+)	Eau	1.35	2.784	0.496	0.056
	Guanine	0.187	0.102	0.027	0.027
Ionisations (H^0)	Eau	70.33	43.127	7.34	0.800
	Guanine	77.60	54.602	15.68	1.662
Stripping (H^0)	Eau	10.92	12.469	2.46	0.268
	Guanine	8.80	10.476	3.33	0.555
Excitation (H^+ et H^0)	Eau	2.963	5.289	8.107	9.129
	Guanine	/	/	/	/

Table IV-3 : Fractions d'interactions issues de TILDA2 pour chaque processus ionisants obtenus pour 100 protons envoyés dans la Guanine et dans l'eau vapeur.

Conclusion

Ce chapitre a été l'occasion d'étudier les interactions {ions multichargés - bases de l'ADN/ARN} en établissant les sections efficaces totales des différents processus ionisants. Un très bon accord entre les résultats issus de notre modèle CTMC-COB et les autres théories quantiques ou avec les rares résultats expérimentaux a ainsi été observé. Aussi, les sections efficaces établies pour le système $\{H^+ + \text{Guanine}\}$ ont pu être introduites dans notre simulation TILDA2 pour modéliser le transport de protons dans l'ADN symbolisée par la Guanine. Nous avons ainsi étudié plusieurs grandeurs physiques caractéristiques (parcours, transferts d'énergies, pouvoir d'arrêt...), comparées à celles obtenues dans l'eau.

Nous voyons que les effets induits par les protons dans la Guanine sont loin d'être négligeables avec un pouvoir d'arrêt électronique nettement supérieur à celui obtenu dans l'eau et un parcours dans l'eau bien localisé, donc des dépôts d'énergies extrêmement denses induisant un très forte densité d'ionisations. Cela montre l'intérêt de prendre en compte l'ensemble des constituants du milieu biologique, comme l'ADN, dans la modélisation du transport de particules chargées dans la matière vivante.

Conclusion Générale

Maîtriser les effets des particules ionisantes sur la matière biologique est un enjeu majeur dans le monde d'aujourd'hui, que ce soit à des fins de radioprotection ou de radiothérapie. Ainsi, la simulation de leur transport à travers la matière vivante est une approche intéressante pour appréhender leurs conséquences biologiques.

L'objectif de ce travail de thèse était d'étudier les effets induits par impact d'ions multichargés sur la matière biologique à travers les interactions physiques qu'ils induisent et par la simulation de leur transport à travers cette dernière. Pour ce faire, il est indispensable de décrire avec précision l'ensemble des processus ionisants induits dans le milieu traversé par le biais d'une connaissance fine des sections efficaces d'interaction associées, et ce dans une très large gamme d'énergie.

C'est dans ce sens que nous avons développé un modèle d'interaction de type classique, le modèle CTMC-COB, pour traiter les collisions {ions – molécules d'intérêt biologique}. Nous avons fait le choix de décrire le milieu biologique d'une part sous forme de molécules d'eau en phase gazeuse et d'autre part sous forme d'une représentation par de l'ADN/ARN à travers notamment ses bases azotées. Nous avons ainsi établi un large panel de sections efficaces totales d'interaction induites par les ions H^+ , He^{2+} et C^{6+} . Nos résultats en termes de sections efficaces totales sont validées par comparaison aux résultats issus des modèles quantiques de type perturbatif comme le modèle FBA-CW ou de type d'ondes distordues comme les modèles CDW et CDW-EIS. En effet, l'ensemble des résultats obtenus montre une parfaite convergence notamment à hautes énergies (énergies supérieures à 100 keV/u) où notre modèle CTMC-COB est valide. Nous avons par ailleurs observé un très bon accord avec les rares résultats expérimentaux de la littérature.

Parallèlement, pour simuler le transport d'ions dans la matière, nous avons développé une simulation Monte Carlo baptisée TILDA2, notamment pour le transport de protons dans l'eau et dans l'ADN. Un effort a été fait dans la prise en compte d'un large panel de processus ionisants allant des simples processus induits comme l'ionisation, la capture, l'excitation et le stripping jusqu'aux processus multiples comme la double ionisation et le transfert ionisation. Les sections efficaces d'interaction ayant été calculées, nous avons pu étudier plusieurs observables physiques liées aux parcours de protons dans l'eau en analysant l'influence des sections efficaces incluses dans la simulation. Nous avons ainsi évalué le parcours des protons, les dépôts d'énergie induits, le pouvoir d'arrêt, les fractions de charge à l'équilibre et étudié la structure de trace des

protons dans l'eau au travers d'une analyse détaillée des interactions radio-induites. Nous avons ainsi déterminé avec précision les domaines énergétiques pertinents ($E_{ion} > 100$ keV/u) suivant les modèles théoriques utilisés (CTMC-COB, FBA-CW et CDW / CDW-EIS). Par ailleurs, un vaste travail de comparaison avec les données de la littérature, dont les données issues de la simulation Monte Carlo GEANT4, montre un très bon accord avec nos résultats, notamment à hautes énergies ($E_{ion} > 100$ keV/u), ce qui nous a permis de confirmer la pertinence de notre simulation.

Enfin, nous avons, dans une dernière partie, étendu notre simulation TILDA2 vers une approche originale du transport de protons dans la matière biologique, via la modélisation du parcours de protons dans la matière vivante composée d'entités biologiques plus réalistes, comme les bases de l'ADN. Une première approche a alors consisté à modéliser le milieu biologique par de la Guanine. Nous avons ainsi mis en évidence des différences notables en termes de parcours et de profondeur de pénétration dans le milieu, mais aussi en termes de pouvoir d'arrêt, entre un proton évoluant dans la Guanine et un proton évoluant dans l'eau. Il va de soi que les conséquences dosimétriques sont extrêmement importantes sur le milieu vivant. Ainsi, la prise en compte de telles entités biologiques dans la simulation de transport de particules chargées dans la matière vivante modifie sans conteste grandement les dépôts d'énergie radio-induits et devient indispensable.

Le travail original réalisé dans le cadre de cette thèse, notamment sur la représentation du milieu biologique, les interactions {ions multichargés – Eau ou ADN/ARN}, et la modélisation du transport de protons dans la matière vivante est une approche intéressante pour la compréhension des effets induits par les ions dans la matière vivante. Nous avons ainsi pu appréhender l'importance d'une description plus réaliste des entités biologiques.

Dans un futur proche, il est question de traiter le transport de protons dans les autres bases de l'ADN et de prendre en compte les autres constituants de l'ADN comme le groupement sucre-phosphate, afin d'envisager une description plus complète et plus réaliste du milieu biologique. Par ailleurs, nous souhaitons étendre notre simulation TILDA2 pour permettre le suivi des électrons secondaires générés lors des interactions, étudier leur influence sur les dépôts d'énergie et avoir accès notamment au profil de dose induit.

Enfin, avec l'intérêt qui est porté ces dernières années à l'utilisation des ions carbone dans le milieu médical, il est question d'élargir notre simulation TILDA2 au transport de ces ions dans la matière vivante, d'en étudier les effets radio-induits avec l'objectif de développer des applications dans le domaine de l'hadronthérapie.

Bibliographie

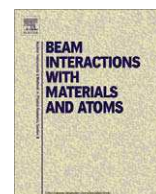
- [1] R. Wilson, Radiobiology **47**, 487 (1946)
- [2] U. Amaldi *et al.*, Rep. Prog. Phys. **68**, 1861 (2005)
- [3] M. Dingfelder *et al.*, Radiat. Phys. Chem. **59**, 225 (2000)
- [4] ICRU - International Commission on Radiation Units -, Report **49** (1993)
- [5] H. Nikjoo *et al.*, Radiat. Prot. Dosim. **52**, 165 (1994)
- [6] S. Endo *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **194**, 123 (2002)
- [7] M. P. Gageot *et al.*, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **40**, 1 (2007)
- [8] R. Moccia, J. Chem. Phys. **40**, 8 (1964)
- [9] D. K. Gibson and I. D. Reid, Radiat. Res. **54**, 343 (1987)
- [10] S. Agostinelli *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. In. Phys. Res. A **506** (2003)
- [11] S. Chauvie *et al.*, IEEE Trans. Nucl. Sci. **54**, 6 (2007)
- [12] FLUKA, <http://www.fluka.org/flair/index.html> (2009)
- [13] MCNP, A General Monte Carlo N-Particle Transport Code, Judith F. Briesleiter, Editor 18 Décembre (2000)
- [14] G. W. McKinney *et al.*, In A Dynamic Computing World Chattanooga Tennessee, April 17-21 (2005)
- [15] R. Brun *et al.*, GEANT3, Report DD/EE 84-1, CERN, Genève (1986)
- [16] M. J. Berger, National Institute of Standards and Technology, Report NISTIR-5113 (1993)
- [17] J. Medin *et al.*, Phys. Med. Biol. **42**, 89 (1997)
- [18] A. V. Lappa *et al.*, Radiat. Environ. Biophys. **32**, 1 (1993)
- [19] K. Niita *et al.*, Radiat. Meas. **41**, 1080 (2006)
- [20] S. Uehara and H. Nikjoo, Radiat. Res. **47**, 69 (2006)
- [21] A. Ottolenghi *et al.*, Radiat. Environ. Biophys. **36**, 97 (1997)
- [22] A. Chatterjee and W. Holley, Radiat. Prot. Dosim. **31**, 171 (1990)
- [23] M. Zaider *et al.*, Radiat. Res. **95**, 213 (1983)
- [24] J. M. Turner *et al.*, Radiat. Res. **96**, 437 (1983)
- [25] J. M. Butts and R. Katz, Radiat. Res. **30**, 855 (1967)
- [26] W. E. Wilson and H. Nikjoo, Radiat. Environ. Biophys. **38**, 97 (1999)
- [27] M. Kramer and G. Kraft, Radiat. Environ. Biophys. **33**, 91 (1994)
- [28] J. H. Miller and A. E. S. Green, Radiat. Res. **54**, 343 (1973)
- [29] H. G. Paretzke and M. J. Berger, Harwood Academic, pp 749, London (1978)
- [30] W. Friedland *et al.*, Radiat. Phys. Chem. **72**, 279 (2005)
- [31] S. Uehara and H. Nikjoo, Radiat. Res. **74**, 69 (2006)

- [32] H. Nikjoo *et al.*, Radiat. Phys. Chem. **77**, 1270 (2008)
- [33] S. Uehara *et al.*, Phys. Med. Bio. **38**, 1841 (1993)
- [34] H. Nikjoo *et al.*, Radiat. Meas. **41**, 1052 (2006)
- [35] M. E. Rudd, Nucl. Tracks Rad. Meas. **16**, 213 (1989)
- [36] C. Champion *et al.*, Radiat. Res. **163**, 222 (2005)
- [37] I. Abbas *et al.*, Phys. Med. Biol. **53**, 41 (2008)
- [38] C. Dal Cappello *et al.*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **267**, 781 (2009)
- [39] I. M. Cheschire, Proc. Phys. Soc. **84**, 89 (1964)
- [40] Dz. Belkic, J. Phys. B **11**, 20 (1978)
- [41] C. J. Joachain « *Quantum Collision Theory* », Elsevier Science Publishing Company (1984)
- [42] E. Lamour, Thèse de doctorat Université de Caen, non publiée (1997)
- [43] L. H. Thomas, Proc. R. Soc. A **114**, 561 (1927)
- [44] R. E. Olson and A. Salop, Phys. Rev. A **16**, 531 (1977)
- [45] R. Abrines and I. C. Percival, Proc. Phys. Soc. **88**, 861 (1966)
- [46] R. E. Olson, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **13**, 483 (1980)
- [47] G. Peach *et al.*, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **18**, 3921 (1985)
- [48] J. Pascale *et al.*, Phys. Rev. A **42**, 5305 (1990)
- [49] C. Illescas and A. Riera, Phys. Rev. A **60**, 4546 (1999)
- [50] L. F. Errea *et al.*, Phys. Rev. A **70**, 52713 (2004)
- [51] L. F. Errea *et al.*, Phys. Rev. A **76**, 40701 (R) 2007
- [52] J. S. Cohen, Phys. Rev. A **26**, 3008 (1982)
- [53] V. N. Ostrovsky, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **28**, 3901 (1995)
- [54] B. H. Bransden, Rep. Prog. Phys. **35**, 949 (1972)
- [55] H. Ryufuku *et al.*, Phys. Rev. A **21**, 745 (1980)
- [56] A. Barany *et al.*, Nucl. Instr. Meth. B **9**, 397 (1985)
- [57] B. Zarour and U. saalmann, Nucl. Instrum. Meth. B **205**, 610 (2003)
- [58] R. D. Rivarola, Thèse Université de Bordeaux I, non publiée (1981)
- [59] H. J. Lüdde and R. Dreizler, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **18**, 107 (1985)
- [60] N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. A **126**, 259, London (1930)
- [61] H. A. Bethe, Ann. Phys. **5**, 325 (1930)
- [62] H. S. W. Massey and C. B. O. Mohr, Proc. Roy. Soc. **140**, 163, (1933)
- [63] O. Boudrioua *et al.*, Phys. Rev. A **75**, 022720 (2007)
- [64] D. S. F. Crothers and J. F. McCann J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **16**, 3229 (1983)
- [65] C. Champion *et al.*, Phys. Rev. A **75**, 032724 (2007)
- [66] L. D. Dodd and K. R. Greider, Phys. Rev. **146**, 675 (1966)

- [67] A. Salin, J. Phys. B: Atom Mol. Phys. **3**, 937 (1970)
- [68] R. Gayet, J. Phys. B: Atom Mol. Phys. **5**, 483 (1972)
- [69] Dz. Belkic and R. McCarroll, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **10**, 1933 (1977)
- [70] P. D. Fainstein *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **21**, 287 (1988)
- [71] P. D. Fainstein *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **24**, 3091 (1991)
- [72] G. H. Olivera *et al.*, Radiat. Res. **144**, 241 (1995)
- [73] P. D. Fainstein *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. In Phys. Res. B **107**, 19 (1996)
- [74] J. P. Hansen and L. Kocbach, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **22**, 171 (1989)
- [75] N. Stolterfoht, R. DuBois, R. D. Rivarola, Electron emission in Heavy Ion-Atom Collisions, Springer, Berlin (1997)
- [76] M. A. Bernal and J. A. Liendo, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **251**, 171 (2006)
- [77] M. A. Bernal and J. A. Liendo, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **262**, 1 (2007).
- [78] M. E. Rudd *et al.*, Phys. Rev. A **31**, 492 (1985)
- [79] B. G. Lindsay *et al.*, Phys. Rev. A **55**, 3945 (1996)
- [80] R. Dagnac *et al.*, J. Phys. B **3**, 1239 (1970)
- [81] L. H. Toburen and W. E. Wilson, J. Chem. Phys. **66**, 5202 (1966)
- [82] S. Uehara *et al.*, Radiat. Phys. Chem **59**, 1, (2000)
- [83] S. Uehara and H. Nikjoo, J. Phys. Chem. B **106**, 11051 (2002)
- [84] H. Lekadir *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. B **267**, 1011 (2009)
- [85] M. A. Bolorizadeh and M. E. Rudd, Phys. Rev. A **33**, 888 (1986)
- [86] W. E. Wilson *et al.*, J. Chem. Phys. **80**, 11 (1984)
- [87] F. Gobet *et al.*, Phys. Rev. Lett. **86**, 3751 (2001)
- [88] L. H. Toburen, Radiat. Environ. Biophys. **37**, 221 (1998)
- [89] B. Gervais *et al.*, Radiat. Phys. Chem. **75**, 493 (2006)
- [90] M. E. Galassi and R. D. Rivarola, Phys. Rev. A **75**, 052708 (2007)
- [91] R. D. Dubois *et al.*, Phys. Rev. A **29**, 70 (1984)
- [92] C. A. Tachino *et al.*, J. Phys. : Conf. Ser. **58**, 271 (2007)
- [93] C. R. Reinhold and J. Burdorfer, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **26**, 3101 (1993)
- [94] M. E. Rudd *et al.*, Rev. A **32**, 2128 (1985)
- [95] W. Friedland *et al.*, Radiat. Phys. and Chem. **72**, 279 (2004)
- [96] D. Ohsawa *et al.*, Phys. Rev. A **72**, 062710 (2005)
- [97] T. Kirchner *et al.*, Phys. Rev. A **58**, 2063 (1998)
- [98] M. Horbatsch and R. Dreizer, Phys. D. Atoms Molecules and Clusters **2**, 183 (1986)
- [99] P. M. Y. Garcia *et al.*, Phys. Rev. A **77**, 052708 (2008)
- [100] S. Incerti *et al.*, Communication privée (2010)

- [101] S. Uehara *et al.*, Int. J. Radiat. Biol. **77**, 139 (2001)
- [102] D. R. Bates and G. W. Griffing, Proc. Phys. Soc. A **66**, 961 (1953)
- [103] G. H. Olivera *et al.*, Radiat. Res. **144**, 241 (1995)
- [104] J. F. Janni, At. Data Nucl. Data tables **27**, 147 (1982)
- [105] Wikipedia, Encyclopédie libre, <http://fr.wikipedia.org>
- [106] Centre ETOILE, <http://www.centre-etoile.org>
- [107] R. L. Warters *et al.*, Curr. Top. Radiat. Res. Quart., **12**, 389 (1977)
- [108] C. Champion, thèse de doctorat, non publiée (1997)
- [109] T. Tabet *et al.*, Phys. Rev. A **82**, 022703 (2010)
- [110] M. F. Ruiz. Lopez, communication privée (2007)
- [111] M. J. Frisch *et al.*, Gaussian 03, Revision b. 05, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (2004)
- [112] Tribadi *et al.*, Institut Tata de recherche fondamentale de Mumbai (Inde), communication privée (2010)
- [113] H. Lekadir *et al.*, Phys. Rev. A **79**, 062710 (2009)
- [114] C. Champion *et al.*, Phys. Med. Biol. **55**, 6053 (2010)
- [115] R. D. Rivarola *et al.*, communication privée (2010)
- [116] C. Dal Cappello *et al.*, Phys. Rev. A **78**, 042702 (2008)
- [117] Ph. Bernhardt and H. G. Paretzke, Inter. J. Mass. Spec. **223**, 599 (2003)
- [118] C. Champion *et al.*, communication privée (2010).

PUBLICATIONS



Theoretical and experimental investigations of electron emission in $C^{6+} + H_2O$ collisions

C. Dal Cappello^{a,*}, C. Champion^{a,*}, O. Boudrioua^a, H. Lekadir^a, Y. Sato^b, D. Ohsawa^c

^a Université Paul Verlaine-Metz, Laboratoire de Physique Moléculaire et des Collisions (LPMC), Institut Jean Barriol (FR2843),

Institut de Physique de Metz, 1 Boulevard Arago, 57078 Metz Cedex 3, France

^b Gunma University, Research Center for Heavy-Ion Medicine, Gunma, Japan

^c Kyoto University, Radioisotope Research Center, Kyoto, Japan

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 August 2008

Received in revised form 19 November 2008

Available online 25 December 2008

PACS:

82.30.Fi

Keywords:

Ionization

Carbon ions

Cross sections

First Born approximation

Track structure code

ABSTRACT

Theoretical differential and total cross sections for the direct ionization process of water vapour by 6 MeV/u C^{6+} ions are compared to new experimental measurements performed by the dedicated apparatus already used for measuring the energy and angular distributions of secondary electrons emitted from water vapour by fast heavy-ion impact [D. Ohsawa, H. Kawauchi, M. Hirabayashi, Y. Okada, T. Homma, A. Higashi, S. Amano, Y. Hashimoto, F. Soga, Y. Sato, Nucl. Instr. and Meth. B 227 (2005) 431]. In the present work, ab initio calculations have been carried out in the first Born approximation by using an accurate molecular wave function for describing the initial bound state of the target. The calculated cross sections exhibit good agreement with the present experimental measurements and compare relatively well to the existing semi-empirical results over the entire angular and energy ranges investigated here. Free from any adjustable parameter, the proposed theoretical approach describes in detail the complete kinematics of the water molecule ionization process by highly energetic carbon ions, and could therefore be easily used for modelling the heavy charged-particle transport in the biological matter.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Interactions of light ions ($Z \leq 10$) with water are of great interest in many fields like astrophysics and plasma physics. They are also very important especially in medicine including radiotherapy where protons and carbon ions are now commonly used in cancer treatments [1]. In fact, compared to photons, ion beams have much more favourable dose-depth distributions with in particular a well localized concentration of the energy deposits at the end of their range. However, the different treatments must also be compared in terms of better preservation of the healthy tissues and organ at risk in the vicinity of tumour. Indeed, to improve the dose-tumour control, it is essential to conform the delivered dose to the tumour: thus hadrontherapy was suggested to treat radio-resistant tumours [2]. In fact, protons, neutrons and carbon ions have been independently investigated for their dose-depth distribution particularity, namely the significant increase of the dose profile at the end of the particle range: the so-called Bragg peak. Nowadays, neutron therapies have been progressively stopped in most countries, essentially due to their poor depth-dose distribution which implies high effective dose in the tumour as well as in the sur-

rounding healthy tissues [3]. On the other hand, protons which were first used in treatments in 1954 at Berkeley [4] are today clinically used in a large number of centres (with more than 40,000 patients irradiated by January 2005) as reported by Amaldi and Kraft [1] who predict that proton therapy will continue to spread with an increasing number of treated patients reaching the value of about 1000–2000 for every 10 million inhabitants. In comparison, the fully-stripped carbon ion beams have been till now less used in tumour treatments and we only report in 2005 two centres: the GSI Laboratory at Darmstadt (with more than 250 patients treated at the end of 2004) and the Japanese Centre HIMAC (Heavy Ion Medical Accelerator Centre) with more than 2000 treated patients. In fact, despite the disadvantage to have dose deposition after the Bragg peak due to the projectile fragmentation, the carbon ions present numerous advantages compared to protons in radiotherapy, such as minor lateral and longitudinal straggling of about three times smaller than for protons and a relative biological efficiency (RBE) profile which increases at the end of the particle range (for more details, we refer the reader to Amaldi and Kraft [1]). Thus, as it has been the case for the evolution of the synchrotron radiation sources, hadrontherapy is today part of the medical business landscape, and numerous centres are actually under construction (or in a planning stage) as in Europe (HIT at Heidelberg in Germany, CNAO at Pavia in Italy and ETOILE at Lyon in France).

* Corresponding author. Tel.: +33 3 87 54 72 57; fax: +33 3 87 54 72 53.

E-mail address: champion@univ-metz.fr (C. Champion).

Under these conditions, it appears crucial to possess accurate total and differential cross sections (experimental as well as theoretical) for describing, at best, the inelastic processes induced by heavy charged particles in the biological matter (modelled by water), and more particularly the ionization process whose contribution is dominant in the slowing-down of the charged-particles.

On the experimental side, measurements of ionization cross sections of water vapour by heavy particles are very scarce and remain essentially limited to protons and α -particles. For more details, we refer the reader to our recent works ([5,6] and references therein) where an extensive experimental data set in terms of differential as well as total ionization cross sections for protons and α -particles has been compared to theoretical predictions. In the case of carbon ions, the literature is much poorer since to the best of our knowledge, no experimental measurement has been reported on water ionization. We can nevertheless mention the very recent study of Mawhorter et al. [7] who reported absolute single, double and triple charge exchange cross sections for highly charged ions including C^{q+} ions ($q = 5, 6$) colliding with molecular species like CO, CO₂ and H₂O. However, this study remains limited to low impact energies (7.0 keV), its aim being the interpretation of X-ray emissions from comets as they interact with the solar wind. More recently, Montenegro et al. [8] have published a very interesting study concerning the water molecule fragmentation by carbon ions at the distal region of the Bragg peak. In this work, measurement of the positive ion fragments resulting from the water fragmentation after ionization and electron capture processes were reported, allowing for the first time a quantitative determination of the energy lost by carbon ions at the end of the particle range. Under these conditions, one of the purposes of the present work is to present measurements recently performed regarding the angular and energy distributions of secondary electrons emitted from water vapour by the impact of heavy-ions having energies of the spread-out Bragg peak (SOBP) region, *i.e.* approximately a few tens of MeV/u or less, and then to evaluate the doubly differential cross section (DDCS) with high precision.

Most of the experiments concerning DDCS for electron emission have so far been made by using Van de Graaff (Tandem) accelerators, which generally have a good beam emittance, though the energy is not high, particularly for heavy-ions. In order to obtain the DDCS data in the Bragg-peak region, which is directly used for cancer therapy, we used a cyclotron beam with energy of 6–25 MeV/u. Compared to Tandem accelerators, such a cyclotron beam generally has characteristics of high-energy, but a large emittance, which causes two additional problems. One is the radiation shielding for the electron detectors, which are usually very sensitive to X-rays induced by high-energy beam loss along the transport line, or at the Faraday cup; therefore, it is necessary to sufficiently shield the detector from such X-rays. The other is to produce a pencil beam with a reproducible axis. Such a technique is usually required for cross-section experiments using accelerators. Without this technique the daily fluctuation in the energy and direction is not negligible for realizing both the same beam size with a small amount of beam halo and the reproducible beam position on the target. An optical analysis of the beam transport line was thus carefully carried out; collimators and slits were used at some appropriate locations on the beam line, thus providing a well-analyzed beam with a small momentum spread and good emittance.

The characteristics of the present apparatus will be briefly reported in the following section.

On the theoretical side, we essentially find in the literature semi-empirical models which unfortunately provide, for a major part, only singly differential and total ionization cross sections (SDCS and TCS, respectively). Among these models, we can first cite the Rudd model, initially developed for protons, which provides a parametrization (by means of a large number of fitting parameters)

of the electron spectrum after ion impact. This approach is based on a binary encounter model modified to agree with the Bethe theory at high energies and with the molecular promotion model at low energies [9]. Relatively good agreements were then reported for singly differential cross sections in particular for ion energies lower than 300 keV/u since discrepancies were recently reported by Uehara and Nikjoo for greater energies (up to about 30% at 2 MeV) [10]. This led the authors of [10] to propose a polynomial fit for expressing the total ionization cross sections in the numerical transport code called LEAHIST which they developed for α -particles. The second semi-empirical well-documented model, called HKS model developed by Hansen and Kocbach [11], consists in describing the ionization process in the impact parameter First Born approximation [12]. In this approach, the initial and the final electron states are described by means of a hydrogenic function and a plane wave, respectively, *i.e.* without taking into account the electron momentum in its bound state (see [13–15]). Moreover, due to singularities observed in the case of the ejected electron energy tending to zero, further empirical fittings were, simultaneously made to other semi-empirical terms, employed [13,16] to finally provide the well-known HKS model, which can be consequently regarded as an impact parameter plane wave Born approximation (IP-PWBA). However, as underlined by Uehara and Nikjoo [10] and more recently by Bernal and Liendo [14,15], the computed DDCS also gave only limited agreements with the experimental data, especially in the backward and forward angle regions. This could be relied on the use, in this model, of hydrogenic wave functions instead of realistic bound electron wave functions to describe the target electron initial state. Indeed, one of the basic difficulties in describing the ionization process in ion–molecule collisions arises from the description of the molecular states of the target. Three different convenient ways can be distinguished to treat this problem: a first one, called Bragg's additivity rule, which consists in expressing each molecular cross sections as a linear combination of atomic cross sections weighted by the number of atoms in the molecule [17,18], a second one, called *complete neglect of differential overlap* (CNDO), where the molecular orbitals are written in terms of atomic orbitals of the atomic constituents [19,20] and a third one where the molecular orbitals are constructed from a linear combination of atomic orbitals in a self-consistent field (MO-LCAO-SCF) [21], whose quality has already been highlighted by Galassi et al. [18] for low-*Z* molecule ionization by proton impact at intermediate and high energies. This approach has been commonly used in our previous works for treating water ionization by electron as well as light ion impact [5,6,22]. To do that, we have used the description given by Moccia [23] who expressed molecular wave functions of small molecules like H₂O, NH₃ and CH₄ by linear combinations of Slater-type functions. Finally, it is worth noting that other theoretical approaches have also been developed by independent groups to study the ionization process by ion impact, especially by protons. We can thus cite the work of Long and Paretzke [24] in which DDCS were reported for water vapour and liquid water ionization by proton impact, the study of Dingfelder et al. [25] and more recently that of Emfietzoglou et al. [26] based on optical-data models. In [27], Errea et al. have also calculated total ionization cross sections of water by proton impact in the eikonal–classical trajectory Monte Carlo (CTMC) method. Finally, let us report the theoretical model of Fainstein et al. [28], where doubly differential cross sections for single ionization of vapour water by ion impact are reported as a function of electron energy and angle by using the *continuum-distorted-wave-eikonal-initial-state* (CDW-EIS) approximation, initially developed by Fainstein et al. [28,29] for protons traversing H, He and simple molecular targets. This model was a first order model of a distorted-wave series which considered distortions (due to the long-range Coulomb potential in both the initial and final

channels) introduced as multiplicative factors in the initial bound and final continuum states of the molecular target [18]. In this way, it was then possible to account for two-centre effects which were not included in the first Born or plane-wave approximations cited above. However, to date, no theoretical work has been reported for treating the water ionization by stripped carbon ions concerning a direct comparison with experimental data. In these conditions, it occurred to us that it was important to investigate this system ($C^{6+} + H_2O$), all the more that these ions are more and more used in the medical field, in particular in hadrontherapy.

In the present paper, Section 2 deals with the experimental set-up built to measure the doubly differential cross sections of electron emission from water vapour by fast heavy-ions ($E_i \cong 6$ –25 MeV/u). We briefly present in Section 3 the theoretical model developed for calculating the differential and total cross sections of water molecule ionization by stripped carbon ions of 6 MeV/u. Section 4 contains an extensive comparison of DDCS, SDCS and TCS between the present theoretical predictions and experimental measurements. Finally, in Section 5, conclusions about the modelling of water ionization process by carbon ions are given by drawing the attention to the fact that the present calculations can be easily adapted into numerical simulations such as Monte Carlo track structure codes for light ions in water or in matter in general where multiple differential and total cross sections represent useful input data for describing in detail the ionization process, in terms of energy deposits and angular distributions. Note that in the following sections, atomic units are used throughout unless otherwise indicated.

2. Experimental

2.1. Apparatus

The present apparatus was built to measure the doubly differential cross sections of electron emission from water vapour with fast heavy-ion impact (6–25 MeV/u). It has already been exposed in details in previous papers [30,31] and only an outline is given below.

Briefly, the apparatus consists of three main components: a parallel-plate electrostatic spectrometer, a Chevron-type microchannel plate (MCP) assembly and a water vapour generator with a collection system. All these three components are housed in a cylindrical scattering chamber whose dimensions are: 60 cm and 56 cm in diameter and height, respectively. Note that the present chamber was made of iron in order to reduce the residual magnetic field, including that of Earth. A momentum-analyzed and well-collimated beam accelerated by the NIRS 930 cyclotron is traversed through the chamber and collected by a Faraday cup: the typical intensity and diameter are 300 nA and 5–6 mm in diameter, respectively. In the scattering volume, the incident beam is crossed by a water vapour jet vertically ejected from a nozzle which has a double structure: (i) a first component with an aperture of $1 \times 15 \text{ mm}^2$ with a depth of 7 mm, located 20 mm below the collision centre, from which the vapour is emitted into the chamber, and (ii) second connected component with a rectangular aperture of $5 \times 30 \text{ mm}^2$ and a large depth of 50 mm. Note that the temperature of the nozzle is controlled and stabilized at $100 \pm 1^\circ\text{C}$.

The method used is one of the well-known cross-beam techniques, in which incident ions interact with a vertically emitted water vapour jet produced from doubly distilled water in a reservoir, which is stabilized at $60 \pm 1^\circ\text{C}$. This reservoir is also equipped with a degassing device, with which air and other unwanted molecules contained in water are eliminated by evacuation for 15–30 min, before being used for measurements. With this water vapour generation and collection system, a stable water vapour

jet (10^{-2} – 10^{-3} Torr) was obtained without deteriorating the pressure in the scattering chamber ($\sim 4 \times 10^{-7}$ Torr) with a vapour flow of $40.0 \text{ cm}^3/\text{min}$ and a temperature stabilized at $80 \pm 1^\circ\text{C}$. The ejected secondary electrons are then analyzed by a 45° inclined parallel-plate electrostatic spectrometer and subsequently detected by the MCP. The used spectrometer is of the parallel-plate electrostatic type, which consists of two plates made of stainless steel and electrical insulators made of a ceramic material. The upper and lower plates have sizes of $115 \times 50 \text{ mm}^2$ and $170 \times 50 \text{ mm}^2$, respectively, and are of 15 mm apart from each other; their thickness is 1.0 mm. The electron entrance- and exit-slits have the same rectangular apertures (5 mm in width and 10 mm in length) and are separated by 40 mm. Ni-meshes are also attached to these slit apertures in order to ensure a uniform field between the two plates. In the spectrometer, electrons are deflected during their passage through the uniform field as a parabolic curve and arrive at the slit electrode: only the electrons with a specific energy can pass through the slit, typically, electrons having energies between 5.0 eV and 10.0 keV, what corresponds to a voltage ranging from -3.75 V to -7500 V . Finally, note that a collimator with a diameter of 6.0 mm is used immediately upstream the MCP, in order to avoid the injection of scattered electrons produced within the spectrometer housing. Some of the electrons passing through the spectrometer can thus enter the MCP, its effective area being 32 mm in diameter. The present MCP assembly is of the F2224-21S type, manufactured by Hamamatsu Photonics Co. Ltd. And its characteristics are described in details in Hamamatsu technical information (MCP Assembly, published in May 1994).

However, during recent DDCS measurements (with 10.0 MeV/u He^{2+} ions), considerable fluctuations were observed, essentially due to the magnetic field produced by the ON–OFF control in the dc current for a heater surrounding the nozzle for the emission of water vapour, at which the temperature was stabilized to 100°C . Additionally, during 2–3 years of measurements, our chamber (made of iron) was magnetized due to the effects by both the heater and the opening/closing process of the upper lid of the chamber for maintenance. In the latter process, slight but frequent collisions between the lid and chamber would produce some magnetization, resulting in a considerable increase in the residual magnetic field (by a factor of ~ 5) at around the collision centre. The lower limit in measurable energies with a small uncertainty has thus been unfortunately changed to $\sim 20 \text{ eV}$ in recent measurements from $\sim 7 \text{ eV}$ in the early measurements. Meanwhile, the higher limit was slightly improved (increased) from 10 to 12–14 keV by careful operation of the deflector electrode against sparks, though it is still lower than the maximum energy (22.0 keV) in collisions of 10 MeV/u projectiles.

In order to reduce the systematic errors in the DDCS measurements we performed the following improvements and reevaluations:

- Reduction of background counts by the optimization of the parameters for the incident beam transport.
- No use of a pre-acceleration technique for the present parallel-plate electrostatic spectrometer.
- Reevaluations of (i) the density distributions of the water vapour target stream and (ii) the detection efficiency of the present micro-channel plate.

2.2. DDCS quantification and error analyses

Suppose that a beam of n_p ions enters a target of water vapour at density n_t and travels over a path length ℓ . As a result, electrons of kinetic energy W are ejected into a solid angle Ω . Our apparatus permits us to observe the number of analyzed electrons having an

energy spread ΔW . The DDCS values of electron emission are obtained from the following equation:

$$\frac{d^2\sigma}{dWd\Omega} = \frac{N_{eS}/\exp(-\sigma_s n_t r) - N_{eB}}{N_p \epsilon t \Delta\Omega \Delta W n_t \ell} \quad \text{cm}^2/\text{eV sr molecule}, \quad (1)$$

where N_{eS} and N_{eB} are the number of total (when the water vapour is turned on) and background (when the water vapour is turned off) counts, respectively. The term $\exp(-\sigma_s n_t r)$ is a compensation factor to correct for the effect of scattering or absorption of ejected electrons within the target before being detected. σ_s is the total scattering cross section for ejected electrons with energy W , n_t is the density of water molecules in the target and r is the effective path length of secondary electrons passing through the target. The product $n_t r$ is evaluated, depending on the angles. The parameter N_p is the number of incident ions, and ℓ is the effective path length of the incident beam through the target; the product $n_p n_t \ell$ is separately evaluated by taking the ion beam profile into account; t is the product of t_1 and t_2 , t_1 being the transmission efficiency of electrons with mean energy W passing through the spectrometer and collimator, and t_2 that for the meshes. The ratio $\Delta W/W$ is the full width at half maximum (FWHM) of the spectrometer, and is the detection efficiency of the MCP, depending on W .

The measurements were carried out at angles of 20–160° with 10° steps in energies of 7–10,000 eV. The SDCS were finally obtained from the measured DDCS values by integration with respect to the ejected angle. In the process of numerical integration, the values between two adjoining angles were interpolated from several angles by cubic spline interpolation, and those for 0–20° and 160–180° were extrapolated by polynomial fitting functions.

The total systematic error in the obtained DDCS data was dominated by those for $\Delta\Omega t_1 t_2$ ($\pm 10\%$), ϵ ($\pm 5\%$) and $N_p n_t \ell$ ($\pm 5\%$) and was estimated to be $\pm 13\%$ for all measured angles and energies. The statistical error in the measured DDCS was determined by the net counts ($N_{eS} - N_{eB}$), which depend on both the electron energies and the ejected angle. As a result, the error of SDCS was reduced to 6–7%.

3. Theory

The direct ionization of the water molecule by an ion (C^{6+}) can be schematically written as



We consider that a fast ion of charge Z_{ion} ($Z_{ion} = 6$ in the present work), mass μ ($\mu = 12M_p$ here, M_p designating the proton mass), and initial momentum $\vec{k}_i$ ionizes a stationary water molecule. The final state of the system is then characterized by a scattered ion of momentum $\vec{k}_s$ and an ejected electron of momentum $\vec{k}_e$, each of them depending on the corresponding kinetic energy through the relations

$$k_i^2 = 24M_p^* E_i, \quad k_s^2 = 24M_p^* E_s \quad \text{and} \quad k_e^2 = 2E_e. \quad (3)$$

The fourfold differential cross section for this process, differential in the energy of the ejected electron $\frac{k_e^2}{2}$, differential in the direction of the ejected electron $d\Omega_e$, differential in the energy of the scattered

proton $\frac{k_s^2}{2\mu}$ and differential in the direction of the scattered particle $d\Omega_s$ is given by (Massey and Mohr [32])

$$\frac{d^4\sigma}{d\vec{k}_s d\vec{k}_e} = \frac{\mu}{k_i} |T_{fi}|^2 \delta\left(\frac{k_i^2}{2\mu} - |I_i| - \frac{k_s^2}{2\mu} - \frac{k_e^2}{2} - \frac{(\vec{K} - \vec{k}_e)^2}{2M_{ion}}\right), \quad (4)$$

where I_i is the ionization energy (i.e. the binding energy of the molecular subshell ionized) and M_{ion} is the mass of the residual water ion. In Eq. (4) $\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_s$ is the transferred momentum from the incident ion to the water target.

The scattering amplitude is given by

$$T_{fi} = -\frac{1}{2\pi} \langle \psi_f | V | \psi_i \rangle, \quad (5)$$

where V represents the interaction between the incoming proton and the target and is written as

$$V = -\frac{8Z_{ion}}{r_0} - \frac{Z_{ion}}{|\vec{r}_0 - \vec{R}_1|} - \frac{Z_{ion}}{|\vec{r}_0 - \vec{R}_2|} + \sum_{i=1}^{i=10} \frac{Z_{ion}}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_i|}, \quad (6)$$

where $R_1 = R_2 = R_{OH}$ represents the binding length O–H ($R_{OH} = 1.81$ a.u. [23]) and $\vec{r}_i$ the position of the i th bound electron of the target with respect to the oxygen nucleus and $\vec{r}_0$ that of the passing ion with respect to the oxygen nucleus. The initial state of the system $\{C^{6+}-H_2O\}$ is then described by the product of a plane wave $\phi(\vec{k}_i, \vec{r}_0)$ which represents the incident ion and the ground state wave function of the water molecule, namely

$$|\psi_i\rangle = |\phi(\vec{k}_i, \vec{r}_0) \varphi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{10})\rangle. \quad (7)$$

The ten bound electrons are distributed among the five one-center molecular wave functions $v_j(\vec{r})$ (j ranging from 1 to 5) corresponding to the five molecular orbitals 1B_1 , 3A_1 , 1B_2 , 2A_1 and 1A_1 , respectively. Each of them is expressed by linear combinations of Slater-type functions [23] and is written as

$$v_j(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_j} a_{jk} \Phi_{n_{jk} l_{jk} m_{jk}}^{\xi_{jk}}(\vec{r}), \quad (8)$$

where N_j is the number of Slater functions used in the development of the j th molecular orbital and a_{jk} the weight of each real atomic component $\Phi_{n_{jk} l_{jk} m_{jk}}^{\xi_{jk}}(\vec{r})$.

In Eq. (8), $\Phi_{n_{jk} l_{jk} m_{jk}}^{\xi_{jk}}(\vec{r})$ is written as

$$\Phi_{n_{jk} l_{jk} m_{jk}}^{\xi_{jk}}(\vec{r}) = R_{n_{jk}}^{\xi_{jk}}(r) S_{l_{jk} m_{jk}}(\hat{r}), \quad (9)$$

where the radial part $R_{n_{jk}}^{\xi_{jk}}(r)$ is given by

$$R_{n_{jk}}^{\xi_{jk}} = \frac{(2\xi_{jk})^{n_{jk}+1/2}}{\sqrt{(2n_{jk})!}} r^{n_{jk}-1} e^{-\xi_{jk} r}, \quad (10)$$

and where $S_{l_{jk} m_{jk}}(\hat{r})$ is the so-called real solid harmonic [33] expressed by

$$\begin{cases} \text{if } m_{jk} \neq 0: & S_{l_{jk} m_{jk}}(\hat{r}) = \left(\frac{m_{jk}}{2|m_{jk}|}\right)^{1/2} \left\{ Y_{l_{jk}-|m_{jk}|}(\hat{r}) + (-1)^{m_{jk}} \left(\frac{m_{jk}}{|m_{jk}|}\right) Y_{l_{jk}|m_{jk}|}(\hat{r}) \right\}. \\ \text{if } m_{jk} = 0: & S_{l_{jk} 0}(\hat{r}) = Y_{l_{jk} 0}(\hat{r}) \end{cases} \quad (11)$$

The final state is characterized by the product of two wave functions as

$$|\psi_f\rangle = |\psi_{f1}\psi_{f2}\rangle, \quad (12)$$

where ψ_{f1} describes the system constituted by an ejected electron and a scattered ion while ψ_{f2} describes the nine bound electrons of the target. The so-called frozen-core approximation supposes that the ion is described by the same single-particle basis Eqs. (8)–(11) as the water molecule. This model allows reducing the molecular problem with ten electrons to the two-body problem with only one active electron. Such a simplification leads to a scattering amplitude given by

$$T_{fi} = -\frac{Z_{\text{ion}}}{2\pi} \left\langle \psi_f(\vec{k}_s, \vec{r}_0, \vec{k}_e, \vec{r}_1) \left| \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} \right| \phi(\vec{k}_i, \vec{r}_0) v_j(\vec{r}_1) \right\rangle. \quad (13)$$

The present approach is based on the first Born approximation since it has been observed that this degree of approximation was sufficient to reproduce a major part of the existing data, namely for incident ion energies ranging from 100 keV/u to 100 MeV/u and for ejected electron energies greater than 10 eV [5,6]. In these conditions, the incident particle as well as the scattered particle is described by a plane wave function whereas the ejected electron is represented by a Coulomb wave function (FBA-CW model)

$$\psi_f(\vec{k}_s, \vec{r}_0, \vec{k}_e, \vec{r}_1) = \phi(\vec{k}_s, \vec{r}_0) \varphi_c(\vec{k}_e, \vec{r}_1), \quad (14)$$

with

$$\phi(\vec{k}_s, \vec{r}_0) = \frac{\exp(i\vec{k}_s \cdot \vec{r}_0)}{(2\pi)^{3/2}}, \quad (15)$$

and

$$\begin{aligned} \varphi_c(\vec{k}_e, \vec{r}_1) = & \frac{\exp(i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1)}{(2\pi)^{3/2}} {}_1F_1(-iZ_e/k_e, 1, -i(\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1 + k_e r_1)) \\ & * \exp\left(\frac{\pi Z_e}{2k_e}\right) \Gamma(1 + iZ_e/k_e). \end{aligned} \quad (16)$$

Here Z_e corresponds to the effective ionic charge and will be taken to be equal to 1 (Brothers and Bonham [34]).

In the experiments which are considered here the energy and the solid angle of the scattered ion are not measured and the doubly differential cross section (DDCS) is given by

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega_e dE_e} = \frac{\mu k_e}{k_i} \int |T_{fi}|^2 \delta\left(\frac{k_i^2}{2\mu} - |I_i| - \frac{k_s^2}{2\mu} - \frac{k_e^2}{2} - \frac{(\vec{K} - \vec{k}_e)^2}{2M_{\text{ion}}}\right) d\vec{k}_s. \quad (17)$$

Finally, we notice that the amplitude T_{fi} decreases fast when the momentum transfer K increases. Only small values of K contribute to the integration over $d\vec{k}_s$ in Eq. (17). Then we can neglect the term $\frac{(\vec{K} - \vec{k}_e)^2}{2M_{\text{ion}}}$ in the delta function in Eq. (17) and get

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega_e dE_e} = \frac{\mu k_e}{k_i} \int |T_{fi}|^2 \delta\left(\frac{k_i^2}{2\mu} - |I_i| - \frac{k_s^2}{2\mu} - \frac{k_e^2}{2}\right) d\vec{k}_s. \quad (18)$$

When the scattered ion and the ejected electron are detected in coincidence (such difficult experiments have recently become available [35,36]), the triple differential cross section (TDCS) is defined by

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_e d\Omega_s dE_e} = \mu^2 \frac{k_e k_s}{k_i} |T_{fi}|^2, \quad (19)$$

where the scattering amplitude T_{fi} is evaluated by using Eqs. (12)–(16) and with the help of analytical formulas (see [37] for more details). The TDCS is then numerically integrated over $d\Omega_s$ to provide the DDCS reported in Eq. (18).

Finally, note that the wave function $v_j(\vec{r}_1)$ reported in Eq. (8) corresponds to a particular orientation of the molecular target given by the Euler angles (α, β, γ) (see [38,39] for more details). Thus, the differential cross sections we have first calculated correspond in fact to the ionization of an oriented water molecule. These latter have then been integrated over the Euler solid angle to be comparable to those experimentally measured. The Euler integration is analytically carried out thanks to the property of the rotation matrix [38–40] whereas the second integration over $d\Omega_s$ is numerically performed. Finally, let us note that this procedure is performed for each of the 5 orbitals of the water molecule and the differential cross sections presented here correspond to “global” differential cross sections obtained by summing up all the subshell contributions weighted by the number N_{elec} of electrons per orbital, i.e. $N_{\text{elec}} = 2$.

4. Results and discussion

The scope of the current work is to carry out an extensive comparison between the theoretical predictions provided by our FBA-CW approach and the present experimental data in terms of doubly, singly differential and total cross sections for water vapour ionization by C^{6+} ions.

4.1. Doubly differential cross sections

Figs. 1 and 2 compare the DDCS calculated in the FBA-CW model (solid line) to the present experimental measurements for 6 MeV/u C^{6+} ions ejecting electrons of 9.6 eV, 19.2 eV, 38.5 eV, 67.3 eV, 96.2 eV, 192 eV and 384 eV, respectively. A good agreement is generally reported over the whole range of ejected electron energies (10 eV–1 keV) with nevertheless slight discrepancies for $\theta_e \cong 70^\circ$ – 80° (see Tables 1 and 2). This particular value corresponds in fact to the binary encounter peak whose position can be simply determined by kinematics considerations, namely

$$|\vec{K}| = |\vec{k}_i - \vec{k}_s| = k_e. \quad (20)$$

In this case, the collision is seen as a binary process in which the energy lost by the incident ion is transferred to the target molecular electron, while the residual ion is acting as a spectator [39–41]. Thus, by considering the energy conservation, we obtain

$$\frac{k_i^2}{2\mu} - |I_i| - \frac{k_s^2}{2\mu} - \frac{k_e^2}{2} - \frac{(\vec{K} - \vec{k}_e)^2}{2M_{\text{ion}}} = 0, \quad (21)$$

which becomes

$$\frac{k_i^2}{2\mu} - \frac{k_s^2}{2\mu} - \frac{k_e^2}{2} = 0, \quad (22)$$

by neglecting the term

$$|I_i| + \frac{(\vec{K} - \vec{k}_e)^2}{2M_{\text{ion}}}. \quad (23)$$

Finally, we obtain

$$\frac{k_i^2}{2\mu} - \frac{(k_i^2 - 2k_i k_e \cos \theta_e + k_e^2)}{2\mu} - \frac{k_e^2}{2} = 0, \quad (24)$$

which leads to

$$\cos \theta_e \approx \frac{k_e \mu}{2k_i}, \quad (25)$$

by neglecting the term $\frac{k_e^2}{2\mu}$.

By comparison, we have also reported the DDCS obtained by the HKS model (dashed line) whose expression has been first devel-

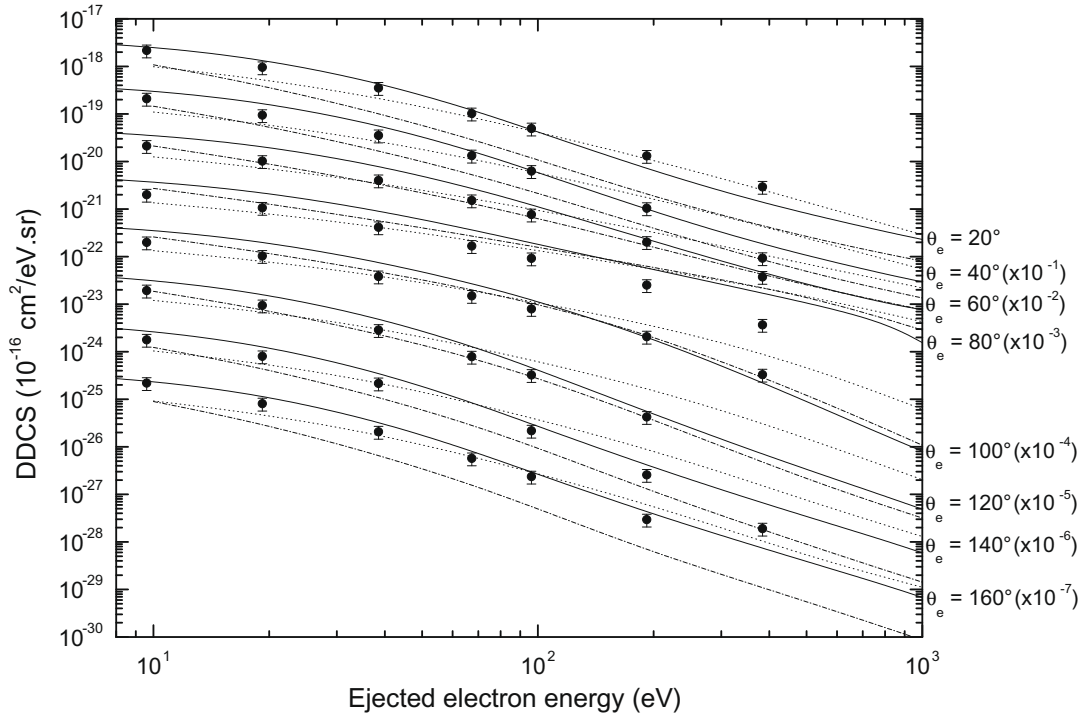


Fig. 1. Doubly differential cross sections for single ionisation of water vapour by 6 MeV/u C^{6+} ions for different even ejection angles ($20^\circ \leq \theta_e \leq 160^\circ$) as a function of ejected electron energy. Theoretical FBA-CW results are reported by a solid line whereas semi-empirical HKS results are represented by a dashed line (for the original HKS model), by a dotted line (for the modified version proposed by Stolterfoht et al. [13]) and by a dash-and-dotted line (for the expression given by Bernal and Liendo [14,15]). The experimental measurements are represented by solid circles. Multiplicative factors are used for a better clarity in the plot.

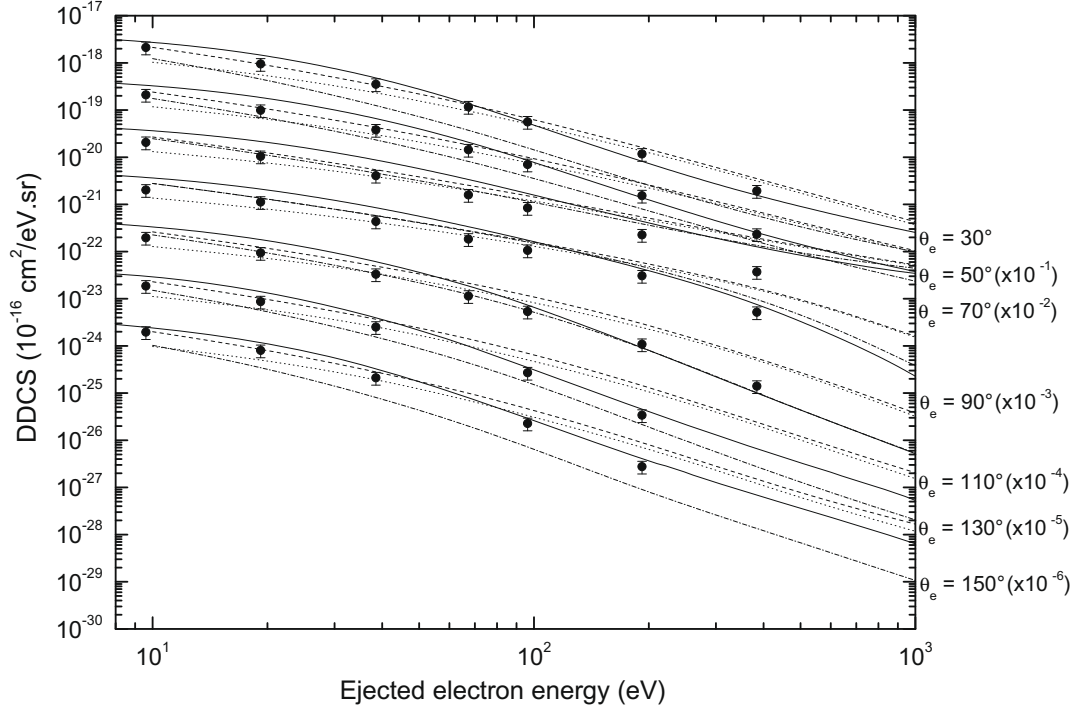


Fig. 2. Same as Fig. 1 for odd ejection angles ($30^\circ \leq \theta_e \leq 150^\circ$).

oped by Hansen and Kocbach [11] who described the electron emission in terms of impact parameter dependent probabilities $P(\vec{b}, \theta_e, E_e)$. The DDCS (per target electron) were then obtained by means of analytical integrations of the corresponding probabilities over the impact parameter, yielding a simple expression recently reported in [16] as

$$\frac{d^2\sigma_{\text{HKS}}}{d\Omega_e dE_e} = \left(\frac{Z_{\text{ion}}}{v_i}\right)^2 \frac{32}{3\pi\alpha k_c^3} \left[\frac{\alpha_c^2}{\alpha_c^2 + (\hat{K}_m - \hat{k}_t \cos \theta_e)^2} \right]^3, \quad (26)$$

where the function in the square brackets describes the binary encounter maximum that resembles a Lorentzian whose width is governed by α_c given by

Table 1Present DDCS (in $\text{cm}^2/\text{eV sr}$) for ejected angles ranging from 20° to 90° and for the ejected energies investigated here: 9.6 eV, 19.2 eV, 38.5 eV, 67.3 eV, 96.2 eV, 192 eV and 384 eV.

E_e (eV)	DDCS ($\text{cm}^2/\text{eV sr}$)							
	$\theta_e = 20^\circ$	$\theta_e = 30^\circ$	$\theta_e = 40^\circ$	$\theta_e = 50^\circ$	$\theta_e = 60^\circ$	$\theta_e = 70^\circ$	$\theta_e = 80^\circ$	$\theta_e = 90^\circ$
9.6	$2.16 \cdot 10^{-18}$	$2.12 \cdot 10^{-18}$	$2.09 \cdot 10^{-18}$	$2.10 \cdot 10^{-18}$	$2.12 \cdot 10^{-18}$	$2.06 \cdot 10^{-18}$	$2.00 \cdot 10^{-18}$	$2.02 \cdot 10^{-18}$
19.2	$9.55 \cdot 10^{-19}$	$9.49 \cdot 10^{-19}$	$9.43 \cdot 10^{-19}$	$9.86 \cdot 10^{-19}$	$1.02 \cdot 10^{-18}$	$1.04 \cdot 10^{-18}$	$1.06 \cdot 10^{-18}$	$1.12 \cdot 10^{-18}$
38.5	$3.52 \cdot 10^{-19}$	$3.52 \cdot 10^{-19}$	$3.53 \cdot 10^{-19}$	$3.80 \cdot 10^{-19}$	$4.00 \cdot 10^{-19}$	$4.06 \cdot 10^{-19}$	$4.13 \cdot 10^{-19}$	$4.35 \cdot 10^{-19}$
67.3	$1.02 \cdot 10^{-19}$	$1.17 \cdot 10^{-19}$	$1.33 \cdot 10^{-19}$	$1.44 \cdot 10^{-19}$	$1.52 \cdot 10^{-19}$	$1.59 \cdot 10^{-19}$	$1.67 \cdot 10^{-19}$	$1.84 \cdot 10^{-19}$
96.2	$4.93 \cdot 10^{-20}$	$5.61 \cdot 10^{-20}$	$6.29 \cdot 10^{-20}$	$7.00 \cdot 10^{-20}$	$7.68 \cdot 10^{-20}$	$8.43 \cdot 10^{-20}$	$9.18 \cdot 10^{-20}$	$1.06 \cdot 10^{-19}$
192	$1.31 \cdot 10^{-20}$	$1.17 \cdot 10^{-20}$	$1.04 \cdot 10^{-20}$	$1.53 \cdot 10^{-20}$	$2.02 \cdot 10^{-20}$	$2.26 \cdot 10^{-20}$	$2.51 \cdot 10^{-20}$	$3.06 \cdot 10^{-20}$
384	$2.93 \cdot 10^{-21}$	$1.93 \cdot 10^{-21}$	$9.24 \cdot 10^{-22}$	$2.33 \cdot 10^{-21}$	$3.74 \cdot 10^{-21}$	$3.70 \cdot 10^{-21}$	$3.67 \cdot 10^{-21}$	$5.17 \cdot 10^{-21}$

Table 2Present DDCS (in $\text{cm}^2/\text{eV sr}$) for ejected angles ranging from 100° to 160° and for the ejected energies investigated here: 9.6 eV, 19.2 eV, 38.5 eV, 67.3 eV, 96.2 eV, 192 eV and 384 eV.

E_e (eV)	DDCS ($\text{cm}^2/\text{eV sr}$)						
	$\theta_e = 100^\circ$	$\theta_e = 110^\circ$	$\theta_e = 120^\circ$	$\theta_e = 130^\circ$	$\theta_e = 140^\circ$	$\theta_e = 150^\circ$	$\theta_e = 160^\circ$
9.6	$1.99 \cdot 10^{-18}$	$1.96 \cdot 10^{-18}$	$1.93 \cdot 10^{-18}$	$1.86 \cdot 10^{-18}$	$1.78 \cdot 10^{-18}$	$1.96 \cdot 10^{-18}$	$2.19 \cdot 10^{-18}$
19.2	$1.03 \cdot 10^{-18}$	$9.36 \cdot 10^{-19}$	$9.38 \cdot 10^{-19}$	$8.68 \cdot 10^{-19}$	$7.98 \cdot 10^{-19}$	$8.03 \cdot 10^{-19}$	$8.09 \cdot 10^{-19}$
38.5	$3.82 \cdot 10^{-19}$	$3.30 \cdot 10^{-19}$	$2.86 \cdot 10^{-19}$	$2.51 \cdot 10^{-19}$	$2.15 \cdot 10^{-19}$	$2.11 \cdot 10^{-19}$	$2.07 \cdot 10^{-19}$
67.3	$1.49 \cdot 10^{-19}$	$1.14 \cdot 10^{-19}$	$7.86 \cdot 10^{-20}$	–	–	–	$5.71 \cdot 10^{-20}$
96.2	$7.95 \cdot 10^{-20}$	$5.34 \cdot 10^{-20}$	$3.23 \cdot 10^{-20}$	$2.70 \cdot 10^{-20}$	$2.18 \cdot 10^{-20}$	$2.27 \cdot 10^{-20}$	$2.36 \cdot 10^{-20}$
192	$2.07 \cdot 10^{-20}$	$1.08 \cdot 10^{-20}$	$4.24 \cdot 10^{-21}$	$3.40 \cdot 10^{-21}$	$2.57 \cdot 10^{-21}$	$2.76 \cdot 10^{-21}$	$2.94 \cdot 10^{-21}$
384	$3.29 \cdot 10^{-21}$	$1.40 \cdot 10^{-21}$	–	–	$1.90 \cdot 10^{-22}$	–	–

$$\alpha_c = \alpha \left(1 + 0.7 \frac{v_i^2}{v_i^2 + k_e^2} \right), \quad (27)$$

where $\alpha = \sqrt{2I}$ corresponds to the mean initial momentum parameter, I being the binding energy of the corresponding ionized molecular subshell.

In Eqs. (26) and (27), v_i denotes the velocity of the projectile whereas $\hat{K}_m = K_m/\alpha_c$ represents the normalized minimum momentum transfer K_m given by

$$K_m = (\alpha^2 + k_e^2)/2v_i. \quad (28)$$

Similarly, the authors defined the quantities $\hat{k}_t = k_t/\alpha_c$ and k_c as small modifications of the momentum of the outgoing electron k_e , respectively, given by

$$k_t = \sqrt{k_e^2 + 0.2\alpha^2 \sqrt{(v_i/\alpha)}} \quad \text{and} \quad k_c = \sqrt{k_e^2 + \frac{2\alpha^2}{\ln(2v_i^2/\alpha^2)}}. \quad (29)$$

Moreover, it is important to note that the original equations proposed by Hansen and Kocbach [11] imply $k_c = k_e$ due to the fact that in the peaking approximation one neglects the mean momentum of the bound electrons in comparison to the momentum for the outgoing electron. However, as clearly emphasized by Stolterfoht et al. [13], this approximation produces a singularity in the low-electron energy regime, which can be nevertheless simply removed by adjusting the value of k_c to fit the model results to those of the Born approximation. To do that, numerous expressions have been proposed like that reported in Eq. (29) but we can also mention that reported in [13], namely

$$k_c = \sqrt{k_e^2 + \frac{3\alpha^2/2}{[\ln(2v_i^2/\alpha^2)]^{2/3}}}. \quad (30)$$

In the same state of mind, Bernal and Liendo [14,15] have also slightly modified the original version of the HKS model, essentially to avoid a “non-physical” descending jump appearing for each electron binding energy in the SDCS (see in the following) due, in major part, to the use of the arctangent term (see Eq. (32)). To do that, the

authors proposed a modified expression for the DDCS, denoted in the following $\left[\frac{d^2\sigma_{\text{HKS}}}{d\Omega_e dE_e} \right]_{B-L}$ and expressed as

$$\left[\frac{d^2\sigma_{\text{HKS}}}{d\Omega_e dE_e} \right]_{B-L} = \left(\frac{Z_{\text{ion}}}{v_i} \right)^2 \frac{32}{3\pi\alpha k_c^3} \left[\frac{1}{1 + (\hat{K}_m - \hat{k}_t \cos \theta_e)^2} \right]^3. \quad (31)$$

However, we observe in Figs. 1 and 2 that the discrepancies between the three different HKS models remain minor. As a general behaviour, we notice that the best agreement is obtained with the original version of the HKS model (dashed line), with nevertheless an overestimation for the large ejection angles, which is all the more important that the energy increases ($E_e > 200$ eV). Considering now the HKS expressions proposed by Stolterfoht et al. [13], the DDCS reported by a dotted line are a little bit smaller, especially in the low energy regime and no improvement may be observed. Finally, as regards the version proposed by Bernal and Liendo [14,15], the disagreement is still more important since the obtained DDCS (reported by a dash-and-dotted line) are lower. Generally speaking, the present modified HKS model underestimates the experimental results at backward angles, mainly due to the use of hydrogenic wave functions to describe the bound electron initial state instead of an accurate molecular wave function as it is the case in our model. Moreover, in comparison, the agreement observed between the experimental data and our theoretical calculations seems better, with however, a slight overestimation in particular for the high energies ($E_e > 200$ eV) when we tend towards the binary peak ($\theta_e \cong 70\text{--}80^\circ$).

4.2. Singly differential cross sections

Fig. 3 and Table 3 show a comparison between the present experimental measurements and the calculated SDCS provided by the FBA-CW model. Furthermore, we have also reported in Fig. 3 the semi-empirical results provided by the different existing HKS approaches whose expressions are, for the original version $\frac{d\sigma_{\text{HKS}}}{dE_e}$ and the recently modified version $\left[\frac{d\sigma_{\text{HKS}}}{dE_e} \right]_{B-L}$, respectively, given by

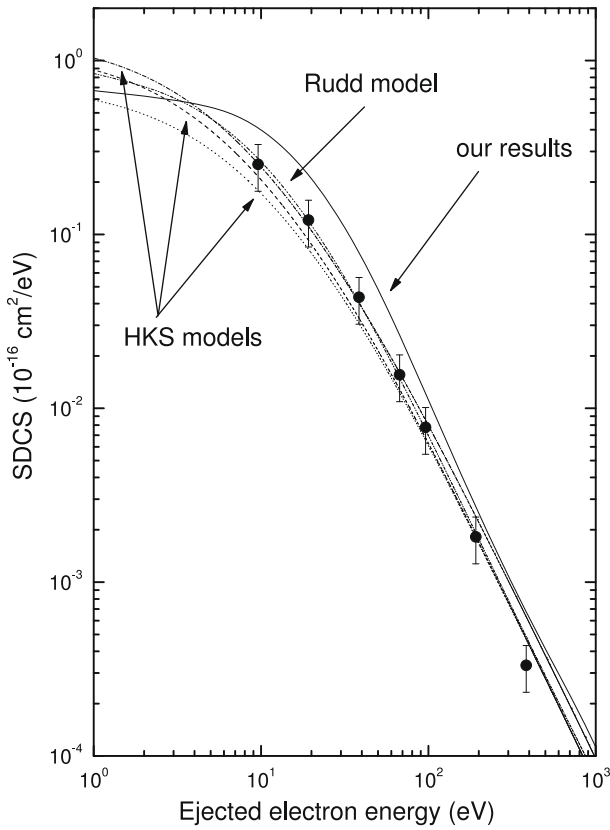


Fig. 3. Singly differential cross sections for ejection of electrons by 6 MeV/u C^{6+} ions in water vapour as a function of the ejected electron energy. Theoretical FBA-CW results are reported by a solid line whereas semi-empirical HKS results are represented by a dashed line (for the original HKS model), by a dotted line (for the modified version proposed by Stolterfoht et al. [13]) and by a dash-and-dotted line (for the expression given by Bernal and Liendo [14,15]). Experimental measurements are represented by solid circles. Additionally, the Rudd results are represented by a dash-dot-dotted line.

Table 3
Comparison between the present theoretical and experimental SDCS (in cm^2/eV).

E_e (eV)	SDCS (cm^2/eV)	
	Present theoretical results	Present experimental results
9.6	$4.32 \cdot 10^{-17}$	$2.53 \cdot 10^{-17}$
19.2	$2.37 \cdot 10^{-17}$	$1.21 \cdot 10^{-17}$
38.5	$8.29 \cdot 10^{-18}$	$4.35 \cdot 10^{-18}$
67.3	$2.67 \cdot 10^{-18}$	$1.56 \cdot 10^{-18}$
96.2	$1.21 \cdot 10^{-19}$	$7.77 \cdot 10^{-19}$
192	$2.65 \cdot 10^{-19}$	$1.82 \cdot 10^{-19}$
384	$6.56 \cdot 10^{-20}$	$3.32 \cdot 10^{-20}$

$$\frac{d\sigma_{HKS}}{dE_e} = \left(\frac{Z_{ion}}{v_i}\right)^2 \frac{16 \cdot N}{3\alpha k_c^3 \hat{k}_t} \left[\arctan\left(\frac{2\hat{k}_t}{1 + \hat{K}_m^2 - \hat{k}_t^2}\right) + \frac{5(\hat{K}_m + \hat{k}_t) + 3(\hat{K}_m + \hat{k}_t)^3}{2[1 + (\hat{K}_m + \hat{k}_t)^2]} - \frac{5(\hat{K}_m - \hat{k}_t) + 3(\hat{K}_m - \hat{k}_t)^3}{2[1 + (\hat{K}_m - \hat{k}_t)^2]} \right], \quad (32)$$

and

$$\left[\frac{d\sigma_{HKS}}{dE_e}\right]_{B-L} = \left(\frac{Z_{ion}}{v_i}\right)^2 \frac{8 \cdot N}{\alpha k_c^3 \hat{k}_t} \left[\arctan(\hat{K}_m + \hat{k}_t) - \arctan(\hat{K}_m - \hat{k}_t) + \frac{5(\hat{K}_m + \hat{k}_t) + 3(\hat{K}_m + \hat{k}_t)^3}{3[1 + (\hat{K}_m + \hat{k}_t)^2]} - \frac{5(\hat{K}_m - \hat{k}_t) + 3(\hat{K}_m - \hat{k}_t)^3}{3[1 + (\hat{K}_m - \hat{k}_t)^2]} \right], \quad (33)$$

Table 4

List of parameters used in the Rudd model for fitting the SDCS.

A_1	0.97
B_1	82
C_1	0.40
D_1	-0.30
E_1	0.38
A_2	1.04
B_2	17.3
C_2	0.76
D_2	0.04
α	0.64

where the factor N corresponds to the number of target electrons per molecular subshell.

Good agreement is generally observed for both the results with in particular a regular underestimation in the low-energy regime and a constant overestimation for high energies ($E_e > 200$ eV). However, we notice that the best agreement is still obtained with the original HKS model in the whole ejected electron energy range. Furthermore, we clearly observe that our theoretical results generally tend to overestimate the experimental measurements, especially at low-energies ($E_e < 200$ eV).

Additionally, we have reported in Fig. 3 another existing semi-empirical approach, the well-known Rudd model (dash-dot-dotted line) initially developed for providing a parametrization of the electron spectrum after proton impact. This approach is based on a binary encounter model modified to agree with the Bethe theory at high energies and with the molecular promotion model at low energies [9]. Relatively good agreements were then found between the experimental SDCS and the Rudd's results for protons by means of a large number of fitting parameters. We report in Eq. (34) the corresponding SDCS expression, the different needed parameters being summarized in Table 4.

$$\frac{d\sigma_{Rudd}}{dE_e} = \frac{S/I}{2R} \frac{F_1 + F_2 w}{(1+w)^3 [1 + \exp(\alpha(w - w_c)/v)]}, \quad (34)$$

where w and v are reduced quantities given by

$$w = E_e/I \quad \text{and} \quad v = (E_i/I)^{1/2}, \quad (35)$$

with

$$w_c = 4v^2 - 2v - 1/8I \quad \text{and} \quad S = \pi N/I^2, \quad (36)$$

N being the number of electrons for the ionized molecular subshell whereas F_1 , F_2 and α are adjustable fitting parameters whose values are

$$F_1(v) = L_1 + H_1 \quad \text{with} \quad \begin{cases} L_1 = C_1 v^{D_1} / [1 + E_1 v^{(D_1+4)}] \\ H_1 = A_1 \ln(1 + v^2) / (v^2 + B_1/v^2) \end{cases} \quad (37)$$

and

$$F_2(v) = L_2 H_2 / (L_2 + H_2) \quad \text{with} \quad \begin{cases} L_2 = C_2 v^{D_2} \\ H_2 = A_2/v^2 + B_2/v^4. \end{cases}$$

We clearly observe that the provided SDCS are in remarkably good agreement with the present experimental measurements in the whole ejected electron energy range.

4.3. Total cross sections

Fig. 4 depicts a comparison between the present theoretical results (solid line), the semi-empirical Rudd and HKS results (dashed line and dotted line, respectively) and the experimental data available in the literature for water vapour ionization by H^+ , He^{2+} and C^{6+} ions.

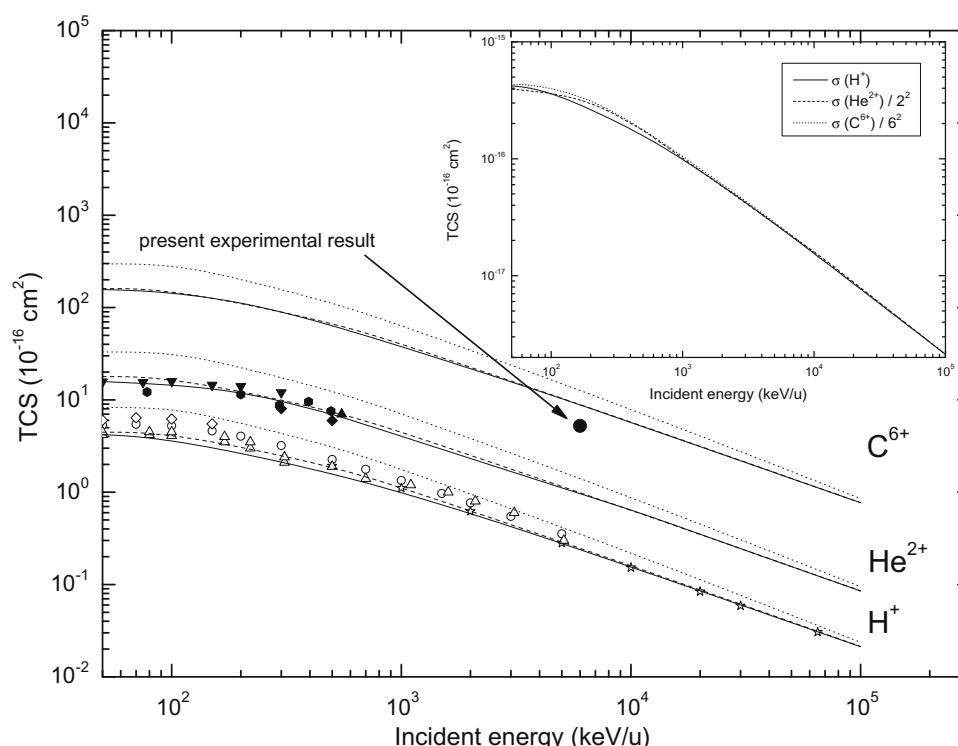


Fig. 4. Total cross section as a function of the incident energy (keV/u). The theoretical FBA-CW results are reported by a solid line whereas the semi-empirical HKS and Rudd results are represented by a dotted and a dashed line, respectively. The experimental measurements are taken from various sources (see [5,6] for more details) and represented by symbols. The present total cross section for carbon ions deduced from analytical integration of the SDCS reported in Fig. 3 is represented by a solid circle. In the inset: scaling law between the FBA-CW theoretical cross sections obtained for protons [6], α -particles [5] and the present carbon ions.

We clearly observe a very good agreement between our free-parameter calculations and the semi-empirical predictions of the Rudd model (which has been initially developed for protons) over the whole incident energy range investigated in the present work (50 keV/u–100 MeV/u). On the contrary, the HKS model exhibits large discrepancies with our results as well as the experimental measurements.

However, note that the present TCS for carbon ions, deduced from numerical integration of the SDCS reported in Fig. 3, appears to be largely lower than the theoretical calculations and it seems today of prime importance to get new experimental data in terms of differential as well as total cross sections for the present $\{C^{6+} + H_2O\}$ system.

Finally, we have checked that our present calculations could be simply scaled by a law in Z_{ion}^2 (where Z_{ion} represents the projectile charge) and the obtained results are reported in the inset in Fig. 4. Generally speaking, this *scaling law* remains valid only for incident energies greater than about 100 keV/u (see for instance [5,6]) and obviously disappears when more sophisticated models are used including the second Born approximation or distorted waves to describe the incoming or the scattered particle (such as the CDW-EIS model).

5. Conclusions

We have investigated in the present work theoretical calculations of doubly, singly and total cross sections for the ionization of vapour water by C^{6+} ions. Our *ab initio* model (FBA-CW model) reproduces with a relatively good agreement the present experimental measurements and clearly demonstrates its ability to describe in details the water molecule ionization by highly-energetic stripped carbon ions. Moreover, it is important to note

that the obtained results are very close to those provided by other semi-empirical models (like the Rudd and the HKS ones) which are, for a major part, based on the use of a large number of fitting parameters. On the contrary, our approach requires neither adjustment variable nor fitting parameter and is only based on (i) a quantum mechanical description of the charged particle-water molecule interaction and (ii) the use of an accurate molecular wave function for describing the bound states of the water target. Finally, it is important to note that our theoretical approach may be easily introduced in numerical simulations such as Monte Carlo track structure codes for light ions in water or in matter in general. Indeed, for these codes, multiple differential calculations represent useful input data for describing in detail all the ionizing events, in terms of energy deposits and angular distributions.

Acknowledgement

The authors thank Pr. A.C. Roy for helpful discussions and comments.

References

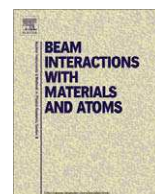
- [1] U. Amaldi, G. Kraft, Rep. Prog. Phys. 68 (2005) 1861.
- [2] R.R. Wilson, Radiology 47 (1946) 487.
- [3] R.S. Stone, J.H. Lawrence, P.C. Aebersold, Radiology 35 (1940) 322.
- [4] J.H. Lawrence, C.A. Tobias, J.A. Linfoot, J.L. Born, C.Y. Chong, JAMA 235 (1976) 2307.
- [5] C. Champion, O. Boudrioua, C. Dal Cappello, Y. Sato, D. Ohsawa, Phys. Rev. A 75 (2007) 032724.
- [6] O. Boudrioua, C. Champion, C. Dal Cappello, Y.V. Popov, Phys. Rev. A 75 (2007) 012717.
- [7] R.J. Mawhorter, A. Chutjian, T.E. Cravens, N. Djurić, S. Hossain, C.M. Lisse, J.A. MacAskill, S.J. Smith, J. Simic, I.D. Williams, Phys. Rev. A 75 (2007) 032704.
- [8] E.C. Montenegro, M.B. Shah, H. Luna, S.W.J. Scully, A.L.F. de Barros, J.A. Wyer, J. Lecomte, Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 213201.
- [9] M.E. Rudd, Nucl. Tracks Rad. Meas. 16 (1989) 213.

- [10] S. Uehara, H. Nikjoo, *J. Phys. Chem.* 106 (2002) 11051.
- [11] J.P. Hansen, L. Kocbach, *J. Phys. B* 22 (1989) L71.
- [12] M. McDowell, J. Coleman, *Introduction to the Theory of Ion–Atoms Collisions*, North-Holland, Amsterdam, 1970.
- [13] N. Stolterfoht, R. DuBois, R.D. Rivaola, *Electron Emission in Heavy Ion–atom Collisions*, Springer, Berlin, 1997.
- [14] M.A. Bernal, J.A. Liendo, *Nucl. Instr. and Meth. B* 251 (2006) 171.
- [15] M.A. Bernal, J.A. Liendo, *Nucl. Instr. and Meth. B* 262 (2007) 1.
- [16] M.E. Rudd, Y.-K. Kim, T. Märk, J. Schou, N. Stolterfoht, L.H. Toburen, *Technical Report 55*, International Commissions on Radiation Units and Measurements, Bethesda, MD, 1996.
- [17] G.H. Olivera, A.E. Martinez, R.D. Rivaola, P.D. Fainstein, *Radiat. Res.* 144 (1995) 241.
- [18] M.E. Galassi, R.D. Rivaola, M. Beuve, G.H. Olivera, P.D. Fainstein, *Phys. Rev. A* 62 (2000) 022701.
- [19] B. Senger, R.V. Rechenmann, *Nucl. Instr. and Meth. B* 2 (1984) 204.
- [20] B. Senger, *Z. Phys. D: Atom. Mol. Clust.* 9 (1988) 79.
- [21] C.W. Scherr, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 569.
- [22] C. Champion, *Phys. Med. Biol.* 48 (2003) 2147.
- [23] R. Moccia, *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 2186.
- [24] K.A. Long, H.G. Paretzke, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 1049.
- [25] M. Dingfelder, M. Inokuti, H.G. Paretzke, *Radiat. Phys. Chem.* 59 (2000) 255.
- [26] D. Emfietoglou, A. Pathak, G. Papamichael, K. Kostarelos, S. Dhamodaran, N. Sathish, M. Moscovitch, *Nucl. Instr. and Meth. B* 242 (2006) 55.
- [27] L.F. Errea, C. Illescas, L. Méndez, B. Pons, I. Rabadán, A. Riera, *Phys. Rev. A* 76 (2007) 040701.
- [28] P.D. Fainstein, G.H. Olivera, R.D. Rivaola, *Nucl. Instr. and Meth. B* 107 (1996) 19.
- [29] P.D. Fainstein, V.H. Ponce, R.D. Rivaola, *J. Phys. B* 24 (1991) 3091.
- [30] D. Ohsawa, Y. Sato, Y. Okada, V.P. Shevelko, F. Soga, *Phys. Lett. A* 342 (2005) 168.
- [31] D. Ohsawa, H. Kawauchi, M. Hirabayashi, Y. Okada, T. Homma, A. Higashi, S. Amano, Y. Hashimoto, F. Soga, Y. Sato, *Nucl. Instr. and Meth. B* 227 (2005) 431.
- [32] N.F. Mott, H.S.W. Massey, in: W. Marshall, D.H. Wilkinson (Eds.), *The Theory of Atomic Collisions*, third ed., Clarendon Press, Oxford, 1971.
- [33] H. Trygve, P. Jorgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley, Chichester, West Sussex, England, 2000.
- [34] M.J. Brothers, R.A. Bonham, *J. Phys. B* 17 (1984) 4235.
- [35] N.V. Maydanyuk, A. Hasan, M. Foster, B. Tooke, E. Nanni, D.H. Madison, M. Schulz, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 243201.
- [36] M. Schulz, R. Moshammer, D. Fischer, H. Kollmus, D.H. Madison, S. Jones, J. Ullrich, *Nature* 422 (2003) 48.
- [37] C. Dal Cappello, C. Tavad, A. Lahmam-Bennani, M.C. Dal Cappello, *J. Phys. B* 17 (1984) 4557.
- [38] C. Champion, J. Hanssen, P.-A. Hervieux, *Phys. Rev. A* 63 (2001) 052720.
- [39] C. Champion, J. Hanssen, P.-A. Hervieux, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 9423.
- [40] C. Champion, C. Dal Cappello, S. Houamer, A. Mansouri, *Phys. Rev. A* 73 (2006) 012717.
- [41] M.A. Coplan, J.H. Moore, J.P. Doering, *Rev. Mod. Phys.* 66 (1994) 985.



Contents lists available at ScienceDirect

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/nimb

Total cross sections for ionizing processes induced by proton impact on molecules of biological interest: A classical trajectory Monte Carlo approach

H. Lekadir, I. Abbas, C. Champion, J. Hanssen *

Université Paul Verlaine Metz, Laboratoire de Physique Moléculaire et des Collisions, Institut J. Barriol FR CNRS 2843, 1 Bd Arago, 57078 Metz Cedex3, France

ARTICLE INFO

Available online 11 February 2009

PACS:

34.70.+e

82.30.Fi

Keywords:

Charge exchange

Ionization

Biological molecules

ABSTRACT

In the current work, we present a study of ionizing interactions between protons and molecular targets of biological interest like water vapour and DNA bases. Total cross sections for single and multiple ionizing processes are calculated in the independent electron model and compared to existing theoretical and experimental results for impact energies ranging from 10 keV/amu to 10 MeV/amu. The theoretical approach combines some characteristics of the classical trajectory Monte Carlo method with the classical over-barrier framework. In this “mixed” approach, all the particles are described in a classical way by assuming that the target electrons are involved in the collision only when their binding energy is greater than the maximum of the potential energy of the system projectile–target. We test our theoretical approach on the water molecule and the obtained results are compared to a large set of data and a reasonable agreement is generally observed specially for impact energies greater than 100 keV, except for the double ionization process for which large discrepancies are reported. Considering the DNA bases, the obtained results are given without any comparison since the literature is till now very poor in terms of cross section measurements.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Understanding and describing at the finest scale the ionizing processes induced by charged particles on biomolecular targets like water vapour and DNA nucleobases (Adenine, Cytosine, Guanine and Thymine) are of prime importance in many fields including radiobiology, radiotherapy and medical imaging [1–3]. Consequently, it remains today crucial to access to differential and total cross sections to develop accurate numerical simulations of charged particle transport in biological matter. We investigate in this work the ionizing interactions induced by proton impact on water molecule and DNA nucleobases. Total cross sections are then determined in the independent electron model (*IEM*) for single and multiple processes, namely for single capture *SC*, single ionization *SI*, double capture *DC*, double ionization *DI* and capture + ionization *CI*.

On the experimental side, single processes induced by protons on water molecule have been extensively studied. We can at first mention the work of Dagnac et al. [4] where total cross section measurements have been reported for *SI* and *SC* induced by protons with impact energies ranging from 2 to 60 keV. Later on, Rudd et al. [5] have published *SI* and *SC* total cross sections for 7–

4000 keV protons whereas Bolorizadeh and Rudd [6] reported doubly differential (differential in energy and angular transfers) and total *SI* cross sections for proton energies ranging from 15 to 150 keV. More recently, Toburen [7] has reported total cross sections for electron capture by protons on water vapour. Considering the multiple processes, we only find in the literature measurements for heavier projectiles like α -particles [8] and Xe^{44+} ions [9]. On the theoretical side, the single processes are well-documented whereas the multiple processes have been less studied. For *SI* process, we can then cite the work of Long and Paretzke [10] based on the density-functional theory, which provides doubly, singly differential and total cross sections. More recently, a very good agreement with experimental doubly differential and total cross section measurements has been reported for protons in water by Olivera et al. [11] in the continuum distorted wave-eikonal initial state (*CDW-EIS*) framework – for ionization as well as for electron capture – and by Boudrioua et al. [12] in the first Born approximation for ionization. Considering the double ionization of water, we only find in the literature the theoretical work of Gervais et al. [13] performed in the *CDW-EIS* approximation in which the target electrons are treated as independent particles (*IEM* model). Very recently, Errea et al. [14] have reported total cross sections for *SI* and *SC* in the eikonal-classical trajectory Monte Carlo (*CTMC*) framework. Moreover, these authors have also provided total cross sections for the *CI* process.

* Corresponding author. Tel.: +33 (0)3 87 31 58 98; fax: +33 (0)3 87 54 72 57.
E-mail address: jocelyn@univ-metz.fr (J. Hanssen).

Considering now the nucleobase ionization by heavy charged particles, the literature is very poor. Nevertheless, we can cite the study of De Vries et al. [15] about Uracil excitation and fragmentation by C^{q+} ($q = 1-6$) ions and more recently the work of Moretto-Capelle et al. [16] dedicated to electron spectroscopy of dry gas-phase Uracil base by protons.

In the current work, we briefly present the theoretical model used to calculate the total cross sections for all the single and multiple processes induced by proton impact on water and nucleobases. Our results are reported and compared to available experimental, semi-empirical and theoretical results.

Finally, note that atomic units ($e = m_0 = r_0 = \hbar = 1$) are used hereafter unless noted otherwise.

2. Theory

In this paper, we use the *CTMC* model developed by Abbas et al. [17] and recently modified to treat the multiple ionizing processes in water. In fact, in its first version, the code described the multiple processes in a correlation-multi-electronic approach whereas in its present form, the multiple processes are treated in the independent electron model, i.e. in a more convenient way for studying large molecular targets like those involved in the present work. Compared to the “standard” *CTMC* simulations which are, for the major part, based on boundary conditions taken from a quantum description of the target electronic distribution [14], our model uses the Classical Over-Barrier (COB) criteria [18–20].

In this approach, all the particles are described via classical Newtonian laws and a given target electron is ejected only when its energy becomes greater than the sum of all the potential energies induced by the other existing particles. The simulation starts and stops at a sufficiently large time t , i.e. for a large inter-nuclear distance $R \cong 100$ a.u., these latter being linked via the equation $\vec{R} = \vec{b} + \vec{v}t$. For each simulation, the initial conditions are defined by the projectile velocity $\vec{v}$ and the impact parameter $\vec{b}$ and we determine, for each time step $\Delta t (\cong 10^{-2}$ a.u.), a new position and a new velocity for the projectile and for the secondary electron potentially ejected. Thus, by taking the initial position of the target as fixed in the laboratory frame and by considering that the potential seen by the ejected electron of the target is given by

$$V(\vec{r}) = -\frac{Z_P}{|\vec{r} - \vec{R}| + a} - \frac{Z_T}{\vec{r} + a}, \quad (1)$$

we consider that the electron ejection needs two prerequisites:

- (i) At each time step Δt , the maximum potential energy denoted $\text{Max}[V(\vec{r})] = V_{\text{Max}}$ has to be lower than the binding target energy E_b ($E_b < 0$).
- (ii) The ratio $\Delta t/t_e$, where t_e denotes the classical orbital period of the target electron given by $t_e = 2\pi Z_T \frac{1}{\sqrt{2|E_b|}^3}$ (with $\Delta t \ll t_e$), has to be greater than a random number (chosen between 0 and 1); this condition has been introduced to compensate the lack, in this model, of target electron spatial density representation.

Note that in Eq. (1) Z_P and Z_T represent the projectile and the target charge, respectively: here, Z_T is taken equal to 1. The vector $\vec{r}$ denotes the electron position whereas the parameter a is seen as an adjustable numerical cut-off (Abbas et al. [17]) whose stability region was found around $a \cong 0.05$ a.u.

Thus, if the conditions (i) and (ii) are satisfied, an electron is ejected with a kinetic energy $T_e = \frac{1}{2} v_e^2 = E_b + \frac{Z_T}{r+a}$ and emitted in a random direction from a position randomly selected within a sphere centered on the target.

At the end of each simulation (i.e. at large R), the electron-projectile energy H_P and the electron-target energy H_T are evaluated and given by

$$H_{P,T} \approx \frac{1}{2} (\vec{v}_e - \vec{v}_{P,T})^2 - \frac{Z_{P,T}}{|\vec{r} - \vec{R}_{P,T}|}, \quad (2)$$

where $\vec{v}_e$ is the electron velocity and $\vec{v}_{P,T}$ and $\vec{R}_{P,T}$ the velocity and the position vector of the projectile P and the target T at large R , respectively. Thus, we have a capture (resp. a re-capture) if $H_P \leq 0$ (resp. $H_T \leq 0$) or an ionization if $H_P > 0$ and $H_T > 0$.

Then, for a given projectile velocity v , the total cross section for a given single ionizing process j ($j = \text{SC}$ or SI) is

$$\sigma_j(v) = \sum_{i=1}^I \sigma_j^i(v) = \sum_{i=1}^I 2\pi \int_0^{b_{\text{max}}} b \cdot db \cdot P_j^i(b), \quad (3)$$

where the summation includes all the molecular subshell contributions ($I = 5$ for the water molecule and ≥ 20 for the DNA bases). The upper limit of the integral, denoted b_{max} , has been found of the order of 15 a.u. for the systems studied here.

Note that the mono-electronic probability introduced in Eq. (3) is given by

$$P_j^i(b) = \frac{N_j^i}{N}, \quad (4)$$

where N_j^i is the number of simulations for which the process j occurs among N ($\cong 500$) simulations. Similar procedures are then repeated for a large number (≥ 100) of impact parameters.

Finally, it seems us important to remind that the collisions considered here are many electron situations which have to be solved by introducing all the electronic correlations. To overcome this complexity, we used the independent electron model (IEM) approximation. Thus, inspired by the recent work of Errea et al. [14], we defined the mono-electronic probability $P_{el}^i(b)$ for an electron of a molecular state i to be not created as

$$P_{el}^i(b) = 1 - P_{\text{SC}}^i(b) - P_{\text{SI}}^i(b). \quad (5)$$

Consequently, the exclusive double ionization *DI* probability is simply given by

$$P_{\text{DI}}(b) = \sum_{i=1}^I \left(P_{\text{SI}}^i(b) \right)^2 \prod_{l \neq i} \left(P_{el}^l(b) \right)^2 + 2 \times \sum_{i \neq j=1}^I P_{\text{SI}}^i(b) P_{\text{SI}}^j(b) P_{el}^i(b) P_{el}^j(b) \prod_{l \neq (i,j)} \left(P_{el}^l(b) \right)^2, \quad (6)$$

whereas the exclusive capture + ionization *CI* probability is given by

$$P_{\text{CI}}(b) = 2 \sum_{i=1}^I P_{\text{SC}}^i(b) P_{\text{SI}}^i(b) \prod_{l \neq i} \left(P_{el}^l(b) \right)^2 + 4 \times \sum_{i \neq j=1}^I P_{\text{SC}}^i(b) P_{\text{SI}}^j(b) P_{el}^i(b) P_{el}^j(b) \prod_{l \neq (i,j)} \left(P_{el}^l(b) \right)^2. \quad (7)$$

Finally, the total cross section for a double process $k = \text{DI}$ or CI is given by

$$\sigma_k(v) = 2\pi \int_0^{b_{\text{max}}} b P_k(b) db. \quad (8)$$

3. Results and discussion

Contrary to the existing quantum mechanics models, which rapidly become untreatable for large molecules, our model is relatively simple and avoids needing any information about the quan-

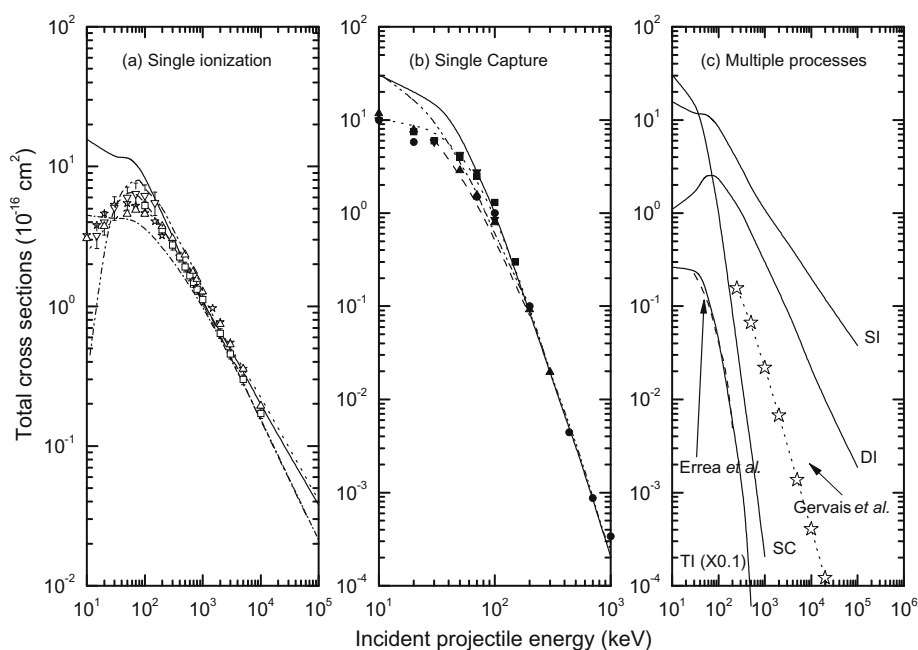


Fig. 1. Total cross sections for single and multiple ionizing processes induced by protons on water target. Comparison between our theoretical results (solid line) and available data. Panel (a): Ionization process: experimental measurements taken from Rudd et al. [5] (stars), Bolorizadeh [6] (open down-triangles), Wilson et al. [21] (open squares), Date et al. [22] (open up triangles) and theoretical predictions taken from Gervais et al. [13] (dash-dotted line), Boudrioua et al. [12] (short-dash-dotted line), Endo et al. [23] (dotted line), Errea et al. [14] (dashed line) and Fainstein et al. [24] (dash-dot-dotted line). Panel (b): Capture process: experimental measurements taken from Dagnac et al. [4] (solid down triangles), Gobet et al. [25] (solid squares), Toburen [7] (solid circles), Date et al. [22] (solid up triangles) and theoretical results taken from Errea et al. [14] (dashed line), Endo et al. [23] (dotted line) and Fainstein et al. [24] (dash-dot-dotted line). Panel (c): Multiple processes: theoretical predictions taken from Errea et al. [14] (dashed line) for the *CI* process and Gervais et al. [13] for the *DI* process (stars and dotted line).

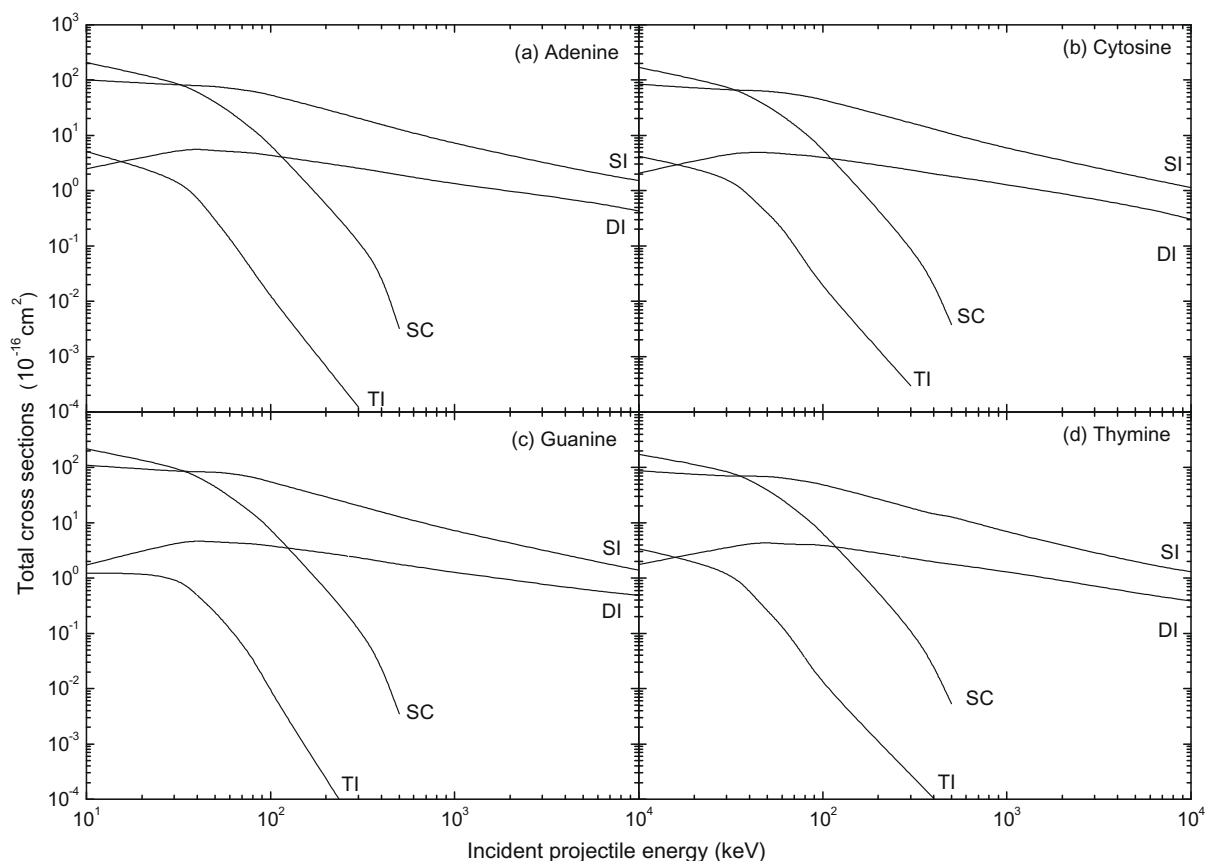


Fig. 2. Total cross sections for single and multiple ionizing processes induced by protons on DNA bases.

tum structure of the target except the knowledge of the binding energies. The scope of the current work is to carry out the calculation of the multiple ionizing processes induced by charged particles impinging molecular targets of biological interest. In a first part we are interested by the water molecule which represents the “simplest” molecule to model the biological matter whereas in a second part more complex molecules are studied, namely the four nucleobases of the DNA macromolecule.

3.1. Ionizing processes induced by protons on water vapour

Fig. 1 depicts a comparison between the obtained theoretical results and a large set of available experimental measurements and/or existing theoretical predictions in terms of total cross sections for (i) the single ionization process (Panel (a)), (ii) the single capture process (Panel (b)) and (iii) the multiple processes (Panel (c)).

In Panels (a) and (b), we observe that our results are in good agreement with all the data (experimental as well as theoretical) provided that the incident energies are greater than 100 keV whereas for lower energies, large disagreement may be observed. In fact, the classical description of the collisions becomes obviously invalid in this low-energy regime and more sophisticated models – such as the *CDW-EIS* model – are needed (see the results reported by Gervais et al. [13] in Panels (a) and (c) and those reported by Fainstein et al. [24] in Panels (a) and (b)). In panel (c), we report the calculated total cross sections for the multiple processes induced by protons, namely the capture+ionization (*CI*) and the double ionization (*DI*). Unfortunately, available data are rare in the literature and we only found theoretical predictions for describing the *CI* [14] and *DI* [13] processes. Whereas our theoretical results exhibit a very good agreement with the recent calculations of Errea et al. for describing the *CI* process [14], we clearly observe an underestimation of the results reported by Gervais et al. in [13] (see Panel (c)) for the *DI* process. This large disagreement is actually not well understood but highlights the limitation of the *CTMC* approach to treat the *DI* process as already mentioned by Reinhold and Burgdörfer [26] who have shown that in the *IEM* approximation, the double ionization was badly described by classical models. Finally, note that some of the *SI* and *DI* results reported in Panels (a) and (c) have been calculated for liquid water [13] whereas our results concern water vapor. However, we have recently performed *SI* and *DI* cross section calculations by replacing in our code the binding energies of the water molecule by those corresponding to the liquid phase and only minor discrepancies were found ($\leq 6\%$).

3.2. Ionizing processes induced by protons on DNA bases

To characterize the nucleobase targets, we have used the binding energies provided by Ruiz López (private communication) who used the quantum chemical GAUSSIAN code method which represents the highest performed code giving access to accurate energies for dynamical calculations. To our knowledge, no study has been reported for the processes under investigation in the present work and comparison to existing data remains still today

impossible. However, from Fig. 2 the following remarks can be drawn:

- The overall behaviors of the total cross sections are similar to those reported for the water target.
- The magnitude of the cross sections seems to depend on the number of electronic states included in the target description and then proportional to the number of target electrons.

4. Conclusion

We have applied for high impact-energy protons a relatively simple classical model which combines some elements of the *CTMC* method and the *COB* approach to estimate the total cross sections for single and multiple ionizing processes induced on water target and nucleobases. The theoretical results also obtained exhibit a relatively good agreement with the existing experimental data (for water target) and permit to predict the behaviour of the multiple cross sections for ionizing processes occurring with other very important targets of biological interest such as the nucleobases. Thus, with regard to the great importance of this kind of studies in radiobiology, where the description of the primary interaction between ionizing particles and biomolecules like nucleobases is essential, we really hope that experimental data on these biological systems will be soon available.

Acknowledgements

We would like to thank Pr. M. F. Ruiz López of the Nancy-University for its kind help. We also acknowledge the financial support provided by the ‘Jean Barriol’ Institute.

References

- [1] H.A. Bethe, *Ann. Phys.* 5 (1930) 325.
- [2] U. Fano, *Ann. Rev. Nucl. Sci.* 13 (1963) 1.
- [3] M. Inokuti, *Rev. Mod. Phys.* 43 (1971) 297.
- [4] R. Dagnac et al., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 3 (1970) 1239.
- [5] M.E. Rudd et al., *Phys. Rev. A* 31 (1985) 492.
- [6] M.A. Bolorizadeh, M.E. Rudd, *Phys. Rev. A* 33 (1986) 888.
- [7] L.H. Toburen, *Radiat. Environ. Biol.* 37 (1998) 221.
- [8] M.E. Rudd et al., *Phys. Rev. A* 32 (1985) 2499.
- [9] G.H. Olivera et al., *Phys. Med. Biol.* 43 (1998) 2347.
- [10] K.A. Long, H.G. Paretzke, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 1049.
- [11] G.H. Olivera et al., *Phys. Med. Biol.* 41 (1996) 1633.
- [12] O. Boudrioua et al., *Phys. Rev. A* 75 (2007) 22720.
- [13] B. Gervais et al., *Radiat. Phys. Chem.* 75 (2006) 493.
- [14] L.F. Errea et al., *Phys. Rev. A* 76 (2007) 040401 (R).
- [15] J. De Vries et al., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 35 (2002) 4373.
- [16] P. Moretto-Capelle, A. Le Padellec, *Phys. Rev. A* 74 (2006) 062705.
- [17] I. Abbas et al., *Phys. Med. Biol.* 53 (2008) N41.
- [18] A. Bárány et al., *Nucl. Instr. and Meth. B* 9 (1985) 397.
- [19] A. Niehaus, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 19 (1986) 2925.
- [20] R. Abrines, I.C. Percival, *Proc. Phys. Soc.* 88 (1966) 861.
- [21] W.E. Wilson et al., *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 5631.
- [22] H. Date et al., *Radiat. Phys. Chem.* 75 (2006) 179.
- [23] S. Endo et al., *Nucl. Instr. and Meth. B* 194 (2002) 123.
- [24] P.D. Fainstein et al., *Nucl. Instr. and Meth. B* 107 (1996) 19.
- [25] F. Gobet et al., *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 3751.
- [26] C.O. Reinhold, J. Burgdörfer, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 26 (1993) 3103.

Single-electron-loss cross sections of DNA and RNA bases impacted by energetic multicharged ions: A classical Monte Carlo approximation

H. Lekadir,¹ I. Abbas,¹ C. Champion,^{1,*} O. Fojón,² R. D. Rivarola,² and J. Hanssen^{1,†}

¹*Laboratoire de Physique Moléculaire et des Collisions, ICPMB (FR CNRS 2843), Institut de Physique, Université Paul Verlaine-Metz, 1 rue Arago, 57078 Metz Cedex 3, France*

²*Instituto de Física Rosario, CONICET and Universidad Nacional de Rosario, Avenida Pellegrini 250, 2000 Rosario, Argentina*

(Received 8 January 2009; revised manuscript received 25 March 2009; published 12 June 2009)

Electron loss from the four DNA nucleobases, namely, *adenine*, *cytosine*, *thymine*, and *guanine* as well as from RNA *uracil* base produced by high-energy impact of multiply charged bare ions are here theoretically investigated via a simple model combining two classical approximations—the classical trajectory Monte Carlo and the classical overbarrier—previously used with success to describe the ionization of water molecules by ions. We give in the present work an estimation of the single-electron ionization and single-electron capture cross sections for different incident projectiles, namely, H^+ , He^{2+} , and C^{6+} ions with impact energies ranging from 10 keV/amu to 10 MeV/amu. The obtained results are compared to the rare theoretical predictions available in the literature and therefore highlight binding effects whose existence has been already demonstrated in the case of atomic collisions but not for (so) large molecular systems.

DOI: [10.1103/PhysRevA.79.062710](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.79.062710)

PACS number(s): 34.70.+e, 82.30.Fi

I. INTRODUCTION

Theoretical and experimental works devoted to the description of the ionizing processes induced by ions on molecular systems remain mostly limited to small targets. Concerning large molecules such as DNA and RNA component targets, the existing studies are very rare since we essentially find experimental works dealing with DNA bases [1], RNA *uracil* base [2,3], and *bromouracil* [4] impacted by low-energy electrons. When multicharged ion projectiles are considered the published literature is even scarcer. Let us cite the experimental study dedicated to C^{q+} ($q=1-6$) ions impinging uracil given by De Vries *et al.* [5] and that reported by Moretto-Capelle and Le Padellec [6] on electron spectroscopy of dry gas-phase uracil base by proton impact. On the theoretical side, two different approaches initially developed for atomic targets were recently adapted for investigating large molecular targets such as nucleobases. The first one was by Abbas *et al.* [7], hereafter referred to as “I,” where capture and ionization cross sections for the α -particle + cytosine and for the α -particle + adenine systems have been determined at high impact energies by employing a classical trajectory Monte Carlo (CTMC) method. In this work, the authors have validated their theoretical method by a series of results for H^+ and He^{2+} projectiles impacting on H_2O molecular targets. In particular, they have reported single capture and single-electron ionization total cross sections in good agreement with experimental data for impact energies larger than 100 keV/amu. The second theoretical work proposed by Dal Cappello *et al.* [8] is based on a modified version of the first Born approximation—Coulomb wave (FBA-CW). Total cross sections were then recently reported for the collisional system H^+ + cytosine within the same energy range than that considered in Ref. I.

The dynamics of the ion transport is here completely solved via the Hamiltonian classical laws and the charge of the projectile as well as that of the residual target are evaluated “in flight,” in order to provide, step by step, a “realistic” picture of the {projectile+target} system. Under these conditions, we access to a fine description of all ionizing processes induced by the incident heavy-charged particle.

In the present work, we apply the simple classical method explicitly described in Ref. I for calculating the single ionization and capture cross sections for molecular targets of biological interest, namely, the DNA bases and the uracil target impacted by highly charged particles. Protons, helium, and carbon fully stripped ions are here investigated with impact energies ranging from 10 keV/amu to 10 MeV/amu. The obtained quantities are of prime importance in many fields and more particularly in radiobiology where numerical simulations of charged-particle track structure are needed to describe the radio-induced effects of high-energy radiations. Indeed, it is nowadays well known that these latter are essentially linked to the biomolecular damages induced on the DNA components (bases and sugar bone), essentially via ionizing processes.

In the following, we briefly outline the model and present and discuss in the subsequent the results obtained for the five biomolecules here investigated. Finally, note that atomic units are used throughout unless otherwise indicated.

II. THEORY

The model here employed (see Ref. I) is based on the classical overbarrier (COB) approximation initially developed by Bárány *et al.* [9] and Niehaus [10] combined to statistical features of the CTMC model introduced by Abrines and Percival [11]. In this approach, all the particles (the projectile as well as the potentially emitted electrons) are described by classical Newtonian laws. Furthermore, the numerical calculations are performed within the impact pa-

*Corresponding author: FAX: +33 (0)3-87-54-72-57; champion@univ-metz.fr

†jocelyn@univ-metz.fr

parameter approximation, i.e., by describing the projectile trajectory like a straight line, namely, by

$$\vec{R} = \vec{b} + \vec{v}t, \quad (1)$$

where $\vec{R}$, $\vec{b}$, and $\vec{v}$ represent the internuclear vector, the impact parameter, and the collision velocity, respectively (for more details we refer the reader to Ref. I).

The target position is considered as fixed in the laboratory frame whereas the *active* target electrons (two electrons per molecular orbital) are, in a first step, considered as *virtual particles* and really taken into account only if they are created, i.e., if ionization and/or capture process occurs (see the criteria given below). In addition, the initial position of the target as well as that of the ejected electron are fixed at the origin of the laboratory frame and then, step by step, modified via the Newtonian laws and according to the above-mentioned criteria.

For each simulation—namely for a given projectile velocity $\vec{v}$ and a given impact parameter $\vec{b}$ —all the particle trajectories are sequentially simulated with a time interval $\Delta t \cong 10^{-2}$ a.u. by determining *in particular* a new position and a new velocity for the projectile as well as for the potentially created secondary electron. Thus, if an electron is effectively ejected, a new potential is then evaluated, namely,

$$V(\vec{r}) = -\frac{Z_P}{|\vec{r} - \vec{R}| + a} - \frac{Z_T}{r + a}, \quad (2)$$

where Z_T and Z_P represent the *ionized target* and the projectile charge, respectively. Note that here and in the following $Z_T=1$. The parameter a is a numerical cutoff whose value has been taken equal to 0.05 a.u. as suggested and discussed in Ref. I. In Eq. (2), $\vec{r}$ denotes the electron position with respect to the target nucleus.

Thus, at the beginning of each simulation, the system is only constituted by two particles: the projectile nucleus P and the residual target T . Then, we evaluate for each step Δt the possibility for ejecting one electron from the target by two simultaneous conditions, namely, (i) the maximum of the potential energy $V_{\max}(\vec{r})$ [deduced from Eq. (2)] has to be lower than the binding target energy E_b ($E_b < 0$) and (ii) the ratio $\Delta t/t_e$, where t_e denotes the classical orbital period of the target electron given by $t_e = 2\pi Z_T / \sqrt{2|E_b|}$ (with $\Delta t \ll t_e$), has to be greater than a random number δ (chosen in the $[0,1]$ interval). Note that this last condition—introduced to compensate the lack of target electron spatial-density representation in the current model—has been already argued in Ref. I.

Thus, if conditions (i) and (ii) are simultaneously satisfied, an electron is created with a kinetic energy T_e given by

$$T_e = \frac{1}{2}v_e^2 = E_b + \frac{Z_T}{r + a}. \quad (3)$$

Furthermore, this electron is emitted in a *random direction* from a *position randomly selected* within a sphere centered on the target nucleus. The system becomes thus a three-free-particle problem (the projectile, the residual target, and the created electron).

At the end of the collision, the population of the different reacting channels is determined via energetic criteria. So, at the end of each simulation, i.e., at large $R \cong 200$ a.u. (see Ref. I for more details), the electron-projectile energy H_P and the electron-target energy H_T are evaluated via the equation

$$H_{P,T} = \frac{1}{2}(\vec{v}_e - \vec{v}_{P,T})^2 - \frac{Z_{P,T}}{|\vec{r} - \vec{R}_{P,T}|}, \quad (4)$$

where $\vec{v}_e$ denotes the electron velocity, $\vec{v}_{P,T}$ and $\vec{R}_{P,T}$ the velocity and the position vector of the projectile, and of the target at large R , respectively. Thus, single ionization (SI) is considered if simultaneously $H_P > 0$ and $H_T > 0$, whereas single capture (SC) or recapture is considered if $H_P \leq 0$ or $H_T \leq 0$, respectively.

Then, for a given incident projectile velocity v , the total cross section $\sigma_j(v)$ corresponding to a given single ionizing process j ($j=SC$ or SI) is simply determined as

$$\sigma_j(v) = \sum_{i=1}^I \sigma_j^i(v) = \sum_{i=1}^I 2\pi \int_0^{b_{\max}} b db P_j^i(b), \quad (5)$$

where the upper limit $b_{\max}$ of the integral has been found to be of the order of 15 a.u. for the systems here studied (see Ref. I). Note that the summation (over i) includes all the molecular energetic subshell contributions at the number of I (see Table I and following section for details). Furthermore, the *monoelectronic* probability $P_j^i(b)$, determined for each impact parameter b and for each simulated projectile velocity v , is defined by the ratio

$$P_j^i(b) = \frac{N_j^i}{N}, \quad (6)$$

where N_j^i corresponds to the number of j -type processes occurring among N ($\cong 500$) simulations. Similar procedures are then repeated for a large number (≥ 100) of impact parameters.

At this stage, it is important to note that such numerical CTMC simulations may be easily applied for investigating the ionizing processes induced on atomic as well as (large) molecular targets. In fact, for describing the collisional system, we only need two series of input data, namely, the knowledge of (i) the binding energies for each atomic or molecular state of the target and (ii) the projectile charge state. Thus, the orientation of the target molecule with respect to any reference frame as well as the fine structure of the molecular description does not play any role. In fact, this lack of target electron spatial density representation could be seen as compensated by the introduction of the above cited criteria (ii). Under these conditions, the present work differs from other existing approaches where the initial target electron distribution is described using the well-known Bragg additivity rule or the complete neglect of differential overlap (CNDO) approximation [12]. In the current CTMC approximation, each target is described via its molecular orbitals whose corresponding binding energies were obtained from Ruiz López [13] by employing the quantum chemical GAUSSIAN 03 program [14]. In this latter, the target wave functions were computed at the Hartree-Fock level optimized at the

TABLE I. Molecular orbital (MO) binding energies E_b^i (in a.u.) for DNA bases and RNA uracil, with respect to the molecular level numbers from Ruiz López [12]. The levels whose values are in italics are the states used in present calculations.

Molecular orbitals	Molecular binding energies (a.u.)				
	Adenine	Cytosine	Guanine	Thymine	Uracil
1	-0.1564×10^2	-0.2050×10^2	-0.2053×10^2	-0.2055×10^2	-0.2054×10^2
2	-0.1560×10^2	-0.1563×10^2	-0.1564×10^2	-0.2055×10^2	-0.2054×10^2
3	-0.1557×10^2	-0.1559×10^2	-0.1563×10^2	-0.1564×10^2	-0.1564×10^2
4	-0.1556×10^2	-0.1554×10^2	-0.1561×10^2	-0.1563×10^2	-0.1563×10^2
5	-0.1555×10^2	-0.1137×10^2	-0.1557×10^2	-0.1142×10^2	-0.1142×10^2
6	-0.1133×10^2	-0.1135×10^2	-0.1556×10^2	-0.1138×10^2	-0.1138×10^2
7	-0.1133×10^2	-0.1133×10^2	-0.1140×10^2	-0.1133×10^2	-0.1134×10^2
8	-0.1132×10^2	-0.1125×10^2	-0.1137×10^2	-0.1126×10^2	-0.1127×10^2
9	-0.1131×10^2	-0.1378×10^1	-0.1132×10^2	-0.1124×10^2	-0.1435×10^1
10	-0.1125×10^2	-0.1293×10^1	-0.1131×10^2	-0.1424×10^1	-0.1396×10^1
11	-0.1366×10^1	-0.1259×10^1	-0.1125×10^2	-0.1387×10^1	-0.1314×10^1
12	-0.1295×10^1	-0.1166×10^1	-0.1390×10^1	-0.1302×10^1	-0.1247×10^1
13	-0.1242×10^1	-0.1064×10^1	-0.1357×10^1	-0.1237×10^1	-0.1089×10^1
14	-0.1183×10^1	-0.8997×10^0	-0.1333×10^1	-0.1105×10^1	-0.9346×10^0
15	-0.1149×10^1	-0.8724×10^0	-0.1218×10^1	-0.9679×10^0	-0.9025×10^0
16	-0.1031×10^1	-0.7618×10^0	-0.1215×10^1	-0.9125×10^0	-0.8084×10^0
17	-0.8916×10^0	-0.7519×10^0	-0.1174×10^1	-0.8905×10^0	-0.7660×10^0
18	-0.8732×10^0	-0.7108×10^0	-0.1028×10^1	-0.7685×10^0	-0.7159×10^0
19	-0.8444×10^0	-0.6725×10^0	-0.9039×10^0	-0.7616×10^0	-0.6775×10^0
20	-0.7728×10^0	-0.6238×10^0	-0.8823×10^0	-0.7051×10^0	-0.6696×10^0
21	-0.7307×10^0	-0.6189×10^0	-0.8411×10^0	-0.6684×10^0	-0.6529×10^0
22	-0.6942×10^0	-0.6053×10^0	-0.7961×10^0	-0.6594×10^0	-0.6149×10^0
23	-0.6697×10^0	-0.5857×10^0	-0.7380×10^0	-0.6334×10^0	-0.6023×10^0
24	-0.6346×10^0	-0.5306×10^0	-0.7268×10^0	-0.6114×10^0	-0.5708×10^0
25	-0.6272×10^0	-0.4843×10^0	-0.6978×10^0	-0.5880×10^0	-0.5264×10^0
26	-0.6085×10^0	-0.4370×10^0	-0.6696×10^0	-0.5655×10^0	-0.4834×10^0
27	-0.5880×10^0	-0.4127×10^0	-0.6509×10^0	-0.5528×10^0	-0.4487×10^0
28	-0.5518×10^0	-0.3829×10^0	-0.6295×10^0	-0.5498×10^0	-0.4373×10^0
29	-0.4930×10^0	-0.3378×10^0	-0.6077×10^0	-0.5056×10^0	-0.3696×10^0
30	-0.4921×10^0		-0.5964×10^0	-0.4723×10^0	
31	-0.4485×10^0		-0.5913×10^0	-0.4403×10^0	
32	-0.4208×10^0		-0.5419×10^0	-0.4261×10^0	
33	-0.4059×10^0		-0.4939×10^0	-0.3483×10^0	
34	-0.3685×10^0		-0.4558×10^0		
35	-0.3057×10^0		-0.4367×10^0		
36			-0.4263×10^0		
37			-0.4256×10^0		
38			-0.4047×10^0		
39			-0.2963×10^0		

MP2/6–31G(d) computational level, i.e., by including correlation calculations at the second order of perturbation theory (MP2) and by using GAUSSIAN-type orbitals added to a double-zeta valence shell and polarization orbitals on

nonhydrogen atoms. The different target molecular orbitals—each of them being occupied by two electrons—were then modeled for the five investigated biomolecular targets (see Table I).

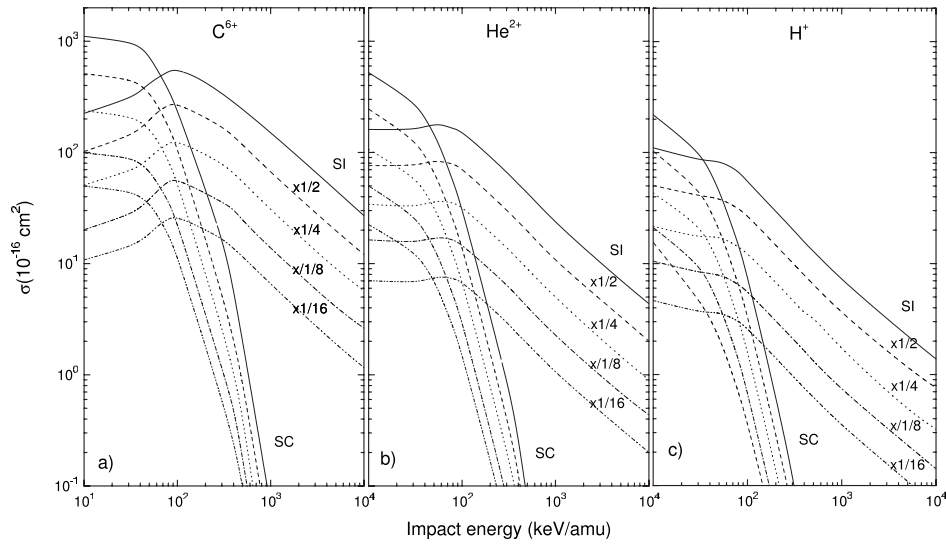


FIG. 1. Total cross sections for single ionization and capture of DNA nucleobases and RNA uracil impacted by stripped ions: C^{6+} [panel (a)], He^{2+} [panel (b)], and H^+ [panel (c)], respectively. The used lines are solid, dashed, dotted, dash-dotted, and dash-dot-dotted for guanine, adenine, thymine, cytosine, and uracil, respectively. Multiplicative factors have been used for SI as well as SC results but only reported for SI results for clarity reasons.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

In this section, we report the obtained SI and SC total cross sections for the investigated biological targets impacted by fully stripped ions (hydrogen, helium, and carbon ions) in the energy range [10 keV/amu, 10 MeV/amu]. Furthermore, for calculation velocity reasons, note that in the present calculations only the outermost subshells of the considered targets have been taken into account namely, the 25, 21, 28, 24, and 21 molecular states reported in *italics* in Table I for adenine, cytosine, guanine, thymine, and uracil, respectively.

In Fig. 1, we compare the SI and SC total cross sections performed for the four DNA nucleobases and uracil for the three projectiles considered in the present study. For both ionization and capture, similar dependences versus the incident projectile energy may be observed in shape with nevertheless small discrepancies in magnitude. On this matter and considering the fact that the binding energies are appreciably identical for each target, the observed differences may be linked to the difference of target electron number involved in the collisions, namely, 56, 50, and 48 target electrons for guanine, adenine, and thymine, respectively and 42 target electrons for both cytosine and uracil. Furthermore, it can be also noted that at low-incident energies the capture process becomes dominant compared to ionization whereas at high enough impact energies, ionization is the dominant reaction as it occurs for simpler atomic and/or molecular targets.

In Fig. 2, we compare our CTMC predictions to the only existing theoretical results recently reported by Dal Cappello *et al.* [8] for treating the single ionization of cytosine by proton impact within the FBA-CW framework. Discrepancies in magnitude as well as in shape are observed between both theories. These differences are up to now not clear for us all the more that recently reported FBA-CW results on water molecule ionization by proton impact were in good

agreement with our previous CTMC predictions (see [7]). Moreover, as proposed by Stolterfoht *et al.* [15], a convenient tool for roughly estimating single-ionization total cross sections is given by the formula

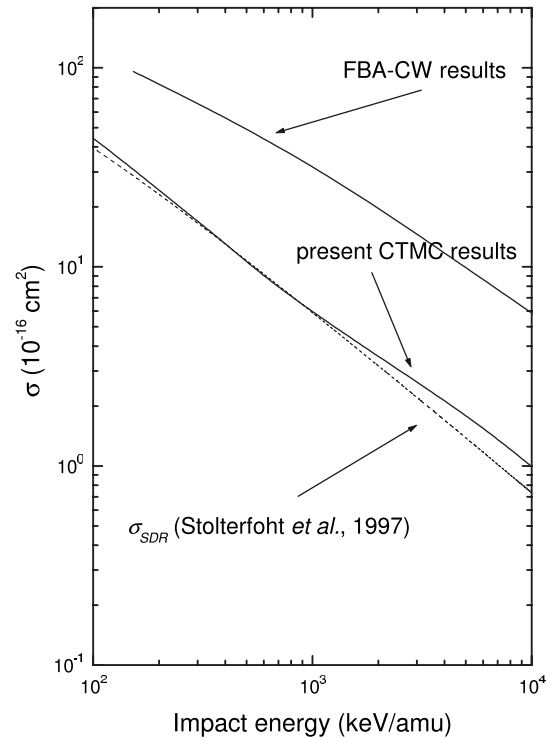


FIG. 2. Total cross sections for single ionization versus impact energies: present CTMC results compared to FBA-CW calculations of Dal Cappello *et al.* [8]. The single-ionization total cross section given by Stolterfoht *et al.* [14] is reported by a dashed line.

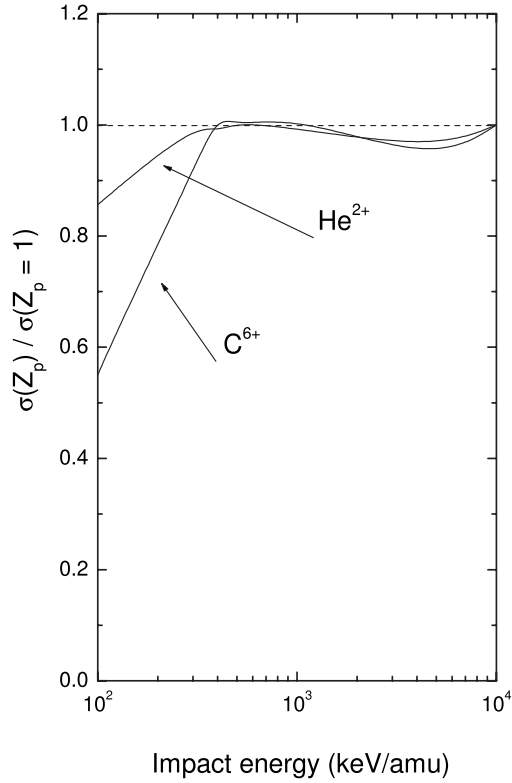


FIG. 3. Ionization total cross section ratio $\sigma(Z_p)/\sigma(Z_p=1)$ as a function of the collision energy for H^+ , He^{2+} , and C^{6+} ions impacting on cytosine (see the text).

$$\sigma_{SDR} = 2 \sum_{i=1}^I \frac{\pi Z_p^2}{T|E_b^i|} \sqrt{\ln\left(\frac{2T}{|E_b^i|}\right)}, \quad (7)$$

where $T=v^2/2$ is the reduced incident energy and E_b^i the binding energy of the ionized molecular subshell labeled i (see Table I). Note that the factor 2 corresponds to the number of target electrons ionized per subshell.

This expression is obtained by using the Rutherford formula differential in the energy transferred to the target electron [16,17] and considering the $\ln E/E$ dependence (with E as the impact energy) of cross sections differential in angle and energy for slow ejected electrons [18,19]. The corresponding results are included in Fig. 2 showing close agreement with our present CTMC results. However, it should be mentioned that the validity of classical descriptions when Coulomb potentials are considered can be only tested by comparison with experimental data or with more elaborated quantum theoretical models, which to our knowledge do not exist for the present collision system.

Ionization total cross-section ratios $\sigma_i(Z_p)/\sigma_i(Z_p=1)$ normalized to $\sigma_i(Z_p=1)$ at a 10 MeV/amu-collision energy are shown in Fig. 3 as a function of the collision energy for H^+ , He^{2+} , and C^{6+} ions impacting on cytosine. At enough low-impact energies, cross-section ratios pronouncedly decrease as the projectile charge increases. This behavior was previously predicted for the case of atomic targets [20–22]. It was

proven to appear for systems with $Z_p \leq Z_T$ when higher-order terms than the first one of the Born series are included. However, even if the effect was shown to appear also for systems with $Z_p \geq Z_T$, it is not well founded for these cases to invoke its origin as coming from the high-order terms of the Born series because the projectile charge cannot be used as a (small) parameter for a perturbative expansion [22]. The effect was explained in terms of binding effects. It is here observed for molecular targets. In fact, at low collision velocities the projectile moves so slowly that the target electron has enough time to adapt to a new configuration corresponding to the simultaneous attractive action of the projectile and residual target charges. Therefore, the probability of electron emission becomes smaller and a diminution of total cross sections is observed. The binding effect appears in the CTMC description because the created electron evolves dynamically in the combined fields of the projectile and residual target.

Finally, we observe that our CTMC cross sections show some deviations from the Z_p^2 dependence, also predicted by the first order of the Born series contrary to σ_{SDR} which presents a Z_p^2 dependence with the projectile charge according to Eq. (7). This comportment could be explained considering that CTMC calculations could perhaps fail in the description of electron emission at small impact parameters and very high impact energies, as it was demonstrated in comparisons with quantum-mechanical calculations for atomic hydrogen targets [23]. However, further investigations on this particular behavior are necessary for a complete understanding.

IV. CONCLUSIONS

We have applied here a relatively simple classical model, which combines some of the techniques used in the CTMC model with some others employed in the COB approximation, to estimate the total cross sections of single-electron-loss processes (capture and ionization) for collisions between multiply charged ions projectiles and RNA uracil and DNA bases. The main advantage of our model is its versatility to study collision systems involving large molecular targets such as biomolecules and simultaneously to determine the corresponding total cross sections. Our theoretical results are in agreement with other theoretical predictions of single-electron ionization cross sections but differ with recent FBA-CW calculations. Furthermore, the possibility of the existence of binding effects is predicted for the complex biomolecules considered in this study. Experimental works on the different topics discussed in this paper will be welcome for a better understanding of the reactions investigated.

Finally, we would like to underline the fact that the obtained information are of prime importance in the field of radiobiology and could be easily used as input data in track-structure numerical simulations for describing and predicting the secondary electron emissions induced by heavy-charged ions impacting targets of biological interest whose importance in biomolecular damage induction has already been demonstrated in many works.

- [1] M. A. Huels, I. Hahndorf, E. Illenberger, and L. Sanche, *J. Chem. Phys.* **108**, 1309 (1998).
- [2] B. Coupier, B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, F. Gobet, N. V. De Castro Faria, G. Jalbert, S. Ouaskit, M. Carré, B. Gstyr, G. Hanel, S. Denifl, L. Feketeova, P. Scheier, and T. D. Märk, *Eur. Phys. J. D* **20**, 459 (2002).
- [3] G. Hanel, B. Gstyr, S. Denifl, P. Scheier, M. Probst, B. Farizon, M. Farizon, E. Illenberger, and T. D. Märk, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 188104 (2003).
- [4] H. Abdoul-Carime, M. A. Huels, F. Brüning, E. Illenberger, and L. Sanche, *J. Chem. Phys.* **113**, 2517 (2000).
- [5] J. de Vries, R. Hoekstra, R. Morgenstern, and T. Schlathölter, *J. Phys. B* **35**, 4373 (2002).
- [6] P. Moretto-Capelle and A. Le Padellec, *Phys. Rev. A* **74**, 062705 (2006).
- [7] I. Abbas, C. Champion, B. Zarour, B. Lasri, and J. Hanssen, *Phys. Med. Biol.* **53**, N41 (2008).
- [8] C. Dal Cappello, P.-A. Hervieux, I. Charpentier, and F. Ruiz-López, *Phys. Rev. A* **78**, 042702 (2008).
- [9] A. Bárány, G. Astner, H. Cederquist, H. Danared, S. Hultdt, P. Hvelplund, A. Johnson, H. Knudsen, L. Liljeby, and K. G. Rensfelt, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **9**, 397 (1985).
- [10] A. Niehaus, *J. Phys. B* **19**, 2925 (1986).
- [11] R. Abrines and I. C. Percival, *Proc. Phys. Soc.* **88**, 861 (1966).
- [12] G. H. Olivera, A. E. Martinez, R. D. Rivarola, and P. D. Fainstein, *Radiat. Res.* **144**, 241 (1995).
- [13] M. F. Ruiz López (private communication) 2007.
- [14] M. J. Frisch *et al.*, GAUSSIAN 03, Revision B.05, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [15] N. Stolterforht, R. D. DuBois, and R. D. Rivarola, *Electron Emission in Heavy Ion-Atom Collisions*, Springer Series on Atoms and Plasma, edited by G. Ecker, P. Lambropoulos, I. I. Sobel'man, and H. Walther (Springer, Berlin, 1997).
- [16] J. J. Thomson, *Philos. Mag.* **23**, 449 (1912).
- [17] M. E. Rudd, Y.-K. Kim, D. H. Madison, and T. J. Gay, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 441 (1992).
- [18] H. Bethe, *Ann. Phys.* **397**, 325 (1930).
- [19] M. R. C. McDowell and J. P. Coleman, *Introduction to the Theory of Ion Atom Collisions* (North Holland, Amsterdam, 1970).
- [20] G. Basbas, W. Brandt, and R. Laubert, *Phys. Rev. A* **7**, 983 (1973).
- [21] G. Basbas, W. Brandt, and R. Laubert, *Phys. Rev. A* **17**, 1655 (1978).
- [22] P. D. Fainstein, V. H. Ponce, and R. D. Rivarola, *J. Phys. B* **24**, 3091 (1991).
- [23] C. O. Reinhold and J. Burgdörfer, *J. Phys. B* **26**, 3101 (1993).

Theoretical predictions for ionization cross sections of DNA nucleobases impacted by light ions

This article has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text article.

2010 Phys. Med. Biol. 55 6053

(<http://iopscience.iop.org/0031-9155/55/20/002>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 194.57.146.6

The article was downloaded on 22/09/2010 at 07:20

Please note that [terms and conditions apply](#).

Theoretical predictions for ionization cross sections of DNA nucleobases impacted by light ions

C Champion^{1,3}, H Lekadir¹, M E Galassi², O Fojón², R D Rivarola²
and J Hanssen¹

¹ Laboratoire de Physique Moléculaire et des Collisions, ICPMB (FR CNRS 2843), Institut de Physique, Université Paul Verlaine-Metz, 1 bd Arago, 57078 Metz Cedex 3, France

² Instituto de Física Rosario, CONICET and Universidad Nacional de Rosario, Avenida Pellegrini 250, 2000 Rosario, Argentina

E-mail: champion@univ-metz.fr

Received 21 February 2010, in final form 25 August 2010

Published 21 September 2010

Online at stacks.iop.org/PMB/55/6053

Abstract

Induction of DNA double strand breaks after irradiation is considered of prime importance for producing radio-induced cellular death or injury. However, up to now ion-induced collisions on DNA bases remain essentially experimentally approached and a theoretical model for cross section calculation is still lacking. Under these conditions, we here propose a quantum mechanical description of the ionization process induced by light bare ions on DNA bases. Theoretical predictions in terms of differential and total cross sections for proton, α -particle and bare ion carbon beams impacting on adenine, cytosine, thymine and guanine bases are then reported in the 10 keV amu⁻¹–10 MeV amu⁻¹ energy range. The calculations are performed within the first-order Born approximation (FBA) with biological targets described at the restricted Hartree–Fock level with geometry optimization. Comparisons to recent theoretical data for collisions between protons and cytosine point out huge discrepancies in terms of differential as well as total cross sections whereas very good agreement is shown with our previous classical predictions, especially at high impact energies ($E_i \geq 100$ keV amu⁻¹). Finally, in comparison to the rare existing experimental data a systematic underestimation is observed in particular for adenine and thymine whereas a good agreement is reported for cytosine. Thus, further improvements appear as necessary, in particular by using higher order theories like the continuum-distorted-wave one in order to obtain a better understanding of the underlying physics involved in such ion-DNA reactions.

³ Author to whom any correspondence should be addressed.

1. Introduction

DNA lesions and more particularly those involved in clustered damages are nowadays considered of prime importance for describing the post-irradiation cellular survival (see for example Yokoya *et al* (2008) and references therein). Indeed, these complex radio-damages may induce critical DNA lesions like double strand breaks (see the recent review given by Heinrichs (2009)) whose relevance has been clearly identified in the radio-induced cellular death process (see for example the recent work of Nikjoo and Lindborg (2010)). Under these conditions, further theoretical models as well as experimental data on ion-induced collisions at the DNA level remain crucial still today.

Until recently, measurements on such biological systems remain scarce and are—as underlined by de Vries *et al* (2003a)—essentially limited to the studies of the mechanisms of the radiation damage only explored at the mesoscopic scale and not at the single molecule (nanometric) one. In this context, the ionization and fragmentation of isolated gas-phase nucleobases have received only little interest and were essentially focused on the cross-section determination for electron-induced collisions (Huels *et al* 1998, Bernhardt and Paretzke 2003, Feil *et al* 2004, Ptasińska *et al* 2004, Zheng *et al* 2006, Aflatooni *et al* 2006, Winstead and McKoy 2006, Vinodkumar *et al* 2006, Shafranyosh *et al* 2006, Tung *et al* 2007, Scheer *et al* 2007, Gu *et al* 2007, Colyer *et al* 2009).

Ion-induced collisions have rarely been reported in the literature and to the best of our knowledge only few works exist. Thus, Schalthölter and co-workers have extensively studied the fragmentation modes induced by Xe^{q+} ions ($q = 5\text{--}25$) (de Vries *et al* 2003b) and C^{q+} ions ($q = 1\text{--}6$) (de Vries *et al* 2003a, 2004) on isolated nucleobases and more recently on nucleobase clusters (Schalthölter *et al* 2006a, 2006b). Furthermore, Brédy and co-workers have also studied the adenine fragmentation induced by 36keV- F^{2+} ions (Brédy *et al* 2005), 56keV- Ar^{8+} ions (Bernard *et al* 2006) and 6keV- F^{2+} ions (Brédy *et al* 2007), the latter leading to single and double strand breaks as already observed in plasmid DNA by other authors (Lacombe *et al* 2004, Hunniford *et al* 2008).

Proton-induced collisions on DNA/RNA bases have also been experimentally investigated by many groups. Let us cite for example the work of Coupier *et al* (2002) where the ionization and fragmentation of uracil molecules induced by protons were studied by means of coincidence techniques. More recently, Moretto-Capelle and co-workers have studied the ionization and fragmentation of isolated DNA/RNA bases and uridine nucleoside induced by protons (Moretto-Capelle and Le Padellec 2006, Le Padellec *et al* 2008). Finally, note that very recently Alvarado *et al* (2007) have also studied the collisions of slow light ions, namely keV- H^+ , He^{2+} and C^+ ions with DNA building blocks.

On the theoretical side, many attempts were proposed for predicting total ionization cross sections of simple biological molecules including DNA/RNA bases. Among them, we essentially find in the literature two major approaches dedicated to electron-induced collisions, namely that proposed by Deutsch *et al* (2000) and commonly used by many groups (let us cite for example the work of Bernhardt and Paretzke (2003)) and that based on the Binary-Encounter-Bethe (BEB) theory initially proposed by Kim and Rudd (1994).

Ion-induced collisions on DNA bases have been less studied and we essentially find two approaches in the literature: a first (semi)-classical one generally based on classical-trajectory Monte Carlo (CTMC)-type approaches and a second one developed in the quantum-mechanical framework and limited—for the major part of the existing studies—to the use of the first Born approximation. Let us first illustrate the ‘semi-classical group’ by the study of Bacchus-Montabonel *et al* (2005) where C^{q+} ($q = 2\text{--}4$)-induced collisions with uracil have been investigated pointing out the strong dependence of the charge-transfer process with respect to

the molecular target orientation. In this work, theoretical charge-transfer cross sections were calculated by using *ab initio* quantum chemistry methods coupled to a semi-classical dynamic treatment based on the EIKONXS code (Allan *et al* 1990). In the same kind of approach, we have recently applied a relatively simple classical model which combines a home-made CTMC code with a classical over-barrier (COB) criterion to estimate the total cross sections of single electron loss processes (capture and ionization) for collisions between multiply charged ions, namely H^+ , He^{2+} and C^{6+} (with impact energies ranging from 10 keV amu⁻¹ to 10 MeV amu⁻¹) and DNA/RNA bases (see Abbas *et al* (2008) and Lekadir *et al* (2009)). To the best of our knowledge, the second group of ‘quantum mechanical approaches’ is only represented by the recent work of Dal Cappello *et al* (2008) where differential and total ionization cross sections have been reported for protons impinging on cytosine molecules. In their work, the authors have described the ionization process within the first Born approximation by employing plane waves for treating the incoming and scattered projectiles, whereas the ejected electron was modeled by an asymptotic Coulomb wave. However, the obtained total cross sections exhibited large discrepancies in magnitude as well as in shape with our recent CTMC predictions (Lekadir *et al* 2009), these later showing nevertheless a very good agreement with semi-classical results obtained by using the simple Rutherford formula proposed by Stolterforht *et al* (1997) (for more details, we refer the reader to our previous work (Lekadir *et al* 2009)). This divergence could be perhaps linked to the difficult task of representing the orbitals of such complex biomolecules by means of single-center wavefunctions as those proposed by the authors (Dal Cappello *et al* 2008). Under these conditions, we have here privileged a *complete neglect of differential overlap* (CNDO) approach for describing the biomolecules investigated in the current work and more precisely that reported by Bernhardt and Paretzke (2003).

In the present paper, we briefly present in section 2 our theoretical model and report in section 3 the predicted total ionization cross sections for the four DNA bases investigated here. Comparisons to existing measurements as well as available theoretical predictions including our previously reported CTMC ones are also proposed in terms of total cross sections. Finally, in section 4, conclusions about the theoretical predictions are given to point out the crucial need of further experimental validations.

Atomic units are used throughout unless otherwise indicated.

2. Theory

The cross sections presented in this work have been calculated within the first-order Born approximation with initial and final wavefunctions verifying correct boundary conditions. This approach—successfully used by Champion *et al* (2010b) for investigating the ionization of water—can be interpreted as an extension to the case of the ionization of molecular targets of the CB1 model introduced by Belkić *et al* (1979, 1986) for studying the electron capture from atomic targets, and will be hereafter referred to by this acronym. Furthermore, note that the *ab initio* theoretical formalism here developed, namely that of partial-wave expansion, has been extensively detailed in our previous works for describing the water ionization process induced by light ions (Boudrioua *et al* 2007, Champion *et al* 2007, Dal Cappello *et al* 2009). Consequently, the theory will be only briefly reported in this sequel and for more details we refer the reader to the corresponding references.

In the laboratory framework, the triply differential cross sections (TDCS), namely differential in the scattering direction Ω_s , differential in the ejection direction Ω_e and differential in the ejected energy E_e —denoted in the following $\sigma^{(3)}(\Omega_s, \Omega_e, E_e)$ —can be simply written as

$$\sigma^{(3)}(\Omega_s, \Omega_e, E_e) \equiv \frac{d^3\sigma}{d\Omega_s d\Omega_e dE_e} = \sum_{j=1}^N \frac{d^3\sigma_j}{d\Omega_s d\Omega_e dE_e} \equiv \sum_{j=1}^N \sigma_j^{(3)}(\Omega_s, \Omega_e, E_e), \quad (1)$$

where N is the number of molecular orbitals used in the above-cited CNDO description taken from Bernhardt and Paretzke (2003) in which the DNA bases are described by means of their five highest occupied molecular orbitals ($N = 5$). This description is based on the restricted Hartree–Fock method with geometry optimization (RHF/3-21G) and models each molecular subshell of the four DNA nucleobases by means of linear combinations of atomic orbitals.

In these conditions, the TDCS for each molecular orbital labeled j can be expressed as a weighted sum of atomic TDCS $\sigma_{at,i}^{(3)}$ corresponding to the different atomic components involved in the molecular subshell. Thus, we write

$$\sigma_j^{(3)}(\Omega_s, \Omega_e, E_e) = \sum_i g_i \cdot \xi_i \cdot \sigma_{at,i}^{(3)}(\Omega_s, \Omega_e, E_e), \quad (2)$$

where g_i and ξ_i stand for the weighting factor and the *effective* number of electrons of the different atomic orbitals, respectively (see table 1), and where the atomic TDCS $\sigma_{at,i}^{(3)}$ are calculated by using the well-known expression, namely

$$\sigma_{at,i}^{(3)}(\Omega_s, \Omega_e, E_e) = (2\pi)^4 \cdot \mu^2 \cdot \frac{k_s k_e}{k_i} \cdot |[T_{a,b}]_i|^2. \quad (3)$$

In equation (3), $[T_{a,b}]_i$ denotes the atomic transition matrix element between an initial state a and a final state b with $\mu = A_{\text{ion}} \cdot M_p$, where A_{ion} designates the projectile mass number and M_p the proton mass whereas k_i , k_s and k_e represent the wave vectors of the incident ion, the scattered ion and the ejected electron, respectively.

Furthermore, let us note that the collisional process is here described within the independent electron model (IEM) and it is also assumed that the *passive* (not ionized) electrons remain as frozen in their molecular orbitals during the collision. This approximation has been successfully used for numerous ionization reactions (see for example Fainstein *et al* (1991) and Stolterforht *et al* (1997)). Thus, according to the work of Fainstein *et al* (1988) for the single ionization of atoms by ion impact and extended by Olivera *et al* (1995) and then by Galassi *et al* (2000, 2004) to the case of molecular targets, the interaction between the projectile and the residual target plays a negligible role when doubly differential cross sections (DDCS) are determined as a function of the linear momentum of the emitted electron. These latter ones are easily obtained after the integration of the TDCS over the projectile scattering direction Ω_s with a transition matrix element $[\tilde{T}_{a,b}]_i$, namely

$$[\tilde{T}_{a,b}]_i = \langle \phi_{i,b}(\mathbf{R}) \cdot \varphi_{i,b}(\mathbf{r}) | \frac{Z_P}{R} - \frac{Z_P}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} | \phi_{i,a}(\mathbf{R}) \cdot \varphi_{i,a}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (4)$$

where $\mathbf{R}$ and $\mathbf{r}$ give the positions of the projectile and of the active electron, respectively, and $\phi_{i,a}(\mathbf{R})$ and $\phi_{i,b}(\mathbf{R})$ refer, respectively, to the incoming and outgoing projectile plane waves, whereas $\varphi_{i,b}(\mathbf{r})$ stands for the ejected-electron Coulomb wavefunction. $\varphi_{i,a}(\mathbf{r})$ represents the atomic wavefunction of the i th orbital used in the CNDO expansion of each target molecular subshell. These atomic wavefunctions refer to the C(2p), N(2s), N(2p) and O(2p) ones and are expanded on spherical harmonic basis with a radial part given in terms of Slater functions, namely

$$\varphi_{i,a}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} \frac{(2\zeta_k)^{n_{ik}+1/2}}{\sqrt{(2n_{ik})!}} \cdot r^{n_{ik}-1} \cdot e^{-\zeta_{ik} \cdot r} \cdot Y_{l_{ik}m_{ik}}(\Omega_r) \equiv \sum_{k=1}^{N_i} f_{ik}(r) \cdot Y_{l_{ik}m_{ik}}(\Omega_r), \quad (5)$$

where N_i denotes the number of partial waves (n_{ik}, l_{ik}, m_{ik}) used for the description of the i th atomic orbital. For more details about these coefficients, we refer the reader to the Clementi tables of atomic functions (1965).

Table 1. List of the input parameters used in the CNDO description of the DNA bases as reported by Bernhardt and Paretzke (2003).

j	E_j (eV)	Atom	n, l	ξ_j	g_j	j	E_j (eV)	Atom	n, l	ξ_j	g_j
Adenine						Guanine					
5	11.73	N2	2s	0.128	1.706	5	11.86	N2	2p	0.179	2.530
		N2	2p	0.640	2.558			C4	2p	0.130	2.530
		C4	2p	0.107	2.558			N6	2p	0.105	2.530
		N6	2p	0.135	2.558			O10	2p	1.273	2.530
		N9	2p	0.544	2.558	4	11.82	N2	2p	0.896	2.538
4	11.38	C4	2p	0.200	2.636			N6	2p	0.151	2.538
		N7	2p	0.560	2.636			C8	2p	0.105	2.538
		N9	2p	0.598	2.636			O10	2p	0.463	2.538
		N10	2p	0.445	2.636			N11	2p	0.163	2.538
3	10.56	N2	2p	0.609	2.840	3	11.37	C4	2p	0.130	2.639
		C4	2p	0.123	2.840			C5	2p	0.107	2.639
		N6	2p	0.708	2.840			N6	2p	0.398	2.639
		N9	2p	0.175	2.840			N9	2s	0.118	1.760
2	10.00	C1	2p	0.108	3.001			N9	2p	0.760	2.639
		N2	2p	0.687	3.001			O10	2p	0.195	2.639
		C4	2p	0.281	3.001	2	11.15	C4	2p	0.408	2.690
		C8	2p	0.275	3.001			N6	2p	0.126	2.690
		N6	2p	0.194	3.001			N7	2p	0.831	2.690
		N7	2p	0.226	3.001			N9	2p	0.445	2.690
		C8	2p	0.138	3.001	1	8.24	C4	2p	0.520	3.641
1	8.44	C1	2p	0.151	3.555			C5	2p	0.201	3.641
		C3	2p	0.137	3.555			N6	2p	0.325	3.641
		C4	2p	0.367	3.555			C8	2p	0.371	3.641
		N6	2p	0.327	3.555			N9	2p	0.113	3.641
		C8	2p	0.268	3.555			O10	2p	0.223	3.641
		N9	2p	0.166	3.555			N11	2p	0.126	3.641
		N10	2p	0.379	3.555						
Cytosine						Thymine					
5	13.16	N1	2p	0.283	2.280	5	13.27	N1	2p	0.474	2.261
		C2	2p	0.316	2.280			C2	2p	0.146	2.261
		N3	2p	0.130	2.280			N3	2p	0.127	2.261
		C5	2p	0.228	2.280			C5	2p	0.108	2.261
		C6	2p	0.432	2.280			C6	2p	0.133	2.261
		O8	2p	0.610	2.280			C7	2p	0.368	2.261
4	11.43	N3	2s	0.177	1.750			O9	2p	0.446	2.261
		N3	2p	0.374	2.625	4	12.11	N1	2p	0.134	2.477
		O8	2p	1.224	2.625			O8	2p	0.271	2.477
3	10.66	N1	2p	0.177	2.814			O9	2p	1.165	2.477
		N3	2p	0.988	2.814	3	11.32	N3	2p	0.194	2.650
		O8	2p	0.391	2.814			C5	2p	0.171	2.650
2	10.06	N1	2p	0.251	2.983			O8	2p	1.100	2.650
		N3	2p	0.448	2.983			O9	2p	0.357	2.650
		C5	2p	0.284	2.983	2	10.92	N3	2p	0.899	2.748
		N7	2p	0.874	2.983			O8	2p	0.553	2.748
1	8.94	N1	2p	0.281	3.356			O9	2p	0.511	2.748
		N3	2p	0.437	3.356	1	9.14	N1	2p	0.452	3.282
		C5	2p	0.545	3.356			C5	2p	0.747	3.282
		C6	2p	0.156	3.356			C7	2p	0.332	3.282
		O8	2p	0.559	3.356			O8	2p	0.167	3.282
								O9	2p	0.179	3.282

Finally, it should be mentioned here that the $\frac{Z_p}{R}$ term in the perturbative potential of equation (4) corrects the Coulombic long-range behavior of the interaction between the projectile and the active electron at their asymptotic separations.

Thus, by using the well-known partial-wave expansion of the plane wave as well as that of the Coulomb wave, we easily access to an analytical form of the TDCS which may be—as previously mentioned—converted into DDCS by means of a numerical integration over the projectile scattering direction, namely

$$\begin{aligned}\sigma_{at,i}^{(2)}(\Omega_e, E_e) &\equiv \int d\Omega_s \cdot \sigma_{at,i}^{(3)}(\Omega_s, \Omega_e, E_e) \\ &= \frac{32k_s}{k_i k_e q^4} \int d\Omega_s \cdot \sum_{k=1}^{N_i} \left\{ \left(\frac{X'_{ik}}{4\pi} \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\mu=-l_{ik}}^{l_{ik}} \left[|Z_{ik}|^2 - \text{Re} \left(\frac{Z_{ik}}{\sqrt{\pi} \hat{l}_{ik}} Y_{l_{ik}\mu}^*(\Omega_e) i^{l_{ik}} e^{-i\sigma_{l_{ik}}} X'_{ik} \right) \right] \right\}\end{aligned}\quad (6)$$

where σ_l denotes the Coulomb phase shift and $\text{Re}(z)$ denotes the real part of the complex z , whereas

$$\begin{cases} X'_{ik} \equiv X'_{ik}(k_e) = \int_0^\infty dr \cdot r \cdot F_{l_{ik}}(k_e, r) \cdot f_{ik}(r) \\ Z_{ik} \equiv Z_{ik}(k_e, q) = \sum_{l=0}^\infty \sum_{l_1=|l-l_{ik}|}^{l+l_{ik}} \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} i^{l-l_1} \cdot e^{i\sigma_{l_1}} \cdot X_{ik}^{ll_1} \\ \quad \cdot Y_{l_1 m_1}(\Omega_e) \cdot Y_{l m_1 - \mu}^*(\Omega_q) \cdot (-1)^{m_1} \cdot \sqrt{\hat{l}_1 \hat{l}} \cdot \begin{pmatrix} l_1 & l & l_{ik} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} l_1 & l & l_{ik} \\ -m_1 & m_1 - \mu & \mu \end{pmatrix}, \end{cases}\quad (7)$$

with $\hat{l} = 2l + 1$ and where $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s$ denotes the momentum transfer.

Note that in equation (7), $F_l(k_e, r)$ refers to the radial hypergeometric function, whereas $X_{ik}^{ll_1}(k_1, q)$ is expressed as

$$X_{ik}^{ll_1}(k_1, q) = \int_0^\infty dr \cdot r \cdot F_{l_1}(k_1, r) \cdot j_l(qr) \cdot f_{ik}(r), \quad (8)$$

where $j_l(qr)$ refers to the Bessel function.

Singly differential and total cross sections (SDCS and TCS, respectively) are finally determined via successive numerical integrations over the electron ejection direction Ω_e and the corresponding energy transfer E_e , respectively.

3. Results and discussion

In this section, we report DDCS, SDCS and TCS for the four DNA bases impacted by protons, α -particles and carbon ions. However, due to the scarcity of experimental data—which are exclusively limited to total cross-section measurements—we have here privileged a comparison with the existing theoretical results provided by Dal Cappello *et al* (2008) as well as to the CTMC predictions recently reported in Lekadir *et al* (2009).

Thus, we first investigate in this sequel collisions between protons and cytosine in the same kinematics as those reported by Dal Cappello *et al* (2008), namely for three particular incident energies ($E_i = 100$ keV, $E_i = 500$ keV and $E_i = 1500$ keV) and for a wide range of ejected electron energies ($E_e = 10$ –2200 eV). The corresponding DDCS and SDCS obtained

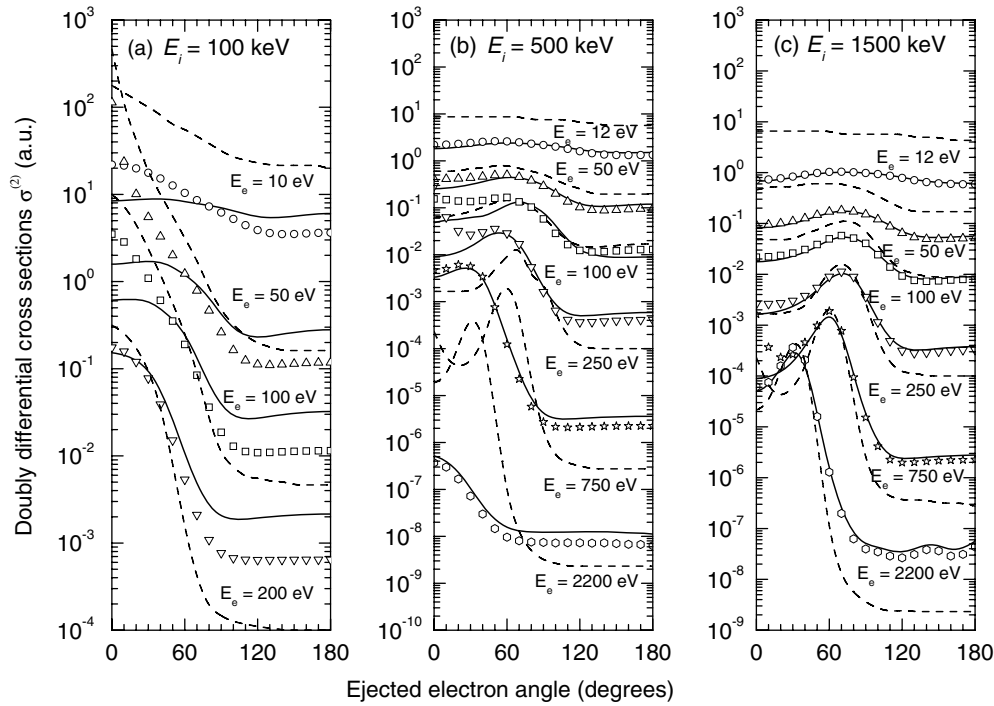


Figure 1. DDCS (solid line) for cytosine impacted by protons of different incident energies (panel a: $E_i = 100$ keV, panel b: $E_i = 500$ keV and panel c: $E_i = 1.5$ MeV) for different ejected energies. The corresponding results of Dal Cappello *et al* (2008) are reported by a dashed line for comparison whereas the symbols correspond to our results multiplied by Salin's factor.

are also summarized in a first part whereas the TCS are compared—in a second part—to experimental measurements as well as to theoretical predictions taken from the works of Dal Cappello *et al* (2008) and Lekadir *et al* (2009).

Figure 1 compares our calculated DDCS (solid line) to those taken from Dal Cappello *et al* (2008) hereafter identified by DC-DDCS (dashed line) for the three studied incident energies. As expected in this kind of perturbative description, the observed behavior exhibits—for both sets of results—a quasi isotropic angular distribution at low ejected energies ($E_e \cong 10$ eV) and a binary peak (characterized by an electron ejected in the momentum transfer direction i.e. with $\mathbf{q} = \mathbf{k}_e$) which becomes more and more pronounced with increasing incident and ejected energies. Our predictions nevertheless highlight huge discrepancies (of the order of and sometimes greater than 10) with the DC-DDCS ones over the whole ejected angle range and for all investigated cases. This is an unexpected behavior because the model used by Dal Cappello *et al* is similar to our CB1 one when TDCS integrated over the scattering direction (DDCS) are considered. Under these conditions, the difference between the two CB1 calculations strictly limits to the choice of the target description. Indeed, in our case the nucleobases are represented by means of a CNDO description whereas Dal Cappello *et al* have used a molecular approach, namely a linear combination of atomic orbitals—self-consistent field (LCAO-SCF) where single-center wavefunctions were numerically deduced from multi-center atomic ones. For more details about the followed procedure, we refer the reader to the recent work of Champion (2010a) where a similar approach was used for describing the water

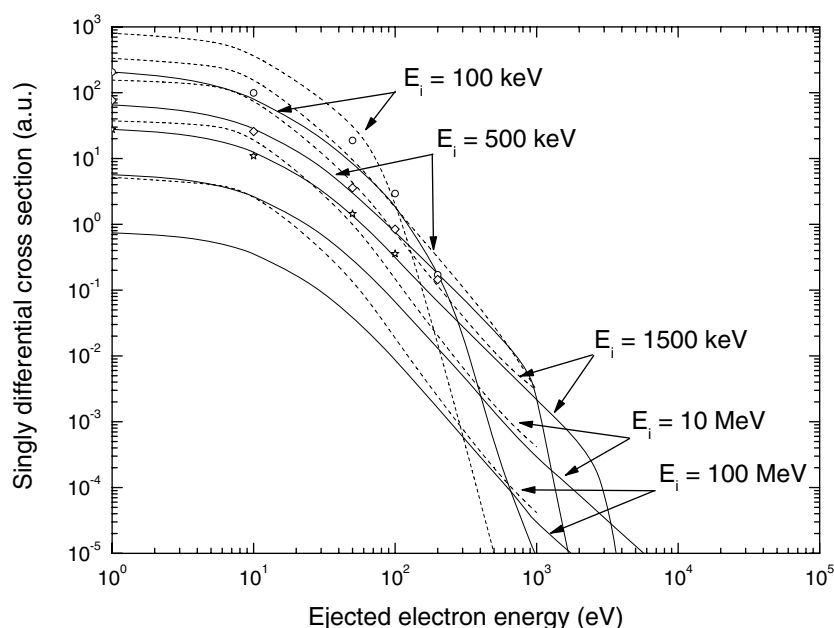


Figure 2. SDCS (solid line) for cytosine impacted by protons of different incident energies (100 keV, 500 keV, 1500 keV, 10 MeV and 100 MeV). The corresponding predictions of Dal Cappello *et al* (2008) are reported for comparison (dashed line) whereas the symbols refer to our calculations with the taking into account of Salin's factor (open circles for $E_i = 100$ keV, open diamonds for $E_i = 500$ keV and open stars for $E_i = 1500$ keV).

molecule in a liquid environment. Note that in this case, the agreement observed with other molecular approaches like the LCAO-SCF proposed by Moccia (1964) was better, which may be simply explained by the fact that the water molecule shows a quasi-atomic feature with in particular a heavy central (oxygen) atom.

Furthermore, let us note that Dal Cappello *et al* have introduced into their DDCS calculations the attractive action of the scattered projectile on the ejected electron by means of the well-known Salin's factor, which describes the density of the continuum states associated with the electron–projectile interaction (Salin 1969). Thus, in order to compare our results to the DC-DDCS, we have also reported in figure 1 our DDCS modified by taking into account this multiplicative factor (open symbols). The obtained calculations for a 100 keV-impact energy exhibit a better agreement with the DC-DDCS—especially in shape—but discrepancies are still observed in magnitude, especially at low and large ejected angles. The inclusion of Salin's factor into our calculations modifies our results by showing in particular that the secondary electrons are preferentially emitted into the forward direction whereas the backward emission is depopulated. This behavior, known as the two-center effect (see Stolterforht *et al* (1997)), is explained by the fact that the ejected electron is considered to travel simultaneously in the target residual field and in the attractive projectile one. This effect has a smaller influence as the impact energy increases as can be seen in figures 1(b) and (c) for $E_i = 500$ keV and $E_i = 1500$ keV, respectively. However, at these energies, it is still present for electron velocities close to the projectile ones in the forward emission. Thus, the higher effects are observed for $E_e = 50$ eV ($v_e = 1.91$ au) when $E_i = 100$ keV ($v_i = 2$ au), for $E_e = 250$ eV ($v_e = 4.28$ au) when $E_i = 500$ keV ($v_i = 4.47$ au), and for $E_e = 750$ eV ($v_e = 7.42$ au) when $E_i = 1500$ keV ($v_i = 7.74$ au).

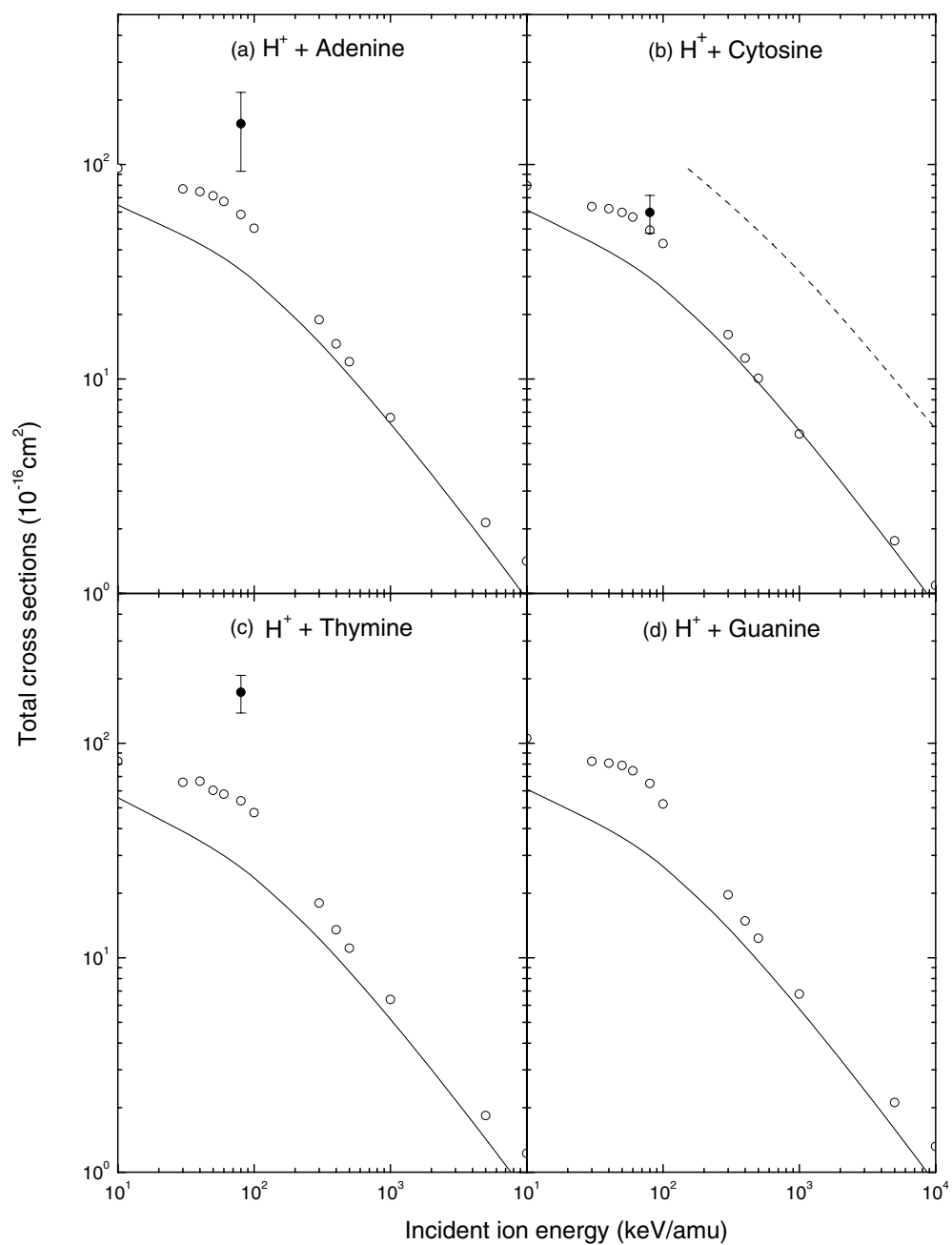


Figure 3. Total ionization cross sections (10^{-16} cm^2) for the four DNA bases investigated here, namely adenine (panel a), cytosine (panel b), thymine (panel c) and guanine (panel d) impacted by protons. Our predictions are reported by a solid line whereas the CTMC results are represented by open circles. Furthermore, we have reported for comparison the *ab initio* calculations of Dal Cappello *et al* (2008) provided for cytosine (panel b). Experimental results taken from Tabet *et al* (2010) are reported by solid circles.

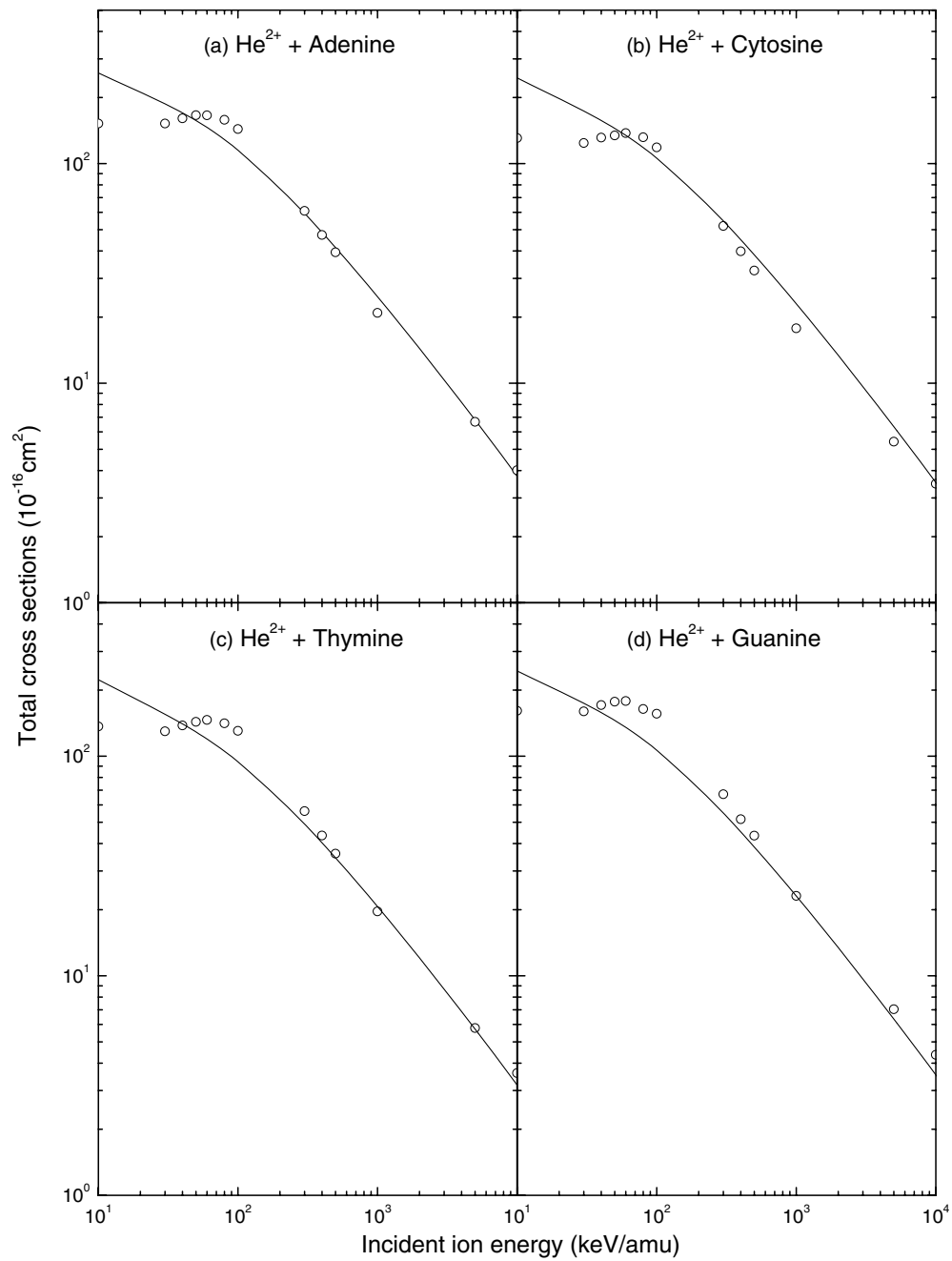


Figure 4. Same as in figure 3 for α -particles.

Furthermore, it should be noted that for $E_i = 500 \text{ keV}$ and for the largest ejection energies considered ($E_e = 750 \text{ eV}$ and 2200 eV), the observed binary peak is shifted in the angular position in the DC calculations with respect to our predictions. Moreover, it shows a pronounced structure for the high 2200 eV emission which is not observed in our calculations.

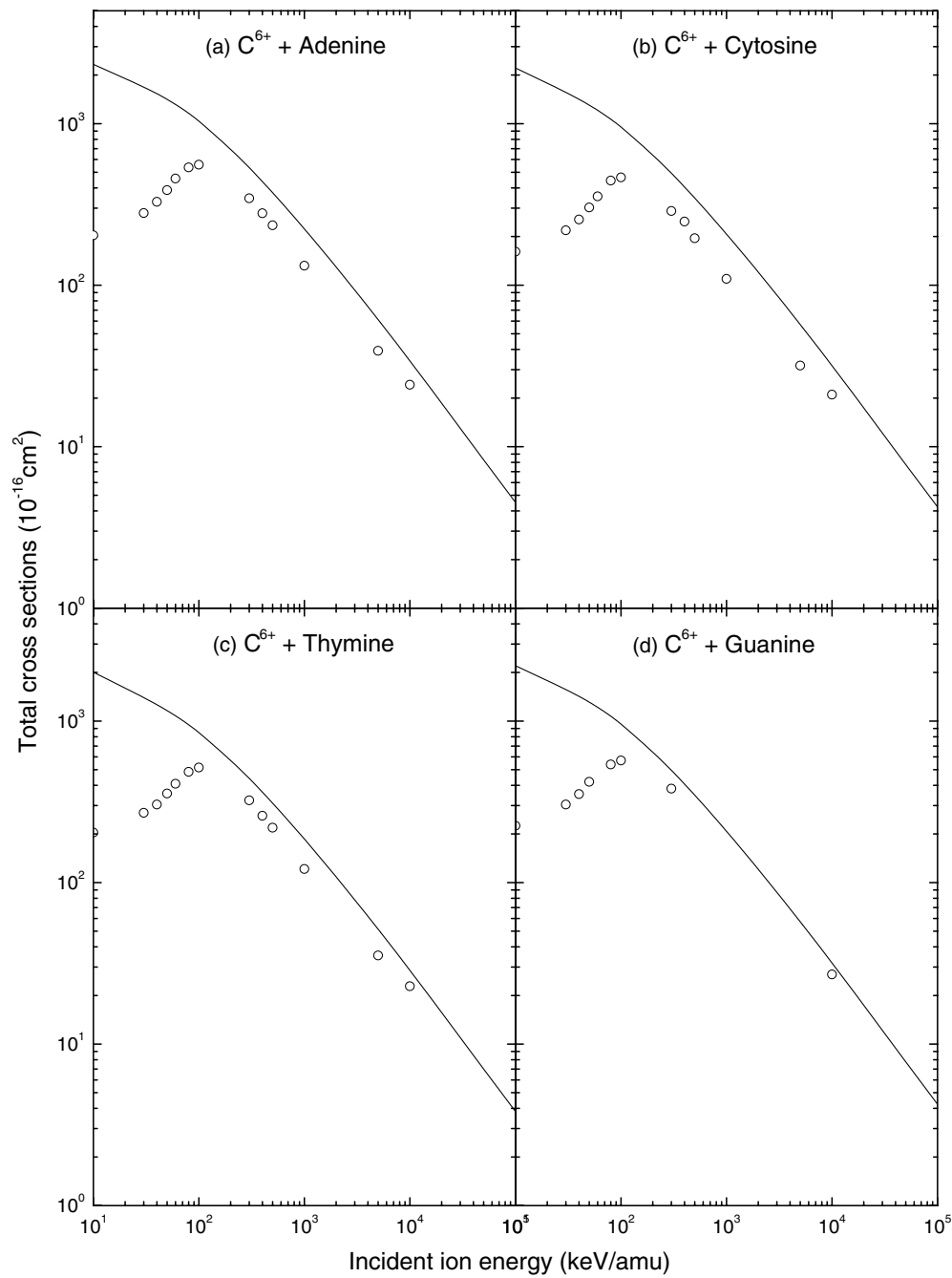


Figure 5. Same as in figure 3 for carbon ions.

We ignore the origin of this structure all the more considering that this binary peak should not appear at this emission energy.

In figure 2 SDCS for cytosine impacted by 100 keV, 500 keV and 1500 keV, 10 MeV and 100 MeV protons are presented and compared to the DC-SDCS reported in Dal Cappello

et al (2008). Once again the disagreement is evident for all the five incident energies here studied, especially at low ejected electron energies, where DC calculations even overestimate our present results. Differences can be easily understood from the previous discussion on the respective behavior of DDCS. Finally, note that the fact of taking into account Salin's factor into our SDCS calculations does not change the previous conclusions (see the open symbols in figure 2 for $E_i = 100$ keV, 500 keV and 1500 keV).

Figures 3–5 show a comparison between our TCS predictions and our previous calculations performed in the CTMC framework (Lekadir *et al* 2009) for adenine, cytosine, thymine and guanine targets impacted by proton, α -particle and bare carbon ion beams, respectively. In general, we observe that the present results show a good agreement with our previous CTMC predictions at impact energies larger than a few hundred keV. Additionally, note that we recently observed that in this high-energy range the CTMC predictions were in very good accordance with analytical results obtained by using the Rutherford formula reported by Stolterforht *et al* (1997). In comparison, the DC calculations for cytosine largely overestimate the present TCS by a factor greater than 5 over the whole energy range, which is even more surprising as in the present CTMC predictions as well as in the previously reported ones (Abbas *et al* 2008, Lekadir *et al* 2009), the DNA targets were described by means of the same molecular orbital energies as those taken from Dal Cappello *et al* (2008).

In figure 3, we have also included the only existing measurements—provided by Tabet *et al* (2010)—for 80 keV protons impinging on adenine, cytosine and thymine. These scarce measurements data present larger values than the theoretical predictions for the adenine and thymine bases (with a factor ranging from 2 to 5), whereas they agree with our CTMC calculations for cytosine.

4. Conclusions

Quantum-mechanical CB1 calculations of doubly and singly differential as well as total cross sections are presented here for proton, α -particle and bare ion carbon beams impacting on adenine, cytosine, thymine and guanine bases. Huge differences were observed in terms of differential as well as total cross sections with existing CB1 predictions recently reported by other authors for collisions between protons and cytosine. However, the total cross sections obtained here have shown a very good agreement with our previously reported CTMC predictions, especially at high impact energies ($E_i \geq 100$ keV amu⁻¹), but have nevertheless shown an underestimation of the rare existing experimental data in particular for adenine and thymine whereas a good agreement was observed between the CTMC predictions and the experimental data for cytosine.

Finally, it also appears necessary to improve our calculations by using more complete higher order theories such as the continuum-distorted-wave one in its different versions (see for example Belkić (1978), Crothers and McCann (1983), Fainstein *et al* (1988), (1990) and Belkić *et al* (2008)) in order to obtain a better understanding of the underlying physics involved in such reactions.

Acknowledgments

This work has been developed as part of the activities planned in the Programme de Coopération ECOS-Sud A09E04. Furthermore, some of the authors (MEG, OF and RDR) acknowledge partial support from the Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica

(Project PICT No. 1912) and the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), both institutions from the República Argentina. JH and CC acknowledge the Service des Relations Internationales of the University Paul Verlaine-Metz for its financial support.

References

- Abbas I, Champion C, Zarour B, Lasri B and Hanssen J 2008 Single and multiple cross sections for ionizing processes of biological molecules by protons and α -particle impact: a classical Monte Carlo approach *Phys. Med. Biol.* **53** N41
- Aflatooni K, Scheer A M and Burrow P D 2006 Total dissociative electron attachment cross sections for molecular constituents of DNA *J. Chem. Phys.* **125** 054301
- Allan R J, Courbin C, Salas P and Wahnon P 1990 State-selective effects in the differential cross section for electron capture from laser-excited sodium atoms by protons *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23** L461
- Alvadaro F, Bari S, Hoekstra R and Schalthöfner T 2007 Interactions of neutral and singly charged keV atomic particles with gas-phase adenine molecules *J. Chem. Phys.* **127** 034301
- Bacchus-Montabonel M C, Łabuda M, Tergiman Y S and Sienkiewicz J E 2005 Theoretical treatment of charge-transfer processes induced by collision of C^{9+} ions with uracil *Phys. Rev. A* **72** 052706
- Belkić D 1978 A quantum theory of ionisation in fast collisions between ions and atomic systems *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **11** 3529
- Belkić D, Gayet R, Hanssen J and Salin A 1986 The first Born approximation for charge transfer collisions *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **19** 2945
- Belkić D, Gayet R and Salin A 1979 Electron capture in high-energy ion-atom collisions *Phys. Rep.* **56** 279
- Belkić D, Mančev I and Hanssen J 2008 Four-body methods for high-energy ion-atom collisions *Rev. Mod. Phys.* **80** 249
- Bernard J, Brédy R, Chan L, Martin S and Wei B 2006 Relative partial cross-sections and target fragmentation in ion-adenine collisions at 56 keV *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **245** 103
- Bernhardt P and Paretzke H G 2003 Calculation of electron impact ionisation cross sections of DNA using the Deutsch-Märk and Binary-Encounter-Bethe formalisms *Int. J. Mass Spectr.* **223–224** 599
- Boudrioua O, Champion C, Dal Cappello C and Popov Y V 2007 *Ab-initio* calculation of differential and total cross sections for the ionization of water vapor by protons *Phys. Rev. A* **75** 022720
- Brédy R, Bernard J, Chen L, Buchet-Poulizac M C and Martin S 2007 Dissociation of charge selected biomolecules induced by electronic capture processes in collisions with positive ions *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **261** 114
- Brédy R, Bernard J, Chen L, Wei B, Salmoun A, Bouchama T, Buchet-Poulizac M C and Martin S 2005 Fragmentation of adenine induced by collision with slow F^{2+} ions *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **235** 392
- Champion C 2010a Electron impact ionization of liquid and gaseous water: a single-centre partial wave approach *Phys. Med. Biol.* **55** 11
- Champion C, Boudrioua O, Dal Cappello C, Sato Y and Ohsawa D 2007 Theoretical and experimental investigations of electron emission in $He^{2+}+H_2O$ collision *Phys. Rev. A* **75** 032724
- Champion C, Hanssen J and Rivarola R D 2010b Theories on high-energy heavy ion collisions with applications in hadrontherapy. The first Born approximation for ionization and charge transfer in energetic collision of multiply charged ions with water *Book Series: Advances in Quantum Chemistry* submitted
- Clementi E 1965 Tables of atomic functions *IBM J. Res. Dev. (Suppl.)* **9**
- Colyer C J, Stevenson M A and Lohmann B 2009 Dynamical (e, 2e) studies using tetrahydrofuran as a DNA analogue *J. Phys.: Conf. Ser.* **194** 052022
- Couplier B *et al* 2002 Inelastic interactions of protons and electrons with biologically relevant molecules *Eur. Phys. J. D* **20** 459
- Crothers D S F and McCann J F 1983 Ionisation of atoms by ion impact *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **16** 3229
- Dal Cappello C, Champion C, Boudrioua O, Lekadir H, Sato Y and Ohsawa D 2009 Theoretical and experimental investigations of electron emission in $C^{6+} + H_2O$ collisions *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **267** 781
- Dal Cappello C, Hervieux P -A, Charpentier I and Ruiz-López F 2008 Ionization of the cytosine molecule by protons: *ab initio* calculation of differential and total cross sections *Phys. Rev. A* **78** 042702
- Deutsch H, Becker K, Matt S and Märk T D 2000 Theoretical determination of absolute electron-impact ionization cross sections of molecules *Int. J. Mass Spectrom.* **197** 37
- de Vries J, Hoekstra R, Morgenstern R and Schlathöfner T 2003a Multiple ionization and fragmentation of the DNA base thymine by interaction with C^{9+} ions *Eur. Phys. J. D* **24** 161

- de Vries J, Hoekstra R, Morgenstern R and Schalthölder T 2003b Charge driven fragmentation of nucleobases *Phys. Rev. Lett.* **91** 053401
- de Vries J, Hoekstra R, Morgenstern R and Schlathölder T 2004 Ionization and fragmentation modes of nucleobases after collisions with multiply charged ions *Phys. Scr. T* **110** 336
- Fainstein P D, Ponce V H and Rivarola R D 1988 A theoretical model for ionization in ion-atom collisions. Application for the impact of multicharged projectiles on helium *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **21** 287
- Fainstein P D, Ponce V H and Rivarola R D 1990 Ionisation of the first excited state of hydrogen by bare ions at intermediate and high velocities *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23** 1481
- Fainstein P D, Ponce V H and Rivarola R D 1991 Two-centre effects in ionization by ion impact *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24** 3091
- Feil S, Gluch K, Matt-Leubner S, Scheier P, Limtrakul J, Probst M, Deutsch H, Becker K, Stamatovic A and Märk T D 2004 Partial cross sections for positive and negative ion formation following electron impact on uracil *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37** 3013
- Galassi M E, Rivarola R D, Beuve M, Olivera G H and Fainstein P D 2000 Theoretical calculation of single ionization in collisions between protons and low-Z molecules at intermediate and high energies *Phys. Rev. A* **62** 022701
- Galassi M E, Rivarola R D and Fainstein P D 2004 Multicenter character in single-electron emission from H₂ molecules by ion impact *Phys. Rev. A* **70** 032721
- Gu J, Xie Y and Schaefer H F 2007 Electron attachment to DNA single strands: gas phase and aqueous solution *Nucleic Acid Res.* **35** 5165
- Heinrichs A 2009 DNA repairs: persistent breaks *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **10** 239
- Huels M A, Hahndorf I, Illenberger E and Sanche L 1998 Resonant dissociation of DNA bases by subionization electrons *J. Chem. Phys.* **108** 1309
- Hunniford C A, Timson D J, Davies R J H and McCullough R W 2008 Effects of low energy carbon ions on plasmid DNA *J. Phys. Conf. Ser.* **101** 012012
- Kim Y K and Rudd M E 1994 Binary-encounter-dipole model for electron-impact ionization *Phys. Rev. A* **50** 3954
- Lacombe S, Le Sech C and Esaulov V A 2004 DNA strand breaks induced by low keV energy heavy ions *Phys. Med. Biol.* **49** N65
- Lekadir H, Abbas I, Champion C, Fojón O, Rivarola R and Hanssen J 2009 Single electron loss cross sections of DNA/RNA bases impacted by energetic multi-charge ions: a classical Monte Carlo approach *Phys. Rev. A* **79** 062710
- Le Padellec A, Moretto-Capelle P, Richard-Viard M, Champeaux J P and Cafarelli P 2008 Ionization and fragmentation of DNA, RNA bases induced by proton impact *J. Phys. Conf. Ser.* **101** 012007
- Moccia R 1964 One-center basis set SCF MO's. III. H₂O, H₂S, and HCl *J. Chem. Phys.* **40** 2186
- Moretto-Capelle P and Le Padellec A 2006 Electron spectroscopy in proton collisions with dry gas-phase uracil base *Phys. Rev. A* **74** 062705
- Nikjoo H and Lindborg L 2010 RBE of low energy electrons and photons *Phys. Med. Biol.* **55** R65
- Olivera G H, Martinez A E, Rivarola R D and Fainstein P D 1995 Theoretical calculation of electronic stopping power of water vapor by proton impact *Radiat. Res.* **144** 241
- Ptasińska S, Denifl S, Scheier P and Märk T D 2004 Inelastic electron interaction (attachment/ionization) with deoxyribose *J. Chem. Phys.* **120** 8505
- Salin 1969 Ionization of atomic hydrogen by proton impact *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **2** 631
- Scheer A M, Mozejko P, Gallup G A and Burrow P D 2007 Total dissociative electron attachment cross sections of selected amino acids *J. Chem. Phys.* **126** 174301
- Schlathölder T, Alvarado F, Bari S and Hoekstra R 2006a Ion-induced ionization and fragmentation of DNA building blocks *Phys. Scr.* **73** C113
- Schlathölder T, Alvarado F, Bari S, Lecointre A, Hoekstra R, Bernigaud V, Manil B, Rangama J and Huber B 2006b Ion-induced biomolecular radiation damage: from isolated nucleobases to nucleobase clusters *Chem. Phys. Chem.* **7** 2339
- Shafranyosh I I, Sukhoviya M I and Shafranyosh M I 2006 Absolute cross sections of positive- and negative-ion production in electron collision with cytosine molecules *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39** 4155
- Stolterforht N, DuBois R D and Rivarola R D 1997 *Electron Emission in Heavy Ion-Atom Collisions* ed G Ecker, P Lambropoulos, I I Sobel'man and H Walther (Berlin: Springer)
- Tabet J, Eden S, Feil S, Abdoul-Carime H, Farizon B, Farizon M, Ouaskit S and Märk T D 2010 Absolute total and partial cross sections for ionization of nucleobases by proton impact in the Bragg peak velocity range *Phys. Rev. A* **82** 022703

- Tung C J, Chan W T, Chao T C, Tu Y H and Kwei C M 2007 Inelastic interactions of low-energy electrons with biological media *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **580** 598
- Vinodkumar M, Joshipura K N, Limbachiya C and Mason N 2006 Theoretical calculations of the total and ionization cross sections for electron impact on some simple biomolecules *Phys. Res. A* **74** 022721
- Winstead C and McKoy V 2006 Low-energy electron collisions with gas-phase uracil *J. Chem. Phys.* **125** 174304
- Yokoya A, Shikazono N, Fujii K, Urushibara A, Akamatsu K and Watanabe R 2008 DNA damage induced by the direct effect of radiation *Radiat. Phys. Chem.* **77** 1280
- Zheng Y, Wagner J R and Sanche L 2006 DNA damage induced by low-energy electrons: electron transfer and diffraction *Phys. Rev. Lett.* **96** 208101