Conception et développement d'un simulateur de dosimètres de nouvelle génération

Zeinab Alfaytarouni

▶ **To cite this version:**

Zeinab Alfaytarouni. Conception et développement d'un simulateur de dosimètres de nouvelle génération. Physique [physics]. Université de Strasbourg, 2023. Français. NNT : 2023STRAE002 . tel-04368957

HAL Id: tel-04368957
https://theses.hal.science/tel-04368957

Submitted on 2 Jan 2024

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

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

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

ÉCOLE DOCTORALE PHYSIQUE ET CHIMIE-PHYSIQUE (ED182)

Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (IPHC) - UMR 7178

THÈSE

présentée par :

Zeinab ALFAYTAROUNI

soutenue le : **27 Avril 2023**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline/Spécialité : Physique

Conception et développement d'un simulateur de dosimètres de nouvelle génération

THÈSE dirigée par :

Dr. Ziad EL BITAR	Directeur de Recherche, CNRS
Pr. Georges NOEL	Professeur, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Dr. Vincent BRETON	Directeur de recherche, CNRS
Pr. Adnan NAJA	Professeur, Université Libanaise

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Dr. Sébastien INCERTI	Directeur de recherche, CNRS
Pr. Vicent ROBERT	Professeur, Université de Strasbourg
Pr. Régine GSCHWIND	Professeur, Université de Franche-Comté

Résumé

Zeinab ALFAYTAROUNI

Conception et développement d'un simulateur de dosimètres de nouvelle génération

Lorsque des particules ionisantes traversent un milieu biologique, elles interagissent avec ses constituants et peuvent causer des dommages biologiques. Les codes Monte Carlo couramment utilisés pour simuler ces dommages sont basés sur des sections efficaces qui déterminent les probabilités d'interaction des particules avec le milieu. Il est donc crucial de calculer ces sections efficaces pour des molécules complexes d'intérêt biologique. Le calcul des sections efficaces est indispensable non seulement pour le domaine médical, mais également pour les applications industrielles. L'objectif de ma thèse est de développer un simulateur de dosimètre de nouvelle génération permettant d'évaluer les performances dosimétriques d'une molécule donnée pour une éventuelle utilisation industrielle ou médicale. Ce travail comprend deux étapes : la première consiste à calculer les sections efficaces d'interaction des particules avec la molécule d'intérêt, tandis que la deuxième étape consiste à intégrer ces sections efficaces dans l'outil de simulation Geant4-DNA pour simuler la trajectoire des particules et leurs interactions avec la molécule. Ainsi, il est possible de calculer les valeurs dosimétriques et de simuler les dommages au-delà de la dose déposée dans le cas d'une molécule d'intérêt biologique. Les sections efficaces d'ionisation de la molécule d'eau, des clusters d'eau et de l'adamantane sont présentées dans ce travail. Ces sections efficaces sont utilisées dans plusieurs applications.

Mots clés : Sections efficaces, ionisation par impact électronique, simulations Monte Carlo, Geant4-DNA, cassures de brins d'ADN, dégâts biologiques.

Table des matières

Table des figures

Liste des tableaux

Introduction **2**

1 Cadre théorique pour calculer les sections efficaces pour l'ionisation par impact électronique des molécules **9**

1.1 Introduction 9
1.2 Processus de simple ionisation 10
1.3 Section efficace triplement différentielle 11
1.3.1 État initial et final du système 13
1.3.2 Amplitude de transition 14
1.4 Développement en ondes partielles 15
1.4.1 Fonction d'onde plane de l'électron incident 16
1.4.2 Développement d'une fonction d'onde moléculaire monocentrique 16
1.4.3 Fonction d'onde moléculaire gaussienne sphérique 17
1.4.4 Orientation de la molécule 25
1.4.5 Fonction d'onde de l'électron éjecté 26
1.4.6 Fonction d'onde Distordue 26
1.5 Expression finale de la TDCS 28
1.6 Section efficace doublement différentielle 31
1.7 Section efficace simplement différentielle 32

1.8 Section efficace totale 33
1.9 Message Passing Interface - MPI 34
1.10 Conclusion 35

2 Application pour les clusters d'eau **37**
2.1 Introduction 37
2.2 La molécule d'eau simple H_2O 38
2.2.1 Définition de la molécule d'eau simple 38
2.2.2 Résultats 40
2.3 Les clusters d'eau $(H_2O)_n$ 43
2.3.1 Définition des clusters d'eau 44
2.3.2 Sections efficaces différentielles et totales des clusters d'eau . 44
2.3.3 Loi d'échelle et courbe universelle pour les sections efficaces totales des clusters d'eau 54
2.4 Conclusion 57

3 Introduction à l'outil de simulation Geant4-DNA et les concepts fondamentaux associés **60**
3.1 Rappel sur l'ADN 60
3.2 Rappel des étapes d'interaction après le passage d'une particule ionisante dans un milieu biologique 61
3.3 Les cassures de brin 64
3.4 Geant4 64
3.5 Suivi des particules dans Geant4 65
3.6 Simulation typique dans Geant4 68
3.7 Procédures d'échantillonnage 70
3.8 Geant4-DNA 70
3.9 Modèles physiques pour l'ionisation par impact électronique 71
3.9.1 Modèle Bethe-Born 74
3.9.2 Binary Encounter Bethe 76
3.10 Direction des électrons primaires et secondaires 76
3.11 Transformations de coordonnées 77
3.11.1 Système de coordonnées global 77
3.11.2 Système de coordonnées des particules ou Système de coordonnées d'analyse 78
3.11.3 Transformation avec rotateUz() 78
3.12 Sections efficaces pour les constituants de l'ADN 78
3.13 L'algorithme DBSCAN (Density-Based Spatial Clustering of Applications with Noise) 79
3.14 Conclusion 81

4 Applications en micro-dosimétrie et en spectroscopie **85**
4.1 Introduction 85
4.2 Simulation des dommages biologiques en utilisant les sections efficaces des clusters d'eau 86
4.2.1 Implémentation des sections efficaces des clusters d'eau dans Geant4-DNA 86
4.2.2 Simulation des dommages biologiques 87
4.3 Mesure de la photoionisation de l'Adamantane par spectroscopie XPS 92
4.4 Conclusion 96

5 Implémentation des TDCS dans Geant4-DNA **101**
5.1 Introduction 101
5.2 1CW vs. 1DW 103
5.3 Sections efficaces triplement différentielles 103
5.4 Temps de calcul 103
5.5 Implementation des TDCS et lecture des tables 107
5.6 Distribution angulaire des énergies déposées 110
5.7 Conclusion 112

6 Conclusion **115**

Références **119**

Remerciements **127**

Table des figures

1 Sections efficaces totales d'ionisation par impact électronique pour les bases d'ADN, le sucre, le phosphate et l'eau. Ces sections efficaces sont calculées en utilisant le modèle BEB (Binary-Encounter-Bethe) [7]. 4

2 Le logiciel Aer'EDE219 développé et commercialisé par Aerial et le spectromètre MS5000 EPR (Electron Paramagnetic Resonance) [14] utilisés pour la lecture des dosimètres d'alanine [13]. 6

1.1 Schéma d'ionisation par impact électronique. 11
1.2 Fichier d'entrée de Gaussian pour la molécule d'eau. 19
1.3 Orientation de la molécule d'eau définie par les coordonnées de chaque atome de la molécule. 20
1.4 Les coefficients de contraction d_{kj} et les coefficients α tirés du fichier de sortie de Gaussian. 21
1.5 Les coefficients orbitales moléculaires a_{ik} des orbitales moléculaires tirés du fichier de sortie de Gaussian. 22
1.6 Énergies d'ionisation et les énergies cinétiques de chaque orbitale occupée de la molécule d'eau. 22

2.1 Cambridge Cluster Database [36]. 39
2.2 Géométrie de la molécule d'eau dessinée avec Avogadro. 40

2.3 Les SDCS de la molécule d'eau (H_2O) calculées avec le modèle 1CW (ligne solide) et 1DW (ligne en pointillé) pour des énergies incidentes égales à 200, 500 et 1000 eV. Les sections efficaces expérimentales présentées sont celles de Bolorizadeh et Rudd (1985) [37] (cercles pleins), Opal et al. (1972) [38] (triangles pleins orientés vers le bas), et Vroom et Palmer (1977) [39] (triangles pleins orientés vers le haut). Les sections efficaces tirées de Geant4-DNA présentées ici ont été calculées à l'aide de la théorie de Bethe (ligne en pointillé) ou obtenues à partir du code CPA100 [40] [41] (ligne dash-dotted). 41
2.4 Les sections efficaces totale de H_2O calculées à partir du modèle 1CW (ligne solide) et du modèle 1DW (ligne en pointillé) sont présentées en fonction de l'énergie d'incidence des électrons. Les sections efficaces expérimentales présentées sont celles de Schutten et al. (1966) [42] (triangles pleins orientés vers le bas), Bolorizadeh et Rudd (1985) [37] (cercles pleins) et Rao et al. (1995) [43] (triangles pleins orientés vers le haut). Les sections efficaces d'ionisation tirées de Geant4-DNA présentées ici ont été calculées à l'aide de la théorie de Bethe (ligne en pointillé) ou obtenues à partir du code CPA100 [40] [41] (ligne dash-dotted). 42
2.5 Les géométries des clusters de 2, 3, 4 et 5 molécules d'eau tirées du site "The Cambridge Cluster Database" [36]. 45
2.6 Les SDCS (en $\pi a_0^2/eV$) des clusters d'eau $(H_2O)_n$ calculées avec le modèle 1CW pour des énergies incidentes égales à 70, 100, 500 et 700 eV. 52
2.7 Les SDCS des clusters d'eau $(H_2O)_n$ calculées avec le modèle 1CW pour des énergies incidentes égales à 100 et 700 eV avec la même échelle sur l'axe des ordonnés pour les deux énergies. 53
2.8 Les TCS calculées avec le modèle 1CW en fonction des énergies des électrons incidents. 53
2.9 Les TCS calculées avec le modèle BEB en fonction des énergies des électrons incidents. 54
2.10 La charge effective vue par l'électron (u.a.) en fonction de la distance par rapport à l'origine (u.a.). 55
2.11 Les TCS calculées avec le modèle 1DW comparées à celles calculées avec le modèle 1CW. 55
2.12 La courbe universelle comparée aux TCS des clusters de 2, 3 et 4 molécules d'eau divisées par le facteur d'échelle $< R^2 >_n$. 56
2.13 Les SDCS des clusters de 2, 3 et 4 molécules d'eau divisées par le facteur d'échelle $< R^2 >_n$. 57

3.1 Illustration de la constitution d'un chromosome [45]. 62
3.2 Représentation de l'acide désoxyribonucléique (ADN) [45]. 63
3.3 Structure générale du code GEANT4 [50]. 66
3.4 Les concepts de track et step dans les simulations Geant4 68
3.5 Les concepts de run, event, track et step dans le cadre d'une simulation Geant4. 69
3.6 Illustration de l'algorithme DBSCAN. 80
3.7 Organigramme du programme utilisé pour le regroupement de dommages avec eps est le rayon ε des clusters, MinPts est le nombre minimum de points requis pour former un groupe, SPointsProb est la probabilité qu'un point se trouve dans une zone sensible et EMinDamage, EMaxDamage sont les paramètres d'énergie correspondant, respectivement, aux probabilités 0 et 1 pour la fonction d'induction de dommage. 82

4.1 Le libre parcours moyen en fonction du nombre de molécules dans le cluster. 87
4.2 Le pouvoir d'arrêt en fonction du nombre de molécules dans le cluster. 88
4.3 Le pénétration en fonction du nombre de molécules dans le cluster. . 89
4.4 Le nombre moyen d'ionisations par événement en fonction du nombre de molécules dans le cluster. 90
4.5 SSB (à gauche) et DSB (à droite) induits par des électrons obtenus en fonction du nombre de molécules dans le cluster. 90
4.6 Le nombre moyen d'ionisations par événement calculé pour un volume plus grand (x100) en fonction du nombre de molécules dans le cluster. 91
4.7 Structure de l'Adamantane $(C_{10}H_{16})$. 93
4.8 Effet Photoélectrique. 94
4.9 Le spectre XPS du C-1s enregistré à $h\nu = 350eV$ et les valeurs de sections efficaces doublement différentielles DDCS des deux sites de carbone (violet pour les sites CH_2 et jaune pour les sites CH). Les DDCS sont normalisées à 0,7. 96
4.10 Les orbitales moléculaires ϕ_i de l'adamantane, calculées au niveau HF/6-31G(d). Les orbitales (1-4) correspondent aux orbitales moléculaires 1s des sites CH et les orbitales (5-10) aux sites CH_2. 97

5.1 Les sections efficaces triplement différentielles pour l'ionisation par impact électronique des quatre orbitales de valence externes de l'eau. Les cinématiques considérées sont : $E_i = 250eV$, $\theta_f = 15°$, $E_e = 10eV$ pour $1b_1$, $1b_2$, $2a_1$ et $E_e = 8eV$ pour $3a_1$. Les sections efficaces triplement différentielles calculées avec le modèle 1CW (ligne orange) sont comparées aux sections efficaces triplement différentielles calculées avec le modèle 1DW (ligne violette) [9]. 102
5.2 Les sections efficaces triplement différentielles pour l'ionisation par impact électronique de la cinquième orbitale externe de l'eau pour des énergies éjectées égales à 1, 10, 52, 93 et 24 eV respectivement pour $E_i = 200eV$ et $\theta_f = 1°$. 104
5.3 Les sections efficaces triplement différentielles pour l'ionisation par impact électronique de la quatrième orbitale de l'eau sont présentées pour des énergies éjectées égales à 1, 24, 52 et 92.65 eV respectivement, $E_i = 200eV$ et $\theta_f = 1$ et $160°$. 105
5.4 Les sections efficaces triplement différentielles pour l'ionisation par impact électronique de la troisième orbitale de l'eau sont présentées pour des énergies éjectés égales à 1, 24, 52 et 90.75 eV respectivement, $E_i = 200eV$ et $\theta_f = 1$ et $160°$. 106
5.5 Une partie du tableau TDCS pour l'orbitale 5 de la molécule d'eau, implémenté dans Geant4-DNA. La première colonne présente les énergies des électrons éjectés, la deuxième colonne pour les angles de diffusion des électrons, la troisième colonne pour les angles d'émission des électrons secondaires et la quatrième colonne pour les valeurs des TDCS pour cette orbitale. 108
5.6 Schéma d'interpolation. 109
5.7 Distribution de l'angle polaire de l'électron éjecté simulé en utilisant la méthode employée dans Geant4 (a) et en utilisant les TDCS (b). $\theta_f = 1°$, $E_i = 200eV$ et $E_e = 10eV$. 111
5.8 Distribution angulaire des énergies déposées 112

Liste des tableaux

1.1 Les éléments de matrice $A(ijk, nlm)$ pour $i + j + k = 1$. 18

2.1 Les énergies d'ionisation et les énergies cinétiques de chaque orbitale occupée de la molécule d'eau calculées avec Gaussian09 avec la base 6-31G fixée au niveau de la théorie RHF. 38
2.2 Les produits scalaires des fonctions d'ondes moléculaires monocentriques gaussiennes calculées pour les 4 dernières orbitales occupées de H_2O. 40
2.3 Les énergies totales (en unité atomique "u.a."), les énergies d'interaction (en kcal/mol) et les rayons carrés moyens $< R^2 >_n$ (en u.a.) des clusters constitués de $n = 2 - 20$ molécules d'eau. Les énergies sont tirées du site "The Cambridge Cluster Database" [36] alors que les rayons carrés moyens sont tirés du logiciel Gaussian09. 46
2.4 Les énergies d'ionisation et les énergies cinétiques d'un cluster de 2 molécules calculées avec Gaussian09 avec la base 6-31G fixée au niveau de la théorie RHF. 47
2.5 Les énergies d'ionisation et les énergies cinétiques d'un cluster de 3 molécules calculées avec Gaussian09 avec la base 6-31G fixée au niveau de la théorie RHF. 48
2.6 Les énergies d'ionisation et les énergies cinétiques d'un cluster de 4 molécules calculées avec Gaussian09 avec la base 6-31G fixée au niveau de la théorie RHF. 49

2.7 Les rayons carrés moyens calculés avec Gaussian $< R^2 >^G$ et en utilisant l'équation 1.44 $< R^2 >^{FO}$, le nombre d'onde partiel, le nombre de points *ngrid* et le pas *dh* utilisé dans la grille radiale linéaire de chaque cluster $(H_2O)_n$. 49
2.8 Les produits scalaires des fonctions d'ondes moléculaires monocentriques gaussiennes calculées pour les 7 dernières orbitales occupées de $(H_2O)_n$. 50

3.1 Modèles physiques de Geant4-DNA applicables aux interactions des électrons dans l'eau, et leurs domaines d'application en énergie, ainsi que le type des calculs de sections efficaces (interpolé ou analytique). 72

4.1 Les énergies d'ionisation des 10 premières orbitales de la molécule d'adamantane calculées avec Gaussian09 avec la base 6-31G fixée au niveau de la théorie RHF. 95

Introduction

Les rayonnements ionisants sont des rayonnements suffisamment puissants pour déstabiliser des atomes et des molécules, c'est-à-dire pour arracher des électrons aux atomes et des molécules. Ces rayonnements sont générés par des sources artificielles ou naturelles. Les sources artificielles comprennent principalement des accélérateurs utilisés à des fins médicales ou industrielles. Les sources naturelles incluent les rayonnements cosmiques et les rayonnements terrestres. Les rayonnements ionisants sont utilisés pour de nombreux traitements médicaux, comme en radiothérapie. En outre, ces rayonnements peuvent traverser les tissus et provoquer des effets biologiques potentiellement nocifs. Lorsqu'une cellule est exposée à des rayonnements ionisants, elle peut être endommagée de deux manières : directement par les effets des particules ionisantes et indirectement par la production de radicaux libres. Les radiations ionisantes peuvent donc endommager la membrane cellulaire et les organites internes des cellules comme l'ADN. Elles peuvent être à l'origine de mutations génétiques, qui sont des changements dans le code génétique des cellules. Ces mutations peuvent entraîner des maladies graves, des déformations et même le cancer. La compréhension et la modélisation des effets biologiques radio-induits sont essentielles pour évaluer les risques pour la santé liés à l'exposition aux rayonnements ionisants, et pour s'assurer de la protection des travailleurs et du public contre les effets nocifs de ces rayonnements.

Lorsque les particules ionisantes traversent le milieu biologique, elles interagissent avec les constituants du milieu et peuvent en résulter des processus d'ionisation. Ces processus libèrent des électrons secondaires de faible énergie qui entrent en collision avec les molécules et produisent ainsi plusieurs processus comme l'excitation, l'ionisation et la dissociation qui induisent des dommages à l'ADN et en particulier des cassures des brins d'ADN. Ainsi, plusieurs études ont montré que ces électrons de faible énergie sont grandement responsables des dommages biologiques [1] [2] [3] [4]. Il est donc nécessaire de décrire précisément les interactions des particules ionisantes avec le milieu et en particulier l'ionisation, pour une simulation exacte de dommages biologiques.

Les codes de simulation Monte Carlo sont largement utilisés pour aider à comprendre le processus de formation et de réparation des dommages biologiques radioinduits et pour évaluer les risques associés à l'exposition aux rayonnements ionisants [5]. La méthode Monte Carlo est une technique de simulation qui se base sur des nombres aléatoires pour résoudre des problèmes stochastiques. Les principaux codes de simulations Monte Carlo utilisés dans le domaine de la radiothérapie sont : Geant4 et son extension Geant4-DNA, MCNP, PENELOPE, EGSnrc, FLUKA, etc. La plupart de ces codes se basent sur des sections efficaces de plusieurs processus physiques comme l'excitation, l'ionisation et l'échange de charge. Ces sections efficaces, calculées analytiquement ou par interpolation de bases de données, déterminent les probabilités des interactions des particules avec le milieu qu'ils traversent. La plupart des outils de simulation Monte Carlo utilisés pour estimer les dommages biologiques induits par les radiations dans les cellules considèrent ces dernières comme composées des molécules d'eau simples et les sections efficaces de milieux biologiques sont souvent approximées par des sections efficaces d'interaction avec l'eau à cause de la complexité et la diversité des molécules biologiques et l'eau est la composante principale du milieu biologique. Cependant, des différences non négligeables ont été trouvées entre les sections efficaces de l'eau et celles des bases d'ADN, en particulier dans la gamme des basses énergies (Figure 1), [6] [7] [8]. Ces différences ont été à l'origine du lancement de plusieurs études pour calculer les sections efficaces d'interaction avec des molécules biologiques.

Mon travail de thèse, s'inscrit dans la continuité des travaux de Léna Mouawad

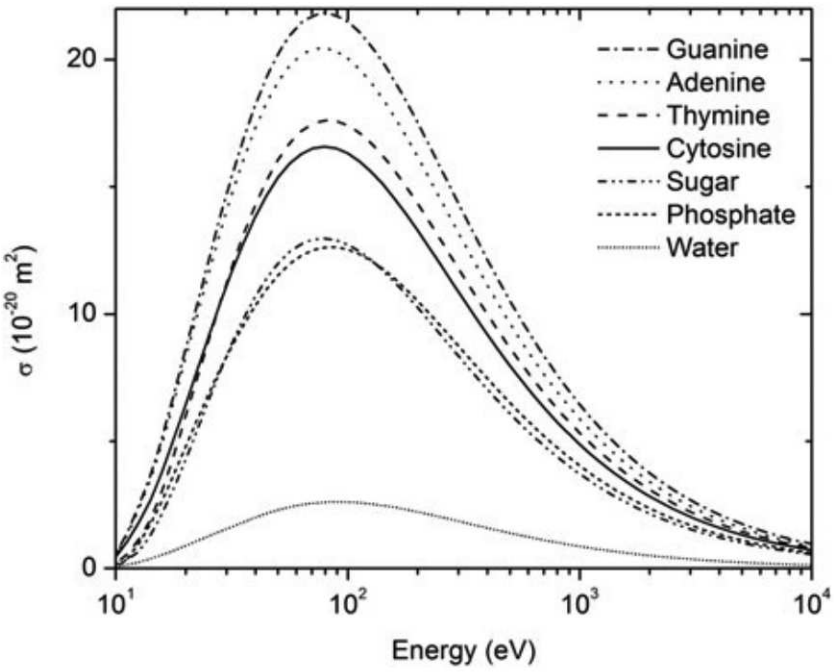


FIGURE 1 – Sections efficaces totales d'ionisation par impact électronique pour les bases d'ADN, le sucre, le phosphate et l'eau. Ces sections efficaces sont calculées en utilisant le modèle BEB (Binary-Encounter-Bethe) [7].

qui a réussi à développer un programme qui calcule les sections efficaces triplement différentielles d'ionisation des molécules par impact électronique avec une approche purement quantique basée sur la première approximation de Born [9]. Ce modèle présente l'avantage d'inclure tous les paramètres cinématiques et de fournir le plus de détails sur la dynamique d'ionisation comme par exemple les angles et les énergies d'éjection et de diffusion des électrons après l'ionisation. Le programme a été testé et validé sur plusieurs molécules biologiques simples et complexes tels que la molécule d'eau simple (H_2O), l'acide formique (CH_2O_2) [10], le tétrahydrofurane (C_4H_8O) [11] et la pyrimidine $(C_4H_4N_2)$ [12].

Ce travail se place dans le cadre des simulations des dommages biologiques induits par les rayonnements ionisants pour le traitement de cancer par radiothérapie. Les systèmes de planification de traitement TPS (Treatment Planning System) utilisés en radiothérapie se basent sur des simulations Monte Carlo qui permettent de prévoir les résultats de l'irradiation avant son exécution pour ajuster les paramètres

de l'irradiation afin d'avoir l'effet biologique souhaité. Ainsi, la simulation du traitement est une étape essentielle pour un traitement efficace. Pour des simulations plus précises, il est impératif d'avoir les sections efficaces d'interaction avec les molécules biologiques. Ainsi, le but principal de cette thèse est de calculer les sections efficaces d'ionisation des molécules biologiques complexes pour améliorer les simulations des dommages biologiques induits par les rayonnements ionisants et par la suite établir des plans de traitement plus efficaces.

Les molécules peuvent être utilisées pour détecter et mesurer les rayonnements ionisants, et les dosimètres peuvent être conçus pour utiliser des molécules spécifiques à des fins de dosimétrie. Les molécules peuvent être sélectionnées en fonction de leur capacité à réagir avec les rayonnements ionisants et à produire des produits chimiques qui peuvent être détectés et mesurés. Les propriétés chimiques et physiques des molécules peuvent également être prises en compte lors de la sélection d'une molécule à utiliser dans un dosimètre. A titre d'exemple, la molécule d'alanine ($C_3H_7NO_2$) est un acide aminé qui peut être utilisé comme dosimètre pendant l'irradiation pour s'assurer que la bonne dose de rayonnement a été délivrée au produit ou au colis dans un but de stérilisation. L'utilisation de ce type de dosimètre pour le contrôle et la validation des processus d'irradiation réalisés avec des rayons X de faible à moyenne énergie est étudiée dans [13]. La dosimétrie Alanine est basée sur la mesure de la concentration des radicaux libres créés à l'intérieur du dosimètre par des rayonnements ionisants. Cette mesure est effectuée à l'aide d'un spectromètre de résonance paramagnétique électronique EPR (Electron Paramagnetic Resonance) qui enregistre l'absorption de puissance micro-onde tout en balayant une gamme de champ magnétique donnée. La figure 2 montre le logiciel Aer'EDE219 développé et commercialisé par Aerial et le spectromètre MS5000 EPR [14] utilisés pour la lecture des dosimètres d'alanine.

L'objectif de ma thèse était de développer un simulateur de dosimètre de nouvelle génération, permettant d'évaluer les performances dosimétriques d'une molécule donnée pour une éventuelle utilisation industrielle ou médicale. Ce travail est réalisé en deux étapes : La première consiste à calculer des sections efficaces d'interactions des particules avec une molécule d'intérêt. La deuxième étape est l'intégration de ces sections efficaces dans l'outil de simulation Geant4-DNA pour la

FIGURE 2 – Le logiciel Aer'EDE219 développé et commercialisé par Aerial et le spectromètre MS5000 EPR (Electron Paramagnetic Resonance) [14] utilisés pour la lecture des dosimètres d'alanine [13].

simulation de la trajectoire des particules et de leurs interactions avec cette molécule afin de calculer des valeurs dosimétriques et simuler les dommages au-delà de la dose déposée dans le cas d'une molécule d'intérêt biologique.

Le travail est organisé comme suit :
Le **premier chapitre** de ce document explique en détail le cadre théorique utilisé pour calculer les sections efficaces différentielles et totales, ainsi que les différentes méthodes employées pour simplifier ces calculs.
Dans le **deuxième chapitre**, nous présentons les résultats des sections efficaces de la molécule d'eau simple et des clusters d'eau, calculées avec notre modèle décrit dans le premier chapitre.
Le **troisième chapitre** est consacré à une revue de l'outil de simulation Geant4-DNA, qui est l'outil de choix utilisé dans cette thèse. Nous rappelons les différents modèles physiques d'ionisation disponibles dans Geant4-DNA et les méthodes utilisées pour calculer les sections efficaces, ainsi que les méthodes qui nous ont permis d'implémenter nos sections efficaces et de simuler les dégâts biologiques.
Le **quatrième chapitre** est dédié à l'utilisation des sections efficaces pour des applications en micro-dosimétrie et en spectroscopie.
Dans le **dernier chapitre** de ce document, nous avons mené une étude pour mettre

en évidence l'importance de l'utilisation des sections efficaces triplement différentielles "TDCS" dans Geant4-DNA pour décrire la direction et l'angle d'éjection des électrons secondaires après l'ionisation du volume cible.
Enfin, nous consacrons la fin de ce manuscrit à une **conclusion générale** de notre travail et à une discussion sur les améliorations possibles et les perspectives futures de cette recherche.

CHAPITRE 1

Cadre théorique pour calculer les sections efficaces pour l'ionisation par impact électronique des molécules

1.1 Introduction

L'ionisation est un processus qui présente un intérêt fondamental dans divers domaines de la physique et de la biologie tels que la physique des plasmas, l'astrophysique, la physique des rayonnements et la radiothérapie. Dans ce chapitre, nous allons traiter la théorie générale de l'ionisation des molécules par impact d'électrons en décrivant le formalisme utilisé pour calculer les sections efficaces différentielles et totales de cette interaction. Le calcul des sections efficaces est effectué avec un

modèle basé sur la première approximation de Born avec des ondes planes pour décrire les électrons incidents et diffusés, des ondes coulombiennes (modèle nommé : 1CW) ou distordues (modèle nommé : 1DW) pour décrire les électrons éjectés et des ondes moléculaires gaussiennes monocentriques pour décrire la molécule cible. Une onde coulombienne prend en compte l'interaction attractive qui existe, après l'ionisation, entre l'ion moléculaire résiduel et la particule de basse énergie éjectée alors qu'une onde distordue prend en compte l'influence des électrons restant dans la cible ionisée sur le comportement de l'électron éjecté à la sortie de la molécule. Le modèle 1DW fournit une description plus détaillée sur l'ionisation quand la vitesse de l'électron éjecté est relativement faible ce qui rend plus important l'effet du potentiel des électrons restant dans la molécule ionisée sur celui-ci. La procédure qui a été développée pour exprimer les fonctions d'onde moléculaires multicentriques obtenues à partir du programme GAUSSIAN sous la forme d'un développement monocentrique est également détaillée dans ce chapitre.

1.2 Processus de simple ionisation

Le processus de simple ionisation par impact électronique (e,2e) est dû à la collision d'un électron projectile (incident) d'énergie E_i et d'impulsion $\vec{k_i}$ avec une cible moléculaire ou atomique (A) où un électron est éjecté de A avec une énergie E_e et une impulsion $\vec{k_e}$. Après l'interaction avec A, l'électron incident est diffusé dans une direction $\vec{k_f}$ avec une énergie E_f. Ce processus schématisés dans la Figure 1.1 peut être représenté comme suit :

$$e_i + A \longrightarrow A^+ + e_e + e_f, \tag{1.1}$$

où e_i, e_e et e_f sont respectivement les électrons incident, éjecté et diffusé (L'indice f est utilisé pour représenter l'état final de l'électron incident) et A^+ est l'ion résiduel.

La première contrainte cinématique de cette réaction est la conservation de l'énergie :

$$E_i = IE + E_e + E_f, \tag{1.2}$$

Ainsi que la conservation de l'impulsion :

$$\vec{k_i} = \vec{k_e} + \vec{k_f} + \vec{q} \tag{1.3}$$

IE est l'énergie d'ionisation qui correspond à l'extraction d'un électron d'une orbitale considérée de la cible. Le vecteur $\vec{q}$ représente le moment de recul de l'ion.

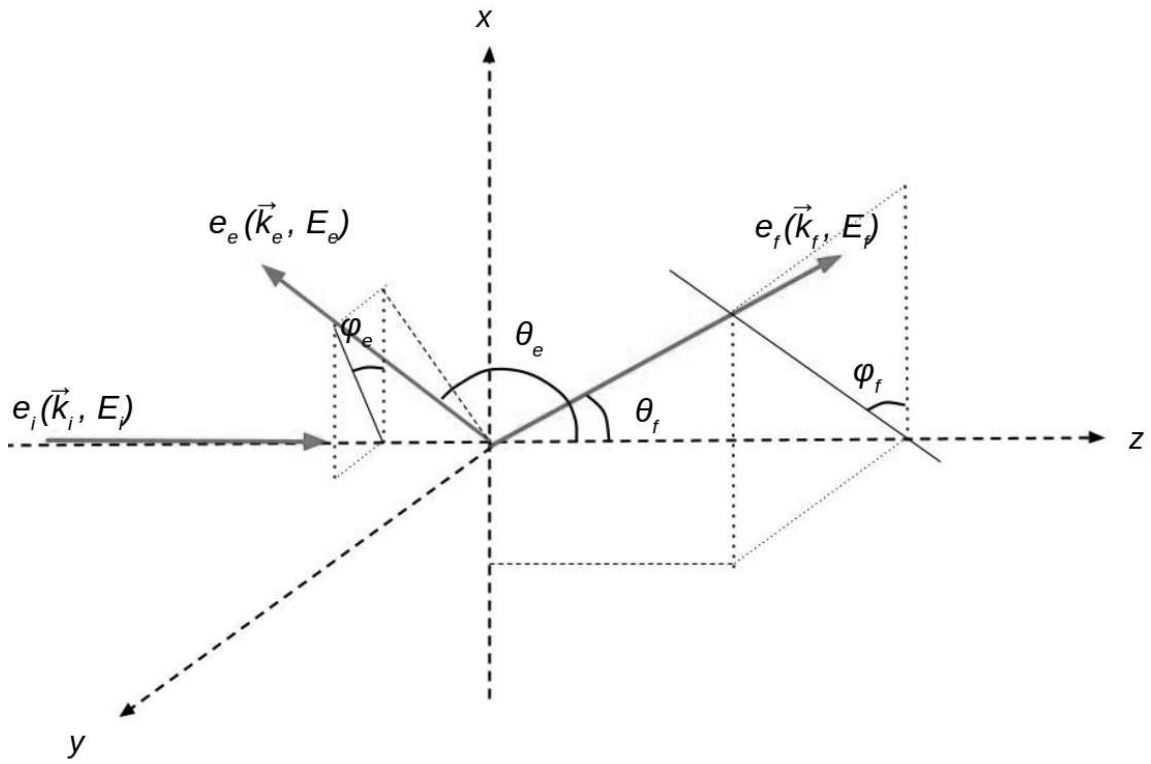


FIGURE 1.1 – Schéma d'ionisation par impact électronique.

L'énergie de recul de l'ion est négligée dans le bilan énergétique vu qu'elle est très faible par rapport aux énergies des particules mises en jeu. Nous définissons également le transfert d'impulsion $\vec{k}$ par :

$$\vec{k} = \vec{k_i} - \vec{k_f} = \vec{k_e} + \vec{q} \tag{1.4}$$

1.3 Section efficace triplement différentielle

La section efficace triplement différentielle (TDCS pour Triple differential cross section) est la grandeur mesurable lors d'une expérience (e, 2e). Elle représente la probabilité d'ionisation d'une molécule par impact électronique en faisant intervenir tous les paramètres cinématiques de la réaction, tels que les énergies incidentes, éjectées et diffusées ainsi que les angles solides des électrons éjectés et diffusés. On la note :

$$\sigma^{(3)}(\Omega_f, \Omega_e, E_e) = \frac{2}{(2\pi)^5} \frac{k_f k_e}{k_i} |T_{fi}|^2, \tag{1.5}$$

où T_{fi} est l'amplitude de transition entre l'état initial et l'état final. Un calcul exact de ce terme s'avère très complexe d'où l'usage de certaines approximations. L'approximation de Born [15] fournit une approche basée sur la théorie des perturbations, permettant de résoudre par itération les problèmes de diffusion. Cette approximation n'est valable que pour des électrons incidents suffisamment rapides par rapport à la vitesse des électrons de la cible. Le développement de Born permet d'exprimer l'amplitude de transition en termes de potentiel d'interaction V entre l'électron incident et la cible comme présenté dans l'équation suivante :

$$T = V + VGV + VGVGV + ... = V + \left[\sum_{n=1} (VG)^n\right] V, \tag{1.6}$$

où G est l'opérateur de Green [16].
La première approximation de Born (FBA - First Born Approximation) consiste à ne retenir que le premier terme de ce développement de sorte qu'une seule interaction de l'électron incident avec la cible est prise en compte. Le premier terme représente l'interaction simple de l'électron incident avec chacune des particules composant la cible. Les termes d'ordre n représentent n interactions successives du projectile avec ces mêmes particules, avec entre chaque interaction une phase de propagation du projectile (opérateur G). Cette approximation a été largement utilisée pour calculer les sections efficaces d'interaction et est particulièrement applicable si la vitesse de la particule incidente est très grande devant la vitesse des électrons orbitaux de l'atome cible. Pour les électrons, elle est applicable pour des énergies cinétiques plus grandes que 50 eV [17].
Dans la FBA et pour une orientation moléculaire particulière définie par les angles d'Euler α, β et γ, la TDCS est donnée par :

$$\sigma^{(3)}(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{d^3\sigma}{dE_e d\Omega_e d\Omega_f} = \frac{2}{(2\pi)^5} \frac{k_f k_e}{k_i} |<\Psi_f|V|\Psi_i>|^2 \tag{1.7}$$

avec

$$T_{fi} =<\Psi_f|V|\Psi_i>, \tag{1.8}$$

Ψ_i et Ψ_f sont respectivement l'état initial et final du système.
Le potentiel d'interaction V peut s'écrire comme la somme de deux termes principaux, $V_{e_i,k}$ et V_{e_i,e_j} , qui représentent l'interaction de l'électron incident e_i avec respectivement l'atome k de la cible et l'électron moléculaire lié j. On considère un potentiel purement coulombien donné par :

$$V = V_{e_i,k} + V_{e_i,e_j} = \sum_{k=1}^{N_{atomes}} \frac{Z_k Z_{e_i}}{|\vec{R} - \vec{R}_k|} + \sum_{j=1}^{N_{electrons}} \frac{Z_{e_j} Z_{e_i}}{|\vec{R} - \vec{r}_j|}. \tag{1.9}$$

Dans l'équation ci-dessus, $N_{electrons}$ et N_{atomes} sont respectivement le nombre d'électrons et d'atomes dans la molécule. Z_{e_j}, Z_{e_i} et Z_k sont les numéros atomiques du jème électron moléculaire, de l'électron incident et du kème atome respectivement. R, $\vec{r}_j$ et $\vec{R}_k$ sont respectivement les vecteurs positions de l'origine par rapport à l'électron incident, du jème électron par rapport à l'origine et du kème atome par rapport à l'origine.

Pour déterminer les TDCS, nous devons calculer les fonctions d'onde de l'électron incident et des électrons moléculaires liés décrivant la fonction d'onde de l'état initial Ψ_i (système cible-projectile avant la collision) ainsi que les fonctions d'onde des électrons diffusés et éjectés décrivant la fonction d'onde de l'état final Ψ_f (après la collision).

1.3.1 État initial et final du système

La fonction d'onde de l'état initial du système peut s'écrire comme le produit d'une fonction d'onde plane de l'électron incident $e^{i\vec{k}_i.\vec{R}}$ et des fonctions d'onde moléculaires $\phi(\vec{r}_j)$ des électrons moléculaires liés :

$$\Psi_i = e^{i\vec{k}_i.\vec{R}} \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2)...\phi(\vec{r}_{N_{electrons}}) = e^{i\vec{k}_i.\vec{R}} \phi_{in}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_{N_{electrons}}), \tag{1.10}$$

avec

$$\phi_{in}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_{N_{electrons}}) = \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2)...\phi(\vec{r}_{N_{electrons}}) \tag{1.11}$$

On suppose que e_1 est l'électron éjecté avec un vecteur position $\vec{r}_1 = \vec{r}$ par rapport à l'origine et une fonction d'onde $\mathscr{F}^{(-)}_{\vec{k}_e}(\vec{r}_1)$ qui peut être une onde coulombienne ou distordue. On suppose également que cet électron est le seul électron cible (appelé électron "actif") qui participe à la collision. Tous les autres électrons de la cible sont considérés comme spectateurs et leurs fonctions d'onde restent inchangées de l'état initial à l'état final. La fonction d'onde de l'état final peut donc s'écrire comme suit :

$$\Psi_f = e^{i\vec{k}_f.\vec{R}} \mathscr{F}^{(-)}_{\vec{k}_e}(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2)...\phi(\vec{r}_{N_{electrons}}) = e^{i\vec{k}_f.\vec{R}} \phi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_{N_{electrons}}), \tag{1.12}$$

avec

$$\phi_f(\vec{r_1},\vec{r_2},...,\vec{r}_{N_{electrons}}) = \mathscr{F}^{(-)}_{\vec{k_e}}(\vec{r_1})\phi(\vec{r_2})...\phi(\vec{r}_{N_{electrons}}). \tag{1.13}$$

1.3.2 Amplitude de transition

En substituant 1.10, 1.12 et 1.9 dans 1.8 on obtient :

$$\begin{aligned} T_{fi} &= \left\langle e^{i\vec{k_f}.\vec{R}}\phi_f(\vec{r_1},...,\vec{r}_{N_{electrons}}) \left| \sum_{k=1}^{N_{atoms}} \frac{Z_k Z_{e_i}}{|\vec{R}-\vec{R_k}|} + \sum_{j=1}^{N_{electrons}} \frac{Z_{e_j} Z_{e_i}}{|\vec{R}-\vec{r_j}|} \right| e^{i\vec{k_i}.\vec{R}}\phi_{in}(\vec{r_1},...,\vec{r}_{N_{electrons}}) \right\rangle \\ &= \left\langle e^{i\vec{k_f}.\vec{R}}\phi_f(\vec{r_1},\vec{r_2},...,\vec{r}_{N_{electrons}}) \left| \sum_{k=1}^{N_{atoms}} \frac{Z_k Z_{e_i}}{|\vec{R}-\vec{R_k}|} \right| e^{i\vec{k_i}.\vec{R}}\phi_{in}(\vec{r_1},\vec{r_2},...,\vec{r}_{N_{electrons}}) \right\rangle \\ &+ \left\langle e^{i\vec{k_f}.\vec{R}}\phi_f(\vec{r_1},\vec{r_2},...,\vec{r}_{N_{electrons}}) \left| \sum_{j=1}^{N_{electrons}} \frac{Z_{e_j} Z_{e_i}}{|\vec{R}-\vec{r_j}|} \right| e^{i\vec{k_i}.\vec{R}}\phi_{in}(\vec{r_1},\vec{r_2},...,\vec{r}_{N_{electrons}}) \right\rangle \end{aligned} \tag{1.14}$$

$$\begin{aligned} T_{fi} = \int \mathscr{F}^{(-)*}_{\vec{k_e}}(\vec{r_1})\phi^*(\vec{r_2})...\phi^*(\vec{r}_{N_{electrons}})\phi(\vec{r_1})\phi(\vec{r_2})...\phi(\vec{r}_{N_{electrons}}) \\ \left[\sum_{k=1}^{N_{atoms}} \int e^{i\vec{k}\vec{R}} \frac{Z_k Z_{e_i}}{|\vec{R}-\vec{R_k}|} d\vec{R} + \sum_{j=1}^{N_{electrons}} \int e^{i\vec{k}\vec{R}} \frac{Z_{e_j} Z_{e_i}}{|\vec{R}-\vec{r_j}|} d\vec{R} \right] \\ d\vec{r_1} d\vec{r_2} ... d\vec{r}_{N_{electrons}}. \end{aligned} \tag{1.15}$$

En utilisant l'égalité de Bethe, nous pouvons effectuer les remplacements suivants :

$$\begin{aligned} \int \frac{e^{i\vec{k}.\vec{R}}}{|\vec{R}-\vec{r_j}|} d\vec{R} &= \frac{4\pi}{q^2} e^{i\vec{k}.\vec{r_j}}; \\ \int \frac{e^{i\vec{k}.\vec{R}}}{|\vec{R}|} d\vec{R} &= \frac{4\pi}{q^2} e^{i\vec{k}.\vec{R}}; \\ \int \frac{e^{i\vec{k}.\vec{R}}}{|\vec{R}-\vec{R_{1,2}}|} d\vec{R} &= \frac{4\pi}{q^2} e^{i\vec{k}.\vec{R_{1,2}}}. \end{aligned} \tag{1.16}$$

L'équation 1.15 devient :

$$\begin{aligned} T_{fi} = \int \mathscr{F}^{(-)*}_{\vec{k_e}}(\vec{r_1})\phi(\vec{r_1})\phi^*(\vec{r_2})\phi(\vec{r_2})...\phi^*(\vec{r}_{N_{electrons}})\phi(\vec{r}_{N_{electrons}}) \\ \left[-\frac{4\pi}{q^2} \sum_{k=1}^{N_{atomes}} Z_k e^{i\vec{k}.\vec{R_k}} + \frac{4\pi}{q^2} \sum_{j=1}^{N_{electrons}} e^{i\vec{k}.\vec{r_j}} \right] d\vec{r_1} d\vec{r_2} ... d\vec{r}_{N_{electrons}}. \end{aligned} \tag{1.17}$$

En supposant que le moment de transfert $|\vec{q}|$ est faible, alors :

$$\begin{aligned} e^{i\vec{k}.\vec{R}} &\longrightarrow 1; \\ e^{i\vec{k}.\vec{R}_{1,2}} &\longrightarrow 1; \\ \int \phi^*(\vec{r_j})\phi(\vec{r_j})e^{i\vec{k}.\vec{r_j}}d\vec{r_j} &\longrightarrow 1; \\ \int \phi^*(\vec{r_j})\phi(\vec{r_j})e^{i\vec{k}.\vec{R}}d\vec{r_j} &\longrightarrow 1; \\ \int \phi^*(\vec{r_j})\phi(\vec{r_j})e^{i\vec{k}.\vec{R_{1,2}}}d\vec{r_j} &\longrightarrow 1; \end{aligned} \tag{1.18}$$

l'équation 1.17 devient :

$$\begin{aligned} T_{fi} &= \frac{4\pi}{q^2}\int \mathscr{F}^{(-)*}_{\vec{k_e}}(\vec{r_1})\phi(\vec{r_1})\left[-\sum_{k=1}^{N_{atomes}} Z_k + e^{i\vec{k}.\vec{r_1}} + \sum_{j=1}^{N_{electrons}-1} 1\right]d\vec{r}_1 \\ &= \frac{4\pi}{q^2}\int \mathscr{F}^{(-)*}_{\vec{k_e}}(\vec{r_1})\phi(\vec{r_1})\left[-\sum_{k=1}^{N_{atomes}} Z_k + e^{i\vec{k}.\vec{r_1}} + N_{electrons} - 1\right]d\vec{r}_1 \\ &= \frac{4\pi}{q^2}\int \mathscr{F}^{(-)*}_{\vec{k_e}}(\vec{r_1})\phi(\vec{r_1})\left[e^{i\vec{k}.\vec{r_1}} - 1\right]d\vec{r}_1. \end{aligned} \tag{1.19}$$

En substituant l'expression finale de l'amplitude de transition dans 1.7, on obtient :

$$\sigma^{(3)}(\alpha,\beta,\gamma) = \frac{2}{(2\pi)^5}\frac{k_f k_e}{k_i}\left|\frac{4\pi}{q^2}\int d\vec{r}_1 \mathscr{F}^{(-)*}_{\vec{k_e}}(\vec{r_1})\phi(\vec{r_1})\left[e^{i\vec{k}.\vec{r_1}} - 1\right]\right|^2. \tag{1.20}$$

Pour résoudre l'intégrale sur $\vec{r_1}$ on utilise :

$$\int d\vec{r}_1 = \int r_1^2 dr_1 \int d\hat{r}_1, \tag{1.21}$$

où r_1 et $\hat{r}_1$ sont respectivement les composantes radiale et angulaire de $\vec{r_1}$. Afin de séparer les composantes radiale et angulaire des fonctions d'onde, nous développons leurs expressions en ondes partielles.

1.4 Développement en ondes partielles

Les codes de physique des collisions atomiques et moléculaires utilisent très souvent des développements en ondes partielles. L'écriture des fonctions d'onde dans tel développement simplifie les calculs et permet de traduire le cadre théorique en un programme parallèle.

1.4.1 Fonction d'onde plane de l'électron incident

En coordonnées sphériques, le développement en ondes partielles de la fonction d'onde plane $e^{i\vec{k}.\vec{r_1}}$ de l'électron incident est donnée par :

$$e^{i\vec{k}.\vec{r_1}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} (4\pi) i^l j_l(kr_1) Y^*_{l,m}(\hat{k}) Y_{l,m}(\hat{r_1}). \tag{1.22}$$

$j_l(kr_1)$ est la fonction de Bessel sphérique. $Y^*_{l,m}(\hat{k})$ et $Y_{l,m}(\hat{r_1})$ sont des harmoniques sphériques complexes .

$$Y_{l,m}(\theta,\varphi) = (-1)^{\frac{1}{2}(m+|m|)} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_{l,|m|}(cos\theta) e^{im\varphi}, \tag{1.23}$$

$$Y^*_{l,m}(\theta,\varphi) = (-1)^m Y_{l,-m}(\theta,\varphi). \tag{1.24}$$

$P_{l,|m|}(cos\theta)$ sont les polynômes de Legendre associés calculés à l'aide de la fonction fortran plgndr(l,m,x) en utilisant leurs propriétés de récurrence.

1.4.2 Développement d'une fonction d'onde moléculaire monocentrique

Dans cette approche, la fonction d'onde d'une orbitale moléculaire est écrite sous forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Ces orbitales atomiques sont exprimées en termes de fonctions de type gaussiennes à l'aide d'un logiciel de chimie quantique Gaussian 09 [18] qui nous permet de générer des fonctions d'onde moléculaires de n'importe quelle molécule directement à partir d'un fichier de sortie qu'il fournit. Dans cette section, nous cherchons à écrire la fonction d'onde moléculaire Gaussienne d'une orbitale i en développement d'onde partielle monocentrique avec des composantes radiales et angulaires séparées comme dans l'équation suivante :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\lambda,m_\lambda} \tilde{R}^i_{\lambda,m_\lambda}(r) Y_{\lambda m_\lambda}(\hat{r}), \tag{1.25}$$

Cette méthodologie a été utilisée dans de nombreuses études comme dans [19] [20] [21] [22] [23] [10] [11] [12].

Fonction d'onde moléculaire gaussienne multicentrique

La fonction d'onde ϕ_i de chaque orbitale de la molécule cible est donnée sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales gaussiennes cartésiennes contractées

multicentriques φ_k.
La fonction d'onde moléculaire d'une orbitale i est définie comme :

$$\phi_i(x,y,z) = \sum_{k=1}^{n_c} a_{ik}\varphi_k(x,y,z), \tag{1.26}$$

où n_c est le nombre d'orbitales contractées et a_{ik} sont les coefficients orbitales moléculaires obtenus à partir du programme GAUSSIAN [18].
φ_k s'expriment elles-mêmes en fonction d'orbitales gaussiennes cartésiennes primitives χ_j :

$$\varphi_k(x,y,z) = \sum_{j=1}^{n_p} d_{kj}\chi_j(x,y,z), \tag{1.27}$$

où n_p est le nombre d'orbitales primitives et d_{kj} sont les coefficients de contraction obtenus à partir du programme GAUSSIAN, et χ_j s'écrit sous la forme suivante :

$$\chi_j(x,y,z) = N_{\alpha,i,j,k}(x-x_A)^i(y-y_A)^j(z-z_A)^k e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{R_A}|^2}, \tag{1.28}$$

avec $\vec{r} = (x,y,z)$ est la distance entre l'électron incident et l'origine,
$\vec{R_A} = (x_A, y_A, z_A)$ est le vecteur position de l'origine,
$N_{\alpha,i,j,k}$ est le coefficient de normalisation donné par :

$$N_{\alpha,i,j,k} = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \left(\frac{2^{2(i+j+k)}\alpha^{2(i+j+k)}}{(2i-1)!!(2j-1)!!(2k-1)!!}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{1.29}$$

α contrôle la largeur de l'orbital (fonction étroite ou diffuse) et est donné par GAUSSIAN pour chaque orbitale primitive, et i,j,k contrôle le moment angulaire $L = i+j+k$ (on se limite à l'utilisation d'orbitales gaussiennes d'ordre inférieur ou égal à g c'est à dire avec $i+j+k \leq 4$.
Notons que pour les orbitales (ou fonctions) gaussiennes de type s, p, d, f et g on a $L = i+j+k = 0$, 1, 2, 3 et 4 respectivement.

1.4.3 Fonction d'onde moléculaire gaussienne sphérique

Les fonctions gaussiennes sphériques sont définies par :

$$\phi_a(\vec{r}) = N_{\alpha,n,l}|\vec{r}-\vec{R_A}|^{2n+l}Y_{lm}(\Omega_{\vec{r}-\vec{R_A}})e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{R_A}|^2}, \tag{1.30}$$

n,l,m			
i,j,k	0,1,-1	0,1,0	0,1,1
1,0,0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{-1}{\sqrt{2}}$
0,1,0	$\frac{i}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{i}{\sqrt{2}}$
0,0,1	0	1	0

TABLE 1.1 – Les éléments de matrice $A(ijk, nlm)$ pour $i + j + k = 1$.

avec $a = (\alpha, \vec{R_A}, n, l, m)$,
et le facteur de normalisation donné par :

$$N_{\alpha,n,l} = \left(2 \frac{(2\alpha)^{2n+l+3/2}}{\Gamma(2n + l + 3/2)} \right)^{1/2}. \tag{1.31}$$

Les fonctions cartésiennes dans l'équation (1.28) sont reliées avec les fonctions sphériques de l'équation (1.30) par la transformation ci-dessous :

$$\chi_j(x, y, z) = \sum_{n,l,m} A(ijk, nlm)\phi_a(\vec{r}). \tag{1.32}$$

n, l et m sont les nombres quantiques de l'état décrit par les fonctions gaussiennes sphériques avec $2n + l = i + j + k$, $n \geq 0$, $0 \leq l \leq n - 1$ et $-l \leq m \leq l$.
$A(ijk, nlm)$ sont les éléments de matrice calculés pour chaque type d'orbitale (s, p, d, f). Pour $i + j + k = 0$ on a $A(000, 000) = 1$ et les éléments de matrice $A(ijk, nlm)$ pour $i + j + k = 1$ sont donnés dans le tableau 1.1. Ces matrices sont présentées dans [24] pour $i + j + k = 1$, 2, 3 et 4 .

Fichiers d'entrée et de sortie de Gaussian

Le logiciel Avogadro [25] est d'abord utilisé pour dessiner et visualiser la molécule et générer le fichier d'entrée de Gaussian avec une extension ".com".
Dans le fichier d'entrée, la première ligne commençant par %Chk est optionnelle, elle permet d'écrire un fichier de sauvegarde pour stocker les informations intermédiaires. La deuxième ligne, commençant par #, contient des mots-clés qui définissent les options choisies pour le calcul, tels que le niveau de théorie, le type de base etc... La troisième ligne est le titre, qui est fourni par l'utilisateur pour aider à l'identification du fichier, mais qui n'est pas lu par le logiciel. La quatrième ligne contient la charge et la multiplicité de spin du système. Enfin, le reste des lignes contient la géométrie du système, données en coordonnées cartésiennes (x, y, z) ou sous forme

```
%Chk=h2O
#RHF 6-31G SP Pop=Full gfinput

H2O

0 1
O
H1 O 0.9583
H2 O 0.9583 H1 105.
```

FIGURE 1.2 – Fichier d'entrée de Gaussian pour la molécule d'eau.

de matrice Z.
La figure 1.2 montre le fichier d'entrée fourni à Gaussian. La molécule d'eau est utilisée comme exemple ici. La méthode de calcul spécifiée par la deuxième ligne est la méthode Restricted Hartree fock (RHF) avec la base standard (6-31G). Gaussian comprend diverses méthodes de chimie quantique, notamment la méthode de Hartree-Fock, la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et les méthodes post-Hartree-Fock [26]. Le choix de l'ensemble de bases 6-31G, signifie qu'on veut utiliser 6 fonctions gaussiennes pour le développement de l'orbitale centrale, qui est l'orbitale s de l'atome d'oxygène, et 2 fonctions de base pour les orbitales de valence : la première fonction de base est composée d'une combinaison linéaire de 3 fonctions gaussiennes primitives et l'autre est composée d'une seule fonction gaussienne primitive. Une description détaillée des ensembles de bases est fournie sur le site web de Gaussian.
La charge est 0 et la multiplicité est 1. La plupart des molécules ont une multiplicité de 1, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'électrons non-appariés dans la molécule. Les trois lignes restantes spécifient la géométrie de la molécule sous forme de matrice Z. Dans cette représentation, la longueur et l'angle entre les atomes sont donnés :
la distance entre l'atome O et les atomes H est égale à 0.9583 et l'angle $H\hat{O}H$ est de 105 °.

Le logiciel Gaussian utilise le fichier d'entrée décrit précédemment et génère un fichier de sortie portant le même nom que le fichier d'entrée, mais avec l'extension ".log". Le fichier de sortie produit par Gaussian donne l'orientation moléculaire correspondante, telle qu'illustré dans la figure 1.3. Il convient également de souligner que les coordonnées sont données en Angström et sont converties en unités atomiques (u.a.) lors du calcul des fonctions d'onde moléculaires. Les coefficients α et d_{kj} sont présentés dans la figure 1.4. Cette figure présente trois parties distinctes, chacune correspondant à un atome. Les coefficients α et d_{kj} sont donnés en deux

Input orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	8	0	0.000000	0.000000	0.000000
2	1	0	0.000000	0.000000	0.958300
3	1	0	0.925647	0.000000	-0.248026

FIGURE 1.3 – Orientation de la molécule d'eau définie par les coordonnées de chaque atome de la molécule.

colonnes : la première colonne indique les coefficients α et la deuxième colonne indique les coefficients d_{kj}. Dans le cas des orbitales sp, les coefficients d_{kj} sont donnés en deux colonnes, la première pour les orbitales de type s et la seconde pour les orbitales de type p. La figure 1.5 présente les coefficients a_{ik} pour chaque orbitale i des 5 orbitales occupées. Les énergies d'ionisation et les énergies cinétiques des orbitales occupées de la molécule d'eau sont présentées dans la figure 1.6.

Développement en ondes partielles

En utilisant les informations fournies par GAUSSIAN, la fonction d'onde moléculaire d'une orbitale i peut maintenant s'écrire comme :

$$\phi_i(x,y,z) = \sum_{k=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_p} \sum_{n,l,m} a_{ik} d_{kj} A(ijk,nlm) \phi_a(\vec{r}). \tag{1.33}$$

Pour obtenir une fonction d'onde moléculaire sous la forme de l'équation 1.25, il faut séparer les composantes radiales et angulaires des fonctions gaussiennes sphériques. Cette séparation a déjà été présentée en détail dans [27] et nous donne l'expression finale des fonctions d'onde gaussiennes sphériques comme suit :

$$\begin{aligned}\phi_a(\vec{r}) = 4\pi N_{\alpha,n,l} R_A^{2n} e^{(-\alpha(r^2+R_A^2))} \sum_{l_1,l_2=0}^{l} \sum_{\tilde{l}=0}^{\infty} \sum_{l',l''} \sum_{m',m''} C(l_1,l_2,\tilde{l},l',m',l'',m'',l,m) \\ r^{l_1} R_A^{l_2} \zeta_l^{2n}(\alpha,r,R_A) Y_{l'',m''}(\hat{R_A}) Y_{l',m'}(\hat{r}).\end{aligned} \tag{1.34}$$

```
Standard basis: 6-31G (6D, 7F)
AO basis set in the form of general basis input (Overlap normalization):
     1 0
S   6 1.00       0.000000000000
     0.5484671660D+04  0.1831074430D-02
     0.8252349460D+03  0.1395017220D-01
     0.1880469580D+03  0.6844507810D-01
     0.5296450000D+02  0.2327143360D+00
     0.1689757040D+02  0.4701928980D+00
     0.5799635340D+01  0.3585208530D+00
SP   3 1.00       0.000000000000
     0.1553961625D+02 -0.1107775495D+00  0.7087426823D-01
     0.3599933586D+01 -0.1480262627D+00  0.3397528391D+00
     0.1013761750D+01  0.1130767015D+01  0.7271585773D+00
SP   1 1.00       0.000000000000
     0.2700058226D+00  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
****
     2 0
S   3 1.00       0.000000000000
     0.1873113696D+02  0.3349460434D-01
     0.2825394365D+01  0.2347269535D+00
     0.6401216923D+00  0.8137573261D+00
S   1 1.00       0.000000000000
     0.1612777588D+00  0.1000000000D+01
****
     3 0
S   3 1.00       0.000000000000
     0.1873113696D+02  0.3349460434D-01
     0.2825394365D+01  0.2347269535D+00
     0.6401216923D+00  0.8137573261D+00
S   1 1.00       0.000000000000
     0.1612777588D+00  0.1000000000D+01
****
```

FIGURE 1.4 – Les coefficients de contraction d_{kj} et les coefficients α tirés du fichier de sortie de Gaussian.

Molecular Orbital Coefficients:

				1	2	3	4	5
				(A1)--O	(A1)--O	(B2)--O	(A1)--O	(B1)--O
	Eigenvalues --			-20.56024	-1.35526	-0.71046	-0.55953	-0.50108
1	1	O	1S	0.99578	-0.21252	0.00000	-0.07551	0.00000
2			2S	0.02196	0.46919	0.00000	0.18010	0.00000
3			2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.64171
4			2PY	0.00000	0.00000	0.50548	0.00000	0.00000
5			2PZ	-0.00209	-0.11087	0.00000	0.55116	0.00000
6			3S	-0.00804	0.47991	0.00000	0.30519	0.00000
7			3PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.50991
8			3PY	0.00000	0.00000	0.26932	0.00000	0.00000
9			3PZ	0.00194	-0.06028	0.00000	0.40396	0.00000
10	2	H	1S	0.00012	0.13984	0.26319	-0.14331	0.00000
11			2S	0.00198	-0.00827	0.12334	-0.08039	0.00000
12	3	H	1S	0.00012	0.13984	-0.26319	-0.14331	0.00000
13			2S	0.00198	-0.00827	-0.12334	-0.08039	0.00000

FIGURE 1.5 – Les coefficients orbitales moléculaires a_{ik} des orbitales moléculaires tirés du fichier de sortie de Gaussian.

Orbital energies and kinetic energies (alpha):

		1	2
1	(A1)--O	-20.560237	29.194756
2	(A1)--O	-1.355260	2.602000
3	(B2)--O	-0.710456	1.749258
4	(A1)--O	-0.559526	2.165124
5	(B1)--O	-0.501081	2.284512

FIGURE 1.6 – Énergies d'ionisation et les énergies cinétiques de chaque orbitale occupée de la molécule d'eau.

N est définie dans l'équation (1.31), α est donné par GAUSSIAN et

$$C(l_1,l_2,\tilde{l},l',m',l'',m'',l,m) = (-1)^{l+\tilde{l}+m}\delta_{l_1+l_2,l}G(l_1,l_2,l)H(l',l'',l) \begin{pmatrix} l' & l'' & l \\ m' & m'' & -m \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l' & l'' & l \\ l_2 & l_1 & \tilde{l} \end{Bmatrix}. \tag{1.35}$$

Les deux dernières matrices de l'équation ci-dessus sont respectivement les symboles de Wigner 3-j et 6-j.
G et H sont donnés par :

$$G(l_1,l_2,l) = (-1)^{l_2}\left(\frac{4\pi(2l+1)!}{(2l_1+1)!(2l_2+1)!}\right)^{1/2}, \tag{1.36}$$

$$H(l',l'',l) = \left(\frac{(2l'+1)(2l''+1)}{4\pi(2l+1)}\right)^{1/2}\langle l'0l''0|l0\rangle, \tag{1.37}$$

où $\langle l'0l''0|l0\rangle$ est le coefficient de Clebsch-Gordan qui est calculé en termes de Symbole de Wigner 3-j [16] comme suit :

$$\langle l'm'l''m''|lm\rangle = (-1)^{l'-l''+m}\sqrt{2l+1}\begin{pmatrix} l' & l'' & l \\ m' & m'' & -m \end{pmatrix}. \tag{1.38}$$

La fonction $\zeta_l^{2n}(\alpha,r,R_A)$ est définie par :

$$\zeta_l^{2n}(\alpha,r,R_A) = 4\pi\sum_{l''=0}^{n/2}\sum_{l'=|l-l''|}^{l+l''} H^2(l',l'',l)R_{l''}^m(r,R_A)J_{l'}(2\alpha rR_A), \tag{1.39}$$

avec

$$R_{l''}^m(r,R_A) = \sum_{t=l''}^{m-l''} T_{l'',t}^m(\frac{r}{R_A})^t, \tag{1.40}$$

et

$$T_{l'',t}^m = (-1)^{l''}\frac{(m+1)!}{(m-t+l'')!!(m-t+l''+1)!!(t-l'')!!(t+l''+1)!!}. \tag{1.41}$$

$J_{l'}(2\alpha rR_A)$ sont les fonctions de Bessel sphériques modifiées [28] données par l'équation suivante :

$$J_{l'}(2\alpha rR_A) = \sqrt{\frac{\pi}{2(2\alpha rR_A)}}I_{l'+1/2}(2\alpha rR_A). \tag{1.42}$$

La présence des symboles 3-j et 6-j et des coefficients de Clebsch-Gordan dans l'équation impose les règles de sélection suivantes :

— $|\tilde{l} - l_1| \leq l' \leq \tilde{l} + l_1$
— $|\tilde{l} - l_2| \leq l'' \leq \tilde{l} + l_2$
— $-l' \leq m' \leq l'$
— $-l'' \leq m'' \leq l''$

Ce développement nous permet d'obtenir une fonction d'onde qui a une forme similaire à l'équation 1.25. Cette forme est souvent utilisée dans les codes de physique des collisions atomiques et moléculaires.

Tests de la méthode de recentrage

Orthonormalisation des fonctions d'onde

L'orthonormalisation des fonctions d'onde développées doit être vérifiée pour toutes les orbitales occupées à une précision choisie en calculant leurs produits scalaires. Soient ψ_i et ψ_j deux fonctions d'onde moléculaires pour deux états i et j, leur produit scalaire est donné par :

$$\begin{aligned} \langle \psi_i | \psi_j \rangle &= \int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \sum_{\lambda, m_\lambda} \int_0^{+\infty} \tilde{R}^{i*}_{\lambda m_\lambda}(r) \tilde{R}^{j}_{\lambda m_\lambda}(r) r^2 dr. \end{aligned} \tag{1.43}$$

Les fonctions d'onde sont orthonormalisées si : $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta ij$

Electronic spatial extent

L'étendue spatiale électronique ou "Electronic spatial extent" : ($\langle R^2 \rangle$) est donnée par GAUSSIAN et peut être calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\langle R^2 \rangle = 2 \times \sum_{i=1}^{N} \langle \psi_i | R^2 | \psi_i \rangle, \tag{1.44}$$

où N est le nombre d'orbitales dans la molécule et le facteur 2 vient du fait qu'il y a deux électrons équivalents par orbitale. Une autre vérification consiste à calculer cette quantité après le développement en ondes partielles et à comparer la valeur obtenue avec celle issue du programme GAUSSIAN.

1.4.4 Orientation de la molécule

Les fonctions d'onde de la cible sont définies dans un repère lié au centre de masse de cette cible. Mais expérimentalement, les vecteurs d'onde sont définis dans le repère du laboratoire. Pour cette raison, il est nécessaire de transformer les fonctions d'ondes moléculaires du référentiel de la molécule au référentiel du laboratoire. Les angles d'Euler (α, β, γ) relient le repère du laboratoire à celui de la cible. on utilise l'opérateur de rotation $\mathscr{R}^{\lambda}_{\mu,m_\lambda}(\alpha\beta\gamma)$ pour ramener les fonctions d'onde de la molécule dans le repère du laboratoire. L'harmonique sphérique $Y_{\lambda,m_\lambda}(\hat{r}_1)$ dans l'équation 1.25 est transformée par cet opérateur de rotation en l'harmonique sphérique dans le référentiel de laboratoire $Y_{\lambda,\mu}(\hat{r}_1)$:

$$Y_{\lambda,m_\lambda}(\hat{r}_1) = \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \mathscr{R}^{\lambda}_{\mu,m_\lambda}(\alpha\beta\gamma) Y_{\lambda,\mu}(\hat{r}_1). \tag{1.45}$$

L'opérateur de rotation $\mathscr{R}^{\lambda}_{\mu,m_\lambda}(\alpha\beta\gamma)$ est donné par :

$$\mathscr{R}^{\lambda}_{\mu,m_\lambda}(\alpha\beta\gamma) = e^{-i\alpha m_\lambda} D^{\lambda}_{\mu,m_\lambda}(\beta) e^{-i\gamma\mu}, \tag{1.46}$$

avec

$$\begin{aligned} D^{\lambda}_{\mu,m_\lambda}(\beta) = & \sum_t (-1)^t \frac{\sqrt{(\lambda+m_\lambda)!(\lambda-m_\lambda)!(\lambda+\mu)!(\lambda-\mu)!}}{(\lambda+m_\lambda-t)!(\lambda-\mu-t)!t!(t-m_\lambda+\mu)!} \\ & \left(cos\left(\frac{\beta}{2}\right)\right)^{2\lambda+m_\lambda-\mu-2t} \left(sin\left(\frac{\beta}{2}\right)\right)^{2t-m}, \end{aligned} \tag{1.47}$$

où t est un entier prenant toutes les valeurs autorisées pour les composantes factorielles. Le développement en onde partielle de la fonction d'onde moléculaire d'une orbitale *i* devient :

$$\phi_i(\vec{r}_1) = \sum_{\lambda,m_\lambda} \tilde{R}^{i}_{\lambda,m_\lambda}(r_1) \sum_{\mu=-\lambda}^{\mu=+\lambda} \mathscr{R}^{\lambda}_{\mu,m_\lambda}(\alpha\beta\gamma) Y_{\lambda,\mu}(\hat{r}_1). \tag{1.48}$$

1.4.5 Fonction d'onde de l'électron éjecté

Fonction d'onde Coulombienne

Dans le modèle 1CW, le développement en ondes partielles de la fonction d'onde coulombienne de l'électron éjecté est donnée par :

$$\mathscr{F}_{\vec{k}_e}^{(-)*}(\vec{r_1}) = \sum_{l_e=0}^{\infty} \sum_{m_e=-l_e}^{l_e} (4\pi)(-i)^{l_e} e^{i\delta_{l_e}} \frac{F_{l_e}^*(k_e r_1)}{k_e r_1} Y_{l_e,m_e}(\hat{k}_e) Y_{l_e,m_e}^*(\hat{r}_1). \tag{1.49}$$

$Y_{l_e,m_e}(\hat{k}_e)$ et $Y_{l_e,m_e}^*(\hat{r}_1)$ sont des harmoniques sphériques. δ_{l_e} est le déphasage coulombien qu'on définit par :

$$\delta_{l_e} = arg\Gamma(l_e + 1 + i\eta_e), \tag{1.50}$$

avec le paramètre de Sommerfeld : $\eta_e = \frac{Z}{k_e} = \frac{-1}{k_e}$. Γ désigne la fonction gamma. la fonction hypergéométrique radiale $F_{l_e}(k_e r_1)$ solution de l'équation Schrôdinger avec un potentiel coulombien V :

$$\left[\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr_1^2} + E_e - \frac{l_e(l_e+1)}{2r_1^2} - V\right] F_{l_e}(k_e r_1) = 0 \tag{1.51}$$

Cette fonction a la forme asymptotique suivante :

$$F_{l_e}(k_e r_1) \sim sin(k_e r_1 - l_e\frac{\pi}{2} - \eta_e ln(2k_e r_1) + \delta_{l_e}^c). \tag{1.52}$$

Elle peut également être calculée à partir de la fonction hypergéométrique confluante ${}_1F_1$

$$F_{l_e}(k_e r_1) = C_1 (k_e r_1)^{l_e+1} e_1^{-ik_e r_1} {}_1F_1(l_e + 1 - i\eta_e, 2l_e + 2, 2ik_e r_1), \tag{1.53}$$

avec

$$C_1 = \frac{2^{l_e} e^{-\pi\eta_e/2} |\Gamma(l_e + 1 + i\eta_e)|}{(2l_e + 1)!}. \tag{1.54}$$

La fonction hypergéométrique confluante ${}_1F_1$ est donnée par :

$${}_1F_1(a, b, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^{(n)} z^n}{b^{(n)} n!}, a^n = a(a+1)(a+2)...(a+n-1). \tag{1.55}$$

1.4.6 Fonction d'onde Distordue

Dans le modèle 1DW, le développement en ondes partielles de la fonction d'onde distordue de l'électron éjecté est donnée par :

$$\mathscr{F}_{\vec{k}_e}^{(-)*}(\vec{r_1}) = \sum_{l_e=0}^{\infty} \sum_{m_e=-l_e}^{l_e} (4\pi)(-i)^{l_e} e^{i\delta_{l_e}} \frac{F_{l_e}^*(k_e r_1)}{k_e r_1} Y_{l_e,m_e}(\hat{k}_e) Y_{l_e,m_e}^*(\hat{r}_1). \tag{1.56}$$

δ_{l_e} est le déphasage total dû au potentiel $U = V + V_{sr}$. où la perturbation V_{sr} qui s'ajoute au potentiel coulombien V, est le résultat d'une interaction de courte portée entre chaque électron sortant et l'ion restant à $(N_{electrons} - 1)$ électrons.

$$\delta_{l_e} = \delta_{l_e}^c + \delta_{l_e}^{sr}. \tag{1.57}$$

Le terme $\delta_{l_e}^{sr}$, additionné au déphasage coulombien $\delta_{l_e}^c$, est dû au potentiel V_{sr}. Au-delà d'une certaine distance r_{limite} du noyau, l'effet du potentiel V_{sr} devient quasiment nul, c'est le potentiel coulombien V qui domine. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à l'infini, la charge vue par l'électron sortant est égale à la charge du noyau Z_N moins celle des $(N_{electrons} - 1)$ électrons.
La charge variable vue par l'électron éjecté s'écrit comme suit :

$$Z(r) = -rU(r). \tag{1.58}$$

$U(r)$ est calculé comme un potentiel moyen comme suit :

$$U(r) = \frac{1}{4\pi} \int V_d(\vec{r}) d\hat{r},, \tag{1.59}$$

avec $V_d(\vec{r})$ est le potentiel de distorsion donné par :

$$V_d(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{atomes}} \frac{Z_{electron} Z_i}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} + \sum_{j=1}^{N_{orbitales}} (2 - \delta_{j,j*}) \int \frac{|\phi_j(\vec{r})|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} d\vec{r}. \tag{1.60}$$

Considérant que l'électron est éjecté de l'orbitale $j*$, le terme $(2 - \delta_{j,j*})$ indique l'occupation de l'orbitale j. $Z_{electron}$ est la charge de l'électron, Z_i est le numéro atomique de l'atome i. $\vec{R}_i$ est le vecteur de position de l'atome i par rapport à l'origine, $\phi_j(\vec{r})$ est la fonction d'onde moléculaire de l'orbitale j.
La fonction radiale $F_{l_e}(k_e r_1)$ est solution de l'équation Schrôdinger avec le potentiel U :

$$\left[\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr_1^2} + E_e - \frac{l_e(l_e+1)}{2r_1^2} - (V + V_{sr}) \right] F_{l_e}(k_e r_1) = 0 \tag{1.61}$$

Cette fonction a la forme asymptotique suivante :

$$F_{l_e}(k_e r_1) \sim sin(k_e r_1 - l_e \frac{\pi}{2} - \eta_e ln(2k_e r_1) + \delta^c_{l_e} + \delta^s_{l_e} r). \tag{1.62}$$

On calcule $F_{l_e}(k_e r_1)$ en intégrant numériquement l'équation (1.61) selon la méthode de Fox-Goodwin [29]. Aux grandes distances, $F_{l_e}(k_e r_1)$ s'écrit comme combinaison linéaire des fonctions coulombiennes régulière et irrégulière $X^{(\pm)}_{le}$:

$$F_{l_e}(k_e r_1) \longrightarrow_{r\to\infty} X^{(-)}_{le}(k_e, r) + e^{2i\delta l_e} X^{(+)}_{le}(k_e, r), \tag{1.63}$$

avec

$$X^{(\pm)}_{le}(k_e, r) = e^{(\pm i\delta^c_{l_e})} \left\{ H_{l_e}(k_e, r) + iG_{l_e}(k_e r) \right\}. \tag{1.64}$$

En utilisant le comportement asymptotique de $F_{l_e}(k_e r_1)$ en fonction des fonctions coulombiennes régulière et irrégulière, on peut déterminer numériquement le déphasage à courte portée $\delta^{sr}_{l_e}$ comme suit :

$$tg(\delta^{sr}_{l_e}) = \frac{H_{l_e}(k_e, b-h)F_{l_e}(b) - H_{l_e}(k_e, b)F_{l_e}(b-h)}{G_{l_e}(k_e, b-h)F_{l_e}(b) - G_{l_e}(k_e, b)F_{l_e}(b-h)}, \tag{1.65}$$

avec b est la distance maximale par rapport à l'origine et $h = r_{limite}/ngrid$, $ngrid$ est le nombre de point dans la grille radiale.

1.5 Expression finale de la TDCS

En remplaçant les fonctions d'onde développées en ondes partielles dans les sections précédentes dans l'équation (1.7), on obtient :

$$\begin{aligned}\sigma^{(3)}_{\alpha,\beta,\gamma} = \frac{2}{(2\pi)^5}\frac{k_f k_e}{k_i}|\frac{4\pi}{q^2}\int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int d\hat{r}_1 \sum_{l_e=0}^{\infty}\sum_{m_e=-l_e}^{l_e}(4\pi)(-i)^{l_e}e^{i\delta_{l_e}}\frac{F^*_{l_e}(k_e r_1)}{k_e r_1}Y_{l_e,m_e}(\hat{k}_e)Y^*_{l_e,m_e}(\hat{r}_1) \\ \sum_{\lambda,m_\lambda}\tilde{R}^i_{\lambda,m_\lambda}(r_1)\sum_{\mu=-\lambda}^{\mu=+\lambda}\mathscr{R}^\lambda_{\mu,m_\lambda}(\alpha\beta\gamma)Y_{\lambda,\mu}(\hat{r}_1) \\ \left[\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l}(4\pi)i^l j_l(kr_1)Y^*_{l,m}(\hat{k})Y_{l,m}(\hat{r}_1) - 1\right]|^2,\end{aligned} \tag{1.66}$$

et comme $Y_{0,0}(x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ pour n'importe quel x, on peut écrire :

$$\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l}(4\pi)i^l j_l(kr_1)Y^*_{l,m}(\hat{k})Y_{l,m}(\hat{r}_1) - 1 = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l}(4\pi)i^l(j_l(kr_1)-\delta_{l,0})Y^*_{l,m}(\hat{k})Y_{l,m}(\hat{r}_1), \tag{1.67}$$

où $\delta_{l,0}$ est le symbole de Kroenecker (si $l = 0 \rightarrow \delta_{l,0} = 1$ et si $l \neq 0 \rightarrow \delta_{l,0} = 0$) En groupant les termes radiales ensemble et les termes angulaires ensemble, la TDCS devient :

$$\begin{aligned}\sigma^{(3)}_{\alpha,\beta,\gamma} = \frac{2}{(2\pi)^5}\frac{k_f}{k_i k_e}|\frac{4\pi}{q^2}(4\pi)^2 \sum_{l_e,m_e}\sum_{\lambda,m_\lambda}\sum_{\mu}\sum_{l,m}(-i)^{l_e}i^l e^{i\delta_{l_e}}Y_{l_e,m_e}(\hat{k}_e)Y^*_{l,m}(\hat{k})\mathscr{R}^{\lambda}_{\mu,m_\lambda}(\alpha\beta\gamma) \\ \int_0^\infty r_1^2\frac{F^*_{l_e}(k_e r_1)}{r_1}\tilde{R}^i_{\lambda,m_\lambda}(r_1)(j_l(kr_1)-1)dr_1 \\ Y^*_{l_e,m_e}(\hat{r}_1)Y_{\lambda,\mu}(\hat{r}_1)Y_{l,m}(\hat{r}_1)d\hat{r}_1|^2\end{aligned} . \tag{1.68}$$

En utilisant la propriété suivante des harmoniques sphériques, on a :

$$\begin{aligned}\int_0^\infty d\hat{r}Y^*_{l_e,m_e}(\hat{r})Y_{\lambda,\mu}(\hat{r})Y_{l,m}(\hat{r}) &= (-1)^{m_e}\int Y_{l_e,-m_e}(\hat{r})Y_{\lambda,\mu}(\hat{r})Y_{l,m}(\hat{r})d\hat{r} \\ &= (-1)^{m_e}\left(\frac{\hat{l}_e\hat{\lambda}\hat{l}}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\begin{pmatrix} l_e & \lambda & l \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_e & \lambda & l \\ -m_e & \mu & m\end{pmatrix} \\ &= (-1)^{m_e}\left(\frac{\hat{l}_e\hat{\lambda}\hat{l}}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\begin{pmatrix} l_e & \lambda & l \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_e & \lambda & l \\ -m_e & \mu & m_e-\mu\end{pmatrix}\end{aligned} . \tag{1.69}$$

Soit :

$$\mathcal{R}^i_{l_e,l,\lambda,m_\lambda} = \int_0^\infty r_1^2\frac{F^*_{l_e}(k_e r_1)}{r_1}\tilde{R}^i_{\lambda,m_\lambda}(r_1)(j_l(kr_1)-1)dr_1, \tag{1.70}$$

et

$$\mathcal{A}^{\lambda,\mu}_{l_e,m_e,l} = (\hat{l}_e\hat{\lambda}\hat{l})^{\frac{1}{2}}\begin{pmatrix} l_e & \lambda & l \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_e & \lambda & l \\ -m_e & \mu & m_e-\mu\end{pmatrix}. \tag{1.71}$$

L'équation 1.68 devient :

$$\sigma^{(3)}_{\alpha,\beta,\gamma} = \frac{2}{(2\pi)^5}\frac{k_f}{k_i k_e}|\frac{2^5\pi^{\frac{5}{2}}}{q^2}\sum_{l_e,m_e}\sum_{\lambda,m_\lambda}\sum_{\mu}\sum_{l,m}(-1)^{m_e}i^{l-l_e}e^{i\delta_{l_e}}Y_{l_e,m_e}(\hat{k}_e)Y^*_{l,m}(\hat{k})\mathscr{R}^{\lambda}_{\mu,m_\lambda}(\alpha\beta\gamma)\mathcal{R}^{i}_{l_e,l,\lambda,m_\lambda}\mathcal{A}^{\lambda,\mu}_{l_e,m_e,l}|^2$$
$$= \frac{2^6}{q^4}\frac{k_f}{k_i k_e}\sum_{l_e,m_e}\sum_{\lambda,m_\lambda}\sum_{\mu}\sum_{l,m}(-1)^{m_e}i^{l-l_e}e^{i\delta_{l_e}}Y_{l_e,m_e}(\hat{k}_e)Y^*_{l,m}(\hat{k})\mathscr{R}^{\lambda}_{\mu,m_\lambda}(\alpha\beta\gamma)\mathcal{R}^{i}_{l_e,l,\lambda,m_\lambda}\mathcal{A}^{\lambda,\mu}_{l_e,m_e,l}$$
$$\sum_{\lambda',m'_\lambda}\sum_{\mu'}\sum_{l',m'}\sum_{l'_e,m'_e}(-1)^{m'_e}i^{-l'+l'_e}e^{-i\delta_{l'_e}}Y^*_{l'_e,m'_e}(\hat{k}_e)Y_{l',m'}(\hat{k})\mathscr{R}^{\lambda'*}_{\mu',m'_\lambda}(\alpha\beta\gamma)\mathcal{R}^{i}_{l'_e,l',\lambda',m'_\lambda}\mathcal{A}^{\lambda',\mu'}_{l'_e,m'_e,l'} \tag{1.72}$$

On utilise la méthode "Proper Average" (PA) pour faire la moyenne de l'expression du TDCS sur toutes les orientations moléculaires possibles comme suit :

$$\sigma^{(3)} = \frac{1}{8\pi^2}\int \sigma^{(3)}_{\alpha,\beta,\gamma}d\Omega_{\alpha\beta\gamma} \tag{1.73}$$

Le produit de l'opérateur de rotation $\mathscr{R}^{\lambda}_{\mu,m_\lambda}(\alpha\beta\gamma)$ par son conjugué complexe $\mathscr{R}^{\lambda'*}_{\mu',m'_\lambda}(\alpha\beta\gamma)$ peut être écrit comme :

$$\mathscr{R}^{\lambda}_{\mu,m_\lambda}(\alpha\beta\gamma)\mathscr{R}^{\lambda'*}_{\mu',m'_\lambda}(\alpha\beta\gamma) = D^{\lambda}_{\mu,m_\lambda}(\alpha\beta\gamma)D^{\lambda'*}_{\mu',m'_\lambda}(\alpha\beta\gamma) \tag{1.74}$$

or :

$$\int_0^{2\pi}d\alpha\int_0^{\pi}sin(\beta)d\beta\int_0^{2\pi}D^{\lambda}_{\mu,m_\lambda}(\alpha\beta\gamma)D^{\lambda'*}_{\mu',m'_\lambda}(\alpha\beta\gamma)d\gamma = 8\pi^2\frac{1}{\hat{\lambda}}\delta_{\lambda\lambda'}\delta_{\mu\mu'}\delta_{m_\lambda m'_\lambda} \tag{1.75}$$

avec $\delta_{\lambda\lambda'},\delta_{\mu\mu'},\delta_{m_\lambda m'_\lambda}\neq 0$ pour $\lambda=\lambda',\mu=\mu',m_\lambda=m'_\lambda$ En intégrant l'équation 1.72 sur les angles d'Euler, on obtient :

$$\sigma^{(3)} = \frac{2^6}{q^4}\frac{k_f}{k_i k_e}\sum_{\lambda,m_\lambda}\sum_{\mu}\frac{1}{\hat{\lambda}}\sum_{l_e,m_e}\sum_{l,m}(-1)^{m_e}i^{l-l_e}e^{i\delta_{l_e}}Y_{l_e,m_e}(\hat{k}_e)Y^*_{l,m}(\hat{k})\mathcal{R}^{i}_{l_e,l,\lambda,m_\lambda}\mathcal{A}^{\lambda,\mu}_{l_e,m_e,l}$$
$$\sum_{l'_e,m'_e}\sum_{l',m'}(-1)^{m'_e}i^{-l'+l'_e}e^{-i\delta_{l'_e}}Y^*_{l'_e,m'_e}(\hat{k}_e)Y_{l',m'}(\hat{k})\mathcal{R}^{i}_{l'_e,l',\lambda,m_\lambda}\mathcal{A}^{\lambda,\mu}_{l'_e,m'_e,l'} \tag{1.76}$$

$$\sigma^{(3)} = \frac{64}{q^4}\frac{kf}{k_i k_e}\sum_{\lambda,m_\lambda}\sum_{\mu}\frac{1}{\hat{\lambda}}\left|\sum_{l_e,m_e}\sum_{l,m}(-1)^{m_e}i^{l-l_e}e^{i\delta_{l_e}}Y_{l_e,m_e}(\hat{k}_e)Y^*_{l,m}(\hat{k})\mathcal{R}^{i}_{l_e,l,\lambda,m_\lambda}\mathcal{A}^{\lambda,\mu}_{l_e,m_e,l}\right|^2 \tag{1.77}$$

Soit :

$$\mathcal{S}^{i}_{\lambda,m_\lambda,\mu} = \sum_{l_e,m_e}\sum_{l,m}(-1)^{m_e} i^{l-l_e} e^{i\delta_{l_e}} Y_{l_e,m_e}(\hat{k}_e) Y^{*}_{l,m}(\hat{k}) \mathcal{R}^{i}_{l_e,l,\lambda,m_\lambda} \mathcal{A}^{\lambda,\mu}_{l_e,m_e,l} \tag{1.78}$$

L'expression Finale de TDCS peut être écrite sous la forme suivante :

$$\sigma^{(3)} = \frac{64}{q^4}\frac{kf}{k_i k_e}\sum_{\lambda,m_\lambda}\sum_{\mu}\frac{1}{\hat{\lambda}}\left|\mathcal{S}^{i}_{\lambda,m_\lambda,\mu}\right|^2 \tag{1.79}$$

1.6 Section efficace doublement différentielle

La section efficace doublement différentielle (DDCS - Double differential cross section) est obtenue en intégrant la TDCS soit sur l'angle solide de l'électron éjecté, soit sur l'angle solide de l'électron diffusé. L'intégration de la forme analytique de la TDCS sur l'angle solide de l'électron éjecté conduit à une intégrale $\int Y_{l_e,m_e} Y_{l'_e,m'_e} d\hat{k_e}$ qui simplifie de nombreux termes et conduit à une forme analytique de la DDCS. En revanche, l'intégrale sur l'angle solide de l'électron diffusé ne permet pas de telles simplifications et ne peut donc se faire que numériquement. Dans ce travail, nous calculons la DDCS $\sigma^{(2)}$ en intégrant la TDCS $\sigma^{(3)}$ sur l'angle solide de l'électron éjecté :

$$\begin{aligned}
\sigma^{(2)} &= \int \sigma^{(3)} d\hat{k_e} \\
&= \frac{64}{q^4}\frac{k_f}{k_i k_e}\sum_{\lambda,m_\lambda}\sum_{\mu}\frac{1}{\hat{\lambda}}\int d\hat{k_e}\left|\mathcal{S}^{i}_{\lambda,m_\lambda,\mu}\right|^2 \\
&= \frac{64}{q^4}\frac{k_f}{k_i k_e}\sum_{\lambda,m_\lambda}\sum_{\mu}\frac{1}{\hat{\lambda}}\int d\hat{k_e}\left|\sum_{l_e,m_e}\sum_{l,m}(-1)^{m_e} i^{l-l_e} e^{i\delta_{l_e}} Y_{l_e,m_e}(\hat{k}_e) Y^{*}_{l,m}(\hat{k}) \mathcal{R}^{i}_{l_e,l,\lambda,m_\lambda} \mathcal{A}^{\lambda,\mu}_{l_e,m_e,l}\right|^2
\end{aligned} \tag{1.80}$$

$$\begin{aligned}
\sigma^{(2)} = \frac{64}{q^4}\frac{k_f}{k_i k_e}\sum_{\lambda,m_\lambda}\sum_{\mu}\frac{1}{\hat{\lambda}}\int d\hat{k_e}\sum_{l_e,m_e}\sum_{l,m}(-1)^{m_e} i^{l-l_e} e^{i\delta_{l_e}} Y_{l_e,m_e}(\hat{k}_e) Y^{*}_{l,m}(\hat{k}) \mathcal{R}^{i}_{l_e,l,\lambda,m_\lambda} \mathcal{A}^{\lambda,\mu}_{l_e,m_e,l} \\
\times \sum_{l'_e,m'_e}\sum_{l',m'}(-1)^{m'_e} i^{l'-l'_e} e^{i\delta_{l'_e}} Y^{*}_{l'_e,m'_e}(\hat{k}_e) Y_{l',m'}(\hat{k}) \mathcal{R}^{i*}_{l'_e,l',\lambda,m_\lambda} \mathcal{A}^{\lambda,\mu*}_{l'_e,m'_e,l'}
\end{aligned} \tag{1.81}$$

$$\begin{aligned}\sigma^{(2)} =& \frac{64}{q^4}\frac{k_f}{k_i k_e}\sum_{\lambda,m_\lambda}\sum_{\mu}\frac{1}{\hat{\lambda}}\sum_{l_e,m_e}\sum_{l}\sum_{l'_e,m'_e}\sum_{l'}(-1)^{m_e}(-1)^{m'_e}i^{l-l_e}i^{-(l'-l'_e)}e^{i\delta_{l_e}}e^{-i\delta_{l'_e}} \\ &\times\int Y_{l_e,m_e}(\hat{k}_e)Y_{l'_e,m'_e}(\hat{k}_e)d\hat{k}_e \\ &\times\mathcal{R}^{i}_{l_e,l,\lambda,m_\lambda}\mathcal{R}^{i*}_{l'_e,l',\lambda,m_\lambda} \\ &\times\sum_{m,m'}Y^{*}_{l,m}(\hat{k})Y_{l',m'}(\hat{k})\mathcal{A}^{\lambda,\mu}_{l_e,m_e,l}\mathcal{A}^{\lambda,\mu}_{l'_e,m'_e,l'}\end{aligned} \quad . \tag{1.82}$$

Et on a :

$$\int Y_{l_e,m_e}(\hat{k}_e)Y_{l'_e,m'_e}(\hat{k}_e)d\hat{k}_e = \delta_{l_e,l'_e}\delta_{m_e,m'_e} \tag{1.83}$$

Donc

$$\begin{aligned}\mathcal{A}^{\lambda,\mu}_{l_e,m_e,l,m}\mathcal{A}^{\lambda,\mu}_{l'_e,m'_e,l',m'} &= \mathcal{A}^{\lambda,\mu}_{l_e,m_e,l,m}\mathcal{A}^{\lambda,\mu}_{l_e,m_e,l',m'} \\ &= (\hat{\lambda}\hat{l}_e\hat{l})^{\frac{1}{2}}\begin{pmatrix}l_e & \lambda & l\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}l_e & \lambda & l\\ -m_e & \mu & m\end{pmatrix} \\ &\times(\hat{\lambda}\hat{l}_e\hat{l}')^{\frac{1}{2}}\begin{pmatrix}l_e & \lambda & l'\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}l_e & \lambda & l'\\ -m_e & \mu & m'\end{pmatrix}\end{aligned} \tag{1.84}$$

or :

$$\begin{pmatrix}l_e & \lambda & l\\ -m_e & \mu & m\end{pmatrix}\times\begin{pmatrix}l_e & \lambda & l'\\ -m_e & \mu & m'\end{pmatrix} = \frac{1}{\hat{l}}\delta_{l,l'}\delta m,m' \tag{1.85}$$

Remplaçant dans 1.82 $l'_e = l_e, m'_e = m_e, m' = m$ et $l' = l$:

$$\begin{aligned}\sigma^{(2)} =& \frac{64}{q^4}\frac{k_f}{k_i k_e}\sum_{\lambda,m_\lambda}\frac{1}{\hat{\lambda}}\sum_{l_e,m_e}\sum_{l}(-1)^{2m_e}i^{l-l_e-(l-l_e)}e^{i(\delta_{l_e}-\delta_{l_e})} \\ &[\mathcal{R}^{i}_{l_e,l,\lambda,m_\lambda}]^2(\hat{\lambda}\hat{l}_e\hat{l})\begin{pmatrix}l_e & \lambda & l\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2\frac{1}{\hat{l}}\times\sum_{m}Y^{*}_{l,m}(\hat{k})Y_{l,m}(\hat{k})\end{aligned} \tag{1.86}$$

avec $\sum_m Y^{*}_{l,m}(\hat{k})Y_{l,m}(\hat{k}) = \frac{\hat{l}}{4\pi}$, l'équation 1.86 devient :

$$\sigma^{(2)} = \frac{16}{\pi q^4}\frac{k_f}{k_i k_e}\sum_{\lambda,m_\lambda}\sum_{l_e,l}\hat{l}_e\hat{l}\begin{pmatrix}l_e & \lambda & l\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2[\mathcal{R}^{i}_{l_e,l,\lambda,m_\lambda}]^2 \tag{1.87}$$

1.7 Section efficace simplement différentielle

Les sections efficaces simplement différentielles (SDCS- Single differential cross section) sont obtenues en intégrant numériquement la DDCS analytique sur l'angle

solide de l'électron diffusé :

$$\sigma^{(1)} = \frac{d\sigma}{dE_e} = \int \frac{d^2\sigma}{d\Omega_f dE_e} d\Omega_f \tag{1.88}$$

La méthode d'intégration numérique que nous utilisons pour intégrer la DDCS est la méthode de quadrature de Gauss-Legendre. Selon cette méthode, l'intégrale d'une fonction $f(x)$ sur un intervalle $[a, b]$ peut être approchée par la somme suivante :

$$\int_a^b f(x)dx = \frac{b-a}{2} \sum_{i=-1}^{n} w(i) f\left(\frac{b-a}{2} x(i) + \frac{a+b}{2}\right) \tag{1.89}$$

Un changement de variables de $[a, b]$ en $[-1, 1]$ est effectué et les nœuds $x(i)$ et les poids $w(i)$ sont calculés dans $[-1, 1]$ pour un nombre particulier de points d'intégration n.

$$\sigma^{(1)} = \int_0^{2\pi} d\phi_f \int_0^{\pi} \sigma^{(2)}(\theta_f, \phi_f) sin(\theta_f) d\theta_f \tag{1.90}$$

Puisque la DDCS ne dépend pas de ϕ_f (1.87), l'intégrale sur ϕ_f est simplement remplacée par 2π. Par conséquent, la SDCS est obtenu en calculant la DDCS pour différentes valeurs de θ_f entre 0 et 360 degrés et pour une énergie fixe des électrons éjectés. Ceci est répété pour différentes énergies éjectées entre 0 et 240 eV et la SDCS peut donc être représentée en fonction de l'énergie des électrons éjectés. On s'arrête à 240 eV car au-delà de cette énergie, l'électron éjecté est plus rapide que l'électron diffusé et il devient trivial de le décrire avec une onde coulombienne ou distordue lorsque l'électron diffusé est décrit avec une onde plane.

1.8 Section efficace totale

Enfin, la section efficace totale (TCS - Total cross section) peut être calculée en intégrant numériquement la SDCS numérique sur l'énergie des électrons éjectés. Ceci est fait pour différentes valeurs de l'énergie des électrons éjectés et la TCS est représentée en fonction de l'énergie des électrons incidents.

$$\sigma = \sum_{1}^{N_{orb}} \int_0^{\frac{E_i - IE}{2}} \sigma^{(1)} dE_e \tag{1.91}$$

1.9 Message Passing Interface - MPI

Comme le calcul des sections efficaces requiert un temps de calcul relativement long, on a parallélisé notre programme en utilisant la librairie MPI (Message Passing Interface) [30]. MPI est un standard de communication utilisé pour les applications hautes performances qui permet aux différents processeurs d'échanger des données entre eux. Cela nous a permis de répartir le travail entre les différents processeurs. Chaque processeurs se charge de calculer les sections efficaces pour des angles ou des énergies déterminés, sans se soucier de ce que font les autres processeurs. Une fois le calcul terminé, les données des différents processeurs sont accessibles via un processeur identifié comme maître. Cela nous permet d'obtenir les résultats plus rapidement et de réduire le temps de calcul. L'environnement MPI est initialisé par l'appel de la fonction `MPI_INIT()` et du communicateur `MPI_COMM_WORLD()`. La fonction `MPI_INIT()` est appelée par chaque processeur et doit être exécutée avant toute autre fonction MPI. Le communicateur `MPI_COMM_WORLD()` sert à désigner les processeurs intervenant dans les communications. Ces processeurs forment un groupe dont la taille `numtasks` est déterminée par la fonction `MPI_COMM_SIZE()`. La fonction `MPI_COMM _RANK()` permet à un processus MPI de connaître son rang dans un communicateur donné. Elle retourne un entier compris sur l'intervalle `[0,numtasks-1]` qui représente le rang du processeur. Cette fonction est utile pour déterminer le processeur qui doit effectuer un certain travail ou envoyer et recevoir des données. La commande `mpirun` est utilisée pour exécuter le programme. Elle prend en argument le nom du programme à exécuter et le nombre de processeur à solliciter. Elle peut également prendre en argument des options supplémentaires qui permettent de contrôler le nombre de noeuds utilisés et la façon dont le programme est exécuté. On attribue à chaque processeur un nombre n de tâches donné par : $n = x/numtasks$ ou x est le nombre d'angles ou d'énergies pour lesquels les sections efficaces doivent être calculées. Ensuite chaque processeur exécute un certain nombre de fois le calcul, puis stocke les résultats dans un tableau. La fonction `MPI_BARRIER()` est aussi utilisée. Elle permet d'attendre que tous les processeurs aient bien effectué les tâches qui leur étaient attribuées. Pour récupérer les données de tous les tableaux et les réduire dans un seul résultat final sur le processeur maître (rank 0 par exemple), la fonction `MPI_REDUCE()` est utilisée. Cette fonction prend en entrée un tableau de valeurs à réduire, le type de réduction à effectuer (addition, maximum, minimum, etc.), le nombre de processeurs impliqués, et le processeur maître qui recevra le résultat final. Finalement, la fonction `MPI_FINALIZE()` est appelée à la fin du programme pour nettoyer le contexte MPI et libérer les ressources qui y sont associées. Le calcul est réalisé sur le Cluster de

cAlcul Intensif de l'Université de Strasbourg CAIUS qui est composé de plusieurs noeuds de calcul, chaque noeud étant équipé de plusieurs coeurs. Ce Centre de Calcul est constitué de machines à processeurs de la famille `x86_64` (compatible Intel 64 bits), sous le système d'exploitation Linux.

1.10 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le formalisme utilisé pour calculer les sections efficaces différentielles et totales de l'ionisation par impact électronique. La TDCS est calculée en utilisant la première approximation de Born et le formalisme des ondes partielles pour décrire les fonctions d'ondes des particules impliquées dans l'ionisation. En intégrant la TDCS sur l'angle solide de l'électron éjecté, nous obtenons la DDCS. Ensuite, en intégrant la DDCS sur l'angle solide de l'électron diffusé, nous obtenons la SDCS. Enfin, en intégrant la SDCS sur l'énergie de l'électron éjecté, nous obtenons la TCS, qui donne la probabilité totale d'ionisation pour une énergie incidente donnée. On a implémenté ce formalisme dans plusieurs codes en Fortran : le code de recentrage pour calculer les fonctions d'onde monocentriques, et les codes TDCS, DDCS, SDCS et TCS pour calculer les différentes sections efficaces. Afin d'accélérer le temps de calcul sur le centre de calcul intensif de l'Université de Strasbourg, nous avons utilisé la technique MPI.

Dans le prochain chapitre, nous appliquerons ce formalisme à l'étude de l'ionisation de la molécule d'eau et des clusters d'eau.

CHAPITRE 2

Application pour les clusters d'eau

2.1 Introduction

L'eau liquide existe dans la nature sous forme d'agrégats c'est-à-dire de clusters moléculaires, et les études montrent que les agrégats d'eau constituent un excellent intermédiaire entre la phase diluée et la phase condensée [31] [32] [33] [34]. Par conséquent, les clusters d'eau sont étudiés dans cette thèse afin de se rapprocher le plus possible de la structure de l'eau liquide.

Dans le chapitre 1, nous avons présenté le modèle théorique utilisé pour calculer les sections efficaces. Dans ce chapitre, nous appliquons ce modèle pour estimer les sections efficaces différentielles et totales de la molécule d'eau H_2O en phase vapeur et des clusters d'eau $(H_2O)_n$ avec $n = 2 - 4$. Nous commençons par comparer les sections efficaces de la molécule d'eau calculées avec les modèles 1CW et 1DW aux données expérimentales et théoriques pour vérifier la validité de notre programme.

orbitale	Énergie d'ionisation	Énergie cinétique
1	-20.560237	29.194756
2	-1.355260	2.602000
3	-0.710456	1.749258
4	-0.559526	2.165124
5	-0.501081	2.284512

TABLE 2.1 – Les énergies d'ionisation et les énergies cinétiques de chaque orbitale occupée de la molécule d'eau calculées avec Gaussian09 avec la base 6-31G fixée au niveau de la théorie RHF.

Ensuite, nous calculons les sections efficaces totales et simplement différentielles de l'ionisation des petits agrégats d'eau par impact électronique en utilisant le modèle 1CW ainsi que le modèle BEB. Nous proposons également une loi d'échelle pour les sections efficaces des clusters calculées avec le modèle 1CW. Ce travail se base sur des études menées par Shruti Maheshwary et al. sur la structure et la stabilité des clusters d'eau [35]. Les géométries des clusters de $n = 2 - 20$ molécules d'eau, étudiées par ce groupe, sont données dans la base de données de cluster de Cambridge "The Cambridge Cluster Database" [36]. La Figure 2.1 montre la page web du Cambridge Cluster Database.

2.2 La molécule d'eau simple H_2O

2.2.1 Définition de la molécule d'eau simple

L'eau joue un rôle crucial dans la composition des matériaux biologiques et est souvent utilisée comme approximation pour étudier les interactions entre les particules et les matières vivantes. Les sections efficaces d'interaction avec l'eau sont également communément utilisées pour simuler les interactions avec l'ADN. L'eau est une molécule composée de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène liés ensemble par des liaisons covalentes. La molécule d'eau a une forme de V, avec les deux atomes d'hydrogène formant un angle d'environ 105 degrés avec l'atome d'oxygène. La distance entre l'atome d'oxygène (O) et chacun des atomes d'hydrogène (H) est d'environ 0.96 Å. La géométrie de la molécule d'eau dessinée avec Avogadro est présentée dans la Figure 2.2. Dans la molécule d'eau, les électrons occupent les orbitales moléculaires formées à partir des orbitales atomiques de l'oxygène et des hydrogènes. L'oxygène a six électrons de valence et les deux hydrogènes chacun un électron de valence. Selon la théorie des orbitales moléculaires, la molécule d'eau possède cinq orbitales moléculaires occupées dans son état fondamental. Les énergies d'ionisation de chaque orbitale sont présentées dans les tableaux 2.1.

The Cambridge Cluster Database

ab initio* Optimized $(H_2O)_N$ Clusters

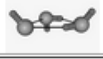
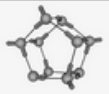
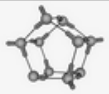
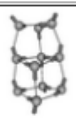
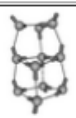
N	Total Energy (a.u.)	Interaction Energy (kcal/mol)	Structure (VRML format)	Structure (jpeg format)	Coordinates
2	-152.05606	-5.50			xyz-file
3	-228.09813	-17.10			xyz-file
4	-304.14076	-29.10			xyz-file
5	-380.17823	-37.70			xyz-file
6-cage	-456.21911	-48.60			xyz-file
6-prism	-456.22067	-49.60			xyz-file
7	-532.26177	-60.53			xyz-file
8	-608.30986	-76.01			xyz-file
9	-684.34809	-85.05			xyz-file
10	-760.39033	-96.75			xyz-file
11	-836.42686	-105.69			xyz-file
12	-912.47843	-122.39			xyz-file

FIGURE 2.1 – Cambridge Cluster Database [36].

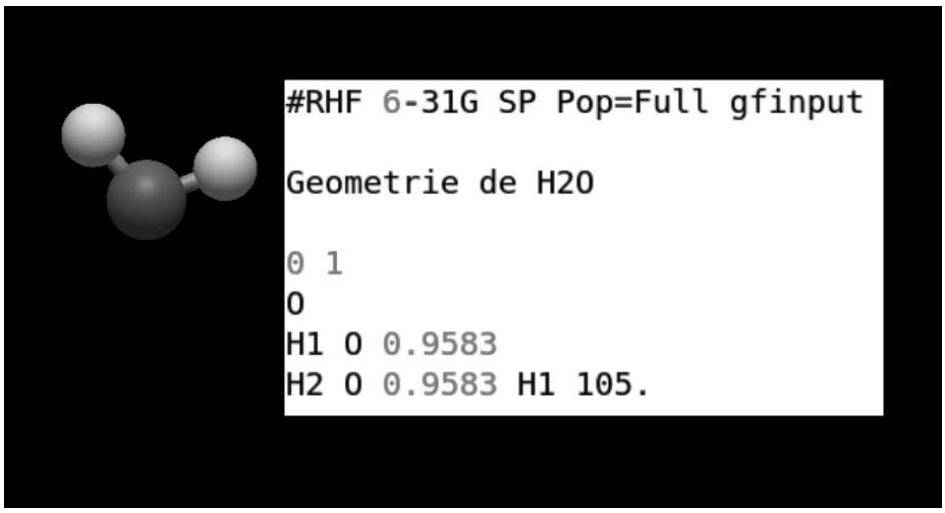


FIGURE 2.2 – Géométrie de la molécule d'eau dessinée avec Avogadro.

Orbitale	2	3	4	5
2	1.000006	9.29E-019	-1.002E-005	-6.28E-018
3	9.29E-019	1.000007	1.11E-018	3.28E-017
4	-1.002E-005	1.11E-018	0.999991	9.37E-018
5	-6.28E-018	3.28E-017	9.37E-018	1.000009

TABLE 2.2 – Les produits scalaires des fonctions d'ondes moléculaires monocentriques gaussiennes calculées pour les 4 dernières orbitales occupées de H_2O.

2.2.2 Résultats

Tout d'abord, les fonctions d'onde moléculaires monocentriques sont calculées. Les énergies d'ionisation ainsi que les coefficients orbitales moléculaires a_{ik}, les coefficients de contraction d_{kj} et les coefficients α sont données par Gaussian09 avec la base 6-31G fixée au niveau de la théorie RHF (Restricted Hartree Fock). L'orthonormalisation des fonctions d'onde des orbitales est testée (1.4.3). Les produits scalaires des orbitales sont présentés dans les tableaux 2.2. Le nombre d'onde partiel est 54 , et le nombre de points est 1500 dans la grille radiale linéaire considérée avec un pas de 2×10^{-2}. La précision obtenue sur la normalisation est de l'ordre de 10^{-4}.

Les rayons carrés moyens sont également calculés en utilisant l'équation 1.44. Les fonctions d'onde calculées donnent une bonne approximation de $< R^2 >$ (19.1199 a.u.) par rapport aux valeurs données par Gaussian (19.1197 a.u.). L'ensemble de ces tests nous permet de conclure sur la bonne qualité des fonctions d'ondes moléculaires monocentriques gaussiennes calculées. Ces fonctions d'ondes sont alors utilisées pour calculer les sections efficaces de chaque orbitale et de la molécule entière.

Les SDCS et les TCS sont calculées avec les 2 modèles 1CW et 1DW et présentées

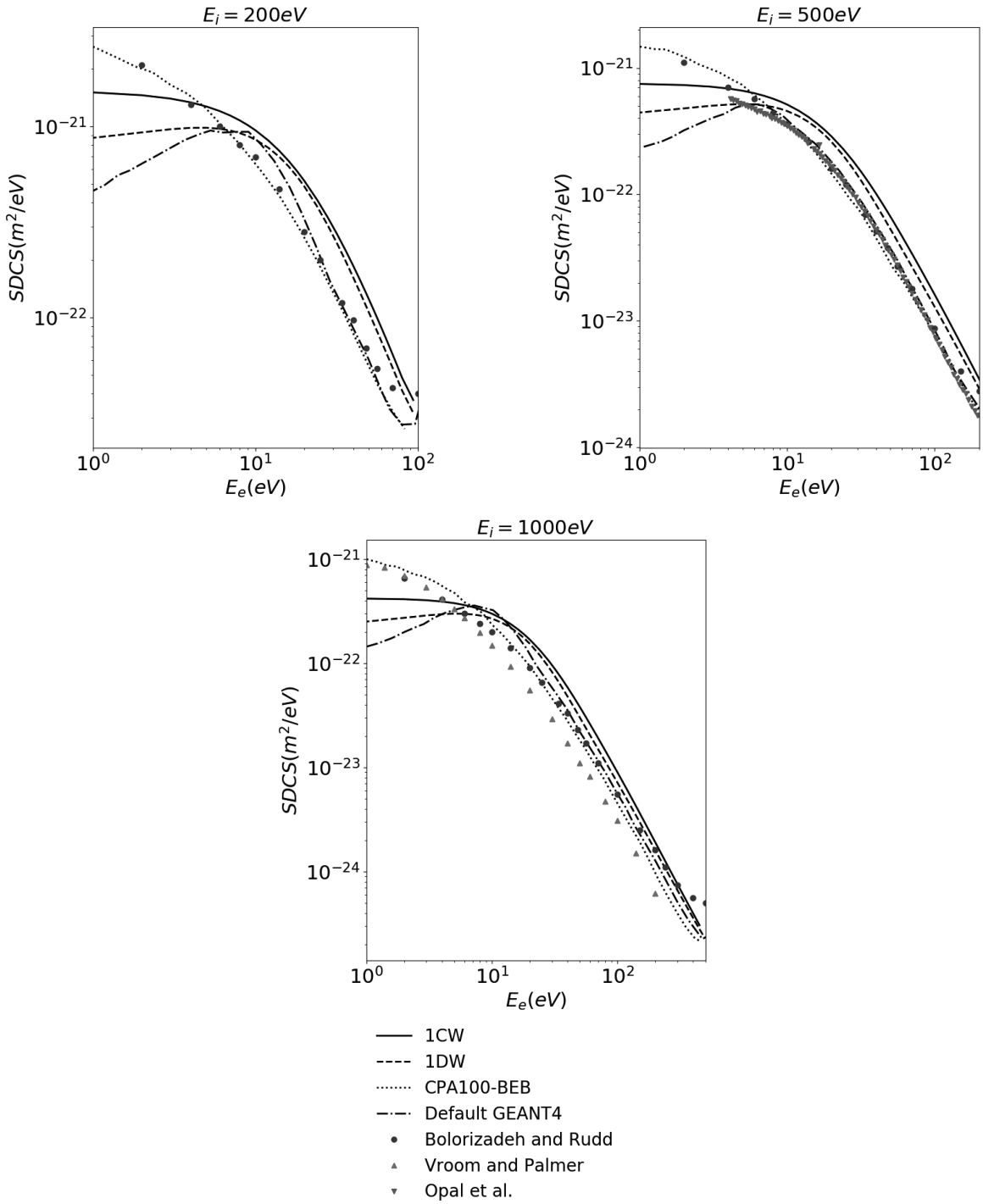


FIGURE 2.3 – Les SDCS de la molécule d'eau (H_2O) calculées avec le modèle 1CW (ligne solide) et 1DW (ligne en pointillé) pour des énergies incidentes égales à 200, 500 et 1000 eV. Les sections efficaces expérimentales présentées sont celles de Bolorizadeh et Rudd (1985) [37] (cercles pleins), Opal et al. (1972) [38] (triangles pleins orientés vers le bas), et Vroom et Palmer (1977) [39] (triangles pleins orientés vers le haut). Les sections efficaces tirées de Geant4-DNA présentées ici ont été calculées à l'aide de la théorie de Bethe (ligne en pointillé) ou obtenues à partir du code CPA100 [40] [41] (ligne dash-dotted).

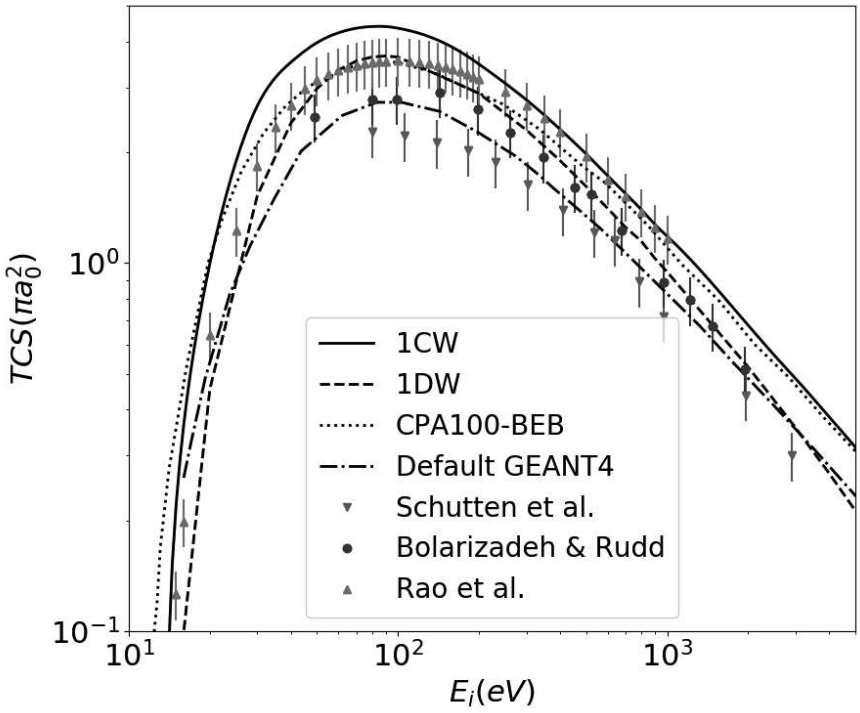


FIGURE 2.4 – Les sections efficaces totale de H_2O calculées à partir du modèle 1CW (ligne solide) et du modèle 1DW (ligne en pointillé) sont présentées en fonction de l'énergie d'incidence des électrons. Les sections efficaces expérimentales présentées sont celles de Schutten et al. (1966) [42] (triangles pleins orientés vers le bas), Bolorizadeh et Rudd (1985) [37] (cercles pleins) et Rao et al. (1995) [43] (triangles pleins orientés vers le haut). Les sections efficaces d'ionisation tirées de Geant4-DNA présentées ici ont été calculées à l'aide de la théorie de Bethe (ligne en pointillé) ou obtenues à partir du code CPA100 [40] [41] (ligne dash-dotted).

dans les Figures 2.3 et 2.4. Ces sections efficaces sont comparées avec les sections efficaces utilisées dans Geant4 et avec des données expérimentales. Les sections efficaces d'ionisation tirées de Geant4 ont été calculées à l'aide de la théorie de Bethe-Born (3.9.1) ou obtenues à partir du code CPA100 [40] [41]. Dans le code CPA100, les sections efficaces sont calculées à l'aide du modèle BEB (3.9.2). Les données expérimentales utilisées dans la Figure 2.3 sont celles de Bolorizadeh et Rudd (1985) [37], Opal et al. (1972) [38], et Vroom et Palmer (1977) [39]. Les données expérimentales utilisées dans la Figure 2.4 sont celles de Schutten et al. (1966) [42], Bolorizadeh et Rudd (1985) [37] et Rao et al. (1995) [43].
Nos résultats sont en accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux. Le modèle 1CW montre un bon accord avec les données de Rao et al et de CPA100 pour des énergies incidentes supérieures à 250 eV. En revanche, le modèle 1DW montre un meilleure accord avec les données de Rao et al et de CPA100 sur toute la gamme d'énergie, et également avec les données de Bolarizadeh et Rudd pour des énergies élevées. Cette meilleure concordance est due à la prise en compte de l'interaction à courte portée entre l'électron éjecté et la cible ionisée dans le modèle 1DW. De plus, l'utilisation d'ondes distordues pour décrire l'électron incident est prévue d'améliorer la concordance avec les données expérimentales, surtout pour les faibles énergies. Il est important de noter que tous les résultats sont proches ou dans le même ordre de grandeur et que les résultats expérimentaux ne sont pas très proche les uns des autres. Par conséquent, il n'est pas possible de déterminer quel modèle théorique est le meilleur ou le plus proche de données expérimentales, car ces derniers ne fournissent pas une base solide pour le faire. Cependant, le fait que nos résultats soient en accord avec les données expérimentales dans une gamme similaire confirme la validité de notre modèle et renforce notre confiance dans l'exactitude de nos calculs.

2.3 Les clusters d'eau $(H_2O)_n$

La comparaison de nos résultats avec les sections efficaces expérimentales, dans la section précédente, nous a permis de vérifier que notre programme donne des résultats qui sont relativement en bon accord avec les résultats expérimentaux. Dans la section suivante, les sections efficaces des clusters d'eau sont présentées.

2.3.1 Définition des clusters d'eau

Les agrégats d'eau sont des groupes de molécules d'eau liées ensemble par des liaisons hydrogène. Ils sont généralement formées sous l'influence de forces électrostatiques entre les molécules d'eau. Ils forment des clusters qui peuvent être plus ou moins denses et qui peuvent s'associer entre eux pour former des agrégats plus grands. Ces molécules sont plus grandes que les molécules d'eau individuelles, ce qui leur permet de se comporter différemment. Ils ont des propriétés différentes de celles de la molécule d'eau simple. Ils sont généralement stables et peuvent se former dans des conditions variées, ce qui les rend très répandus dans la nature. La présence d'agrégats d'eau a des effets sur les propriétés physiques et chimiques de l'eau, notamment sa viscosité et sa conductivité. Ils sont importants dans le transport des ions et des molécules dans l'eau. Les clusters d'eau sont importants dans la biologie car ils peuvent jouer un rôle dans la régulation de nombreuses réactions chimiques et biologiques, par exemple en aidant à maintenir des charges stables ou en modifiant les propriétés chimiques des molécules. Les clusters d'eau constituent un intermédiaire entre les phases diluée et condensée comme indiqué dans [31] [32] [33] [34]. La figure 2.5 montre le changement de géométrie et de taille entre chaque cluster et le tableau 2.3 montre les énergies totales, les énergies d'interaction et les rayons carrés moyens des clusters $< R^2 >_n$ formés par $n = 2 - 20$ molécules d'eau. Le rayon carré moyen $< R^2 >_n$ d'un cluster de n molécules représente son étendue spatiale électronique. Ces grandeurs évoluent en fonction du nombre de molécules présentes dans le cluster. Cela nous a conduit à calculer les sections efficaces des clusters d'eau et à étudier l'influence de la prise en compte de ces sections sur la simulation des dommages biologiques.

2.3.2 Sections efficaces différentielles et totales des clusters d'eau

Les fonctions d'onde moléculaires monocentriques de chaque cluster sont calculées. Les énergies d'ionisation de chaque orbitale sont présentées dans les tableaux 2.4, 2.5, 2.6 pour les clusters de deux, trois et quatre molécules d'eau respectivement. Ces énergies ainsi que les coefficients orbitales moléculaires a_{ik}, les coefficients de contraction d_{kj} et les coefficients α sont données par Gaussian09 avec la base 6-31G fixée au niveau de la théorie RHF (Restricted Hartree Fock). L'orthonormalisation des fonctions d'onde des orbitales est testée avec la méthode décrite dans 1.4.3. Les produits scalaires des orbitales du cluster de 2 molécules sont présentés dans les tableaux 2.8. Le même test est également fait pour les clusters de 3 et 4 molécules. Le nombre d'onde partiel, et le nombre de points et le pas dans la grille radiale linéaire considérée pour chaque cluster $(H_2O)_n$ sont présentés dans le tableau 2.7. On varie

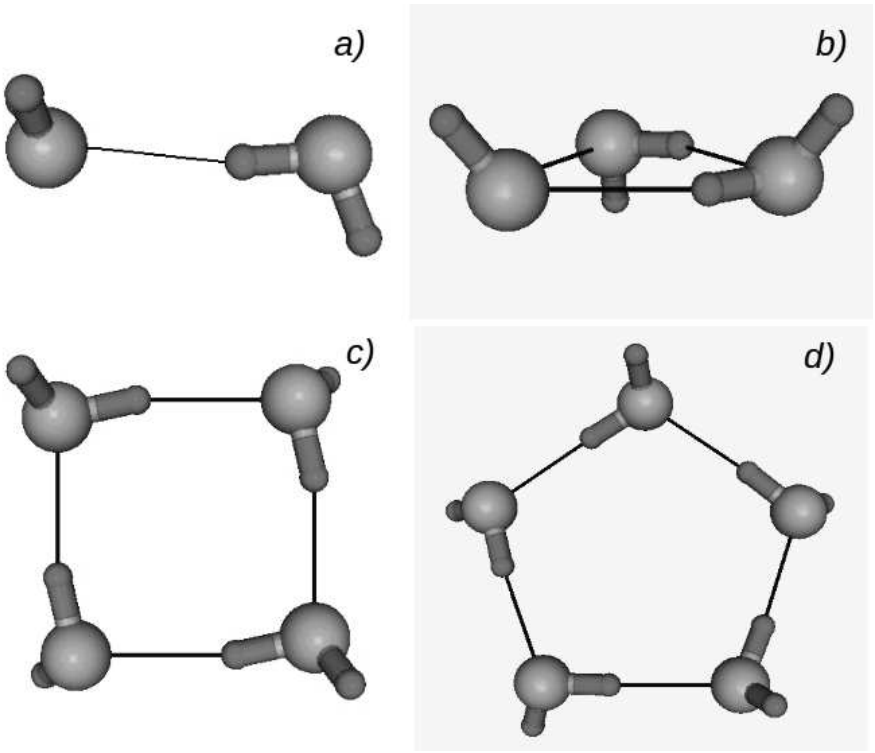


FIGURE 2.5 – Les géométries des clusters de 2, 3, 4 et 5 molécules d'eau tirées du site "The Cambridge Cluster Database" [36].

n	Énergie Totale (u.a.)	Énergie d'interaction (kcal/mol)	$< R^2 >$ (u.a.)
2	-152.05606	-5.50	195.5786
3	-228.09813	-17.10	350.6266
4	-304.14076	-29.10	647.5082
5	-380.17823	-37.70	1123.9011
6	-456.22067	-49.60	1268.1559
7	-532.26177	-60.53	1614.0383
8	-608.30986	-76.01	1918.022
9	-684.34809	-85.05	2554.4804
10	-760.39033	-96.75	3045.2764
11	-836.42686	-105.69	3874.902
12	-912.47843	-122.39	4372.5026
13	-988.51153	-128.33	5771.2853
14	-1064.53969	-144.78	5800.6384
15	-1140.60098	-154.82	6461.0411
17	-1292.68274	-176.51	10277.7933
18	-1368.71983	-188.64	11834.1376
19	-1444.76692	-199.69	11002.2174
20	-1520.81697	-216.28	15182.466

TABLE 2.3 – Les énergies totales (en unité atomique "u.a."), les énergies d'interaction (en kcal/mol) et les rayons carrés moyens $< R^2 >_n$ (en u.a.) des clusters constitués de $n = 2 - 20$ molécules d'eau. Les énergies sont tirées du site "The Cambridge Cluster Database" [36] alors que les rayons carrés moyens sont tirés du logiciel Gaussian09.

Orbitale	Énergie d'ionisation	Énergie cinétique
1	-20.586349	29.142777
2	-20.525295	29.143528
3	-1.376288	2.567229
4	-1.318018	2.572422
5	-0.745122	1.791904
6	-0.692552	1.759465
7	-0.601171	2.156339
8	-0.547759	2.171247
9	-0.520077	2.307138
10	-0.470350	2.258980

TABLE 2.4 – Les énergies d'ionisation et les énergies cinétiques d'un cluster de 2 molécules calculées avec Gaussian09 avec la base 6-31G fixée au niveau de la théorie RHF.

ces paramètres pour avoir la condition de normalisation $\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = \delta_{i,i} = 1$. La précision obtenue pour cette condition est de l'ordre de 10^{-3}. Les rayons carrés moyens sont également calculés en utilisant l'équation 1.44 et présentés dans le tableau 2.7. Les fonctions d'onde calculées donnent une bonne approximation de $< R^2 >_n$ par rapport aux valeurs données par Gaussian.

Orbitale	Énergie d'ionisation	Énergie cinétique
1	-20.557989	29.142424
2	-20.556296	29.142521
3	-20.555309	29.142461
4	-1.357816	2.507126
5	-1.343254	2.605884
6	-1.341664	2.607605
7	-0.737315	1.712432
8	-0.712717	1.811103
9	-0.711264	1.819760
10	-0.587489	2.098247
11	-0.583060	2.117578
12	-0.556997	2.244132
13	-0.507544	2.236169
14	-0.495752	2.295970
15	-0.492944	2.313669

TABLE 2.5 – Les énergies d'ionisation et les énergies cinétiques d'un cluster de 3 molécules calculées avec Gaussian09 avec la base 6-31G fixée au niveau de la théorie RHF.

orbitale	Énergie d'ionisation	Énergie cinétique
1	-20.553562	29.142215
2	-20.553555	29.141792
3	-20.553555	29.141794
4	-20.553547	29.141585
5	-1.356378	2.497043
6	-1.344600	2.575406
7	-1.344600	2.575406
8	-1.333029	2.648660
9	-0.727760	1.733481
10	-0.717719	1.779247
11	-0.717718	1.779248
12	-0.710613	1.799260
13	-0.606159	2.022179
14	-0.575524	2.156899
15	-0.575522	2.156906
16	-0.545194	2.289314
17	-0.499400	2.276835
18	-0.495904	2.284357
19	-0.495903	2.284361
20	-0.493463	2.298120

TABLE 2.6 – Les énergies d'ionisation et les énergies cinétiques d'un cluster de 4 molécules calculées avec Gaussian09 avec la base 6-31G fixée au niveau de la théorie RHF.

n	$< R^2 >^G$	$< R^2 >^{FO}$	nombre d'onde partiel	*ngrid*	*dh*
2	195.5786	195.2586	50	1500	10^{-02}
3	350.6266	349.7204	50	800	$2x10^{-02}$
4	647.5082	646.5332	70	1500	$2x10^{-02}$

TABLE 2.7 – Les rayons carrés moyens calculés avec Gaussian $< R^2 >^G$ et en utilisant l'équation 1.44 $< R^2 >^{FO}$, le nombre d'onde partiel, le nombre de points *ngrid* et le pas *dh* utilisé dans la grille radiale linéaire de chaque cluster $(H_2O)_n$.

Orbitale	3	4	5	6	7	8	9	10
3	0.999636	-5.4E-006	7.3E-006	-2.5E-005	-1.1E-004	3.9E-005	1.7E-005	-1.3E-005
4	-5.4E-006	0.999526	8.1E-006	-1.3E-005	4.6E-005	1.5E-004	5.99E-005	2.4E-006
5	7.3E-006	8.1E-006	1.000007	-1.3E-006	1.8E-006	9.3E-006	-4.4E-006	-9.9E-006
6	-2.5E-005	-1.3E-005	-1.3E-006	0.999995	-3.6E-006	6.5E-006	5.8E-006	4.7E-006
7	-1.1E-004	4.6E-005	1.8E-006	-3.6E-006	0.999956	-1.03E-005	-5.02E-006	-4.2E-006
8	3.9E-005	1.5E-004	9.3E-006	6.5E-006	-1.03E-005	0.999957	-3.1E-005	-4.5E-006
9	1.7E-005	5.99E-005	-4.4E-006	5.8E-006	-5.02E-006	-3.1E-005	1.000001	-4.8E-006
10	-1.2E-005	2.4E-006	-9.9E-006	4.7E-006	-4.2E-006	-4.5E-006	-4.8E-006	1.000004

TABLE 2.8 – Les produits scalaires des fonctions d'ondes moléculaires monocentriques gaussiennes calculées pour les 7 dernières orbitales occupées de $(H_2O)_n$.

L'ensemble de ces tests nous permet de conclure sur la bonne qualité des fonctions d'ondes moléculaires monocentriques gaussiennes calculées. Ces fonctions d'ondes sont alors utilisées pour calculer les SDCS et parsuite les TCS de chaque orbitale et de la molécule entière. Les SDCS sont calculées en $\pi a_0^2/eV$ et les TCS en πa_0^2 où a_0 est le rayon de Bohr égal à $5.3 \times 10^{-11} m$.

Les SDCS des clusters d'eau $(H_2O)_n$ calculées avec le modèle 1CW sont présentées dans la figure 2.6 pour des énergies incidentes égales à 70, 100, 500 et 700 eV. À des fins de comparaison, les SDCS des clusters d'eau $(H_2O)_n$, calculées avec le modèle 1CW et pour des énergies incidentes égales à 100 et 700 eV, sont présentées dans la figure 2.7 avec la même échelle sur l'axe des ordonnées pour les deux énergies. Les SDCS sont intégrées numériquement sur l'énergie de l'électron éjecté pour obtenir les TCS qui sont présentées dans la figure 2.8 en fonction des énergies des électrons incidents. Les TCS sont également calculées avec le modèle BEB et sont présentées dans la figure 2.9.

Ces résultats montrent que les sections efficaces augmentent avec l'augmentation du nombre de molécules dans le cluster tout en conservant la même forme par rapport à l'énergie de l'électron incident. Les sections efficaces du modèle 1CW sont supérieures à celles de BEB. Les écarts observés peuvent être attribués à la différence entre ces modèles. Une des différences est que dans le modèle 1CW, l'aspect moléculaire et géométrique des clusters est prise en compte grâce aux fonctions d'ondes moléculaires alors que dans le modèle BEB qui est un modèle plutôt algébrique et semi-empirique, il n'y a que les énergies des orbitales qui comptent. Les sections efficaces totales sont également calculées avec le modèle 1DW. Dans le modèle 1DW, l'interaction à courte portée entre l'électron éjecté et la cible ionisée est explicitement prise en compte. Pour calculer l'onde distordue, on utilise un potentiel distordu moyen. Pour s'assurer que ce potentiel est correctement calculé, la charge effective vue par l'électron lorsqu'il s'éloigne de la cible est calculée et présentée dans la figure 2.10. Dans la description de l'orbitale gaussienne monocentrique, on considère l'origine géométrique $(0, 0, 0)$ qui n'est pas nécessairement un atome de la molécule considérée. Quand l'électron quitte la molécule, la charge qu'il subit est la charge de l'atome d'où il est éjecté. Cette charge diminue quand l'électron s'éloigne du noyau. À l'origine la charge vue par l'électron est nulle puisque l'origine ne coïncide pas avec l'atome. Dans la figure 2.10, trois pics sont présentes : les deux petits pics correspondent aux atomes d'hydrogène et leurs positions correspondent à la distance entre l'origine et les atomes d'hydrogène (3.07 *u.a.* et 5.03 *u.a.*), le grand pic correspond à l'oxygène et sa position correspond à sa distance par rapport à l'origine (3.78

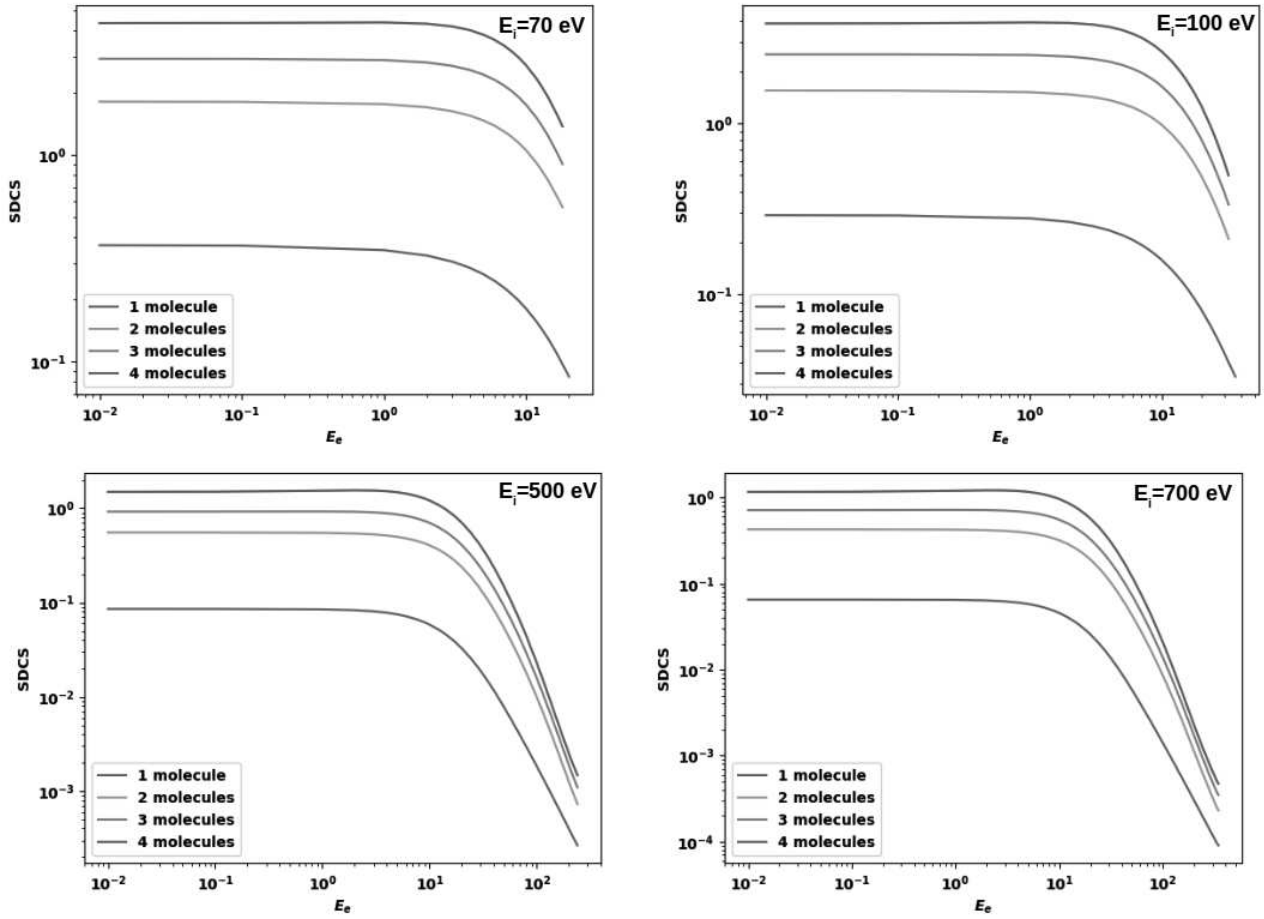


FIGURE 2.6 – Les SDCS (en $\pi a_0^2/eV$) des clusters d'eau $(H_2O)_n$ calculées avec le modèle 1CW pour des énergies incidentes égales à 70, 100, 500 et 700 eV.

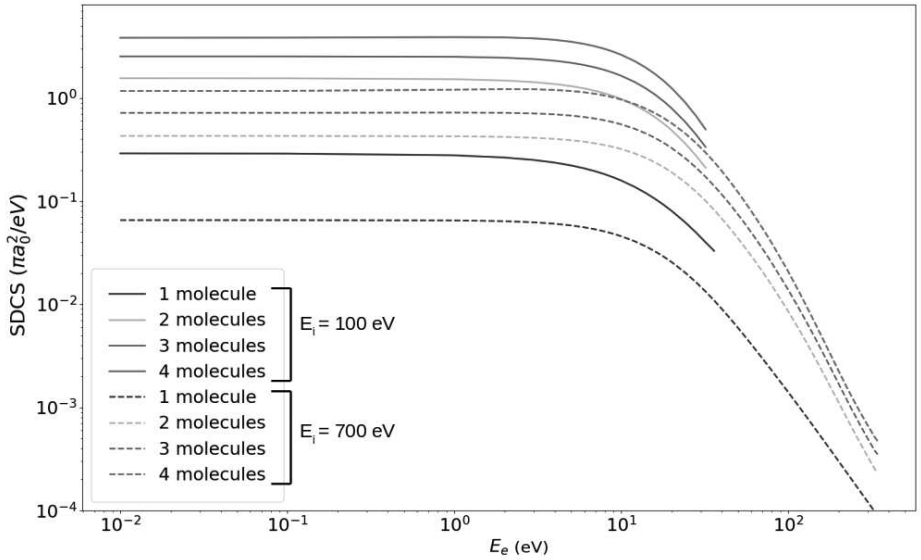


FIGURE 2.7 – Les SDCS des clusters d'eau $(H_2O)_n$ calculées avec le modèle 1CW pour des énergies incidentes égales à 100 et 700 eV avec la même échelle sur l'axe des ordonnés pour les deux énergies.

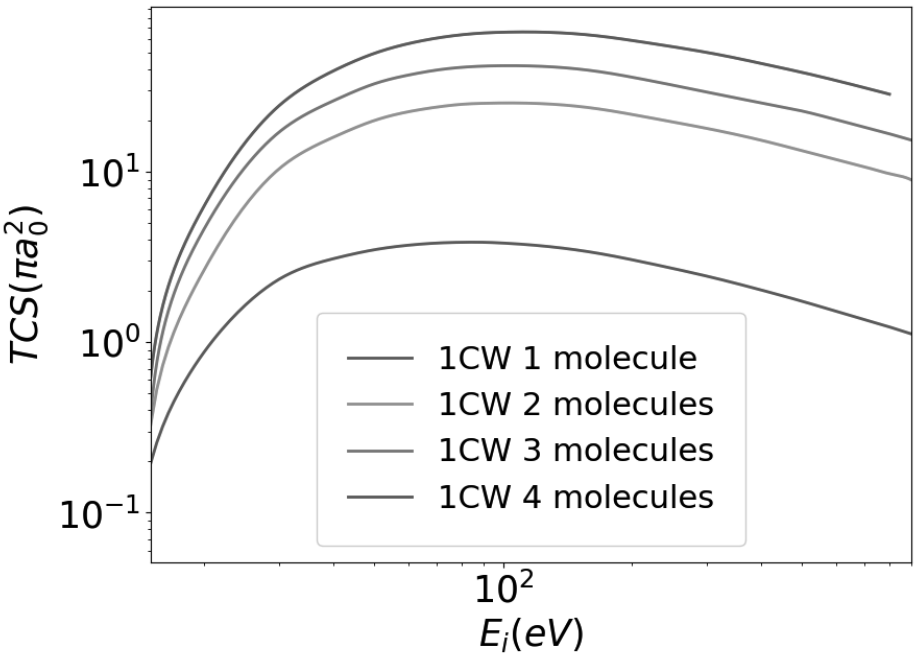


FIGURE 2.8 – Les TCS calculées avec le modèle 1CW en fonction des énergies des électrons incidents.

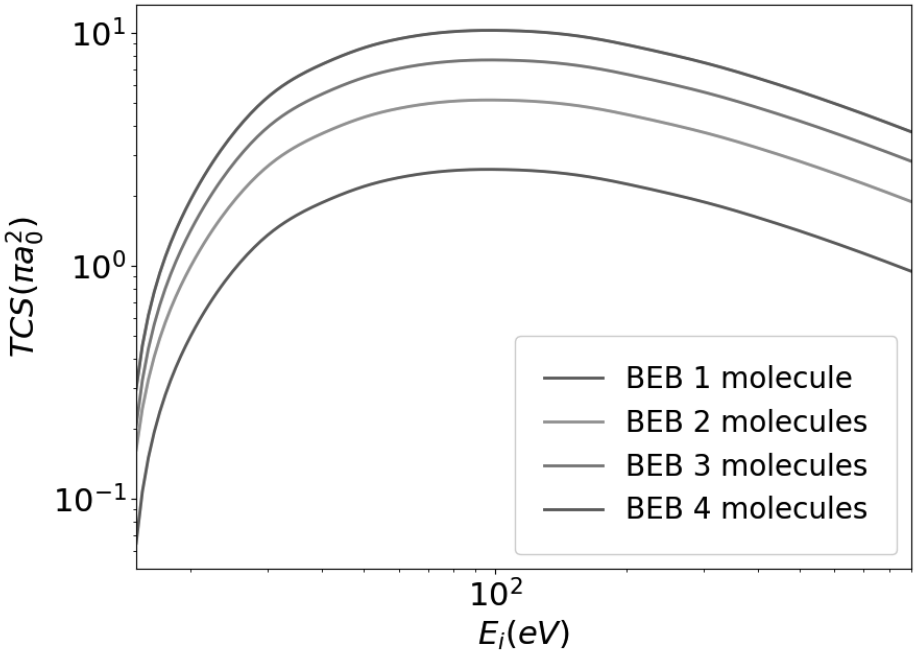


FIGURE 2.9 – Les TCS calculées avec le modèle BEB en fonction des énergies des électrons incidents.

u.a.). Lorsque l'électron s'éloigne de la cible, la charge effective tend asymptotiquement vers 1.03.

La figure 2.11 montre que les TCS calculées avec le modèle 1DW sont très proches de celles calculées avec 1CW. Le modèle 1DW prend plus de temps de calcul et de ressources que le modèle 1CW. Par conséquent, le modèle 1CW est utilisé dans la suite de ce travail. Avec ce modèle, on a calculé les sections efficaces d'une molécule d'eau simple et les résultats obtenus étaient relativement en bon accord avec les sections efficaces expérimentales. En plus, ce modèle nous a permis d'obtenir des tendances logiques en termes de nombre de molécules comme nous allons le voir dans la section suivante.

2.3.3 Loi d'échelle et courbe universelle pour les sections efficaces totales des clusters d'eau

Le calcul de sections efficaces est complexe et prend du temps surtout pour les grosses molécules. Pour s'affranchir de la lourdeur des calculs, nous avons proposé une loi d'échelle qui permet de calculer les sections efficaces d'un cluster de n molécules d'eau à partir d'une seule molécule d'eau sans faire les calculs détaillés. Le facteur d'échelle utilisé est le rayon carré moyen $< R^2 >_n$ représentant l'expansion

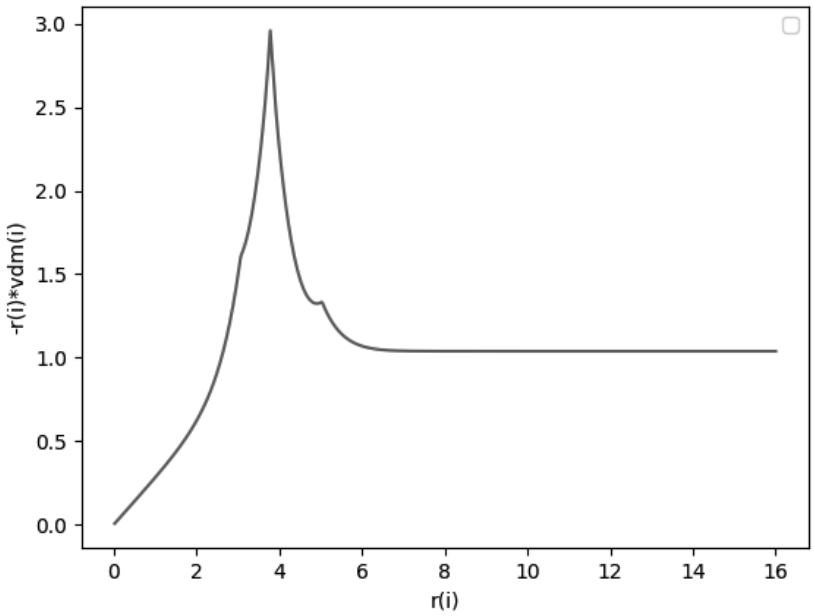


FIGURE 2.10 – La charge effective vue par l'électron (u.a.) en fonction de la distance par rapport à l'origine (u.a.).

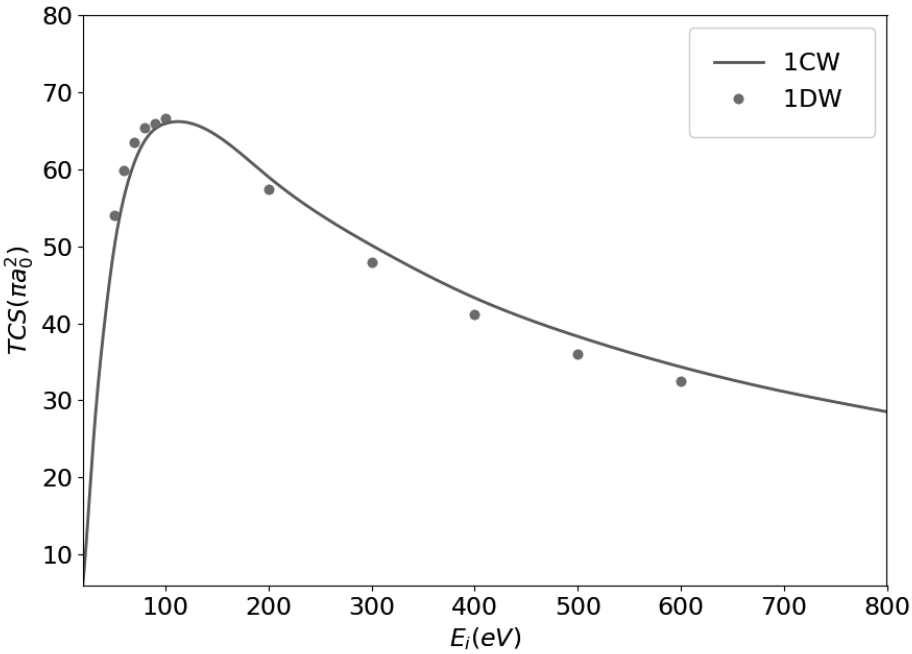


FIGURE 2.11 – Les TCS calculées avec le modèle 1DW comparées à celles calculées avec le modèle 1CW.

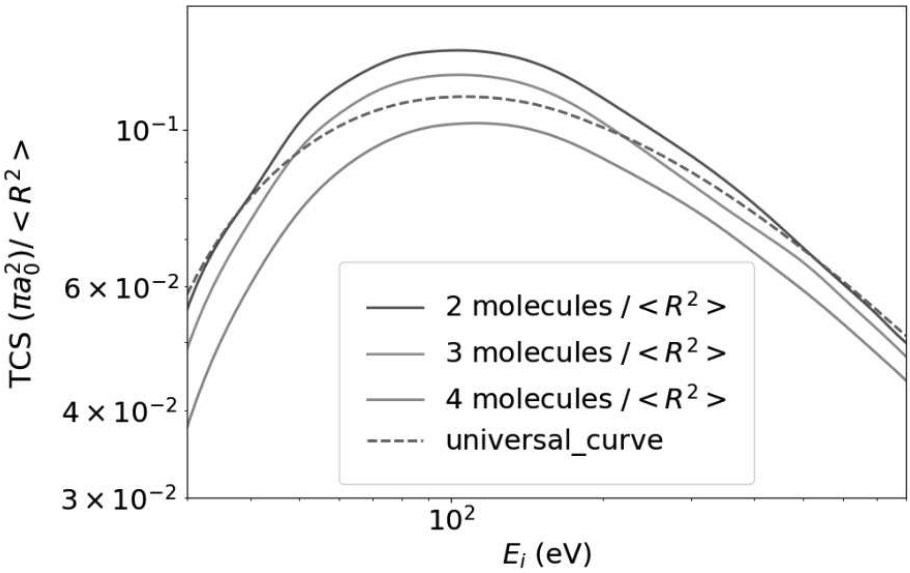


FIGURE 2.12 – La courbe universelle comparée aux TCS des clusters de 2, 3 et 4 molécules d'eau divisées par le facteur d'échelle $< R^2 >_n$.

spatiale du cluster d'eau tel que donné par Gaussian (tableau 2.7). Une courbe universelle avec l'équation ci-dessous (liée à la formule de Lotz [44]) peut être utilisée pour simplifier le calcul.

$$y(x) = A \times \frac{ln\left(\frac{x}{B}\right)}{x + C} \tag{2.1}$$

où x est la variable et A, B et C sont des paramètres d'ajustement. Cette équation est trouvée en faisant un ajustement sur les sections efficaces totales mises à l'échelle (Figure 2.12) en utilisant la formule de Lotz [44]. La formule de Lotz est une formule empirique donnée pour la représentation des sections efficaces pour l'ionisation simple des atomes par impact électronique. La figure 2.12 représente la courbe universelle comparée aux TCS des clusters d'eau de 2, 3 et 4 molécules d'eau divisées par le facteur d'échelle $< R^2 >_n$. En utilisant l'équation 2.1 et la figure 2.12, les TCS peuvent s'exprimer sous la forme suivante :

$$\sigma = A \times < R^2 > \times \frac{ln\left(\frac{E_i}{B}\right)}{E_i + C} \tag{2.2}$$

avec A=11.68, B=16.54 et C=88.85.
σ est la TCS exprimée en πa_0^2 et E_i est l'énergie incidente en eV.
La loi d'échelle peut également être appliquée sur les données SDCS comme montré

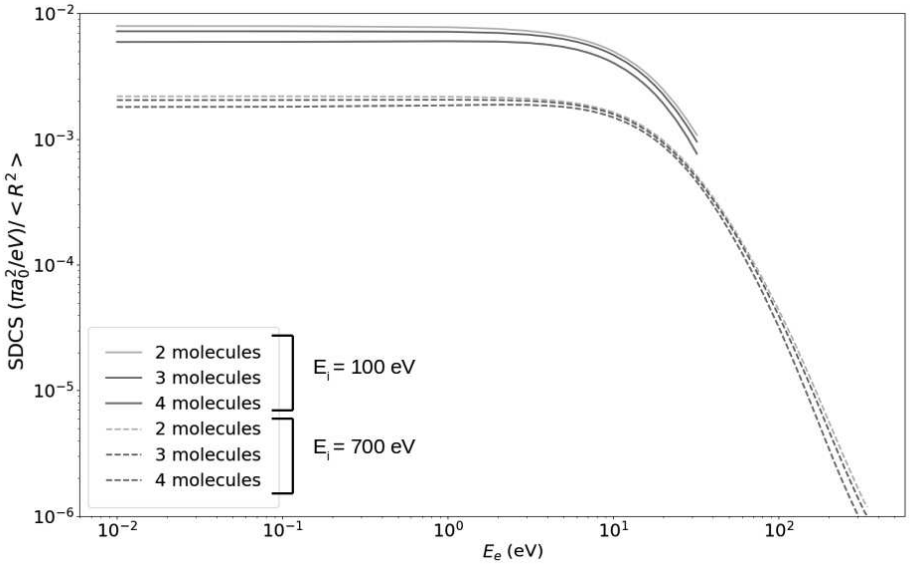


FIGURE 2.13 – Les SDCS des clusters de 2, 3 et 4 molécules d'eau divisées par le facteur d'échelle $< R^2 >_n$.

dans la Figure 2.13.

2.4 Conclusion

Ce chapitre est composé de deux parties. La première partie se concentre sur le calcul des sections efficaces de la molécule d'eau simple en phase vapeur. Les sections efficaces totales et simplement différentielles de la molécule d'eau ont été calculées en utilisant les modèles 1CW et 1DW, et comparées aux sections efficaces utilisées dans Geant4 ainsi qu'aux données expérimentales. Les résultats ont montré que les deux modèles sont en accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux et théoriques. Cette comparaison a permis de vérifier la fiabilité du programme de calcul.

La deuxième partie de ce chapitre se concentre sur le calcul des sections efficaces totales et simplement différentielles de l'ionisation de petits clusters d'eau par impact électronique en utilisant le modèle 1CW et le modèle BEB. Les résultats ont montré que les sections efficaces augmentent avec l'augmentation du nombre de molécules dans le cluster, tout en conservant la même forme par rapport à l'énergie de l'électron incident. Cette forme est retrouvée dans les deux modèles, mais les sections efficaces du modèle 1CW sont supérieures à celles de BEB. Les TCS des clusters de 4 molécules ont été également calculées avec le modèle 1DW et sont trouvées très

proches de celles calculées avec le modèle 1CW. Cependant, le modèle 1DW prend plus de temps de calcul et de ressources que le modèle 1CW, qui est donc utilisé pour la suite de ce travail. On a obtenu une courbe universelle avec une équation basée sur la formule de Lotz et le facteur d'échelle $< R^2 >_n$, qui représente l'expansion spatiale d'un cluster de n molécules d'eau. Cette équation est utile pour estimer les sections efficaces d'ionisation des clusters d'eau par impact électronique, sans avoir besoin d'effectuer des calculs complexes.

Après avoir utilisé notre programme pour calculer les sections efficaces des molécules dans ce chapitre, le prochain chapitre portera sur la présentation de l'outil de simulation Geant4 et de son extension Geant4-DNA qui est utilisé dans la deuxième partie de cette thèse pour simuler les dommages biologiques causés par les électrons, en utilisant les sections efficaces que nous avons calculées dans ce chapitre.

CHAPITRE 3

Introduction à l'outil de simulation Geant4-DNA et les concepts fondamentaux associés

Ce chapitre vise à introduire l'outil de simulation Geant4-DNA utilisé dans le cadre de cette thèse et à présenter certains concepts fondamentaux qui y sont associés. Nous décrivons les différents modèles physiques d'ionisation disponibles dans Geant4-DNA, ainsi que les modèles qui ont été utilisés pour calculer les sections efficaces.

3.1 Rappel sur l'ADN

La cellule est l'unité de base de tout être vivant. Les éléments fondamentaux qui constituent une cellule sont le noyau cellulaire, la membrane cellulaire, le cytoplasme, la mitochondrie, l'appareil de Golgi et le réticulum endoplasmique. Le

noyau cellulaire contient le matériel génétique et dirige les fonctions cellulaires.

L'ADN, abréviation pour acide désoxyribonucléique, contient toutes les informations génétiques indispensables au fonctionnement et au développement des cellules. Il se compose de deux brins longs et répétitifs disposés en une double hélice. Chacun de ces brins est constitué d'une succession de nucléotides comprenant trois éléments liés : un groupe phosphate, un sucre appelé désoxyribose et une base azotée. Il existe quatre types de bases azotées différents : l'adénine (A), la thymine (T), la cytosine (C) et la guanine (G). Les nucléotides sont reliés par des liaisons covalentes qui joignent le sucre à l'acide phosphorique. Le squelette de l'ADN est formé de la répétition sucre-phosphate. Le filament d'ADN est enroulé autour des histones pour former des nucléosomes. Ceux-ci sont à leur tour compactés sous forme de fibres formant la chromatine. Cette fibre est elle-même condensée pour former les chromosomes qui portent les gènes. Les gènes sont les supports de l'information génétique transmise des cellules mères aux cellules filles lors de la division cellulaire (mitose). La Figure 3.1 présente une illustration de la constitution d'un chromosome, et la Figure 3.2 montre l'ADN.

3.2 Rappel des étapes d'interaction après le passage d'une particule ionisante dans un milieu biologique

Lors du passage d'une particule ionisante à travers un milieu biologique, plusieurs processus d'interactions sont déclenchés. On distingue trois phases principales d'interaction :
La première phase regroupe les événements physiques, provoqués par la particule incidente. Les milieux biologiques sont constitués d'atomes de numéro atomique faible (C, H, O, etc). Lorsqu'une particule ionisante traverse un milieu biologique, elle interagit avec les électrons des atomes du milieu, provoquant des changements physiques, physico-chimiques et chimiques. Les interactions peuvent ioniser la molécule, l'exciter, lui communiquer une énergie thermique ou donner lieu à un phénomène de transfert de charge entre la particule incidente et les atomes du milieu.
Au cours de la deuxième phase (chimique), des liaisons entre les molécules du milieu sont modifiées et des radicaux libres hautement réactifs sont créés. Ces radicaux libres peuvent diffuser dans la cellule et endommager les différentes structures cellulaires.
La troisième phase est la phase biologique. Au cours de cette phase, des réactions

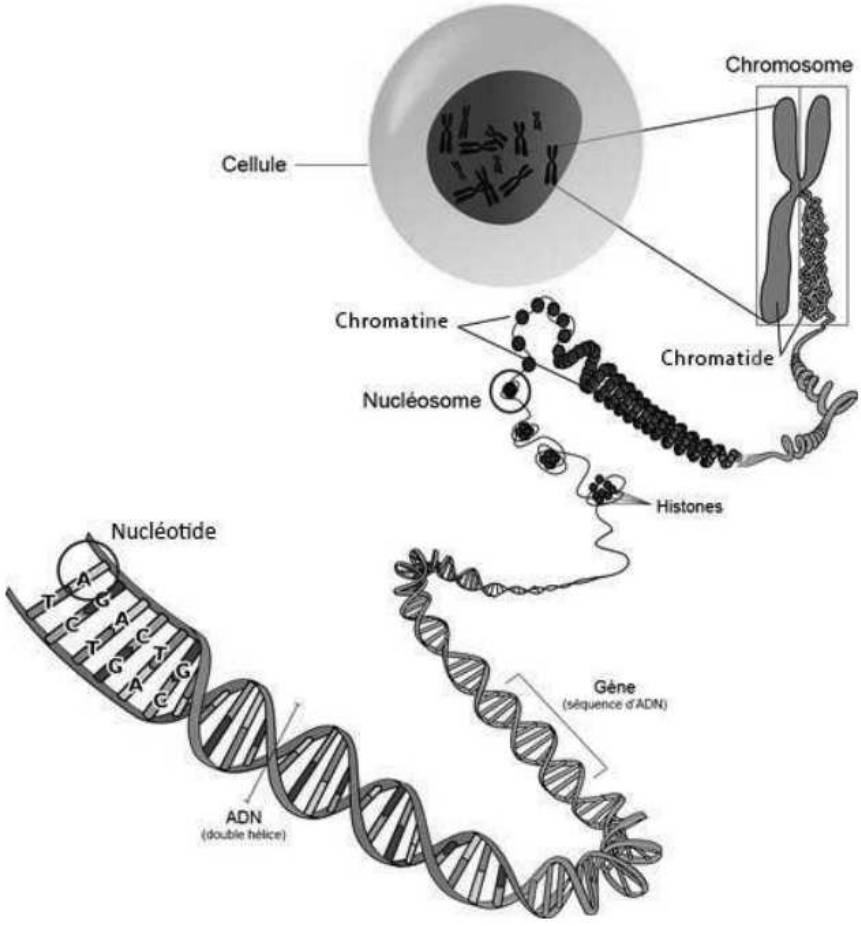


FIGURE 3.1 – Illustration de la constitution d'un chromosome [45].

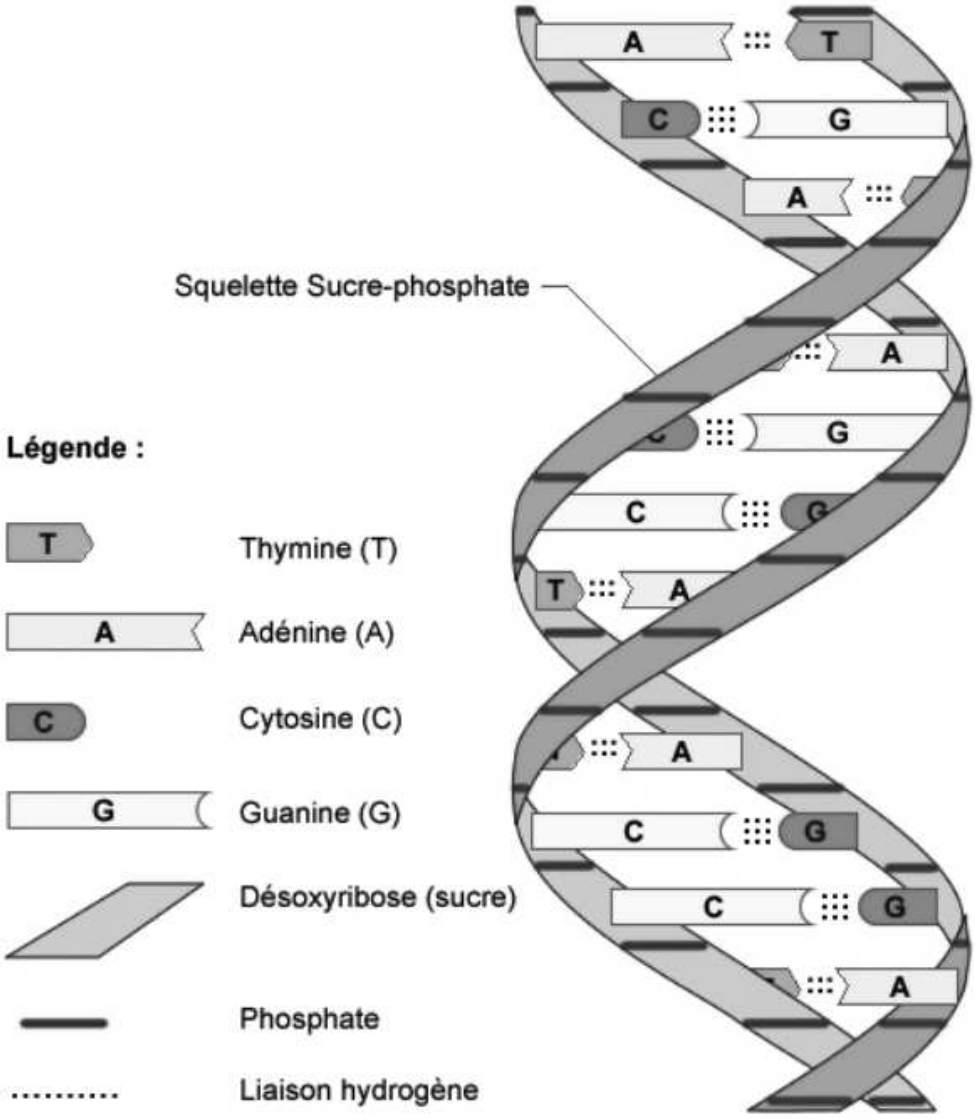


FIGURE 3.2 – Représentation de l'acide désoxyribonucléique (ADN) [45].

enzymatiques de réparation sont déclenchées dans la cellule. Cependant, les dommages irréparables peuvent entraîner des mutations ou des aberrations chromosomiques et même la mort cellulaire.

3.3 Les cassures de brin

Les cassures de brin sont considérées comme l'un des principaux types de dommages induits par les radiations ionisantes sur l'ADN. Les cassures de brin peuvent se produire de deux manières différentes : les cassures simples brins (SSB pour Single-Strand Break) et les cassures doubles brins (DSB pour Double Strand Break). Les SSB sont des cassures dans l'un des deux brins de l'ADN, tandis que les DSB sont des cassures dans les deux brins de l'ADN. Si deux cassures simples brins se produisent sur des brins opposés et sont suffisamment rapprochées (moins de 10 à 20 paires de bases), cela peut conduire à une cassure double-brin. Les DSB sont considérées comme plus graves que les SSB, car elles peuvent être plus difficiles à réparer et peuvent conduire à des aberrations chromosomiques, des mutations et même à la mort cellulaire.

Les cassures de brin peuvent être induites directement par les particules ionisantes lorsqu'elles interagissent directement avec l'ADN, provoquant des ruptures dans les brins d'ADN. Cependant, elles peuvent également être induites indirectement par les radicaux libres et les espèces chimiques qui sont créées lorsque les particules ionisantes interagissent avec le milieu biologique environnant.
Il existe plusieurs types de dommages radio-induits que peut subir l'ADN, et les cassures de brin ne sont pas les seuls. On peut également citer les dommages de bases, les pontages et les lésions multiples localisées.

3.4 Geant4

Geant4 (GEometry ANd Tracking) [46] [47] [48] [49] est un outil de simulation Monte Carlo conçu pour simuler le passage des particules à travers la matière. Il a été développé à partir des années 1990 au CERN (Centre Européen de Recherche Nucléaire), situé à Genève, en Suisse. Le développement de Geant4 a été effectué par une collaboration internationale impliquant des scientifiques et des ingénieurs du CERN ainsi que d'autres institutions de recherche à travers le monde. Depuis lors, Geant4 a été régulièrement mis à jour et amélioré grâce à la contribution active de la communauté de développeurs et d'utilisateurs à travers le monde. Le code source de Geant4 développé en C++ est un code source ouvert qui est utilisé par

une large communauté de chercheurs [47]. Geant4 est conçu pour être utilisé sur un simple ordinateur. Le multithreading peut être également activé pour accélérer les simulations en utilisant plusieurs threads simultanément.

La collaboration autour de Geant4 est un élément clé de sa facilité d'utilisation et de développement. Cette collaboration rassemble plusieurs physiciens, chercheurs et programmeurs de tous niveaux, issus de différentes disciplines. En outre, la présence d'un forum d'assistance très performant est l'un des facteurs clés du succès inégalé de Geant4, car il permet aux utilisateurs de poser des questions et d'obtenir des réponses rapides de la part d'experts.

La collaboration et la volonté d'amélioration continue de la communauté d'utilisateurs ont permis à Geant4 de devenir un code de simulation très flexible, capable de couvrir un large éventail d'applications dans différents domaines tels que l'astrophysique, la physique nucléaire, la physique médicale, la médecine, la radioprotection, etc.

Le code de GEANT4 est constitué de plusieurs catégories de classes en langage C++, chacune décrivant une partie nécessaire de la simulation. La Figure 3.3 présente la structure globale de Geant4. Les descriptions détaillées de toutes les catégories de classes peuvent être trouvées dans les nombreux guides d'utilisation fournis par la collaboration GEANT4 [50].

3.5 Suivi des particules dans Geant4

Dans Geant4, une simulation est représentée par un **run** qui regroupe l'ensemble des évènements (particules) à générer. Les particules sont générées à partir d'une source de particules, et leurs trajectoires dans la matière sont déterminées par des processus physiques qui modélisent leurs interactions avec les atomes et les molécules du milieu. Un processus physique est modélisée par une classe codée en C++ qui décrit la manière et la fréquence d'occurrence d'un type d'interaction spécifique tout au long de la trajectoire de la particule. Chaque particule peut être soumise à plusieurs processus, chacun décrivant de manière générique l'interaction physique qu'il représente. Un modèle dans GEANT4 est une classe qui implémente les détails caractéristiques d'une version donnée d'un certain processus. Un ou plusieurs modèles peuvent être attribués à chaque processus.

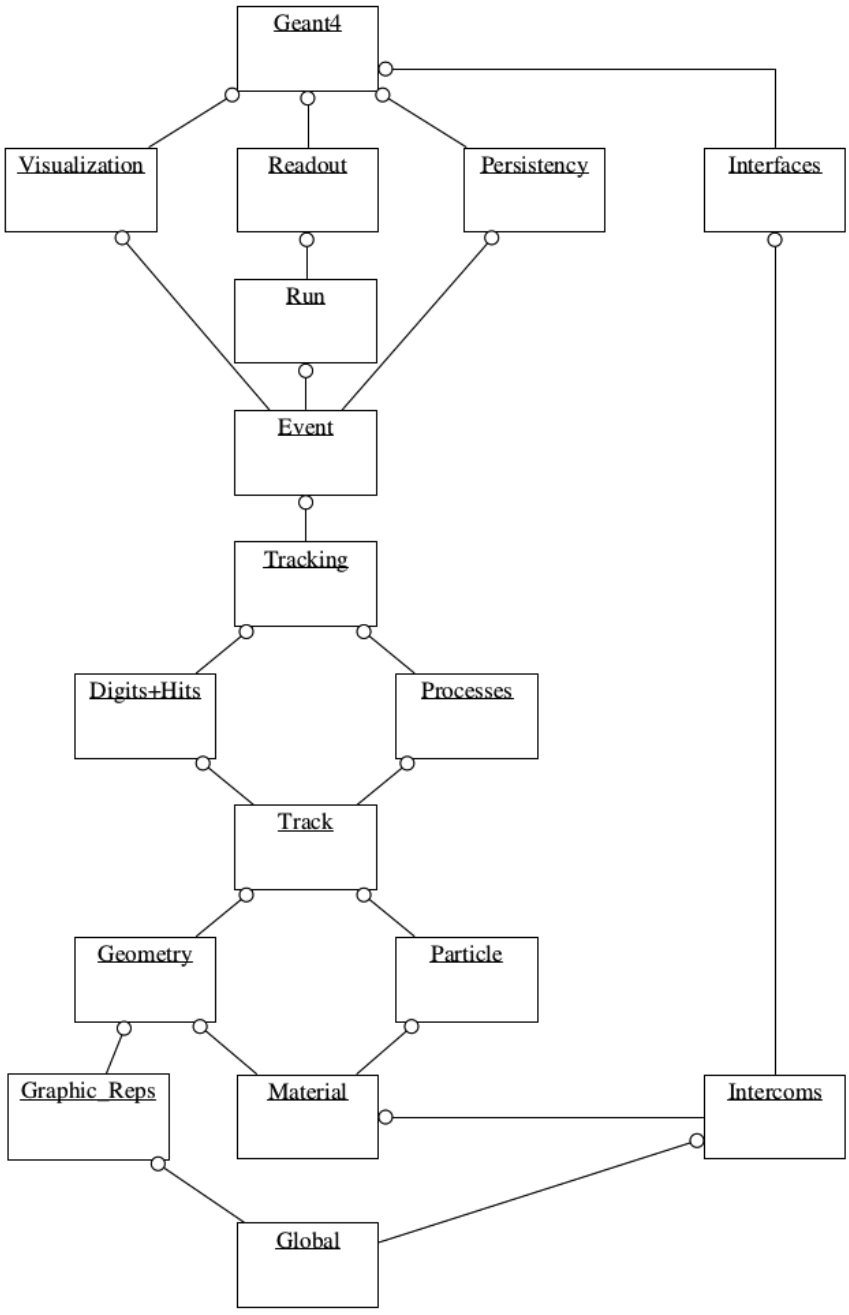


FIGURE 3.3 – Structure générale du code GEANT4 [50].

Lorsqu'une particule interagit avec la matière, elle peut générer des particules secondaires, et leurs trajectoires sont calculées de la même manière que celles de la particule primaire. Toutes les particules sont suivies jusqu'à leur arrêt total, et l'utilisateur peut accéder à toutes les variables pendant la simulation.

L'introduction d'une nouvelle particule primaire correspond à un **event**. Un event débute avec la création d'une nouvelle particule et se termine lorsque cette dernière ainsi que toutes les éventuelles particules "secondaires" associées ont été transportées jusqu'à un certain seuil en énergie.

A chaque event, plusieurs **tracks** (traces) sont associées et simulées. Un **track** représente la trajectoire d'une particule individuelle à travers le milieu de détection. Le track contient donc les informations relatives au type, à l'énergie, à la position et à la direction d'une particule. L'évolution d'un track entre la création d'une particule et la fin de son suivi en simulation constitue l'histoire de cette particule. Ainsi, l'introduction d'une particule primaire génère au minimum un track mais si cette particule interagit avec le milieu ambiant et génère des particules secondaires alors de nouveaux tracks seront créés et placés dans une pile appelé **stack**. Une particule cesse d'être suivie et donc son parcours arrêté, lorsque son énergie passe en dessous d'un **seuil** fixé par l'utilisateur. Lorsque Geant4 a complété le transport d'un track donné, il choisit alors le track suivant en sélectionnant celui qui se trouve tout en haut du stack.

Chaque track est subdivisé en une série de **steps**. Un step représente le pas entre deux interactions successives d'une particule.
La Figure 3.4 montre des steps et les tracks. Le track 1 (en bleu) correspond à la trajectoire de la particule primaire tandis que les tracks 2 (en vert) correspondent aux trajectoires des électrons secondaires. Un step (en rouge) est le pas entre deux interactions (en jaune). Chaque step est divisé en trois sous-parties : pre-step, along-step et post-step. Le pre-step correspond à l'état initial de la particule avant que le transport soit effectué tandis que le post-step correspond à son état final. Entre ces deux états, la particule est transportée et ses caractéristiques sont éventuellement ajustées si une interaction se produit. L'along-step est utilisé dans les simulations avec des histoires condensées pour répartir le dépôt d'énergie le long du trajet de la particule. Dans le cas d'une simulation "pas à pas", les dépôts d'énergie sont localisés en post-step.

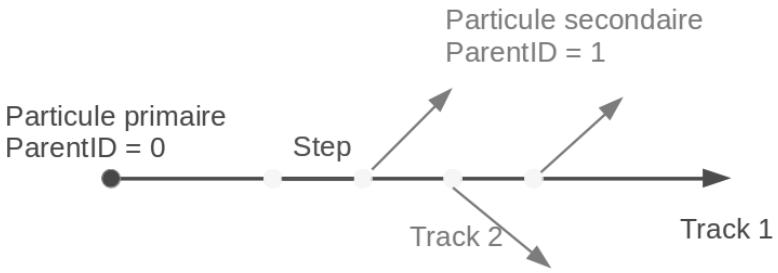


FIGURE 3.4 – Les concepts de track et step dans les simulations Geant4

La figure 3.5 illustre l'articulation de ces différents concepts lors d'une simulation dans Geant4.

3.6 Simulation typique dans Geant4

Afin de réaliser une simulation typique dans Geant4, il est requis de fournir au minimum trois classes qui sont organisées en trois fichiers "header" et trois fichiers "source". Ces classes sont généralement désignées sous le nom de "Detector Construction", "Primary Generator Action" et "Physics List". Elles décrivent les fondements de la simulation de la manière suivante :

— La classe "Detector Construction" définit la géométrie du détecteur ou du dispositif à simuler, tels que la forme, les dimensions, les matériaux, les positions des volumes, etc.
— La classe "Primary Generator Action" définit les propriétés des particules initiales telles que leur type, leur nombre, leur énergie et leur direction.
— La classe "Physics List" définit les processus et les modèles physiques utilisés pour simuler les interactions entre les particules et la matière, comme l'ionisation, la diffusion, la capture, la désintégration radioactive, etc.

En plus de ces trois classes obligatoires, il existe de nombreuses autres classes que l'on peut ajouter. Ces classes peuvent être utilisées pour personnaliser davantage la simulation et ajouter des fonctionnalités spécifiques. L'utilisateur peut avoir accès à toutes les variables (dépôts d'énergie, positions, etc.) calculées pendant la

FIGURE 3.5 – Les concepts de run, event, track et step dans le cadre d'une simulation Geant4.

simulation en utilisant des "classes d'action".

Voici quelques exemples de classes d'action supplémentaires que l'on peut ajouter :

- RunAction : permet à l'utilisateur d'effectuer des actions avant et après l'exécution de chaque run de la simulation et permet également de récupérer des informations sur les événements simulés et de les enregistrer dans des fichiers ou de les traiter de manière spécifique.
- EventAction : contient les méthodes BeginOfEvent et EndOfEvent, qui sont appelées respectivement au début et à la fin de chaque événement simulé.
- TrackingAction : permet à l'utilisateur d'accéder aux variables au début et à la fin de chaque trajectoire d'une particule.
- SteppingAction : contient les méthodes *PreStepUserAction* et *PostStepUserAction* qui sont appelées respectivement au début et à la fin de chaque step. Ces deux méthodes sont utilisées pour collecter des données à enregistrer dans le fichier créé dans le RunAction.

Il y a également de nombreuses autres classes disponibles dans Geant4. L'utilisateur peut créer ses propres classes en utilisant les classes de base disponibles. Il peut construire des applications autonomes ou basées sur des exemples.

3.7 Procédures d'échantillonnage

La simulation de l'interaction des particules dans la matière est un processus stochastique qui nécessite l'utilisation de techniques d'échantillonnage de variables aléatoires. Geant4 utilise une approche hybride combinant la décomposition et la méthode de rejet pour effectuer des calculs Monte Carlo, ce qui présente l'avantage de réduire le temps de calcul de temps par rapport à la méthode de rejet classique [51]. En général, le processus de calcul dans Geant4 se déroule comme suit : Imaginons que l'on souhaite générer une variable x suivant une distribution $f(x)$ dans l'intervalle $[x1; x2]$, et que la densité de probabilité normalisée puisse être décomposée de la manière suivante :

$$f(x) = \sum_{i=1}^{n} N_i f_i(x) g_i(x) \tag{3.1}$$

où $N_i > 0$, $f_i(x)$ sont des fonctions de densité normalisées dans l'intervalle $[x1; x2]$, et $0 \leq g_i(x) \leq 1$.

Selon cette méthode, x peut être échantillonné de la manière suivante : Tout d'abord, un entier aléatoire $i \in 1, 2, ...n$ est sélectionné avec une probabilité proportionnelle à N_i. Ensuite, une valeur x_0 est choisie à partir de la distribution $f_i(x)$. Après cela, on calcule $g_i(x_0)$ et on accepte $x = x_0$ avec une probabilité $g_i(x_0)$. Si x_0 est rejeté, la procédure est recommencée depuis l'étape 1. Le nombre moyen de tirages de nombre pseudo-aléatoires pour accepter une valeur est la somme des N_i. En pratique, une bonne méthode d'échantillonnage de la distribution $f(x)$ doit avoir les propriétés suivantes :

— les sous-distributions $f_i(x)$ peuvent être facilement échantillonnées
— les fonctions de rejet $g_i(x)$ peuvent être évaluées facilement et rapidement
— le nombre moyen de tirage de nombres pseudo-aléatoires n'est pas trop élevé

3.8 Geant4-DNA

Geant4-DNA (http ://geant4-dna.org) est une extension de Geant4 qui permet la simulation des interactions des rayonnements ionisants avec la matière biologique, en particulier l'ADN [52] [53]. Geant4-DNA intègre des modèles physiques et biologiques qui simulent les effets du rayonnement ionisant sur l'ADN, tels que l'ionisation, la cassure simple et double brin de l'ADN, la recombinaison, la création de radicaux libres et leur diffusion, et la production d'espèces réactives de l'oxygène.

Cette extension est largement utilisée dans les domaines de la radiobiologie, de la radiothérapie et de la radioprotection pour évaluer les effets biologiques des radiations et développer de nouvelles stratégies de traitement et de protection contre les radiations. Depuis son développement, GEANT4-DNA a connu plusieurs mises à jour, avec des améliorations constantes de ses fonctionnalités et de sa précision. GEANT4-DNA est maintenant largement utilisé dans la communauté scientifique pour la simulation des interactions entre les rayonnements ionisants et la matière biologique, en particulier l'ADN. Les résultats de ces simulations aident à mieux comprendre les effets des rayonnements ionisants sur les cellules vivantes, ce qui peut avoir des implications importantes pour la santé humaine, la radiothérapie et la protection contre les radiations. GEANT4-DNA propose plusieurs exemples pour aider les utilisateurs à comprendre comment utiliser le code et à démarrer avec les simulations [54].

3.9 Modèles physiques pour l'ionisation par impact électronique

Les interactions entre les particules sont décrites par des classes de processus physique. Chaque classe de processus physique représente un type d'interaction spécifique, comme la diffusion, l'ionisation ou la désintégration. Chaque classe de processus peut faire appel à différents modèles physiques pour décrire les détails de l'interaction. Chaque classe de modèle physique est responsable du calcul des sections efficaces totales d'interaction, ainsi que de la description de l'état final du système, qui peut inclure la production de particules secondaires, les pertes d'énergie, les angles de déviation et d'éjection, etc. Les utilisateurs peuvent sélectionner les modèles appropriés en fonction de leurs besoins. Il est important de souligner que Geant4-DNA offre la possibilité d'implémenter plusieurs modèles physiques alternatifs ou complémentaires pour décrire les interactions, ce qui en fait un outil extrêmement flexible pour les scientifiques travaillant dans le domaine de la physique. Le tableau 3.1 présente les modèles physiques applicables aux interactions des électrons dans l'eau. Le domaine de validité en énergie de chaque modèle ainsi que le type de calcul des sections efficaces sont également présentés.

Dans Geant4-DNA, les classes de processus physique sont nommées en utilisant un format spécifique : "G4DNAXXX" ou XXX correspond à un type d'interaction. Les classes de modèle physique sont en effet nommées selon le format

Processus physique	Classe de processus	Classe de modèle	Gamme d'énergie	Type de modélisation
Ionisation	G4DNAIonisation	G4DNABornIonisationModel	11 eV - 1 MeV	Interpolation
		G4DNAEmfietzoglouIonisationModel	10 eV - 10 keV	Interpolation
		G4DNACPA100IonisationModel	11 eV - 255 keV	Interpolation
Excitation	G4DNAExcitation	G4DNABornExcitationModel	9 eV - 1 MeV	Interpolation
		G4DNAEmfietzoglouExcitationModel	8 eV - 10 keV	Interpolation
		G4DNACPA100ExcitationModel	11 eV - 255 keV	Interpolation
Diffusion élastique	G4DNAElastic	G4DNAChampionElasticModel	7.4 eV - 1 MeV	Interpolation
		G4DNAScreenRutherfordElasticModel	9 eV - 1 MeV	Analytique
		G4DNAUeharaScreenedRutherfordElasticModel	9 eV - 10 keV	Analytique
		G4DNACPA100ElasticModel	11 eV - 255 keV	Interpolation
Excitation vibrationnelle	G4DNAVibExcitation	G4DNASancheExcitationModel	2 eV - 100 eV	Interpolation
Attachement dissociatif	G4DNAAttachment	G4DNAMeltonAttachmentModel	4 eV - 13 eV	Interpolation

TABLE 3.1 – Modèles physiques de Geant4-DNA applicables aux interactions des électrons dans l'eau, et leurs domaines d'application en énergie, ainsi que le type des calculs de sections efficaces (interpolé ou analytique).

"G4DNAYYYXXXModel", où YYY représente le nom du modèle physique.

Prenons par exemple le processus qui nous intéresse dans ce travail, le processus d'ionisation par impact électronique décrit par la classe G4DNAIonisation qui peut faire appel à plusieurs modèles physique qui sont : G4DNABornIonisationModel, G4DNAEmfietzoglouIonisationModel et G4DNACPA100IonisationModel qui sont apllicables pour les interactions avec l'eau, ainsi que G4DNAPTBIonisationModel pour les interactions avec les molécules suivantes : tétrahydrofurane (THF), triméthylphosphate (TMP), pyrimidine (PY) et purine (PU). Ces molécules agissent en tant que précurseurs pour les groupes désoxyribose et phosphate de l'ADN, ainsi que pour les bases nucléiques pyrimidiques.

Lors de la simulation d'un step, Geant4-DNA choisit une interaction en se basant sur les libres parcours moyens retournés par les différents processus disponibles (ionisation, élastique, excitation...) grâce aux modèles physiques choisis par l'utilisateur. Les libres parcours moyens sont calculées à partir de la section efficace retournée par la fonction $CrossSectionPerVolume()$, qui est obligatoire dans tous les modèles physiques. Une fois le processus sélectionné, la particule transportée est modifiée en utilisant la fonction $SampleSecondaries()$ également obligatoire dans tous les modèles physiques. Cette fonction gère les pertes d'énergie et la création de particules secondaires.

Le libre parcours moyen λ d'un processus, également appelée la longueur d'interaction, peut être exprimée en fonction de la section efficace totale σ. La longueur de libre parcours moyenne représente la distance moyenne parcourue par une particule avant d'interagir avec une autre particule. Elle est inversement proportionnelle à la section efficace totale. Plus la section efficace est grande, plus la probabilité qu'une particule interagisse avec une autre particule est élevée, et plus courte est la longueur de libre parcours moyenne. À l'inverse, plus la section efficace est petite, moins il serait probable qu'une particule interagisse avec une autre particule, et plus longue serait la longueur de libre parcours moyen.

$$\lambda(E) = (\sum_{i}[n_i.\sigma(Z_i, E)])^{-1} \tag{3.2}$$

Où $\sigma(Z, E)$ représente la section efficace totale par atome d'un processus donné, avec Z est le numéro atomique du matériau et E est l'énergie du projectile impliqué dans le processus. La somme s'étend à tous les éléments constituant le matériau. n_i est le nombre d'atomes par volume dans l'élément i d'un matériau composé.

$\sum_i [n_i.\sigma(Z_i, E)]$ est également appelée la section efficace macroscopique. Le libre parcours moyen est l'inverse de la section efficace macroscopique et représente également la longueur du step appelée "step length".

Les sections efficaces totales et simplement différentielles sont utilisées dans Geant4 pour calculer les probabilités d'interaction entre les particules et la matière. Geant4 fournit une bibliothèque de sections efficaces pour un large éventail de particules et de matériaux, qui peut être utilisée pour configurer les simulations et produire des résultats précis.

Les sections efficaces d'ionisation sont calculées à partir de la première approximation de Born, avec des corrections semi-empiriques de la fonction diélectrique à basse énergie ou obtenues à partir du code CPA100 qui utilise la modèle BEB pour calculer les sections efficaces d'ionisation par impact électronique.

Pour la processus d'ionisation par impact électronique, la table de sections efficaces totales contient généralement deux colonnes, la première représente l'énergie de l'électron incident et la seconde contient les valeurs des sections efficaces totales pour chaque orbitale de la molécule cible. La table de sections efficaces différentielles contient trois colonnes, la première représente l'énergie de l'électron incident, la seconde l'énergie de l'électron secondaire (éjecté) et la troisième les valeurs des sections efficaces différentielles pour chaque orbitale de la molécule cible. Ces sections efficaces sont interpolées par une méthode de type logarithme-logarithme ou linéaire-logarithmique pour extraire la valeur de la section efficace différentielle ou totale. Les sections efficaces totales doivent être retournées à Geant4 par la méthode *CrossSectionPerVolume* alors que les sections efficaces différentielles sont utilisées pour calculer la valeur de l'énergie de l'électron secondaire au sein de la méthode *SampleSecondaries* de la classe de modèle physique.

Nous présentons ci-dessous brièvement les modèles physiques des sections efficaces d'ionisation dans l'eau liquide disponibles dans Geant4-DNA. Ils sont basés sur la théorie de Born, théorie de Bethe et sur des approches semi-empiriques.

3.9.1 Modèle Bethe-Born

Théorie de Bethe

La théorie de Bethe est généralement utilisée dans le cadre de la première approximation de Born (FBA) pour calculer les interactions des particules chargées

dans un milieu condensé comme l'eau liquide, en utilisant la fonction de réponse diélectrique ϵ caractérisant la molécule cible [55].

Pendant l'interaction, le champ électrique $\vec{E}$, qui varie dans le temps et dans l'espace, provoque un déplacement électrique, également connu sous le nom d'induction électrique, noté $\vec{D}$, qui peut être exprimé de la manière suivante :

$$\vec{D} = \hat{\epsilon}.\vec{E} \tag{3.3}$$

L'opérateur $\hat{\epsilon}$ est un opérateur dépendant des variables spatiales et temporelles. En appliquant la décomposition de Fourier à $\vec{D}$ et $\vec{E}$, l'opérateur ϵ peut être exprimé comme un coefficient complexe $\epsilon(E, K)$, composé de la partie réelle $\epsilon_1(E, K)$ et de la partie imaginaire $\epsilon_2(E, K)$,

$$\epsilon(E, K) = \epsilon_1(E, K) + i\epsilon_2(E, K) \tag{3.4}$$

Selon la première approximation de Born, la probabilité de transférer une énergie E et un moment $\hbar K$ au milieu est proportionnelle à la partie imaginaire de l'inverse de la fonction de réponse diélectrique ϵ :

$$ELF(E; K) = Im[-1/\epsilon(E, K)] \tag{3.5}$$

Cette quantité représente la fonction de perte d'énergie (ELF, pour Energy Loss Function) du milieu considéré. Cette fonction permet de calculer les sections efficaces inélastiques pour les électrons, les protons et les particules alpha dans l'eau liquide, comme nous allons le voir.

Théorie de Born

La théorie de Born est utilisée pour étudier les processus d'ionisation des couches de valence ainsi que l'excitation des électrons. La section efficace différentielle doublement différentielle pour ces processus peut être exprimée, d'après [55], par :

$$\frac{d^2\Sigma}{dEdK} = \frac{1}{\pi a_0 T}\frac{\eta_2(E, K)}{K} \tag{3.6}$$

Ici, Σ représente la section efficace macroscopique (souvent appelée libre parcours moyen inverse) et est définie comme $\Sigma = N\sigma$, où σ est la section efficace microscopique et N est le nombre de molécules par unité de volume. a_0 est le rayon de Bohr égale à $5.29 \times 10^{-11} m$, E est l'énergie transférée, K est le moment transféré, T est l'énergie cinétique de l'électron incident et $\eta_2(E, K) = Im[-1/\epsilon(E, K)]$ représente la

surface de Bethe décrite dans la section précédente.
La section efficace simplement différentielle est obtenue en intégrant la section efficace doublement différentielle entre les valeurs minimale et maximale du moment transférée, notées K_{min} et K_{max}, respectivement.

$$\frac{d\Sigma}{dE} = \frac{1}{\pi a_0 T} \int_{K_{min}}^{K_{max}} \eta_2(E,K) \frac{dK}{K} \tag{3.7}$$

avec :

$$K_{min} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar}(\sqrt{T} - \sqrt{T-E}) \tag{3.8}$$

et

$$K_{max} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar}(\sqrt{T} + \sqrt{T-E}) \tag{3.9}$$

Où m est la masse de l'électron incident.

3.9.2 Binary Encounter Bethe

Le modèle BEB (pour "Binary Encounter Bethe") pour le calcul des sections efficaces d'ionisation par impact électronique a été développé par Kim et Rudd en 1994 [56] [57]. Ce modèle fournit une formule simple et facile à utiliser pour calculer la section efficace d'ionisation. Seules les énergies de liaison B et les énergies cinétiques U des orbitales de la cible sont nécessaires. La section efficace d'ionisation BEB pour les orbitales à une énergie d'électron incident T est donnée par :

$$\sigma^i_{BEB} = \frac{S}{t+u+1}\left[\frac{\ln t}{2}\left(1-\frac{1}{t^2}\right) + 1 - \frac{1}{t} - \frac{\ln t}{t+1}\right], \tag{3.10}$$

où $t = T/B$ et $u = U/B$ sont les énergies incidentes et cinétiques normalisées,
$S = 4\pi a_0^2 N R^2/B^2$,
$a_0 = 0.53$Å, $R = 13.61$ eV,
et N est le nombre d'électrons dans l'orbital atomique ou moléculaire considéré.

3.10 Direction des électrons primaires et secondaires

Lorsqu'une ionisation se produit, l'électron primaire et l'électron secondaire sont déviés par rapport à la direction initiale de l'électron primaire. La méthode utilisée pour déterminer l'angle polaire de diffusion de l'électron primaire θ et d'éjection de l'électron secondaire θ' dépend de son énergie W [58].

L'angle de diffusion θ de l'électron primaire (incident) est obtenu à partir des relations suivantes :

— Pour $W > 100$ eV :

$$\sin^2\theta = \frac{\frac{W}{T}}{(1-\frac{W}{T})(\frac{T}{2mc^2})+1} \tag{3.11}$$

où T est l'énergie cinétique initiale de l'électron primaire.

— Pour $W \leq 100$ eV, l'angle θ est compris entre 0 et $\pi/4$:

$$\theta \in [0, \pi/4] \tag{3.12}$$

L'angle d'éjection θ' de l'électron secondaire est obtenu à partir de la relation suivante :

— Pour $W > 200$ eV :

$$\sin^2\theta' = \frac{1-\frac{W}{T}}{1+\frac{W}{2mc^2}} \tag{3.13}$$

— Pour $W < 50$ eV : Les résultats expérimentaux indiquent que les électrons secondaires sont émis de manière isotrope. Dans Geant4-DNA, l'angle polaire d'éjection est choisi à partir d'une distribution uniforme dans l'intervalle $[0; 2\pi]$.

— Pour 50 eV $\leq W \leq$ 200 eV : Selon les données expérimentales, environ 10% des électrons secondaires sont éjectés de manière isotrope, tandis que près de 90% sont éjectés dans un angle compris entre $\pi/4$ et $\pi/2$. Dans Geant4-DNA, la distribution utilisée pour sélectionner l'angle polaire d'éjection dépend du nombre aléatoire tiré R :

  — Si R est inférieur ou égal à 0.1, la distribution est uniforme sur l'intervalle $[0; 2\pi]$.

  — Si R est supérieur à 0.1, la distribution est uniforme sur l'intervalle $[\pi/4; \pi/2]$.

L'angle azimutal de l'électron primaire ϕ est supposé être uniformément distribué entre 0 et 2π, tandis que l'angle de l'électron secondaire est pris comme $\phi' = \phi - \pi$.

3.11 Transformations de coordonnées

3.11.1 Système de coordonnées global

C'est le système de coordonnées de référence utilisé dans Geant4 pour décrire la géométrie de la cible et les moments de toutes les particules. Il est défini par trois axes, X, Y et Z et sert de base pour le calcul de tout autre système de coordonnées dans la simulation.

3.11.2 Système de coordonnées des particules ou Système de coordonnées d'analyse

Dans Geant4, chaque particule possède son propre système de coordonnées dans lequel la direction de mouvement coïncide avec l'axe Z. Geant4 fournit une transformation permettant de passer de tout système de coordonnées particulaire au système de coordonnées global, à l'aide de la méthode G4ThreeMomentum : :rotateUz(). Ainsi, l'axe Y du système de coordonnées particulaire se situe dans le plan XY du système de coordonnées global.

Le vecteur de Stokes de toute particule en mouvement est défini par rapport à son propre système de coordonnées particulaire. Les particules au repos, comme les électrons dans un milieu, utilisent le système de coordonnées global comme leur propre système de coordonnées particulaire.

3.11.3 Transformation avec rotateUz()

Dans le processus d'ionisation par impact électronique, trois vecteurs sont définis pour décrire la direction initiale de l'électron primaire (incident), la direction finale de cet électron (diffusé) et la direction de l'électron secondaire (éjecté). Pour faire transformer les vecteurs du repère d'analyse dans le repère globale, la fonction rotateUz(PrimaryDirection) est utilisée, où PrimaryDirection est un vecteur normalisé pointant dans la direction de l'électron incident juste avant son interaction. Plus précisément, si $v = (v_1, v_2, v_3)^T$ est un vecteur représentant la direction de l'électron éjecté et $PrimaryDirection = (u_1, u_2, u_3)^T$, nous pouvons représenter l'action de la fonction rotateUz(PrimaryDirection) sur v, (v.rotateUz(PrimaryDirection)), comme suit :

$$\begin{pmatrix} \frac{u_1 u_3}{u_1^2+u_2^2} & -\frac{u_2}{u_1^2+u_2^2} & u_1 \\ \frac{u_2 u_3}{u_1^2+u_2^2} & \frac{u_1}{u_1^2+u_2^2} & u_2 \\ -u_1^2-u_2^2 & 0 & u_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = Rv \tag{3.14}$$

3.12 Sections efficaces pour les constituants de l'ADN

Comme indiqué précédemment, la plupart des codes Monte-Carlo utilisés en radiobiologie suppose que les molécules du milieu biologique, y compris dans l'ADN, peuvent être assimilés à de l'eau liquide. En conséquence, les sections efficaces utilisées pour le transport des particules sont généralement celles de l'eau liquide. Toutefois, des différences significatives ont été constatées entre les sections efficaces de

l'eau et celles d'autres molécules [6] [7] [8], ce qui a conduit à un intérêt croissant pour les sections efficaces spécifiques à l'ADN dans plusieurs études. Des mesures des sections efficaces d'ADN ont été effectuées au Physikalish-Technische Bundesanstalt (PTB) en Allemagne pour des électrons et des protons avec des énergies allant respectivement de 12 eV à 1 keV et de 70 keV à 10 MeV. Les mesures ont porté sur le THF [59] et la PY [60]. À partir de ces mesures, un nouvel ensemble de sections efficaces a été calculé pour les ionisations, les interactions élastiques et les excitations, et extrapolé à la purine PU et au timethylphosphate TMP [61] [62]. Bien que les mesures n'aient pas été effectuées directement sur les constituants de l'ADN, il est possible d'utiliser des précurseurs tels que le THF et la PY comme substituts acceptables pour simuler les effets des rayonnements sur l'ADN. Cependant, pour améliorer la précision des résultats, des facteurs ont été appliqués aux sections efficaces pour tenir compte des différences dans le nombre d'électrons de valence entre les précurseurs et les constituants de l'ADN [61] [62]. Les sections efficaces de THF, TMP, PU, PY, adénine, guanine, cytosine, thymine, 2-désoxyribose et phosphate sont donc obtenues. Ces sections efficaces ont été introduites dans Geant4-DNA sous la forme de tables de données lors du travail de thèse de Sylvain Meylan [63] et quatre nouveaux modèles ont été créés : G4DNAPTBElasticModel, G4DNAPTBIonisationModel, G4DNAPTBExcitationModel et G4DNAPTBAuger-Model. Ces modèles permettent de simuler plus précisément les effets des rayonnements ionisants sur l'ADN, en utilisant les sections efficaces précédemment calculées et extrapolées à partir des mesures effectuées sur des précurseurs de l'ADN. Ces sections efficaces sont utilisées dans l'exemple ICSD (Ionisation Cluster Size Distribution) de Geant4-DNA. Cet exemple permet de calculer la distribution du nombre d'ionisations par événement dans un petit cylindre de 2.3 nanomètres de diamètre et 3.4 nanomètres de hauteur, les dimensions typiques d'un fragment de 10 paires de bases de chromatine.

3.13 L'algorithme DBSCAN (Density-Based Spatial Clustering of Applications with Noise)

L'algorithme DBSCAN (Density-Based Spatial Clustering of Applications with Noise) est un algorithme basé sur la densité et conçu pour identifier des clusters de formes arbitraires. Il nécessite essentiellement deux paramètres d'entrée : le rayon ε de la zone de voisinage et le nombre minimum de points $(minPts)$ requis pour former un cluster. Le nombre de points dans un rayon spécifique ε est appelé densité. Un point est considéré comme un point central "core point" s'il possède au moins

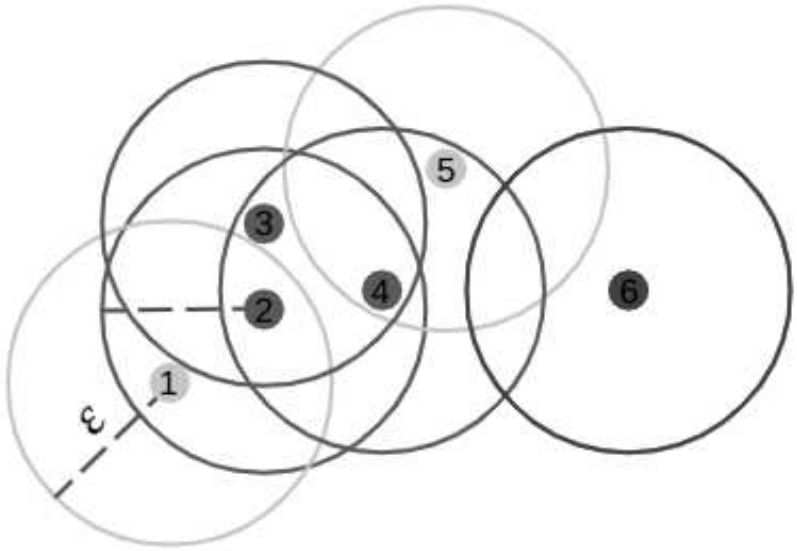


FIGURE 3.6 – Illustration de l'algorithme DBSCAN.

un certain nombre de points spécifiés $(minPts - 1)$ qui l'entourent dans un rayon ε. Le point central est donc situé à l'intérieur d'un cluster. Un point frontière "border point" a moins de points que $(minPts - 1)$ qui l'entourent dans un rayon ε, mais il est dans le voisinage d'un point central. Ainsi, le point frontière est considéré dans le cluster. Un point de bruit "noise point" est tout point qui n'est ni un point central ni un point frontière.

La figure 3.6 présente un ensemble de points de données. L'algorithme DBSCAN est appliqué sur ces données en choisissant le nombre minimum de points $minPts$ égal à 3 et en représentant le rayon ε par le rayon des cercles dans la figure. Selon l'algorithme DBSCAN, les points verts sont considérés comme des points centraux car chacun d'eux est entouré d'au moins 2 points à l'intérieur du rayon ε. Les points jaunes sont considérés comme des points frontières car la distance qui les sépare d'un point central est inférieure ou égale au rayon ε. Ainsi, les points frontières font partie du cluster. Le point rouge est considéré comme un point de bruit car il est loin des points centraux et des points frontières, il ne fait donc pas partie du cluster.

L'étude menée par Francis et al. [64] utilise l'algorithme de clustering DBSCAN

pour étudier le regroupement des cassures simples et doubles brins de l'ADN induites par des faisceaux de protons. Ils ont utilisé Geant4-DNA pour simuler les trajectoires des protons et la distribution spatiale des dépôts d'énergie. Les particules sont suivies jusqu'à des énergies très faibles en prenant en compte les détails des dommages à une échelle nanométrique. L'algorithme a été adapté à la nature biologique des cassures de brins d'ADN, où la valeur minimale de points requis pour former un cluster a été fixée à 2 pour tenir compte de deux cassures de brins formant un dommage groupé et le rayon ε a été fixé à 3.2 nm pour tenir compte de la distance minimale entre deux cassures simples de brin pour former une cassure double brin.

La probabilité que les dépôts d'énergie causent des dommages est liée à la présomption que tous les dépôts inférieurs à $5eV$ ne causent pas de cassure de brin. La probabilité de dommages par dépôt d'énergie augmente de manière linéaire pour atteindre 100 % à $37.5eV$, au-delà duquel le dommage est certain de se produire. Les parties sensibles du milieu biologique représentées par l'ADN sont considérées comme dispersées à l'intérieur du noyau occupant 16 % de son volume. Par conséquent, les dépôts d'énergie à proximité des parties sensibles causent des dommages potentiels à la structure de l'ADN. L'algorithme parcourt tous les points de dépôts d'énergie, s'ils se trouvent dans une plage de probabilité de causer des dommages et s'ils se trouvent dans une zone sensible, ils sont considérés comme des cassures simple brin (SSB). Ces SSB sont ensuite testés pour le clustering. Si au moins deux SSB se trouvent à une distance de 3,2 nm l'un de l'autre, ils sont considérés comme un cluster.

Le flowchart 3.7 montre le programme utilisé dans [64] pour le regroupement de dommages après une irradiation protonique. Le programme utilise l'algorithme DBSCAN adapté pour identifier les clusters de dommages dans la structure de l'ADN. Le rayon ε (eps) et le nombre minimum de points requis pour former un groupe (MinPts) sont les deux paramètres d'entrée du programme. De plus, la probabilité qu'un point tombe dans une zone sensible (SPointsProb) et les paramètres d'énergie correspondant à la fonction d'induction de dommage (EMinDamage et EMaxDamage) sont également utilisés pour le regroupement de dommages.

3.14 Conclusion

Dans ce chapitre, une présentation générale de Geant4, Geant4-DNA et de leurs principes de base est effectuée, avec une description détaillée des principes de l'étape

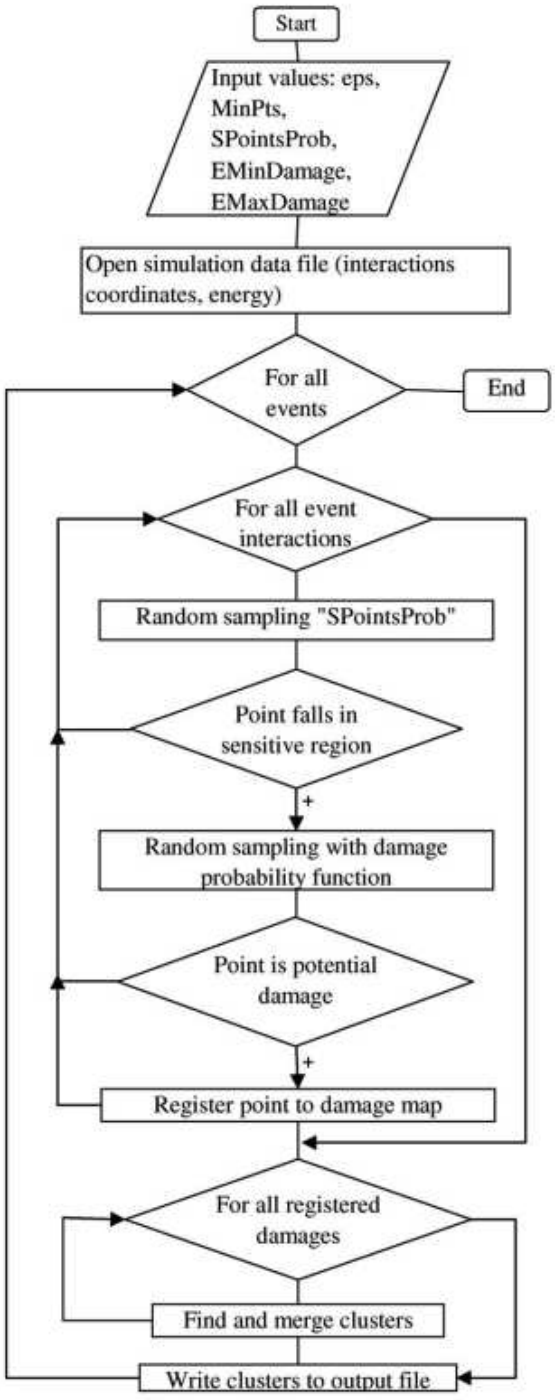


FIGURE 3.7 – Organigramme du programme utilisé pour le regroupement de dommages avec eps est le rayon ε des clusters, MinPts est le nombre minimum de points requis pour former un groupe, SPointsProb est la probabilité qu'un point se trouve dans une zone sensible et EMinDamage, EMaxDamage sont les paramètres d'énergie correspondant, respectivement, aux probabilités 0 et 1 pour la fonction d'induction de dommage.

physique dans Geant4-DNA. La méthode d'échantillonnage des électrons secondaires est également décrite ici. Dans le chapitre suivant, cet outil de simulation sera utilisé pour simuler les dommages biologiques en utilisant les sections efficaces des clusters d'eau, tandis que dans le chapitre 5, une méthode alternative à celle décrite dans 3.10 sera proposée pour décrire la direction des électrons après l'ionisation.

CHAPITRE 4

Applications en micro-dosimétrie et en spectroscopie

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, les sections efficaces calculées à l'aide de notre programme sont utilisées pour deux applications différentes : la microdosimétrie et la spectroscopie. Dans la première application, les sections efficaces des clusters d'eau, qui ont été calculées dans le chapitre 2, sont intégrées dans le logiciel Geant4-DNA pour simuler les effets biologiques induits par les électrons, tels que les cassures simple et double brins de l'ADN. Dans la deuxième application, les sections efficaces doublement différentielles de la photoionisation de la molécule d'adamantane sont calculées et comparées à des mesures spectroscopiques pour comprendre le processus de fragmentation de cette molécule.

4.2 Simulation des dommages biologiques en utilisant les sections efficaces des clusters d'eau

Afin d'évaluer l'impact de l'utilisation des sections efficaces des clusters d'eau sur la simulation des dommages biologiques, nous avons intégré nos sections efficaces simplement différentielles et totales calculées avec le modèle 1CW dans Geant4-DNA.

4.2.1 Implémentation des sections efficaces des clusters d'eau dans Geant4-DNA

Pour utiliser nos sections efficaces dans Geant4-DNA, nous avons créé une nouvelle classe de modèle physique qui hérite de la classe G4VDNAModel pour le processus d'ionisation par impact électronique.
Les sections efficaces de chaque cluster $(H_2O)_n$ sont placées dans deux tableaux : un pour les sections efficaces totales (fileCS) et l'autre pour les sections efficaces simplement différentielles (fileDiffCS). La table de sections efficaces totales contient plusieurs colonnes, la première représente l'énergie de l'électron incident et les autres contiennent respectivement les valeurs des sections efficaces totales pour chacune des orbitales de la molécule cible. La table de sections efficaces différentielles contient une colonne qui représente l'énergie de l'électron incident, la seconde contient l'énergie de l'électron secondaire (éjecté) et la troisième les valeurs des sections efficaces différentielles pour chaque orbitale de la molécule cible. Ces sections efficaces sont interpolées pour extraire les valeur de sections efficaces différentielles ou totales qui n'ont pas été préalablement calculées. Les sections efficaces totales sont récupérées au cours de la simulation Geant4 par la méthode *CrossSectionPerVolume* alors que les sections efficaces différentielles sont récupérées et utilisées pour calculer la valeur de l'énergie de l'électron secondaire grâce à la méthode *SampleSecondaries* définie dans la classe de modèle physique adopté.

Dans la classe de modèle physique, la fonction qui permet d'ajouter nos sections efficaces pour les utiliser dans la classe de *PhysicsList* est la suivante :
$AddCrossSectionData(materialName, particleName, fileCS, fileDiffCS, scaleFactor)$.
Cette fonction est définie dans la classe $G4VDNAModel$ et elle est utilisée pour ajouter les sections des matériaux autres que l'eau liquide afin de suivre la trajectoire des électrons dans ces matériaux.
Les clusters d'eau ont été définis comme de nouveaux matériaux dans la classe

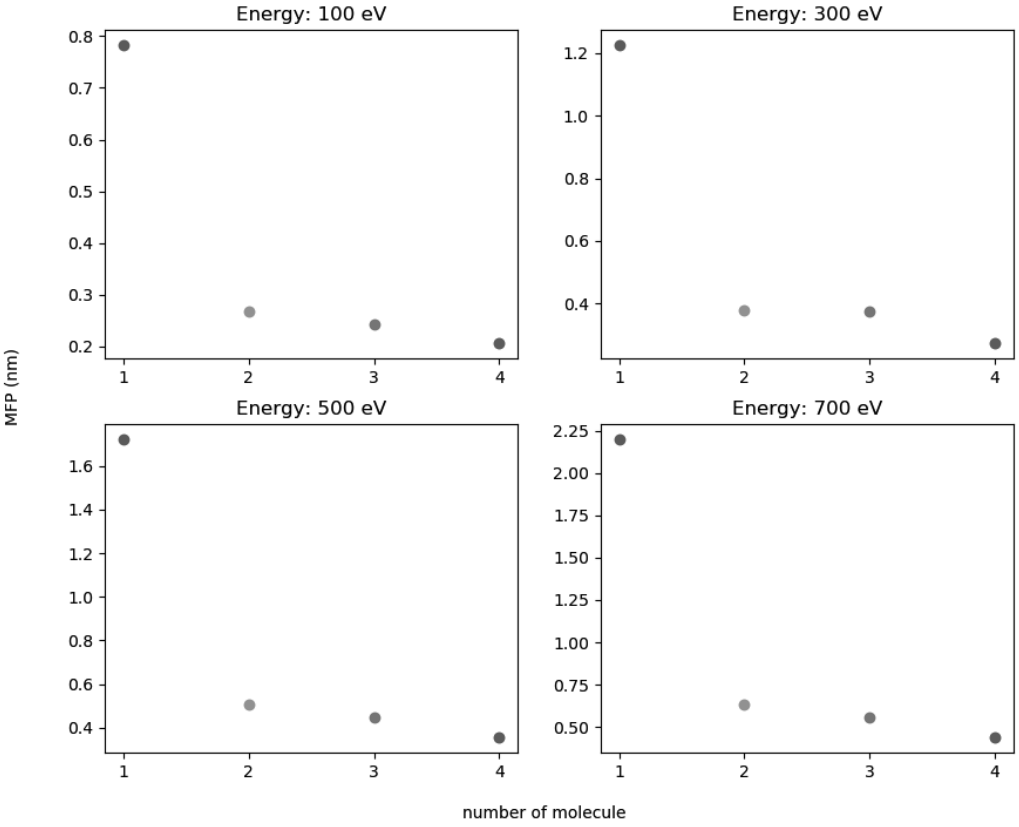


FIGURE 4.1 – Le libre parcours moyen en fonction du nombre de molécules dans le cluster.

DetectorConstruction, leurs éléments (Hydrogène "H" et Oxygène "O") sont ajoutés à l'aide de la fonction $AddElement(element, numberOfAtoms)$. La masse molaire des clusters de 1, 2, 3 et 4 molécules d'eau est respectivement égale à 18, 36, 54 et 72 g/mol. La masse volumique utilisée est la masse volumique de l'eau liquide égale à $1 g/cm^3$. Nous avons vérifié que la masse a été correctement calculée dans Geant4 en utilisant la fonction $GetMassOfMolecule()$.

4.2.2 Simulation des dommages biologiques

Les sections efficaces obtenues à partir de notre modèle 1CW sont utilisées pour étudier la variation du libre parcours moyen (mfp pour mean-free path), du pouvoir d'arrêt, de la pénétration, du nombre d'ionisation, et des cassures double et simple brin en fonction de la taille du cluster. Le libre parcours moyen, le pouvoir d'arrêt et

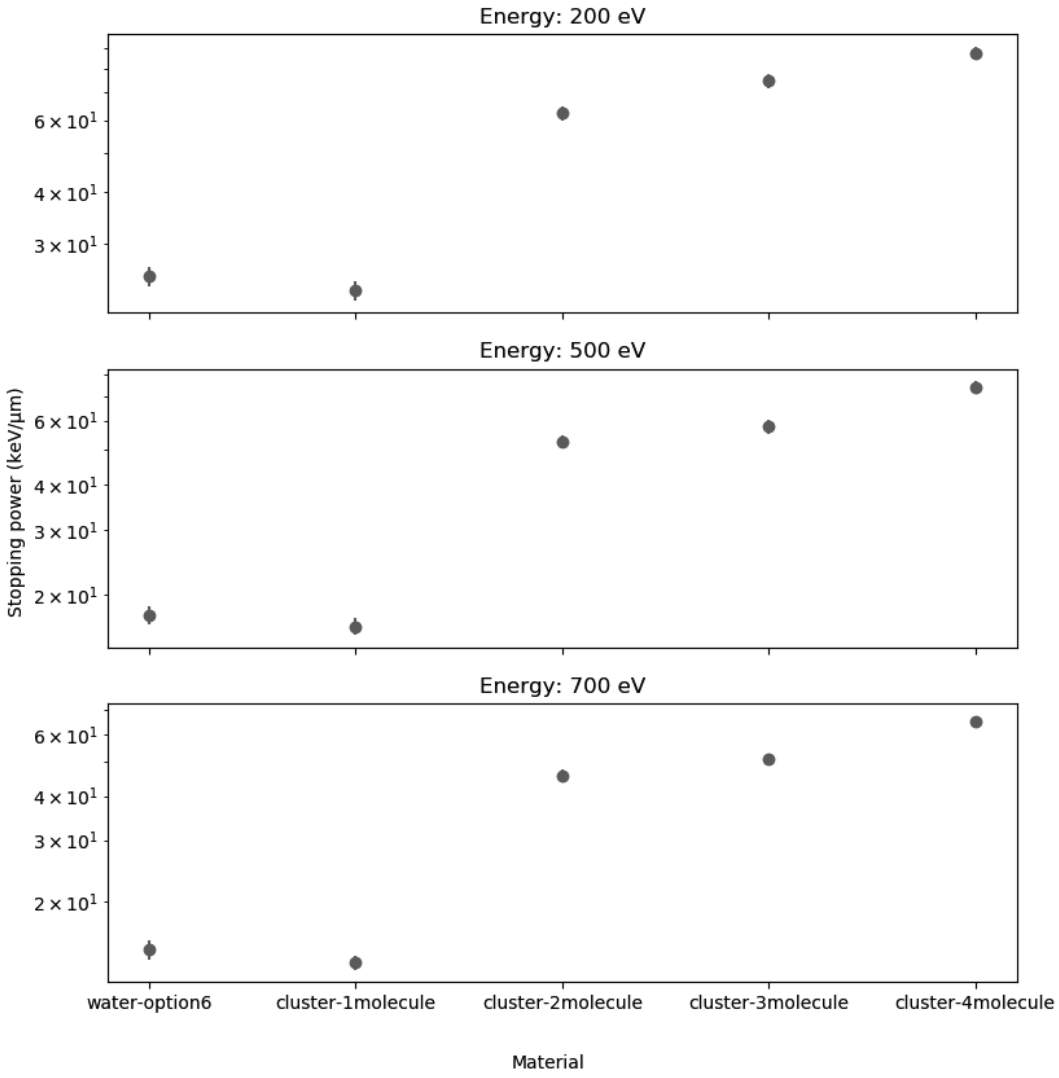


FIGURE 4.2 – Le pouvoir d'arrêt en fonction du nombre de molécules dans le cluster.

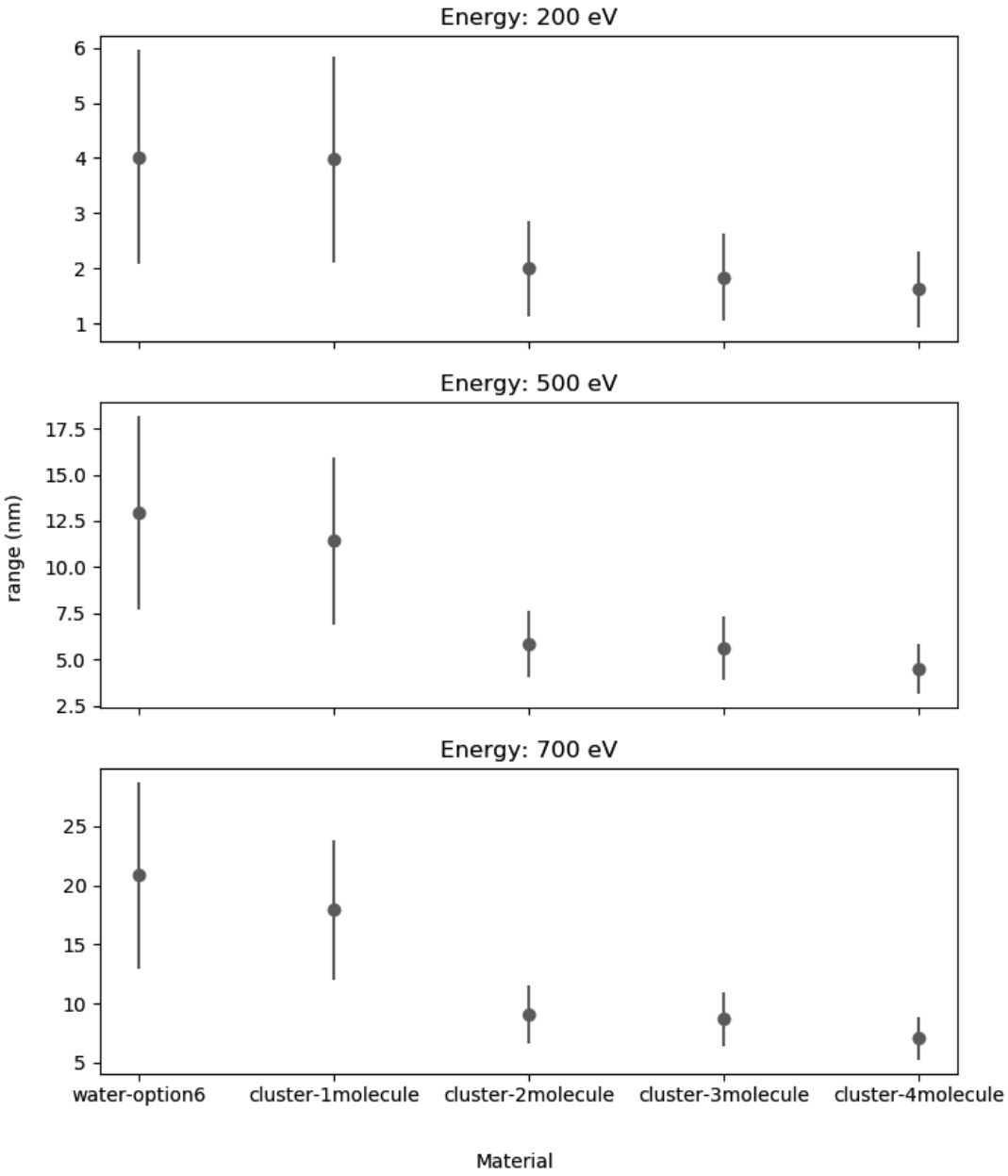


FIGURE 4.3 – Le pénétration en fonction du nombre de molécules dans le cluster.

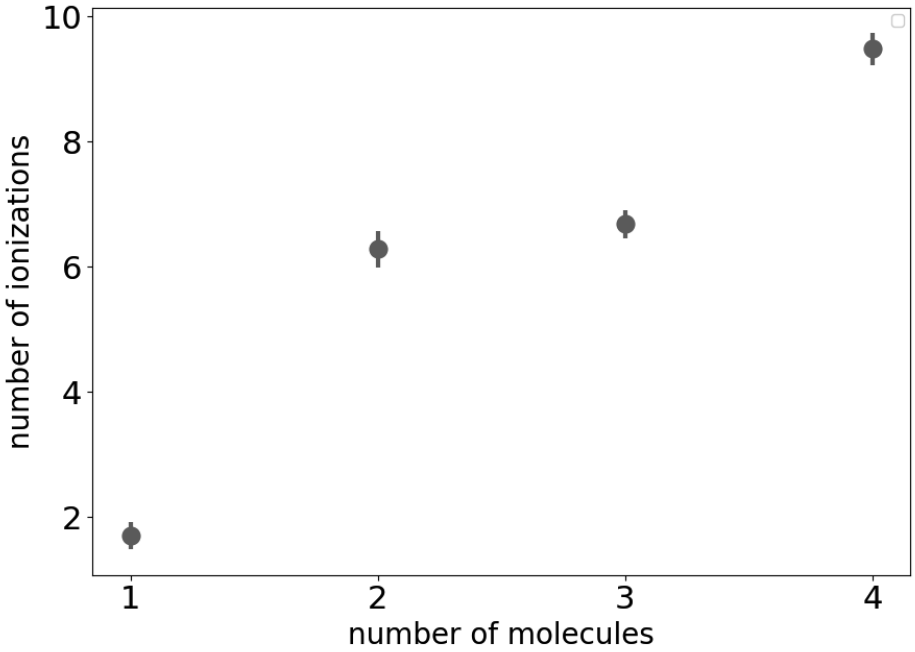


FIGURE 4.4 – Le nombre moyen d'ionisations par événement en fonction du nombre de molécules dans le cluster.

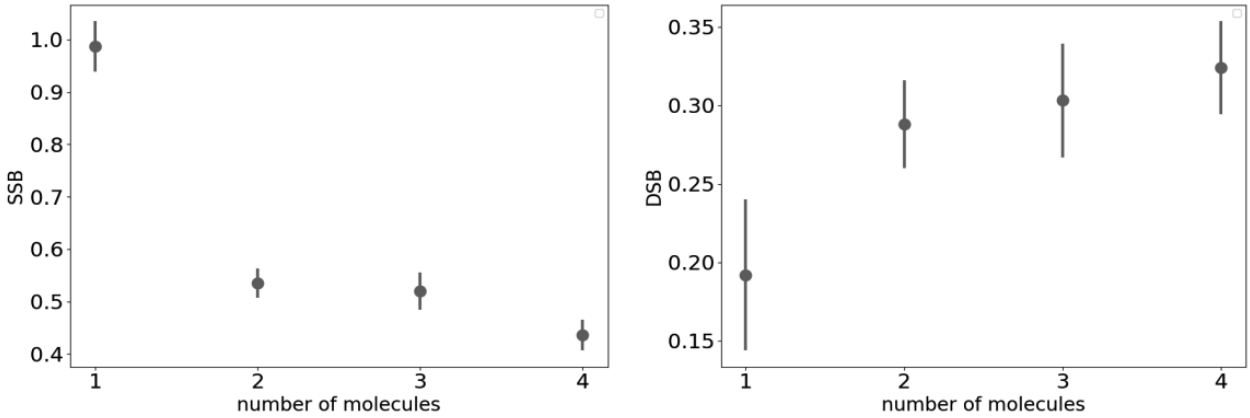


FIGURE 4.5 – SSB (à gauche) et DSB (à droite) induits par des électrons obtenus en fonction du nombre de molécules dans le cluster.

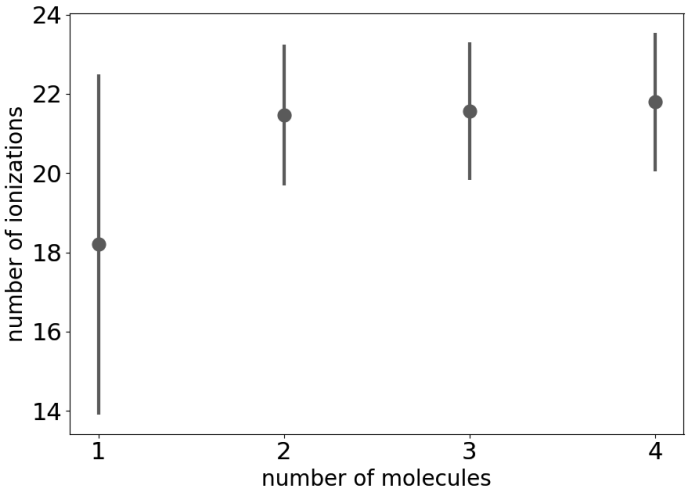


FIGURE 4.6 – Le nombre moyen d'ionisations par événement calculé pour un volume plus grand (x100) en fonction du nombre de molécules dans le cluster.

la pénétration présentés dans les figures 4.1, 4.2 et 4.3 respectivement sont calculés dans une sphère de rayon de 1 m. Le nombre moyen d'ionisations par événement (Figure 4.4), induit par 1000 événements d'électrons avec une énergie de 500 eV, est calculé dans un petit cylindre de 2,3 nm de diamètre et de 3,4 nm de hauteur centré dans un cube de 10 nm de côté rempli de l'eau liquide (même géométrie que dans l'exemple ICSD de Geant4-DNA). Le cylindre est rempli de clusters d'eau. D'autre part, le nombre moyen de cassures simple et double brins (Figure 4.5) est calculé dans une boîte (cible) de 1 μm x 1 μm x 0,5 μm comme dans l'exemple "clustering" de Geant4-DNA. La cible considérée est faite de matériaux de clusters d'eau. Le nombre de cassures est calculé en utilisant l'algorithme "DBSCAN" (Density Based Spatial Clustering of Applications with Noise 3.7) et la méthodologie est décrite en détail dans [65]. Les barres d'erreur dans ces figures correspondent aux variations statistiques entre les sorties de simulations effectuées à l'aide de différentes graines aléatoires "random seeds".

Lorsqu'on passe d'une molécule d'eau simple à un cluster de 2 molécules, le libre parcours moyen diminue fortement, puis continue à diminuer mais avec une diminution moins importante. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que l'augmentation des sections efficaces est plus importante entre une molécule et les clusters plus grands, qui sont plus proches les uns des autres. Dans les Figures 4.2 et 4.3, le pouvoir d'arrêt et la pénétration simulés en utilisant les sections efficaces calculées avec notre modèle 1CW sont comparés à ceux simulés avec les modèles de Geant4, et montrent un bon accord. L'augmentation du nombre d'ionisations en

fonction du nombre de molécules était prévue. Comme les sections efficaces augmentent avec l'augmentation du nombre de molécules, la probabilité d'ionisation augmente ainsi que le nombre d'ionisations. Ces modifications devraient entraîner des changements dans l'étape chimique de la simulation. Par conséquent, ce travail devrait être couplé à une étude chimique pour évaluer l'effet de l'utilisation des clusters de molécules d'eau sur l'étape chimique de la simulation. Le nombre d'ionisations augmente fortement avec le nombre de molécules dans le cluster. Pour vérifier que cette augmentation n'est pas due à la géométrie, nous avons augmenté le volume par 100. Les résultats sont présentés dans la Figure 4.6. Ces résultats montrent que le nombre d'ionisations augmente également, mais cette augmentation est moins importante dans le cas d'un plus grand volume. La simulation des dommages biologiques à l'aide de ces nouvelles sections efficaces montre que la modification des sections efficaces induira des changements dans les résultats de la simulation. L'utilisation de matériau plus condensé, dans le même volume cible avec les mêmes paramètres cinématiques, entraîne une augmentation de la DSB et une diminution de la SSB. Ces résultats soulignent la nécessité d'utiliser des sections efficaces précises dans les codes des simulations pour une meilleure estimation des effets des rayonnements sur les matières biologiques.

4.3 Mesure de la photoionisation de l'Adamantane par spectroscopie XPS

Dans cette section, nous présentons notre travail décrit dans [66], qui concerne la détermination de la structure électronique de la molécule d'adamantane ionisée à l'aide de plusieurs techniques spectroscopiques à haute résolution. Parmi ces techniques, la spectroscopie XPS a permis de révéler les contributions des deux sites carbonés (CH et CH_2) de la molécule, et ce résultat est soutenu par des calculs théoriques que nous avons effectués en utilisant l'approche 1DW pour déterminer les DDCS de la photoionisation de la molécule d'adamantane.

Ce travail était une collaboration entre plusieurs institutions académiques et de recherche en Suède, en France, en Allemagne et en Espagne. Chaque auteur de [66] a apporté sa contribution en termes d'expériences, d'analyses de données ou de calculs théoriques. Le but de ce travail était d'étudier la dissociation des dicationnes des adamantanes après leur ionisation de coeur au niveau de C-1s et leur désintégration Auger.

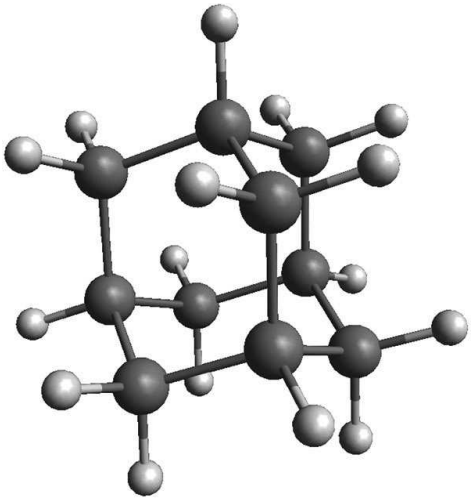


FIGURE 4.7 – Structure de l'Adamantane $(C_{10}H_{16})$.

L'adamantane $(C_{10}H_{16})$ est la plus petite molécule des diamantoïdes avec une cage en carbone entièrement entourée par des atomes d'hydrogène (Figure 4.7). L'adamantane est la molécule prototype des diamantoïdes, qui en raison de sa grande stabilité présente un grand intérêt tant en astrophysique que pour la nanotechnologie et la médecine. Cette molécule se compose de deux sites carbonés différents CH et CH_2, cela signifie que chaque atome de carbone de l'adamantane peut être lié à un ou deux atomes d'hydrogène.

La spectrométrie photoélectronique par rayons X (XPS pour X-Ray photoelectron spectrometry) est une technique de mesure des spectres de photoélectrons induits par des photons de rayons X. Cette technique repose sur l'utilisation de l'effet photoélectrique (Figure4.8), qui peut identifier les éléments présents dans un matériau ou qui recouvrent sa surface, ainsi que leur état chimique, la structure électronique globale et la densité des états électroniques dans le matériau. La XPS est une technique de mesure puissante car elle montre non seulement quels éléments sont présents, mais aussi à quels autres éléments ils sont liés.

La photoionisation correspond à l'interaction entre un photon suffisamment énergétique et un atome, une molécule ou un ion, conduisant à l'ionisation de l'espèce cible. Lors de ce processus, le photon incident a une énergie $E_i = h\nu$, arrache un électron à l'espèce cible A, conduisant à la formation d'un ion A^+ et d'un électron libre avec une énergie E_e selon l'équation suivante :

$$A + h\nu \longrightarrow A^+ + e^-, \tag{4.1}$$

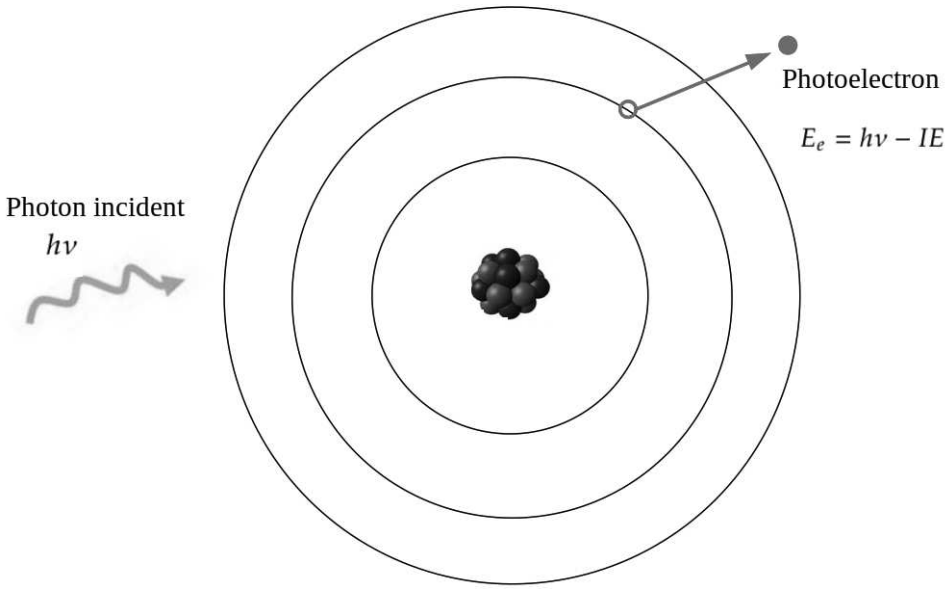


FIGURE 4.8 – Effet Photoélectrique.

avec

$$E_e = h\nu - IE \tag{4.2}$$

où IE est l'énergie d'ionisation de l'électron de la molécule.

Dans ce travail, la structure électronique de la molécule d'adamantane ionisée est déterminée à l'aide de la spectroscopie XPS. Les spectres XPS d'adamantane ont été enregistrés à une énergie de photon de 350 eV. La méthodologie expérimentale utilisée pour mésurer ces spectres est présentée dans [66]. Les expériences ont été menées au Synchrotron SOLEIL [67].
Pour comparer avec les mesures expérimentales, on a effectué des calculs théoriques. Afin d'obtenir les intensités XPS, on a calculé les sections efficaces doublement différentielles (DDCS) à un moment de transfert nul (q = 0) pour les 10 premières orbitales de l'adamantane. Le calcul est fait avec le modèle 1DW. L'énergie des photons $h\nu$ est égale à 350 eV. Les énergies d'ionisations des 10 premières orbitales de la molécule d'adamantane sont présentées dans le tableau 4.1. Le moment de transfert q est nul à cause de la transition dipolaire dans le cas de la photoionisation. Il est définie comme suit :

$$\vec{q} = \vec{k_i} - \vec{k_f} \tag{4.3}$$

orbitale	Énergie d'ionisation
1	-11.21867
2	-11.21866
3	-11.21866
4	-11.21866
5	-11.21162
6	-11.21162
7	-11.21158
8	-11.21158
9	-11.21158
10	-11.21151

TABLE 4.1 – Les énergies d'ionisation des 10 premières orbitales de la molécule d'adamantane calculées avec Gaussian09 avec la base 6-31G fixée au niveau de la théorie RHF.

Dans ce cas, l'opérateur d'ionisation $e^{i\vec{q}\vec{r}}$, qui décrit le passage de l'électron de l'état lié à l'état de continuum, peut être représenté comme suit :

$$e^{i\vec{q}\vec{r}} = 1 + i\vec{q}\vec{r} + ... \tag{4.4}$$

avec $\vec{r}$ est le vecteur position par rapport à l'origine.

Les fonctions d'onde moléculaires ont été calculées et testées, et les DDCS ont également été calculées avec la méthode décrite dans le premier chapitre.

La figure 4.9 représente le spectre XPS du C-1s enregistré à $h\nu = 350eV$. Cette figure montre deux barres qui représentent les valeurs de sections efficaces doublement différentielles DDCS des deux sites de carbone (violet pour les sites CH_2 et jaune pour les sites CH). Ces DDCS sont normalisées à 0.7. Les résultats théoriques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Le spectre XPS montre deux pics, l'une à 289.9 eV et l'autre à 290.1 eV, chaque pic correspond à un atome carbone avec un environnement chimique déterminé. Le premier pic correspond aux atomes C liés à deux atome H et l'autre pic correspond aux atomes C liés à un atome H. La distance entre les deux pics obtenus expérimentalement est égale à 200 meV qui est égale à la différence entre l'énergie d'ionisation minimale et maximale des 10 premières orbitales correspondant à l'atome C-1s. Les 10 orbitales moléculaires calculées sont présentées dans la Figure 4.10. Les quatre premiers orbitales correspondent aux groupes CH et le reste correspond aux groupes CH_2. $\rho(CH)$ et $\rho(CH_2)$

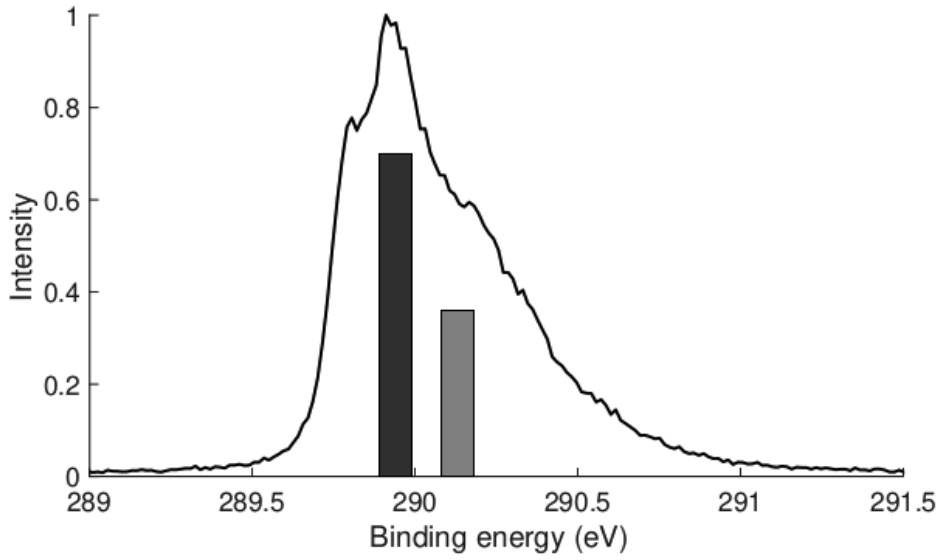


FIGURE 4.9 – Le spectre XPS du C-1s enregistré à $h\nu = 350eV$ et les valeurs de sections efficaces doublement différentielles DDCS des deux sites de carbone (violet pour les sites CH_2 et jaune pour les sites CH). Les DDCS sont normalisées à 0,7.

correspond aux densités électroniques associées aux groupes CH et CH_2 respectivement et sont calculées comme suit :

$$\rho(CH) = \sum_{i=1}^{4} |\phi_i|^2 \tag{4.5}$$

et

$$\rho(CH_2) = \sum_{i=5}^{10} |\phi_i|^2 \tag{4.6}$$

La densité électronique est principalement localisée sur le carbone de ce site. Un comportement similaire est observé pour les orbitales des groupes CH_2. Cela indique que les orbitales semblent être très bien localisées sur les groupes carbonés impliqués dans l'ionisation et montrent une sensibilité de site bien définie.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons intégré les sections efficaces différentielles et totales des clusters d'eau dans Geant4-DNA. Nous avons ensuite simulé le libre parcours

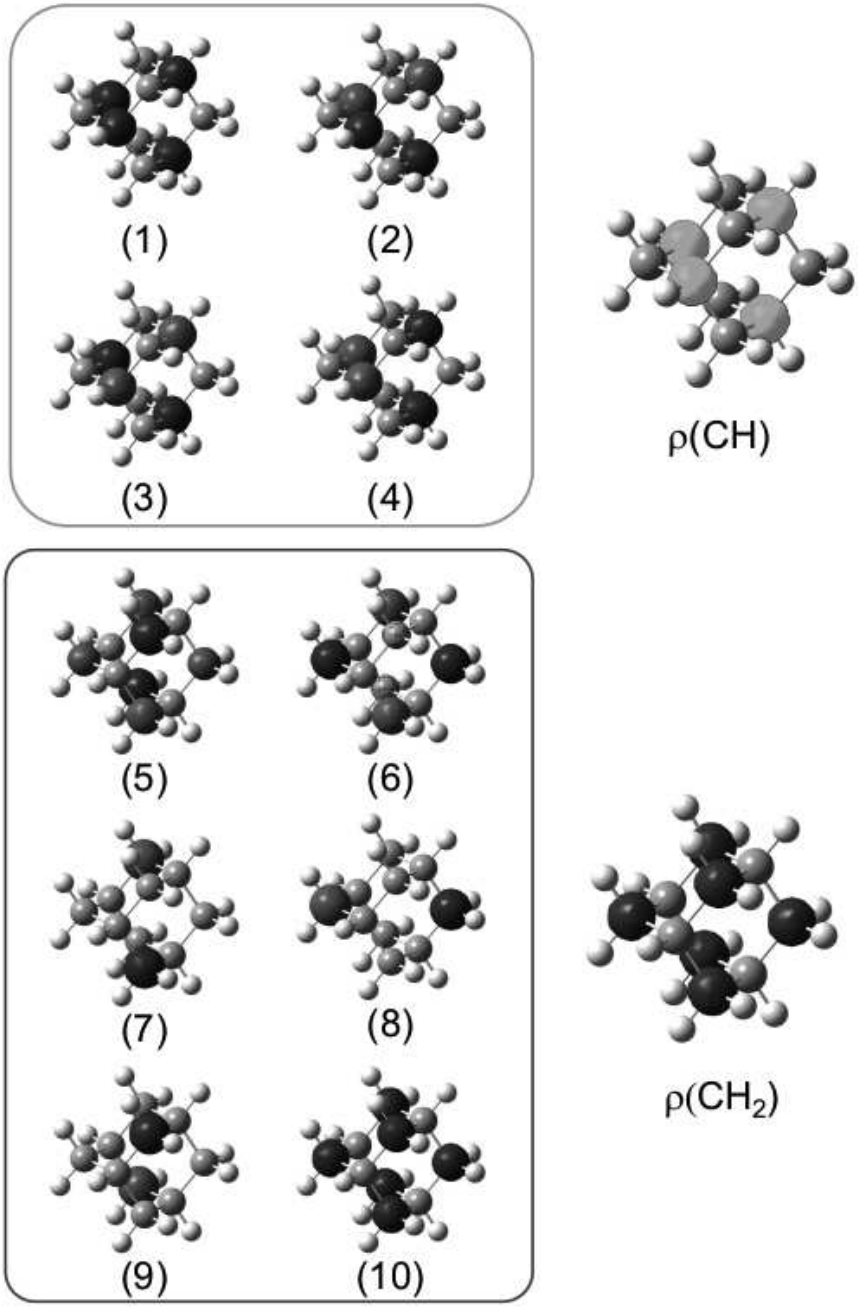


FIGURE 4.10 – Les orbitales moléculaires ϕ_i de l'adamantane, calculées au niveau HF/6-31G(d). Les orbitales (1-4) correspondent aux orbitales moléculaires 1s des sites CH et les orbitales (5-10) aux sites CH_2.

moyen, le pouvoir d'arrêt, la pénétration, le nombre moyen d'ionisations par événement, les SSB et les DSB dans des matériaux remplis de clusters de n molécules d'eau. Les résultats obtenus montrent que les quantités simulées varient en fonction du nombre de molécules dans les clusters, ce qui souligne l'importance de disposer de sections efficaces précises dans Geant4-DNA pour simuler avec précision les dommages biologiques et éviter de les sous-estimer.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons calculé les sections efficaces doublement différentielles de la photoionisation pour les dix premières orbitales de l'adamantane, représentant les orbitales 1s des atomes de carbone de cette molécule. Nous avons ensuite comparé les résultats à des mesures expérimentales de spectroscopie photoélectronique (XPS). Les résultats obtenus montrent un bon accord entre les deux, ce qui a permis d'identifier les contributions des deux sites carbone de la molécule d'adamantane, les sites CH et CH_2.

CHAPITRE 5

Implémentation des TDCS dans Geant4-DNA

5.1 Introduction

La plupart des codes Monte-Carlo existant utilisent des sections efficaces totales et simplement différentielles pour modéliser la cinématique de l'ionisation. En revanche, les sections efficaces doublement et triplement différentielles ne sont pas considérées et la cinématique des particules après ionisation (électrons éjectées et diffusées) est modélisée en utilisant les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion.

Dans ce chapitre, nous mettons en évidence l'importance de l'utilisation des sections efficaces triplement différentielles dans Geant4-DNA pour décrire la direction et l'angle d'éjection des électrons secondaires après l'ionisation du volume cible. Dans Geant4-DNA, l'électron primaire et l'électron secondaire sont déviés par rapport à l'électron incident suite à une ionisation. L'angle azimutal d'éjection est choisi

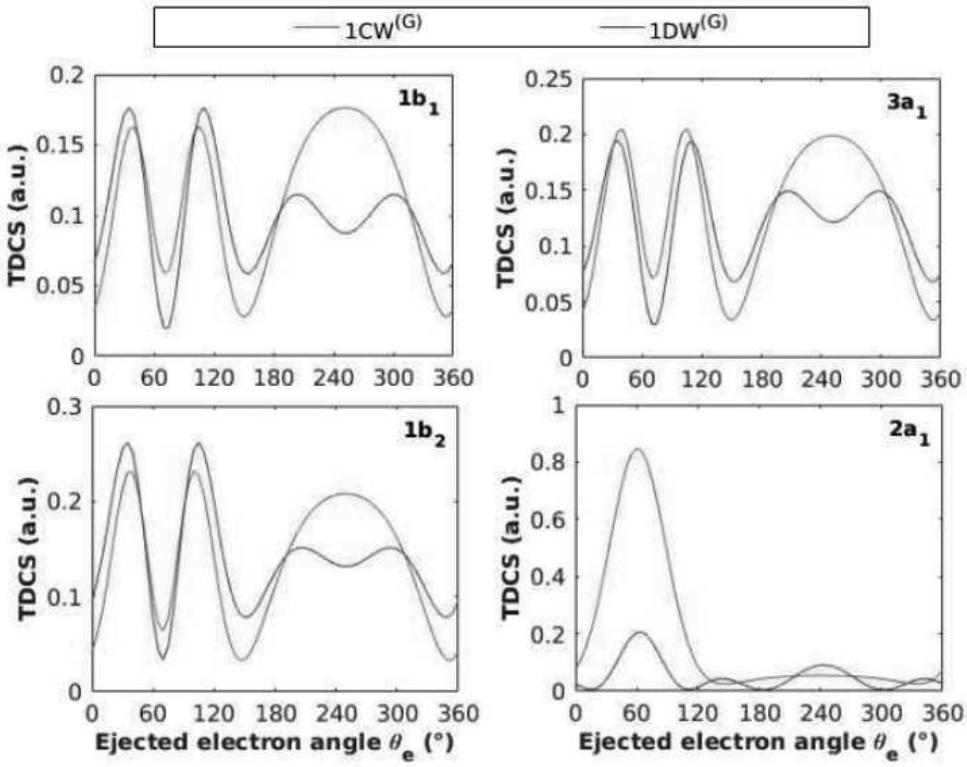


FIGURE 5.1 – Les sections efficaces triplement différentielles pour l'ionisation par impact électronique des quatre orbitales de valence externes de l'eau. Les cinématiques considérées sont : $E_i = 250eV$, $\theta_f = 15°$, $E_e = 10eV$ pour $1b_1$, $1b_2$, $2a_1$ et $E_e = 8eV$ pour $3a_1$. Les sections efficaces triplement différentielles calculées avec le modèle 1CW (ligne orange) sont comparées aux sections efficaces triplement différentielles calculées avec le modèle 1DW (ligne violette) [9].

selon une distribution uniforme, et la méthode utilisée pour sélectionner l'angle polaire de l'électron éjecté dépend de son énergie d'éjection (section 3.10).

Dans notre étude, les résultats de la simulation en utilisant la méthode de représentation de l'angle de l'électron éjecté utilisée dans Geant4 seront comparés à des simulations en utilisant nos sections efficaces triplement différentielles calculées avec le modèle 1DW. Cette comparaison nous permettra de déterminer si l'utilisation de ces TDCS dans Geant4-DNA a une incidence sur les résultats de la simulation.

5.2 1CW vs. 1DW

La figure 5.1 présente les TDCS calculées pour l'ionisation par impact électronique des quatre orbitales de valence externes de l'eau en utilisant deux modèles différents : le modèle 1CW et le modèle 1DW.

L'analyse des TDCS montre que le modèle 1DW décrit mieux les résultats expérimentaux d'après [9]. Le modèle 1DW prend en compte l'influence des électrons de la molécule cible ionisée sur l'électron éjecté, ce qui permet de décrire plus précisément le processus d'ionisation par impact électronique et de mieux déterminer la direction des électrons éjectés. C'est pourquoi on a choisi d'utiliser le modèle 1DW pour calculer les TDCS qui seront intégrées dans le cadre de cette étude dans Geant4-DNA.

5.3 Sections efficaces triplement différentielles

Les TDCS sont calculées pour les 4 dernières orbitales de l'eau avec le modèle 1DW. Le calcul est fait pour une seule énergie incidente E_i qui est égale à 200 eV et pour des énergies éjectées allant de 0.001 eV jusqu'à la limite qui est égale à $E_i - IE/2$ avec IE est l'énergie d'ionisation de l'orbitale. Les figures 5.2, 5.3 et 5.4 présentent les TDCS pour différentes énergies éjectées en fonction de l'angle de l'électron éjecté θ_e. Une comparaison entre les TDCS pour $\theta_f = 1^\circ$ ainsi que pour $\theta_f = 160^\circ$ est également présentée. θ_f représente l'angle de l'électron diffusé. Les TDCS dans ces figures sont normalisées au maximum. Il existe un facteur de 10^{-5} entre les TDCS calculées pour $\theta_f = 1^\circ$ et celles calculées pour $\theta_f = 160^\circ$. Ce facteur est cohérent puisque les DDCS, qui représentent la probabilité d'interaction en fonction de θ_f, diminuent avec l'augmentation de θ_f.

5.4 Temps de calcul

Le calcul d'une valeur de section efficace triplement différentielle pour une orbitale donnée demande un temps de calcul d'environ 2 heures et 11 minutes. Pour effectuer ce calcul, il est indispensable de spécifier les paramètres cinématiques tels que l'énergie incidente, l'énergie éjectée, l'angle diffusé et l'angle d'éjection.
Pour notre étude, nous avons calculé les sections efficaces triplement différentielles pour les quatre dernières orbitales de la molécule d'eau, à partir d'une seule énergie incidente de 200 eV. Le calcul a été effectué pour 35 valeurs d'énergie éjectée allant

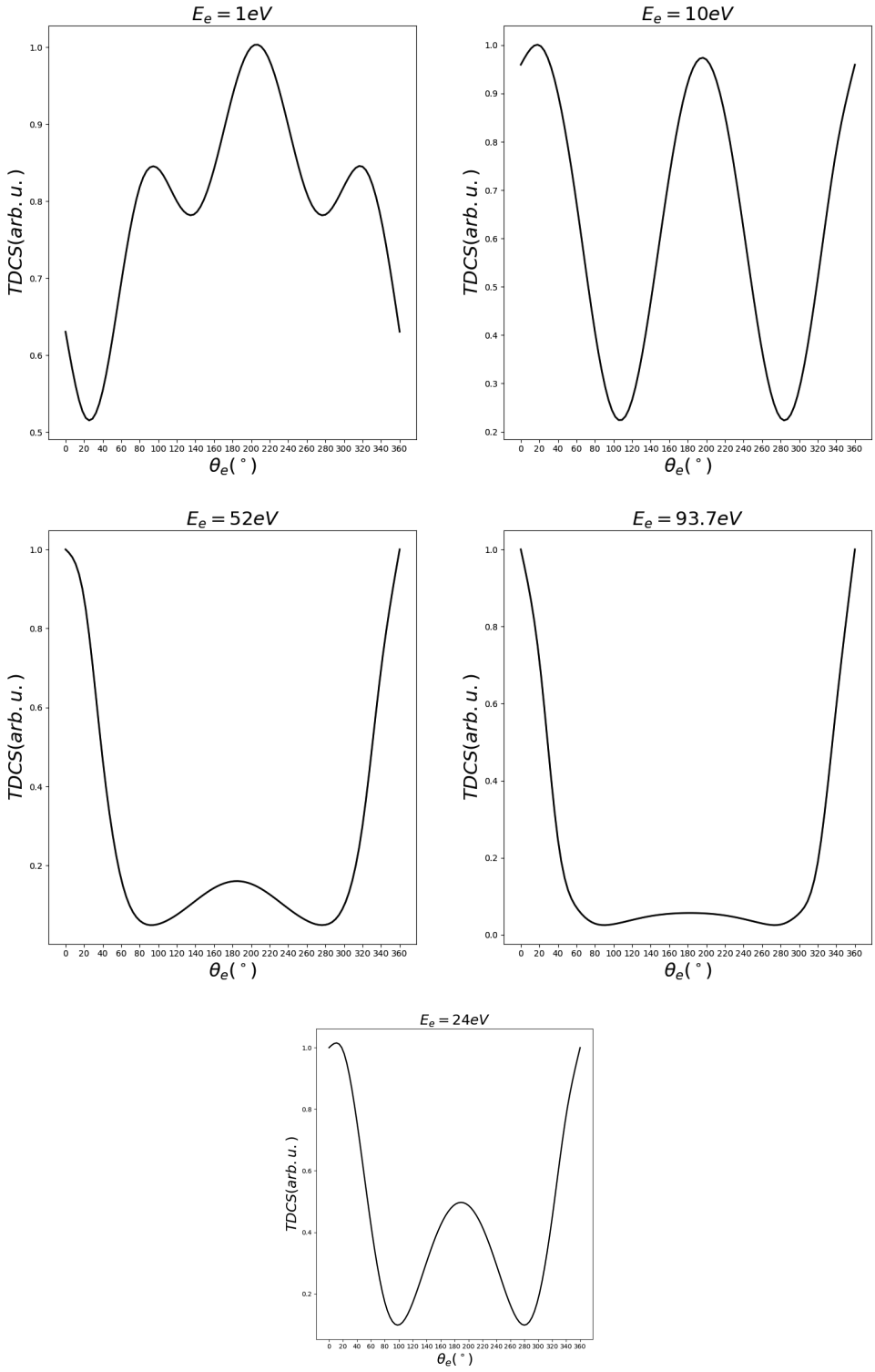


FIGURE 5.2 – Les sections efficaces triplement différentielles pour l'ionisation par impact électronique de la cinquième orbitale externe de l'eau pour des énergies éjectées égales à 1, 10, 52, 93 et 24 eV respectivement pour $E_i = 200eV$ et $\theta_f = 1^\circ$.

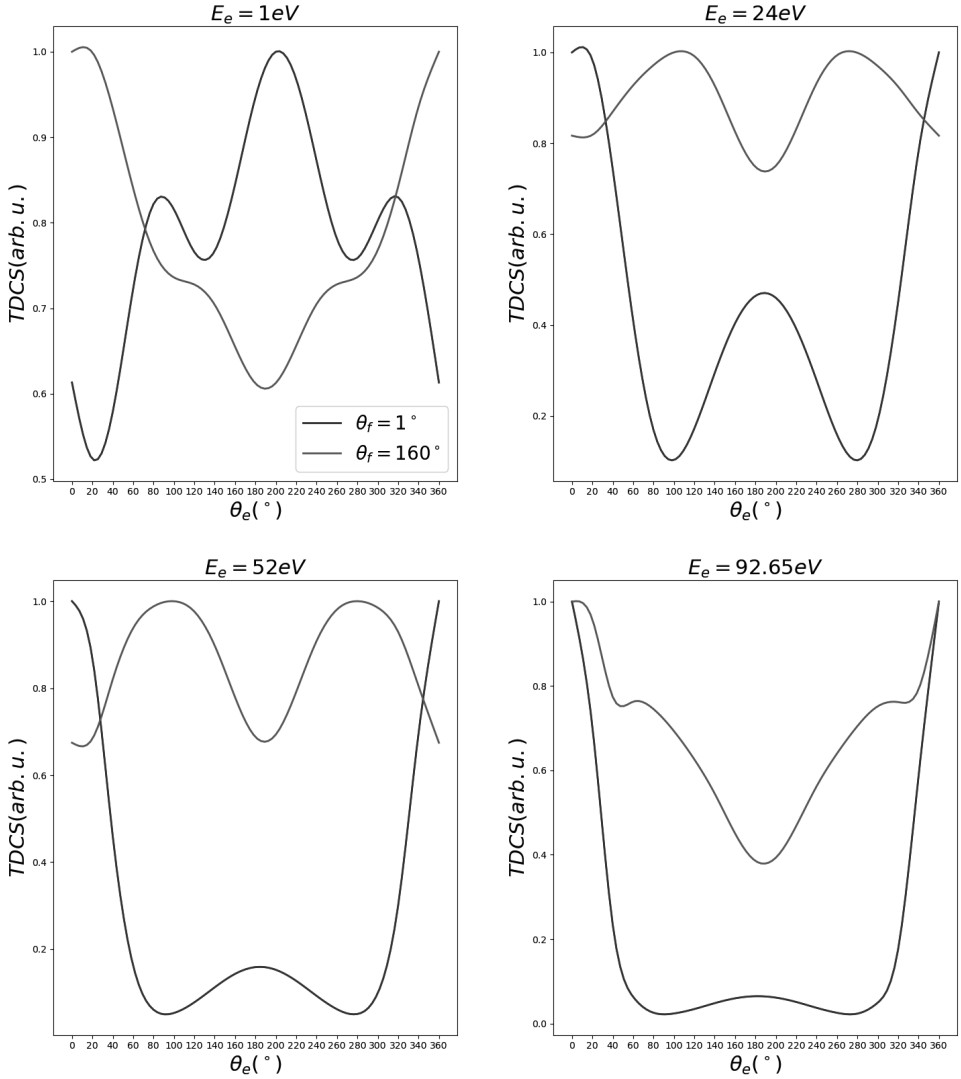


FIGURE 5.3 – Les sections efficaces triplement différentielles pour l'ionisation par impact électronique de la quatrième orbitale de l'eau sont présentées pour des énergies éjectées égales à 1, 24, 52 et 92.65 eV respectivement, $E_i = 200eV$ et $\theta_f = 1$ et 160°.

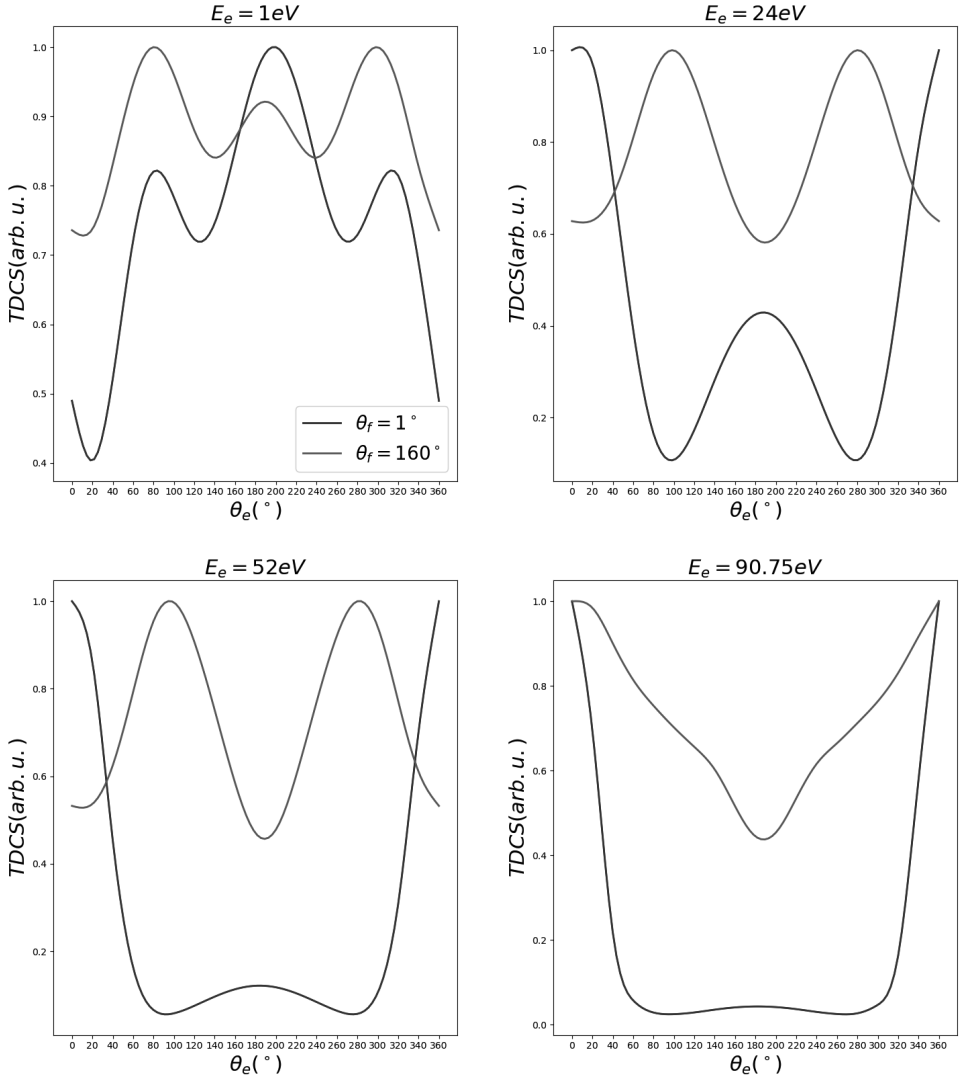


FIGURE 5.4 – Les sections efficaces triplement différentielles pour l'ionisation par impact électronique de la troisième orbitale de l'eau sont présentées pour des énergies éjectés égales à 1, 24, 52 et 90.75 eV respectivement, $E_i = 200eV$ et $\theta_f = 1$ et 160°.

de 0,001 eV jusqu'à la limite de $E_i - IE/2$, soit environ 93 eV, ainsi que pour 10 valeurs d'angles diffusés allant de 1 à 180° et 19 valeurs d'angles d'éjection allant de 0 à 360°.

Ainsi, étant donné qu'il y a $4 \times 35 \times 10 \times 19 = 26600$ valeurs de TDCS à calculer, le temps total de calcul pour toutes ces valeurs sur un seul processeur a été estimé à environ 3 484 600 minutes, soit environ 2420 jours, ce qui est très long. Par conséquent, on a fait le calcul sur l'HPC de l'Unistra avec 500 processeurs, ce qui a permis de réduire considérablement le temps de calcul à moins de 5 jours.

5.5 Implementation des TDCS et lecture des tables

Les sections efficaces mentionnées précédemment ont été introduites dans Geant4 sous la forme de tables de données (Figure 5.5) lors de ce travail de thèse. Ces sections efficaces sont lues avec la fonction $ReadTDCSFile()$ et retournées avec la fonction $GetTDCS()$. Dans cette dernière, plusieurs interpolations sont successivement effectuées. L'interpolation des valeurs est utilisée pour estimer les valeurs manquantes. La figure 5.6 explique les interpolations faites pour obtenir finalement la TDCS interpolée. Dans cette figure, la première étape (en rouge) consiste à interpoler les valeurs en fonction de l'angle éjecté θ_e. Les valeurs interpolées sont ensuite reinterpolées suivant θ_f (en bleu) puis une interpolation suivant l'énergie éjectée E_e (en violet) est effectuée pour obtenir la TDCS finale. Nous utilisons des interpolations linéaires couplées à des interpolations logarithmiques.

La méthode de calcul de l'angle d'éjection θ_e est implémentée dans une nouvelle fonction $FindThetae()$, de la façon suivante : Tout d'abord, nous tirons aléatoirement θ_e entre 0 et 360 à l'aide du générateur
$G4UniformRandom()$ de Geant4. Ensuite, nous tirons un nombre aléatoire compris entre 0 et 1 et le comparons au rapport $TDCS(\theta_e)/TDCS_{max}$, où $TDCS(\theta_e)$ est la valeur de la section efficace triplement différentielle interpolée à cet angle d'éjection θ_e, et $TDCS_{max}$ est la valeur maximale de la section efficace triplement différentielle pour la même énergie incidente et éjectée sur tout le domaine en θ_e. Si le nombre aléatoire est inférieur à ce rapport, alors nous acceptons la valeur de l'angle θ_e tirée au hasard. Cependant, si le nombre aléatoire est supérieur à ce rapport, nous rejetons cet angle et effectuons un nouveau tirage de θ_e entre 0 et 360.

Une fois que l'angle θ_e a été déterminé, il est nécessaire de définir le vecteur de direction de l'électron éjecté (x_e, y_e, z_e) en utilisant les équations suivantes :

```
1.0000000000000000E-002 1.00000000000000 0.000000000000000E+000 7.63273373914445
1.0000000000000000E-002 1.00000000000000 20.0000000000000 5.43552395349696
1.0000000000000000E-002 1.00000000000000 40.0000000000000 5.75457324317968
1.0000000000000000E-002 1.00000000000000 60.0000000000000 8.34775892283405
1.0000000000000000E-002 1.00000000000000 80.0000000000000 11.3480276129561
1.0000000000000000E-002 1.00000000000000 100.000000000000 12.9768603643465
1.0000000000000000E-002 1.00000000000000 120.000000000000 12.8942532895657
1.0000000000000000E-002 1.00000000000000 140.000000000000 11.9836418435370
1.0000000000000000E-002 1.00000000000000 160.000000000000 11.2099758100799
1.0000000000000000E-002 1.00000000000000 180.000000000000 10.8940662619962
1.0000000000000000E-002 1.00000000000000 200.000000000000 10.8476523307689
1.0000000000000000E-002 1.00000000000000 220.000000000000 10.8491495380369
1.0000000000000000E-002 1.00000000000000 240.000000000000 10.9323466141790
1.0000000000000000E-002 1.00000000000000 260.000000000000 11.3480525516633
1.0000000000000000E-002 1.00000000000000 280.000000000000 12.2083248358943
1.0000000000000000E-002 1.00000000000000 300.000000000000 13.0288318758276
1.0000000000000000E-002 1.00000000000000 320.000000000000 12.7671419517705
1.0000000000000000E-002 1.00000000000000 340.000000000000 10.7311441157956
1.0000000000000000E-002 1.00000000000000 360.000000000000 7.63273373914445
1.0000000000000000E-002 20.0000000000000 0.000000000000000E+000 2.981792901766369E-003
1.0000000000000000E-002 20.0000000000000 20.0000000000000 9.118370556974825E-003
1.0000000000000000E-002 20.0000000000000 40.0000000000000 1.708545821129838E-002
1.0000000000000000E-002 20.0000000000000 60.0000000000000 1.829637767032929E-002
1.0000000000000000E-002 20.0000000000000 80.0000000000000 1.788310039545314E-002
1.0000000000000000E-002 20.0000000000000 100.000000000000 1.836444346384135E-002
1.0000000000000000E-002 20.0000000000000 120.000000000000 1.357984241741741E-002
1.0000000000000000E-002 20.0000000000000 140.000000000000 4.550372549163261E-003
1.0000000000000000E-002 20.0000000000000 160.000000000000 6.002271648952237E-003
1.0000000000000000E-002 20.0000000000000 180.000000000000 2.488848170555011E-002
1.0000000000000000E-002 20.0000000000000 200.000000000000 4.431108752275143E-002
1.0000000000000000E-002 20.0000000000000 220.000000000000 4.445233852484157E-002
1.0000000000000000E-002 20.0000000000000 240.000000000000 3.099864941858680E-002
1.0000000000000000E-002 20.0000000000000 260.000000000000 2.671711037200814E-002
1.0000000000000000E-002 20.0000000000000 280.000000000000 3.841701370122187E-002
1.0000000000000000E-002 20.0000000000000 300.000000000000 4.715614330923197E-002
1.0000000000000000E-002 20.0000000000000 320.000000000000 3.557915275234985E-002
1.0000000000000000E-002 20.0000000000000 340.000000000000 1.329476344080404E-002
1.0000000000000000E-002 20.0000000000000 360.000000000000 2.981792901766369E-003
1.0000000000000000E-002 40.0000000000000 0.000000000000000E+000 8.402895684929474E-004
1.0000000000000000E-002 40.0000000000000 20.0000000000000 9.279984439516981E-004
1.0000000000000000E-002 40.0000000000000 40.0000000000000 9.665003266695800E-004
1.0000000000000000E-002 40.0000000000000 60.0000000000000 9.719360900989117E-004
```

FIGURE 5.5 – Une partie du tableau TDCS pour l'orbitale 5 de la molécule d'eau, implémenté dans Geant4-DNA. La première colonne présente les énergies des électrons éjectés, la deuxième colonne pour les angles de diffusion des électrons, la troisième colonne pour les angles d'émission des électrons secondaires et la quatrième colonne pour les valeurs des TDCS pour cette orbitale.

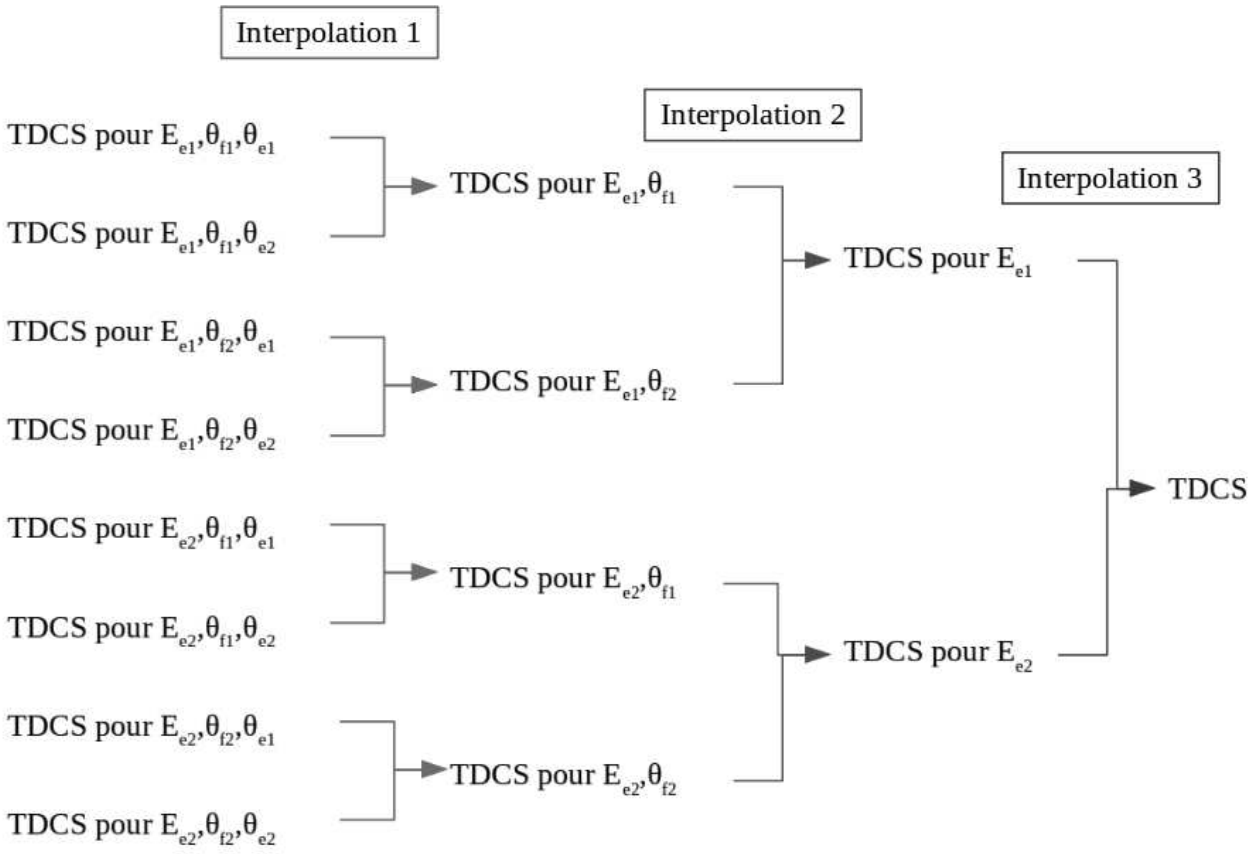


FIGURE 5.6 – Schéma d'interpolation.

$$x_e = sin\theta_e \times cos\phi_e; \tag{5.1}$$

$$y_e = sin\theta_e \times sin\phi_e; \tag{5.2}$$

et

$$z_e = cos\theta_e. \tag{5.3}$$

Rappelons que l'angle azimutal ϕ est tiré aléatoirement entre 0 et 2π. Afin de vérifier l'implémentation des sections efficaces triplement différentielles (TDCS) dans Geant4, nous avons utilisé l'exemple "icsd" de Geant4DNA pour simuler la distribution angulaire des électrons éjectés, en fixant les valeurs de l'énergie incidente et éjectée ainsi que l'angle θ_f à des valeurs spécifiques. Puis nous avons comparé la courbe obtenue par la simulation Geant4 en utilisant les TDCS avec la courbe des TDCS en fonction de θ_e pour ces mêmes valeurs spécifiées. La même forme que celle obtenue dans les courbes des TDCS est également observée dans la simulation utilisant ces TDCS, ce qui confirme la validité de l'implémentation.

La figure 5.7 compare la distribution de l'angle polaire de l'électron éjecté obtenue par deux méthodes différentes pour les mêmes conditions cinématiques : $E_i = 200eV$, $E_e = 10eV$ et $\theta_f = 1^\circ$ et pour l'orbitale 5 de la molécule d'eau. Dans la première méthode (a), utilisant la méthode de Geant4, la probabilité que l'électron soit éjecté suivant un angle polaire donné est la même pour toutes les valeurs de l'angle éjecté. En revanche, dans la deuxième méthode (b), utilisant les TDCS, on observe trois pics à des angles particuliers : 10°, 200° et 350°, tandis que les probabilités sont les plus faibles pour les angles de 100° et 280°.

5.6 Distribution angulaire des énergies déposées

La Figure 5.8 montre la distribution angulaire des énergies déposées, calculées dans le référentiel des particules. Les simulations ont été effectuées avec 10 000 électrons ayant une énergie initiale de 200 eV dans un petit cylindre de 2.3 nm de diamètre et de 3.4 nm de hauteur centré dans un cube de 10 nm de côté. Les électrons primaires ont été initialement positionnés à (0,0,-1.15 nm) avec un momentum dirigé le long de l'axe z. Seul le premier step a été pris en compte, avant ce step l'énergie des électrons était de 200 eV. Les TDCS ont été calculées uniquement pour cette énergie incidente. Les barres d'erreur dans cette figure correspondent aux variations statistiques entre plusieurs simulations réalisées à partir de différentes graines aléatoires "random seeds". Ces résultats préliminaires montrent une différence entre la

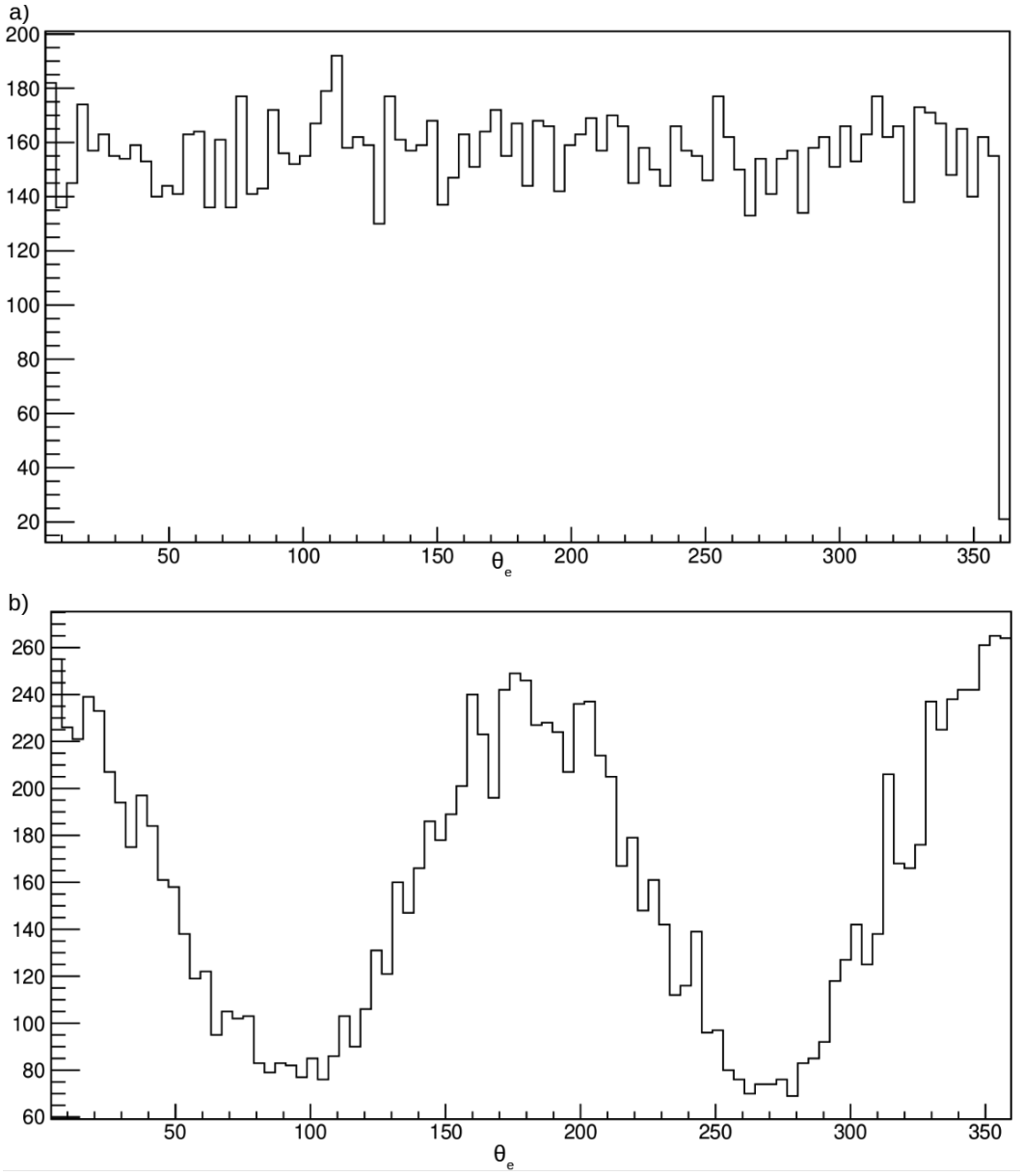


FIGURE 5.7 – Distribution de l'angle polaire de l'électron éjecté simulé en utilisant la méthode employée dans Geant4 (a) et en utilisant les TDCS (b). $\theta_f = 1°$, $E_i = 200eV$ et $E_e = 10eV$.

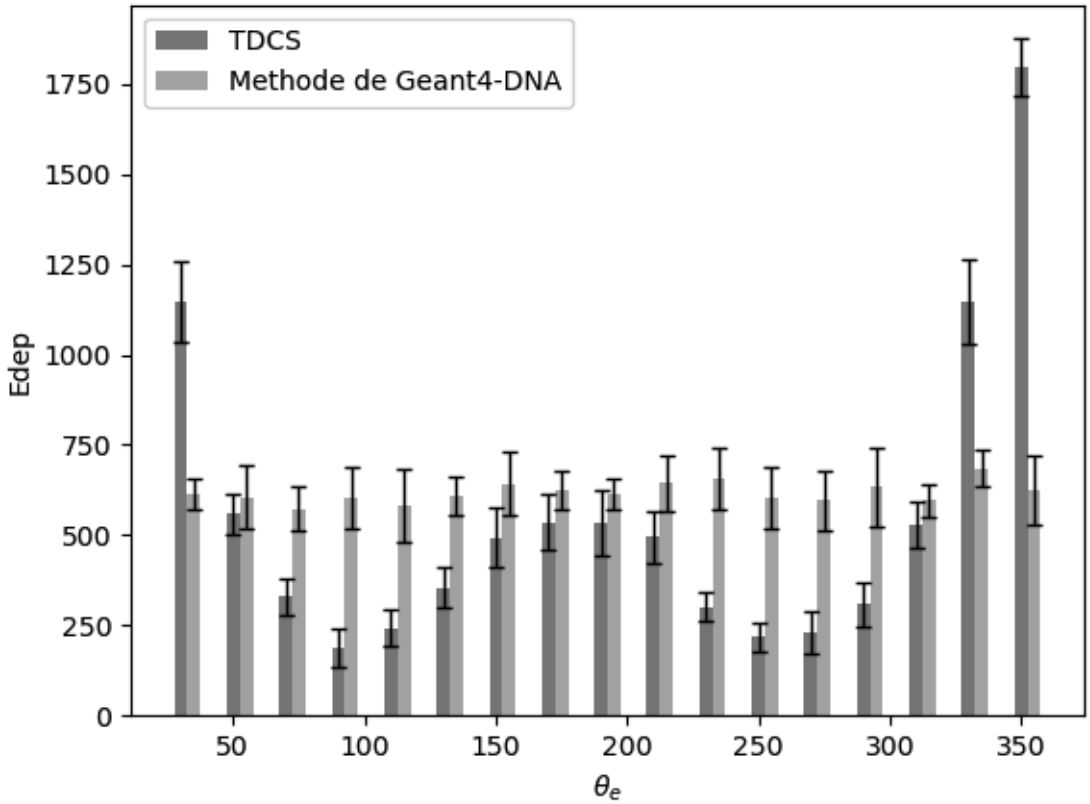


FIGURE 5.8 – Distribution angulaire des énergies déposées

distribution obtenue en utilisant la méthode de Geant4 et celle obtenue à l'aide des TDCS.

5.7 Conclusion

Dans ce chapitre, les TDCS de l'ionisation de la molécule d'eau par impact électronique sont implémentées dans Geant4-DNA afin d'améliorer la description de la cinématique des électrons après la collision. Les résultats indiquent une différence dans la distribution angulaire des dépôts d'énergie entre les deux méthodes utilisées pour représenter l'angle éjecté. Ces résultats soulignent l'importance de l'utilisation de modèles plus sophistiqués pour la description de la cinématique des électrons éjectés dans les simulations Monte-Carlo. En effet, même si le calcul des sections efficaces avec ce modèle qui prend beaucoup de temps et de ressources peut sembler coûteux, cela peut être justifié par l'importance des TDCS. Il serait certainement

intéressant d'évaluer l'impact de l'inclusion des TDCS sur la phase chimique de la simulation, étant donné que l'intégration de ces paramètres dans les simulations pourrait améliorer la précision de la simulation de la dose déposée.

CHAPITRE 6

Conclusion

Le travail présenté dans cette thèse consistait à appliquer un modèle théorique pour calculer les sections efficaces d'ionisation des molécules et les utiliser dans différents domaines, tels que la dosimétrie, la spectroscopie et la simulation des dommages biologiques radio-induits.

La première étape a consisté à décrire le modèle théorique et le programme utilisé pour le calcul des sections efficaces. Un code de calcul de "recentrage" a été utilisé pour décrire la fonction d'onde de la cible comme une combinaison linéaire de fonctions centrées en un point unique, à partir de fonctions d'onde moléculaires multicentriques obtenues à partir du code de chimie quantique Gaussian. En appliquant la première approximation de Born, avec des ondes planes, coulombiennes et distordues, et en utilisant le formalisme des ondes partielles, un code de calcul a été développé pour évaluer les sections efficaces d'ionisation, allant de la plus différentielle (sections efficaces triplement différentielles) à la plus intégrée (sections efficaces totales). Cette partie faisait suite à la thèse de Léna Mouawad sur les "Simulations Monte Carlo et étude théorique des dommages induits par les particules ionisantes à l'échelle macroscopique ainsi qu'à l'échelle moléculaire". Durant

sa thèse, Léna a calculé les sections efficaces triplement différentielles pour plusieurs molécules et ses résultats étaient en bon accord avec les résultats expérimentaux. Dans ma thèse, les sections efficaces de l'eau sont calculées pour valider le reste du programme. Les sections efficaces totales et simplement différentielles des clusters d'eau sont également calculées et une tendance ou corrélation est trouvé entre les sections efficaces des clusters de différentes tailles. Dans cette étude, les clusters d'eau, composés de plusieurs molécules d'eau, ont été traités comme une macro molécule différente de la molécule d'eau simple. La géométrie de cette macro molécule (les clusters d'eau) a été utilisée dans Gaussian pour générer les fonctions d'ondes multicentriques. Ces fonctions d'ondes ont ensuite été utilisées pour déterminer les fonctions d'ondes monocentriques, qui ont été utilisées pour calculer les sections efficaces. Les résultats présentés dans cette thèse ont été obtenus sur un *Intel*® Core™ i5-8265U CPU à 1,60 GHz $\times$ 8 et les simulations sur la version 11.0.1 de Geant4. Le calcul des sections efficaces est très coûteux en temps de calcul et en ressources CPU. Pour un cluster de 4 molécules d'eau par exemple, il faut environ 12 500 heures cpu pour chaque énergie incidente, soit l'équivalent d'une journée de calcul sur 500 processeurs. En raison de ressources limitées, nous n'avons pas pu réaliser ces calculs pour un cluster d'eau avec un nombre de molécules plus important.

Nous avons également étudié d'autres molécules, telles que la pyrimidine. Nous avons calculé les sections efficaces de cette molécule à l'aide des modèles 1CW et 1DW. Les résultats obtenus avec ces deux modèles étaient loin des autres résultats théoriques et expérimentaux, mais le modèle 1DW était plus proche que le modèle 1CW. Plusieurs améliorations peuvent être apportées pour obtenir des résultats plus précis, notamment l'utilisation d'ondes distordues pour les électrons incidents et diffusés. Nous avons essayé d'utiliser plusieurs ensembles de base comme l'ensemble 6-31G et l'ensemble RHF/3-21G recommandé dans [68], ainsi que de représenter la charge effective vue par l'électron éjecté en s'éloignant de la cible comme dans [69], mais les résultats n'étaient pas satisfaisants. Les calculs utilisant des ensembles de bases plus grands ont été trouvés pour générer une erreur de superposition des ensembles de bases, réduisant ainsi la précision des potentiels d'ionisation calculés. Des méthodes post-HF, telles que MP2, ont également été testées dans des études précédentes sur l'ADN mais elles ont donné des différences minimes dans les sections efficaces d'ionisation calculées [68].

La deuxième partie de cette thèse consistait à appliquer notre modèle dans deux domaines principales. Dans la première application, les sections efficaces des clusters d'eau ont été utilisées dans Geant4-DNA pour étudier l'impact de changement des

sections efficaces sur les dommages biologiques. Les résultats obtenus ont montré que le dommage biologique variait en fonction de la taille des clusters, ce qui souligne l'importance d'utiliser des sections efficaces précises pour garantir la précision des simulations. A terme, l'utilisation de ces sections efficaces dans les systèmes de planification de traitement (TPS : *Treatment Planning System*) peut améliorer les simulations des dommages biologiques induits par les radiations ionisantes et établir des plans de traitement plus efficaces. Dans la deuxième application, nous avons calculé les sections efficaces doublement différentielles pour identifier les sites sensibles dans la molécule d'adamantane après photoionisation. Finalement, dans la troisième application, Nous avons utilisé ce modèle pour calculer les sections efficaces triplement différentielles de la molécule d'eau et les implémenter dans Geant4, afin de déterminer l'angle d'éjection des électrons éjectés. Les résultats ont montré une différence dans la distribution angulaire des dépôts d'énergie simulés en utilisant la méthode employée dans Geant4 et notre méthode basée sur les TDCS. Des études futures pourraient se concentrer sur l'évaluation de l'effet des TDCS sur la phase chimique de la simulation.

Dans une future étude, il sera possible d'étudier une molécule quelconque dans un milieu aqueux. A titre d'exemple, afin d'estimer les dégâts induits par les rayonnements ionisants sur les bases de l'ADN (Adénine, Cytosine, Guanine et Thymine), celles-ci doivent être considérées dans un milieu aqueux (i.e. cluster d'eau). Notre approche permet de considérer la molécule d'intérêt et son environnement (eau) et rendre les estimations des dégâts plus réalistes.

Désormais, il sera possible de calculer les sections efficaces d'une molécule utilisée en dosimétrie, comme l'alanine, puis de simuler la dose déposée dans des pastilles d'alanine et de comparer les résultats de la simulation avec des données expérimentales afin de valider notre simulateur. Ceci pourra être fait pour n'importe quelle autre molécule.

Il est clair qu'à ce stade, le processus d'ionisation est le seul processus considéré et pour des faibles valeurs d'énergie des électrons incidents. Toutefois, le formalisme développé dans cette thèse pourra être utilisé pour d'autres processus (excitation, vibration, etc..) ainsi que pour d'autres particules.

Enfin, il serait important d'évaluer l'impact de la prise en compte des sections efficaces triplement différentielles dans des simulations où des processus chimiques et radiochimiques sont activés induisant la création de radicaux libres.

Bibliographie

[1] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, and L. Sanche, *Resonant formation of dna strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons*, Science **287** (2000) no. 5458, 1658–1660.

[2] R. Abouaf and H. Dunet, *Structures in dissociative electron attachment cross-sections in thymine, uracil and halouracils*, The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics **35** (2005) 405–410.

[3] A. Kumar and M. D. Sevilla, *Low-energy electron attachment to 5 '-thymidine monophosphate : Modeling single strand breaks through dissociative electron attachment*, The Journal of Physical Chemistry B **111** (2007) no. 19, 5464–5474.

[4] J. Berdys, I. Anusiewicz, P. Skurski, and J. Simons, *Theoretical study of damage to dna by 0.2- 1.5 ev electrons attached to cytosine*, The Journal of Physical Chemistry A **108** (2004) no. 15, 2999–3005.

[5] I. E. Naqa, P. Pater, and J. Seuntjens, *Monte Carlo role in radiobiological modelling of radiotherapy outcomes*, Physics in Medicine and Biology **57** (2012) no. 11, R75.

[6] P. Bernhardt and H. G. Paretzke, *Calculation of electron impact ionization cross sections of DNA using the Deutsch–Märk and Binary-Encounter-Bethe*

formalisms, International Journal of Mass Spectrometry **223** (2003) 599–611.

[7] I. Plante and F. A. Cucinotta, *Binary-encounter-bethe ionisation cross sections for simulation of dna damage by the direct effect of ionising radiation*, Radiation Protection Dosimetry **166** (2015) no. 1-4, 19–23.

[8] Z. Francis, Z. E. Bitar, S. Incerti, M. A. Bernal, M. Karamitros, and H. N. Tran, *Calculation of lineal energies for water and DNA bases using the Rudd model cross sections integrated within the Geant4-DNA processes*, Journal of Applied Physics **122** (2017) no. 1, 014701.

[9] L. Mouawad, *Monte Carlo simulations and a theoretical study of the damage induced by ionizing particles at the macroscopic scale as well as the molecular scale*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2017.

[10] L. Mouawad, P.-A. Hervieux, C. D. Cappello, J. Pansanel, A. Osman, M. Khalil, and Z. E. Bitar, *Triple differential cross sections for the ionization of formic acid by electron impact*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **50** (2017) .

[11] L. Mouawad, P.-A. Hervieux, C. D. Cappello, J. Pansanel, V. Robert, and Z. E. Bitar, *Triple differential cross sections for the ionization of tetrahydrofuran by electron impact*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **51** (2018) .

[12] L. Mouawad, P.-A. Hervieux, C. D. Cappello, J. Pansanel, V. Robert, and Z. E. Bitar, *Triple differential cross sections for the ionization of pyrimidine by electron impact*, Eur. Phys. J. D (2018) .

[13] A. Nasreddine, *Alanine/EPR dosimetry for low to medium energy X-ray radiation processing control*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2020.

[14] Magnettech, *Manual and documentation MiniScope MS 5000 and MS 5000X EPR spectrometer with scientific grade performance*, Freiberg Instruments (2019) .

[15] M. Born, *Quantum mechanics of collision processes*, Zeit fur Phys **38** (1926) 803.

[16] A. Messiah, *Mécanique quantique, Tome 2*. 1964.

[17] Z. Francis, *Simulations Monte-Carlo et étude microdosimétrique pour des irradiations cellulaires à faibles doses en neutrons de 14 MeV*. PhD thesis, UNIVERSITE BLAISE PASCAL, 2007.

[18] M. J. F. et al., *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009) .

[19] H. Hafied, A. Eschenbrenner, C. Champion, M. Ruiz-Lopez, C. D. Cappello, I. Charpentier, and P.-A. Hervieux, *Electron momentum spectroscopy of the valence orbitals of the water molecule in gas and liquid phase : A comparative study*, Chemical Physics Letters **439** (2007) 55–59.

[20] M. F. Khelladi, A. Mansouri, C. D. Cappello, I. Charpentier, P.-A. Hervieux, M. Ruiz-Lopez, and A. C. Roy, *Angular distributions in the double ionization of DNA bases by electron impact*, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **49** (2016) .

[21] C. D. Cappello, P.-A. Hervieux, I. Charpentier, and M. Ruiz-Lopez, *Ionization of the cytosine molecule by protons : Ab initio calculation of differential and total cross sections*, Phys. Rev. A **78** (2008) .

[22] C. D. Cappello, I. Charpentier, S. Houamer, P.-A. Hervieux, M. Ruiz-Lopez, A. Mansouri, and A. C. Roy, *Triple-differential cross sections for the ionization of thymine by electrons and positrons*, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **45** (2012) .

[23] C. D. Cappello, Z. Rezkallah, S. Houamer, I. Charpentier, A. C. Roy, P.-A. Hervieux, and M. Ruiz-Lopez, *Ionization of thymine by electron impact : investigation of inner shell orbitals*, Eur. Phys. J. D **67** (2013) .

[24] H. D. Hafied, *Etude théorique de l'ionisation par impact électronique des molécules d'eau en phase gazeuse et liquide*. PhD thesis, Université de Metz, 2007.

[25] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, and G. R. Hutchison, *Avogadro : An Advanced Semantic Chemical Editor, Visualization, and Analysis Platform*, Journal of Chemical Information and Modeling **52** (2012) no. 7, 1939–1949.

[26] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley Sons, 3rd edition ed., 2017.

[27] K. Kaufmann and W. Baumeister, *Single-centre expansion of Gaussian basis functions and the angular decomposition of their overlap integrals*, J. Phys. B : At. Mol. Opt.Phys. **22** (1989) no. 1, .

[28] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematic functions*. 1972.

[29] E. W. Schmid, G. Spitz, and W. Lösch, *"Solution of the Radial Schrödinger Equation by the Fox-Goodwin Method," in Theoretical Physics on the Personal Computer*, Springer (1990) 136–148.

[30] W. Gropp, E. Lusk, and A. Skjellum, *Using MPI : portable parallel programming with the message-passing interface*, MIT press **1** (1999) .

[31] R. N. Barnett and U. Landman, *Structure and Energetics of Ionized Water Clusters :(H2O)n, n=2-5*, J. Phys. Chem. A **101** (1997) 164–169.

[32] I. V. Hertel, C. Hüglin, C. Nitsch, and C. P. Schulz., *Photoionization of Na(NH3)n and Na(H2O)n clusters : A step towards the liquid phase ?*, Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 1767.

[33] G. Öhrwall, R. F. Fink, M. Tchaplyguine, L. Ojamäe, M. Lundwall, R. R. T. Marinho, A. N. de Brito, S. L. Sorensen, M. Gisselbrecht, R. Feifel, T. Rander, A. Lindblad, J. Schulz, L. J. Sæthre, N. Mårtensson, S. Svensson, and O. Björneholm, *the electronic structure of free water clusters probed by Auger electron spectroscopy*, J. Chem. Phys. **123** (2005) 054310.

[34] S. Legendre, *Etude de l'ionisation et de la dissociation d'H2O induites par collision avec des ions multichargés rapides.* PhD thesis, Université de Caen, 2006.

[35] S. Maheshwary, N. Patel, N. Sathyamurthy, A. D. Kulkarni, and S. R. Gadre, *Structure and Stability of Water Clusters (H2O)n, n=8-20 : An Ab Initio Investigation*, J. Phys. Chem. A **105** (2001) 10525–10537.

[36] D. J. Wales, J. P. K. Doye, A. Dullweber, M. P. Hodges, F. Y. N. F. Calvo, J. Hernández-Rojas, and T. F. Middleton, *The Cambridge Cluster Database*, `http://www-wales.ch.cam.ac.uk/CCD.html`.

[37] M. A. Bolorizadeh and M. E. Rudd, *Angular and energy dependence of cross sections for ejection of electrons from water vapor. I. 50–2000-eV electron impact*, Phys. Rev. A **33** (1986) 882–887.

[38] C. Opal, E. Beaty, and W. Peterson, *Tables of secondary-electron-production cross sections*, Atomic Data **4** (1972) 209–253.

[39] D. A. Vroom and R. L. Palmer, *Measurement of energy distributions of secondary electrons ejected from water vapor by fast electrons*, J. Chem. Phys. **66** (1977) 3720.

[40] M. C. Bordage, J. Bordes, S. Edel, M. Terrissol, X. Franceries, M. Bardiès, N. Lampe, and S. Incerti, *Implementation of new physics models for low*

energy electrons in liquid water in Geant4-DNA, Phys. Med. **32** (2016) 1833–1840.

[41] S. Incerti, I. Kyriakou, M. A. Bernal, M. C. Bordage, Z. Francis, S. Guatelli, V. Ivanchenko, M. Karamitros, N. Lampe, S. B. Lee, S. Meylan, C. H. Min, W. G. Shin, P. Nieminen, D. Sakata, N. Tang, C. Villagrasa, H. N. Tran, and J. M. C. Brown, *Geant4-DNA example applications for track structure simulations in liquid water : A report from the Geant4-DNA Project*, Med.Phys. **45** (2018) e722–e739.

[42] J. Schutten, F. J. de Heer, H. R. Moustafa, A. J. H. Boerboom, and J. Kistenmaker, *Gross-and partial-ionization cross sections for electrons on water vapor in the energy range 0.1–20 keV*, J. Chem. Phys. **44** (1966) 3924–3928.

[43] M. V. V. S. Rao, I. Iga, and S. K. Srivastava, *Ionization cross-sections for the production of positive ions from H2O by electron impact*, J.Geophys. Res. **100** (1995) 26421–26425.

[44] W. Lotz, *An Empirical Formula for the Electron-Impact Ionization Cross-Section*, Zeischrift für Physik **206** (1967) 205–211.

[45] *Cours de biologie en ligne : ADN - STRUCTURE ET PROPRIETES*, `http://www.jpboseret.eu/biologie/index.php?option=com_content&view=article&id=54&Itemid=175`, 2015.

[46] S. Agostinelli and et al., *Geant4–a simulation toolkit*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A **506** (2003) 250–303.

[47] *Geant4*, `http://www.geant4.org/geant4/`. Accessed on 20 Feb 2023.

[48] J. Allison and et al., *Geant4 developments and applications*, IEEE Transactions on Nuclear Science **53** (2006) no. 1, 270–278.

[49] J. Allison and et al., *Recent developments in Geant4*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A **835** (2016) 186–225.

[50] G. Collaboration, *Introduction to Geant4 : version Geant4 9.5.0*, tech. rep., CERN, 2011.

[51] *Geant4 Physics Reference Manual*. 2014. Version geant4 10.1.

[52] S. Incerti et al., *The GEANT4-DNA project*, International Journal of Modeling, Simulation and Scientific Computing **1** (2010) no. 2, 157–178.

[53] S. Incerti et al., *Energy deposition in small-scale targets of liquid water using the very low energy electromagnetic physics processes of the Geant4 toolkit*,

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **306** (2013) 158–164.

[54] M. Bernal, M. Bordage, J. Brown, M. Davídková, E. Delage, Z. El Bitar, S. Enger, Z. Francis, S. Guatelli, V. Ivanchenko, et al., *Geant4-DNA example applications for track structure simulations in liquid water : a report from the Geant4-DNA project*, Medical physics **43** (2016) no. 4, 1752–1766.

[55] M. Dingfelder, M. Inokuti, and H. Paretzke, *Inelastic-collision cross sections of liquid water for interactions of energetic protons*, Radiation physics and chemistry **59** (2000) 255–275.

[56] Y. K. Kim and M. E. Rudd, *Binary-encounter-dipole model for electron-impact ionization*, Phys. Rev. A **50** (1994) 3954.

[57] W. Hwang, Y. Kim, and M. E. Rudd, *New model for electronimpact ionization cross sections of molecules*, J. Chem. Phys. **104** (1996) 2956.

[58] B. Grosswendt and E. Waibel, *Transport of low energy electrons in nitrogen and air*, Nuclear Instruments and Methods **155** (1978) 145–156.

[59] W. Baek, M. Bug, H. Rabus, E. Gargioni, and B. Groszwendt, *Differential elastic and total electron scattering cross sections of tetrahydrofuran*, Physical Review A **86** (2012) no. 3, .

[60] W. Baek, A. Arndt, M. Bug, H. Rabus, and M. Wang, *Total electron-scattering cross sections of pyrimidine*, Physical Review A **88** (2013) no. 3, .

[61] M. U. BUG, *Nanodosimetric particle track simulations in water and DNA media*. PhD thesis, University of Wollongong, School of Physics, 2014.

[62] M. U. Bug, W. Y. Baek, H. Rabus, C. Villagrasa, S. Meylan, and A. B. Rosenfeld, *An electron-impact cross section data set (10eV– 1keV) of DNA constituents based on consistent experimental data : a requisite for Monte Carlo simulations*, Rad. Phys and Chem. **130** (2017) 459–479.

[63] S. Meylan, *Développement d'un outil de simulation multi-échelle adapté au calcul des dommages radio-induits précoces dans des cellules exposées à des irradiations d'ions légers (proton et alpha)*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2016.

[64] Z. Francis, C. Villagrasa, and I. Clairand, *Simulation of DNA damage clustering after proton irradiation using an adapted DBSCAN algorithm*, Comput. Meth. Programs. Biomed. **101** (2011) 265–270.

[65] Z. Francis, C. Villagrasa, and I. Clairand, *Simulation of DNA damage clustering after proton irradiation using an adapted DBSCAN algorithm*, Comput. Meth. Programs. Biomed. **101** (2011) 265–270.

[66] S. Ganguly, M. Gisselbrecht, P. Eng-Johnsson, R. Feifel, P.-A. Hervieux, Z. Alfaytarouni, R. F. Fink, S. Díaz-Tendero, A. Milosavljevic, P. Rousseau, et al., *Coincidence study of core-ionized adamantane : site-sensitivity within a carbon cage ?*, Physical Chemistry Chemical Physics (2022) , `hal-03864073`.

[67] *PLEIADES Beamline website*, `https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/lignes-de-lumiere/pleiades`, 2019.

[68] A. O. Colson, B. Besler, D. M. Close, and M. D. Sevilla, *Ab initio molecular orbital calculations of DNA bases and their radical ions in various protonation states : evidence for proton transfer in GC base pair radical anions*, J. Phys. Chem. **96** (1992) no. 2, 661–668.

[69] C. Champion, M. A. Quinto, and P. F. Weck, *Electron-and proton-induced ionization of pyrimidine*, The European Physical Journal D **69** (2015) 127.

Remerciements

Je suis convaincue que cette thèse m'a apporté bien plus que ce que j'ai pu y apporter, et je suis certaine que je ne suis plus la même personne qu'il y a trois ans, tant sur le plan personnel que professionnel. Cette expérience a eu un impact profond sur mon développement, et je suis infiniment reconnaissante pour tout ce que j'ai appris et vécu.

Cette thèse m'a permis de rencontrer et de travailler avec des personnes exceptionnelles, qui m'ont apporté de précieuses connaissances et qui ont contribué à enrichir mon parcours professionnel et personnel. Grâce à leur soutien, leur expertise et leur expérience, j'ai pu développer mes compétences en tant que chercheuse et individu. Je tiens à exprimer toute ma gratitude pour leur contribution à ma vie et à mon travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers mon directeur de thèse, Ziad El Bitar, pour sa confiance, sa disponibilité, sa générosité en matière de formation et d'encadrement, ainsi que pour la patience dont il a fait preuve tout au long de ces trois années. Sans son aide et son soutien, ce travail n'aurait jamais pu être réalisé. Je suis infiniment reconnaissante de tout ce qu'il

m'a appris et de l'opportunité qu'il m'a offerte. Je tiens également à le remercier pour son aide précieuse lors de mon arrivée en France, en particulier dans les démarches administratives et pour m'installer. Je voudrais également exprimer ma reconnaissance envers sa femme, Dalia, pour sa grande gentillesse, sa bienveillance et son accueil chaleureux lors de mon arrivée en France. Grâce à elle, j'ai pu me sentir chez moi malgré l'éloignement de mon pays.

Je suis infiniment reconnaissante envers Georges Noel pour sa confiance inébranlable à mon égard, qui m'a offert une réelle liberté de recherche et d'orientation. Son soutien indéfectible et sa bienveillance à mon égard ont été inestimables. Je suis très reconnaissante d'avoir eu la chance qu'il soit mon directeur de thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Paul-Antoine Hervieux pour sa contribution exceptionnelle à cette thèse. Je ne pourrai jamais assez le remercier pour tous les efforts et le temps qu'il a investis pour m'expliquer ce que je devais faire, ainsi que pour sa gentillesse, son soutien et son aide surtout dans l'article. Je ne pourrais certainement pas oublier de remercier Claude Dal Cappello pour la chance que j'ai eue de travailler avec lui. Cela a été un grand honneur pour moi. Je remercie également Lena Mouawad pour sa grande gentillesse et son assistance précieuse dans l'utilisation des codes de calcul de sections efficaces. Je souhaite aussi remercier Hélène Burckel et Christophe Mazzara pour leur grande gentillesse.

Je tiens à remercier tous les membres du jury qui ont accepté de lire et d'évaluer mon travail de thèse. Je suis honorée de bénéficier de leur expertise et de leur jugement sur la qualité de mes recherches et de mes résultats. Je tiens également à remercier chaleureusement Nicolas Arbor, Ziad Francis, Marie-Claude Bordage, Marie Vanstalle et Maria Boltoeva pour leur présence dans mon jury de soutenance à mi-parcours et pour leurs conseils et suggestions précieux.

Je remercie le Centre de Calcul Haute Performance de l'Université de Strasbourg pour son soutien à cette recherche en fournissant une assistance scientifique et un accès aux ressources informatiques. Une partie de ces ressources a été financée par le projet Equipex Equip@Meso (Programme Investissements

d'Avenir) et le CPER Alsacalcul/Big Data.
Je remercie tout particulièrement David Brusson et Michel Ringenbach pour leur aide quand j'avais des problèmes avec les codes.

Je remercie tous mes amis : Iman, Rim, Mariam, Hassan, Ghina, ... Vos encouragements, votre soutien moral, ainsi que nos moments de détente et de création de souvenirs ont été très précieux pour moi. Je suis reconnaissante de vous avoir dans ma vie. Je remercie Houssein pour son amitié et son aide précieuse lorsque je suis arrivée à Strasbourg, malgré la distance qui nous sépare maintenant, je sais que je peux toujours compter sur lui. Un grand merci à Bayan, qui m'a encouragé à postuler pour cette thèse et a été présente pour moi depuis mon Master 1. Son amitié m'a permis de rester motivée et de poursuivre mes objectifs malgré les difficultés. Je vous souhaite à tous plein de succès dans votre vie.

Je remercie mes parents, mes grands-parents, ma sœur et mon frère, pour leur soutien, leur amour inconditionnel et leur encouragement constant tout au long de ma vie. Sans eux, je n'aurais jamais pu atteindre ce stade de ma vie. Vous êtes très chers à mon cœur et je vous remercie du fond du cœur. Un énorme merci à ma mère qui a été présente dès le début de mon parcours éducatif, suivant de près mes progrès et m'encourageant à poursuivre mes rêves. Sa patience, son soutien inconditionnel et sa confiance en moi ont été essentiels pour moi. Je dédie cette thèse à ma famille et en particulier à ma mère.

Finalement, Merci à Abdallah, qui a été et restera toujours ma source de force, de soutien, d'espoir, d'amour et de tout ce qui est beau dans la vie.

Zeinab ALFAYTAROUNI

Conception et développement d'un simulateur de dosimètres de nouvelle génération

Résumé

Lorsque des particules ionisantes traversent un milieu biologique, elles interagissent avec ses constituants et peuvent causer des dommages biologiques. Les codes Monte Carlo couramment utilisés pour simuler ces dommages sont basés sur des sections efficaces qui déterminent les probabilités d'interaction des particules avec le milieu. Il est donc crucial de calculer ces sections efficaces pour des molécules complexes, non seulement dans le domaine médical, mais également pour des utilisations industrielles.

L'objectif de ma thèse était de développer un simulateur de dosimètre de nouvelle génération permettant d'évaluer les performances dosimétriques d'une molécule donnée pour une éventuelle utilisation industrielle ou médicale. Ce travail comprend deux étapes : la première consiste à calculer les sections efficaces d'interaction des particules avec la molécule d'intérêt, tandis que la deuxième étape consiste à intégrer ces sections efficaces dans l'outil de simulation Geant4-DNA pour simuler la trajectoire des particules et leurs interactions avec la molécule. Ainsi, il est possible de calculer les valeurs dosimétriques et de simuler les dommages au-delà de la dose déposée dans le cas d'une molécule d'intérêt biologique.

Mots clés : Sections efficaces, ionisation par impact électronique, simulations Monte Carlo, Geant4-DNA, cassures de brins d'ADN, dégâts biologiques.

Résumé en anglais

When ionizing particles traverse a biological medium, they interact with its constituents and can cause biological damage. Monte Carlo codes commonly used to simulate such damages are based on cross sections that determine the probabilities of particle interactions with the medium. Therefore, calculating these cross sections for complex molecules is crucial not only in the medical field but also for industrial uses.

The objective of my thesis was to develop a new generation dosimeter simulator that evaluates dosimetric performances of a given molecule for potential industrial or medical use. This work involves two stages: the first is to calculate cross sections of particle interactions with the molecule of interest, while the second stage is to integrate these cross sections into the Geant4-DNA simulation tool to simulate particle trajectories and their interactions with the molecule, allowing for dosimetric calculations and simulation of damages in the case of a biological molecule of interest.

Keywords : Cross sections, ionization by electron impact, Monte Carlo simulations, Geant4-DNA, DNA strand breaks, biological damage.