



Université Paul Sabatier – Toulouse III

- **Processus d'association moléculaire** en collaboration avec LLN
- **Spectroscopie électronique dans des collisions protons / molécules d'intérêt biologique**

A. Le Padellec

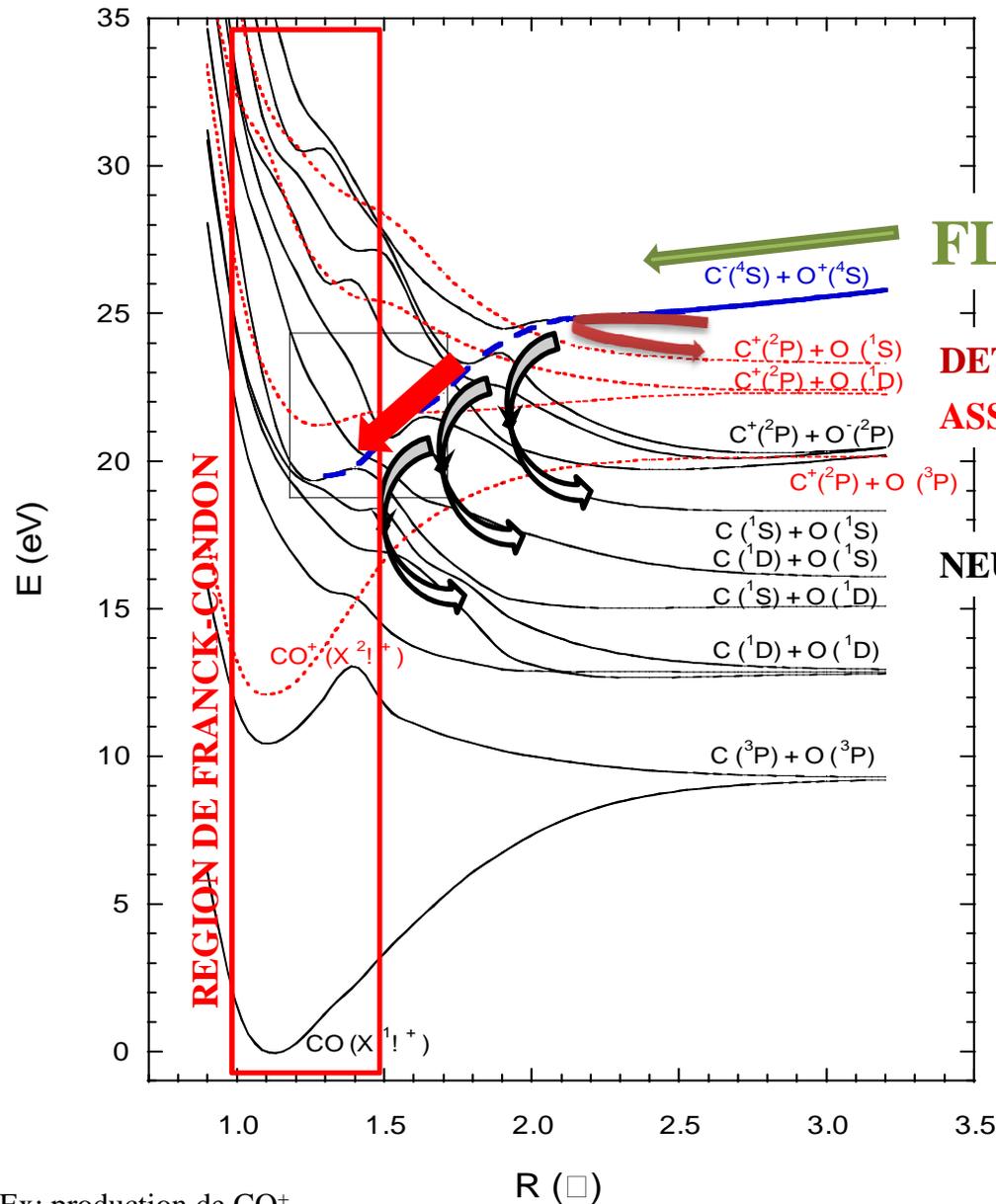
Processus d'association moléculaire

ASSOCIATION IONISANTE



- ↳ Processus efficace quand le temps passé par les noyaux dans la partie liée du potentiel est du même ordre de grandeur que la période de vibration \Rightarrow Région de Franck-Condon.
- ↳ L'ion moléculaire produit est formé dans divers états électroniques et ro-vibrationnels
- ↳ Quand l'énergie injectée dans le système est supérieure à l'énergie de dissociation de l'ion moléculaire \Rightarrow processus en compétition

Courbes d'énergie potentielle - processus en compétition



FLUX INITIAL

DETACHEMENT

ASSOCIATION IONISANTE

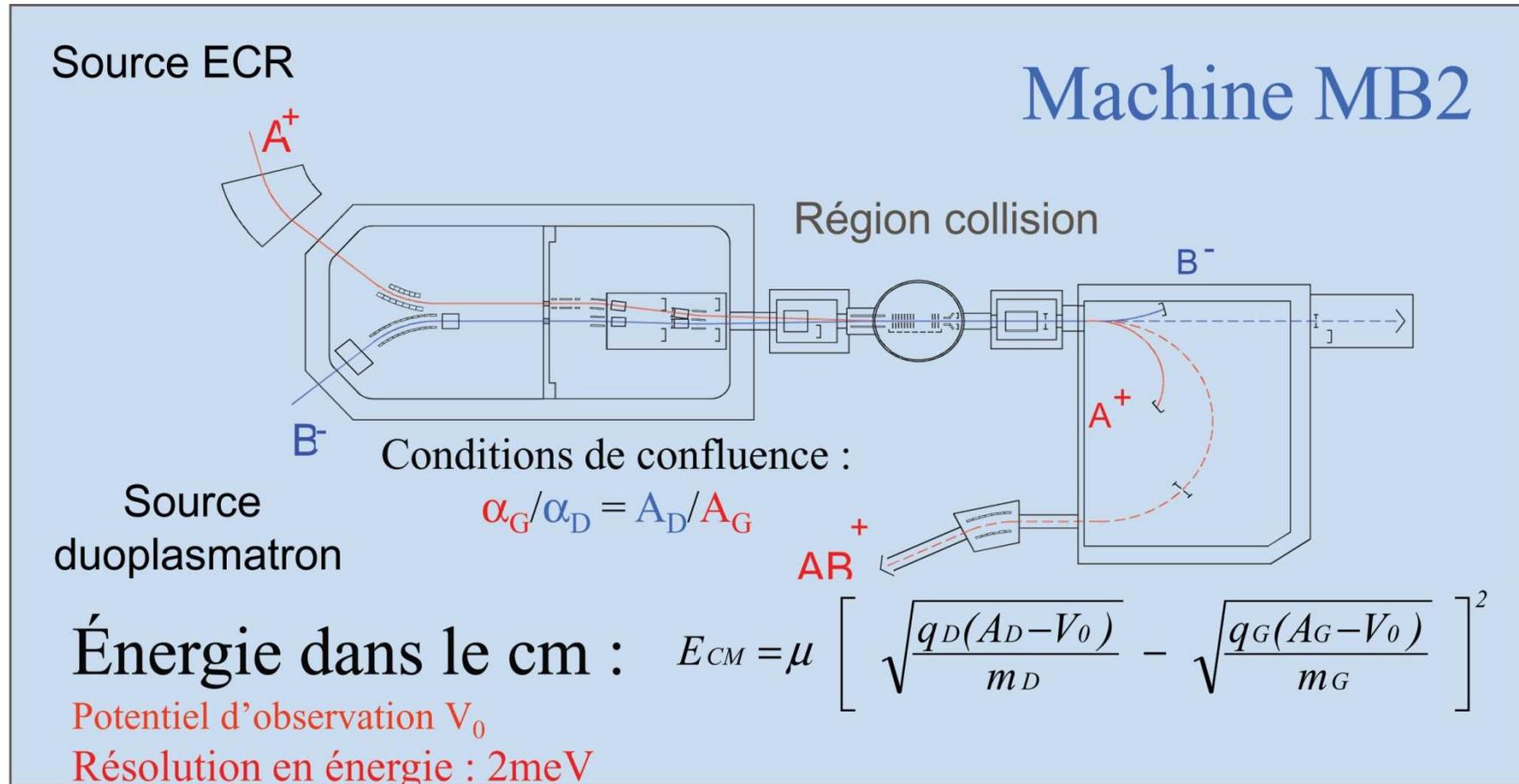
NEUTRALISATION MUTUELLE

⇒ Importance du nombre d'états ioniques corrélés au canal d'entrée

⇒ Emplacements et croisements des courbes des états ioniques avec les états cationiques et covalents essentiels !

Ex: production de CO^+

Montage expérimental en faisceaux confluents



↳ **Mesure de sections efficaces intégrales :**

$$\sigma = q_1 q_2 v_1 v_2 \frac{1}{v_r F} \frac{N(T)}{\int_0^T I_1(t) I_2(t) dt}$$

Production de diatomiques: association $C^+ + O^-$ et $O^+ + C^-$

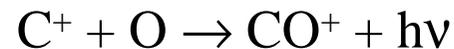
EXEMPLES D'APPLICATIONS...

- COMBUSTION

- ASTROCHIMIE

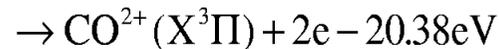
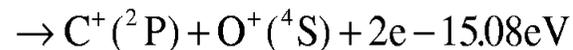
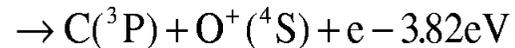
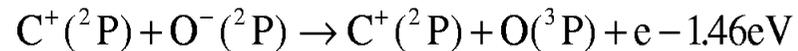
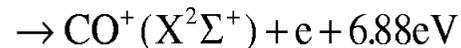
CO détecté en émission dans la supernovae 1987A: les processus qui conduisent aux productions de CO et CO^+ sont importants !

⇒ Association radiative $C + O \rightarrow CO + h\nu$

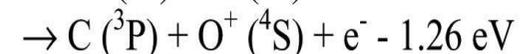
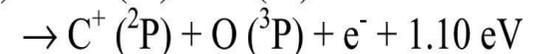
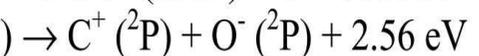
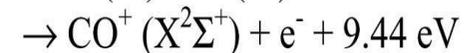
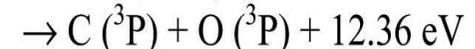


⇒ Association ionisante **NON CONSIDÉRÉE** $C + O \rightarrow CO^+ + e$ (endothermique) mais également $C^+ + O^- \rightarrow CO^+ + e$ ou $O^+ + C^- \rightarrow CO^+ + e$ (exothermiques)

ENERGETIQUE A 0 eV...



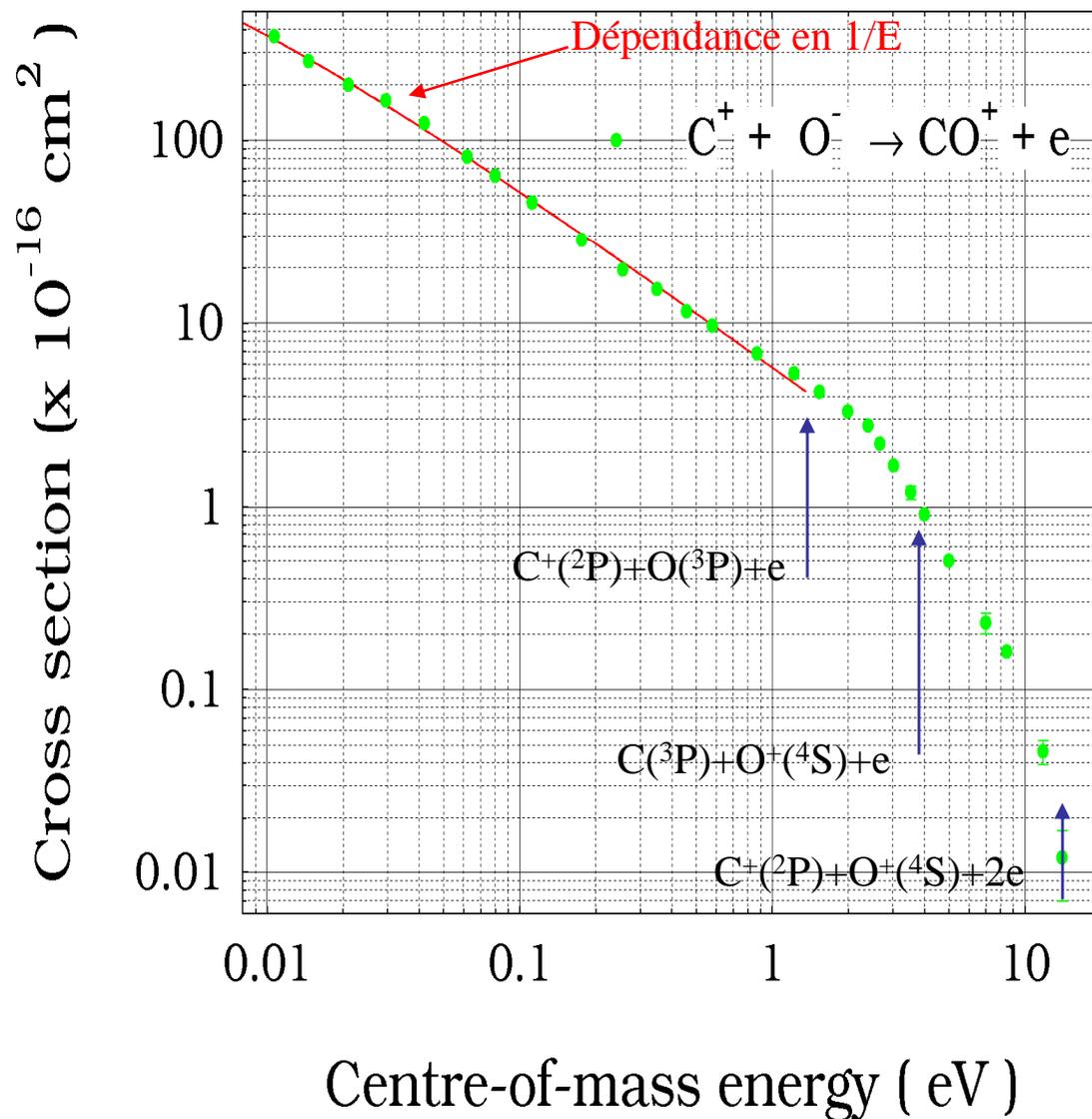
3 canaux ouverts !



5 canaux ouverts !

⇒ Neutralisation mutuelle (processus concurrent): efficacité liée au nombre de paires covalentes placées sous la voie d'entrée

Sections efficaces intégrales d'association ionisante

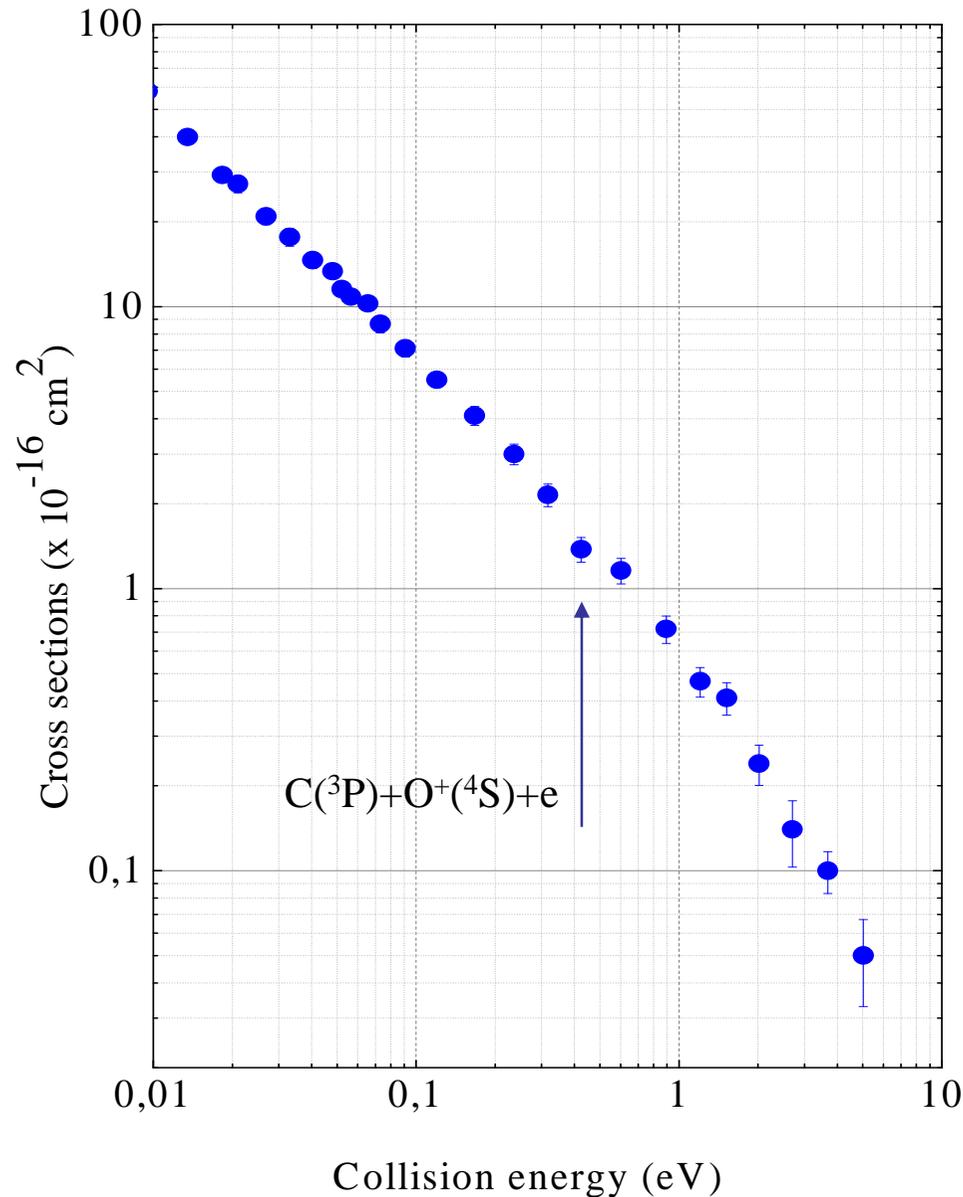


Limite supérieure théorique pour les sections efficaces (état fondamental):

$$\sigma_{AI}(E_{cm}) = \frac{\pi(N_{\max} + 1)^2 \hbar^2}{2\mu E_{cm}}$$

$\sigma = 3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ à 10 meV
 \Rightarrow Valeur expérimentale 8 fois plus faible ($3,7 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$)
 \Rightarrow 2 états excités (plus petits N_{\max} !)

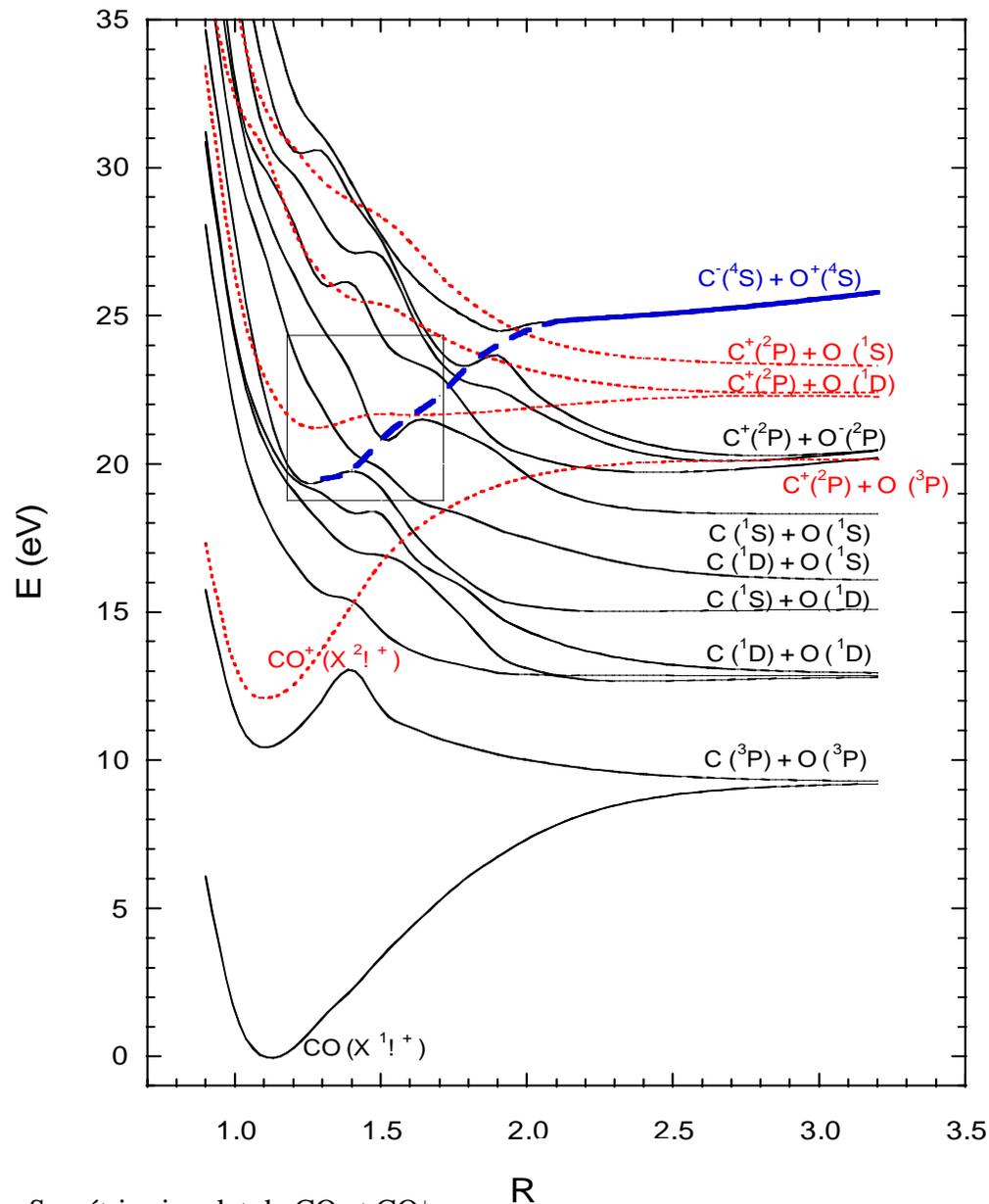
Sections efficaces intégrales d'association ionisante



\Rightarrow 12 états excités peuplables à 0 eV (/3)
 $\Rightarrow \sigma_{\text{exp}} = 5,0 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ à 10 meV (/37,0)

\Rightarrow forte compétition exercée par le canal de transfert d'ionisation $\text{C}^+ + \text{O}$: continuum vibrational de CO^+ (état fondamental) vers lequel l'autoionisation a lieu efficacement au-dessus de la limite de dissociation de CO^+

Essai d'analyse pour le canal $O^+ + C^-$



Symétrie singulet de CO et CO^+

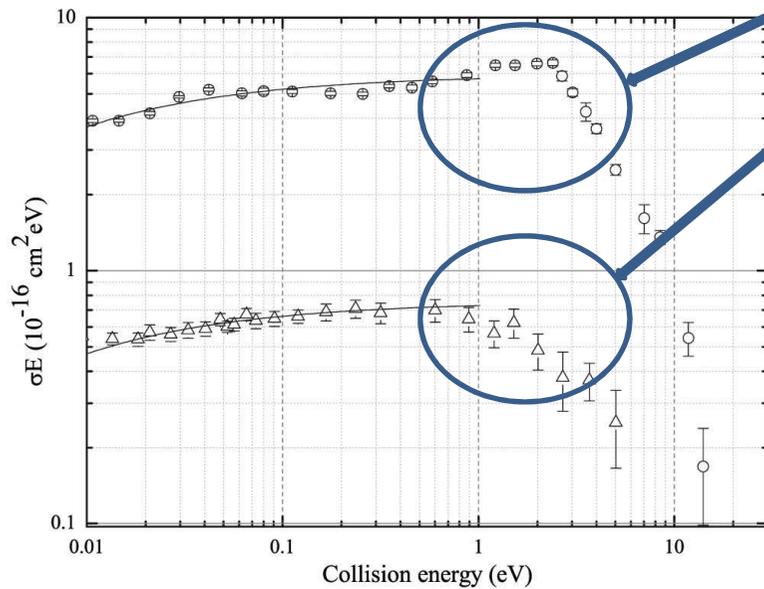
Fonctions d'onde CASSCF:
interprétation du processus en termes
de changements de configuration.

\Rightarrow le canal d'entrée $C^- + O^+$ présente
un chemin diabatique stabilisant à
travers les états les plus bas en
énergie.

\Rightarrow un paquet d'onde descendant ce
chemin traverse la région en énergie
où il peut se mélanger avec les états
de continuum des espèces ioniques
moléculaires.

\Rightarrow l'autoionisation a lieu dans la
région rectangulaire.

Comparaison $C^+ + O^-$ et $O^+ + C^-$



Augmentation du nombre de niveaux rovibrationnels accessibles à CO^+ : prise de flux à $C^+(^2P) + O(^3P) + e$

Les états liés de CO^+ sont sous le canal d'entrée: saturation de l'association ionisante à basse énergie

Combinaisons possibles de paires d'ions et les valeurs de spin total S qui correspondent, ainsi que les états de spin qui permettent l'autoionisation vers les ions dans l'état fondamental.



4/16 des collisions peut contribuer à l'AI \Rightarrow

4/4 des collisions peut contribuer à l'AI \Rightarrow

$C^- + O^+$

$O^- + C^+$

$2s_1+1 L_1 + 2s_2+1 L_2$

$^4S + ^4S$

$^2P + ^2P$

S

0, 1, 2, 3

Multiplicité totale:16

0, 1

Multiplicité totale:4

$2s+1 \Lambda$

$s \pm 1/2$

$^2\Sigma$

$\bar{0}, \bar{1}$

Multiplicité totale:4

$^2\Sigma$

0, 1

Multiplicité totale:4

➤ CO^+ : pas produit avec la même excitation interne dans les 2 canaux !

➤ $C(^4S) + O(^4S)$ est 2,56 eV au-dessus de $O(^2P) + C(^2P)$: beaucoup plus de croisements avec des états covalents $C + O \Rightarrow$ neutralisation mutuelle favorisée pour $C^- + O^+$!

➤ Un facteur limitant de la probabilité de réaction totale résulte du décompte statistique des canaux qui contribuent ; la dynamique en dépend ! En collisionnant deux espèces atomiques avec des états de spin et moments angulaires connus, un jeu limité de spins totaux et de symétries est peuplé !

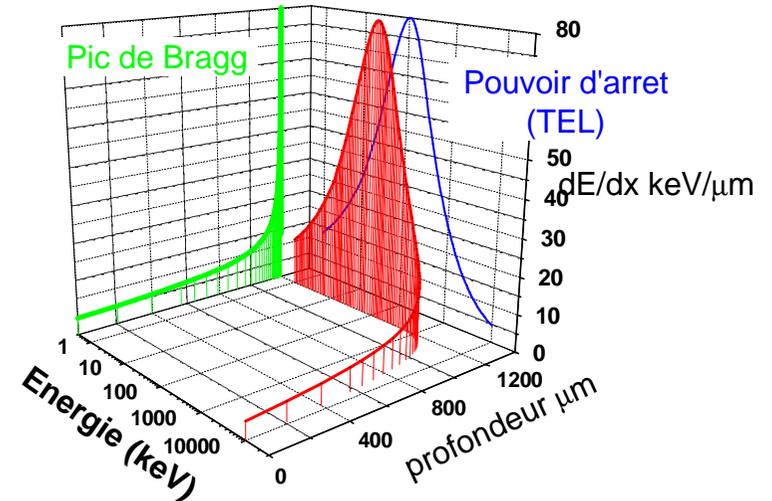
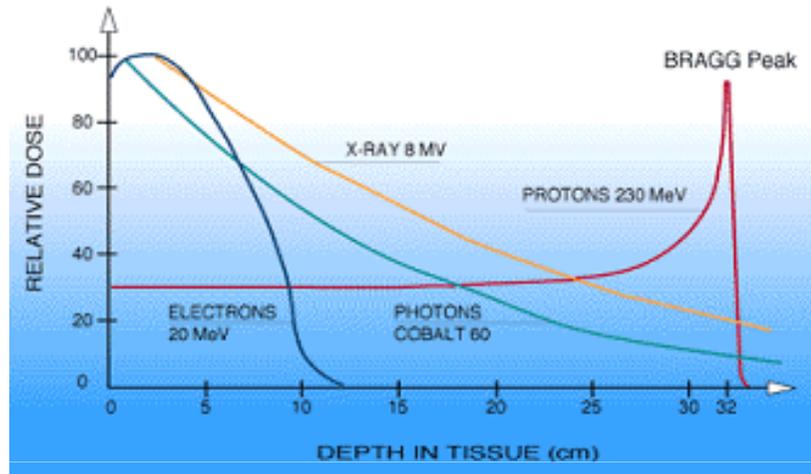
Synthèse des différentes mesures ...

	H ⁻			D ⁻			C ⁻			O ⁻		
	σ (cm ²) à 10meV	Poids stat. Nb états cation.	Exothermicité (eV)	σ (cm ²) à 10meV	Poids stat. Nb états cation.	Exothermicité (eV)	σ (cm ²) à 10meV	Poids stat. Nb états cation.	Exothermicité (eV)	σ (cm ²) à 10meV	Poids stat. Nb états cation.	Exothermicité (eV)
H ⁺	82	4(1)	1.9									
H ₂ ⁺	28	1(1)	5.4	25	1(1)	5.4				9	3(3)	6.6
D ⁺										290	4(2)	4.2
D ₂ ⁺	26	1(1)	5.4	33	1(1)	5.4				10	3(3)	6.6
He ⁺	6,5	1(1)	12.1	17,5	1(1)	12.1						
C ⁺				240	4(2)	3.3	580	19/2(14)	4.9	520	3(3)	6.9
CH ⁺										20	1(1)	8.6
N ⁺							180	11/2(15)	7.0	390	16/3(8)	10.3
O ⁺				175	4(4)	3.5	65	7/2(10)	9.4	160	2(3)	5.2
CO ⁺										32	2(2)	4.2
N ₂ ⁺										5	1(1)	2.9

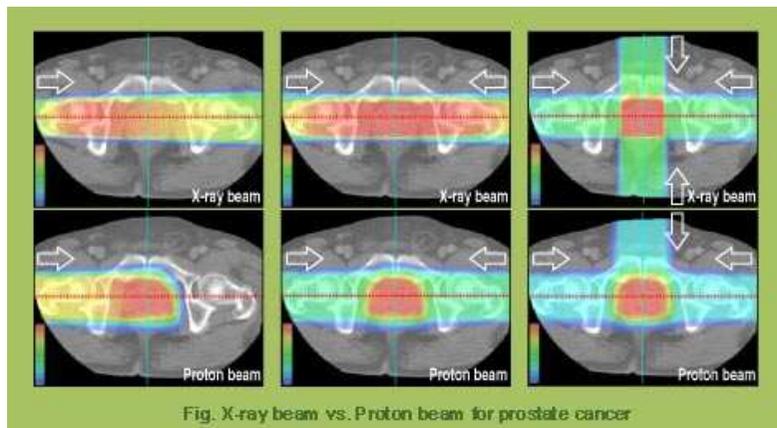
Conclusion partielle / quelques grandes idées ...

- L'efficacité de l'association ionisante est très liée aux poids statistiques et aux nombres d'états électroniques accessibles dans le voie de sortie.
- La production de diatomiques par association ionisante est favorisée par rapport à celle des triatomiques (grand nombre de canaux en compétition dans le dernier cas qui prennent une part non négligeable du flux associatif).
- Les réactants qui donnent les plus grandes sections efficaces sont C^- , O^- , C^+ et N^+ . Ceux qui donnent les plus faibles sont H^+ , H^- , He^+ , H_2^+ , D_2^+ , CH^+ , CO^+ ou N_2^+ .
- Les valeurs des exothermicités ne jouent aucun rôle dans l'efficacité de l'association ionisante
- La compétition entre neutralisation mutuelle et association ionisante est forte
- Observation d'un effet isotopique pour l'association ionisante qui produit HeH^+

Spectroscopie électronique dans des collisions protons - molécules d'intérêt biologique



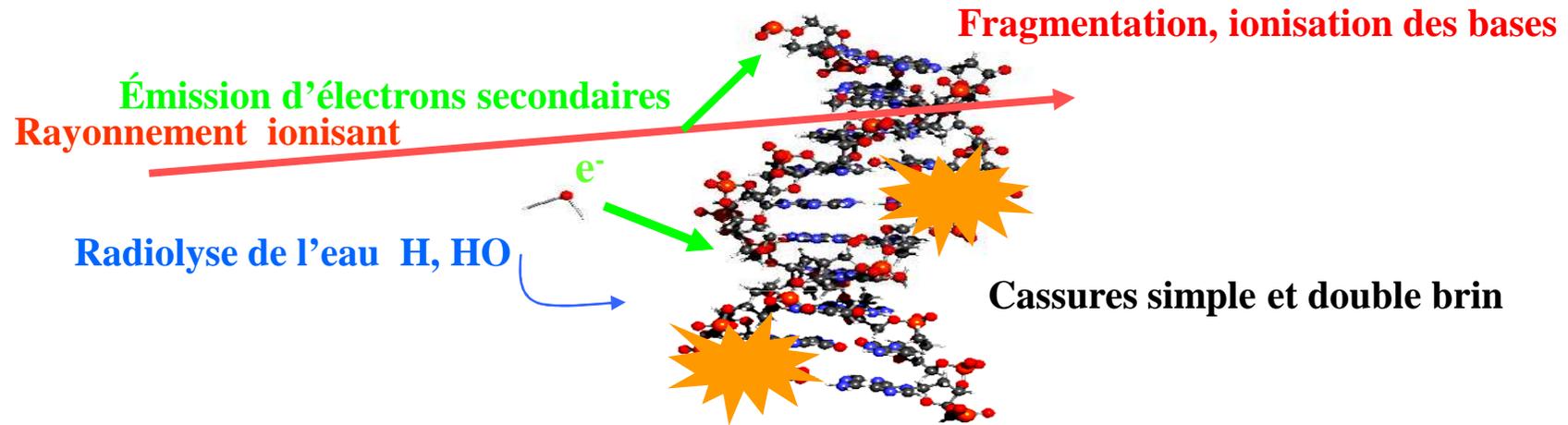
- Faible dispersion latérale (précision balistique sur la distribution de dose)
- Dépôt d'énergie sous forme de pic (de Bragg), de profondeur contrôlable.



Protonthérapie, technique de choix :

- quand la tumeur traitée est située au voisinage immédiat de structures critiques radio sensibles (moelle épinière,...).
- quand il est important de minimiser la dose résiduelle dans l'ensemble des tissus sains environnants.

Cibles : molécule d'ADN ...



Temps caractéristiques :

Physiques	10^{-15} - 10^{-8} s	ionisation, excitation
Chimiques	10^{-13} - 10^{-9} s	dommages dus aux radicaux libres
	10^{-3} s - heures	réparation chimique

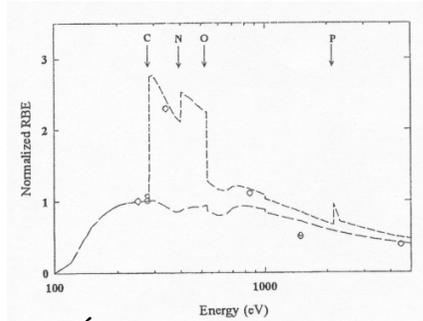
APPORT DE LA PHYSIQUE ?

Processus de physique atomique

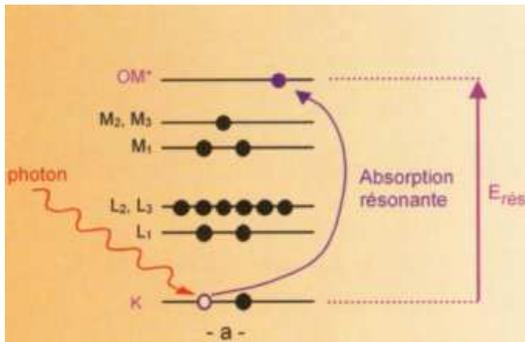
Processus de physique moléculaire

Mort cellulaire

Ionisation K

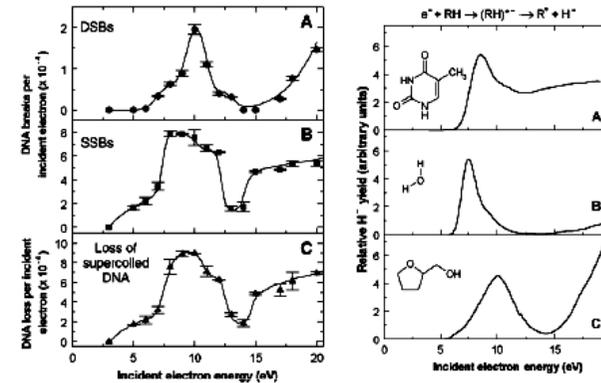


Énergie rayonnement X



Production d'électrons Auger
→DEGATS

Équipes de :
A.Chetioui *et al* (P6)
C.Lesech *et al* (P11)



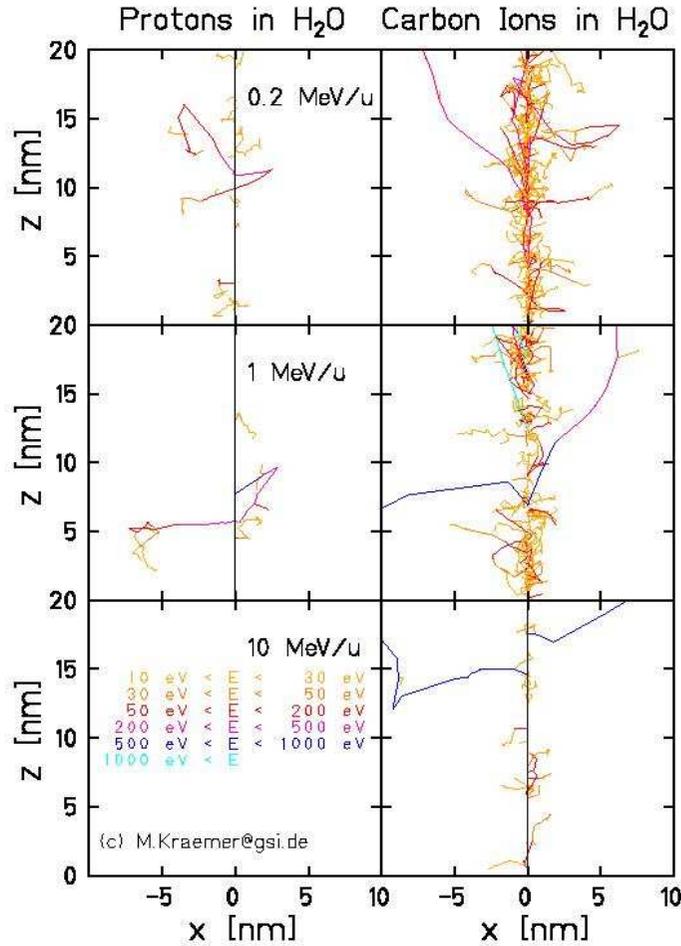
Action d'e de faible énergie (<IP) sur ADN

Action d'e de faible énergie sur UNE molécule test

Attachement dissociatif (résonant)
 $e^- + \text{base} \rightarrow \text{base}^* \rightarrow (\text{base-H})^- + \text{H}$
→DEGATS

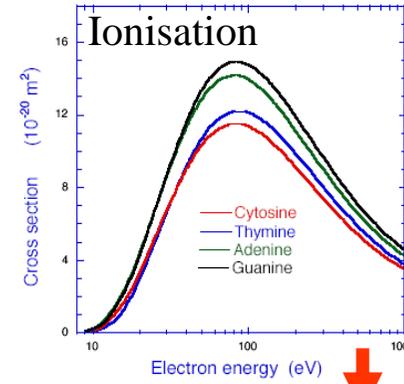
Équipe de
L.Sanche Université de Sherbrooke (Canada)

Interaction ion-matière



Source : GSI

Calcul des traces ?



Huo et al
Space Radiation Research 2004

Mais sur des constituants de l'ADN :

- ↳ Spectre en énergie des électrons émis?
- ↳ Sections efficaces différentielles?

(utilisation dans des codes de simulations)

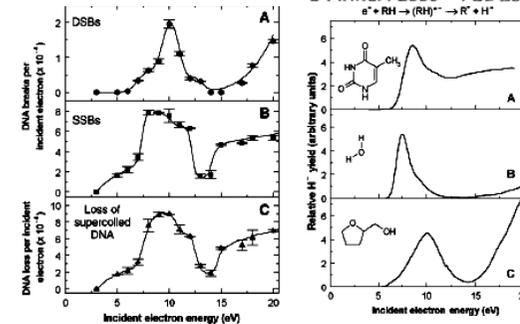
Resonant Formation of DNA Strand Breaks by Low-Energy (3 to 20 eV) Electrons

Badia Boudaïffa, Pierre Cloutier, Darel Hunting, Michael A. Huels,* Léon Sanche

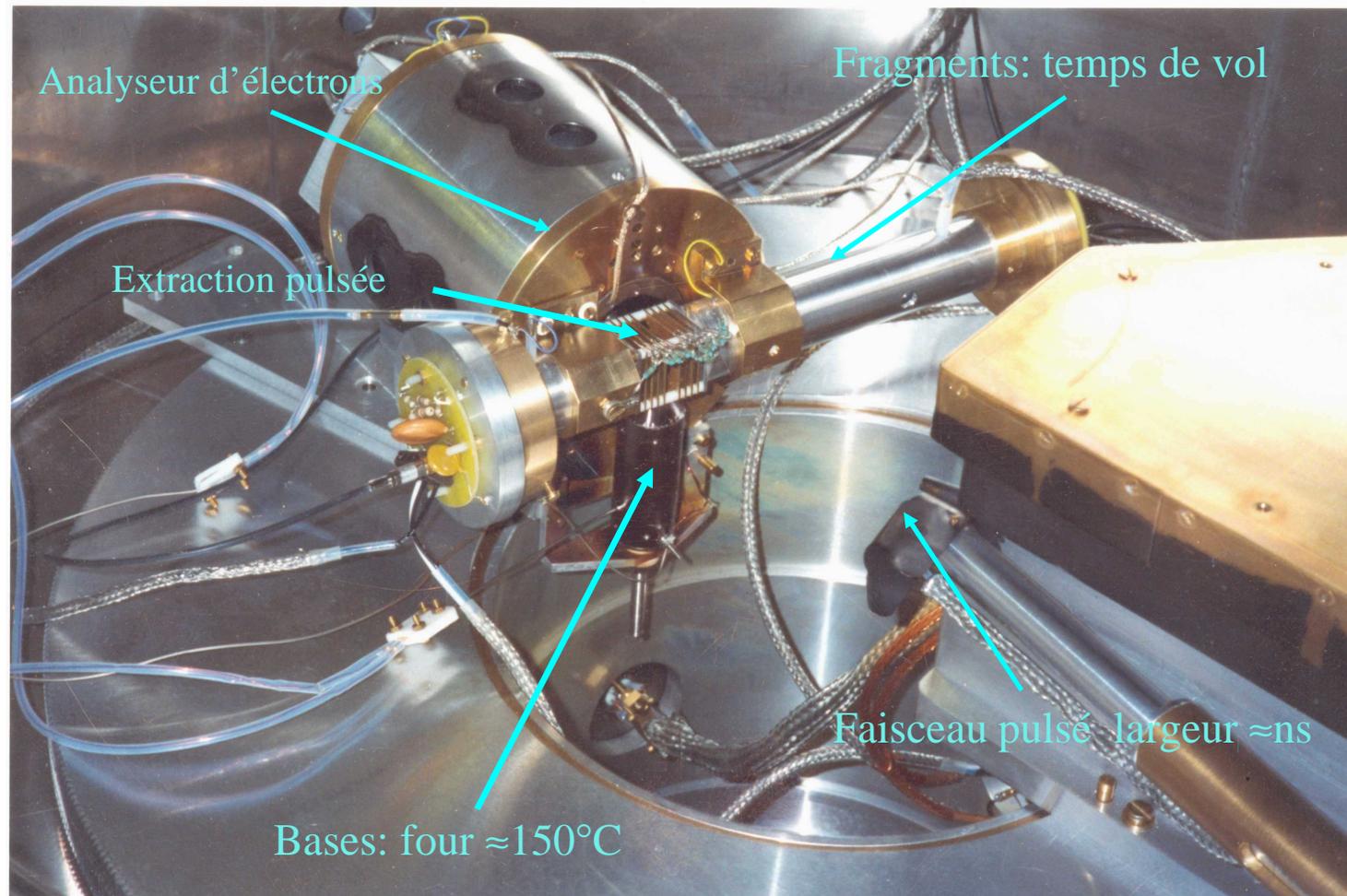
Most of the energy deposited in cells by ionizing radiation is channeled into the production of abundant free secondary electrons with ballistic energies between 1 and 20 electron volts. Here it is shown that reactions of such electrons, even at energies well below ionization thresholds, induce substantial yields of single- and double-strand breaks in DNA, which are caused by rapid decays of transient molecular resonances localized on the DNA's basic components. This finding presents a fundamental challenge to the traditional notion that genotoxic damage by secondary electrons can only occur at energies above the onset of ionization, or upon solvation when they become a slowly reacting chemical species.

1658

3 MARCH 2000 VOL 287 SCIENCE



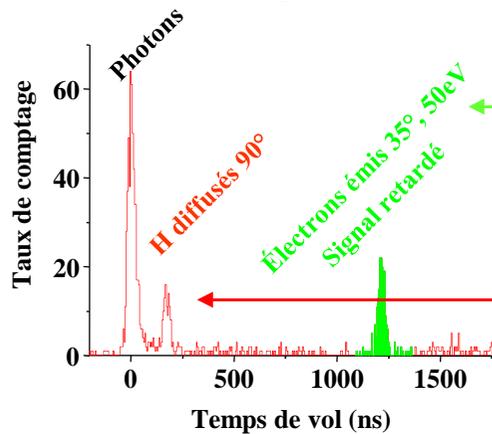
Dispositif expérimental ...



Analyse en multicorrélation événement par événement

Mesure des sections efficaces doublement différentielles en échelle absolue

Mesure du nombre d'électrons à 50eV **ET** du nombre d'ions projectiles diffusés à 90°
BUT :tenir compte de la densité INCONNUE en projectiles et de ses fluctuations

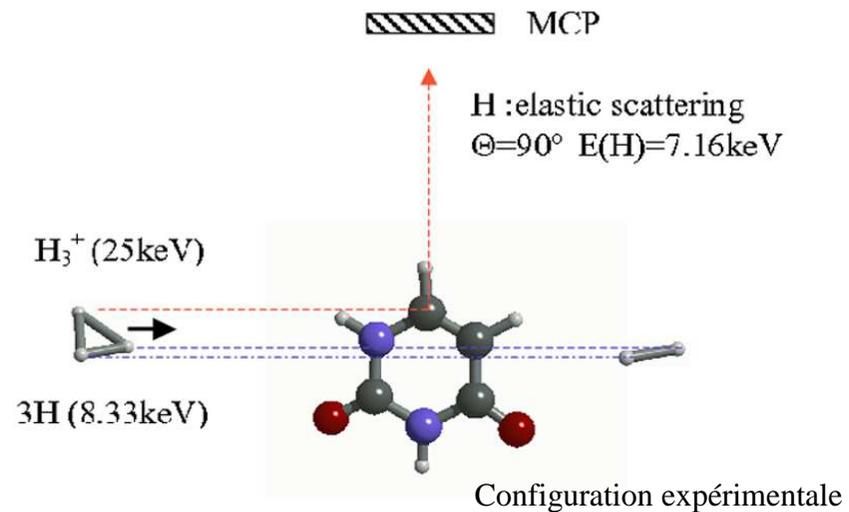


$$N_e = \frac{\partial^2 \sigma_e}{\partial \Omega_e \partial E_e} (35^\circ, 50 \text{ eV}) [n \cdot l \cdot \Delta \Omega]_e \Delta E_e \eta_e \cdot N_{proj}$$

$$N_i = \frac{\partial \sigma_i}{\partial \Omega} [n \cdot l \cdot \Delta \Omega]_i \eta_i \cdot N_{proj} \quad \text{Nombre d'ions diffusés}$$

On utilise H_3^+ , et non H^+ , car 2 effets antagonistes dus à l'énergie E des projectiles :

- ↳ la dépendance de Rutherford en E^{-2} pour les sections efficaces de diffusion élastique
- ↳ la grande diminution du courant ionique avec celle de l'énergie



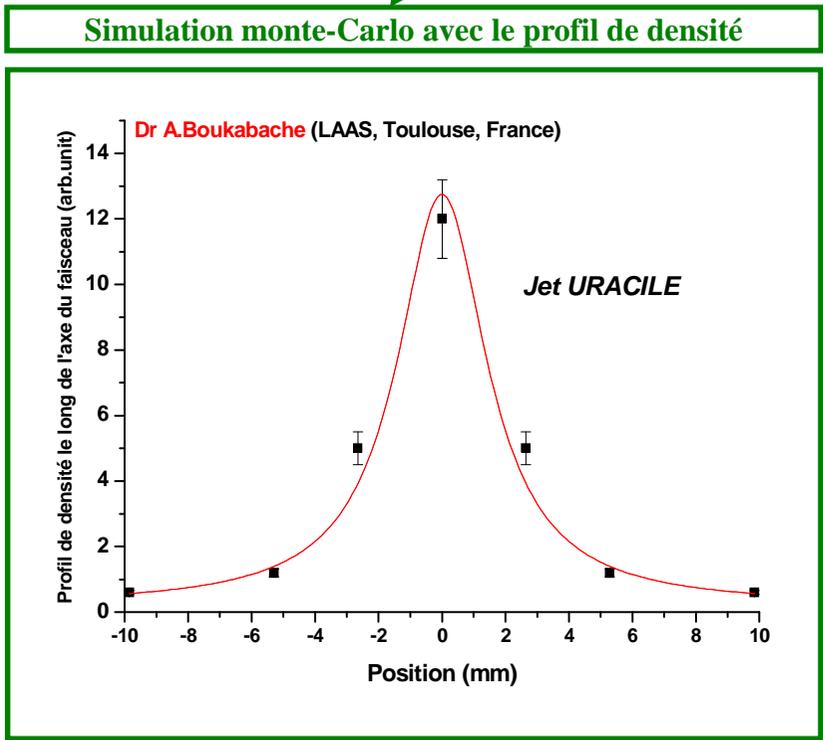
Les deux équations combinées \Rightarrow

$$\frac{\partial^2 \sigma_e}{\partial \Omega_e \partial E_e} = \frac{N_e}{N_i} \cdot \frac{\partial \sigma_i}{\partial \Omega_i} \cdot \frac{[n.l.\Delta\Omega]_i}{[n.l.\Delta\Omega]_e} \cdot \frac{1}{\Delta E_e} \cdot \frac{\eta_i}{\eta_e}$$

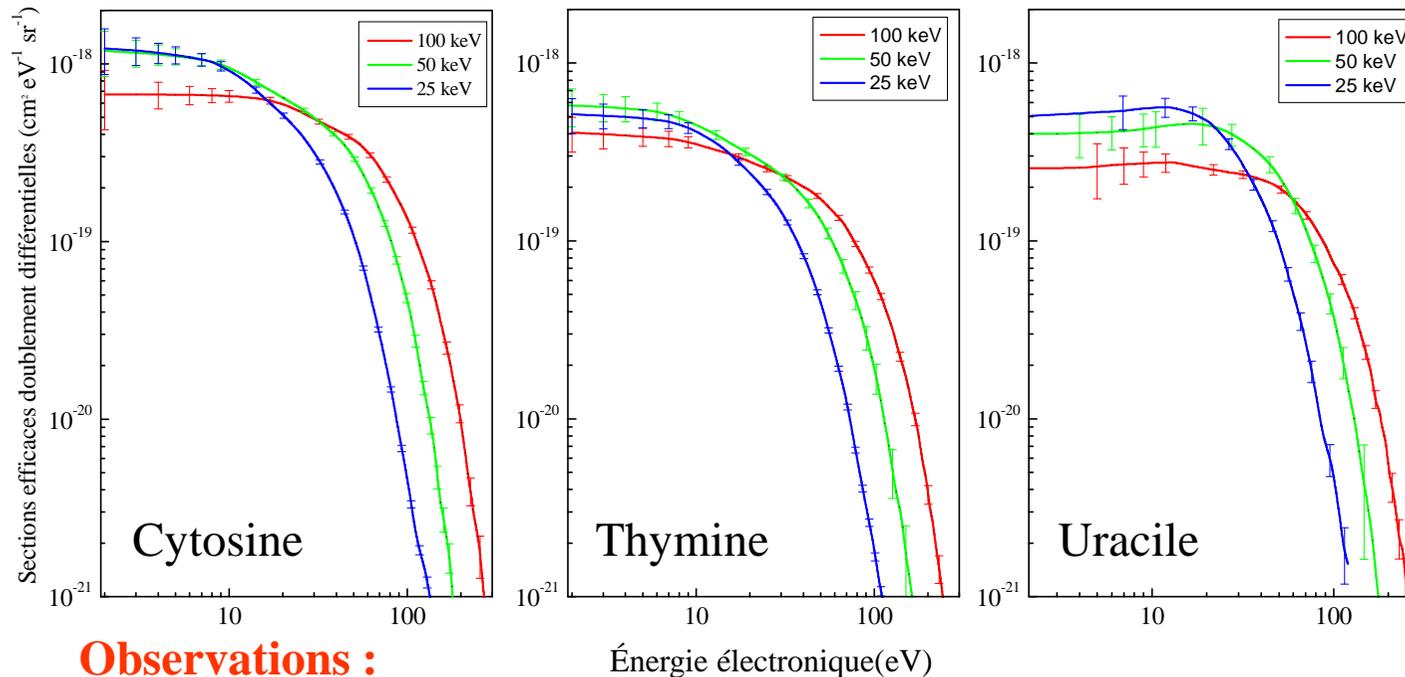
Sections efficaces de diffusion élastique
($10^{-21} \text{cm}^2/\text{sr}$)

H (8.33keV) diffusés à 90°

	C	N	O
<i>calculs.P.Caffareli</i>			
ZBL	2.45	3.26	4.32
Bohr	2.57	3.46	4.70
Molière	2.37	3.29	4.26
Pot.PMC	2.76	3.51	4.49
<i>Notre Calcul</i>	2.72	3.70	4.81



Les résultats ...

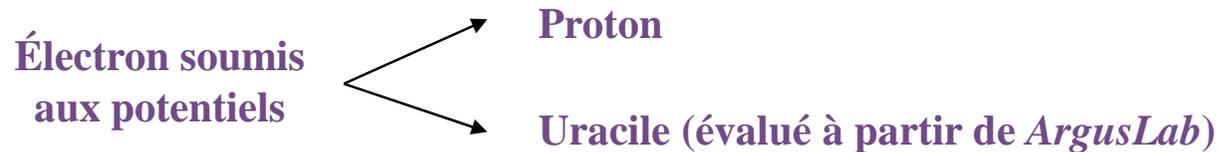


**Léon Sanche
content !**

- ↳ Pas de pic à basse énergie mais des sections efficaces constantes et de grande amplitude (pas de barrière centrifuge comme pour C_{60} à potentiel central),
- ↳ Pas de dépendance avec l'énergie E des protons,
- ↳ A haute énergie, décroissance exponentielle suivant l'approximation Bethe-Born – dominance du terme d'interaction dipolaire,
- ↳ Pas de raies provenant des électrons Auger KLL.

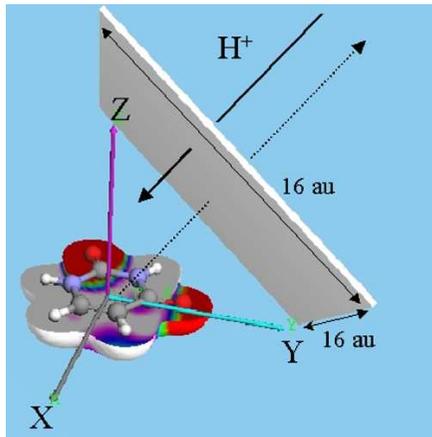
Évaluation des spectres d'électron $H^+ + \text{Uracile}$ à 100keV

Utilisation de la méthode **Classical Trajectory Monte Carlo**



INGREDIENTS :

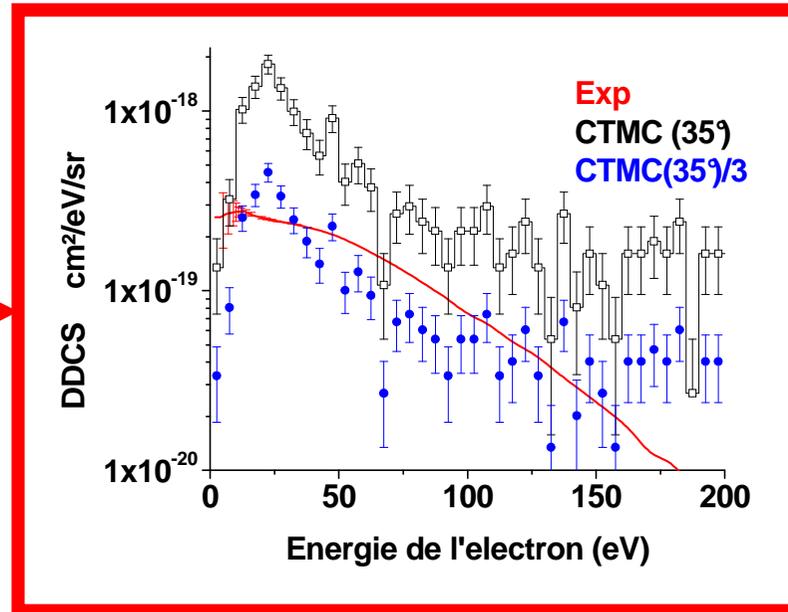
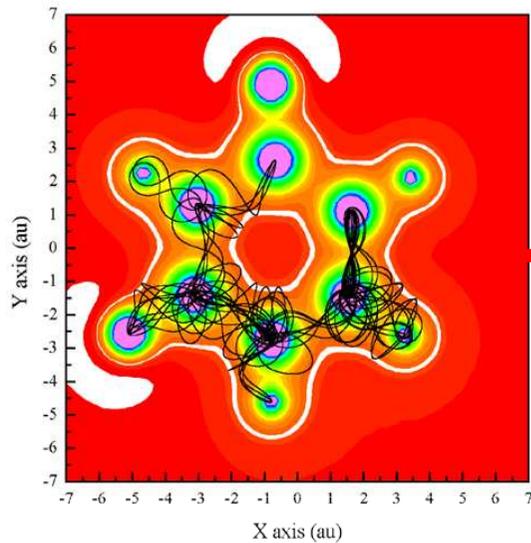
- ↪ Contrainte sur l'énergie de liaison de l'électron ionisé,
- ↪ Pas de contrainte imposée sur les moments angulaires,
- ↪ Molécule fixe et proton de direction aléatoire



$$\sigma_{(E,\theta)} = \frac{N_v N_e(E \pm \Delta E / 2, \theta \pm \Delta \theta / 2)}{N_{shot}} \frac{S_{ref}}{2 \pi \sin \theta \Delta \theta \Delta E}$$

- ↪ N_v : nombre d'électrons de valence (électrons supposés équivalents),
- ↪ $N_e(E \pm \Delta E / 2, \theta \pm \Delta \theta / 2)$: trajectoires qui conduisent à l'émission d'un électron dans $E \pm \Delta E / 2, \theta \pm \Delta \theta / 2$,
- ↪ θ : angle l'émission électronique par rapport au faisceau incident,
- ↪ N_{shot} : nombre total de trajectoires

RESULTATS:

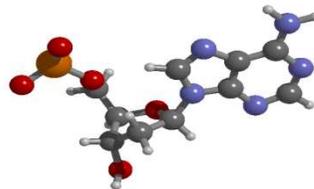


Conclusion partielle / choses à faire

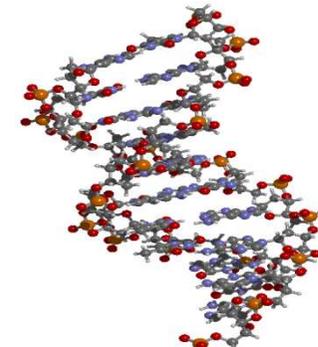
- ↪ Distribution angulaires des électrons, corrélation électrons/fragments
- ↪ Molécules **solvatées** (collaboration avec M et B. Farizon IPN, Lyon)
- ↪ Inclusion du brin de l'ADN :



Base (adénine)



Nucléotide (**hydraté** ou non)



- ↪ Molécules radiosensibilisantes (5FU)

REMERCIEMENTS

X. Urbain, M. Staicu, F. Brouillard, T. Nzeyimana, E.A. Naji

P. Moretto - Capelle