

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERRI, TIZI-OUZOU
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE



THÈSE DE DOCTORAT 3^{ème} cycle LMD

Filière : **Physique**

Spécialité : **Matière et Rayonnement**

Présentée par :

Si Tayeb Belkacem

Sujet :

Sections efficaces différentielles de la diffusion élastique d'électrons par des molécules constituant l'ADN et/ou l'ARN (cas de : sucre de backbone de phosphate - bases nucléiques)

Devant le jury d'examen composé de :

Mr. Bouda Ahmed	Professeur	UMMTO	Président
Mme. Mokrani Saida	MCA	UMMTO	Rapporteur
Mr. Champion Christophe	Professeur	Université Bordeaux/France	Co- Rapporteur
Mr. Ziane Abdelhamid	Professeur	UMMTO	Examineur
Mr. Menas Ferhat	Professeur	UMMTO	Examineur
Mr. Tigrine Rachid	Professeur	Université Adrar	Examineur
Mr. Aouchiche Hocine	Professeur	UMMTO	Invité

Année universitaire 2023/2024

À mes très chers parents que dieu les protège

Ma chère grand-mère que dieu la protège

Mes chères sœurs et leurs maris

Mes chers neveux

Ma chère nièce

Et toute ma famille

Remerciements

Le travail de recherche présenté dans le cadre de cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Mécanique, Structure et Énergétique (LMSE) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO) en collaboration avec le Laboratoire du Centre Lasers Intenses et Applications (CELIA) de Bordeaux-France.

Je tiens tout d'abord à remercier vivement ma directrice de thèse, Madame MOKRANI Saida, maitre de conférences classe A à l'université de Tizi-Ouzou. Je la remercie de m'avoir proposé ce sujet de thèse et je lui exprime ma profonde gratitude pour avoir dirigé ce travail, pour la confiance, le soutien et le suivi constant qu'elle n'a cessé de m'apporter tout au long de ce travail de thèse. Je tiens à remercier également mon Co-directeur de thèse, Monsieur CHAMPION Christophe, professeur au Centre Lasers Intenses et Applications (CELIA) de Bordeaux-France, pour sa disponibilité et son accompagnement tout au long de ce travail de recherche.

J'adresse mes plus vifs remerciements à mon chef d'équipe, AOUCHICHE Hocine, professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, de m'avoir accueilli au sein de son équipe. Ce fut un grand honneur de travailler avec lui, je lui suis reconnaissant d'avoir bien voulu me faire profiter de ses compétences scientifiques.

Je voudrais aussi adresser mes vifs remerciements à Monsieur BOUDA Ahmed, professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance et de juger ce travail.

Je remercie également les membres du jury, messieurs ZIANE Abdelhamid et MENAS Ferhat, professeurs à l'Université de Tizi-Ouzou, ainsi que monsieur TIGRINE Rachid, professeur à l'université d'Adrar, qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'examiner et de juger ce modeste travail.

Je tiens à remercier aussi le directeur et tous les membres du Laboratoire de Mécanique, Structures et Energétique pour la bonne humeur qu'ils apportent au sein du laboratoire et pour le bon déroulement de cette thèse. Je n'oublie pas de présenter mes remerciements les plus sincères à toute personne ayant contribué de loin ou de près à ce travail.

Enfin, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers toute ma famille pour leur soutien indéfectible et leurs encouragements tout au long de ce parcours.

Table des matières

Introduction générale	1
Références.....	7
Chapitre 1. Rappels théoriques sur les collisions élastiques	9
1.1 Introduction.....	9
1.2 Notion de la section efficace.....	10
1.3 Méthodes de calcul des sections efficaces de diffusion élastique.....	12
1.3.1 Formalisme des ondes partielles « Méthode des déphasages ».....	13
1.3.1.1 Etat stationnaire d'une particule libre.....	15
1.3.1.2 En présence du potentiel d'interaction.....	17
1.3.2 Approximation de Born.....	20
1.4 Différents potentiels d'interaction.....	24
1.4.1 Densité de charge électronique.....	24
1.4.2 Potentiel optique.....	26
1.4.2.1 Potentiel statique	26
1.4.2.2 Potentiel d'échange	27
1.4.2.3 Potentiel de corrélation-polarisation.....	28
1.4.2.3.1 Potentiel de polarisation.....	29
1.4.2.3.2 Potentiel de corrélation.....	30
1.4.2.4 Potentiel d'absorption.....	31
1.5 Modèle d'Atomes Indépendants (IAM).....	32
1.6 Sections efficaces différentielles élastiques.....	32
1.7 Section efficace intégrale de diffusion élastique.....	35
1.8 Section efficace de transfert d'impulsion de diffusion élastique.....	36
1.9 Libre parcours moyen élastique.....	36
Conclusion.....	37
Références.....	39

Chapitre 2. Modélisation Moléculaire.....	41
2.1 Introduction.....	41
2.2 Description des codes utilisés.....	42
2.2.1 Gaussian.....	42
2.2.2 GaussView.....	44
2.3 Méthodes de calcul avec le code Gaussian 09.....	44
2.3.1 Mécanique moléculaire.....	45
2.3.2 Méthodes semi-empiriques.....	45
2.3.3 Méthodes quantiques pures.....	45
2.3.3.1 Méthode Hartree-Fock.....	46
2.3.3.2 Bases atomiques utilisées par Gaussian.....	49
2.4 Différents calculs effectués avec le code Gaussian 09.....	50
2.4.1 Energie et optimisation de la géométrie.....	50
2.4.2 Orbitales moléculaires et polarisabilité.....	51
2.5 Structure et composantes de l'acide désoxyribonucléique.....	52
2.5.1 Désoxyribose.....	53
2.5.2 Groupement phosphate.....	53
2.5.3 Bases nucléiques.....	54
2.6 Résultats de calcul des différentes propriétés physiques.....	54
2.6.1 Optimisation des cibles moléculaires.....	55
2.6.2 Orbitales moléculaires frontières.....	57
2.6.3 Potentiel électrostatique moléculaire.....	60
2.6.4 Densité de charge électronique.....	62
Conclusion.....	64
Références.....	65
Chapitre 3. Résultats et discussions.....	66
3.1 Introduction.....	66
3.2 Sections efficaces différentielles de diffusion élastique.....	67
3.2.1 Etude de la diffusion élastique par la molécule 1,3-dihydroxytétrahydrofurane.....	70
3.2.2 Etude de la diffusion par la molécule de désoxyribose.....	77

3.2.3 Etude de la diffusion élastique par les molécules alcool α -tétrahydrofurfuryle monophosphate et déoxyribose monophosphate.....	82
3.3 Section efficace intégrale de diffusion élastique	85
3.4 Section efficace de transfert d'impulsion pour la diffusion élastique.....	90
3.5 Libre parcours moyen pour la diffusion élastique.....	92
Conclusion.....	93
Références.....	95
Conclusion générale	97
Annexe.....	100

Liste des figures

Figure 1.1. Diffusion d'un faisceau de particules incidentes par une cible moléculaire.....	11
Figure 2.1. Schéma représentatif de l'approche de la modélisation de la configuration moléculaire.....	41
Figure 2.2. Représentation du menu de calcul du code Gaussian 09.....	43
Figure 2.3. L'interface graphique et les outils disponibles de logiciel GaussView 6.0.....	44
Figure 2.4. Critères de convergence d'un calcul d'optimisation avec le code Gaussian 09...	51
Figure 2.5. Structure de l'ADN et des bases azotées.....	52
Figure 2.6. Structure d'un nucléotide dans l'ADN.....	53
Figure 2.7. Structures optimisées avec le code Gaussian des molécules : a) 1,3-dihydroxy tétrahydrofurane (1.3-dhTHF), b) désoxyribose (DR).....	55
Figure 2.8. Structures optimisées des molécules : c) alcool α -tétrahydrofurfuryle mono phosphate (THFAMP), d) désoxyribose monophosphate (DRMP).....	56
Figure 2.9. Recouvrement de l'orbitale moléculaire HOMO pour les molécules : a) 1,3dhTHF, b) Désoxyribose, c) THFAMP, d) DRMP.....	58
Figure 2.10. Recouvrement de l'orbitale moléculaire LUMO pour les molécules : a) 1,3dhTHF, b) Désoxyribose, c) THFAMP, d) DRMP.....	58
Figure 2.11. Carte de surface de potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de : a) 1.3-dhTHF, b) Désoxyribose (DR).....	60
Figure 2.12. Carte de surface de potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de : c) THFAMP, d) DRMP.....	61
Figure 2.13. Densité de charge électronique des différentes molécules cibles en fonction de la distance radiale.....	63

Figure 3.1. Sections efficaces différentielles pour différentes énergies incidentes en fonction de l'angle de diffusion pour la molécule tétrahydrofurane (THF).....	68
Figure 3.2. Sections efficaces différentielles pour diverses énergies en fonction de l'angle de diffusion pour la molécule 1,3-dihydroxytétrahydrofurane (1,3-dhTHF).....	71
Figure 3.3. Sections efficaces différentielles pour diverses énergies en fonction de l'angle de diffusion pour la molécule désoxyribose (DR).....	78
Figure 3.4. Sections efficaces différentielles pour diverses énergies en fonction de l'angle de diffusion pour la molécule alcool α -tétrahydrofurfuryle mono phosphate (THFAMP).....	83
Figure 3.5. Sections efficaces différentielles pour diverses énergies en fonction de l'angle de diffusion pour la molécule désoxyribose mono phosphate (DRMP).....	84
Figure 3.6. Comparaison des sections efficaces intégrales de diffusion élastique d'électrons par les molécules de THF, THFA, 1,3-dhTHF, DR, THFAMP et DRMP.....	86
Figure 3.7. Comparaison des sections efficaces intégrales de diffusion élastique d'électrons par le THF avec les prédictions expérimentales.....	88
Figure 3.8. Comparaison des sections efficaces intégrales de diffusion élastique d'électrons par le THFA avec les prédictions expérimentales.....	89
Figure 3.9. Comparaison des sections efficaces de transfert d'impulsion pour la diffusion élastique d'électrons par les différentes biomolécules : THF, 1,3-dhTHF, DR, THFAMP et DRMP.....	91
Figure 3.10. Libre parcours moyen pour la collision élastique des électrons avec les différentes biomolécules : 1,3-dhTHF, DR, THFAMP, DRMP et THF.....	92

Introduction générale

L'étude de l'interaction des rayonnements incidents avec des cibles atomiques et/ou moléculaires est impliquée dans des domaines d'applications très variés tels que la physique des plasmas [1], l'astrophysique [2], la chimie [3], ou encore la radiobiologie et la médecine [4-5]. Dans le cas spécifique d'une matière biologique, les molécules constituant l'acide désoxyribonucléique (ADN), porteurs de l'information génétique, sont les entités principales ciblées par les rayonnements ionisants [6]. En effet, lorsqu'un faisceau incident pénètre dans le tissu du corps humain, il peut modifier certaines propriétés du milieu irradié en entraînant donc des dommages de l'ADN [6]. Ces derniers peuvent apparaître sous de multiples formes comme les pertes de bases, les dommages de bases, les cassures de brins simples ou doubles, etc. [7]. Le mécanisme de dégradation de l'ADN peut être produit suivant deux modes d'action : l'effet direct et l'effet indirect. Les effets directs résultent de l'interaction directe du rayonnement primaire avec les constituants de l'ADN, ce qui provoque des excitations ou ionisations directes dans la molécule d'ADN, pouvant ainsi entraîner des dommages de ruptures de brins et d'autres altérations. Tandis que les effets indirects se traduisent par l'interaction des électrons secondaires de faibles énergies, générés par le faisceau primaire ionisant, avec les molécules d'eau environnantes, ce qui conduit à la radiolyse de l'eau et la formation des radicaux libres hydroxyles ($\text{OH}\cdot$). Ces derniers, étant des espèces chimique très réactives, peuvent diffuser et réagir avec les composants de l'ADN, provoquant des dommages structuraux. Les dommages subis par cette molécule influent sur le fonctionnement normal de la cellule vivante. Il est à noter qu'une quantité appréciable de dommages (jusqu'à 50 % [8]) est causée par des espèces secondaires résultant de la radiation primaire ionisante [9].

Si l'action de réparation ne se fait pas correctement, ces modifications au niveau des sous-unités de l'ADN peuvent induire, à long terme, des instabilités génomiques conduisant à des mutations qui persistent et favorisent l'émergence d'un cancer ou la mort cellulaire. Réellement, l'irradiation a pour but de détruire les cellules cancéreuses tout en préservant le mieux possible les tissus sains et les organes avoisinants (cas de la radiothérapie). Ainsi, il est donc important de suivre le trajet de la particule incidente dans la matière biologique afin de comprendre en détail l'action des rayonnements incidents et de contrôler ses effets. Il est aussi important de

Introduction générale

noter que les effets biologiques des radiations ionisantes dépendent, non seulement de la quantité d'énergie déposée, mais également de la manière dont cette énergie est distribuée le long de la trajectoire de la particule chargée à travers le tissu formé de biomolécules cibles. Ceci fournit des informations cruciales permettant d'évaluer les conséquences et la façon dont les radiations affectent biologiquement les cellules vivantes.

En biologie des rayonnements, l'eau a été largement étudiée [10-11] grâce à son abondance dans la matière biologique. En effet, l'eau constitue une grande partie des cellules et des tissus biologiques (~60% du corps humain est constitué de l'eau) et elle est une cible importante des radiations ionisantes. Les interactions entre ces radiations et l'eau jouent un rôle clé dans les dommages indirects, décrits ci-dessus, induits à la structure de l'ADN. Par conséquent, dans le cadre de ce travail, nous sommes allés plus loin en modélisant le milieu biologique, non seulement par la molécule d'eau, mais aussi par des constituants moléculaires essentiels du squelette de l'ADN. Ceci permet d'offrir une compréhension plus approfondie des effets biologiques des radiations ionisantes sur le niveau moléculaire. Ainsi, nous avons opté pour les unités formant la structure de base du squelette de l'ADN, telles que la molécule désoxyribose (DR), la molécule désoxyribose mono-phosphate (DRMP), la molécule 1,3-dihydroxytétrahydrofurane (1,3-dhTHF) qui est analogue du sucre désoxyribose, ainsi que la molécule alcool α -tétrahydrofurfuryle mono-phosphate (THFAMP) qui contient également un groupement phosphate. L'interaction des radiations ionisantes avec ces biomolécules peuvent donc entraîner des effets biologiques importants influant sur la stabilité et le fonctionnement de l'ADN. Ceci présente des implications cruciales en radiobiologie et en médecine, notamment dans le domaine de la radiothérapie et de la compréhension des effets des rayonnements sur la santé humaine.

Dans ce contexte, de nombreux travaux théoriques et expérimentaux portant sur l'étude des interactions des particules chargées incidentes avec différentes biomolécules constituant l'acide désoxyribonucléique (ADN) ont été rapportés. Parmi les travaux théoriques, on peut citer ceux de Caron et Sanche [12] qui mettaient en évidence l'importance des électrons de basses énergies (LEE, « low electrons energies ») dans les dommages induits à la structure de l'ADN. Mentionnons aussi les travaux de Mozejko et Sanche [13] basés sur le modèle d'atomes indépendants (IAM) dans l'approche du potentiel statique-polarisation pour calculer les sections efficaces différentielles et intégrales des électrons diffusés élastiquement par des composants moléculaires analogues aux constituants du squelette de l'ADN (le

Introduction générale

tétrahydrofurane C_4H_8O , le 3-hydroxytétrahydrofurane $C_4H_8O_2$, l'alcool- α -tétrahydrofurfuryle $C_5H_{10}O_2$ et l'acide phosphorique H_3PO_4) sur une gamme d'énergie électronique allant de 50 eV jusqu'à 2 keV. Mozejko et Sanche [13] ont aussi calculé la section efficace de l'ionisation par impact d'électrons pour les mêmes biomolécules dans la gamme d'énergies allant de 12 eV jusqu'à 4 keV en utilisant le formalisme de Bethe pour les collisions binaires (BEB). De même, Tonzani et Greene [14] ont utilisé la méthode de la matrice R pour calculer les sections efficaces de diffusion d'électrons par les molécules tétrahydrofurane (THF) et l'acide phosphorique, qui sont des composants similaires aux sous-unités du squelette sucre-phosphate de l'ADN. Tandis que, Baccarelli et al. [15] ont suggéré une modélisation quantique de la dynamique des collisions biomoléculaires (b-D-désoxyribose et b-D-ribose) avec des électrons d'énergies inférieures à 20 eV, afin de calculer les sections efficaces de diffusion élastiques. Ils ont montré que l'attachement d'électrons de basses énergies à ces fragments moléculaires entraîne des états anioniques métastables qui peuvent provoquer la rupture des liaisons chimiques dans les molécules de ribose et de désoxyribose, ce qui peut endommager l'ADN et l'ARN.

En outre, Baek et al. [16] ont rapporté les sections efficaces différentielles (SED) pour la diffusion élastique d'électrons par la molécule tétrahydrofurane (THF) dans la plage d'énergies allant de 60 eV jusqu'à 1 keV en utilisant le Modèle d'Atomes Indépendants Modifié (MIAM) qui prend en compte les effets de la diffusion multiple de la particule chargée incidente au sein de la biomolécule cible. Par ailleurs, Fuss et al. [17] ont calculé les sections efficaces différentielles et intégrales pour la diffusion élastique, inélastique (excitation électronique, rotationnelle, vibrationnelle, ionisation et dissociation neutre), ainsi que la section efficace totale de diffusion d'électrons par la molécule tétrahydrofurane (THF) dans la gamme d'énergie allant de 1 eV jusqu'à 10 keV en utilisant la méthode des règles d'additivité avec correction d'écran (SCAR) qu'est une forme corrigée du modèle IAM ajusté pour tenir compte de l'effet d'écrantage [18]. Récemment, Aouina et al. [19] ont calculé les sections efficaces de diffusion élastique d'électrons et de positrons par les molécules tétrahydrofurane (THF) et pyrimidines (PY), qui sont des modèles analogues du sucre désoxyribose et des bases nucléiques de l'ADN respectivement. Les calculs ont été menés pour des énergies d'impact allant de 10 eV jusqu'à 100 keV en utilisant les ondes partielles relativistes de Dirac puis en tenant compte de la méthode SCAR. Par ailleurs, Liu et al. [20] ont étudié les dommages directs à l'ADN induits par des électrons de faibles énergies à l'aide d'un modèle Monte Carlo. Ils ont montré que ces électrons peuvent provoquer l'attachement dissociatif d'électrons (DEA) en causant des dommages liés principalement aux cassures de brin de l'ADN (jusqu'à 40-70%).

Introduction générale

Très récemment, Zein et al. [21] ont utilisé l'extension Geant4-DNA du modèle Monte Carlo Geant4 pour modéliser l'interaction des électrons avec les constituants de l'ADN et calculer les sections efficaces de diffusion élastique d'électrons par les quatre bases de l'ADN (adénine, thymine, cytosine et guanine) dans la gamme d'énergie allant de 10 eV à 1000 keV. Dernièrement, Mokrani et al. [22] ont également calculé les sections efficaces différentielles et intégrales de diffusion élastique d'électrons par les quatre bases nucléiques de l'ADN dans la plage d'énergies comprise entre 10 eV et 5 MeV en utilisant le modèle atomique indépendant modifié pour tenir compte des interactions multiples des particules chargées au sein de ces biomolécules (adénine, cytosine, guanine et thymine).

Les différents travaux théoriques mentionnés montrent ainsi qu'il est possible de modéliser la structure complexe du squelette de l'ADN en le considérant comme un ensemble de molécules analogues aux biomolécules qui le constituent, ce qui permet d'étudier les interactions avec les radiations ionisantes et évaluer les effets induits à l'ADN par ces radiations.

Concernant les travaux expérimentaux, de nombreuses mesures de sections efficaces de diffusion élastiques d'électrons par les molécules de l'ADN sont rapportées. Les premières ont été réalisées principalement sur la diffusion d'électrons par la molécule tétrahydrofurane (THF), puisqu'elle est couramment utilisée comme substitut du désoxyribose composant le squelette de l'ADN. Parmi ces mesures, nous mentionnons celles de Mozejko et al. [23] qui ont rapporté les sections efficaces totale de diffusion d'électrons par le THF dans la gamme d'énergie comprise entre 1 eV et 370 eV en utilisant la technique de transmission linéaire. De même, en utilisant la technique de flux relatif, Milosavljevic et al. [24] ont effectué ces mesures de section efficaces différentielle pour des énergies d'impact comprises entre 20 eV et 300 eV dans la plage angulaire allant de 10° à 110° . Par ailleurs, Baek et al. [25] les ont rapportées pour des énergies comprises entre 20 eV et 1 keV dans la plage des angles de diffusion comprise entre 5° et 135° . Les auteurs [25] ont aussi rapporté les sections efficaces totales de diffusion d'électrons par cette molécule de THF pour des énergies allant de 6 eV à 1 keV. Quant à Homem et al. [26], ils ont effectués ces mesures dans la gamme d'énergie incidente comprise entre 50 eV et 1 keV.

La diffusion d'électrons par les biomolécules 3-hydroxytétrahydrofurane (3-hTHF) et alcool α -tétrahydrofurfuryle (THFA), qui peuvent être aussi considérées comme des analogues du sucre désoxyribose, a fait également l'objet d'études expérimentales. En effet, Mozejko et al. [27] ont mesuré les sections efficaces totale de diffusion d'électrons par le THFA pour des énergies

allant de 1 eV à 370 eV. Tandis que Milosavljevic et al. [28] ont rapporté les sections efficaces différentielles d'électrons diffusés élastiquement par la cible 3-hTHF pour différentes énergies d'impact comprises entre 40 eV et 300 eV dans la plage angulaire allant de 8° à 110°. La cible moléculaire tri-méthyl phosphate (TMP), qui peut être considérée comme analogue du groupe phosphate, a été analysée par Bardela et al. [29]. Ces derniers, ont ainsi rapporté les sections efficaces différentielles pour des énergies allant de 5 eV à 800 eV dans la gamme angulaire de diffusion allant de 10° à 130°.

Par ailleurs, concernant les bases nucléiques de l'ADN, Colyer et al. [30] ont utilisé un dispositif à faisceaux croisés pour mesurer les sections efficaces différentielles de diffusion d'électrons par la cytosine et la thymine pour six valeurs d'énergie (60 eV, 100 eV, 200 eV, 300 eV, 400 eV et 500 eV) dans la plage des angles entre 15° et 130°. De plus, Maljkovic et al. [31] ont reporté les sections efficaces différentielles de diffusion d'électrons par la pyrimidine, pour diverses énergies incidentes entre 50 eV et 300 eV pour des angles allant de 20° à 110° en utilisant la technique du flux relatif. Quant aux mesures de Baek et al. [32] obtenues par la technique de transmission linéaire sur la molécule pyrimidine, elles concernent la plage d'énergie allant de 5 eV à 1 keV. Récemment, Szmytkowski et Mozejko [33] ont reporté une bibliographie des sections efficaces totales, mesurées sur la période entre 2009 et 2019 dans différents laboratoires, pour la diffusion d'électrons par diverses molécules (biomolécules, biocarburants, molécules pour application technologique, hydrocarbures).

Les différentes mesures réalisées offrent ainsi des observations et des données réelles sur les interactions des particules chargées avec les constituants moléculaires de l'ADN et permettent aussi de valider et d'améliorer les modèles théoriques, ceci contribue à une compréhension meilleure des effets résultants.

Ce présent manuscrit est composé principalement de trois chapitres essentiels. Après une introduction où la problématique et la bibliographie générale se rapportant au thème étudié sont présentées, nous abordons le premier chapitre dans lequel des notions théoriques sur les collisions élastiques sont expliquées. Dans ce chapitre, nous rappelons le formalisme quantique permettant de définir les méthodes de calcul des sections efficaces de diffusion élastique, nous décrivons par la suite les différents potentiels impliqués lors de l'interaction entre la particule chargée et la cible biomoléculaire. Nous définissons également dans ce chapitre le modèle d'atomes indépendants modifié (MIAM) utilisé pour le calcul des sections efficaces différentielles et intégrales de diffusion élastique d'électrons par les différentes cibles

Introduction générale

biomoléculaires considérées. Dans le second chapitre, nous nous intéressons à la modélisation des différentes configurations géométriques des biomolécules avec le logiciel « Gaussian » dont nous donnons une brève description. Le troisième chapitre sera consacré à la discussion des résultats obtenus sur les sections efficaces différentielles et intégrales pour la diffusion élastique d'électrons par les cibles biomoléculaires considérées dans notre travail. Nous terminons ainsi ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle les points les plus importants sont consignés.

Références

- [1] Hans Bethe. *Annalen der Phys.*, **397** (1930), 325, <https://doi.org/10.1002/andp.19303970303>
- [2] N. Guessoum, R. Ramaty and R. Lingenfelter, *Astro. Phys. J*, **378** (1991), 170, <https://doi.org/10.1086/170417>
- [3] C. Peroval, F. Debeaufort, A-M. Seuvre, B. Chevet, D. Despre and A. Voilley, *J. Agri. Food Chem.* **51** (2003), 3120, <https://doi.org/10.1021/jf020815m>
- [4] C. Desrosiers, V. Moskvina, A. F. Bielajew and L. Papiez, *Phys. Med. Bio.*, **45** (2000), 1781, <https://doi.org/10.1088/0031-9155/45/7/306>
- [5] J. F. Ward. *Radiation research*, **104** (1985), 103, <https://doi.org/10.2307/3576637>
- [6] D. T. Goodhead, *Int. J. Radiat. Biol.* **65** (1994), 7, <https://doi.org/10.1080/09553009414550021>
- [7] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels and L. Sanche, *Science* **287** (2000), 1658, <https://doi.org/10.1126/science.287.5458.1658>
- [8] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels and L. Sanche, *Radiat. Res.* **157** (2002), 227, [https://doi.org/10.1667/0033-7587\(2002\)157\[0227:CSFLEE\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1667/0033-7587(2002)157[0227:CSFLEE]2.0.CO;2)
- [9] V. Cobut, Y. Frongillo, J. P. Patau, T. Goulet, M. J. Fraser and J. P. Jay-Gerin, *Radiat. Phys. Chem.* **51** (1998), 229, [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(97\)00096-0](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(97)00096-0)
- [10] H. Nikjoo and D. T. Goodhead, *Phys. Med. Biol.*, **36** (1991), 229, <https://doi.org/10.1088/0031-9155/36/2/007>
- [11] G. Baldacchino, V. Wasselin-Trupin, S. Bouffard, E. Balanzat, M. Gardés-Albert, D. Jore, S. Deycard and B. Hickel. *Can. J. Phys Phar*, **79** (2001), 180, <https://doi.org/10.1139/y00-089>
- [12] L. G. Caron and L. Sanche, *Phys. Rev. Lett.*, **91** (2003), 113201, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.113201>
- [13] P. Mozejko and L. Sanche, *Radiat. Phys. Chem.* **73** (2005), 77, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.10.001>
- [14] S. Tonzani and C.H. Greene, *J. Chem. Phys.* **125** (2006), 094504, <https://doi.org/10.1063/1.2333455>
- [15] I. Baccarelli, F. Sebastianelli, F.A. Gianturco and N. Sanna, *Eur. Phys. J. D* **51** (2009), 131, <https://doi.org/10.1140/epjd/e2008-00104-5>
- [16] W.Y. Baek, M. Bug, H. Rabus, E. Gargioni and B. Grosswendt, *Phys. Rev. A* **86** (2012), 032702, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.86.032702>
- [17] M.C. Fuss, A.G. Sanz, F. Blanco, P.L. Vieira, M.J. Brunger and G. Garcia, *Eur. Phys. J. D* **68** (2014), 161, <https://doi.org/10.1140/epjd/e2014-40820-5>

- [18] F. Blanco and G. Garcia, Phys. Lett. A **317** (2003), 458, <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2003.09.016>
- [19] N.Y. Aouina and Z. E. A. Chaoui, Appl. Radiat. Isot. **140** (2018), 347, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.08.005>
- [20] W. Liu, Z. Tan, L. Zhang and C. Champion, Radiat. Environ. Biophys. **56** (2017), 99, <https://doi.org/10.1007/s00411-016-0681-2>
- [21] S.A. Zein, M.-C. Bordage, Z. Francis, G. Macetti, A. Genoni, C.D. Cappello, W.G. Shin and S. Incerti, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **488** (2021), 70, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2020.11.021>
- [22] S. Mokrani, H. Aouchiche and C. Champion, Radiat. Phys. Chem. **172** (2020), 108735, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108735>
- [23] P. Mozejko, E.P. Denga, A. Domaracka and C. Szmytkowski, Phys. Rev. **74** (2006), 012708, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.74.012708>
- [24] A.R. Milosavljevic, A. Giuliani, D. Sevic, M.J. Hubin-Franskin and B.P. Marinkovic, Eur. Phys. J. D **35** (2005), 411, <https://doi.org/10.1140/epjd/e2005-00191-8>
- [25] W.Y. Baek, M. Bug, H. Rabus, E. Gargioni and B. Grosswendt, Phys. Rev. A **86** (2012), 032702, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.86.032702>
- [26] M.G.P. Homem, R.T. Sugohara, I.P. Sanches, M.T. Lee and I. Iga1, Phys. Rev. A **80** (2009), 032705, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.80.032705>
- [27] P. Mozejko, A. Domaracka, E.P. Denga and C. Szmytkowski, Chem. Phys. Lett. **429** (2006), 378, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.08.077>
- [28] A. R Milosavljevic, F. Blanco, J.B. Maljkovic, D. Sevic, G. Garcia and B.P. Marinkovic, New J. Phys. **10** (2008), 103005, <https://doi.org/10.1088/1367-2630/10/10/103005>
- [29] F.P. Bardela, A. J. da Silva, V. A .S da Mata, M.G.P. Homem, I. Iga, R.T. Sugohara and M.M. Fujimoto, J. Phys. B. Atom. Mol. Opt. Phys. **54** (2021), 075203, <https://doi.org/10.1088/1361-6455/abe99d>
- [30] C. J. Colyer, S. M. Bellm, F. Blanco, G. Garcia and B. Lohmann, Phys. Rev. A **84** (2011), 042707, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.84.042707>
- [31] J. B. Maljkovic, A. R. Milosavljevic, F. Blanco, D. Sevic, G. Garcia and B. P. Marinkovic, Phys. Rev. A **79** (2009), 052706, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.79.052706>
- [32] W. Y. Baek, A. Arndt, M. U. Bug, H. Rabus and M. Wang, Phys. Rev. A **88** (2013), 032702, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.88.032702>
- [33] C. Szmytkowski and P. Mozejko, Eur. Phys. J. D **74** (2020), 90, <https://doi.org/10.1140/epjd/e2020-100646-0>

Chapitre 1

Rappels théoriques sur les collisions élastiques

1.1 Introduction

Les processus de collisions consistent en l'étude des interactions entre les particules chargées incidentes avec des cibles atomiques et/ou moléculaires, souvent considérées au repos. L'étude de ces interactions permet de décrire et d'analyser les effets induits par le faisceau incident dans la matière, ce qui présente de divers intérêts dans plusieurs domaines tels que l'imagerie médicale, la radiothérapie et la radiobiologie ou autres comme l'astrophysique, les plasmas, etc.

Lorsqu'un faisceau d'électrons incidents, d'énergie E , pénètre dans une matière, il subit un certain nombre d'interactions dites élastiques et/ou inélastiques. Les interactions élastiques, appelées aussi communément « diffusions élastiques », sont dues à des interactions coulombiennes avec les centres diffuseurs de la cible dans lesquelles l'énergie cinétique des électrons et leur quantité de mouvement sont conservées au cours des collisions. Ces interactions induisent des variations plus ou moins brutales dans la direction des électrons incidents sans perte d'énergie cinétique. Les collisions inélastiques provoquent une perte progressive de l'énergie des électrons induisant principalement des modifications dans la structure interne de la cible atomique ou moléculaire, soit par excitation électronique, soit par ionisation simple ou double si l'énergie cédée par l'électron incident est supérieure à l'énergie de liaison ou encore par éjection des électrons secondaires de faibles énergies suite aux interactions de l'électron incident avec les électrons de valences. La résultante de toutes ces interactions induit pour chaque électron une trajectoire, de longueur finie et de forme aléatoire, qui peut être définie par des méthodes de simulations Monte-Carlo [1,2] permettant d'étudier le parcours moyen des électrons incidents subissant des interactions élastiques et donc de déterminer les distributions angulaires de ces électrons diffusés sans perte d'énergie et comptabilisés par le détecteur.

L'étude théorique des processus de collisions a pour but principal la modélisation de la dynamique des systèmes en interaction afin de bien décrire les observations expérimentales. L'approche théorique la plus appropriée de ces collisions fait appel à la mécanique quantique. À l'issue d'une interaction, les particules sont déviées d'un angle θ , dit angle de diffusion. Il s'agit de rendre compte de l'interaction au moyen d'une fonction $f(\theta)$, exprimant la transition entre l'état initial et l'état final du système lors d'une collision, cette fonction est dite "amplitude

de diffusion". Cependant, le calcul de ces fonctions est très complexe étant donné la difficulté de trouver la solution exacte de l'équation de Schrödinger qui met en jeu les différents potentiels d'interactions entre les particules incidentes et la matière biologique. Les amplitudes de diffusion sont donc souvent obtenues par le comportement asymptotique de l'équation stationnaire radiale de Schrödinger, puisque à grande distance, les potentiels peuvent être négligés.

Par ailleurs, il est connu que l'intérêt majeur de l'étude de la diffusion est la détermination de la probabilité d'interaction qui est directement liée à l'amplitude de diffusion par élévation au carré de cette dernière. En effet, ces probabilités intéressent de plus en plus les scientifiques, car elles permettent la description globale des phénomènes de diffusion en exprimant les résultats par des quantités très importantes nommées « sections efficaces de diffusion ».

Parmi toutes les réactions possibles intervenant dans les processus de collisions (réarrangement, excitation électronique, ionisation,...), nous nous intéressons, dans notre cas, à celles dans lesquelles l'état final est composé des mêmes particules que l'état initial et avec les mêmes énergies internes, c'est-à-dire à la diffusion élastique des électrons par des molécules biologiques tout en considérant et en précisant le rôle des différents potentiels d'interaction existant entre les différentes particules composant le système. Les résultats d'études de ce type d'interactions s'expriment souvent par les sections efficaces, différentielles et intégrales, dont les méthodes de calcul seront décrites dans les sections suivantes en utilisant le formalisme quantique.

1.2 Notion de la section efficace

Comme nous l'avons déjà souligné, l'étude de la diffusion s'exprime généralement par des quantités largement utilisées en physique des collisions appelées "sections efficaces". Ces dernières sont définies comme étant des grandeurs physiques reliées directement à la probabilité d'interaction pour une réaction donnée. Cette probabilité est définie pour les processus élastiques et/ou inélastiques par le rapport entre le taux d'interaction (nombre d'interactions par unité de temps) et le flux incident. En effet, on considère un faisceau de particules chargées incidentes heurtant une cible moléculaire statique ou immobile. Loin de la portée de la zone d'interaction, on dispose d'un détecteur capable de mesurer le nombre de particules diffusées par unité de temps dans un angle solide élémentaire $d\Omega$ défini par la direction des angles polaires (θ, φ) (figure 1.1). Des informations sur les différentes interactions qui ont eu lieu entre le faisceau incident et la cible peuvent être apportées par la distribution angulaire des

particules diffusées définie par les angles θ et φ qui déterminent la nouvelle direction de la particule chargée après une $n^{i\text{ème}}$ collision élastique. L'angle φ correspond à l'angle azimutal déterminé dans le plan perpendiculaire à la direction du faisceau incident. Cet angle répond à une distribution uniforme sur un intervalle $[0, 2\pi]$. Tandis que θ variant de 0 à π , correspond à l'angle de diffusion, c'est-à-dire l'angle entre la direction des particules incidentes et la direction des particules diffusées.

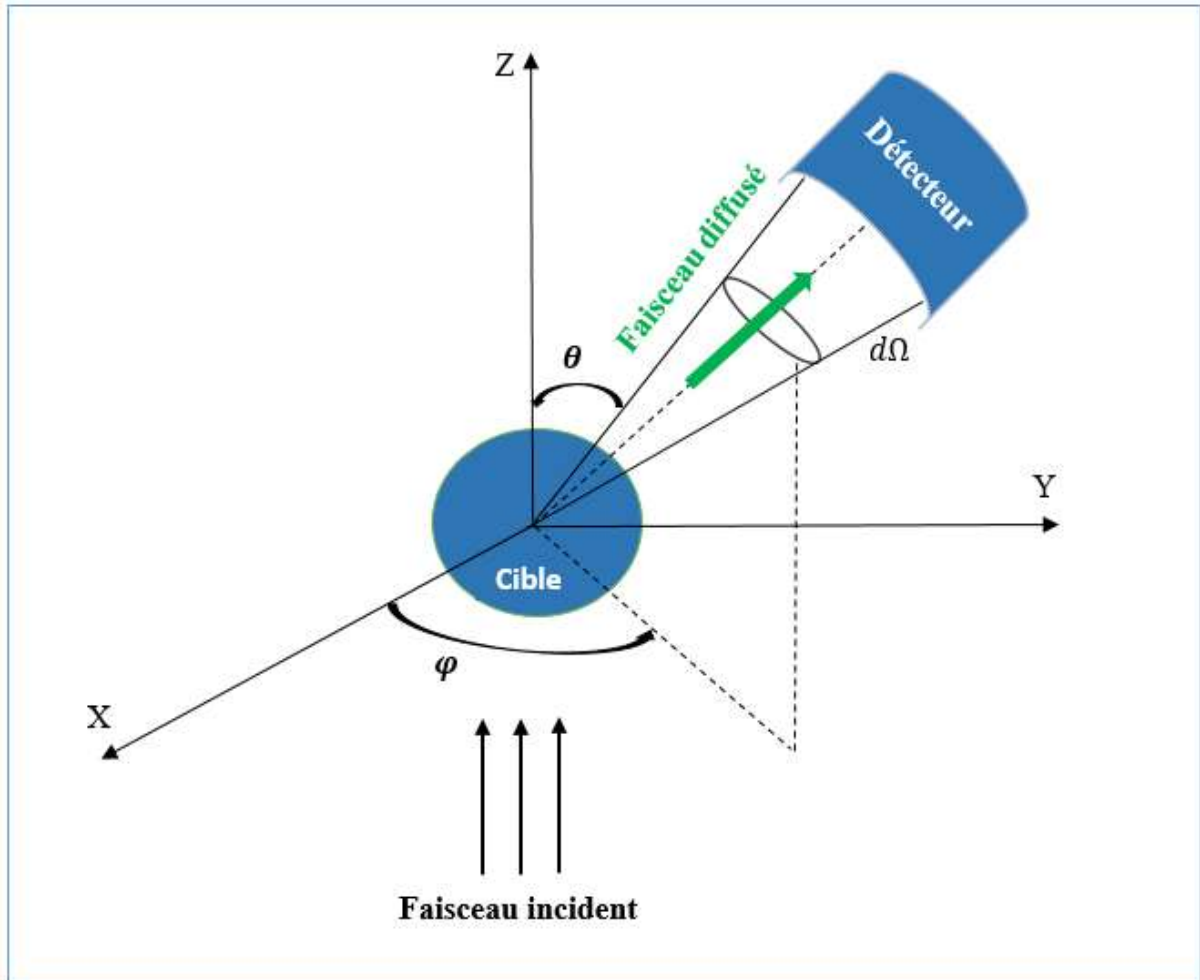


Figure 1.1 : Diffusion d'un faisceau de particules incidentes par une cible moléculaire

Le nombre de particules dN que l'on détecte par unité d'angle solide $d\Omega$ est proportionnel au flux de particules incidentes ϕ_{inc} (le nombre de particules incidentes par unité de surface et par unité du temps) et au nombre de noyaux cible N_{cible} . La relation de proportionnalité s'exprime par l'intermédiaire d'une quantité définie par [3] :

$$dN = \frac{d\sigma}{d\Omega} \phi_{inc} N_{cible} d\Omega \quad (1.1)$$

La quantité $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ désigne la section efficace différentielle de diffusion des électrons par le centre diffuseur de la cible dans la direction spatiale (θ, φ) et représente la probabilité pour que le faisceau incident interagisse avec une surface fictive de la cible, produisant ainsi une collision ou une réaction. La section efficace σ possède la dimension d'une surface et se mesure en unité de barn ($1 \text{ barn} = 10^{-28} \text{ cm}^2$). En effet, l'idée d'utiliser une surface pour exprimer une telle probabilité d'interaction remonte probablement à la découverte du noyau atomique et de sa petitesse en 1911 par Rutherford [4] en bombardant une mince feuille d'or avec des particules alpha (He^{++}). Rutherford et ses collaborateurs ont conclu que seule une petite fraction de ces particules sont déviées, comme si la surface utile de l'atome ou de son noyau était toute petite et que la feuille d'or était composée essentiellement du vide.

Les sections efficaces différentielles, dont la connaissance est nécessaire pour l'étude du transport d'électrons dans la matière, sont riches en informations. En effet, en plus de leur dépendance en énergie des électrons incidents déposés sur la cible, elles nous renseignent également sur la direction θ des électrons diffusés après une collision élastique. Notons que la dépendance en angle φ disparaît si le faisceau des particules incidentes suit la direction (OZ) et que le potentiel possède une symétrie sous rotation (figure 1.1).

Les sections efficaces peuvent être totales si la collision est décrite en prenant en compte plusieurs paramètres tels que la masse, la vitesse, la direction et la nature des objets impliqués. Dans ce cas, elles contiennent des informations globales sur la probabilité de diffusion et elles sont définies en intégrant les sections efficaces différentielles $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ sur tout l'angle solide $d\Omega$:

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (1.2)$$

La connaissance de ces sections efficaces est donc indispensable pour de nombreuses applications pratiques incluant l'analyse quantitative en spectroscopie de surface, la dosimétrie du rayonnement, la planification du traitement par radiothérapie, etc. [5]

1.3 Méthodes de calcul des sections efficaces de diffusion élastique

Dans le cas d'une cible atomique ou moléculaire, le calcul des sections efficaces se fait par deux méthodes différentes selon l'énergie des particules incidentes. En effet, dans le cas d'une énergie incidente élevée, l'approximation de Born au premier ordre est utilisée, puisque l'interaction entre le faisceau incident et les particules de la cible peut être considérée comme

une simple perturbation (faible interaction). Tandis que pour des faisceaux de basses énergies, cette approximation n'est plus valable, car la particule chargée incidente de faible vitesse a suffisamment de temps pour interagir et échanger son énergie avec les particules de la cible et les sections efficaces de diffusion élastique sont ainsi calculées par une méthode dite « du déphasage » qui utilise un développement en ondes partielles. Cependant, avant de détailler ces méthodes, nous devons d'abord rappeler brièvement quelques notions fondamentales sur la diffusion élastique par un potentiel central ainsi que sur les ondes stationnaires de diffusion.

- **Diffusion par un potentiel central**

Il convient de souligner à ce stade que notre étude porte sur des cibles moléculaires à plusieurs centres diffuseurs. En effet, le cas d'un seul centre, qui est courant dans le cas d'une cible atomique ou d'une molécule à symétrie sphérique, a déjà été traité par Aouchiche et ses collaborateurs en examinant la diffusion élastique à partir des molécules mono-centriques telles que la molécule d'eau (H_2O) [6], le sulfure d'hydrogène (H_2S) [7], l'ammoniac (NH_3) [8], le chlorure d'hydrogène (HCl) et le fluorure d'hydrogène (HF) [9].

La diffusion par un potentiel central consiste en l'étude de la diffusion par un potentiel dont les coordonnées ne dépendent que de la distance r par rapport au centre de masse de la cible. De plus, dans ce cas, l'opérateur du moment cinétique orbital \vec{L} est conservé, ce qui permet d'exprimer l'Hamiltonien H en fonction du moment cinétique \vec{L} (puisque H et L^2 commutent).

- **Ondes stationnaires de diffusion**

L'état quantique décrivant la diffusion des particules chargées par un potentiel créé par une cible moléculaire est l'état stationnaire de diffusion qui est complètement défini par son énergie positive E et sa fonction d'onde $\psi_k^{diff}(\vec{r})$. Les fonctions d'ondes associées à ces états sont appelées "ondes partielles" que nous notons $\psi_{k,l,m}(\vec{r})$. Ces ondes partielles, qui correspondent aux différents nombres quantiques l et m , ainsi qu'au nombre d'onde k , sont solution de l'équation de Schrödinger.

1.3.1 Formalisme des ondes partielles « Méthode des déphasages »

Dans le cas de la diffusion par un potentiel central, il existe bien des états stationnaires de diffusion et afin de calculer les sections efficaces, nous nous intéressons à leurs comportements asymptotiques, c'est-à-dire à leurs valeurs en un point bien en dehors du potentiel. Ainsi, pour cette méthode des ondes partielles, la fonction d'onde définissant l'état stationnaire de diffusion

$\psi_k^{diff}(r)$ est construite par une combinaison linéaire d'ondes partielles des différentes valeurs du nombre quantique orbital l associé au moment cinétique \vec{L} tel que [3] :

$$\psi_k^{diff}(r) = \sum_l a_l \check{\psi}_{k,l,m}(r, \theta, \varphi) \quad (1.3)$$

où l'expression de $\check{\psi}_{k,l,m}(r, \theta, \varphi)$ ainsi que les coefficients a_l seront déterminés explicitement. Pour cela, considérons l'équation de Schrödinger indépendante du temps en coordonnées sphériques :

$$H\psi_{k,l,m}(r, \theta, \varphi) = E\psi_{k,l,m}(r, \theta, \varphi) \quad (1.4)$$

où H désigne l'hamiltonien du système « particule incidente-cible » qui est donné par la somme des opérateurs d'énergie cinétique (translation $\frac{P_r^2}{2M}$ et angulaire $\frac{L^2}{2Mr^2}$) et d'énergie potentielle $V(r)$ du système en interaction :

$$H = \frac{P_r^2}{2M} + \frac{L^2}{2Mr^2} + V(r) \quad (1.5)$$

où P_r est la composante radiale de l'impulsion \vec{P} , L^2 est la norme au carré de l'opérateur de moment cinétique et M est la masse de la particule incidente.

L'opérateur \vec{P} en représentation $|\vec{r}\rangle$ équivaut à $\vec{P} = -i\hbar\vec{\nabla}$ (d'où $P_r^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r$ en coordonnées polaires) où $\vec{\nabla}$ est le vecteur gradient et \hbar est la constante de Planck réduite ($\hbar = h/2\pi$). Ainsi, l'équation de Schrödinger devient :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{L^2}{2Mr^2} + V(r) \right] \psi_{k,l,m}(r, \theta, \varphi) = E\psi_{k,l,m}(r, \theta, \varphi) \quad (1.6)$$

où $\psi_{k,l,m}(r, \theta, \varphi)$ sont les fonctions d'ondes partielles qui correspondent au nombre quantique orbital l associé à \vec{L} et au nombre quantique m associé à la projection de \vec{L} sur l'axe magnétique OZ (les nombres quantiques sont donnés en unité \hbar).

La conservation du moment cinétique permet d'écrire les ondes partielles $\psi_{k,l,m}(r, \theta, \varphi)$ sous forme d'un produit de deux fonctions d'ondes ; l'une ne dépend que de la distance radiale r et l'autre dépend des variables angulaires (θ, φ) [3] :

$$\psi_{k,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{k,l}(r)Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (1.7)$$

où les fonctions $Y_l^m(\theta, \varphi)$ sont dites ‘harmoniques sphériques’ tel que :

$$L^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (1.8)$$

avec $\hbar^2 l(l+1)$ sont les valeurs propres de L^2 pour les fonctions propres $Y_l^m(\theta, \varphi)$. Les fonctions $R_{k,l}(r)$, dites ‘radiales’, sont la solution de l’équation radiale de Schrödinger :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr^2} + V(r) \right] R_{k,l}(r) = ER_{k,l}(r) \quad (1.9)$$

Pour des commodités de calcul, il est souvent utile d’introduire une autre fonction telle que $\mu_{k,l}(r) = rR_{k,l}(r)$, dont la substitution dans l’équation (1.9), donne l’équation aux valeurs propres relatives à la fonction d’onde $\mu_{k,l}(r)$ qui satisfait la condition $\mu_{k,l}(r \rightarrow 0) = 0$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr^2} + V(r) \right] \mu_{k,l}(r) = E\mu_{k,l}(r) \quad (1.10)$$

Si l’on pose : $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2M}$ et $V(r) = \frac{\hbar^2}{2M} U(r)$, de l’équation (1.10) on déduit :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) + k^2 \right] \mu_{k,l}(r) = 0 \quad (1.11)$$

Selon la forme du potentiel $U(r)$, la résolution dans le cas général de l’équation (1.11) est très compliquée. On fait ainsi appel à une méthode de calcul en émettant l’hypothèse suivante : dans le cas d’un potentiel à portée finie et pour de très grandes distances radiales r , l’onde associée à une particule libre possède un comportement similaire à celui d’une particule traversant une zone de potentiel, sauf que ce dernier provoque un retard pour l’onde et se traduit ainsi par un déphasage supplémentaire. On justifie ainsi l’appellation de la méthode des déphasages. Afin de montrer le comportement asymptotique de l’état stationnaire d’une particule libre et celui en présence de potentiel, on considère dans un premier temps le cas d’une particule libre $U(r) = 0$.

1.3.1.1 Etat stationnaire d’une particule libre

Pour ce cas, le potentiel est nul et l’équation radiale (1.11) devient :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 \right] \mu_{k,l}^0(r) = 0 \quad (1.12)$$

où $\mu_{k,l}^0(r)$ est la partie radiale de la fonction d'onde sphérique libre $\psi_{k,l,m}^0(r, \theta, \varphi)$, elle s'écrit [3] :

$$\mu_{k,l}^0(r) = \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} j_l(kr) \quad (1.13)$$

où $j_l(kr)$ désigne la fonction sphérique de Bessel définie par [3] :

$$j_l(kr)_{r \rightarrow \infty} \sim \frac{1}{kr} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) \quad (1.14)$$

En utilisant les propriétés trigonométriques de la fonction sinus, la fonction de Bessel s'écrit comme suit :

$$j_l(kr)_{r \rightarrow \infty} \sim -\frac{1}{kr} \frac{\left(e^{-ikr} e^{i\frac{l\pi}{2}} - e^{ikr} e^{-i\frac{l\pi}{2}} \right)}{2i} \quad (1.15)$$

Les facteurs $e^{i\frac{l\pi}{2}}$ et $e^{-i\frac{l\pi}{2}}$ donnés dans l'équation (1.15) peuvent s'écrire sous la forme suivante :

$$\begin{cases} e^{i\frac{l\pi}{2}} = i^l \\ e^{-i\frac{l\pi}{2}} = i^{-l} \end{cases} \quad (1.16)$$

En reportant les deux facteurs $e^{i\frac{l\pi}{2}}$, $e^{-i\frac{l\pi}{2}}$ donnés par l'expression (1.16) dans l'équation (1.15), on trouve :

$$j_l(kr)_{r \rightarrow \infty} \sim -\frac{1}{kr} \frac{\left(e^{-ikr} i^l - e^{ikr} i^{-l} \right)}{2i} \quad (1.17)$$

L'expression de la fonction radiale libre devient :

$$\mu_{k,l}^0(r) = -\frac{1}{2ik} \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} \left(\frac{e^{-ikr} i^l}{r} - \frac{e^{ikr} i^{-l}}{r} \right) \quad (1.18)$$

En injectant l'expression précédente dans l'équation (1.7) et en tenant compte de l'expression de $\mu_{k,l}(r) = rR_{k,l}(r)$, on obtient le comportement asymptotique de $\psi_{k,l,m}^0(r, \theta, \varphi)$:

$$\psi_{k,l,m}^0(r, \theta, \varphi) = -\frac{1}{2ik} \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} \left(i^l \frac{e^{-ikr}}{r} - i^{-l} \frac{e^{ikr}}{r} \right) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (1.19)$$

On constate qu'à l'infini, la fonction d'onde sphérique libre se comporte comme une superposition d'une onde entrante $\frac{e^{-ikr}}{r}$ et d'une onde sortante $\frac{e^{ikr}}{r}$ dont les amplitudes présentent une différence de phase égale à $l\pi$.

1.3.1.2 En présence du potentiel d'interaction

Pour de très grandes distances radiales ($r \rightarrow \infty$), le terme centrifuge $\frac{l(l+1)}{r^2}$ de l'équation (1.11) tend vers zéro et le potentiel $U(r)$ étant à portée finie devient aussi nul. Ainsi, l'équation radiale de Schrödinger (1.11) se réduit à l'expression suivante :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 \right] \mu_{k,l}(r) = 0 \quad (1.20)$$

La fonction radiale $\mu_{k,l}(r)$, solution de l'équation (1.20), possède une forme asymptotique à l'infini donnée par [10] :

$$\mu_{k,l}(r)_{r \rightarrow \infty} \sim \frac{1}{kr} \sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right) \quad (1.21)$$

En comparant l'équation (1.21) à celle de (1.13) en tenant compte de (1.14), on voit bien la présence d'un déphasage supplémentaire δ_l qui constitue la seule différence par rapport aux états stationnaires d'une particule libre (en plus évidemment de la différence due à la constante de normalisation). Ce déphasage, dépendant du nombre quantique orbital l et de l'énergie incidente, résume tout l'effet du potentiel central sur la particule incidente d'énergie E et de moment cinétique \vec{L} .

En tenant compte des transformations trigonométriques, la fonction $\mu_{k,l}(r)$ prend la forme suivante :

$$\mu_{k,l}(r)_{r \rightarrow \infty} \sim -\frac{1}{kr} \frac{\left(e^{-ikr} e^{i\frac{l\pi}{2}} e^{-i\delta_l} - e^{ikr} e^{-i\frac{l\pi}{2}} e^{i\delta_l} \right)}{2i} \quad (1.22)$$

En introduisant l'expression (1.22) dans l'expression (1.7) avec la prise en considération de $\mu_{k,l}(r) = rR_{k,l}(r)$, et en remplaçant les facteurs $e^{i\frac{l\pi}{2}}$ et $e^{-i\frac{l\pi}{2}}$ par leurs expressions i^l, i^{-l} respectivement, on obtient la fonction d'onde partielle de diffusion :

$$\psi_{k,l,m}(r, \theta, \varphi) = -\frac{1}{2ik} \left(i^l \frac{e^{-ikr} e^{-i\delta_l}}{r} - i^{-l} \frac{e^{ikr} e^{i\delta_l}}{r} \right) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (1.23)$$

Notons que d'après l'équation (1.23), la fonction d'onde partielle résulte également de la superposition d'une onde entrante et d'une onde sortante. Pour préciser la comparaison entre l'onde sphérique libre et l'onde partielle, on peut modifier l'onde entrante de l'équation (1.23) de façon qu'elle soit identique à celle de l'équation (1.19). Pour cela, on définit une nouvelle onde partielle $\check{\psi}_{k,l,m}(r, \theta, \varphi)$ tel que :

$$\check{\psi}_{k,l,m}(r, \theta, \varphi) = e^{i\delta_l} \psi_{k,l,m}(r, \theta, \varphi) \quad (1.24)$$

En reportant l'expression de $\psi_{k,l,m}(r, \theta, \varphi)$ dans l'équation précédente, on aura :

$$\check{\psi}_{k,l,m}(r, \theta, \varphi) = -\frac{1}{2ik} \left(i^l \frac{e^{-ikr}}{r} - i^{-l} \frac{e^{ikr}}{r} e^{2i\delta_l} \right) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (1.25)$$

L'onde partielle apparaît comme une superposition d'une onde entrante plane e^{-ikr} qui est la même que dans le cas de l'onde sphérique libre, et d'une onde sortante qui a accumulé un déphasage $2\delta_l$ par rapport à l'onde sortante libre.

Sachant que le faisceau incident est orienté le long de l'axe (OZ) et que le potentiel $V(r)$ possède une symétrie sphérique (invariant par rotation), la dépendance en φ disparaît et donc le développement de la fonction d'onde stationnaire de diffusion ne comprendra que des ondes partielles pour lesquelles le nombre quantique azimutal $m = 0$.

Si nous introduisons le développement asymptotique de l'onde plane e^{ikz} en ondes sphériques libres [3] donné par l'expression suivante :

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = e^{ikz} = \sum_l i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} j_l(kr) Y_l^0(\theta) \quad (1.26)$$

où l'harmonique sphérique $Y_l^0(\theta)$ peut s'écrire en fonction du polynôme de Legendre $p_l(\cos\theta)$ sous la forme suivante [3] :

$$Y_l^0(\theta) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} p_l(\cos\theta) \quad (1.27)$$

Nous écrivons le facteur $e^{2i\delta_l}$ comme suit :

$$e^{2i\delta_l} = 1 + 2i e^{i\delta_l} \sin\delta_l \quad (1.28)$$

En insérant l'équation précédente dans l'équation (1.25), on obtient :

$$\check{\psi}_{k,l,0}(r, \theta) = \left[-\frac{1}{2ik} \left(i^l \frac{e^{-ikr}}{r} - i^{-l} \frac{e^{ikr}}{r} \right) + \frac{1}{k} i^{-l} e^{i\delta_l} \sin\delta_l \frac{e^{ikr}}{r} \right] Y_l^0(\theta) \quad (1.29)$$

En multipliant les deux membres de l'équation précédente par $a_l = i^l \sqrt{4\pi(2l+1)}$, on aura :

$$a_l \check{\psi}_{k,l,0}(r, \theta) = a_l \left(j_l(kr) Y_l^0(\theta) + \frac{1}{k} i^{-l} e^{i\delta_l} \sin\delta_l \frac{e^{ikr}}{r} Y_l^0(\theta) \right) \quad (1.30)$$

La fonction d'onde définissant l'état stationnaire de diffusion $\psi_k^{diff}(r, \theta)$ de l'équation (1.3) est donc donnée par :

$$\begin{aligned} \psi_k^{diff}(r, \theta) &= \sum_l a_l \check{\psi}_{k,l,0}(r, \theta) \\ &= \sum_l i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} j_l(kr) Y_l^0(\theta) + \sum_l \frac{1}{k} \sqrt{4\pi(2l+1)} e^{i\delta_l} \sin\delta_l Y_l^0(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \end{aligned} \quad (1.31)$$

Le premier terme de l'équation précédente correspond au développement asymptotique de l'onde plane e^{ikz} donné par (1.26). Ainsi, la fonction d'onde de diffusion $\psi_k^{diff}(r, \theta)$ peut se mettre sous la forme suivante :

$$\psi_k^{diff}(r, \theta) = e^{ikz} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (1.32)$$

L'identification des deux équations (1.31) et (1.32) permet d'écrire l'expression de l'amplitude de diffusion $f(\theta)$:

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_l \sqrt{4\pi(2l+1)} e^{i\delta_l} \sin\delta_l Y_l^0(\theta) \quad (1.33)$$

En tenant compte des équations (1.27) et (1.28), l'amplitude de diffusion $f(\theta)$ s'exprime en termes du polynôme de Legendre comme suit :

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_l (2l+1)(e^{2i\delta_l} - 1) p_l(\cos\theta) \quad (1.34)$$

La fonction d'onde de diffusion $\psi_k^{diff}(r, \theta)$ résulte d'une superposition d'une onde plane e^{ikz} transmise sans interaction dans la même direction et d'une onde sortante diffusée sous l'effet du potentiel $V(r)$ dans la direction angulaire θ par la même énergie que l'onde incidente. Notons que si l'amplitude de diffusion est nulle, l'onde incidente se propage alors sans être diffusée (elle pourrait être abandonnée ou perdue).

La section efficace différentielle de diffusion est définie comme étant le module au carré de l'amplitude de diffusion, elle s'écrit donc comme suit :

$$\sigma(\theta) = \frac{d\sigma}{d\theta} = |f(\theta)|^2 = \left| \frac{1}{2ik} \sum_l (2l+1)(e^{2i\delta_l} - 1) p_l(\cos\theta) \right|^2 \quad (1.35)$$

1.3.2 Approximation de Born

L'approximation de Born est une théorie de la diffusion développée dans le cadre de la mécanique quantique. Elle est basée sur le principe de perturbation et permet d'exprimer l'état stationnaire de diffusion sous forme d'un développement en termes successifs de l'opérateur du potentiel d'interaction. De façon générale, l'ordre correspondant à la série de Born représente le nombre d'interactions de la particule incidente avec la cible : une fois (Born 1) si on ne prend que le premier terme du développement et deux fois (Born 2) si on prend les deux premiers termes...etc. Ainsi, l'approximation de Born au premier ordre ne tient compte que de l'onde incidente et de l'onde diffusée par une seule interaction avec le potentiel dans la description de l'onde totale de diffusion. Considérons l'équation de Schrödinger suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta + V(\vec{r}) \right] \psi_k(\vec{r}) = E\psi_k(\vec{r}) \quad (1.36)$$

Si l'on pose $E = \frac{\hbar^2}{2M}k^2$ et $V(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2M}U(\vec{r})$, l'équation (1.36) s'écrit comme suit :

$$(\Delta + k^2)\psi_k(\vec{r}) = U(\vec{r})\psi_k(\vec{r}) \quad (1.37)$$

La fonction d'onde de diffusion $\psi_k(\vec{r})$, solution de l'équation (1.37), est une somme de deux composantes : une solution homogène dont l'onde incidente est une onde plane et une solution particulière avec un potentiel d'interaction. Ainsi, $\psi_k(\vec{r})$ est donnée comme suit [3,11] :

$$\psi_k(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r}) + \int G(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_k(\vec{r}') d^3r' \quad (1.38)$$

où $\psi_0(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}$ est la fonction d'onde plane de la particule incidente et $G(\vec{r} - \vec{r}')$ est la fonction de Green donnée par :

$$G(\vec{r} - \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.39)$$

En substituant la fonction de Green (1.39) et l'expression de $\psi_0(\vec{r})$ dans la fonction d'onde de diffusion $\psi_k(\vec{r})$ de l'équation (1.38), on obtient :

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} - \frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} U(\vec{r}') \psi_k(\vec{r}') d^3r' \quad (1.40)$$

L'équation précédente, appelée équation intégrale de diffusion, peut être résolue au moyen d'une série d'approximations itératives connues sous le nom de « séries de Born ».

La solution d'ordre zéro est donnée par : $\psi_k(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}$ (solution sans le potentiel d'interaction).

La solution d'ordre un, $\psi_1(\vec{r})$, est obtenue en insérant $\psi_0(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}$ dans l'intégrale de l'équation (1.40).

$$\begin{aligned}
 \psi_1(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}\vec{r}} - \frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'_1|}}{|\vec{r}-\vec{r}'_1|} U(\vec{r}'_1) \psi_0(\vec{r}'_1) d^3r'_1 \\
 &= e^{i\vec{k}\vec{r}} - \frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'_1|}}{|\vec{r}-\vec{r}'_1|} U(\vec{r}'_1) e^{i\vec{k}\vec{r}'_1} d^3r'_1
 \end{aligned} \tag{1.41}$$

La solution d'ordre deux, $\psi_2(\vec{r})$, est obtenue en insérant $\psi_1(\vec{r})$ dans l'intégrale de l'équation (1.40).

$$\begin{aligned}
 \psi_2(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}\vec{r}} - \frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'_2|}}{|\vec{r}-\vec{r}'_2|} U(\vec{r}'_2) \psi_1(\vec{r}'_2) d^3r'_2 \\
 &= e^{i\vec{k}\vec{r}} - \frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'_2|}}{|\vec{r}-\vec{r}'_2|} U(\vec{r}'_2) e^{i\vec{k}\vec{r}'_2} d^3r'_2 + \left(\frac{1}{4\pi}\right)^2 \int \frac{e^{ik|\vec{r}'_2-\vec{r}'_1|}}{|\vec{r}'_2-\vec{r}'_1|} U(\vec{r}'_1) e^{i\vec{k}\vec{r}'_1} d^3r'_1 \\
 &\quad \times \int \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'_2|}}{|\vec{r}-\vec{r}'_2|} U(\vec{r}'_2) d^3r'_2
 \end{aligned} \tag{1.42}$$

La solution d'ordre n , $\psi_n(\vec{r})$, est obtenue en insérant $\psi_{n-1}(\vec{r})$ dans l'intégrale de la fonction d'onde de diffusion (1.40). Notons que dans chaque terme d'ordre n de la série de Born, le potentiel d'interaction est mis en valeur par sa présence sous forme d'une série de multiplication dans l'intégrale de la fonction d'onde de diffusion. Cette multiplication répétée amplifie l'effet du potentiel et devient de plus en plus significatif au fur et à mesure que l'ordre de la série augmente. Ainsi, la solution d'ordre n fait apparaître le potentiel d'interaction n fois (ou élevé à la puissance n) dans l'intégrale de la fonction d'onde de diffusion. Ce qui permet d'améliorer la précision de la solution calculée en prenant compte des interactions plus nombreuses et plus intenses entre les particules.

Si le potentiel d'interaction est faible, le troisième terme de la solution d'ordre deux est de plus en plus petit de telle sorte que l'on puisse le négliger devant les deux premiers termes qui correspondent à la solution d'ordre un. On pourra donc limiter la série de Born à l'ordre un et négliger les solutions d'ordres supérieurs. Il est important de noter que cette simplification n'est valable que dans le cas où le potentiel d'interaction est faible, ce qui justifie que les corrections d'ordre supérieur deviennent négligeables par rapport à la solution d'ordre un.

Sachant que, pour $r \gg r'$, la fonction de Green est définie par :

$$G(\vec{r} - \vec{r}') \approx -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{r} e^{-i\vec{k}_d\vec{r}'} \quad (1.43)$$

où \vec{k}_d désigne le vecteur d'onde de diffusion. Dans le cas où on se limite au premier ordre, la fonction d'onde de diffusion (1.40) peut s'écrire alors comme suit :

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{r} \int e^{-i\vec{k}_d\vec{r}'} U(\vec{r}') e^{i\vec{k}\vec{r}'} d^3r' \quad (1.44)$$

Si on considère le vecteur d'onde $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_d$ qui n'est autre que le transfert d'impulsion lors de la collision, l'expression précédente devient :

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{r} \int e^{i\vec{q}\vec{r}'} U(\vec{r}') d^3r' \quad (1.45)$$

En identifiant l'expression précédente à celle donnée par l'équation (1.32), on obtient l'expression de l'amplitude de diffusion $f(\theta)$:

$$f(\theta) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{i\vec{q}\vec{r}'} U(\vec{r}') d^3r' = \langle \psi_i(r, k) | U(r) | \psi_f(r, k_d) \rangle \quad (1.46)$$

L'amplitude de diffusion $f(\theta)$ est obtenue par la première approximation de Born, elle décrit le passage de la particule incidente de son état initial $\psi_i(r, k)$ vers un état final $\psi_f(r, k_d)$ avec la même énergie, étant donné l'élasticité de la collision ($|\vec{k}| = |\vec{k}_d|$).

Pour un potentiel d'interaction sphérique ($U(\vec{r}') = U(r')$) et si la particule incidente suit l'axe OZ ($\vec{q}\vec{r}' = qr' \cos\theta$), l'amplitude de diffusion se simplifie alors en effectuant l'intégration sur tout le volume de l'espace ($d^3r' = r'^2 dr' \sin\theta d\theta d\varphi$) :

$$f(\theta) = -\frac{1}{q} \int_0^\infty r' U(r') \sin(qr') dr' \quad (1.47)$$

où $q = 2k \sin \frac{\theta}{2}$ est le module de l'impulsion transférée. La section efficace différentielle de diffusion est simplement reliée, dans l'approximation de Born, à la transformée de Fourier du potentiel. En effet, si l'on utilise l'expression du potentiel $U(r') = \frac{2M}{\hbar^2} V(r')$, on obtient :

$$\frac{d\sigma}{d\theta} = |f(\theta)|^2 = \frac{4M^2}{q^2\hbar^4} \left| \int_0^\infty r'V(r')\sin(qr')dr' \right|^2 \quad (1.48)$$

On a montré qu'en résolvant l'équation de Schrödinger dans le cadre de la première approximation de Born (où le potentiel est traité par une simple perturbation et donc on ne tient compte que d'une seule interaction de la particule incidente avec la cible), on aboutit à l'expression de la section efficace différentielle de diffusion donnée par l'équation (1.48) pour un potentiel sphérique.

1.4 Différents potentiels d'interaction

Après avoir rappelé les méthodes de calcul des sections efficaces de diffusion des électrons, nous décrivons brièvement les différentes contributions des potentiels utilisés lors des interactions « électron incident-molécule cible ». Cependant, avant d'explicitier chaque contribution, nous devons d'abord définir la notion de la densité de charge électronique, car elle représente la quantité la plus importante dans le calcul de ces potentiels d'interaction.

1.4.1 Densité de charge électronique

La densité de charge électronique est calculée à partir des fonctions d'ondes atomiques de Slater par une méthode semi-empirique utilisant des données ajustables dite « CNDO » (Complete Neglect of Differential Overlap). Chaque atome de la molécule cible est décrit par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques de Slater. Ainsi, la fonction d'onde associée à l'état atomique i s'écrit sous la forme :

$$\Psi_i(r) = \sum_{j=1}^{N_i} a_{ij} \phi_{n_{ij}l_{ij}m_{ij}}^{\xi_{ij}}(r) \quad (1.49)$$

où N_i est le nombre d'orbitales atomiques de Slater, les différents nombres quantiques (n_{ij}, l_{ij}, m_{ij}) ainsi que les coefficients (a_{ij}, ξ_{ij}) qui correspondent au poids statistique de chaque composante atomique sont nécessaires à la description de l'état atomique. La fonction d'onde associée à l'orbitale atomique $\phi_{n_{ij}l_{ij}m_{ij}}^{\xi_{ij}}(r)$ s'écrit sous forme d'un produit d'une fonction radiale $R_{n_{ij}l_{ij}}^{\xi_{ij}}(r)$ et d'une fonction angulaire $S_{l_{ij}}^{m_{ij}}(\theta, \varphi)$:

$$\phi_{n_{ij}l_{ij}m_{ij}}^{\xi_{ij}}(r) = R_{n_{ij}l_{ij}}^{\xi_{ij}}(r) S_{l_{ij}}^{m_{ij}}(\theta, \varphi) \quad (1.50)$$

La partie radiale de chaque orbitale atomique est donnée par l'expression suivante [12] :

$$R_{n_{ij}l_{ij}}^{\xi_{ij}}(r) = \frac{(2\xi_{ij})^{n_{ij}+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n_{ij})!}} r^{n_{ij}-1} e^{-\xi_{ij}r} \quad (1.51)$$

La partie angulaire $S_{l_{ij}}^{m_{ij}}(\theta, \varphi)$, dans sa forme réelle, est exprimée à l'aide des harmoniques sphériques par [6] :

$$\begin{cases} S_{l_{ij}}^{m_{ij}}(\theta, \varphi) = \left(\frac{m_{ij}}{2|m_{ij}|}\right)^{\frac{1}{2}} \left\{ Y_{l_{ij}}^{-|m_{ij}|}(\theta, \varphi) + (-1)^{m_{ij}} \left(\frac{m_{ij}}{|m_{ij}|}\right) Y_{l_{ij}}^{|m_{ij}|}(\theta, \varphi) \right\} & \text{Si } m_{ij} \neq 0 \\ S_{l_{ij}}^0(\theta, \varphi) = Y_{l_{ij}}^0(\theta, \varphi) & \text{Si } m_{ij} = 0 \end{cases} \quad (1.52)$$

Sachant que les harmoniques sphériques sont normalisées (elles constituent une base orthonormée, telle que $\int Y_{l'ij}^{*m'ij}(\theta, \varphi) Y_{l_{ij}}^{m_{ij}}(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi = \delta_{l',l} \delta_{m',m}$) et que la densité de probabilité de présence est donnée par le carré du module de la fonction d'onde d'orbitale atomique, nous sommes toutes les contributions de chaque orbitale atomique j afin d'obtenir la distribution totale de la densité de charge d'un atome i de la molécule, en écrivant :

$$\rho_i(r) = \sum_{j=1}^{N_i} |a_{ij} R_{n_{ij}l_{ij}}^{\xi_{ij}}(r)|^2 \quad (1.53)$$

d'où l'expression de la densité de charge $\rho(r)$ de la molécule :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \rho_i(r) \quad (1.54)$$

où N est le nombre d'atomes composant la molécule cible.

Après avoir brièvement rappelé le principe de calcul de la densité de charge électronique, nous passons maintenant à la description des différents potentiels d'interaction utilisés dans le calcul des sections efficaces.

1.4.2 Potentiel optique

Le modèle du potentiel utilisé dans ce travail est le potentiel optique complexe sphérique (SCOP) [13]. Ce potentiel a été utilisé par plusieurs auteurs [14-16] pour l'étude des différentes interactions entre des particules chargées incidentes et des cibles atomiques et/ou moléculaires. Le modèle SCOP basé sur l'approximation du champ fixe des noyaux permet de bien décrire la diffusion des électrons par un potentiel optique V_{opt} dont la forme générale est donnée par l'expression suivante :

$$V_{opt}(r) = V_R(r) + iV_{abs}(r) \quad (1.55)$$

où $V_R(r)$ représente la partie réelle du potentiel qui permet de bien décrire la diffusion élastique des électrons par des cibles sphériques ou non-sphériques [13]. Tandis que $V_{abs}(r)$ définit la partie imaginaire du potentiel et permet de tenir compte de la diffusion inélastique des électrons interagissant avec la cible. La partie imaginaire de ce potentiel exprime l'absorption de l'énergie des particules incidentes par la cible. Cette absorption d'énergie peut entraîner divers processus, tels que l'excitation ou l'ionisation de la molécule cible. En fait, l'objectif de notre travail consiste en la diffusion élastique d'électrons par des cibles moléculaires. Ainsi, $V_{abs}(r)$ ne sera pas pris en considération.

La partie réelle $V_R(r)$ de ce potentiel optique est composée de trois termes essentiels donnée par Jain [14] :

$$V_R(r) = V_{st}(r) + V_e(r) + V_{cp}(r) \quad (1.56)$$

où $V_{st}(r)$ désigne le potentiel statique, $V_e(r)$ est le potentiel d'échange, tandis que $V_{cp}(r)$ représente le potentiel de corrélation-polarisation. Les deux premiers termes sont exprimés en fonction de la densité de charge électronique de la molécule cible, alors que le dernier terme dépend particulièrement de la polarisabilité de la cible moléculaire.

1.4.2.1 Potentiel statique

C'est un potentiel d'interaction électrostatique du type colombien à courte portée entre les électrons incidents et les différentes charges de la cible atomique ou moléculaire (noyaux et électrons). Ce potentiel est déterminé dans l'approche où la structure de la cible est caractérisée par la distribution de charge électronique tout en supposant, a priori, que les noyaux lourds sont fixes. L'expression de ce potentiel a été établie par Baluja et Jain [13] ainsi que par Reid et

Wadehra [17] en montrant qu'il est défini comme une superposition de deux termes ; l'un est une contribution électronique et l'autre est une contribution ionique.

$$V_{st}(r) = \sum_{i=1}^N (V_i(r) + V_{ion}(r)) \quad (1.57)$$

où N est le nombre d'atomes de la molécule cible. Le terme $V_i(r)$ désigne la contribution électronique du potentiel et dépend essentiellement de la densité de charge atomique $\rho_i(r)$. Elle caractérise l'interaction entre l'électron incident et les électrons de l'atome i de la cible moléculaire. La distribution de charge étant à symétrie sphérique dans le cas d'un atome, le potentiel électronique est obtenu en effectuant une intégration sur tout l'espace de la densité de charge électronique $\rho_i(r)$.

$$V_i(r) = \int \frac{\rho_i(r) d^3r}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = 4\pi \int \frac{\rho_i(r)}{r_{>}} r^2 dr \quad (1.58)$$

où $r_{>} = \max(r, r')$. Le terme $V_{ion}(r)$ représente la contribution ionique du potentiel et caractérise l'interaction entre l'électron incident et le noyau de l'atome i de la molécule cible.

$$V_{ion}(r) = -\frac{Z_i}{r_i} \quad (1.59)$$

où Z_i est le nombre d'électrons de l'atome i , r_i est la distance de l'électron incident par rapport au noyau de l'atome i de la cible.

Ainsi, l'expression du potentiel d'interaction électrostatique entre l'électron incident et les différentes charges de la cible s'écrit comme suit :

$$V_{st}(r) = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{Z_i}{r_i} + 4\pi \int \frac{\rho_i(r)}{r_{>}} r^2 dr \right) \quad (1.60)$$

Après avoir explicité le principe de calcul du potentiel statique, nous introduisons maintenant la contribution des effets d'échange d'électrons.

1.4.2.2 Potentiel d'échange

Lors d'une collision élastique ou inélastique, un électron du faisceau incident peut arracher un électron de la cible et prendre sa place en lui transférant son énergie cinétique. Ainsi, nous ne

pouvons pas l'identifier à cause de l'indiscernabilité des électrons : l'électron diffusé peut être l'électron incident ou celui éjecté par la molécule cible. Afin de tenir compte de ce type de collisions, dit de réarrangement, on introduit un potentiel d'échange local. Ce potentiel est souvent utilisé dans le calcul des sections efficaces à basses énergies incidentes, en particulier lorsque l'énergie de l'électron incident est proche de l'énergie nécessaire pour arracher un électron de la cible. Aouchiche et ses collaborateurs ont testé les différents modèles existant dans la littérature sur différentes molécules cibles : la molécule d'eau (H_2O) [6], le sulfure d'hydrogène (H_2S) [7], l'ammoniac (NH_3) [8], le chlorure d'hydrogène (HCl) [9] et le fluorure d'hydrogène (HF) [9]. Parmi les modèles testés : le modèle d'échange de Furness-McCarthy [18] et le modèle d'échange de Thomas-Fermi [19] obtenu en supposant que la cible est considérée comme un gaz d'électrons libre de densité de charge $\rho(r)$, nous avons ainsi sélectionné le potentiel d'échange de Furness-McCarthy [18].

- **Potentiel d'échange de Furness-McCarthy (FM)**

C'est un potentiel d'échange local phénoménologique proposé par Furness et McCarthy [18]. Ce potentiel est une fonction de l'énergie du faisceau incident E_i et de la densité de charge électronique de la molécule cible $\rho(r)$. Il est utilisé avec succès par Reid et Wadehra [14] pour le calcul des sections efficaces des gaz rares à basses énergies, ainsi que par Aouchiche et al. [6] dans l'étude de la diffusion élastique des électrons par la molécule d'eau aux états gazeux et liquide. Son expression est dérivée directement de l'expression de l'interaction d'échange non locale et donnée par [18] :

$$V_{e,FM} = \frac{1}{2} \left(E_D - \sqrt{(E_D)^2 + 4\pi\rho(r)} \right) \quad (1.61)$$

où $E_D = E_i - V_{st}(r)$, E_i étant l'énergie incidente et $V_{st}(r)$ est le potentiel statique.

1.4.2.3 Potentiel de corrélation-polarisation

Le potentiel de corrélation-polarisation est caractérisé par deux phénomènes ; l'un correspond à la polarisation de la molécule et l'autre correspond au potentiel de corrélation qui traduit l'interférence entre le nuage électronique de la molécule et la particule incidente. En effet, les molécules présentant un moment dipolaire électrique ont un centre de charges électroniques différent du centre de charges positives du noyau. Ainsi, quand l'électron projectile s'approche de la cible, son champ électrique perturbe la distribution de charges dans la cible. En repoussant

les charges négatives et en attirant les charges positives, l'électron incident polarise plus la cible. Le potentiel de polarisation créé doit donc être pris en considération. Par ailleurs, on sait que les interactions responsables de la polarisation de la molécule sont prédominantes lorsque l'électron incident est suffisamment loin de la molécule cible (larges distances) et que l'interférence avec le nuage électronique est faible. Il faut donc distinguer deux régions : la première consiste en la région où la polarisation domine, alors que dans la deuxième, les deux potentiels sont du même ordre de grandeur, voire même la corrélation est plus importante que la polarisation. Afin de déterminer la frontière entre ces deux zones, il suffit de calculer tout d'abord la distance pour laquelle les deux potentiels se croisent. Selon Salvat et al. [20], l'expression globale du potentiel de corrélation-polarisation, noté $V_{cp}(r)$ et appliqué avec succès aux gaz nobles et au mercure, est donnée par :

$$V_{cp}(r) = \begin{cases} \max(V_{cor}(r), V_p(r)) & r < r_c \\ V_p(r) & r \geq r_c \end{cases} \quad (1.62)$$

où r_c est définie comme étant la distance à partir du centre de masse de la molécule pour laquelle les deux potentiels, de polarisation $V_p(r)$ et de corrélation $V_{cor}(r)$, se croisent au moins une fois.

1.4.2.3.1 Potentiels de Polarisation

Les effets de polarisation de la cible moléculaire peuvent être décrits en utilisant divers modèles de potentiels. Parmi eux, nous mentionnons : le potentiel de polarisation de Buckingham [21], le potentiel de polarisation de Reid et Wadehra [17], le potentiel de Burke et Chandra [22], etc. Conformément aux travaux menés par Aouchiche et ses collaborateurs sur différentes molécules [6-9], nous avons sélectionné le potentiel de polarisation de Buckingham [21]. En effet, quand le projectile est loin de la molécule cible (interaction à longue portée), l'énergie potentielle de polarisation peut être approchée par ce potentiel de Buckingham donné par l'expression suivante [21] :

$$V_{p,B}(r) = -\frac{\alpha_d}{2(r^2 + d^2)^2} \quad (1.63)$$

où α_d est la polarisabilité dipolaire électrique de la molécule cible, d est un paramètre de coupure phénoménologique empêchant la divergence du potentiel au point $r = 0$. Ce paramètre est donné par Mittleman et Watson [23] sous la forme :

$$d = \left(\frac{1}{2} \alpha_d Z^{-\frac{1}{3}} b_{pol}^2 \right)^{\frac{1}{4}} \quad (1.64)$$

où Z indique le nombre d'électrons de la molécule cible, tandis que b_{pol} est un paramètre ajustable dépendant de l'énergie incidente, son expression est donnée par Salvat et al. [20] comme suit :

$$b_{pol} = \sqrt{\max \left\{ \frac{(E_i - 50 \text{ eV})}{16 \text{ eV}} ; 1 \right\}} \quad (1.65)$$

Puis a été révisité par Aouchiche et al. [6] :

$$b_{pol} = \sqrt{\max \left\{ \frac{(E_i - 0.5 \text{ eV})}{0.01 \text{ eV}} ; 1 \right\}} \quad (1.66)$$

1.4.2.3.2 Potentiels de Corrélation

L'effet de corrélation apparaît quand un électron incident pénètre dans le nuage électronique d'une molécule cible. Dans la région où la distance r par rapport au centre de masse de la molécule est faible, l'électron projectile interfère avec le nuage électronique de la molécule cible. Ainsi, pour tenir compte de ce phénomène, il existe dans la littérature divers potentiels de corrélation basés sur l'approximation de la densité locale (LDA). Dans cette approche, l'énergie de corrélation du projectile à une distance r est supposée la même que s'il se déplaçait dans un gaz d'électrons libres et homogène de densité $\rho(r)$ égale à la densité d'électron atomique locale. Parmi ces potentiels, on trouve ceux proposés par Padial et Norcross [24] et par Perdew et Zunger [25]. Conformément aux travaux d'Aouchiche et de collaborateurs [6-9], notre choix s'est porté sur le premier.

Padial et Norcross [24] ont proposé un potentiel obtenu par la dérivée fonctionnelle de l'énergie de corrélation du gaz d'électron libre par rapport à la densité de charge électronique $\rho(r)$. L'expression de ce potentiel dépend uniquement du paramètre de densité r_s et est définie en trois régions différentes selon la valeur de ce paramètre.

$$V_{cor}(r_s) = \begin{cases} 0.0311 \ln(r_s) + 0.006r_s \ln(r_s) - 0.015r_s - 0.0584 & r_s \leq 0.7 \\ -0.07356 + 0.02224 \ln(r_s) & 0.7 \leq r_s \leq 10 \\ -0.584r_s^{-1} + 1.988r_s^{-3/2} - 2.450r_s^{-2} - 0.733r_s^{-5/2} & r_s \geq 10 \end{cases} \quad (1.67)$$

où le paramètre de densité r_s est défini comme étant le rayon de la sphère qui contient en moyenne un électron du gaz. Son expression est donnée par :

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(r)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.68)$$

1.4.2.4 Potentiel d'absorption

C'est un potentiel décrit par la partie imaginaire du potentiel optique complexe et permet de tenir compte des effets inélastiques lors des collisions projectile-cible. Cette contribution se manifeste par une absorption d'énergie par la cible, transférée par le faisceau incident. L'énergie absorbée peut déclencher différents types de processus inélastiques comme l'excitation et l'ionisation de la cible. Ce potentiel devient considérable quand l'énergie du projectile est supérieure à l'énergie du premier seuil d'excitation de la molécule cible. Le modèle de potentiel d'absorption proposé par Staszewska et al. [26-27] est souvent utilisé pour décrire ces effets et dépend essentiellement de la densité de charge moléculaire, de l'énergie incidente et de l'énergie d'excitation de la cible. L'expression de ce potentiel considère uniquement les effets inélastiques dus aux excitations électroniques et ignore les excitations vibrationnelles et rotationnelles de la cible :

$$V_{abs}(r) = -\frac{1}{2}\rho(r)\sqrt{2(E_i - (V_{st} + V_e))} \frac{4\pi}{10k_F^3 E_i} \times H(k^2 - k_f^2 - 2\Delta)(A_1 + A_2 + A_3) \quad (1.69)$$

où $k_F(r) = (3\pi^2\rho(r))^{\frac{1}{3}}$ est le nombre d'ondes de Fermi du nuage électronique de la molécule cible, Δ est l'énergie d'excitation de la cible, définie par Staszewska et al. [27] comme étant le gap d'énergie entre la plus haute orbitale occupée et la plus basse orbitale inoccupée. Alors que Jain et Baluja [13] ont fixé Δ égale au potentiel d'ionisation (I_p) de la cible, puisque, selon eux, le calcul de Δ est très proche de I_p pour la plupart des molécules étudiées. $H(x)$ est une fonction

définie par : $H(x) = 1$ pour $x \geq 0$ et $H(x) = 0$ pour $x < 0$. Tandis que les termes A_1 , A_2 et A_3 sont définis comme suit :

$$A_1 = \frac{5k_f^3}{2\Delta} ; \quad A_2 = -\frac{k_f^3(5(k^2-k_f^2)+2k_f^2)}{(k^2-k_f^2)^2} ; \quad A_3 = 2H(2k_f^2 + 2\Delta - k^2) \frac{(2k_f^2+2\Delta-k^2)^{\frac{5}{2}}}{(k^2-k_f^2)^2}$$

Après avoir rappelé le principe de calcul des sections efficaces différentielles dans le cas d'un seul centre diffuseur et après avoir donné les différents potentiels y contribuant aux différentes interactions, nous allons maintenant décrire le principe de calcul dans le cas où le système considéré est à plusieurs centres diffuseurs. Pour cela, nous considérons le modèle des atomes indépendants (IAM) en tenant compte de la règle d'additivité (Additivity Rule : AR).

1.5 Modèle d'Atomes Indépendants (IAM)

C'est un modèle multicentrique basé sur le fait que la collision entre le faisceau incident et la molécule cible est réduite au problème de collisions avec des atomes individuels composant la molécule cible, où chaque atome est supposé agir comme un centre diffuseur indépendant des autres et caractérisé par un potentiel d'interaction sphérique. Comme nous l'avons dit, afin d'obtenir les sections efficaces différentielles élastiques, nous appliquons une procédure d'addition appelée règle d'additivité dans laquelle l'amplitude de diffusion moléculaire est dérivée de la somme des amplitudes de diffusion atomiques (IAM-AR) [28] :

$$\sigma_{\text{él}}^{\text{molécule}} = \sum_{\text{atomes}} \sigma_{\text{él}}^{\text{atome}} \quad (1.70)$$

Pour les particules incidentes de basses énergies, l'introduction des effets fins dus à la diffusion multiple au sein de la molécule est indispensable, car les sections efficaces des macromolécules (telles que l'acide désoxyribonucléique : ADN) ne sont pas négligeables par rapport aux distances inter-atomiques dans la molécule, et les atomes ne peuvent pas être considérés comme des diffuseurs indépendants, car l'effet d'écrantage des atomes est important aux basses énergies et doit être pris en considération [29].

1.6 Sections efficaces différentielles élastiques

Les sections efficaces différentielles (SED) de diffusion élastique sont établies à partir du potentiel induit par chaque atome de la molécule cible et par le modèle d'atomes indépendants (IAM) décrit par Hayashi et al. [30] et Jain et al. [31].

Notons que dans notre étude, les sections efficaces différentielles des cibles moléculaires sont calculées comme étant la somme des différentes contributions dues aux différents potentiels intervenants entre la particule chargée incidente et la cible, tout en prenant en considération les effets de la diffusion multiple. Leur expression peut se mettre sous la forme [31,32] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = I_S + I_L + I_{LS} + I_{SS} + I_{SD}^{(1)} + I_{SD}^{(2)} + I_{DD}^{(0)} \quad (1.71)$$

Le terme I_S désigne la somme sur les atomes individuels du module au carré de l'amplitude de diffusion f_i relative à l'atome i , donnée par l'expression (1.34), lorsque seul le potentiel statique est considéré. Autrement dit, il s'agit de la somme des sections efficaces différentielles de diffusion élastique pour chaque atome individuel, en considérant uniquement le potentiel statique. L'expression de ce terme principal est donnée par :

$$I_S = \sum_{i=1}^N |f_i|^2 \quad (1.72)$$

En faisant intervenir le potentiel de corrélation-polarisation et le potentiel d'échange dans l'équation de Schrödinger, on aboutit à l'expression de l'amplitude de diffusion f_l . Le module au carré de f_l donne le deuxième terme de l'équation (1.71) qui s'écrit comme suit :

$$I_L = |f_l|^2 \quad (1.73)$$

La prise en compte de l'interférence entre le potentiel statique à courte portée et les potentiels d'échange et de corrélation-polarisation donne le troisième terme de l'équation (1.71) qui peut se mettre sous la forme [32] :

$$I_{LS} = 2 |f_l| \sum_{i=1}^N |f_i| \cos(\xi_l - \xi_i) \frac{\sin(qR_i)}{qR_i} \quad (1.74)$$

où ξ_l et ξ_i représentent respectivement les phases des amplitudes de diffusion f_l et f_i tel que ξ est défini comme $f = |f|e^{i\xi}$, R_i indique la position de l'atome i à partir du centre de masse de la molécule et q est le module de l'impulsion transférée durant la collision. Ce module est défini par : $q = 2k \sin \frac{\theta}{2}$ où k est le nombre d'onde de l'électron incident et θ est l'angle de diffusion.

En tenant compte des interactions entre les atomes au sein de la molécule cible, on obtient alors le quatrième terme de l'équation (1.71). L'expression de ce terme moléculaire est donnée comme suit [30] :

$$I_{SS} = \sum_{i \neq j}^N f_i^* f_j \frac{\sin(qR_{ij})}{qR_{ij}} \quad (1.75)$$

où f_i et f_j sont respectivement les amplitudes de diffusion des atomes i et j , tandis que R_{ij} désigne la distance inter-atomique entre l'atome i et j .

Les trois derniers termes de l'équation (1.71) sont des contributions fines issues des effets de diffusion multiple intramoléculaire qui doivent être incorporées, puisque les cibles étudiées possèdent plusieurs centres diffuseurs. Ainsi, le terme $I_{SD}^{(1)}$ désigne l'interférence entre la simple et la double diffusion de premier ordre intervenant pour un nombre d'atomes $N \geq 2$. Son expression est donnée comme suit [30] :

$$I_{SD}^{(1)} = \frac{i}{k} \sum_{i \neq j}^N (f_i + f_j)^* \sum_{l_1 l_2 l_3} (2l_1 + 1)(2l_2 + 1)(2l_3 + 1) \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \times P_{l_2}(\cos \theta) j_{l_3}^2(kR_{ij}) A_{l_1}(k, j) A_{l_2}(k, i) \quad (1.76)$$

Le terme $I_{SD}^{(2)}$ désigne l'interférence entre la simple et la double diffusion de second ordre intervenant pour un nombre d'atomes $N \geq 3$. Son expression est donnée par [30] :

$$I_{SD}^{(2)} = \frac{4\pi i}{k} \sum_{K \neq (i \neq j)}^N f_K^* \sum_{\substack{l_1 l_2 l_3 \\ l_4 l_5 m_3}} i^{l_3 - l_4 + l_5} (-1)^{m_3} (2l_1 + 1)(2l_2 + 1)^{1/2} (2l_3 + 1) \times (2l_4 + 1)(2l_5 + 1)^{1/2} j_{l_3}^2(kR_{ij}) j_{l_4}(kR_{ij}) j_{l_5}(2kR_{ij} \sin(\theta/2)) \times \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & -m_3 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_4 & l_5 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_4 & l_5 & l_3 \\ 0 & -m_3 & m_3 \end{pmatrix} \times Y_{l_2}^{-m_3}(\theta, 0) Y_{l_5}^{-m_3}(\frac{1}{2}(\pi - \theta), 0) p_{l_5}(\cos \varphi_{ijk}) A_{l_1}(k, j) A_{l_2}(k, i) \quad (1.77)$$

Le dernier terme de l'équation (1.71) provient de la contribution de la diffusion purement double à la section efficace différentielle. Ainsi, l'expression du terme $I_{DD}^{(0)}$ est donnée sous la forme [30] :

$$I_{DD}^{(0)} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{l_3, m_3} (2l_3 + 1) j_{l_3}^3(kR_{ij}) \left| \sum_{l_1 l_2} (2l_1 + 1)(2l_2 + 1)^{1/2} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right. \\ \left. \times \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & -m_3 & m_3 \end{pmatrix} Y_{l_2}^{-m_3}(\theta, 0) A_{l_1}(k, j) A_{l_2}(k, i) \right|^2 \quad (1.78)$$

avec $A_l(k, i)$ défini comme suit :

$$A_l(k, i) = e^{i\delta_l^{(i)}} \sin \delta_l^{(i)} \quad (1.79)$$

Notons que, dans les équations (1.76 à 1.79), l_1 à l_5 désignent les nombres quantiques orbitaux associés aux moments cinétiques des particules, j_n est la fonction sphérique de Bessel à l'ordre n , $p_n(\cos\theta)$ est le polynôme de Legendre, $Y_l^m(\theta, \varphi)$ est l'harmonique sphérique, φ_{ijk} est l'angle de liaison entre les atomes i, j et K tandis que $\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ sont les symboles $3j$ de Wigner.

1.7 Section efficace intégrale de diffusion élastique

La section efficace intégrale (SEI) pour la diffusion élastique des électrons par des cibles biomoléculaires fournit des informations globales sur les interactions entre les particules chargées et la cible. Dans notre cas, elle est obtenue en intégrant numériquement les sections efficaces différentielles sur l'angle solide de diffusion $d\Omega$. Son expression est donnée comme suit :

$$\sigma(E) = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = 2\pi \int_0^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin \theta d\theta \quad (1.80)$$

1.8 Section efficace de transfert d'impulsion de diffusion élastique

La section efficace de transfert d'impulsion (SETI) pour la diffusion élastique est utile pour l'étude du transport d'électrons dans la matière et décrit l'impulsion moyenne transférée d'une particule incidente lorsqu'elle entre en collision avec une cible moléculaire. Elle contient essentiellement toutes les informations nécessaires sur un processus de diffusion pour calculer les transferts moyens d'impulsion. Cependant, elle sous-estime d'autres détails sur certains angles de diffusion. Ainsi, la section efficace de transfert d'impulsion est donnée en termes de section efficace différentielle par l'expression suivante [21] :

$$\sigma_T(E) = 2\pi \int_0^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta \quad (1.81)$$

1.9 Libre parcours moyen élastique

Une autre propriété importante pour l'étude des processus de diffusion est le libre parcours moyen élastique (LPME), défini comme étant la distance moyenne entre deux collisions élastiques successives. La connaissance du libre parcours moyen des électrons et de leurs énergies revêt une importance particulière dans de nombreuses applications quantitatives, puisqu'elle permet de prédire les effets du rayonnement dans la matière biologique et d'obtenir des informations sur la profondeur des constituants. Son expression est donnée par [33] :

$$\lambda_e = \frac{1}{n\sigma} \quad (1.82)$$

où σ est la section efficace totale de diffusion élastique (en unité \AA^2) et n est la densité des atomes de la biomolécule (nombre d'atomes par unité \AA^3).

Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons rappelé quelques fondements théoriques sur la diffusion élastique, mettant en évidence l'importance de l'analyse des interactions entre des particules chargées incidentes avec des cibles atomiques et/ou moléculaires. Nous avons souligné que ces interactions sont généralement caractérisées par des grandeurs appelées sections efficaces de diffusion, qui constituent l'objectif principal de notre travail.

Après avoir explicité quelques notions sur les sections efficaces, où elles sont définies comme étant des probabilités d'interactions entre la particule chargée et la cible, nous avons ensuite abordé le formalisme quantique qui permet de définir les méthodes de calcul des sections efficaces de diffusion élastique. La méthode des déphasages est adoptée pour des basses énergies incidentes et basée sur le développement en ondes partielles permettant d'analyser le comportement asymptotique des états stationnaires de diffusion. Par ailleurs, l'approximation de Born est exprimée sous forme d'un développement en termes successifs de l'opérateur du potentiel d'interaction.

Dans un second temps, nous avons décrit les divers potentiels mis en jeu dans le système d'interaction « projectile-cible ». Ainsi, nous avons considéré une contribution principale due au potentiel statique qui caractérise l'interaction entre l'électron incident et les différentes composantes de chaque atome de la molécule cible. De plus, nous avons pris en compte des contributions issues des effets d'échange et de corrélation-polarisation. Notons que les effets d'échanges sont dus à l'indiscernabilité de l'électron incident et des électrons de la cible. La corrélation provient de l'interférence entre le nuage électronique de la molécule et la particule incidente, tandis que la polarisation de la cible est due au moment dipolaire induit par le champ électrique de l'électron projectile. Nous avons également explicité le principe de calcul de la densité de charge électronique, car elle est considérée comme étant une grandeur très importante dans le calcul de certains potentiels d'interaction. Les sections efficaces différentielles sont établies dans notre travail en utilisant le Modèle d'Atomes Indépendants avec application d'une procédure d'addition cohérente (IAM-AR). Ces sections efficaces sont calculées en sommant les contributions pour chaque atome dues aux différents potentiels impliqués lors de l'interaction, tout en tenant compte des effets fins issus de la diffusion multiple au sein de la molécule, étant donné que les cibles étudiées possèdent plusieurs centres diffuseurs.

Ce chapitre contribue de manière significative à la compréhension du modèle théorique permettant de définir le principe de calcul des sections efficaces différentielles et intégrales. Le

chapitre suivant de ce manuscrit sera consacré à la description du logiciel Gaussian qui permet de modéliser les différentes cibles d'intérêt biologique, comme les constituants de l'ADN, afin d'examiner les différentes propriétés physiques et leurs implications dans l'étude des processus de diffusion. Rappelons que le principal objectif de ce travail est la détermination des sections efficaces différentielles et intégrales dans l'étude des processus élastiques.

Références

- [1] F. Salvat and J. M. Fernández-Varea, *Metrologia* **46** (2009), S112, <https://doi.org/10.1088/0026-1394/46/2/S08>
- [2] S. A. Zein, M. C. Bordage, Z. Francis, G. Macetti, A. Genoni, C. Dal Cappello and S. Incerti, *Nucl. Inst. Met. Phys. Res. Sec. B* **488** (2021), 70, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2020.11.021>
- [3] C. C. Tanoudji, B. Diu and F. Laloë, *Mécanique Quantique Tome 2*. Ed. Hermann, Paris (1973).
- [4] E. Rutherford, *Phil. Mag.* **6** (1911), 21, <https://doi.org/10.1080/14786440508637080>
- [5] F. Salvat, *Phys. Rev. A* **68** (2003), 012708, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.68.012708>
- [6] H. Aouchiche, C. Champion and D. Oubaziz, *Rad. Phys. Chem.* **77** (2008), 107, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2007.09.004>
- [7] H. Aouchiche, F. Medegga and C. Champion, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **333** (2014), 113, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2014.04.018>
- [8] N. Sali and H. Aouchiche, *Revista Mexicana de Física*, **64** (2018), 498, <https://doi.org/10.31349/RevMexFis.64.498>
- [9] F. Medegga and H. Aouchiche, *High Energy Chemistry*, **51** (2017), 462, <https://doi.org/10.1134/S001814391708001X>
- [10] A. Katase, K. Ishibashi, Y. Matsumoto, T. Sakae, S. Maezono, E. Murakami, K. Watanabe and H. Maki, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **19** (1986), 2715, <https://doi.org/10.1088/0022-3700/19/17/020>
- [11] A. Messiah, *Mécanique quantique Tome1*, Ed. Dunod, Paris (1972).
- [12] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **36** (1930), 57, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.36.57>
- [13] A. Jain and K. L. Baluja, *Phys. Rev. A* **45** (1992), 202, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.45.202>
- [14] A. Jain, *J. Chem. Phys.* **81** (1984), 724, <https://doi.org/10.1063/1.447703>
- [15] A. Jain, *Phys. Rev. A* **34** (1986), 3707, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.34.3707>
- [16] A. K. Jain, A. N. Tripathi and A. Jain, *Phys. Rev. A* **43** (1990), 6912, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.42.6912>
- [17] D. D. Reid and J. M. Wadehra, *Phys. Rev. A* **50** (1994), 4859, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.50.4859>
- [18] J. B. Furness and L. E. McCarthy, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **6** (1973), 2280, <https://doi.org/10.1088/0022-3700/6/11/021>
- [19] M. E. Reiley and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **63** (1975), 2182, <https://doi.org/10.1063/1.431598>
- [20] F. Salvat, *Phys. Rev. A* **68** (2003), 012708, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.68.012708>
- [21] F. Salvat, A. Jablonski and C. J. Powell, *Comp. Phys. Comm.* **165** (2005), 157, <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2004.09.006>

- [22] P. G. Burke and N. Chandra, *J. Phys. B* **5** (1972), 1696, <https://doi.org/10.1088/00223700/5/9/013>
- [23] M. H. Mittleman and K. M. Watson, *Ann. Phys.* **10** (1960), 268, [https://doi.org/10.1016/003-4916\(60\)90024-5](https://doi.org/10.1016/003-4916(60)90024-5)
- [24] N. T. Padial and D. W. Norcross, *Phys. Rev. A* **29** (1984), 1742, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.29.1742>
- [25] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23** (1981), 5048, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>
- [26] G. Staszewska, D. M. Schwenke and D. G. Truhlar, *Phys. Rev. A* **29** (1984), 3078, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.29.3078>
- [27] G. Staszewska, P. Staszewski and K. Zebrowski, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **162** (2008), 56, <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2007.09.001>
- [28] M.C. Fuss, A.G. Sanz, F. Blanco, P.L. Vieira, M.J. Brunger and G. Garcia, *Eur. Phys. J. D* **68** (2014), 161, <http://dx.doi.org/10.1140/epjd/e2014-40820-5>
- [29] A. R Milosavljevic, F. Blanco, J. B. Maljkovic, D. Sevic, G. García and B.P. Marinkovic, *New J. Phys.* **10** (2008), 103005, <https://doi.org/10.1088/1367-2630/10/10/103005>
- [30] S. Hayashi and K. Kuchitsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **41** (1976), 1724, [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(76\)85420-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(76)85420-6)
- [31] A. Jain and S. S. Tayal, *J. Phys. B* **15** (1982), L867, <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3700/15/23/010>
- [32] W.Y. Baek, M. Bug, H. Rabus, E. Gargioni and B. Grosswendt, *Phys. Rev. A* **86** (2012), 032702, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.86.032702>
- [33] N. Y. Aouina and Z.E.A. Chaoui, *Surf. Interface Anal.* **50** (2018), 939, <https://doi.org/10.1002/sia.6510>

Chapitre 2

Modélisation Moléculaire

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la modélisation des différentes cibles biomoléculaires étudiées pour la diffusion élastique d'électrons à savoir 1,3-dihydroxytétrahydrofurane ($C_4H_8O_3$), désoxyribose ($C_5H_{10}O_4$), alcool α -tétrahydrofurfuryle mono-phosphate ($C_5H_{11}O_5P$) et désoxyribose mono-phosphate ($C_5H_{11}O_7P$). Cette modélisation est réalisée à l'aide d'un code de chimie quantique nommé "Gaussian" et implique l'utilisation des méthodes théoriques permettant de déterminer la représentation géométrique ou la configuration des atomes dans la molécule et d'évaluer ses propriétés physico-chimiques. Le principe de modélisation de la configuration géométrique de la molécule ainsi que les différentes méthodes de calcul utilisées sont rapportés sur la figure (2.1).

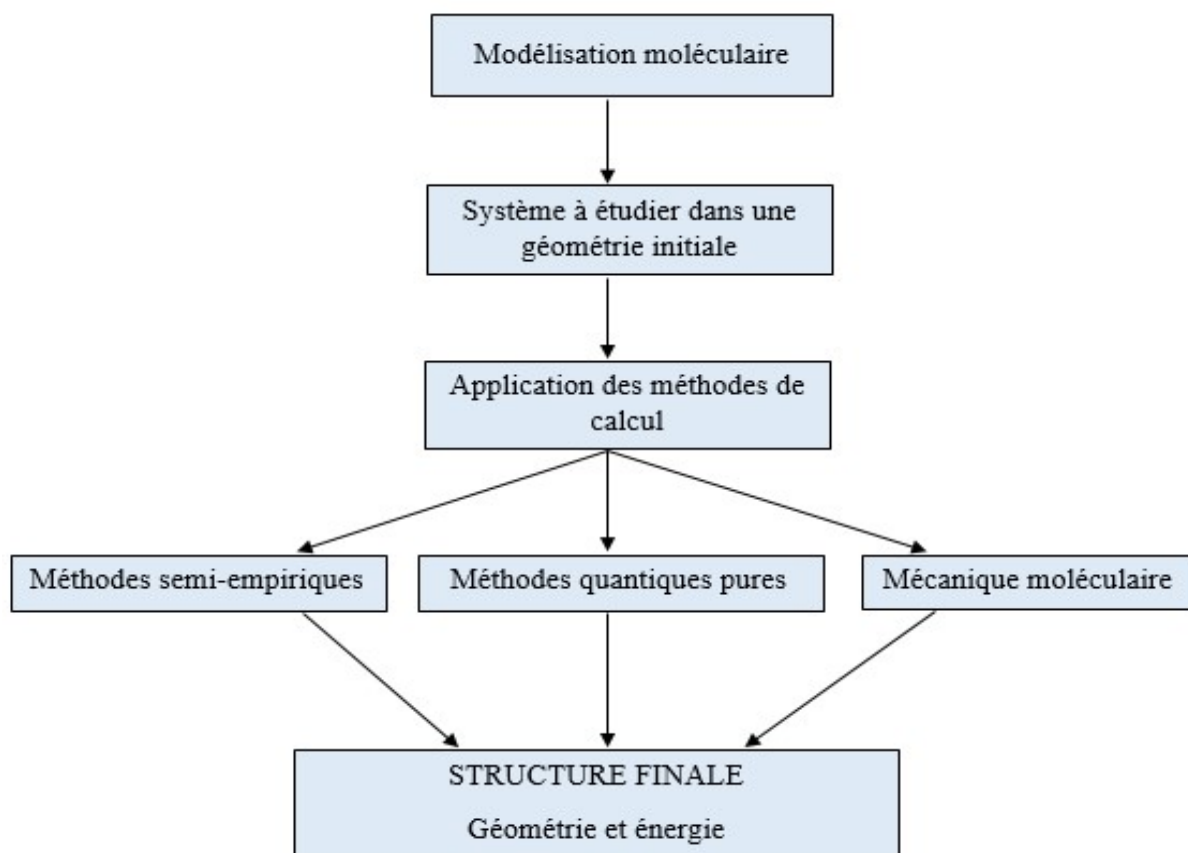


Figure 2.1. Schéma représentatif de l'approche de la modélisation de la configuration moléculaire.

La modélisation moléculaire a donc pour but de prévoir la structure et la réactivité des molécules et permet ainsi de déterminer les propriétés physico-chimiques des différentes cibles biomoléculaires étudiées. Ces propriétés revêtent une importance particulière dans le calcul des sections efficaces différentielles et intégrales de diffusion élastique des particules chargées.

Ce chapitre est constitué essentiellement de six sections. Après une introduction portant sur la modélisation de la géométrie moléculaire, nous donnons une brève description des codes utilisés pour la modélisation des différentes molécules cibles. Puis, nous décrivons les méthodes impliquées ainsi que les différents calculs effectués à l'aide de ce code. Nous présentons par la suite la structure et les composantes de l'acide désoxyribonucléique (ADN). La dernière partie de ce chapitre est consacrée à exposer les résultats de calcul des différentes propriétés physiques obtenues par modélisation des cibles moléculaires étudiées.

2.2 Description des codes utilisés

Gaussian [1] et GaussView [2] sont deux codes couramment utilisés en chimie quantique pour la modélisation et la simulation des systèmes moléculaires. Nous les décrivons brièvement ci-dessous pour qu'on puisse comprendre la suite de ce manuscrit.

2.2.1 Gaussian

Gaussian [1] est un code de chimie numérique créé et développé par John Pople en 1970 (Gaussian 70) et utilisé ensuite par de nombreux chimistes, biochimistes et physiciens. Ce code est basé sur les lois de la mécanique quantique, il offre des fonctionnalités de modélisation les plus avancées et comprend de nombreuses nouvelles améliorations étendues à tout le champ des problèmes et des systèmes qui peuvent être étudiés. À travers des simplifications introduites dans l'équation de Schrödinger, Gaussian peut être appliqué non seulement à l'étude des espèces stables, mais aussi à des composés complexes ou instables impossibles à observer expérimentalement comme les structures de transition. Le nom de ce code provient de l'utilisation par Pople des orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux codes utilisant des orbitales de Slater, ce qui a facilité le développement de la chimie quantique. Depuis sa sortie, il a été plusieurs fois mis à jour et Gaussian 09 [1] est l'une des versions de la série.

Le code Gaussian possède de grandes capacités pour la modélisation des structures moléculaires permettant de prévoir plusieurs propriétés physiques spécifiées dans la fenêtre "job type" de la figure (2.2) telles que :

- ❖ L'énergie des structures moléculaires et leurs optimisations.
- ❖ Les fonctions de réactivité (les charges atomiques, le moment dipolaire,...)
- ❖ Les propriétés électroniques de la molécule telles que les diagrammes énergétiques et les orbitales frontières HOMO-LUMO.
- ❖ Le spectre et les fréquences de vibration.
- ❖ Les propriétés optiques et magnétiques des molécules comme les déplacements chimiques et le spectre RMN (résonance magnétique nucléaire)...

Ce programme peut effectuer des calculs selon plusieurs méthodes, telles que les méthodes semi-empiriques, les méthodes quantiques pures (la méthode Hartree-Fock, la méthode de la fonctionnelle de la densité, etc.). Le menu de calcul du Gaussian 09 est donné par la figure 2.2.

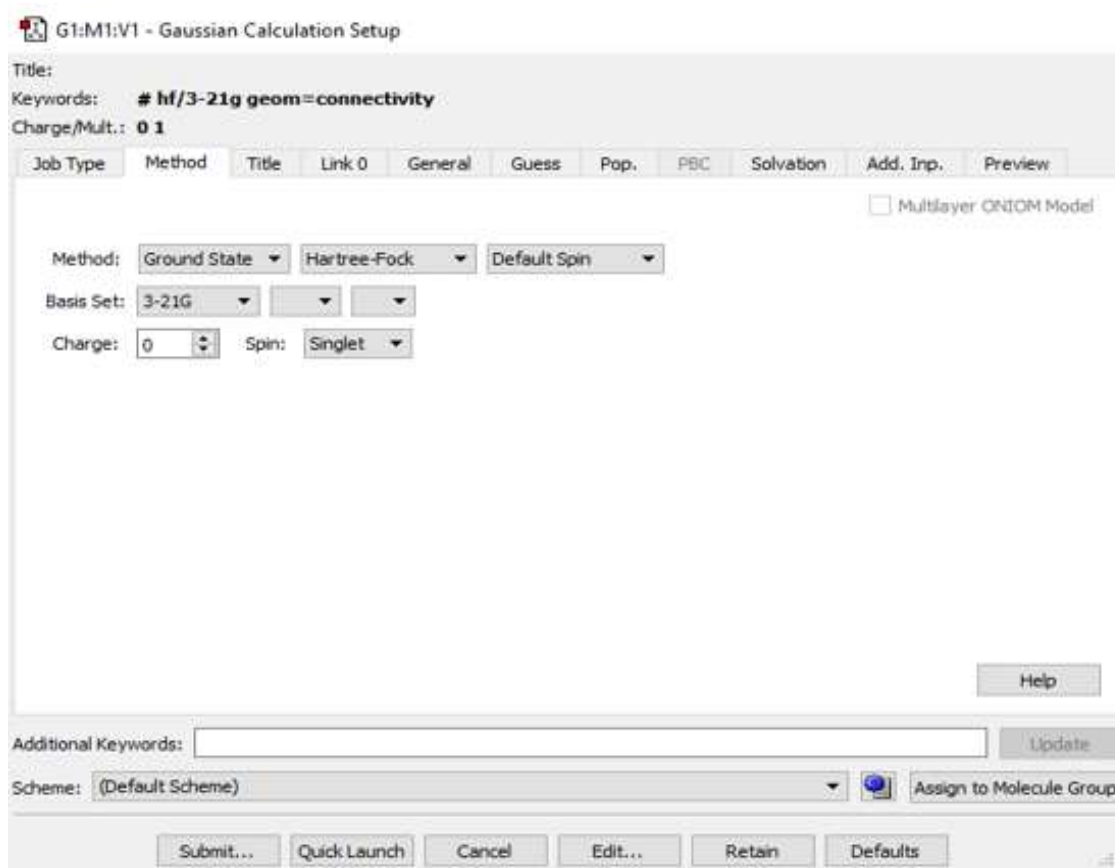


Figure 2.2. Représentation du menu de calcul du code Gaussian 09

2.2.2 GaussView

La construction des systèmes moléculaires est faite par une interface graphique disponible pour Gaussian nommée GaussView 6.0 (figure 2.3). Cette interface permet la construction des systèmes moléculaires, le lancement des calculs et la visualisation des divers résultats obtenus. En utilisant l'interface graphique GaussView 6.0, le code Gaussian 09 est plus simple à manipuler. En effet, pour lancer un calcul, il faut d'abord créer un fichier d'entrée «input». Ce fichier représente la structure initiale de la molécule cible à étudier.

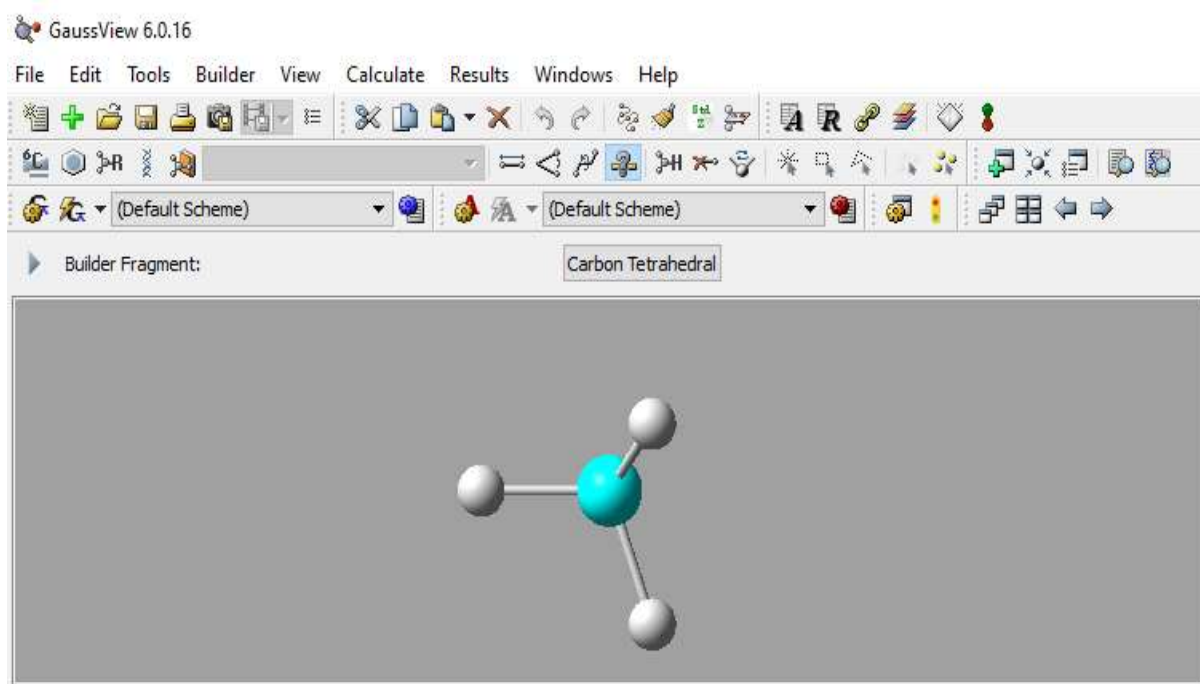


Figure 2.3. L'interface graphique et les outils disponibles du GaussView 6.0

En bref, Gaussian est un code de chimie quantique utilisé pour mener des calculs, tandis que GaussView est une interface graphique qui complète Gaussian en fournissant des outils pour construire, visualiser et analyser les structures moléculaires et les résultats des calculs réalisés avec Gaussian.

2.3 Méthodes de calcul avec le code Gaussian 09

Dans cette partie, nous reprenons brièvement les différentes méthodes de calcul utilisées par Gaussian 09 pour décrire les différentes propriétés des cibles biomoléculaires étudiées. Parmi ces méthodes, on cite la mécanique moléculaire, les méthodes semi-empiriques et les méthodes quantiques pures.

2.3.1 Mécanique moléculaire

La mécanique moléculaire est une méthode de calcul non-quantique s'appuyant sur des modèles classiques pour représenter les interactions entre les atomes et les molécules. Elle utilise essentiellement les champs de forces décrivant l'énergie potentielle du système en fonction des coordonnées atomiques. Le champ de force est composé d'une somme de termes décrivant les interactions classiques entre les atomes, telles que les interactions de liaisons, d'angles, de torsions, etc. Les paramètres de ces termes sont généralement déterminés empiriquement à partir des données expérimentales. La mécanique moléculaire permet donc de décrire l'énergie du système à l'échelle atomique et de trouver les positions des atomes qui minimisent cette énergie potentielle.

2.3.2 Méthodes semi-empiriques

Les méthodes semi-empiriques se situent entre les méthodes de physico-chimie quantique « *ab-initio* » et les méthodes purement empiriques. Elles utilisent des paramètres empiriques dérivés directement des données expérimentales pour approximer les termes et les intégrales complexes nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Cela permet de réduire le temps de calcul et d'estimer ainsi, rapidement et de manière approchée, l'énergie et les propriétés des systèmes moléculaires par rapport aux méthodes « *ab-initio* » qui sont plus détaillées, mais très coûteuses. Les méthodes semi-empiriques ne considèrent que les électrons de la couche de valence ; les électrons des couches internes sont inclus implicitement dans le cœur nucléaire, car ils contribuent de manière moins significative aux propriétés moléculaires.

2.3.3 Méthodes quantiques pures

Les méthodes quantiques pures sont des méthodes dans lesquelles on ne considère aucun paramètre empirique, toutes les particules (électrons et noyaux) sont traitées explicitement. Elles englobent les méthodes « *ab-initio* » basées sur la détermination de la fonction d'onde (telle que la méthode Hartree-Fock,...) et la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) basée sur la détermination de la densité électronique.

Dans notre travail, nous avons utilisé la méthode quantique Hartree-Fock que nous allons rappeler brièvement ci-dessous.

2.3.3.1 Méthode Hartree-Fock

En physique quantique, un système moléculaire est décrit par la fonction d'onde totale $\Psi(\vec{R}, \vec{r})$ donnée par l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2.1)$$

où \vec{R} et \vec{r} représentent respectivement l'ensemble des vecteurs positions des noyaux et des électrons, E est l'énergie totale du système et H est l'hamiltonien total du système non-relativiste indépendant du temps. L'hamiltonien est la somme des opérateurs d'énergie cinétique \hat{T} des noyaux $\hat{T}_N(\vec{R})$ et des électrons $\hat{T}_e(\vec{r})$, ainsi que des énergies potentielles \hat{V} résultantes des interactions électrostatiques entre noyau-noyau $\hat{V}_{NN}(\vec{R})$, noyau-électron $\hat{V}_{Ne}(\vec{R}, \vec{r})$ et électron-électron $\hat{V}_{ee}(\vec{r})$.

$$\hat{H}(\vec{R}, \vec{r}) = \hat{T}_N(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{NN}(\vec{R}) + \hat{V}_{Ne}(\vec{R}, \vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) \quad (2.2)$$

La résolution analytique de l'équation de Schrödinger (2.1) est impossible pour la grande majorité des systèmes moléculaires. Il faut donc procéder à des approximations afin de s'approcher de la solution exacte de cette équation.

L'approximation de Born-Oppenheimer [3], introduite en 1927 par Born et Oppenheimer, consiste à séparer les mouvements des électrons de ceux des noyaux et est basée sur le rapport massique important des noyaux relativement aux électrons ($m_p / m_e \approx 1836$). Ainsi, le noyau peut être considéré quasiment immobile lors des transitions électroniques et donc négliger le terme d'énergie cinétique des noyaux T_N . Le terme d'interaction répulsif entre les noyaux, qui ne dépend que de la position de ces derniers, devient ainsi constant pour une géométrie donnée. Nous pouvons alors séparer l'hamiltonien total en deux termes, le terme de l'hamiltonien électronique H_e et le terme d'interaction entre les noyaux V_{NN} .

$$H = H_e + V_{NN} \quad (2.3)$$

où l'hamiltonien électronique H_e s'écrit :

$$H_e = T_e(\vec{r}) + V_{Ne}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) \quad (2.4)$$

Dans cette approximation, l'équation de Schrödinger permet de déterminer la fonction d'onde électronique qui ne dépend que de la position des électrons et paramétriquement de la

position \vec{R} . La solution de cette équation donne une description du mouvement des électrons dans un champ fixe de noyaux (positions de noyaux fixées), l'équation de Schrödinger électronique indépendante du temps est :

$$H_e \psi_e(\vec{r}) = E_e \psi_e(\vec{r}) \quad (2.5)$$

avec $\psi_e(\vec{r})$ est la fonction d'onde propre de H_e et E_e étant l'énergie électronique du système. Comme l'équation ci-dessus n'est peut-être encore résolue que pour des systèmes ne possédant qu'un seul électron, une autre approximation consiste à supposer que les électrons sont pratiquement indépendants les uns des autres, ce qui permet de simplifier l'écriture de la fonction d'onde électronique [4-5].

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_n(\vec{r}_n) \quad (2.6)$$

Chacune des fonctions d'ondes $\varphi_i(\vec{r}_i)$ décrit le comportement d'un seul électron i : ce sont des fonctions d'onde mono-électroniques. Les fonctions d'ondes mono-électroniques décrivant la partie spatiale des états stationnaires des électrons sont appelées orbitales (atomique ou moléculaire). Pour adapter la fonction d'onde à ce qu'elle respecte le principe d'antisymétrie de Pauli, l'électron est caractérisé par une fonction d'onde 'spin-orbital' $\phi_i(\vec{r}_i, w_i) = \varphi_i \times w_i$ où w_i est une variable de spin de l'électron i qui prend les valeurs $\alpha = 1/2$ (spin up) ou $\beta = -1/2$ (spin down). Ainsi, la fonction d'onde électronique φ devient le produit du Hartree :

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \phi_1(\vec{r}_1, w_1) \phi_2(\vec{r}_2, w_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n, w_n) \quad (2.7)$$

La méthode Hartree-Fock consiste à exprimer la fonction d'onde multiélectronique sous la forme d'un seul déterminant de Slater [6] composé de spin-orbitales mono-électroniques de type α ou β .

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1, w_1) & \dots & \phi_n(\vec{r}_1, w_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_n, w_n) & \dots & \phi_n(\vec{r}_n, w_n) \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

Les fonctions d'onde de spin-orbital sont orthonormées. Le terme $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est le facteur de normalisation. Dans l'expression du déterminant de Slater, nous devons respecter le principe de Pauli qui stipule que deux électrons ne peuvent avoir le même spin dans la même orbitale, ainsi une partie limitée de la corrélation électronique est prise en compte.

L'énergie moyenne électronique E_e s'écrit sous la forme :

$$E_e = \frac{\langle \psi_e | H_e | \psi_e \rangle}{\langle \psi_e | \psi_e \rangle} \quad (2.9)$$

Dans le système des unités atomiques, l'hamiltonien électronique est donné en explicitant les termes de l'équation (1.4) :

$$H_e = \sum_i -\frac{1}{2} \nabla^2(\vec{r}_i) - \sum_i \sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_{ik}|} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|} \quad (2.10)$$

Les deux premiers termes de l'équation (2.10) font intervenir les coordonnées spatiales d'un seul électron i , leur somme est notée $\sum H(i)$; opérateur mono-électronique. Le troisième terme fait intervenir deux électrons i et j , il est noté $\sum H(i, j)$, c'est un opérateur bi-électronique. Ainsi, l'équation (2.10) peut se mettre comme suit :

$$H_e = \sum H(i) + \sum H(i, j) \quad (2.11)$$

L'énergie électronique E_e associée à un déterminant de Slater normalisé est donnée par :

$$E_e = \langle \frac{1}{\sqrt{n!}} | \phi_1(1) \dots \phi_n(n) | \sum H(i) + \sum H(i, j) | \frac{1}{\sqrt{n!}} | \phi_1(1) \dots \phi_n(n) \rangle \quad (2.12)$$

Le calcul dans le cas général apparaît assez complexe, car il contient $n!$ permutations des coordonnées de n électrons. Le développement se simplifie grâce à l'ortho-normalité des spin-orbitales qui entraîne la nullité d'un grand nombre de termes. Le calcul a été d'abord mené dans le cas d'un système à deux électrons, puis a été généralisé pour un système multiélectronique. Après développement, on aboutit donc à l'énergie électronique totale du Hartree-Fock [4,5] :

$$E_e = \sum_i^n H_i + \sum_i^n \sum_{j>i}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.13)$$

Le premier terme de l'équation (2.13) exprime la somme de l'énergie cinétique de la paire d'électrons se trouvant dans l'orbitale spatiale ϕ_i et de son énergie d'interaction électrostatique avec les noyaux. Tandis que le deuxième terme exprime l'énergie de répulsion de la paire d'électrons dans l'orbitale spatiale ϕ_i avec toutes les autres paires d'électrons se trouvant dans les orbitales ϕ_j . Telles que J_{ij} sont appelées intégrales coulombiennes et représentent la répulsion électrostatique entre deux électrons de deux orbitales différentes. Alors que K_{ij} sont appelées intégrales d'échange qui proviennent de la condition d'antisymétrisation dans l'échange de deux électrons.

Dans le cas d'un système à couches électroniques complètes, le nombre n d'électrons est pair et $n/2$ orbitales d'espace φ (orbitales moléculaires) sont occupées chacune par deux électrons de spins opposés respectifs $\alpha(\uparrow)$ et $\beta(\downarrow)$. C'est la méthode restreinte du Hartree-Fock (RHF).

2.3.3.2 Bases atomiques utilisées par Gaussian

Dans un système physique, l'orbitale moléculaire peut être représentée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (approximation LCAO). Le choix d'une base d'orbitales atomiques est très important pour les calculs électroniques, puisque nous devons prendre en compte la nature et l'étendue des fonctions analytiques utilisées pour représenter les orbitales atomiques.

Nous disposons de deux types de fonctions permettant d'exprimer les orbitales atomiques : les fonctions de base de Slater, (STO pour Slater Type Orbitals) et les fonctions de base gaussiennes (GTO pour Gaussian Type Orbitals).

Les fonctions de Slater ont un bon comportement, notamment à très courte distance du noyau. Cependant, en raison de la complexité du calcul, elles sont très peu utilisées. La meilleure alternative pour représenter les orbitales atomiques est d'approximer les orbitales de Slater par des fonctions gaussiennes ; ces dernières facilitent les opérations et réduisent le temps de calcul. Notons qu'il existe un bon nombre de bases gaussiennes possibles. La plus simple est la base STO-3G, appelée aussi « base minimale » qui ne distingue pas les électrons du cœur de ceux des couches externes. L'acronyme « 3G » signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes.

Le niveau suivant développé par Pople et al. [7] comprend les bases split-valence telles que 3-21G et 6-31G, où le premier chiffre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales de cœur. Les orbitales de valence sont représentées chacune par deux fonctions de base qui sont composées du nombre de gaussiennes indiqué dans la seconde partie de la dénomination de la base appelée "valence double zêta". Ainsi, la base 3-21G du carbone, par exemple, utilisera trois fonctions gaussiennes pour représenter l'orbitale du cœur 1s, les orbitales de valence 2s et 2p sont représentées chacune par deux gaussiennes et par une gaussienne, respectivement. Dans la base split-valence 6-311G (base "triple zêta"), chaque orbitale de cœur est représentée par six gaussiennes et chaque orbitale de valence par trois gaussiennes « internes » et une gaussienne « externe ».

Notons que Champion et ses collaborateurs [8] ont testé les deux méthodes RHF/3-21G et RHF/6-311G sur la molécule tétrahydrofurane (THF) lors d'une ionisation simple par impact d'électron. Ils ont conclu que l'énergie de liaison ainsi que l'occupation électronique pour chaque orbital atomique montrent des différences relativement très faibles entre les deux niveaux. De plus, ils ont observé que l'application d'ensembles de base plus grands, y compris les fonctions de diffusion et de polarisation, conduisait généralement à des surestimations importantes des potentiels d'ionisation [8]. Notons également que Bernhardt et Paretzke [9] ont montré que les paramètres moléculaires calculés en utilisant RHF/3-21G étaient en meilleur accord avec les expériences pour les composants de type d'ADN que ceux de la description RHF/6-311G. Pour toutes ces raisons, dans notre travail, nous avons opté pour la modélisation des différentes cibles biomoléculaires par la méthode quantique Hartree-Fock en utilisant la base standard 3-21 G.

2.4 Différents calculs effectués avec le code Gaussian 09

Dans cette partie, nous montrons les différentes propriétés physiques déterminées avec le Gaussian 09.

2.4.1 Energie et optimisation de la géométrie

L'optimisation de la géométrie consiste à la recherche du point le plus bas qui correspond à la structure la plus stable, dite minimum absolu. Ce dernier est un point stationnaire sur une surface d'énergie potentielle du système moléculaire étudié. Au niveau de ce point stationnaire, la première dérivée de l'énergie est nulle (la somme des forces est nulle).

Afin de préciser la stabilité des cibles moléculaires étudiées, on doit ainsi procéder à la minimisation de l'énergie calculée par l'équation (2.13). Pour cela, le code adopte une méthode de cycles itératifs auto-consistants (SCF pour self consistent field) basée sur la recherche de points successifs le long de la surface d'énergie potentielle, telle que pour chaque point de son parcours, le programme calcule l'énergie ainsi que le gradient afin d'identifier la direction du prochain point ainsi que son éloignement.

Bien que la structure optimisée, qui dépend fortement de la structure initiale, soit l'une des cibles principales d'une optimisation de la géométrie, la convergence d'un calcul d'optimisation est atteinte lorsque les critères suivants sont vérifiés et réunis (figure 2.4) :

- Les forces sont nulles ou inférieures à un seuil dit 'cutoff ou threshold' prédéfini par le code Gaussian.
- La moyenne quadratique (root-mean-square pour RMS) des forces est nulle ou inférieure au seuil prédéfini par Gaussian.
- Le déplacement estimé pour le prochain point doit être très faible et inférieur au seuil prédéfini par Gaussian.
- La moyenne quadratique du prochain déplacement doit être inférieure au seuil prédéfini par Gaussian.

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000007	0.000450	YES
RMS Force	0.000003	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.001061	0.001800	YES
RMS Displacement	0.000150	0.001200	YES
Predicted change in Energy=-6.006316D-09			
Optimization completed.			
-- Stationary point found.			

Figure 2.4. Critères de convergence d'un calcul d'optimisation avec le code Gaussian 09

2.4.2 Orbitales moléculaires et polarisabilité

Parmi les autres propriétés déterminées avec le code Gaussian et qui sont importantes dans le calcul des sections efficaces de diffusion, nous mentionnons :

- Le nombre d'occupation électronique de chaque orbital atomique composant l'atome de la molécule cible (natural atomic orbital occupancies), nécessaire pour le calcul de la densité de charge électronique.
- La polarisabilité et le moment dipolaire intervenant dans le calcul du potentiel de polarisation des différentes molécules cibles.
- Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) et l'énergie des orbitales frontières HOMO (la plus haute orbitale occupée) et LUMO (la plus basse orbitale inoccupée) sont aussi estimés avec le Gaussian.

Avant de présenter les résultats des différentes propriétés physiques (la structure géométrique, la polarisabilité, les positions des atomes de la molécule, ...) obtenues par la modélisation avec Gaussian 09 pour des constituants moléculaires de la matière vivante, nous discutons d'abord de la composition de l'acide désoxyribonucléique (ADN).

2.5 Structure et composants de l'acide désoxyribonucléique

L'acide désoxyribonucléique (ADN) est un composant organique présent dans le noyau de la plupart des cellules vivantes. Il porte l'ensemble de l'information génétique permettant aux organismes vivants de se développer, de fonctionner et de se reproduire.

L'ADN est une molécule complexe constituée de deux brins complémentaires enroulés l'un autour de l'autre formant une double hélice stabilisée par des liaisons hydrogènes (figure 2.5).

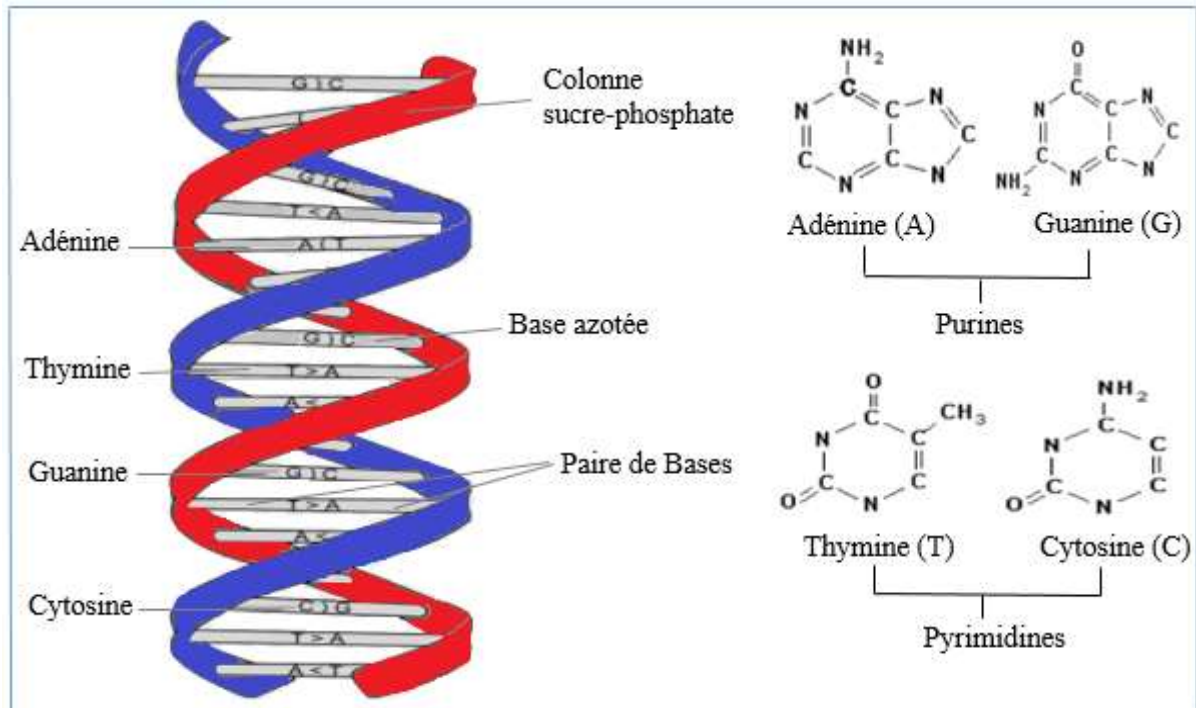


Figure 2.5. Structure de l'ADN et des bases azotées [10]

Dans la molécule d'ADN, chaque brin est composé d'une chaîne de nucléotides reliés les uns aux autres par des liaisons phosphodiester. Notons que chaque nucléotide est formé d'une base nucléique liée à un sucre appelé désoxyribose, qui est à son tour lié à un groupe phosphate (figure 2.6). Le sucre et le groupement phosphate constituent le squelette de la molécule d'ADN.

Il est à noter également que la succession des nucléotides le long d'un brin détermine la séquence de ce brin qui porte l'information génétique. Cette dernière est dupliquée sur les deux brins de la double hélice, ce qui permet de réparer un brin endommagé à partir de l'autre resté intact.

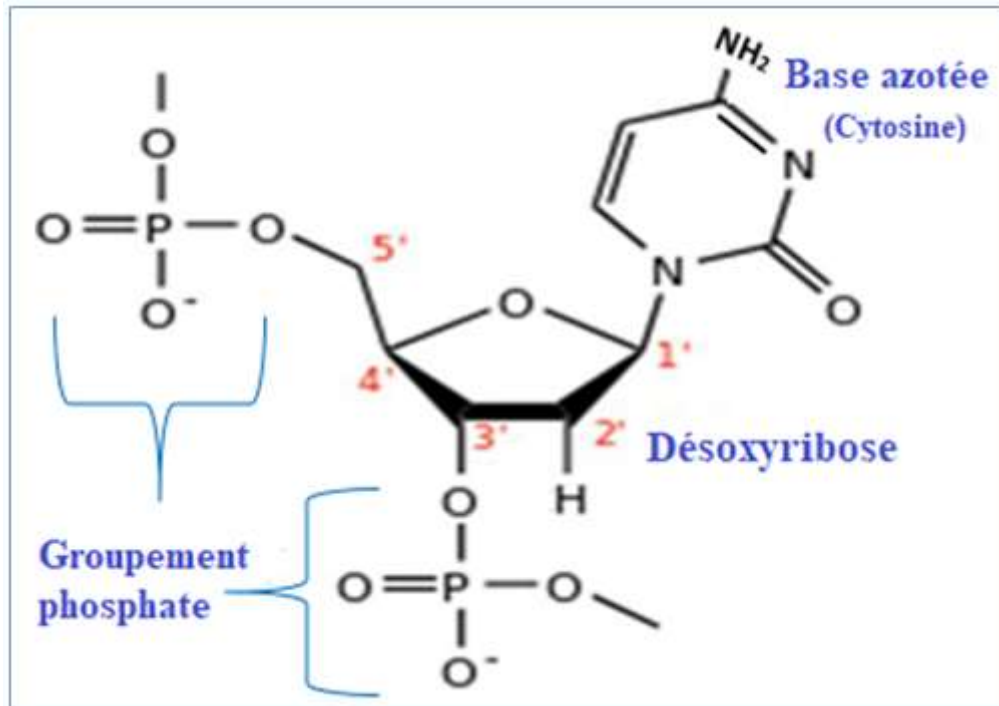


Figure 2.6. Structure d'un nucléotide dans l'ADN.

2.5.1 Désoxyribose

Le sucre qui constitue le squelette de la molécule d'ADN est le 2'-désoxyribose, de formule chimique $C_5H_{10}O_4$. Sa structure possède un cycle « furanose » qui comprend quatre atomes de carbone et un atome d'oxygène. Ce sucre est dérivé du ribose par la perte d'un atome d'oxygène dans la fonction hydroxyle en position 2'.

Le désoxyribose alterne avec des groupes phosphates en formant des liaisons phosphodiester entre l'atome 3' de désoxyribose d'un nucléotide et l'atome 5' de désoxyribose du nucléotide suivant, comme illustré par la figure 2.6.

2.5.2 Groupement phosphate

Le groupement phosphate est un groupe fonctionnel composé de l'atome de phosphore attaché à quatre atomes d'oxygène. Il se lie au carbone 5' du désoxyribose d'un nucléotide. Le groupement phosphate est chargé négativement en raison de la présence d'atomes d'oxygène, ce qui confère au squelette d'ADN une charge globalement négative. Cela joue un rôle crucial dans la géométrie et la stabilité de l'ADN.

2.5.3 Bases nucléiques

Les bases nucléiques sont des composants organiques azotés, liées au sucre par des liaisons covalentes. Elles sont au nombre de quatre, réparties en deux catégories comme rapporté sur la figure (2.5) :

- Les purines : adénine ($C_5H_5N_5$) et guanine ($C_5H_5N_5O$) qui contiennent deux hétérocycles.
- Les pyrimidines : cytosine ($C_4H_5N_3O$) et thymine ($C_5H_6N_2O_2$) qui contiennent un hétérocycle.

Notons que les paires de base de la double hélice d'ADN sont constituées d'une purine interagissant avec une pyrimidine à travers des liaisons hydrogènes.

Ainsi, le choix des cibles moléculaires étudiées dans notre travail est porté sur le sucre constituant le squelette de l'ADN (désoxyribose, $C_5H_{10}O_4$), son analogue, ainsi que les molécules contenant le groupement phosphate :

- ❖ La molécule 1,3-dihydroxytétrahydrofurane, de formule chimique $C_4H_8O_3$ qui possède une structure similaire au sucre désoxyribose avec une réduction de groupe fonctionnel CH_2OH , attaché au cycle furanose, comparé à la molécule désoxyribose.
- ❖ La molécule désoxyribose mono-phosphate, de formule chimique $C_5H_{11}O_7P$ qui possède un groupement phosphate dans la fonction radicale attachée au carbone 5' du désoxyribose.
- ❖ La molécule alcool α -tétrahydrofurfuryle mono-phosphate, de formule chimique $C_5H_{11}O_5P$ qui est similaire à la molécule $C_5H_{11}O_7P$ avec la réduction d'un atome d'oxygène de la fonction hydroxyle dans les positions 1' et 3' du cycle.

2.6 Résultats de calcul des différentes propriétés physiques

Dans cette dernière partie de ce chapitre, nous exposons les différents résultats obtenus en modélisant les unités principales des brins formant l'ADN (notamment la molécule désoxyribose, la molécule 1,3-dihydroxytétrahydrofurane, la molécule désoxyribose mono-phosphate et la molécule alcool α -tétrahydrofurfuryle mono-phosphate) avec la méthode d'Hartree – Fock (HF) en utilisant la base standard 3-21G dans le code Gaussian 09.

2.6.1 Optimisation des cibles moléculaires

La géométrie et la structure optimisée en état fondamental des cibles biomoléculaires 1,3-dihydroxytétrahydrofurane (1.3-dhTHF), désoxyribose (DR), alcool α -tétrahydrofurfuryle mono-phosphate (THFAMP) et désoxyribose mono-phosphate (DRMP) sont illustrées sur les figures (2.7) et (2.8). Les petites sphères blanches représentent les atomes d'hydrogène, les sphères grises représentent les atomes de carbone, les sphères rouges représentent les atomes d'oxygène, tandis que l'atome de phosphore est représenté par une sphère orange entourée par quatre atomes d'oxygène.

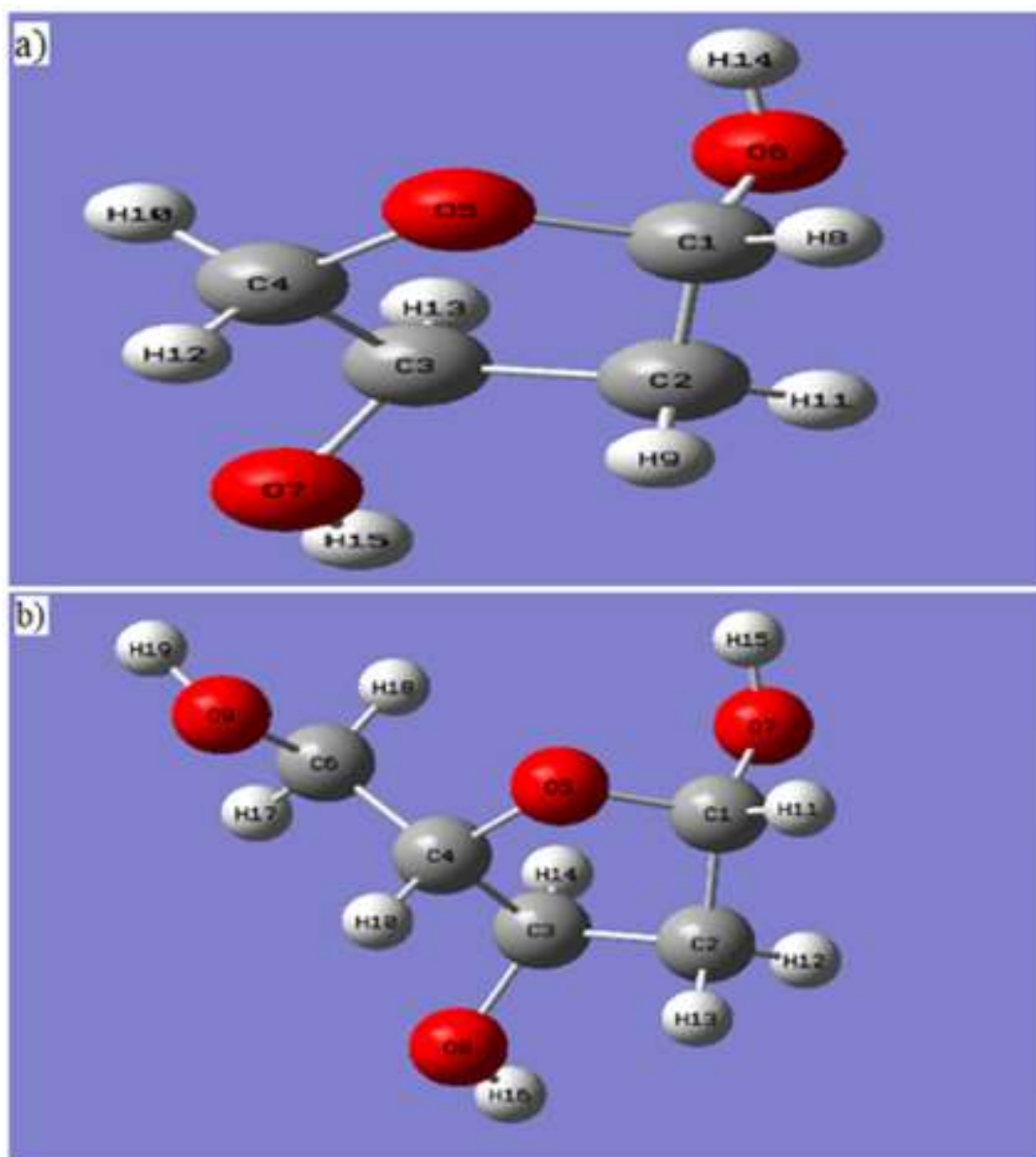


Figure 2.7. Structures optimisées avec le code Gaussian des molécules : a) 1,3-dihydroxytétrahydrofurane (1.3-dhTHF), b) désoxyribose (DR)

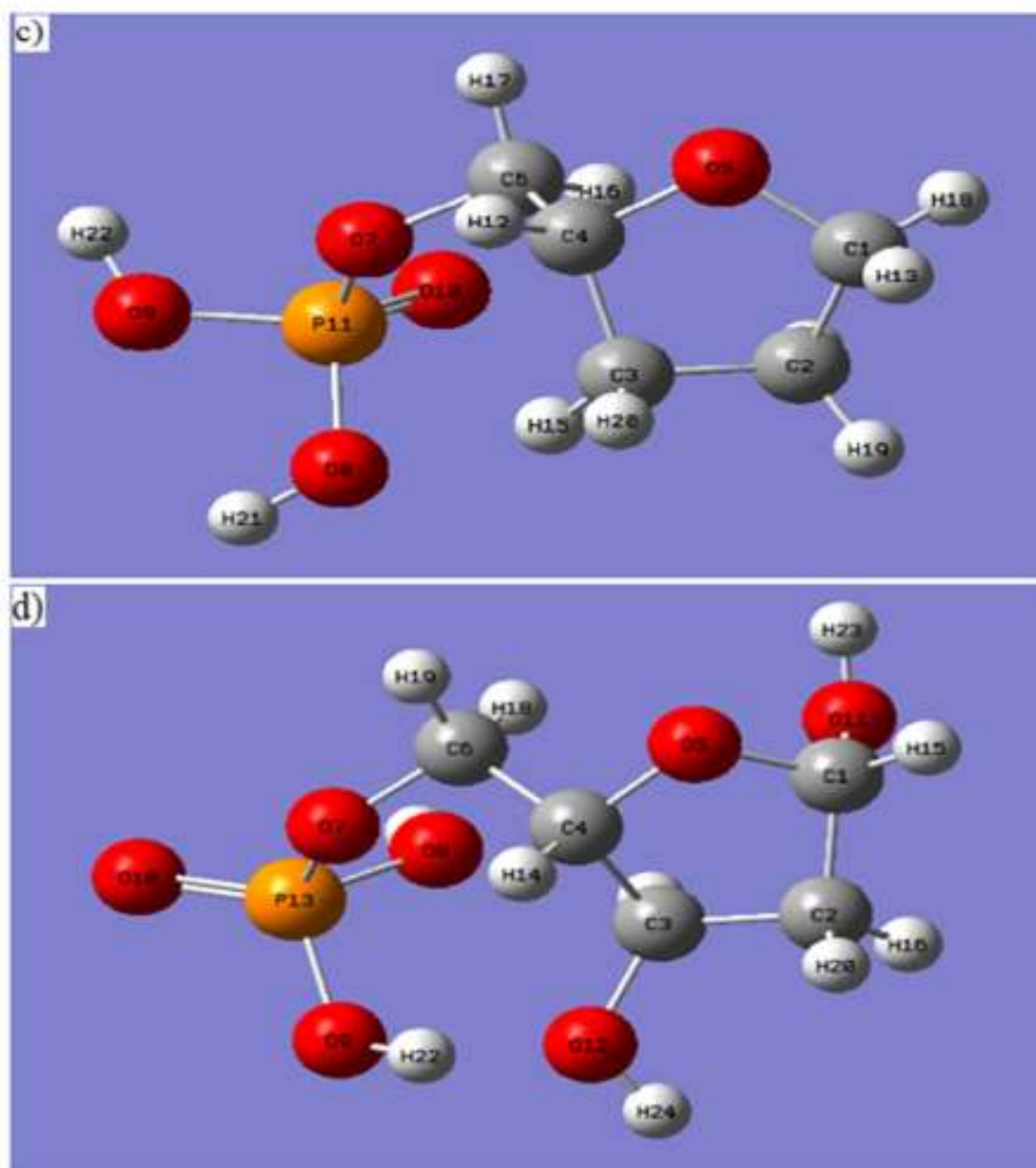


Figure 2.8. Structures optimisées des molécules : c) alcool α -tétrahydrofurfuryle mono-phosphate (THFAMP), d) désoxyribose mono-phosphate (DRMP)

Les configurations géométriques des molécules correspondant à l'état d'énergie minimale sont obtenues par optimisation et représentées sur les figures (2.7) et (2.8). Les coordonnées des atomes qui minimisent cette énergie sont rapportées dans l'annexe (I). Tandis que l'énergie optimisée ainsi que d'autres propriétés, telles que la polarisabilité et le moment dipolaire électrique de la structure optimisée des différentes cibles sont illustrées sur le tableau (2.1).

Cible biomoléculaire	1,3-dhTHF	DR	THFAMP	DRMP
Energie optimisée (Hartree)	-378.586234	-491.837842	-905.932496	-1054.831417
Polarisabilité moyenne (Unité atomique)	42.9882	54.9511	69.04	72.80
Moment dipolaire (Debye)	1.5153	2.9269	2.7287	8.605

Tableau 2.1. Propriétés physiques calculées pour les différentes cibles biomoléculaires

Le tableau 2.1 montre que la molécule désoxyribose mono-phosphate (DRMP) possède l'énergie totale la plus basse, car les interactions entre électrons au sein de la molécule DRMP sont plus efficaces pour réduire cette énergie de manière significative. Ce qui reflète la grande stabilité de ce système moléculaire de grande taille géométrique comparé aux autres cibles. On remarque également que la molécule désoxyribose mono-phosphate (DRMP) possède la polarisabilité la plus élevée, ceci indique la grande capacité de cette molécule à réagir aux champs électriques externes, par rapport aux autres molécules cibles, en redistribuant efficacement ses charges électriques.

2.6.2 Orbitales moléculaires frontières

Les distributions de charges des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO pour les différentes cibles moléculaires sont montrées respectivement sur les figures (2.9) et (2.10). La couleur rouge représente les régions positives de l'orbitale moléculaire où la densité de probabilité de présence électronique est élevée. En revanche, la couleur verte représente les régions négatives de l'orbitale moléculaire où la densité de probabilité de présence électronique est plus faible. Par ailleurs, l'occupation électronique totale (les orbitales de cœur et les orbitales de valence) de chaque atome des molécules cibles, utilisées pour les calculs des orbitales moléculaires, sont rapportées sur les tableaux (I.5, I.6, I.7 et I.8) de l'annexe (I).

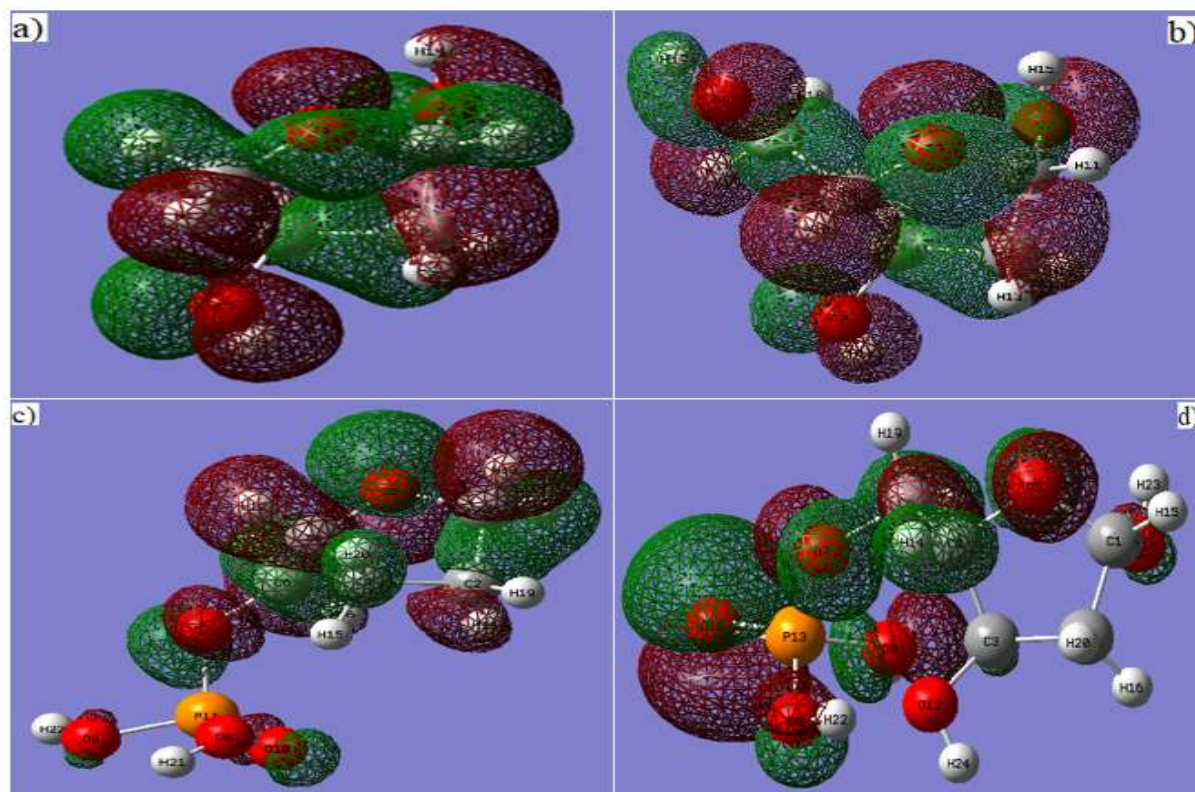
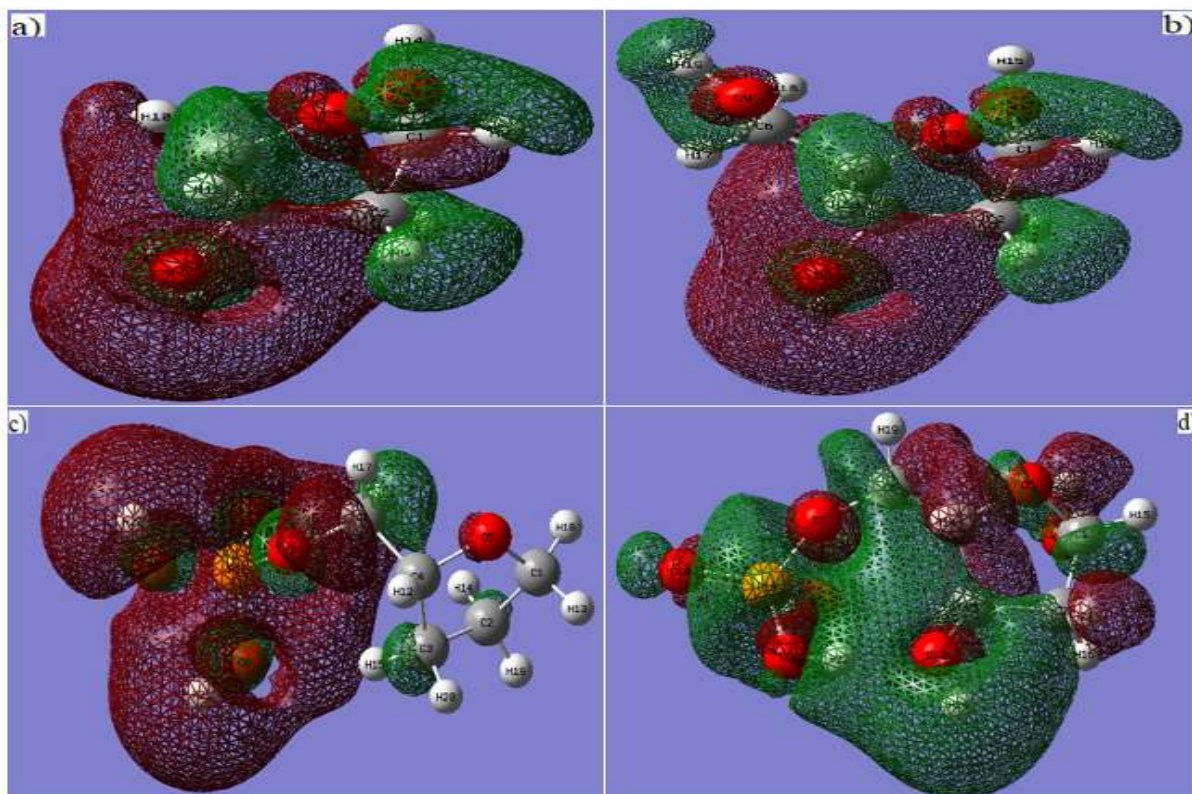


Figure 2.9. Recouvrement de l'orbitale moléculaire HOMO pour les molécules :
a) 1,3dhTHF, b) Désoxyribose, c) THFAMP, d) DRMP



L'analyse des orbitales moléculaires frontières fournit des informations sur la distribution de charge et la réactivité chimique. En effet, l'orbitale HOMO indique la capacité de la molécule à céder des électrons lors des réactions chimiques. Une grande valeur énergétique de cette orbitale facilite la tendance de la molécule à céder des électrons. Tandis que l'orbitale moléculaire LUMO indique la capacité de la molécule à accepter des électrons. Une faible valeur énergétique de cette orbitale signifie que la molécule accepte facilement des électrons. Ainsi, l'écart énergétique entre les orbitales LUMO et HOMO permet d'évaluer si la molécule est réactive ou stable. Un faible écart indique que la molécule est plus réactive, car les électrons peuvent être plus facilement transférés entre ces orbitales. Le tableau (2.2) représente les résultats de calcul de l'énergie de ces orbitales pour les différentes cibles biomoléculaires.

Cible biomoléculaire	1,3-dhTHF	DR	THFAMP	DRMP
Nombre d'orbitales moléculaires occupées	28	36	48	56
Nombre d'orbitales moléculaires non occupées	51	65	77	87
Energie de la HOMO (E_{HOMO}) (Hartree)	-0.41944	-0.41571	-0.40694	-0.42369
Energie de la LUMO (E_{LUMO}) (Hartree)	0.25087	0.24933	0.19142	0.20260
Gap d'énergie ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) (Hartree)	0.67031	0.66504	0.59836	0.62629

Tableau 2.2. Propriétés des orbitales moléculaires des différentes cibles étudiées.

Le tableau 2.2 montre que la molécule 1,3-dhTHF de taille inférieure, possède le gap énergétique le plus grand comparé aux autres cibles, ce qui montre que la probabilité de transfert d'électron entre les orbitales HOMO et LUMO est plus faible pour cette molécule. Ainsi, cela confirme que la stabilité et la réactivité d'une molécule sont influencées, non seulement par la taille de la molécule et le gap énergétique entre les orbitales frontières, mais également par d'autres facteurs structuraux et électroniques.

2.6.3 Potentiel électrostatique moléculaire

Une autre propriété déterminée avec le code Gaussian est le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) à la surface du système moléculaire considéré. Le MEP peut être représenté sous forme d'une carte de code des couleurs. Les figures (2.11) et (2.12) montrent la cartographie du MEP sur la géométrie optimisée des molécules 1,3dhTHF, DR, THFAMP et DRMP. Les couleurs rouge et jaune indiquent les valeurs les plus négatives du potentiel électrostatique associées à des régions riches en électrons. Tandis que la couleur bleue foncée représente les valeurs les plus positives de ce potentiel associées à des régions pauvres en électrons. Les limites des valeurs du potentiel sont déterminées pour chaque molécule, alors que les valeurs intermédiaires sont représentées en mode partiellement transparent.

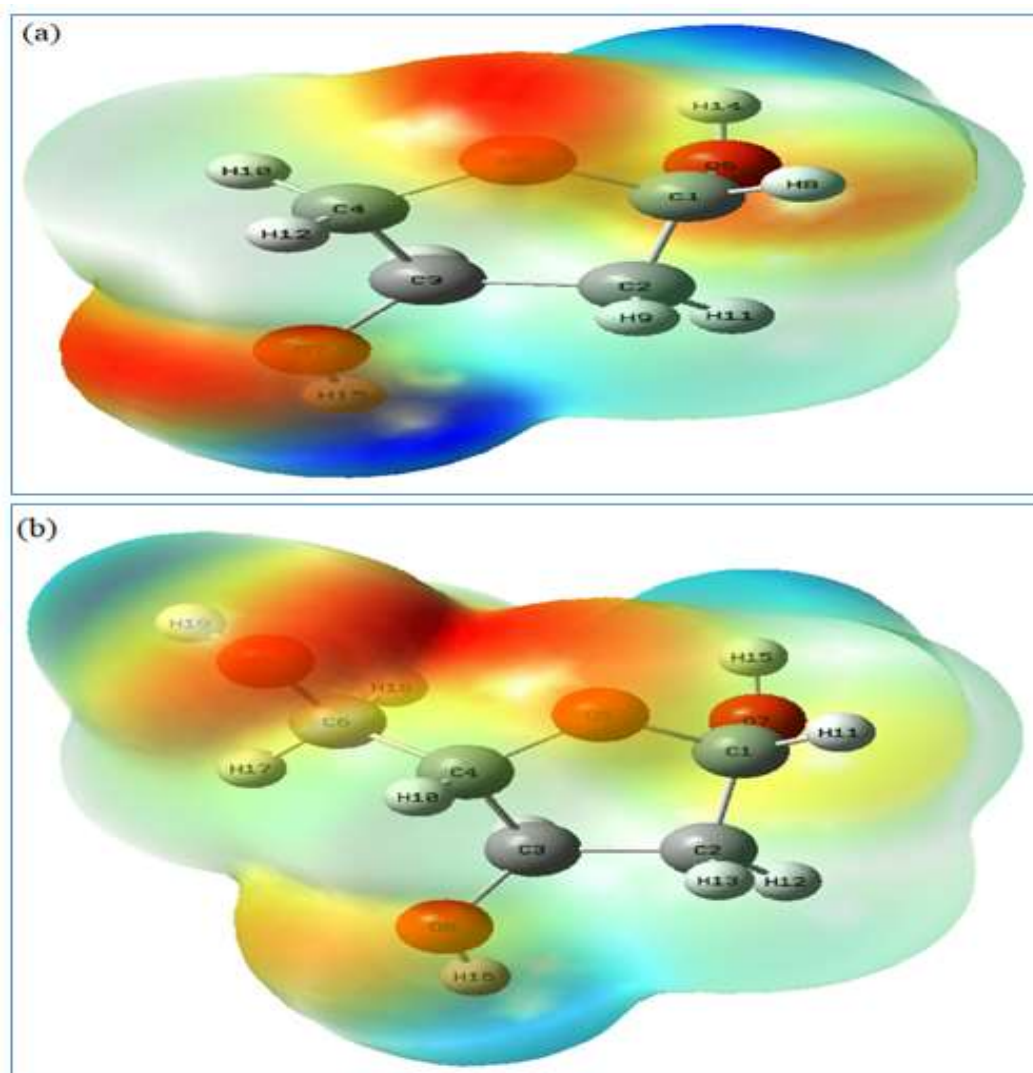


Figure 2.11. Carte de surface de potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de :
a) 1,3-dihydroxytétrahydrofurane (1.3-dhTHF), b) désoxyribose (DR)

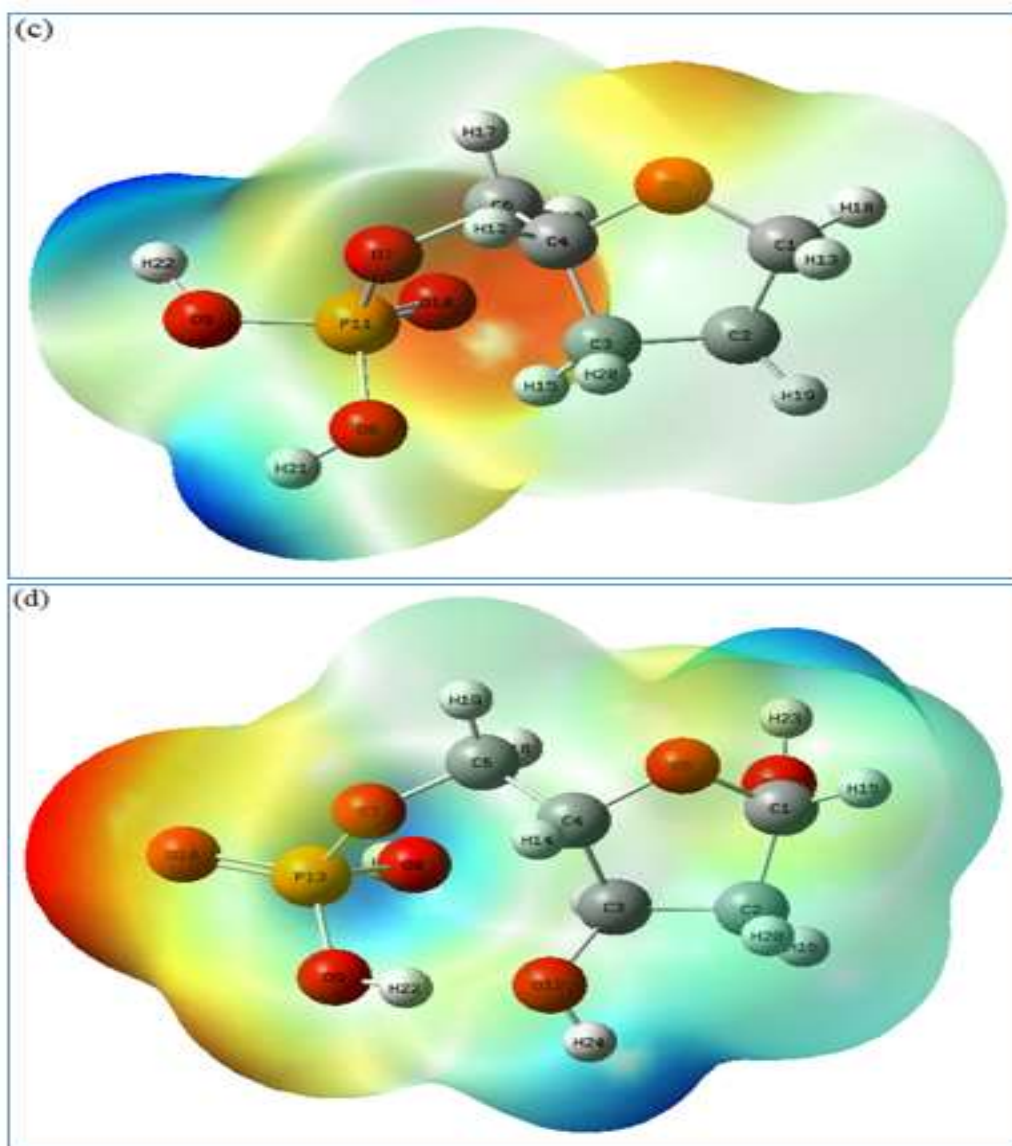


Figure 2.12. Carte de surface de potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de :
c) alcool α -tétrahydrofurfuryle mono-phosphate (THFAMP), d) désoxyribose mono-phosphate (DRMP)

La carte de surface du MEP des différentes molécules (figures 2.11 et 2.12) suggère l'existence de plusieurs régions où le potentiel électrostatique présente des valeurs négatives (jaune et rouge). Elles reflètent les régions riches en électrons, ces dernières sont concentrées essentiellement autour des atomes d'oxygène pour les molécules 1,3-dhTHF et DR. Cependant, pour les molécules THFAMP et DRMP, ces régions sont situées autour de l'atome d'oxygène présentant une liaison double avec l'atome de phosphore, ainsi qu'autour de l'atome d'oxygène du cycle furanose (régions jaunes) avec une densité légèrement moins élevée par rapport aux régions rouges. Ces régions riches en électrons sont des sites actifs privilégiés pour une attaque électrophile.

Les figures (2.11) et (2.12) montrent également les régions où le potentiel électrostatique est positif (bleu foncé), c'est-à-dire pauvres en électrons ; elles sont localisées principalement autour des atomes d'hydrogène attachés aux atomes d'oxygène. Ces régions sont des sites actifs privilégiés pour une attaque nucléophile.

Notons que la molécule DRMP présente le plus grand écart énergétique entre les limites inférieure et supérieure (-0.102 ; $+0.102$) du potentiel électrostatique. On doit noter également que l'atome de phosphore a acquis une charge partielle positive en raison de sa différence d'électronégativité par rapport à l'atome d'oxygène qui possède une affinité élevée aux électrons partagés pour former la liaison covalente entre les deux atomes.

La carte du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) permet donc de visualiser et de connaître les sites actifs électrophiles et nucléophiles de la molécule. Ces sites fournissent des informations essentielles dans l'étude des réactions chimiques et aussi dans le domaine médical, notamment dans la conception des médicaments [11-12].

2.6.4 Densité de charge électronique

La densité de charge électronique est calculée pour chaque atome des molécules étudiées par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques de Slater. Par exemple, la densité électronique de l'atome de carbone est obtenue en sommant les contributions de densités de chaque orbitale atomique 1s, 2s et 2p, puis nous additionnons les densités des différents atomes afin de trouver la densité de charge électronique de la molécule cible (voir la partie 1.4.1 du chapitre 1). Les densités de charge électronique obtenues pour chaque cible considérée sont reportées sur la figure (2.13) en fonction de la distance radiale. Le trait bleu continu représente la densité de charge électronique de la molécule 1,3-dihydroxytétrahydrofurane (1,3-dhTHF), le trait magenta continu désigne celle de la molécule désoxyribose (DR), le trait vert continu indique celle de la molécule alcool α -tétrahydrofurfuryle mono-phosphate (THFAMP) et le trait rouge continu est associé à celle de la molécule désoxyribose mono-phosphate (DRMP).

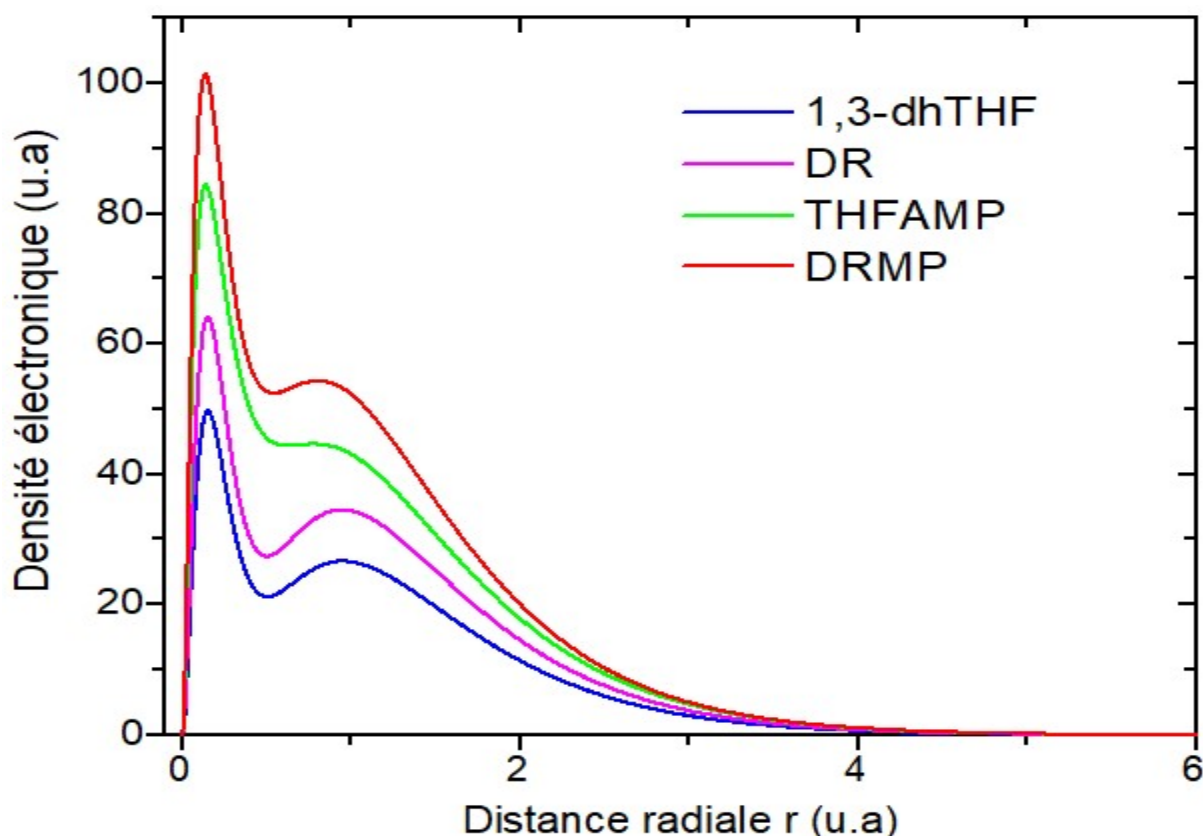


Figure 2.13. Densité de charge électronique des différentes molécules cibles en fonction de la distance radiale.

La figure (2.13) montre clairement un pic situé aux environs de $r = 0.15 u.a$ indiquant une forte concentration d'électrons à cette distance. Ce pic est d'autant plus élevé pour la molécule DRMP en raison de la présence de plus d'électrons et d'orbitales électroniques dans cette molécule comparé aux autres molécules cibles. Ces électrons sont attirés par les noyaux des atomes, ce qui a entraîné un effet de confinement important près du noyau. En s'éloignant du noyau, cette densité de charge des différentes molécules diminue, comme on s'y attendait, pour atteindre un minimum aux environs de $r = 0.5 u.a$. La densité électronique des molécules 1,3-dhTHF et DR présente un deuxième maximum aux alentours de $r = 0.94 u.a.$, alors que pour les molécules THFAMP et DRMP, les électrons tendent à se délocaliser et à se répartir uniformément sur l'ensemble de ces molécules. Notons que l'intensité de ces pics est directement liée à la taille de la molécule considérée, en d'autres termes, aux nombres d'électrons de la molécule. On peut remarquer également que cette densité diminue avec la distance radiale jusqu'à ce qu'elle devienne quasiment nulle pour $r \geq 5u.a$. Il est donc très pratique de limiter la distance d'interaction "projectile-cible" à des valeurs de $r \leq 5u.a$.

Conclusion

Dans ce deuxième chapitre, nous nous sommes intéressés à la modélisation des différentes cibles biomoléculaires étudiées dans notre travail. Cette modélisation, qui implique l'utilisation des méthodes quantiques pour évaluer les propriétés physico-chimiques de ces molécules, a été réalisée avec les codes Gaussian 09 et GaussView 06 dont nous avons donné une brève description.

La méthode de calcul que nous avons privilégiée est celle d'Hartree-Fock restreinte avec la base 3-21G pour approximer les orbitales atomiques de Slater par des orbitales gaussiennes, puis en utilisant une combinaison linéaire de ces orbitales atomiques gaussiennes pour construire les orbitales moléculaires. Nous avons ensuite rappelé la structure et les composantes de l'ADN. La dernière partie de ce chapitre exposait les différents résultats obtenus.

Le calcul d'optimisation minimisant l'énergie du système a montré que la molécule désoxyribose mono-phosphate (DRMP) possède l'énergie la plus basse, reflétant ainsi sa stabilité. Alors que l'analyse des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO indique que la molécule 1,3-dihydroxytétrahydrofurane (1,3-dhTHF) possède le plus grand écart d'énergie entre ces orbitales, indiquant ainsi sa faible réactivité (plus stable). Nous avons constaté que la stabilité et la réactivité d'une molécule dépendent de plusieurs facteurs tels que la taille de la molécule, le gap d'énergie entre les orbitales frontières, la structure de la molécule, etc. Par ailleurs, la cartographie du potentiel électrostatique moléculaire est analysée avec le Gaussian car elle permet de visualiser les sites actifs nucléophiles et électrophiles à la surface des différentes molécules étudiées. Nous avons également présenté et discuté les densités de charges électroniques à diverses distances à partir du noyau atomique pour les différentes molécules considérées dans ce travail.

Ce chapitre contribue de manière significative à la compréhension de la modélisation moléculaire à l'aide du code Gaussian, permettant d'examiner les propriétés physico-chimiques des différentes molécules étudiées. Le dernier chapitre de cette thèse sera consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus concernant les sections efficaces différentielles et intégrales de diffusion élastique d'électrons par des molécules constituant l'acide désoxyribonucléique (ADN), ceci représente l'objectif principal de notre travail.

Références

- [1] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, "Gaussian 09, Revision D.01", GAUSSIAN, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [2] <https://gaussian.com/gaussview6/>
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys. Rev.* **84** (1927), 457.
- [4] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24** (1928), 89, <https://doi.org/10.1017/S0305004100011919>
- [5] V. A. Fock, *Z. Phys.* **61** (1930), 126, <https://doi.org/10.1007/BF01340294>
- [6] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **35** (1930), 210, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.35.210.2>
- [7] J. S. Binkley, J. A. Pople and W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980), 939, <https://doi.org/10.1021/ja00523a008>
- [8] C. Champion, M. A. Quinto, M. U. Bug and P.F. Weck, *Eur. Phys. J. D.* **68** (2014), 205, <https://doi.org/10.1140/epjd/e2014-40829-8>
- [9] P. Bernhardt and H.G. Paretzke, *Int. J. Mass Spectrom.* **599** (2003), 223, [https://doi.org/10.1016/S1387-3806\(02\)00878-3](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(02)00878-3)
- [10] J. D. Watson and F. H. C. Crick, *Nature*, **171** (1953), 4356, <https://doi.org/10.1038/171737a0>
- [11] I. Alkorta and J. J. Perez, *Inter. J. Quant. Chem.*, **57** (1996), 123, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1996\)57:1%3C123::AID-QUA14%3E3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1996)57:1%3C123::AID-QUA14%3E3.0.CO;2-9)
- [12] A. Pullman and B. Pullman, *Q. Rev. Biophys.* **14** (1981), 289, <https://doi.org/10.1017/S0033583500002341>

Chapitre 3

Résultats et discussions

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble des résultats obtenus sur les sections efficaces de diffusion élastique d'électrons par des cibles biomoléculaires, qui constituent le squelette de l'ADN : 1,3-dihydroxytétrahydrofurane (1.3-dhTHF, $C_4H_8O_3$), désoxyribose (DR, $C_5H_{10}O_4$), alcool α -tétrahydrofurfuryle monophosphate (THFAMP, $C_5H_{11}O_5P$) et désoxyribose monophosphate (DRMP, $C_5H_{11}O_7P$). Ce présent chapitre est divisé en quatre parties principales. La première concerne l'analyse des sections efficaces différentielles des électrons diffusés élastiquement par les différentes cibles mentionnées précédemment. La seconde partie est réservée aux sections efficaces intégrales de diffusion élastique par impact électronique, pour les mêmes cibles. La troisième partie traite l'étude des sections efficaces de transfert d'impulsion pour la diffusion élastique d'électrons par les différentes cibles biomoléculaires citées préalablement. Tandis que la quatrième partie aborde l'analyse du libre parcours moyen pour l'interaction des électrons avec les différentes cibles biomoléculaires considérées dans ce travail.

Comme nous l'avons déjà expliqué dans le premier chapitre, les différents résultats sont obtenus en utilisant le formalisme d'ondes partielles à travers le modèle d'atomes indépendants en tenant compte de la règle d'additivité (IAM-AR). Les différents potentiels impliqués lors de l'interaction électrons-cible biomoléculaire, à savoir, le potentiel statique (coulombien), le potentiel d'échange et le potentiel de corrélation-polarisation sont pris en considération. Rappelons aussi que les effets de la diffusion multiple résultant de l'interférence d'ordre un et deux entre la simple et la double diffusion ainsi que de l'interférence de la diffusion purement double sont aussi considérés. Les différentes propriétés physico-chimiques déterminées dans le second chapitre par la modélisation des différentes configurations géométriques des molécules cibles (l'optimisation de la géométrie, les coordonnées atomiques, la polarisabilité moléculaire,...) sont également considérées dans le calcul des potentiels d'interaction pour obtenir les sections efficaces de diffusion élastique.

3.2 Sections efficaces différentielles de diffusion élastique

Les sections efficaces différentielles (SED) de diffusion élastique d'électrons par les différentes biomolécules cibles étudiées (1,3-dihydroxytetrahydrofuran (1.3-dhTHF), désoxyribose (DR), α -tetrahydrofurfurylalcool monophosphate (THFAMP) et désoxyribose monophosphate (DRMP)) sont calculées en fonction de l'angle de diffusion pour diverses valeurs d'énergie incidente. À notre connaissance, il n'y a pas de données expérimentales ou théoriques dans la littérature avec lesquelles, nos résultats de SED des molécules considérées peuvent être confrontés. Ainsi, pour valider notre modèle de calcul, nous avons d'abord calculé les SED de diffusion élastique d'électrons par la molécule tétrahydrofurane (THF, C_4H_8O). Cette dernière, considérée comme une biomolécule de structure similaire à la biomolécule désoxyribose, est largement étudiée dans la littérature [1-7]. Par ailleurs, en raison de l'impossibilité de présenter toutes les sections efficaces différentielles calculées pour plusieurs énergies d'impact, nous avons donc sélectionné celles existantes dans la littérature [1,7], c'est-à-dire : 50 eV, 80 eV, 100 eV, 300 eV, 500 eV, 800 eV, 1000 eV et 10000 eV. Les résultats ainsi obtenus pour ces différentes énergies, en tenant compte de toutes les contributions conformément à l'équation (1.71), sont reportés sur la figure (3.1) en ligne continue magenta.

Pour une énergie incidente de 50 eV (figure 3.1), on observe que notre SED est importante à faibles angles de diffusion ($\theta_d \lesssim 10^\circ$), puis diminue pour montrer deux minimums situés aux alentours de $\theta_d \approx 38^\circ$ et $\theta_d \approx 100^\circ$ respectivement. Par la suite, notre SED augmente pour des angles de diffusion élevés. Ceci indique, comme on devait s'y attendre, que la diffusion élastique se fait beaucoup plus vers l'avant que vers l'arrière et devient encore plus faible aux alentours de la direction normale. Afin de comparer nos résultats, nous avons aussi reporté les mesures expérimentales obtenues par Milosavljevic et al. [3] (carrés noirs), Homem et al. [4] (triangles violets) et Colyer et al. [5] (étoiles bleues). Par conséquent, on remarque que nos données sont en accord assez bon avec les différentes mesures. Nous avons également rapporté les prédictions de Mozejko et al. [1] issues du modèle IAM sur la même molécule (tirets noirs). Nous constatons ainsi des petits écarts, notamment pour des angles de diffusions $\theta_d \lesssim 18^\circ$ et $85^\circ \lesssim \theta_d \lesssim 120^\circ$. En effet, dans ces deux plages d'angles de diffusion, les sections efficaces différentielles prédites par Mozejko et al. [1] sont supérieures à celles obtenues dans ce travail. Ceci peut être dû au fait que nous avons clairement amélioré la version du modèle IAM proposé en tenant compte des potentiels d'échange, de corrélation ainsi que des effets de la diffusion

multiple. Ainsi, il est évident que nos résultats reproduisent mieux les différentes mesures à cette énergie incidente de 50 eV.

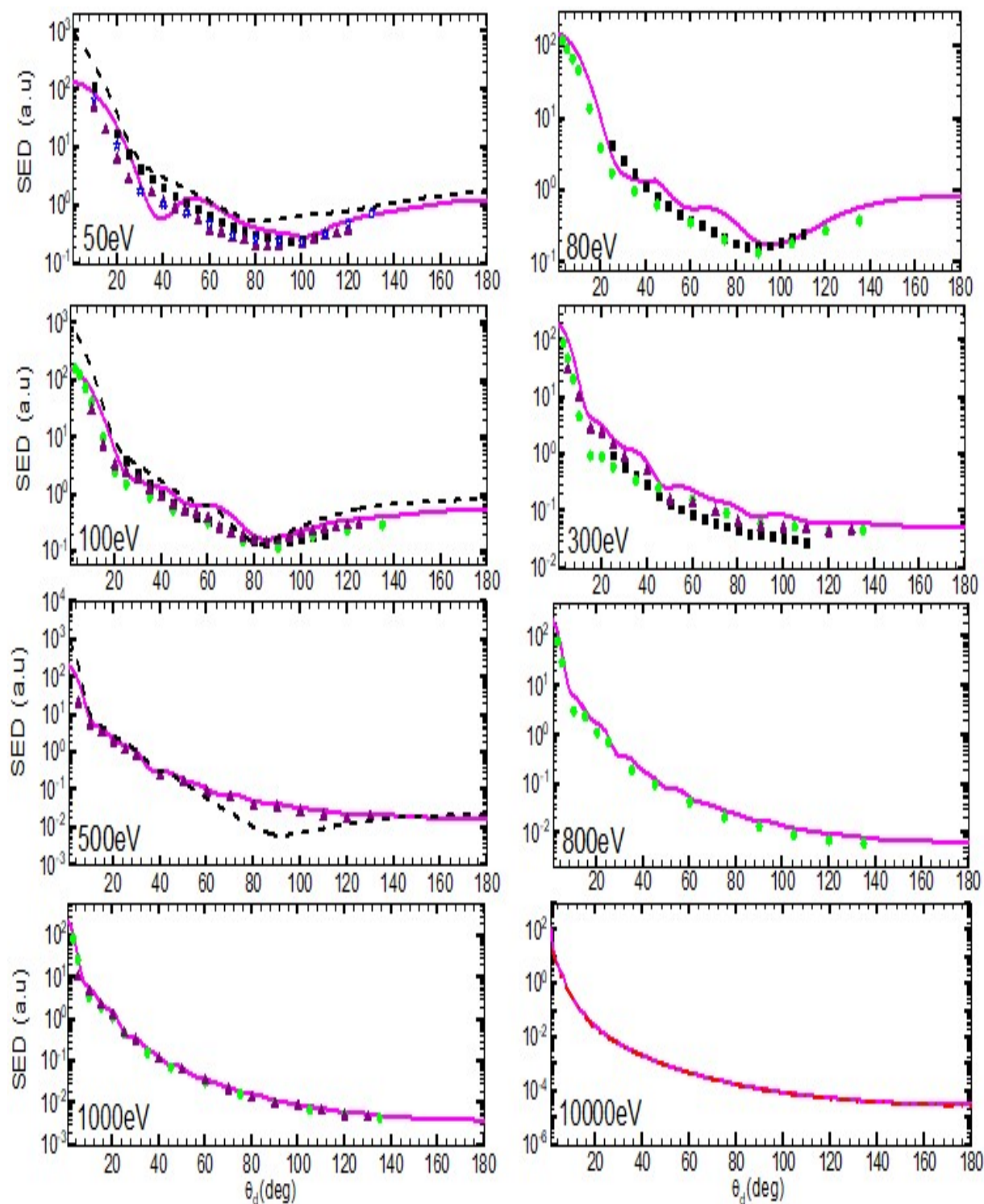


Fig. 3.1. Sections efficaces différentielles pour différentes énergies incidentes en fonction de l'angle de diffusion pour la molécule **tétrahydrofurane (THF)**. La ligne continue magenta représente nos résultats, tirets noirs [1], tirets-points rouges [6], cercles verts [2], carrés noirs [3], triangles violets [4], étoiles bleues [5].

Pour des énergies d'incidence de 80 eV et 100 eV, notre SED varie, à peu près, de façon similaire à celle obtenue pour 50 eV. Cependant, on note une légère diminution de la section efficace pour des angles de diffusion élevés et le minimum observé précédemment aux alentours de $\theta_d \approx 38^\circ$ devient moins profond pour ces deux énergies. À des fins de comparaison, nous avons aussi reporté les mesures de Baek et al. [2] (cercles verts), Milosavljevic et al. [3] (carrés noirs) et Homem et al. [4] (triangles violets). Nous constatons que, malgré un petit écart noté dans la gamme angulaire $65^\circ \lesssim \theta_d \lesssim 75^\circ$, nos résultats présentent globalement un bon accord avec les différentes données expérimentales. Tandis que les prédictions théoriques de Mozejko et al. [1] (tirets noirs) reportées à 100 eV sont au-dessus des nôtres, en particulier pour les faibles angles de diffusion ainsi que pour les angles élevés.

Pour des énergies d'impact intermédiaires (300 eV et 500 eV), les SED obtenues dans ce travail ne montrent plus de minimums, hormis de faibles fluctuations observées pour 300 eV. Nos résultats présentent un bon accord avec les mesures rapportées par Baek et al. [2] (cercles verts) et Homem et al. [4] (triangles violets) pour l'énergie de 300 eV, alors qu'on observe de légers écarts par rapport aux mesures de Milosavljevic et al. [3] (carrés noirs) reportées aussi à cette énergie de 300 eV. Pour l'énergie de 500 eV, notre SED est en très bon accord avec celle mesurée par Homem et al. [4] (triangles violets). Toutefois, il convient de souligner que pour cette énergie de 500 eV, les prédictions de Mozejko et Sanche [1] (tirets noirs) se distinguent toujours par un minimum dans la plage angulaire comprise entre $\theta_d \approx 75^\circ$ et $\theta_d \approx 105^\circ$, ce qui est en contradiction avec les données expérimentales [4].

Pour des énergies d'impact plus élevées, 800 eV, 1000 eV et 10000 eV, les sections efficaces différentielles obtenues dans ce travail (figure 3.1) ne présentent plus de minimum, elles diminuent comme attendu de manière monotone. Nous avons aussi reporté les mesures de Baek et al. [2] (cercles verts) et Homem et al. [4] (triangles violets) à 800 eV et 1000 eV. Nous constatons ainsi que nos résultats sont en très bon accord avec ces différentes mesures. Notons que pour l'énergie de 10000 eV, où à notre connaissance aucune donnée expérimentale n'est disponible, notre SED est reportée uniquement avec les données d'Aouina et al. [6] (tirets-points rouges) résultant de l'équation de Dirac relativiste qui tient compte de la notion de spin électronique et des effets relativistes. Par conséquent, on constate un très bon accord entre nos résultats et ceux d'Aouina et al. [6] (tirets-points rouges).

Tenant compte du bon accord obtenu, à diverses énergies incidentes, entre nos SED de diffusion d'électrons par la molécule THF et les différentes mesures rapportées, nous validons notre

modèle IAM corrigé et nous présentons maintenant l'ensemble des résultats de sections efficaces différentielles de diffusion élastique d'électrons par les cibles biomoléculaires considérées dans notre travail : 1,3-dihydroxytétrahydrofurane (1,3-dhTHF), désoxyribose (DR), alcool α -tétrahydrofurfuryle monophosphate (THFAMP) et désoxyribose monophosphate (DRMP). Comme nous l'avons déjà mentionné, ces sections efficaces différentielles sont obtenues en utilisant les différentes contributions, données par l'équation (1.71) du chapitre 1, impliquant les divers potentiels d'interaction entre les particules chargées et la cible biomoléculaire. Les résultats obtenus sont reportés sur les figures (3.2), (3.3), (3.4) et (3.5), où chacune montre les diverses contributions à la section efficace différentielle de diffusion élastique : la contribution principale I_S (due au potentiel statique seul) est représentée par une ligne rouge en tirets, la contribution secondaire $I_S + I_{SS}$ (c.-à-d. en tenant compte de l'interaction interatomique) est représentée par une ligne bleue en pointillé, la contribution ultérieure $I_S + I_{SS} + I_L + I_{LS}$ (c.-à-d. en introduisant les potentiels à longue portée) par une ligne noire en tirets-point-point, tandis que la contribution incluant tous les phénomènes physiques (y compris la diffusion multiple) intervenant dans la collision élastique $I_S + I_{SS} + I_L + I_{LS} + I_{SD}^{(1)} + I_{SD}^{(2)} + I_{DD}^{(0)}$ est reportée en ligne continue magenta.

3.2.1 Etude de la diffusion élastique par la molécule 1,3-dihydroxytétrahydrofurane

La figure (3.2) montre les différentes contributions à la section efficace différentielle de diffusion élastique d'électrons par la molécule 1,3-dihydroxytétrahydrofurane (1,3-dhTHF) en fonction de l'angle de diffusion pour différentes valeurs d'énergies incidentes : 50 eV, 80 eV, 100 eV, 300 eV, 800 eV et 1000 eV.

- **Energie 50 eV**

Pour une énergie de 50 eV (Fig. 3.2), la section efficace différentielle obtenue à travers la contribution du potentiel statique seul (le terme I_S , donné par l'équation 1.72 du chapitre 1, tirets rouges) est importante pour des faibles angles de diffusion ($\theta_d \lesssim 10^\circ$), puis diminue pour atteindre un minimum aux environs du $\theta_d \approx 93^\circ$, ensuite elle augmente pour des angles élevés. Ceci indique, comme on devait s'y attendre, que cette diffusion élastique est plus significative vers l'avant et moins importante vers l'arrière, alors qu'elle est très faible dans les directions quasi-perpendiculaires.

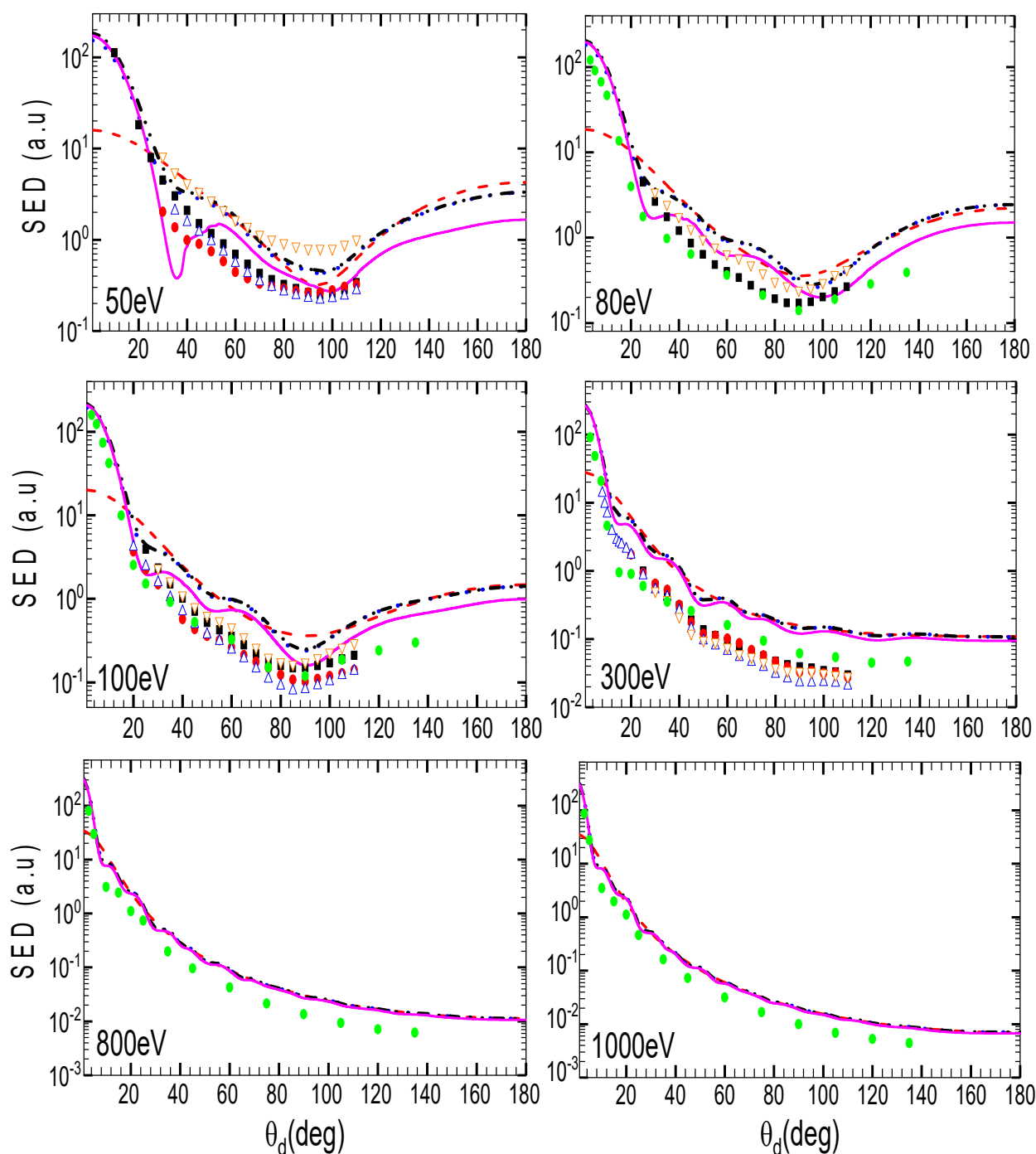


Fig. 3.2. Sections efficaces différentielles pour diverses énergies en fonction de l'angle de diffusion pour la molécule **1,3-dihydroxytétrahydrofurane (1,3-dhTHF)**. Tirets rouges, pointillés bleus, tirets-point-point noirs et la ligne continue magenta représentent les SED correspondant respectivement à I_S , $I_S + I_{SS}$, $I_S + I_{SS} + I_L + I_{LS}$ et $I_S + I_{SS} + I_L + I_{LS} + I_{SD}^{(1)} + I_{SD}^{(2)} + I_{DD}^{(0)}$. Les données expérimentales disponibles tirées de la littérature pour des molécules ayant des structures similaires sont rapportées à titre de comparaison : carrés noirs pour le THF [3], cercles rouges pour le furane [8], cercles verts pour le THF [2], triangles hauts bleus pour le 3hTHF [9] et triangles bas orange pour le THFA [10].

En outre, lorsque la contribution interatomique I_{SS} (voir Eq. 1.75) due aux interactions entre atomes au sein de la molécule cible (pointillés bleus) est prise en considération, l'amplitude augmente pour des faibles angles de diffusion ($\theta_d \lesssim 10^\circ$) et la profondeur du minimum diminue. Notons aussi qu'aux alentours de $\theta_d \approx 25^\circ$, $\theta_d \approx 77^\circ$ et $\theta_d \approx 126^\circ$, la contribution secondaire $I_S + I_{SS}$ se croise avec la contribution principale I_S . Ceci montre de manière claire que la contribution du terme I_{SS} est insignifiante en ces points particuliers. Par ailleurs, le terme I_{SS} fait diminuer l'amplitude de la section efficace pour des angles de diffusion $\theta_d \gtrsim 126^\circ$.

L'introduction des deux termes I_L et I_{LS} (voir Eqs. 1.73 et 1.74), représentant les sections efficaces dues respectivement à la contribution du potentiel longue portée et à l'interférence entre le potentiel statique et les potentiels d'échange et de corrélation-polarisation (tirets-point-point noirs), montre une légère augmentation de l'amplitude pour des faibles angles de diffusion. Cependant, pour les angles de diffusion $\theta_d \gtrsim 100^\circ$, l'influence de ces termes I_L et I_{LS} est insignifiante.

En tenant compte de la diffusion multiple exprimée par les différents types $I_{SD}^{(1)}$, $I_{SD}^{(2)}$ et $I_{DD}^{(0)}$ (voir les Eqs. 1.76, 1.77 et 1.78), la SED (ligne continue magenta), montre une diminution de l'amplitude sur toute la gamme angulaire de diffusion. Ceci montre le rôle très significatif de ces différents termes associés aux interactions successives de la particule chargée avec les différentes composantes de la molécule cible. Ces interactions multiples créent différentes trajectoires possibles pour la particule incidente à l'intérieur de la cible ; elles peuvent se combiner et interagir en créant des effets d'interférences qui contribuent à l'apparition des minima dans la section efficace lorsque les effets de la diffusion multiple sont pris en compte. De cette manière, pour cette énergie de 50 eV, on observe l'émergence de deux minima : l'un est plus profond et se situe aux environs de $\theta_d \approx 36^\circ$, tandis que l'autre se trouve à $\theta_d \approx 100^\circ$.

Comme nous l'avons déjà souligné, à notre connaissance, il n'existe aucune donnée dans la littérature relative aux sections efficaces différentielles de diffusion élastique d'électrons par la molécule 1,3-dihydroxytétrahydrofurane (1,3-dhTHF, $C_4H_8O_3$) avec laquelle on peut comparer les résultats obtenus. Par conséquent, les SED calculées pour cette cible biomoléculaire (1,3-dhTHF) à l'énergie incidente de 50 eV sont comparées à celles des autres molécules ayant des structures géométriques similaires à cette cible. Plus précisément, elles sont confrontées à des données expérimentales de Milosavljevic et al. [9] pour la molécule 3-hydroxytétrahydrofurane (3hTHF, $C_4H_8O_2$) (triangles bleus), Milosavljevic et al. [3] pour la molécule tétrahydrofurane

(THF, C_4H_8O) (carrés noirs), Maljkovic et al. [8] pour la molécule furane C_4H_4O (cercles rouges), ainsi que celles de Milosavljevic et al. [10] pour la molécule alcool α -tétrahydrofurfuryle (THFA, $C_5H_{10}O_2$) (triangles orange).

Ainsi, d'après la figure (3.2), les SED calculées dans ce travail pour la biomolécule 1,3-dhTHF à cette énergie de 50 eV (ligne continue magenta), présentent un comportement très similaire avec les différentes mesures expérimentales. Ces similitudes sont dues certainement aux ressemblances de structures géométriques des différentes cibles biomoléculaires. Cependant, de légères différences en termes d'amplitude, notamment avec les données de Milosavljevic et al. [10] pour la molécule THFA (triangles orange), sont observées. Ces différences peuvent être dues aux effets induits par les groupes hydroxyles OH dans la molécule 1,3-dhTHF ($C_4H_8O_3$) ainsi qu'à ceux induits par le groupe CH_2OH dans la molécule THFA ($C_5H_{10}O_2$), comparé à la molécule THF (C_4H_8O).

- **Energies 80 eV et 100 eV**

Pour des énergies d'impact de 80 eV et 100 eV (Fig. 3.2), on observe que les diverses contributions apportent des variations plus ou moins identiques à celles observées à l'énergie de 50 eV. Cependant, on constate que la largeur du minimum observé précédemment pour le terme I_S (tirets rouges) augmente pour ces énergies de 80 eV et 100 eV. Ceci montre que dans la gamme d'angles de diffusion ($80^\circ \lesssim \theta_d \lesssim 105^\circ$), le nombre d'électrons diffusés est moins important par rapport à d'autres plages.

Par ailleurs, lorsque la contribution interatomique I_{SS} est prise en considération (pointillés bleus), le minimum dû au terme I_S diminue et se déplace de $\theta_d \approx 96^\circ$ à 80 eV vers $\theta_d \approx 90^\circ$ à 100 eV. Notons également qu'à l'énergie de 80 eV, les points de croisement observés précédemment à 50 eV ($\theta_d \approx 25^\circ$, $\theta_d \approx 77^\circ$ et $\theta_d \approx 126^\circ$) et qui reflètent les angles de diffusion où le terme d'interaction interatomiques I_{SS} devient négligeable devant le terme dû à l'interaction coulombienne I_S , se déplacent vers les faibles angles de diffusion ($\theta_d \approx 20^\circ$, $\theta_d \approx 60^\circ$, $\theta_d \approx 86^\circ$ et $\theta_d \approx 123^\circ$). De plus, au-delà de $\theta_d \approx 123^\circ$, les amplitudes des contributions I_S et $I_S + I_{SS}$ diminuent et se rapprochent l'une de l'autre. Alors qu'à 100 eV, l'effet du terme I_{SS} devient négligeable autour des angles $\theta_d \approx 18^\circ$, $\theta_d \approx 54^\circ$, $\theta_d \approx 76^\circ$, $\theta_d \approx 105^\circ$ et pour des angles de diffusion supérieurs à $\theta_d \approx 139^\circ$.

En introduisant les termes I_L et I_{LS} représentant les sections efficaces dues respectivement à la contribution du potentiel longue portée et aux interférences entre le potentiel statique et les

potentiels d'échange et de corrélation-polarisation (tirets-point-point noirs), on constate à l'énergie de 80 eV, une légère augmentation de l'amplitude pour des faibles angles de diffusion. Cependant, pour les gammes angulaires $28^\circ \lesssim \theta_d \lesssim 43^\circ$, $60^\circ \lesssim \theta_d \lesssim 80^\circ$ et $\theta_d \gtrsim 105^\circ$, leurs contributions sont très faibles. Tandis qu'à l'énergie incidente de 100 eV, leurs effets ont quasiment disparu.

En considérant maintenant toutes les contributions, y compris les termes $I_{SD}^{(1)}$, $I_{SD}^{(2)}$ et $I_{DD}^{(0)}$ (voir les Eqs. 1.76, 1.77 et 1.78), l'amplitude de la section efficace (ligne continue magenta), en particulier au-delà des faibles angles, diminue. Les effets d'interférences résultant des interactions successives de la particule chargée au sein de la cible 1,3-dhTHF peuvent conduire à l'apparition des minima dans la courbe de la section efficace différentielle à certains angles de diffusion. Par conséquent, on note trois minima pour l'énergie de 80 eV ; l'un est considérablement réduit comparé à celui observé à 50 eV et situé à $\theta_d \approx 29^\circ$ et les deux autres sont un peu plus élargis et localisés aux environs de $\theta_d \approx 61^\circ$ et $\theta_d \approx 98^\circ$. Par ailleurs, ces minima sont décalés respectivement vers les faibles angles ($\theta_d \approx 26^\circ$, $\theta_d \approx 54^\circ$ et $\theta_d \approx 90^\circ$) pour l'énergie de 100 eV.

Les sections efficaces différentielles de diffusion élastique d'électron par cette cible biomoléculaire (1,3-dhTHF) aux énergies de 80 eV et 100 eV sont aussi comparées à celles des autres molécules ayant des structures similaires à cette cible. Ainsi, nous avons reporté pour ces deux énergies incidentes, les mesures de Milosavljevic et al. [3] pour la molécule tétrahydrofurane (THF, C_4H_8O) (carrés noirs), Milosavljevic et al. [10] pour la molécule alcool α -tétrahydrofurfuryle (THFA, $C_5H_{10}O_2$) (triangles orange), Baek et al. [2] pour la molécule tétrahydrofurane (THF, C_4H_8O) (cercles verts), Maljkovic et al. [8] pour la molécule furane C_4H_4O (cercles rouges) et Milosavljevic et al. [9] pour la molécule 3-hydroxytétrahydrofurane (3hTHF, $C_4H_8O_2$) (triangles bleus).

Ainsi, une simple analyse de la figure (3.2) aux énergies de 80 eV et 100 eV, montre que les SED calculées dans ce travail en tenant compte de toutes les contributions (ligne continue magenta) présentent des formes identiques avec les différentes mesures. Nous avons même obtenu les mêmes grandeurs à quelques endroits, notamment avec les mesures de Milosavljevic et al. [10] pour la molécule THFA (triangles orange) à 80 eV, ainsi qu'avec celle de Baek et al. [2] pour la molécule THF (cercles verts) pour les angles de diffusion $\theta_d \lesssim 10^\circ$ à 100 eV.

Cependant, de légers écarts sont observés et probablement dus aux effets induits par les groupes OH et CH₂OH.

- **Energie 300 eV**

Pour une énergie incidente intermédiaire de 300 eV (Fig. 3.2), les différentes contributions montrent des sections efficaces différentielles qui se rapprochent significativement l'une de l'autre. De plus, le minimum dû au terme I_S (tirets rouges), observé précédemment pour les basses énergies, a quasiment disparu pour cette nouvelle valeur de l'énergie incidente et la section efficace différentielle est strictement décroissante.

L'introduction du terme d'interaction interatomiques I_{SS} (pointillés bleus) augmente la section efficace pour les faibles angles de diffusion ($\theta_d \lesssim 10^\circ$). Ceci montre que son effet est important pour ces faibles angles de diffusion. Tandis que pour des angles de diffusion élevés, la contribution interatomique n'induit pratiquement aucun changement dans l'amplitude de la section efficace, indiquant ainsi que ses effets peuvent être considérés négligeables dans cette plage d'angles de diffusion.

L'introduction des potentiels longue portée et leurs interférences avec le potentiel statique (les termes I_L et I_{LS}) n'affecte quasiment pas la section efficace différentielle (tirets-point-point noirs) sur toute la gamme angulaire de diffusion et cela est dû au fait que les potentiels d'échange et de corrélation-polarisation sont devenus moins importants pour cette énergie d'impact intermédiaire de 300 eV.

Concernant la diffusion multiple exprimée par les différents termes $I_{SD}^{(1)}$, $I_{SD}^{(2)}$ et $I_{DD}^{(0)}$ (ligne continue magenta), ses effets sont négligeables pour les angles de diffusion inférieurs à 10° , alors qu'au-delà de ces angles, on observe certaines fluctuations au niveau de l'amplitude de la section efficace, qui peuvent être dues aux effets d'interférences entre différentes directions résultant de la diffusion multiple au sein de la molécule cible.

Les sections efficaces différentielles calculées pour la molécule 1,3-dhTHF à 300 eV sont aussi comparées avec les mêmes données citées précédemment pour des molécules ayant des structures géométriques similaires, à savoir, Milosavljevic et al. [3] pour le THF (carrés noirs), Milosavljevic et al. [10] pour le THFA (triangles orange), Baek et al. [2] pour le THF (cercles verts), Maljkovic et al. [8] pour la molécule furane (cercles rouges) et Milosavljevic et al. [9] pour la molécule 3hTHF (triangles bleus). En analysant la figure (3.2) à l'énergie de 300 eV, nous constatons que notre section efficace différentielle (ligne continue magenta) évolue de

manière similaire avec les différentes mesures reportées. Toutefois, de légères différences sont observées, qui sont probablement dues aux différences de taille des cibles biomoléculaires considérées.

- **Energies 800 eV et 1000 eV**

Pour des électrons incidents d'énergie élevée, 800 eV et 1000 eV (Fig. 3.2), les différentes contributions montrent des sections efficaces différentielles qui se superposent dans la plupart des différentes plages d'angles de diffusion. En outre, le minimum de l'amplitude du terme I_S , observé précédemment pour les basses énergies, disparaît complètement pour ces énergies d'impact élevées. Le terme d'interaction interatomique I_{SS} persiste et exhibe toujours son effet dans les directions de diffusion vers l'avant et particulièrement pour les angles de diffusion $\theta_d \lesssim 10^\circ$, alors que cet effet devient négligeable pour les angles élevés. Il est à noter aussi que les contributions des termes I_L et I_{LS} sont négligeables sur toute la gamme angulaire de diffusion et cela est dû au fait que les effets des potentiels d'échange et de corrélation-polarisation sont insignifiants pour ces énergies élevées.

Lors de l'introduction des termes de la diffusion multiple, les fluctuations observées à 300 eV disparaissent et la section efficace varie de manière monotone et régulière à 1000 eV. On doit noter aussi que les effets de la diffusion multiple sont devenus quasi-négligeables pour cette énergie incidente de 1000 eV. Ainsi, les différentes observations expliquent l'influence de l'énergie incidente sur l'interaction projectile-cible biomoléculaire et les variations de la section efficace différentielle de diffusion élastique.

Comme nous l'avons déjà indiqué, à notre connaissance, il n'existe aucune donnée dans la littérature pour la biomolécule étudiée. Par conséquent, les SED calculées pour cette cible biomoléculaire (1,3-dhTHF) aux énergies élevées (800 eV et 1000 eV) sont comparées à celles des autres molécules ayant une structure géométrique similaire, telles que les mesures de Baek et al. [2] (cercles verts) pour la molécule THF. Ainsi, une simple analyse de la figure (3.2) aux énergies de 800 eV et 1000 eV, montre que la SED calculée dans ce travail (ligne continue magenta) évolue de manière quasi-identique avec les mesures [2] (cercles verts). Néanmoins, de légers écarts, en particulier au-delà de faibles angles de diffusion, probablement dus à l'influence des deux groupes hydroxyles OH présents dans la molécule 1,3-dhTHF comparée à la molécule THF, sont observés.

3.2.2 Etude de la diffusion élastique par la molécule de désoxyribose

La figure (3.3) montre les différentes contributions à la section efficace différentielle de diffusion élastique d'électrons par la molécule désoxyribose (DR, $C_5H_{10}O_4$) en fonction de l'angle de diffusion pour les mêmes valeurs d'impact d'énergie incidente que celles considérées précédemment dans le cas de la molécule 1,3-dihydroxytétrahydrofurane (1,3-dhTHF) à savoir 50 eV, 80 eV, 100 eV, 300 eV, 800 eV et 1000 eV.

Une première analyse de la figure (3.3) montre que, de façon générale, les sections efficaces différentielles induites par les différentes contributions évoluent pratiquement de manière identique à celles obtenues précédemment pour la molécule 1,3-dhTHF. Cependant, on note une augmentation de l'amplitude des sections efficaces pour cette molécule de désoxyribose, en particulier dans les directions de diffusion vers l'arrière, pour les différentes énergies incidentes considérées. Ceci est probablement dû au taux d'interaction élevé pour la molécule désoxyribose (DR), comparé à celui de la molécule 1,3-dhTHF.

- **Energie 50 eV**

Pour une énergie incidente de 50 eV (Fig. 3.3), la section efficace obtenue de la contribution du potentiel statique seul (le terme I_S , tirets rouges) est élevée aux faibles angles de diffusion ($\theta_d \lesssim 10^\circ$) et elle est même supérieure à celle obtenue précédemment dans le cas de la molécule (1,3-dhTHF). Après, elle diminue pour atteindre un minimum aux environs de $\theta_d \approx 93^\circ$. Par la suite, cette section efficace augmente. Ceci indique que la diffusion élastique vers l'avant et la rétrodiffusion sont importantes.

Lorsque nous considérons la contribution interatomique I_{SS} (pointillés bleus), due aux interactions entre atomes au sein de la molécule cible, l'amplitude augmente significativement pour les faibles angles de diffusion ($\theta_d \lesssim 10^\circ$), alors que pour des angles de diffusion $\theta_d \gtrsim 122^\circ$, cette amplitude diminue. Par ailleurs, en tenant compte des potentiels longue portée I_L et leurs interférences avec le potentiel statique I_{LS} (tirets-point-point noirs), nous constatons que leurs effets sont faibles (légère augmentation de l'amplitude) pour les angles de diffusion inférieurs à 100° et complètement insignifiants pour des angles supérieurs.

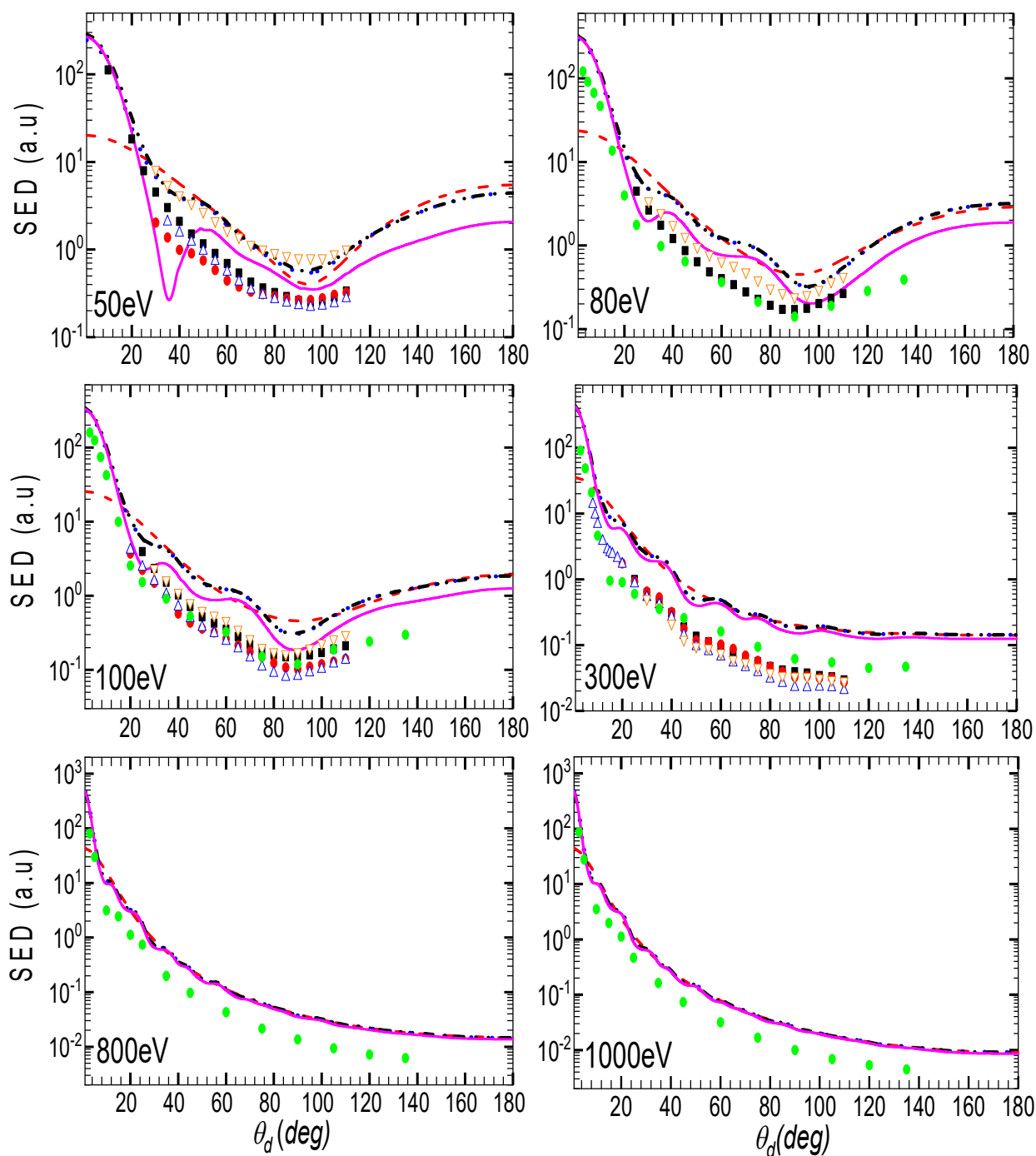


Fig. 3.3. Sections efficaces différentielles pour diverses énergies en fonction de l'angle de diffusion pour la molécule **désoxyribose (DR)**. Tirets rouges, pointillés bleus, tirets-point noirs et la ligne continue magenta représentent les SED correspondant respectivement à I_S , $I_S + I_{SS}$, $I_S + I_{SS} + I_L + I_{LS}$ et $I_S + I_{SS} + I_L + I_{LS} + I_{SD}^{(1)} + I_{SD}^{(2)} + I_{DD}^{(0)}$. Les données expérimentales disponibles tirées de la littérature pour des molécules ayant des structures similaires sont rapportées à titre de comparaison : carrés noirs pour le THF [3], cercles rouges pour le furane [8], cercles verts pour le THF [2], triangles hauts bleus pour le 3hTHF [9] et triangles bas orange pour le THFA [10].

L'introduction de la diffusion multiple des particules incidentes au sein de la biomolécule désoxyribose (ligne continue magenta), montre une diminution importante de l'amplitude de la section efficace sur toute la gamme angulaire de diffusion. De plus, le minimum observé précédemment à $\theta_d \approx 36^\circ$ pour la biomolécule 1,3-dhTHF devient ici plus profond, alors que celui repéré à $\theta_d \approx 100^\circ$ se déplace vers $\theta_d \approx 93^\circ$.

Comme nous l'avons déjà mentionné, en raison de la rareté des données dans la littérature, nos sections efficaces différentielles obtenues pour la biomolécule désoxyribose sont comparées aux données expérimentales des molécules ayant des structures géométriques similaires à la cible désoxyribose (DR, $C_5H_{10}O_4$). Ainsi, les mesures reportées sur la figure (3.3) à l'énergie de 50 eV se réfèrent aux molécules : tétrahydrofurane (THF) C_4H_8O (carrés noirs) [3], furane C_4H_4O (cercles rouges) [8], 3-hydroxytétrahydrofurane (3hTHF) $C_4H_8O_2$ (triangles bleus) [9] et l'alcool α -tétrahydrofurfuryle (THFA) $C_5H_{10}O_2$ (triangles orange) [10]. Nous constatons ainsi que la SED calculée dans ce travail (ligne continue magenta), présente un accord suffisant en termes de forme. Cependant, on note de légers écarts en grandeur dus probablement aux propriétés intrinsèques des biomolécules et plus particulièrement aux liaisons électroniques.

- **Energies 80 eV et 100 eV**

Pour des électrons incidents d'énergies 80 eV et 100 eV (Fig. 3.3), la section efficace correspondant au terme statique I_S (tirets rouges) présente un large minimum dans la plage des angles de diffusion comprise entre $\theta_d \approx 85^\circ$ et $\theta_d \approx 100^\circ$. Ce qui indique que la diffusion élastique d'électrons par la molécule désoxyribose (DR) est faible dans cette plage angulaire. En outre, l'introduction de l'effet d'interaction entre atomes I_{SS} (pointillés bleus) au sein de la molécule, augmente considérablement l'amplitude à faibles angles de diffusion pour devenir plus importante que celle calculée pour la molécule 1,3-dhTHF. Tandis que pour les angles élevés, l'amplitude de la contribution secondaire $I_S + I_{SS}$ se rapproche de la contribution principale I_S à l'énergie de 80 eV, en d'autres termes, l'effet de la contribution I_{SS} devient quasi négligeable. À 100 eV, l'effet d'interaction interatomique I_{SS} devient complètement négligeable devant l'interaction coulombienne pour des angles de diffusion $\theta_d \gtrsim 135^\circ$. Il est à noter également que l'introduction des contributions des potentiels longue portée I_L et leurs interférences avec le potentiel statique I_{LS} (tirets-point-point noirs) induit un effet très réduit pour les angles de diffusion $\theta_d \lesssim 30^\circ$ à 80 eV, alors que cet effet devient complètement négligeable à 100 eV sur toute l'ouverture angulaire de diffusion.

En tenant compte de la diffusion multiple des particules incidentes au sein de la biomolécule désoxyribose (ligne continue magenta), une diminution de l'amplitude de diffusion est remarquable à ces énergies de 80 eV et 100 eV, en particulier pour les angles élevés. Alors que pour les faibles angles de diffusion ($\theta_d \lesssim 15^\circ$), aucun changement notable n'est à signaler. Notons aussi que cette contribution de la diffusion multiple donne naissance à des minima, toutefois, avec des valeurs un peu plus élevées, par rapport à ceux observés précédemment dans le cas de la molécule 1,3-dhTHF. De plus, nous constatons également l'émergence d'un petit maximum, aux alentours de $\theta_d \approx 38^\circ$ à 80 eV, qui se déplace vers $\theta_d \approx 33^\circ$ à 100 eV.

Notons que pour ces valeurs d'énergie (50 eV, 80 eV et 100 eV), la biomolécule désoxyribose présente une section efficace plus élevée pour les angles de diffusion vers l'avant ($\theta_d \lesssim 10^\circ$) et pour les angles élevés, par rapport à la biomolécule 1,3-dhTHF. Par conséquent, on peut dire que la biomolécule désoxyribose présente une probabilité de diffusion d'électrons plus importante que celle présentée par de la biomolécule 1,3-dhTHF dans ces plages de dispersion.

Les sections efficaces différentielles de diffusion élastique d'électrons par la biomolécule désoxyribose aux énergies de 80 eV et 100 eV sont aussi comparées à celles des autres molécules ayant des structures géométriques similaires. Ainsi, nous avons aussi reporté, sur la figure (3.3) pour ces énergies incidentes, les mesures de Milosavljevic et al. [3] pour la molécule tétrahydrofurane (THF, C_4H_8O) (carrés noirs), Milosavljevic et al. [10] pour la molécule alcool α -tétrahydrofurfuryle (THFA, $C_5H_{10}O_2$) (triangles orange), Baek et al. [2] pour la molécule tétrahydrofurane (THF, C_4H_8O) (cercles verts), Maljkovic et al. [8] pour la molécule furane C_4H_4O (cercles rouges) et Milosavljevic et al. [9] pour la molécule 3-hydroxytétrahydrofurane (3hTHF, $C_4H_8O_2$) (triangles bleus). Une simple analyse de ces différentes SED aux énergies de 80 eV et 100 eV montre que celles calculées dans ce travail sont cohérentes avec les différentes mesures en raison des similitudes géométriques des différentes biomolécules cibles. Toutefois, de légères différences sont observées et peuvent être dues aux caractéristiques propres à ces biomolécules, notamment aux différentes interactions électroniques qui influencent leurs comportements.

- **Energies 300 eV, 800 eV et 1000 eV**

Pour des électrons incidents avec des énergies intermédiaires et relativement élevées (300 eV, 800 eV et 1000 eV), les sections efficaces différentielles obtenues en tenant compte des différentes contributions présentent des formes similaires à celles déjà calculées dans le cas de

la molécule 1,3-dhTHF. Toutefois, une légère augmentation en amplitude est observée, notamment pour les angles de diffusion élevés. La section efficace due à la contribution du potentiel coulombien (le terme I_S , tirets rouges) est strictement décroissante, puisque le minimum observé aux basses énergies a complètement disparu dans ce cas.

Par ailleurs, la contribution de l'interaction entre atomes I_{SS} au sein de la molécule, augmente significativement l'amplitude (pointillés bleus) pour les faibles angles de diffusion ($\theta_d \lesssim 10^\circ$) et ce pour toutes les énergies incidentes considérées. Tandis que son effet est négligeable pour des angles de diffusion élevés à ces énergies électroniques incidentes. En outre, l'influence des termes I_L et I_{LS} est insignifiante, puisque les potentiels d'échange et de corrélation-polarisation ont des effets négligeables pour ces énergies. Ceci s'explique clairement par la réduction du temps que passent les projectiles aux voisinages de la cible.

La section efficace résultant de toutes les contributions montre quelques fluctuations à 300 eV, dues à la diffusion multiple des particules incidentes au sein de la molécule cible. Cependant, lorsque l'énergie incidente augmente de 300 eV à 1000 eV, ces fluctuations diminuent progressivement et les effets de la diffusion multiple deviennent moins importants. Ainsi, la section efficace décroît de manière monotone avec une diminution de son amplitude, notamment aux angles élevés. Ceci indique qu'à des énergies élevées, la majorité des électrons sont diffusés vers l'avant et que la rétrodiffusion devient très faible. Notons qu'à ces énergies, la probabilité de rétrodiffusion pour la biomolécule désoxyribose (Fig. 3.3) est légèrement supérieure à celle de la biomolécule 1,3-dhTHF (Fig. 3.2).

Les SED calculées pour cette biomolécule de désoxyribose à 300 eV, 800 eV et 1000 eV sont aussi comparées avec les mesures déjà citées pour des biomolécules ayant des structures géométriques similaires, à savoir, Milosavljevic et al. [3] pour le THF (carrés noirs), Milosavljevic et al. [10] pour le THFA (triangles orange), Baek et al. [2] pour le THF (cercles verts), Maljkovic et al. [8] pour la molécule furane (cercles rouges) et Milosavljevic et al. [9] pour la molécule 3hTHF (triangles bleus). Ainsi, nous pouvons voir sur la figure (3.3), à ces énergies d'impact intermédiaires et élevées, que les variations de nos SED (ligne continue magenta) sont concordantes avec les différentes mesures. Toutefois, on note des différences en termes de grandeur, indiquant que nos résultats sont supérieurs aux différentes données. Cette différence est due probablement aux interactions électroniques, notamment aux effets induits par les groupes radicaux OH et CH₂OH dans la biomolécule de désoxyribose.

3.2.3 Etude de la diffusion élastique par les molécules alcool α -tétrahydrofurfuryle monophosphate et désoxyribose monophosphate

Les figures (3.4) et (3.5) montrent les différentes contributions, données par l'équation (1.71), à la section efficace différentielle de diffusion élastique d'électron par les biomolécules alcool α -tétrahydrofurfuryle monophosphate (THFAMP, $C_5H_{11}O_5P$) et désoxyribose monophosphate (DRMP, $C_5H_{11}O_7P$) en fonction de l'angle de diffusion pour diverses valeurs d'énergies incidentes : 60 eV, 80 eV, 100 eV, 300 eV, 800 eV et 1000 eV. De manière générale, les figures (3.4) et (3.5), montrent que les sections efficaces différentielles des biomolécules THFAMP et DRMP présentent des variations similaires à celles déjà obtenues pour les biomolécules DR et 1,3-dhTHF. Cependant, on note une augmentation en termes d'amplitude. À titre d'exemple, la SED de la biomolécule DRMP présente l'amplitude la plus importante par rapport aux trois autres biomolécules dans la plupart des plages de dispersion angulaire.

- **Energies 60 eV, 80 eV et 100 eV**

Pour des énergies incidentes inférieures ou égales à 100 eV, la contribution principale due au potentiel à courte portée (le terme I_S ; tirets rouges) pour les biomolécules THFAMP et DRMP montre une amplitude plus importante à faibles angles de diffusion, puis elle diminue pour atteindre un minimum dans la direction de diffusion quasi-perpendiculaire à la direction incidente. Par la suite, cette amplitude augmente à des angles plus élevés. Ceci indique, comme on devait s'y attendre, que ces deux biomolécules montrent une probabilité de diffusion élastique importante dans les directions avant et arrière, avec toutefois une probabilité de diffusion légèrement plus grande pour la molécule DRMP dans ces deux directions.

Par ailleurs, la contribution I_{SS} de l'interaction entre atomes (pointillés bleus) au sein de ces biomolécules présente un rôle significatif sur toute la plage angulaire de diffusion. En outre, les potentiels longue portée (tirets-point-point noirs) et les effets de la diffusion multiple (ligne continue magenta) montrent également des effets importants dans cette gamme de basses énergies incidentes.

Nous observons aussi des minima pour la section efficace incluant tous les phénomènes physiques. Ces minima peuvent être dus aux interactions successives des particules incidentes au sein de la biomolécule cible. En effet, ces interactions multiples peuvent se combiner et créer des effets d'interférences conduisant ainsi à des minima dans la section efficace.

On doit noter également que l'introduction de la diffusion multiple pour la molécule DRMP donne naissance à un petit maximum aux alentours de $\theta_d \approx 40^\circ$ à 60 eV qui se déplace vers $\theta_d \approx 34^\circ$ à 80 eV.

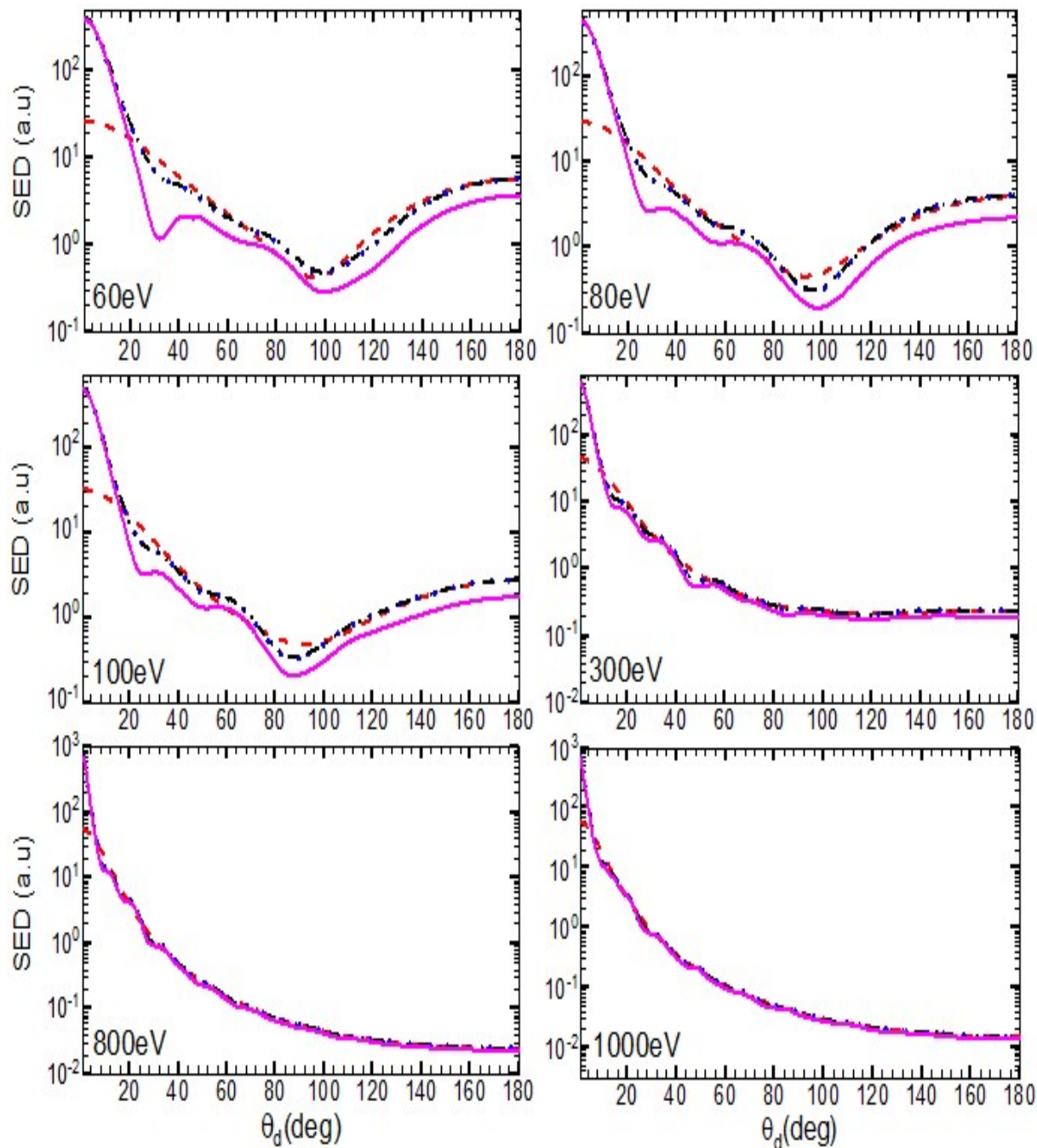


Fig. 3.4. Sections efficaces différentielles pour diverses énergies en fonction de l'angle de diffusion pour la molécule **alcool α -tétrahydrofurfuryle monophosphate (THFAMP)**. Tirets rouges, pointillés bleus, tirets-point-point noirs et la ligne continue magenta représentent les SED correspondant respectivement à I_S , $I_S + I_{SS}$, $I_S + I_{SS} + I_L + I_{LS}$ et $I_S + I_{SS} + I_L + I_{LS} + I_{SD}^{(1)} + I_{SD}^{(2)} + I_{DD}^{(0)}$.

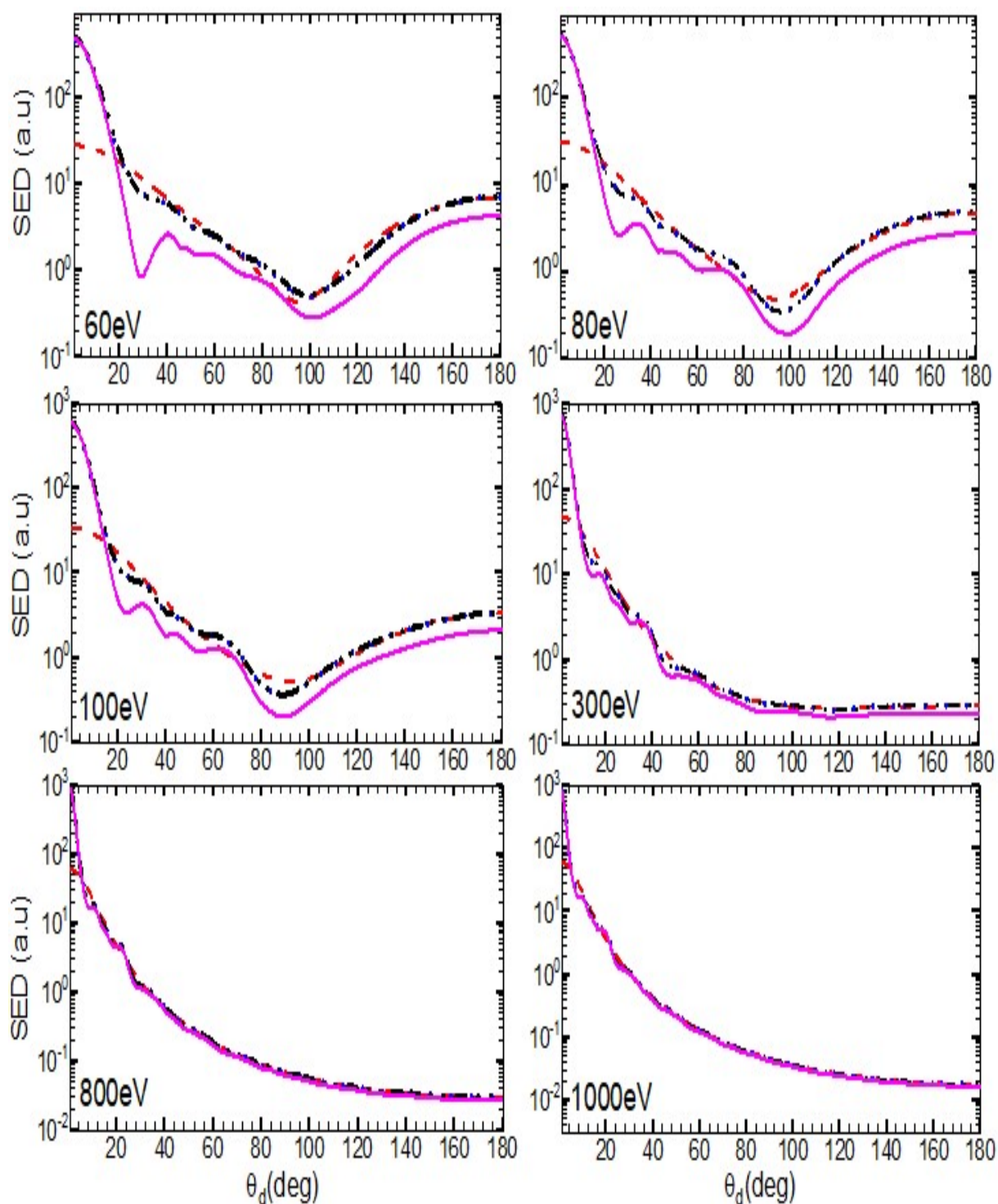


Fig. 3.5. Sections efficaces différentielles pour diverses énergies en fonction de l'angle de diffusion pour la molécule **désoxyribose monophosphate (DRMP)**. Tirets rouges, pointillés bleus, tirets-point noirs et la ligne continue magenta représentent les SED correspondant respectivement à I_S , $I_S + I_{SS}$, $I_S + I_{SS} + I_L + I_{LS}$ et $I_S + I_{SS} + I_L + I_{LS} + I_{SD}^{(1)} + I_{SD}^{(2)} + I_{DD}^{(0)}$.

- **Energies 300 eV, 800 eV et 1000 eV**

Pour des électrons incidents d'énergies 300 eV, 800 eV et 1000 eV, des remarques similaires à celles observées précédemment pour le cas des biomolécules DR et 1,3-dhTHF peuvent être faites. Nous constatons que les différentes contributions se rapprochent progressivement lorsque l'énergie incidente de la particule chargée augmente et le minimum dû au terme I_S (tirets rouges) disparaît complètement pour ces énergies élevées. Par ailleurs, la contribution interatomique I_{SS} (pointillés bleus) est négligeable dans toute la gamme angulaire de diffusion sauf pour les faibles angles de diffusion ($\theta_d \lesssim 10^\circ$). La contribution des deux termes I_L et I_{LS} (tirets-point-point noirs) est insignifiante pour tous les angles de diffusion puisque les potentiels d'échange et de corrélation-polarisation n'ont pratiquement pas d'effet aux hautes énergies où le temps d'interaction est plus réduit en raison de la vitesse élevée des particules chargées incidentes.

Concernant la diffusion multiple (ligne continue magenta), son effet diminue progressivement jusqu'à ce qu'il devienne négligeable pour $E \approx 1$ keV sur toute la plage des angles de diffusion. Les différentes observations mettent en évidence l'impact de plusieurs facteurs sur la variation de la section efficace différentielle tels que l'énergie de la particule incidente, la structure et la taille de la biomolécule cible. Ceci montre que la biomolécule DRMP, présentant la plus grande section efficace, a une probabilité de diffusion plus élevée dans la plupart des plages de dispersion, par rapport aux autres cibles. Notons qu'à notre connaissance, il n'existe aucune donnée dans la littérature concernant les molécules THFAMP et DRMP, qui contiennent des groupements phosphate, pour comparaison.

3.3 Section efficace intégrale de diffusion élastique

Les sections efficaces intégrales (SEI) de diffusion élastique par impact d'électrons sont calculées numériquement en intégrant les sections efficaces différentielles sur l'ensemble de l'angle solide de diffusion. Les résultats obtenus pour les biomolécules 1,3-dihydroxytétrahydrofurane (1,3-dhTHF) $C_4H_8O_3$ (ligne rouge en pointillée), désoxyribose (DR) $C_5H_{10}O_4$ (ligne cyan en tirets-point-point), l'alcool α -tétrahydrofurfuryle monophosphate (THFAMP) $C_5H_{11}O_5P$ (ligne magenta en tirets courts) et le désoxyribose monophosphate (DRMP) $C_5H_{11}O_7P$ (ligne noire continue) sont reportés sur la figure (3.6) pour des énergies incidentes allant de 20 eV jusqu'à 100 keV.

Comme nous l'avons déjà mentionné, à notre connaissance, il n'existe aucune donnée dans la littérature avec laquelle on peut comparer les résultats obtenus. Par conséquent, pour valider notre modèle IAM corrigé, nous avons aussi calculé les sections efficaces intégrales pour des électrons diffusés élastiquement par le tétrahydrofurane (THF) C_4H_8O (ligne bleue en tirets) et l'alcool α -tétrahydrofurfurylique (THFA) $C_5H_{10}O_2$ (ligne verte en tirets pointillés) pour lesquelles des données existent dans la littérature et qui ont des structures similaires à celles des biomolécules étudiées. Les différents résultats obtenus sur les sections efficaces intégrales en fonction de l'énergie des électrons incidents sont reportés et comparés à ceux des molécules similaires sur la figure (3.6).

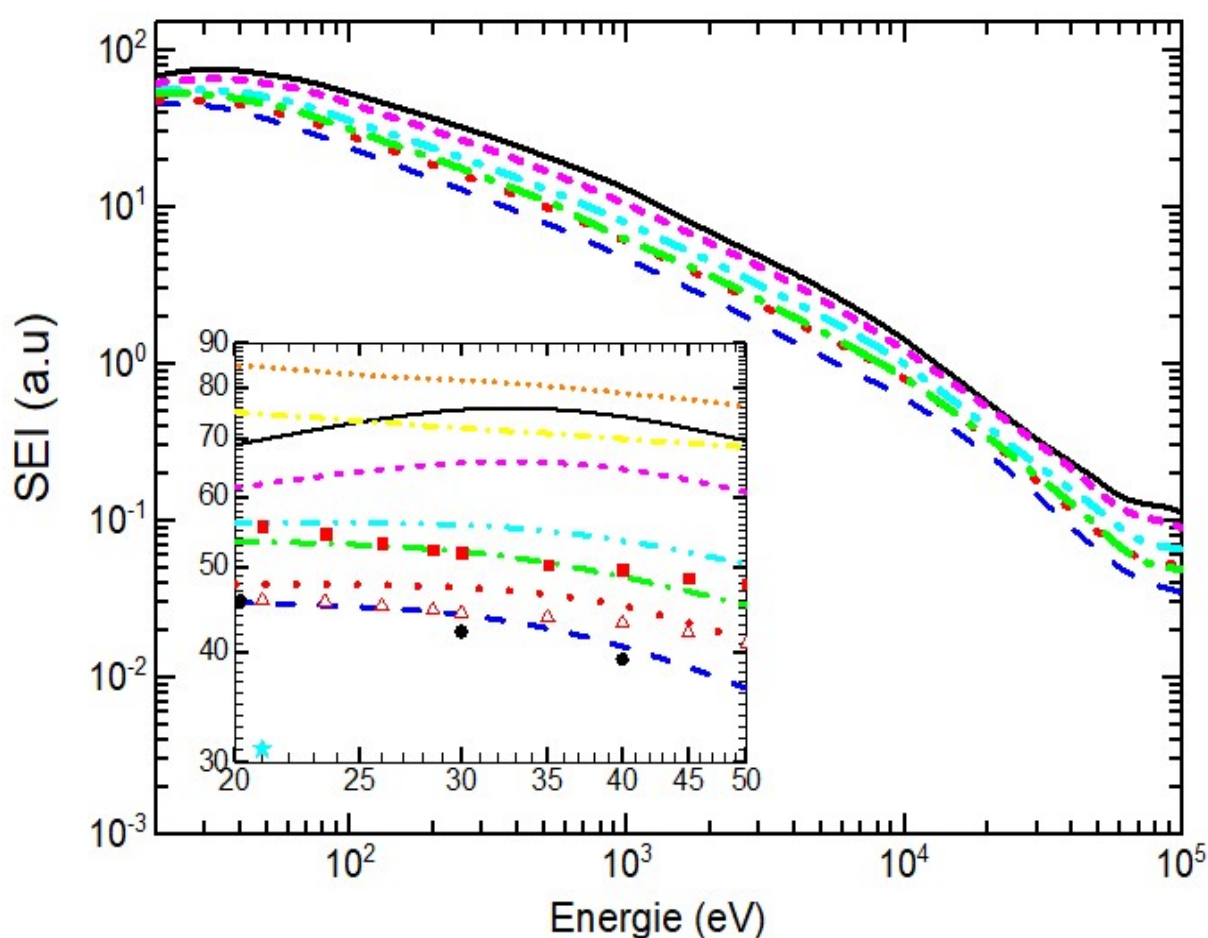


Fig. 3.6. Comparaison des sections efficaces intégrales de diffusion élastique d'électrons par : le **THF** (ligne bleue en tirets), le **THFA** (ligne verte en tirets pointillés), **1,3-dhTHF** (ligne rouge en pointillée), **DR** (ligne cyan en tirets-point-point), **THFAMP** (ligne magenta en tirets courts) et **DRMP** (ligne noire continue). Dans la figure insérée, on met en évidence la gamme des basses énergies (20 eV-50 eV). Les prédictions théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature, pour des molécules ayant une structure similaire, sont rapportées à des fins de comparaison : Baek et al. [2] (cercles noirs) pour le THF, Mozejko et al. [11-12] (triangles rouges) pour le THF [11] et (carrés rouges) pour le THFA [12], Fuss et al. [13] (carrés verts) pour le THF, Zecca et al. [14] (étoiles cyans) pour le THF et Winstead et al. [15] (ligne jaune en tirets pointillés courts) pour le DR et (ligne orange en pointillée courte) pour le DRMP.

Une première analyse montre clairement que les sections efficaces intégrales présentent un comportement quasi similaire, certainement dû aux similitudes dans les structures géométriques des différentes biomolécules considérées. Cependant, de légères différences en termes de grandeur sont observées, dues probablement aux différentes liaisons électroniques au sein de chaque biomolécule. L'amplitude des différentes sections efficaces intégrales est importante à faibles énergies incidentes, puis elle diminue de manière monotone avec l'augmentation de l'énergie du projectile. Ceci indique une probabilité de diffusion plus élevée pour les électrons incidents de faibles énergies. Par la suite, cette probabilité diminue au fur et à mesure que l'énergie incidente augmente.

Par ailleurs, notons que l'amplitude des sections efficaces intégrales dépend fortement de la taille de la cible biomoléculaire. Ainsi, la section efficace de la biomolécule DRMP est la plus importante en amplitude. Ceci suggère en partie que la grande taille géométrique de cette biomolécule présente une probabilité accrue à diffuser les électrons incidents par rapport aux autres biomolécules de tailles inférieures.

À l'exception des biomolécules 1,3-dhTHF et THFA qui montrent des sections efficaces comparables en forme et en grandeur pour des énergies supérieures à 1 keV, de manière générale, l'ordre de grandeur des sections efficaces intégrales de diffusion élastique obéit à la relation suivante :

$$\sigma_{THF} < \sigma_{1,3-dhTHF} < \sigma_{THFA} < \sigma_{DR} < \sigma_{THFAMP} < \sigma_{DRMP}$$

où σ_i représente la section efficace intégrale de la biomolécule i .

Il convient de noter également que pour des énergies inférieures à 40 eV, les sections efficaces intégrales des biomolécules DR (ligne cyan en tirets-point-point), THFAMP (ligne magenta en tirets courts) et DRMP (ligne noire continue) révèlent un maximum assez large (voir l'inséré Fig. 3.6), avec une apparence plus nette pour le DRMP. Ceci pourrait indiquer une situation de résonance de diffusion où l'électron incident interagit fortement avec la molécule cible, étant donné que les effets d'échange, corrélation-polarisation et diffusion multiple sont plus significatifs pour des faibles énergies incidentes.

Les sections efficaces intégrales calculées dans ce travail, sont également comparées aux différentes mesures de Baek et al. [2] pour des énergies d'impact allant de 6 eV à 1000 eV pour la biomolécule THF (cercles noirs), Mozejko et al. [11-12], dans la gamme d'énergies allant de 1 eV à 370 eV, pour le THF (triangles rouges) [11] ainsi que pour la biomolécule THFA (carrés

rouges) [12], Fuss et al. [13] dans la plage d'énergie allant de 50 eV jusqu'à 5000 eV pour le THF (carrés verts), Zecca et al. [14] pour des énergies allant de 2 eV à 21 eV pour le THF (étoiles cyans). Nous avons aussi reporté les prédictions de Winstead et McKoy [15] à des énergies inférieures à 50 eV pour les biomolécules DR (ligne jaune en tirets pointillés courts) et DRMP (ligne orange en pointillée courte).

Une analyse comparative montre que la section efficace intégrale calculée pour la biomolécule THF (ligne bleue en tirets) est en très bon accord avec les mesures rapportées par Mozejko et al. [11] (triangles rouges) et Baek et al. [2] (cercles noirs) pour des énergies d'incidence inférieures à 40 eV (figure 3.6 insérée). Cependant, au fur et à mesure que l'énergie incidente augmente (voir figure 3.7), les sections efficaces intégrales évoluent de manière similaire, avec toutefois, de légers écarts en termes d'amplitude sont observés entre nos calculs et les résultats expérimentaux de Baek et al. [2] et Mozejko et al. [11]. Cet écart peut s'expliquer par le fait que leurs mesures incluent à la fois les effets élastiques et inélastiques. Ces écarts sont aussi observés lors de la comparaison avec les mesures de Fuss et al. [13] pour des énergies plus élevées. Ils sont probablement dus aux effets inélastiques, notamment ceux de l'ionisation qui sont prédominants dans cette gamme d'énergie plus élevée. Ainsi, les différentes observations valident de manière évidente notre modèle IAM corrigé.

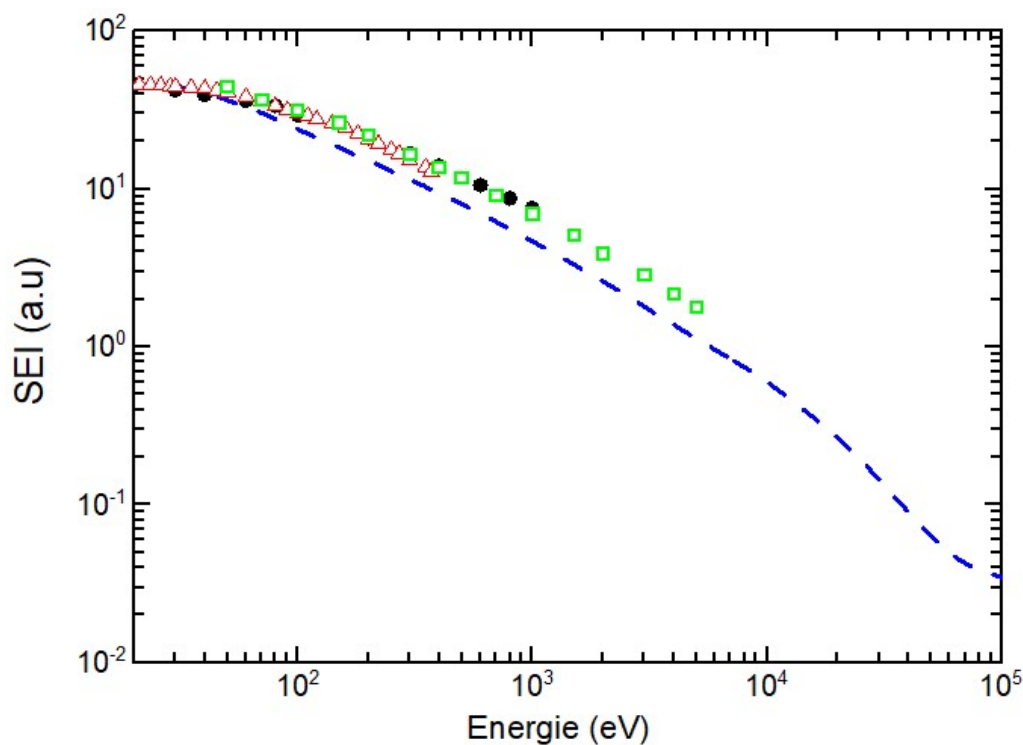


Fig. 3.7. Comparaison des sections efficaces intégrales de diffusion élastique d'électrons par le THF (ligne bleue en tirets) avec les prédictions expérimentales disponibles dans la littérature pour le THF (cercles noirs [2], triangles rouges [11], carrés verts [13]).

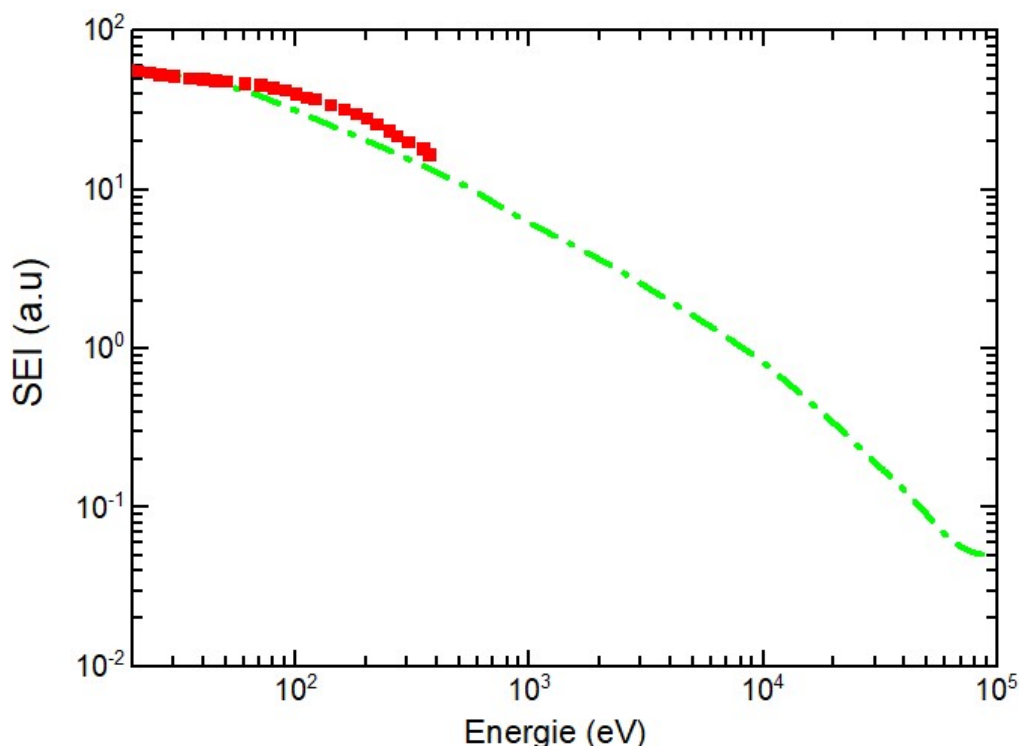


Fig. 3.8. Comparaison des sections efficaces intégrales de diffusion élastique d'électrons par le THFA (ligne verte en tirets pointillés) avec les prédictions expérimentales disponibles dans la littérature pour le THFA et rapportées par Mozejko et al. [12] (carrés rouges).

La section efficace intégrale calculée pour des électrons diffusés élastiquement par la molécule THFA est reportée sur la figure (3.8) (ligne verte en tirets pointillés) et comparée aux mesures de Mozejko et al. [12] obtenues par la technique de transmission linéaire (carrés rouges) pour cette molécule de THFA. En général, nos résultats montrent un bon accord avec ces mesures (carrés rouges). Toutefois, un léger écart est observé pour des énergies supérieures à 100 eV, probablement lié aux interactions inélastiques qui se produisent avec l'augmentation de l'énergie incidente. Rappelons aussi que la section efficace intégrale obtenue pour la molécule THFA (ligne verte en tirets pointillés) présente une forme identique mais supérieure à celle obtenue pour le THF (ligne bleue en tirets) sur toute la plage d'énergie (voir figure 3.6). Cette différence en grandeur est probablement due à la présence de groupe CH_2OH dans le THFA.

Dans la gamme d'énergie entre 20 eV et 50 eV (figure 3.6 insérée), les sections efficaces intégrales calculées dans ce travail présentent des formes identiques à celles rapportées par Winstead et McKoy [15]. Les légers écarts sont probablement dus aux effets de corrélation-polarisation et multiple diffusion qui n'ont pas été pris en considération dans le modèle de Schwinger multicanaux utilisé par Winstead et McKoy [15].

Il convient de souligner enfin que les mesures rapportées par Mozejko et al. [11] (triangles rouges ouverts) sont significativement plus élevées ($\sim 30\%$) par rapport à celles rapportées par Zecca et al. [14] (étoiles cyans pleines) (voir la figure 3.6 insérée). Cependant, les données rapportées par Baek et al. [2] (cercles noirs pleins) et Fuss et al. [13] (carrés verts ouverts) sont en très bon accord avec celles rapportées par Mozejko et al. [11] (triangles rouges ouverts), alors que des écarts importants ($\sim 50\%$) sont observés entre les mesures de Baek et al. [2] et celles de Zecca et al. [14], probablement en raison de la faible résolution angulaire du dispositif utilisé [14].

3.4 Section efficace de transfert d'impulsion pour la diffusion élastique

La section efficace de transfert d'impulsion (SETI) pour la diffusion élastique décrit l'impulsion moyenne transférée par une particule incidente lorsqu'elle entre en collision avec une cible. Elle est donnée en termes de sections efficaces différentielles par l'équation (1.81) du chapitre 1. Les résultats de calcul numérique de cette grandeur physique pour les différentes cibles biomoléculaires considérées dans notre travail, à savoir, 1,3-dihydroxytétrahydrofurane (1,3-dhTHF) $C_4H_8O_3$ (ligne rouge en pointillée), désoxyribose (DR) $C_5H_{10}O_4$ (ligne cyan en tirets-point-point), l'alcool α -tétrahydrofurfuryle monophosphate (THFAMP) $C_5H_{11}O_5P$ (ligne magenta en tirets courts) et le désoxyribose monophosphate (DRMP) $C_5H_{11}O_7P$ (ligne noire continue) sont reportés sur la figure (3.9) pour des énergies allant de 30 eV jusqu'à 100 keV. Comme il n'existe également ici aucune donnée dans la littérature relative aux biomolécules cibles étudiées, nous avons aussi procédé au calcul de la section efficace de transfert d'impulsion lors de la diffusion d'électrons par la biomolécule THF (ligne bleue en tirets), largement étudiée dans les laboratoires [2,4-5].

Les différentes sections efficaces de transfert d'impulsion (figure 3.9) montrent clairement des observations similaires à celles déjà discutées dans les sections efficaces intégrales, notamment dans la gamme des énergies intermédiaire et élevée, où la biomolécule DRMP affiche la section efficace la plus élevée. Ceci indique que cette biomolécule présente une probabilité de transfert d'impulsion plus importante lors de sa collision avec les particules chargées incidentes, par rapport aux autres cibles biomoléculaires.

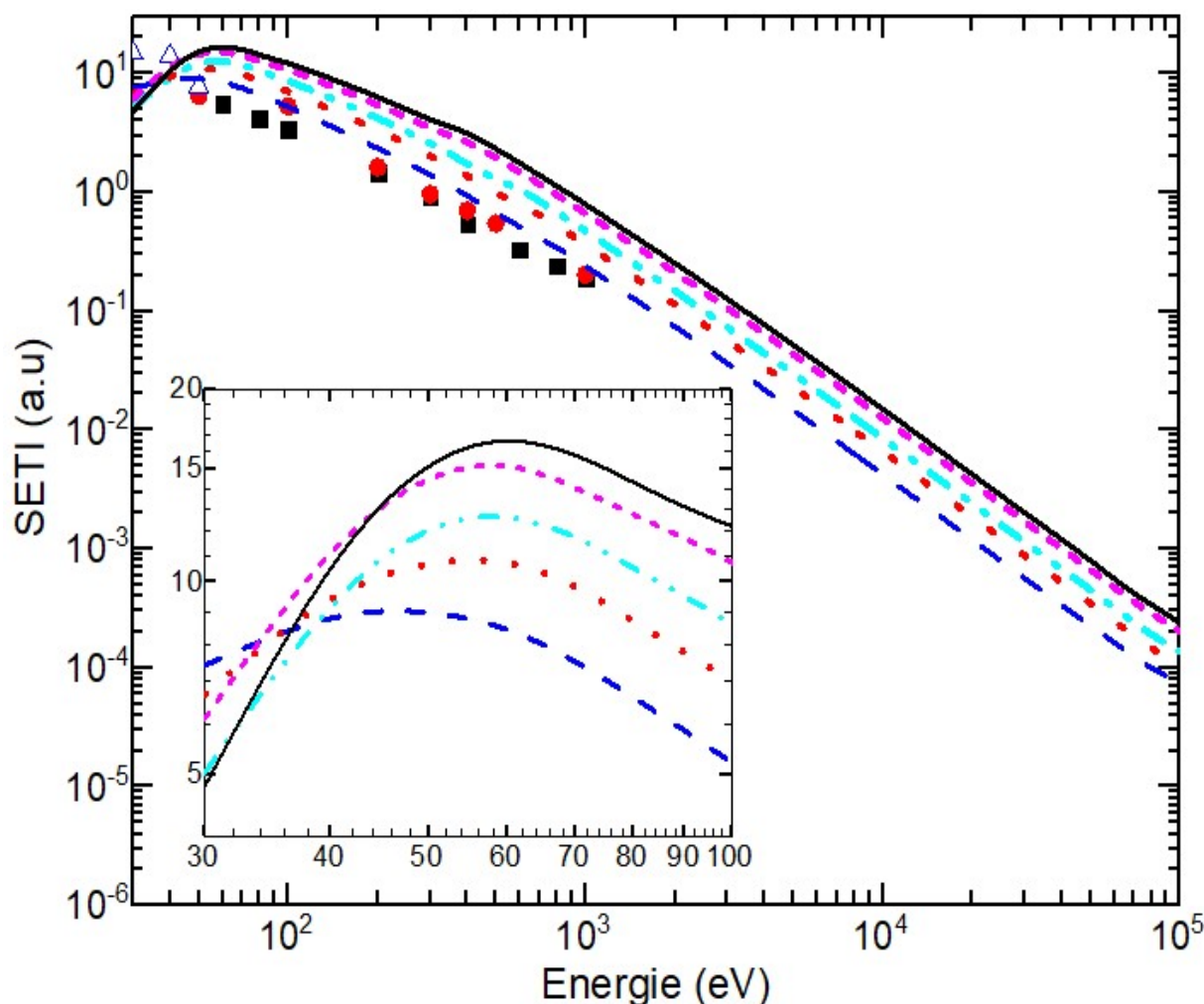


Fig. 3.9. Comparaison des sections efficaces de transfert d'impulsion pour la diffusion élastique d'électrons par : le **THF** (ligne bleue en tirets), **1,3-dhTHF** (ligne rouge en pointillée), **DR** (ligne cyan en tirets-point-point), **THFAMP** (ligne magenta en tirets courts), **DRMP** (ligne noire continue). Dans la figure insérée, on met en évidence la gamme des basses énergies (30 eV-100 eV). Les mesures expérimentales disponibles dans la littérature, pour la molécule THF, sont rapportées à des fins de comparaison : Baek et al. [2] (carrés noirs), Homem et al. [4] (cercles rouges) et Colyer et al. [5] (triangles bleus).

Dans la gamme des basses énergies (figure 3.9 insérée), les différentes cibles montrent un maximum plus prononcé comparé à celui observé pour les sections efficaces intégrales. Notons également que dans cette gamme d'énergie ($E < 35$ eV), le transfert d'impulsion est plus probable dans le cas de la collision électron-THF, étant donné que la section efficace est plus élevée pour la biomolécule THF. Les différentes observations mettent en évidence le rôle du facteur $(1 - \cos\theta)$ (voir Eq. 1.81, chapitre 1) qui rend la diffusion vers l'avant moins importante pour les sections efficaces de transfert d'impulsion par rapport à la section efficace intégrale de diffusion élastique.

La comparaison de nos résultats pour la molécule THF (ligne bleue en tirets) avec les différentes mesures de sections efficaces de l'impulsion transférée lors de la diffusion d'électrons par le THF rapportées par Baek et al. [2] (carrés noirs), Homem et al. [4] (cercles rouges) et Colyer et al. [5] (triangles bleus) est également illustrée sur la figure (3.9). Cette comparaison montre, de façon générale, un accord assez bon.

3.5 Libre parcours moyen pour la diffusion élastique

Le libre parcours moyen élastique (LPME), défini par l'équation (1.82), permet d'obtenir des informations sur la profondeur du projectile dans les constituants de la cible. La figure (3.10) représente les résultats obtenus de ce libre parcours moyen pour les biomolécules étudiées dans ce travail : 1,3-dihydroxytétrahydrofurane (1,3-dhTHF, ligne rouge en pointillée), désoxyribose (DR, ligne cyan en tirets-point-point), l'alcool α -tétrahydrofurfuryle monophosphate (THFAMP, ligne magenta en tirets courts), désoxyribose monophosphate (DRMP, ligne noire continue) ainsi que pour le tétrahydrofurane (THF, ligne bleue en tirets) dans la gamme des énergies électroniques incidentes allant de 20 eV à 1 keV. Notons qu'à notre connaissance, il n'existe aucune donnée dans la littérature concernant le LPME pour les molécules considérées.

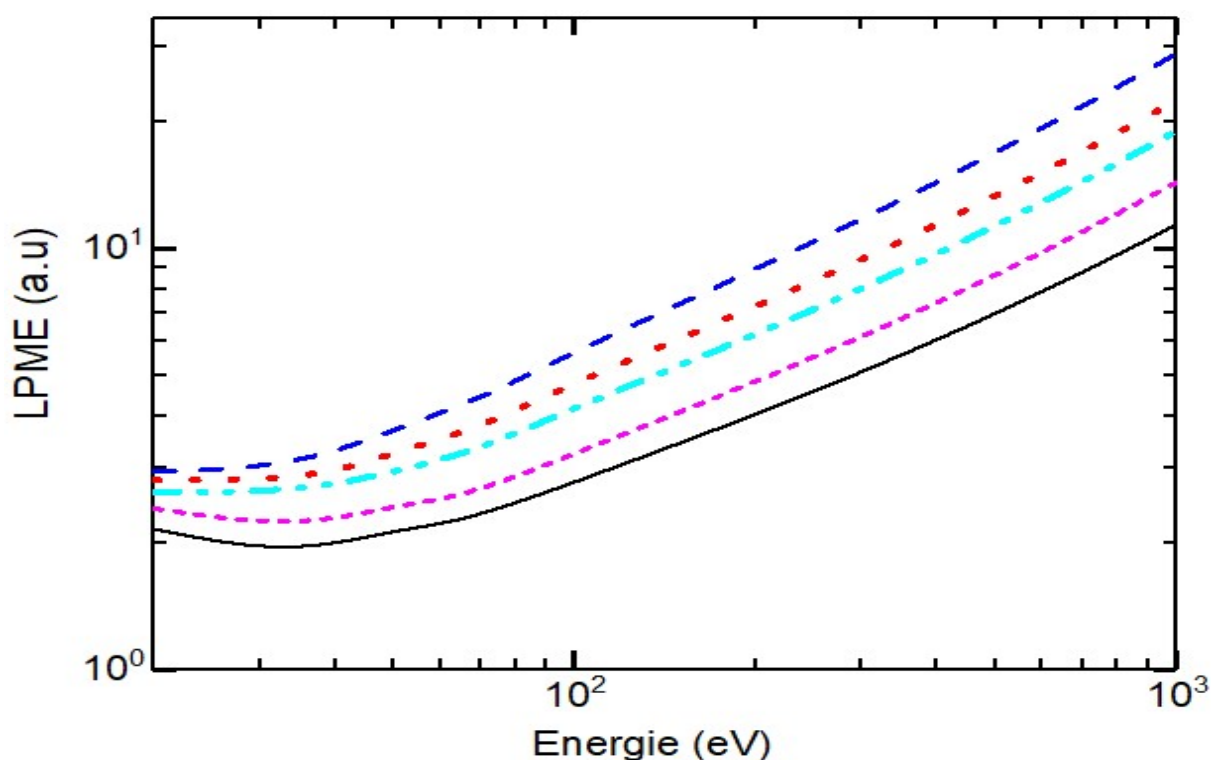


Fig. 3.10. Libre parcours moyen pour la collision élastique des électrons avec les différentes biomolécules : **1,3-dhTHF** (ligne rouge en pointillée), **DR** (ligne cyan en tirets-point-point), **THFAMP** (ligne magenta en tirets courts), **DRMP** (ligne noire continue) et le **THF** (ligne bleue en tirets).

La figure (3.10) montre clairement que le libre parcours moyen pour la collision élastique des électrons avec les différentes cibles biomoléculaires augmente avec l'énergie incidente. Nous constatons également que celui-ci est plus élevé pour la biomolécule THF comparé à ceux des autres biomolécules dans la gamme d'énergie considérée. Ceci indique que la distance parcourue par l'électron incident avant de subir une collision élastique est plus grande dans le cas de l'interaction électron-THF.

Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons présenté et discuté les résultats obtenus sur les sections efficaces différentielles et intégrales pour la diffusion élastique d'électrons par les différentes molécules considérées dans ce travail, à savoir, 1,3-dihydroxytétrahydrofurane (1,3-dhTHF), désoxyribose (DR), l'alcool α -tétrahydrofurfuryle monophosphate (THFAMP) et désoxyribose monophosphate (DRMP). Le modèle d'atomes indépendants modifié (MIAM) est utilisé pour le calcul des sections efficaces différentielles en fonction de l'angle de diffusion à différentes valeurs d'énergies électroniques incidentes : 50 eV, 80 eV, 100 eV, 300 eV, 800 eV et 1000 eV ainsi que pour le calcul des sections efficaces intégrales pour les valeurs d'énergies d'impact allant de 20 eV jusqu'à 100 keV. Ces sections efficaces sont calculées en tenant compte de différentes contributions (statique, interatomique, échange-corrélation-polarisation, multiple diffusion) basées sur divers potentiels d'interaction à courte portée (statique) et longue portée (échange et corrélation-polarisation). Notons qu'au préalable, nous avons fait un calcul d'optimisation de la configuration géométrique des différentes biomolécules, ainsi que quelques caractéristiques physico-chimiques nécessaires aux calculs de ces sections efficaces.

L'analyse des différentes contributions a montré que pour des électrons incidents d'énergies $E \leq 100$ eV, la section efficace différentielle élastique due au potentiel statique présente un minimum aux alentours de $\theta_d \approx 90^\circ$ dont la largeur augmente avec l'énergie et la profondeur diminue pour disparaître complètement pour des énergies $E \geq 300$ eV. Nous avons aussi constaté que l'interaction interatomique est significative sur toute l'ouverture angulaire de diffusion pour des énergies $E < 100$ eV. En revanche, à des énergies élevées, cette interaction entre atomes au sein des différentes molécules est importante uniquement pour des faibles angles de diffusion ($\theta_d \lesssim 10^\circ$) et devient négligeable pour des angles élevés. De plus, la contribution de l'interaction à longue portée et les potentiels mis en jeu (échange, corrélation-

polarisation) est considérable pour des énergies $E < 100$ eV, alors qu'elle devient insignifiante à des énergies élevées. Concernant la diffusion multiple, nous avons montré qu'elle joue un rôle important aux basses énergies incidentes. Tandis que son effet diminue progressivement avec l'augmentation de l'énergie incidente jusqu'à ce qu'il devienne complètement négligeable à des énergies $E \geq 1$ keV. La comparaison de nos résultats avec les données expérimentales des molécules ayant des structures géométriques similaires a montré des formes identiques, ce qui renforce aussi la validation de notre modèle IAM corrigé.

Il est important de noter également que les sections efficaces intégrales des molécules étudiées évoluent de manière quasi similaire. Toutefois, de légers écarts en ordre de grandeur, dus certainement aux différences de taille des biomolécules étudiées, sont observés. De plus, les résultats obtenus pour le THF et le THFA, calculés à des fins de comparaison, sont généralement en accord avec les mesures expérimentales disponibles dans la littérature.

Concernant les sections efficaces de transfert d'impulsion (MTCS) pour la diffusion élastique, leurs évolutions sont similaires aux sections efficaces intégrales, en ramenant certains détails supplémentaires, notamment dans la gamme de basses énergies. Quant au libre parcours moyen de collision élastique d'électrons avec les différentes biomolécules considérées, nous retenons que cette grandeur physique augmente avec l'énergie incidente.

Références

- [1] P. Mozejko and L. Sanche, Radiat. Phys. Chem. **73** (2005), 77, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.10.001>
- [2] W.Y. Baek, M. Bug, H. Rabus, E. Gargioni and B. Grosswendt, Phys. Rev. A **86** (2012), 032702, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.86.032702>
- [3] A.R. Milosavljevic, A. Giuliani, D. Sevic, M.J. Hubin-Franskin and B.P. Marinkovic, Eur. Phys. J. D **35** (2005), 411, <https://doi.org/10.1140/epjd/e2005-00191-8>
- [4] M.G.P. Homem, R.T. Sugohara, I.P. Sanches, M.T. Lee and I. Iga1, Phys. Rev. A **80** (2009), 032705, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.80.032705>
- [5] C.J. Colyer, V. Vizcaino, J.P. Sullivan, M.J. Brunger and S.J. Buckman, New J. Phys. **9** (2007), 41, <https://doi.org/10.1088/1367-2630/9/2/041>
- [6] N.Y. Aouina and Z.E.A. Chaoui, Appl. Radiat. Isot. **140** (2018), 347, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.08.005>
- [7] M.C. Fuss, A.G. Sanz, F. Blanco, P.L. Vieira, M.J. Brunger and G. Garcia, Eur. Phys. J. D **68** (2014), 161, <https://doi.org/10.1140/epjd/e2014-40820-5>
- [8] J.B. Maljkovic, F. Blanco, R. Curík, G. Garcia, B.P. Marinkovic and A.R. Milosavljevic, J. Chem. Phys. **137** (2012), 064312, <https://doi.org/10.1063/1.4742759>
- [9] A. R. Milosavljevic, F. Blanco, J.B. Maljkovic, D. Sevic, G. García and B.P. Marinkovic, New J. Phys. **10** (2008), 103005, <https://doi.org/10.1088/1367-2630/10/10/103005>
- [10] A.R. Milosavljevic, F. Blanco, D. Sevic, G. García and B.P. Marinkovic, Eur. Phys. J. D **40** (2006), 107, <https://doi.org/10.1140/epjd/e2006-00138-7>
- [11] P. Mozejko, E.P. Denga, A. Domaracka and C. Szmytkowski, Phys. Rev. **74** (2006), 012708, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.74.012708>
- [12] P. Mozejko, A. Domaracka, E.P. Denga and C. Szmytkowski, Chem. Phys. Lett. **429** (2006), 378, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.08.077>

- [13] M. Fuss, A. Munoz, J.C. Oller, F. Blanco, D. Almeida, P. Limao-Vieira, T.P.D. Do, M.J. Brunger and G. García, Phys. Rev. **80** (2009), 052709, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.80.052709>
- [14] A. Zecca, C. Perazzolli and M. I. J. Brunger, J. Phys. B Atom. Mol. Opt. Phys. **38** (2005), 2079, <https://doi.org/10.1088/0953-4075/38/13/002>
- [15] C. Winstead and V. McKoy, J. Chem. Phys. **125** (2006), 074302, <https://doi.org/10.1063/1.2263824>

Conclusion générale

Le travail de recherche réalisé et présenté dans le cadre de cette thèse porte sur l'étude de l'interaction des particules chargées (électrons) avec des biomolécules composant l'acide désoxyribonucléique (ADN). Plus particulièrement, nous nous sommes intéressés aux calculs des sections efficaces différentielles et intégrales de diffusion élastique d'électrons par les constituants moléculaires formant le squelette de base de l'ADN, tels que la molécule désoxyribose (DR), la molécule désoxyribose monophosphate (DRMP), la molécule 1,3-dihydroxytétrahydrofurane (1,3-dhTHF) ainsi que la molécule alcool α -tétrahydrofurfuryle monophosphate (THFMP). Comme nous l'avons déjà dit, notre objectif était principalement de calculer les sections efficaces différentielles en fonction de l'angle de diffusion pour différentes valeurs d'énergies incidentes (50 eV, 80 eV, 100 eV, 300 eV, 800 eV et 1000 eV), ainsi que les sections efficaces intégrales d'électrons couvrant une large gamme d'énergie incidente (de 20 eV à 100 keV) pour les différentes molécules citées ci-dessus. Ceci revêt des intérêts majeurs dans de nombreux domaines liés notamment à la radiobiologie et à la médecine, que nous avons déjà cités.

Dans cette conclusion, nous présentons un récapitulatif de notre présente étude. Dans l'introduction, nous avons clairement défini la problématique du thème étudié à travers une revue bibliographique exhaustive. En effet, nous avons bien souligné la nécessité d'une étude approfondie des sections efficace de diffusion élastique d'électrons, étant donné leur importance dans divers domaines d'application. Ainsi, nous avons donné un aperçu sur les méthodes de calcul des sections efficaces de diffusion élastique ; la méthode des déphasages, adoptée pour des basses énergies incidentes et utilisant un développement en ondes partielles, ainsi que l'approximation de Born, adoptée dans le cas où l'interaction entre le faisceau incident et les particules de la cible peut être considérée comme une simple perturbation. Par la suite, nous avons montré les différents potentiels mis en jeu lors de l'interaction projectile-cible et la nécessité de bien considérer tous les différents phénomènes qui y contribuent. En effet, nous avons considéré le potentiel statique à courte portée et les potentiels d'échange et de corrélation-polarisation permettant de tenir compte des effets à longue portée. Nous avons aussi considéré d'autres phénomènes intervenant dans le processus de collision élastique tels que l'interaction

interatomique et des contributions fines issues de la diffusion multiple au sein de la molécule, étant donné que les cibles étudiées possèdent plusieurs centres diffuseurs. Nous avons, en particulier, amélioré le Modèle d'Atomes Indépendants (IAM) utilisé pour le calcul de ces sections efficaces différentielles et intégrales de diffusion élastique d'électrons en incluant les potentiels dus au phénomène d'échange d'électrons et à celui de corrélation-polarisation. Nous avons montré par la suite qu'ils jouent un rôle contournable dans la diffusion élastique d'électrons, en particulier pour des énergies incidentes moins importantes. Cependant, au préalable, nous nous sommes intéressés à la modélisation des différentes configurations géométriques des biomolécules étudiées à l'aide d'un code de chimie quantique nommé « Gaussian 09 » dont nous avons donné une brève description. Cette modélisation, réalisée avec la méthode restreinte d'Hartree-Fock en utilisant la base 3-21G, nous a permis d'évaluer les propriétés physico-chimiques des différentes biomolécules considérées. Ainsi, nous avons examiné des propriétés telles que la polarisabilité, l'optimisation et/ou la réactivité, la densité de charges électroniques, puisqu'elles jouent un rôle important dans l'interaction des électrons incidents avec les molécules cibles. Les positions atomiques dans l'édifice biomoléculaire et les configurations électroniques dans la molécule optimisée sont aussi des propriétés importantes et nécessaires aux calculs des différents potentiels d'interaction. Notons que nous avons aussi rappelé la structure et la composition de l'ADN étant donné que les molécules étudiées font partie de cette longue double hélice spirale.

Les sections efficaces différentielles de diffusion élastique d'électrons par les différentes cibles biomoléculaires, à savoir 1,3-dihydroxytétrahydrofurane ($C_4H_8O_3$), désoxyribose ($C_5H_{10}O_4$), alcool α -tétrahydrofurfuryle mono-phosphate ($C_5H_{11}O_5P$) et désoxyribose mono-phosphate ($C_5H_{11}O_7P$) ont été calculées pour des énergies de 50 eV, 80 eV, 100 eV, 300 eV, 800 eV et 1000 eV ont été discutées et analysées. Ainsi, nous avons constaté que ces sections efficaces dépendent fortement de l'énergie des particules incidentes, de la taille et de la structure de la cible. En effet, une analyse approfondie des différentes contributions aux sections efficaces différentielles a montré que toutes les contributions, y compris celles de l'interatomique, d'échange et de corrélation-polarisation et de la diffusion multiple, sont significatives aux basses énergies incidentes (≤ 100 eV). Cependant, à des énergies plus élevées, l'interaction entre atomes au sein des différentes molécules est importante uniquement pour des faibles angles de diffusion ($\theta_d \lesssim 10^\circ$) et diminue progressivement pour des angles élevés. De plus, nous avons montré que le rôle de ces potentiels longue portée est insignifiant pour les énergies élevées. Quant aux effets de la diffusion multiple, nous avons constaté qu'ils deviennent

Conclusion générale

négligeables à des énergies supérieures ou égales à 1000 eV. La comparaison de nos résultats avec les données expérimentales des molécules ayant des structures géométriques similaires a montré des formes identiques, ce qui renforce ainsi la validation de notre modèle IAM corrigé. Toutefois, de légers écarts en termes de grandeurs sont observés. Ceci est bien évidemment dû, comme nous l'avons déjà expliqué, aux différences de taille, en particulier aux effets induits par les groupes radicaux OH et CH₂OH dans les biomolécules étudiées. Par ailleurs, les sections efficaces intégrales des molécules considérées ont montré une évolution quasi-similaire. Notons aussi que ces dernières ont montré que la probabilité de diffusion d'électrons est importante à faibles énergies, puis elle diminue avec l'augmentation de l'énergie du projectile.

Ce travail de thèse a permis d'explorer en profondeur la détermination des sections efficaces de diffusion élastique, offrant ainsi de nouvelles perspectives et des avancées significatives dans divers domaines d'application. Nous espérons que les résultats obtenus apportent une contribution précieuse à la compréhension des processus d'interactions élastiques des particules chargées avec les composants de la matière vivante. Par ailleurs, plusieurs voies s'ouvrent à de futures études en appliquant le modèle actuel (MIAM) à d'autres molécules biologiques contenues dans le corps humain, telles que le sucre ribose de l'ARN et ce, par impact de positrons ou de protons. Il nous paraît également intéressant de faire l'objet d'études de sections efficaces de diffusion inélastique des particules chargées par différents constituants biologiques en tenant compte des autres potentiels d'interaction tels que le potentiel d'absorption.

Annexe I

Propriétés physico-chimiques des cibles biomoléculaires

I.1 Introduction

Il est important de rappeler que la modélisation des différentes configurations géométriques biomoléculaires à savoir 1,3-dihydroxytétrahydrofurane ($C_4H_8O_3$), désoxyribose ($C_5H_{10}O_4$), alcool α -tétrahydrofurfuryle monophosphate ($C_5H_{11}O_5P$) et désoxyribose monophosphate ($C_5H_{11}O_7P$), a été réalisée à l'aide du code de chimie quantique "Gaussian". Cette modélisation introduit des méthodes théoriques permettant de déterminer la géométrie ou la configuration des atomes dans la molécule et d'évaluer ses propriétés physico-chimiques, telles que l'optimisation de la géométrie, les coordonnées atomiques, l'occupation électronique pour chaque orbitale atomique, etc. Ces dernières sont aussi impliquées dans le calcul des fonctions d'ondes décrivant les cibles biomoléculaires que nous avons utilisées dans ce travail, ainsi que dans les potentiels d'interaction et les différentes contributions utilisées pour obtenir les sections efficace différentielle et intégrale de diffusion élastique par impact d'électrons.

I.2 Positions des atomes dans la cible moléculaire

I.2.1 Cible moléculaire 1,3-dihydroxytétrahydrofurane (1,3-dhTHF)

Atomes	X (Angströms)	Y (Angströms)	Z (Angströms)
C1	-1.24544089	-0.19285150	-0.47900093
C2	0.05657388	-0.95943474	-0.63202946
C3	0.95321753	-0.20741663	0.36570275
C4	0.50868337	1.25166952	0.16027249
O5	-0.85533251	1.17558846	-0.34698269
O6	-1.83685583	-0.65893597	0.72897623
O7	2.35628391	-0.27485250	0.07823951
H8	-1.92469748	-0.26230287	-1.31151676
H9	0.46334925	-0.82465366	-1.62519124
H10	0.52387993	1.83280323	1.06751193
H11	-0.07255083	-2.00622163	-0.40624545
H12	1.14452818	1.69958385	-0.58628662

H13	0.72649695	-0.53577377	1.36954142
H14	-2.52482829	-0.04500163	1.02128663
H15	2.71285430	-1.14463330	0.29936659

Tableau I.1 : Positions des atomes dans la molécule 1,3-dihydroxytetrahydrofuran optimisée (Angströms)

I.2.2 Cible moléculaire désoxyribose (DR)

Atomes	X (Angströms)	Y (Angströms)	Z (Angströms)
C1	1.36381691	-1.03057656	-0.41536711
C2	1.77434796	0.43028717	-0.33441103
C3	0.51884865	1.03513545	0.30956486
C4	-0.61794929	0.25039141	-0.36728434
O5	-0.01318625	-1.00687761	-0.78769789
C6	-1.77964492	-0.01020607	0.56126644
O7	1.51000534	-1.55260811	0.90275433
O8	0.29579866	2.42550492	0.04318581
O9	-2.85351091	-0.54320150	-0.23343138
H10	-0.95273337	0.78948352	-1.23723389
H11	1.89420589	-1.62151742	-1.14231070
H12	2.67338651	0.55810343	0.24775641
H13	1.89083739	0.84688547	-1.32579646
H14	0.53479929	0.82720038	1.37140972
H15	1.06948967	-2.41119596	0.97043919
H16	0.93304187	2.97564301	0.51661539
H17	-2.06458682	0.92623996	1.02918380
H18	-1.45471079	-0.70763693	1.32474244
H19	-3.59310013	-0.81593550	0.32409428

Tableau I.2 : Positions des atomes dans la molécule désoxyribose optimisée

I.2.3 Cible moléculaire alcool α -tétrahydrofurfuryle monophosphate (THFAMP)

Atomes	X (Angströms)	Y (Angströms)	Z (Angströms)
C1	3.51834924	0.11686225	0.44138133
C2	2.48256192	1.25582799	0.45758113
C3	1.59810988	0.90287915	-0.75770759
C4	1.57350299	-0.63513870	-0.72019662
O5	2.80783104	-1.04259835	-0.07645185
C6	0.47154220	-1.19756046	0.15849231
O7	-0.81800511	-0.87642713	-0.45344231
O8	-1.82191779	1.48688374	-0.57488505
O9	-3.31994456	-0.45842748	-0.51068951
O10	-1.93255586	0.11420511	1.72184052
P11	-1.95490048	0.06635139	0.19693066
H12	1.51792541	-1.07161878	-1.70418082
H13	4.34081495	0.35395807	-0.21977504
H14	1.90232402	1.23140573	1.37125223
H15	0.60802546	1.32864118	-0.71660276
H16	0.51367780	-0.78602300	1.15539205
H17	0.54216950	-2.27057915	0.20731238
H18	3.90013676	0.12994875	1.41956426
H19	2.94425344	2.22878363	0.36663496
H20	2.08116933	1.23744745	-1.66804740
H21	-2.54872492	1.78073941	-1.13974935
H22	-3.66592376	-1.34438523	-0.35403824

Tableau I.3 : Positions des atomes dans la molécule THFAMP optimisée (Angströms)

I.2.4 Cible moléculaire désoxyribose monophosphate (DRMP)

Atomes	X (Angströms)	Y (Angströms)	Z (Angströms)
C1	3.12937034	-0.31612437	0.12943802
C2	2.60819513	1.08813856	0.38562661
C3	1.10494879	0.87614899	0.15656823

C4	1.07589350	-0.13681355	-1.01084543
O5	2.38755028	-0.76662760	-1.00513165
C6	0.04850482	-1.24068501	-0.85340884
O7	-1.26098892	-0.65161842	-1.01314424
O8	-1.55348239	-0.57030982	1.46580278
O9	-2.14993033	1.46775117	0.02198220
O10	-3.74525342	-0.67308983	0.00301526
O11	2.78611294	-1.07128138	1.28120968
O12	0.40078292	2.07964399	-0.26231781
P13	-2.32609730	-0.12656160	0.08808629
H14	0.93251108	0.39217010	-1.93749842
H15	4.17546728	-0.38447411	-0.11290006
H16	2.85156264	1.42657259	1.38024218
H17	0.63992264	0.46666004	1.03731770
H18	0.15077877	-1.70988708	0.11109581
H19	0.16089047	-1.96538803	-1.64041463
H20	2.98862082	1.76785360	-0.36518125
H21	-2.06868015	-0.90201067	2.21128904
H22	-1.26686640	1.84083761	-0.22131304
H23	2.97197529	-2.01138045	1.15013467
H24	0.63547295	2.83773779	0.29033244

Tableau I.4 : Positions des atomes dans la molécule DRMP optimisée (Angströms)

I.3 L'occupation électronique totale dans la cible moléculaire

I.3.1 L'occupation électronique totale de 1,3-dihydroxytétrahydrofurane (1,3-dhTHF)

Atomes	Occupation électronique	Atomes	Occupation électronique
C1	5.55865	H9	0.74975
C2	6.53055	H10	0.78043
C3	5.92613	H11	0.74528

C4	6.09762	H12	0.77129
O5	8.62631	H13	0.77141
O6	8.76461	H14	0.53690
O7	8.73253	H15	0.54471
H8	0.78944	-	-
Total	55.92561		
Total de cœur	13.99361	Total de valence	41.93200

Tableau I.5 : L'occupation électronique totale de chaque atome de la molécule 1,3-dihydroxytetrahydrofuran (1,3-dhTHF)

I.3.2 L'occupation électronique totale de désoxyribose (DR)

Atomes	Occupation électronique	Atomes	Occupation électronique
C1	5.55922	H11	0.78796
C2	6.52681	H12	0.74579
C3	5.91777	H13	0.74827
C4	5.92832	H14	0.77630
O5	8.62031	H15	0.53741
C6	6.09448	H16	0.54441
O7	8.76610	H17	0.79717
O8	8.73095	H18	0.79898
O9	8.72846	H19	0.55092
H10	0.74251	-	-
Total	71.90214		
Total de cœur	17.99158	Total de valence	53.91056

Tableau I.6 : L'occupation électronique totale de chaque atome de la molécule désoxyribose (DR)

I.3.3 L'occupation électronique totale d'alcool α -tétrahydrofurfuryle monophosphate (THFAMP)

Atomes	Occupation électronique	Atomes	Occupation électronique
C1	6.08474	H12	0.76117
C2	6.49634	H13	0.79369
C3	6.49084	H14	0.75886
C4	5.91925	H15	0.73478
O5	8.60700	H16	0.77033
C6	6.07417	H17	0.76250
O7	8.88459	H18	0.77850
O8	9.01129	H19	0.75207
O9	9.01923	H20	0.75787
O10	9.04009	H21	0.47841
P11	12.40555	H22	0.48322
Total	95.86449		
Total de cœur	29.99115	Total de valence	65.87334

Tableau I.7 : L'occupation électronique totale de chaque atome de la molécule THFAMP

I.3.4 L'occupation électronique totale de désoxyribose monophosphate (DRMP)

Atomes	Occupation électronique	Atomes	Occupation électronique
C1	5.55542	P13	12.40354
C2	6.52622	H14	0.74196
C3	5.93301	H15	0.78087
C4	5.94227	H16	0.73752
O5	8.62425	H17	0.73882
C6	6.06419	H18	0.76904
O7	8.88957	H19	0.75758
O8	9.03501	H20	0.74613

O9	9.04533	H21	0.48569
O10	9.03348	H22	0.46710
O11	8.76253	H23	0.53192
O12	8.74774	H24	0.51887
Total	111.83806		
Total de cœur	33.98993	Total de valence	77.84813

Tableau I.8 : L'occupation électronique totale de chaque atome de la molécule DRMP

Résumé

De nos jours, Il est très rare de trouver des travaux de recherche sur la diffusion élastique par des biomolécules, à la fois expérimentaux et théoriques. Nous développons ainsi une méthode qui peut être considérée comme pionnière puisqu'elle offre une description quantique multi-différentielle du processus élastique induit par des cibles biomoléculaires. Dans notre cas, nous étudions la diffusion élastique d'électrons par les composants du squelette de l'ADN tels que le 1,3-dihydroxytétrahydrofurane (1.3-dhTHF, $C_4H_8O_3$), le désoxyribose (DR, $C_5H_{10}O_4$), alcool α -tétrahydrofurfuryle monophosphate (THFAMP, $C_5H_{11}O_5P$) et le désoxyribose monophosphate (DRMP, $C_5H_{11}O_7P$), pour des énergies d'impact allant de 20 eV à 100 keV.

Les calculs des sections efficaces sont effectués par le Modèle d'Atomes Indépendants (IAM), en tenant compte des différents potentiels d'interaction tels que le potentiel statique, d'échange et de corrélation-polarisation, ainsi que les effets de diffusion multiples. L'ajout de ces différentes contributions définit donc une nouvelle approche dite IAM-corrigée.

Il convient de souligner que nos résultats montrent de manière très claire que pour des énergies assez faibles et moyennes, le temps d'interaction est adéquat, ce qui signifie que les effets fins jouent un rôle important et ne peuvent être négligés. En l'absence de travaux sur les biomolécules considérées dans ce travail, la comparaison de nos résultats avec les données expérimentales des molécules ayant des structures géométriques similaires a montré des formes de sections efficaces différentielles et intégrales identiques, ce qui renforce ainsi la validation de notre modèle IAM-corrigé.

Mots-clés: ADN, ARN, potentiels d'interaction, sections efficaces, électrons, diffusion élastique...

Abstract

Nowadays, it is very scarce to find research work on electron elastic scattering by biomolecules, both experimental and theoretical. Hence, we are developing a method that can be considered pioneering since it offers a multi-differential quantum description of the elastic process induced by biomolecular targets. In our case, we study elastic electron scattering by DNA backbone components such as 1,3-dihydroxytetrahydrofuran (1,3-dhTHF, $C_4H_8O_3$), deoxyribose (DR, $C_5H_{10}O_4$), alcohol α -tetrahydrofurfuryl monophosphate (THFAMP, $C_5H_{11}O_5P$) and

deoxyribose monophosphate (DRMP, $C_5H_{11}O_7P$), for impact energies ranging from 20 eV to 100 keV. The cross sections calculations are carried out by the known Independent Atom Model (IAM), taking into account the different interaction potentials such as the static, exchange and correlation-polarization potential, as well as the multiple scattering effects. The addition of these different contributions therefore defines a new approach called IAM-corrected. It should be emphasized that our results show very clearly that for fairly low and medium energies the interaction time is adequate, which means that fine effects play an important role and cannot be neglected. In the absence of studies on the biomolecules considered in this work, the comparison of our results is made with the experimental data obtained from molecules having a similar geometric structure. Identical differential and integral cross-section in shapes were found. Concerning the amplitude, the magnitude is found to be consistent with the size of the biomolecule considered. Hence we can conclude that the corrected IAM proposed can be validated.

Keywords: DNA, RNA, interaction potential, cross section, electrons, elastic scattering...