

Université de Sherbrooke

**ÉTUDE DES RÉSONANCES ÉLECTRONIQUES ET LEUR
SECTION EFFICACE DE DÉCROISSANCE DANS LES ÉTATS
ÉLECTRONIQUES ET VIBRATIONNELS DES BASES DE
L'ADN PAR PERTES D'ÉNERGIES D'ÉLECTRONS DE FAIBLE
ÉNERGIE**

par

Pierre L. LÉVESQUE

Département de Médecine Nucléaire et Radiobiologie

Thèse présentée à la Faculté de médecine
en vue de l'obtention du grade de
philosophiae doctor (Ph.D.) en Radiobiologie

Janvier 2005

© Droits réservés de Pierre Lévesque



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file *Votre référence*

ISBN: 0-494-14864-0

Our file *Notre référence*

ISBN: 0-494-14864-0

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.


Canada

Une seule certitude suffit à celui qui cherche.

-Albert Camus, *Le mythe de Sisyphe*

Avant-propos

Cette thèse, qui incorpore des articles scientifiques, comprend la majeure partie de mes travaux pendant mon inscription au programme de doctorat en Radiobiologie. J'ai rédigé entièrement la première version des quatre articles et des modèles présentés qui ont ensuite été revus par Monsieur Marc Michaud et le Professeur Léon Sanche. Pour ces articles, la totalité des résultats proviennent de mon travail expérimental, à l'exception des excitations électroniques de la thymine, où j'ai formé un stagiaire postdoctoral sur le spectromètre d'électrons qui a fait, dans le cadre de sa formation, approximativement 25% des mesures. L'idée et le schéma de base du système de déposition en deux étapes viennent de Monsieur Marc Michaud. Je l'ai ensuite développé et adapté au système existant. Tous les articles sont inclus avec l'accord de tous les coauteurs.

Table des matières

<i>Table des matières</i>	<i>i</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>iii</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>iv</i>
<i>Liste des sigles, abréviations et symboles</i>	<i>v</i>
RÉSUMÉ	
Chapitre 1. Introduction	1-1
A. Mise en contexte	1-1
1. Les radiations dans un contexte général	1-1
2. Dégradation en énergie de l'électron	1-3
3. La diffusion d'un électron	1-6
a) Processus résonant	1-6
b) Processus non-résonant	1-9
4. Les sections efficaces	1-10
5. Dans le contexte radiobiologique (l'ADN).	1-13
B. Position du problème	1-15
1. Le projet de recherche	1-15
Chapitre 2. Pré-discussion et liens entre les articles	2-1
A. Construction du système de déposition (Article I)	2-1
B. Modèle de mesure des sections efficaces - la pyrimidine (Article II)	2-2
C. Mesure sur la thymine (Articles III et IV)	2-5
Chapitre 3. Article I	
<i>Double sublimation system to deposit molecules from solid organic compounds onto a cryogenic substrate: Thymine on solid argon</i>	<i>3-1</i>
Chapitre 4. Article II	
<i>Absolute vibrational and electronic cross sections for low-energy electron (2-12 eV) scattering from condensed pyrimidine</i>	<i>4-1</i>
Chapitre 5. Article III	
<i>Cross sections for low energy (1-12 eV) inelastic electron scattering from condensed thymine</i>	<i>5-1</i>

Table des matières

Chapitre 6. Article IV	
<i>Absolute electronic excitation cross sections for low-energy electron (5 - 12 eV) scattering from condensed thymine</i>	6-1
Chapitre 7. Discussions générales	7-1
A. Système de dépôt de solide moléculaire	7-1
B. L'analyse spectroscopique	7-4
C. Le modèle pour la mesure des SEs	7-8
1. Mesure de la densité de surface	7-8
2. Modèle	7-12
D. Les Sections efficaces	7-14
E. Les résonances	7-16
Chapitre 8. Conclusions	8-1
A. Apport original à l'état des connaissances actuelles.	8-1
1. Système de dépôt	8-1
2. Étude spectroscopique	8-1
3. Méthode de calibration d'épaisseur	8-2
4. Méthode de mesure des SEs	8-2
5. SEs	8-2
6. Résonances	8-3
B. Conclusion générale	8-3
C. Perspectives	8-4
Remerciements	8-6
Annexe A Plans du système de dépôt	A-1
Annexe B Contrôleur de température	B-1
A. Description générale:	B-1
B. Ajustements et calibrations :	B-3
Liste des références	R-1

Liste des figures

<i>Figure 1-1</i>	<i>Processus de dégradation de l'énergie d'une radiation de haute énergie.</i>	1-4
<i>Figure 1-2</i>	<i>Spectre en énergie des électrons éjectés par un électron primaire de 20 keV.</i>	1-5
<i>Figure 3-1</i>	<i>Schéma du système de sublimation.</i>	3-5
<i>Figure 3-2</i>	<i>Performance du four primaire.</i>	3-9
<i>Figure 3-3</i>	<i>Taux de sublimation du four primaire en fonction de la température.</i>	3-11
<i>Figure 3-4</i>	<i>Taux de sublimation du four secondaire en fonction du temps.</i>	3-13
<i>Figure 3-5</i>	<i>Dégazage du N₂.</i>	3-15
<i>Figure 3-6</i>	<i>Pertes d'énergie sans déposition</i>	3-17
<i>Figure 3-7</i>	<i>Vibrations de la thymine.</i>	3-19
<i>Figure 4-1</i>	<i>Calibration du courant différentiel effectif.</i>	4-13
<i>Figure 4-2</i>	<i>Vibrations de la pyrimidine.</i>	4-16
<i>Figure 4-3</i>	<i>Excitations électroniques de la pyrimidine.</i>	4-20
<i>Figure 4-4</i>	<i>Sections efficaces des vibrations de la pyrimidine.</i>	4-26
<i>Figure 5-1</i>	<i>Vibrations de la thymine.</i>	5-11
<i>Figure 5-2</i>	<i>Sections efficaces des vibrations de la thymine.</i>	5-12
<i>Figure 6-1</i>	<i>Excitations électronique de la thymine avec l'épaisseur.</i>	6-10
<i>Figure 6-2</i>	<i>Excitations électroniques de la thymine.</i>	6-15
<i>Figure 6-3</i>	<i>Sections efficaces des excitations électroniques de la thymine.</i>	6-17
<i>Figure 7-1</i>	<i>Vues du spectromètre d'électron et du doigt lors de la déposition.</i>	7-2
<i>Figure 7-2</i>	<i>Représentation schématique des molécules pyrimidine et thymine.</i>	7-5
<i>Figure 7-3</i>	<i>Spectre de pertes d'énergie de la pyrimidine.</i>	7-8
<i>Figure 7-4</i>	<i>Courbes de transmission des EBE pour la pyrimidine sur un substrat de platine.</i>	7-10
<i>Figure 7-5</i>	<i>Intensité spéculaire de l'argon pour plusieurs recouvrement de thymine.</i>	7-11
<i>Figure 7-6</i>	<i>Spectres de perte d'énergie en fonction de l'angule.</i>	7-13
<i>Figure 7-7</i>	<i>Rapport de SEs.</i>	7-17
<i>Figure B-1</i>	<i>Schéma de montage</i>	B-1

Listes

Figure B-2 Boîte de contrôle; a) vue avant; b) vue arrière _____ B-3

Figure B-3 Circuit du contrôleur du four de purification _____ B-7

Liste des tableaux

Tableau 4-1 Niveaux d'énergie vibrationnel de la pyrimidine. _____ 4-17

Tableau 4-2 Niveaux d'excitations électroniques de la pyrimidine. _____ 4-21

Tableau 4-3 Sections efficaces des vibrations de la pyrimidine. _____ 4-25

Tableau 4-4 Sections efficaces des excitations électroniques de la pyrimidine. _____ 4-25

Tableau 6-1 Niveaux d'excitations électroniques de la thymine. _____ 6-11

Tableau 6-2 Sections efficaces des excitations électroniques de la thymine. _____ 6-16

Tableau 7-1 États singulets excité de la thymine et de la pyrimidine. _____ 7-6

Tableau 7-2 Résonances de la thymine. _____ 7-19

Liste des sigles, abréviations et symboles

EBE	Électron(s) de basse énergie
EEL	Énergie perdue des électrons (Electron Energy Loss).
eV	Électron-volt ($= 1.6 \times 10^{-19}$ joule); meV (10^{-3} eV); keV (10^3 eV); MeV (10^6 eV).
HREEL	Spectrométrie électronique à haute résolution (High Resolution Electron Energy Loss).
LPM	Libre parcours moyen
MO	Orbitale moléculaire (Molecular Orbital).
SE	Section efficace
A	Adénine
T	Thymine
THF	Thétrahydrofurane
C	Cytosine
G	Guanine
U	Uracile
E_0	Énergie incidente des électrons
I_0	Courant d'électrons incident sur la cible
σ	Section efficace
θ_0	Angle d'incidence du faisceau d'électrons par rapport à la normale de la cible.
θ_p	Angle de détection du faisceau d'électrons diffusé par rapport à la normale de la cible.

RÉSUMÉ

ÉTUDE DES RÉSONANCES ÉLECTRONIQUES ET LEUR SECTION EFFICACE DE DÉCROISSANCE DANS LES ÉTATS ÉLECTRONIQUES ET VIBRATIONNELS DES BASES DE L'ADN PAR PERTES D'ÉNERGIES D'ÉLECTRONS DE FAIBLE ÉNERGIE

Pierre L. LÉVESQUE

Thèse présentée à la Faculté de médecine en vue de l'obtention du grade de philosophiae doctor (Ph.D.) en radiobiologie

Département de radiobiologie et médecine nucléaire, Faculté de médecine, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada

Cette thèse est une étude des probabilités d'interactions (sections efficaces) entre des molécules simples d'intérêt biologique et des électrons secondaires formés par le rayonnement ionisant. Les mesures sont faites à l'aide d'un spectromètre d'électrons par pertes d'énergie. La thèse comprend quatre articles qui exposent à divers degrés les trois grandes étapes dans la réalisation de ce projet. L'Article I traite d'un appareil que j'ai conçu et réalisé en collaboration pour déposer en couches minces les bases d'ADN et certains nucléotides sur une substrat cryogénique. C'est le seul système connu permettant, dans des conditions de cryogénie et d'hypervide, de sublimer des molécules sans déplacer le substrat et sans contaminer le vide et les appareils environnants. L'Article II concerne essentiellement l'élaboration d'un modèle que j'ai développé en collaboration et appliqué sur la pyrimidine (une molécule prototype aux bases de l'ADN) pour mesurer les sections efficaces dans des conditions de collisions simples. Le modèle est ensuite appliqué dans les

Articles III et IV aux excitations vibrationnelles puis électroniques de la thymine. L'Article III traite aussi d'une nouvelle méthode, que j'ai développée, pour mesurer la densité des molécules déposées sur une surface. De plus, nous avons localisé par spectrométrie électronique plusieurs excitation d'états triplets jusqu'alors non identifiés pour chacune des deux molécules. La dépendance en énergie des sections efficaces nous a également permis d'identifier et de localiser en énergie plusieurs mécanismes de diffusion résonantes d'électron.

L'étude spectroscopique nous a permis de raffiner notre compréhension des structures vibrationnelle et électronique de la pyrimidine et de la thymine. Les sections efficaces sont, quant à elles, très prisées par les théoriciens. Elles vont permettre de modéliser la distribution de l'énergie déposée dans le milieu biologique notamment au niveau du noyau cellulaire et ainsi permettre de développer des stratégies radiothérapeutiques plus efficaces.

Mots clefs (5):

Sections efficaces, Pyrimidine, Thymine, Électrons secondaires, ADN
PACS : 34.80.Gs; 61.82.Pv; 79.20.Uv; 61.85.+p; 87.14.Gg; 87.15.-v

Chapitre 1. Introduction

A. *Mise en contexte*

1. Les radiations dans un contexte général

Lorsque des particules énergétiques, telles que des électrons, ions, nucléons et même des photons avec une énergie supérieure à quelques dizaines d'électronvolts, passent dans la matière en phase gazeuse, elles induisent principalement des ionisations, des excitations électroniques, ainsi que des excitations vibrationnelles et rotationnelles. Dans la phase condensée, les excitations rotationnelles n'existent plus, des excitations collectives feront cependant leur apparition. La pulvérisation et les déplacements atomiques doivent également être ajoutés. Les ions et les espèces excitées ainsi produits entrent rapidement dans une série de réactions en chaîne où elles se décomposent ou entrent en collision avec les molécules environnantes, puis graduellement se stabilisent en énergie et dans l'espace jusqu'à ce qu'elles soient thermalisées. Conséquemment, la matière ainsi parvenue à l'équilibre est souvent très différente en énergie, dans la distribution spatiale de ses molécules et dans la variété des nouvelles espèces formées, de l'état initial avant le passage de la radiation. Chacune des étapes de cette série d'événements résultants du passage de la radiation contient une variété de problèmes étudiés par un grand nombre de disciplines en sciences naturelles et génie, incluant la physique, la chimie, la biologie (qui sont regroupées en radiobiologie), puis la science des matériaux et même la micro/ nanoélectronique.

Chapitre 1 - Introduction

Étant donné le grand nombre d'interactions et de réactions possibles, l'étude des radiations et de leurs effets sur la matière devient en général rapidement complexe. Plusieurs stratégies s'imposent. Le problème peut d'abord être simplifié en classifiant le processus en deux points de vue : classe (i); le sort de la particule incidente (i.e. comment elle perd son énergie) et classe (ii); les conséquences du passage de la particule dans la matière (i.e. comment la matière réagit). Pour répondre à ces questions la cinétique du transport est un outil puissant, conjointement avec la dynamique de dégradation et les sections efficaces (SEs) de collision.

La dégradation en énergie des particules de haute énergie est bien connue et souvent prévisible théoriquement. Dans sa fameuse théorie du pouvoir d'arrêt, Bethe (1930) a utilisé un théorème (règle de somme) qui stipule qu'une certaine moyenne de transfert d'énergie d'une particule à une matière donnée est en effet indépendante de la structure électronique de cette matière. Conséquemment, plusieurs des problèmes de classe (i) sont depuis longtemps résolus, de plus la plupart des techniques actuelles sont basées sur les connaissances de ce problème [INOKUTI, 1983]. Nous avons qu'à penser à l'imagerie par rayonX, au *Gamma knife*, à la thérapie par proton, etc...

Bien que ce qui arrive à la particule incidente de haute énergie est assez bien connu, ce qui arrive au milieu qui reçoit l'énergie l'est moins. Le problème de classe (ii) est beaucoup plus complexe.

Une des approches est d'en décortiquer les effets sur l'échelle de temps et d'étudier dans un premier temps les effets les plus importants.

Chapitre 1 - Introduction

Toutes les radiations ionisantes X, γ , protons, ions, ... et même les neutrons génèrent plusieurs électrons énergétiques qui, à leur tour, vont interagir avec la matière. L'énergie effective fournie à la matière par ces électrons est toujours non-négligeable [INOKUTI, 1983]. Ils sont donc un élément clé du problème de classe (ii) car une compréhension complète du processus de dégradation de l'énergie des autres particules requiert l'étude de la dégradation en énergie des électrons. Pour cela, il est essentiel d'étudier en détail ces processus.

2. Dégradation en énergie de l'électron

La Figure 1-1 schématise les principales étapes de la dégradation de l'énergie dans le temps et la réaction du milieu suivant le passage d'un électron de haute énergie. La première étape est l'étape physique qui arrive vers 10^{-15} seconde. Dans cette période, l'électron produit principalement de l'ionisation et des excitations électroniques (c'est aussi le cas pour toutes les particules de haute énergie). Vient ensuite l'étape physico-chimique vers 10^{-13} seconde. Au début de cette étape, l'électron incident a perdu la majeure partie de son énergie cinétique qui est maintenant comparable à celles des électrons secondaires formés lors de l'ionisation. À ces énergies les électrons sont très efficaces pour former des résonances électroniques et pour exciter des états vibrationnels et rotationnels ou collectifs. Dans l'étape physico-chimique, la recombinaison d'ions et les réactions atomiques et moléculaires ion-neutre ont lieu dans une région spatiale limitée le long du parcours de la particule incidente. Vers la fin de cette période, l'électron devient thermalisé et peut former un électron solvaté dans les milieux polaires. Vers 10^{-11} seconde, l'étape chimique débute, dans laquelle une série de réactions

chimiques commence à diffuser spatialement, impliquant des molécules de plusieurs espèces et causant souvent des changements structuraux drastiques dans les milieux hétérogènes. Dans les systèmes biologiques, l'étape biologique suit, avec une échelle de temps allant de quelques millisecondes pour l'activation de récepteurs à plusieurs années avant de voir apparaître des signes physiologiques comme le vieillissement prématuré des tissus. En radiobiologie, nous pouvons ajouter l'étape de l'application qui ne prend souvent que quelques minutes à imaginer mais souvent plusieurs années à réaliser!

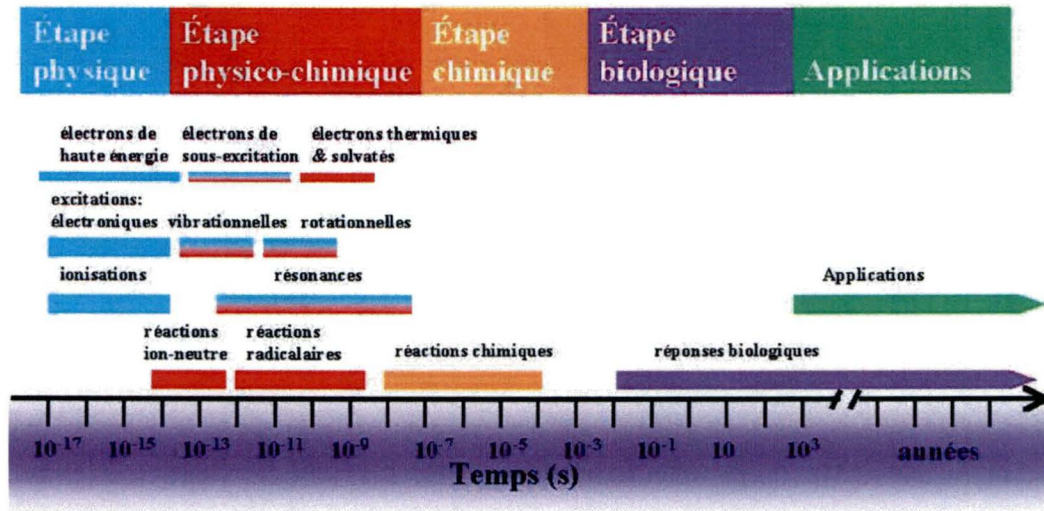


Figure 1-1 Illustration schématique des principaux processus impliqués dans la dégradation de l'énergie d'une radiation de haute énergie pénétrant la matière.

Dans cette cascade d'événements, comprendre ce qui se produit dans les étapes initiales est essentiel à la compréhension des étapes subséquentes. Par exemple, du point de vue d'un chimiste des radiations, le passage d'une radiation de haute énergie laissera un profil hétérogène d'énergie déposée le long de sa trace et ce profil variera selon le type de radiation. Le type ainsi que la concentration d'espèces chimiques formées dépendront de la densité d'énergie déposée par unité

de volume et toute la chimie qui en découlera dépendra de la distribution spatiale de ces espèces chimiques [COBUT et al., 1998; FONGILLO et al., 1998]. Il est donc aisé de comprendre que les phénomènes impliqués et les produits formés dans une étape sont les conditions initiales des étapes subséquentes.

Un des principaux produits formés dans le processus primaire de l'étape physique est l'électron secondaire. En effet, l'ionisation ainsi que certains canaux de relaxation des états électroniques excités, amènent la libération d'un très grand nombre de ces électrons. Par exemple, un électron de 1 MeV dans l'eau liquide générera ~40 000 électrons secondaires dont plus de 80% ont une énergie inférieure à 20 eV. C'est par ces derniers que la majeure partie de l'énergie sera déposée dans la matière [LAVERNE et PIMBLOTT, 1995].

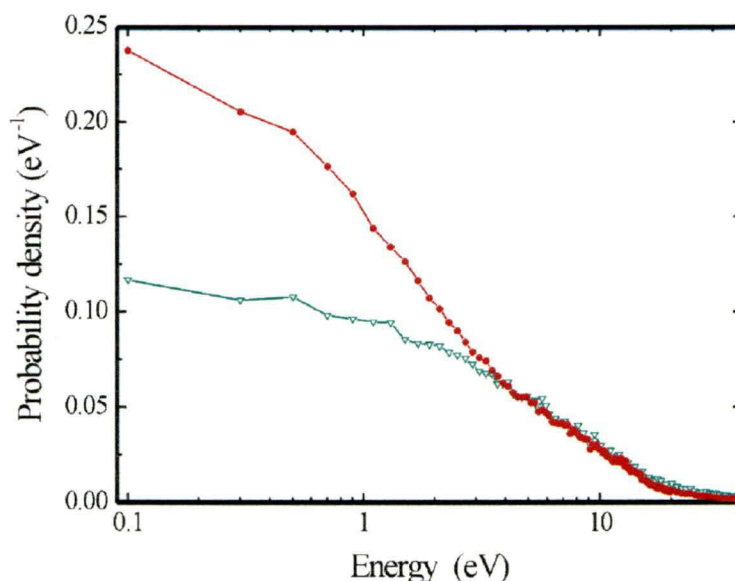


Figure 1-2 Spectre en énergie des électrons éjectés par un électron primaire de 20 keV d'énergie initiale dans l'eau liquide. –triangles inversés- électrons éjectés par l'électron primaire seulement; -cercles- électrons éjectés par l'électron primaire et toutes les générations d'électrons secondaires. Reproduit de [COBUT et al., 1998].

Chapitre 1 - Introduction

La distribution de ces électrons est présentée à la Figure 1-2 selon une simulation Monte Carlo de COBUT (1998). Il est donc essentiel de connaître les interactions possibles de ces derniers et leurs probabilités d'interactions pour être en mesure de prévoir leurs distributions spatiales et énergétiques suite au passage de la radiation.

3. La diffusion d'un électron

Pour bien comprendre la physique derrière les mécanismes qui influencent les probabilités de diffusion de l'électron, les processus d'interaction entre électrons et molécules se divisent généralement en deux catégories : résonants et non-résonants (ou directs). Tous les processus inélastiques peuvent procéder par ces deux mécanismes. Les processus résonants augmentent souvent la probabilité d'interaction des processus inélastiques et sont spécifiques à une énergie donnée. Les processus directs sont favorisés à plus haute énergie, et montrent généralement peu de dépendance ou une très lente variation avec l'énergie incidente [SCHULZ, 1979].

a) Processus résonants

L'importance de ces électrons de basse énergie (EBE) vient certainement de leur abondance, mais surtout de la possibilité qu'ils forment des ions négatifs transitoires (*i.e.*, des résonances). Une résonance est caractérisée par le fait qu'un électron diffusant réside dans le voisinage d'une molécule cible pendant un temps considérablement supérieur au temps usuel de diffusion non résonante [SANCHE, 1995; MICHAUD et al., 2003]. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'électron est capturé temporairement par une orbitale moléculaire. Ces interactions

Chapitre 1 - Introduction

peuvent mener à la fragmentation moléculaire et à la production d'ions, de radicaux libres et de dommages chimiques [MASSEY, 1976]. De plus, dans la gamme d'énergie où les électrons secondaires sont les plus abondants (<20 eV), les résonances peuvent dominer la diffusion électron-molécule [SCHULZ, 1979; SANCHE, 1995].

Le mécanisme caractérise le type de résonance. Il y a deux principaux types de résonances : les résonances de forme et les résonances à cœur excité. La résonance de forme, comme son nom l'indique, est le piégeage de l'électron additionnel par la forme du potentiel électron-molécule. Dans ce cas, le potentiel effectif forme une barrière due à la contribution du potentiel centrifuge. Si il existe un état accessible de l'autre côté de la barrière l'électron incident peut être transmis par effet tunnel à travers cette barrière de potentiel et être piégé par celle-ci. Si aucun état existe, l'électron sera simplement diffusé de façon non résonante. La résonance à cœur excité se produit lorsque l'électron incident excite électroniquement la molécule cible tout en occupant une orbitale précédemment inoccupée. Ce dernier type de résonance est aussi désigné par l'expression « résonance à deux particules, un trou ». En effet, l'anion transitoire est représenté comme un noyau positif possédant un trou et liant deux électrons dans des orbitales précédemment inoccupées. Une résonance à coeur excité peut se produire à une énergie supérieure ou inférieure à l'énergie du premier état électronique excité (E^*) de la molécule cible. Lorsque la résonance se produit à une énergie inférieure à celle de l'état parent ($E_R < E^*$), elle est qualifiée de résonance de type *Feshbach*.

Une résonance peut évoluer selon différents canaux de décroissance [SANCHE, 1995]. D'abord, l'électron peut s'autodétacher tout en laissant la

Chapitre 1 - Introduction

molécule dans un état vibrationnellement et/ou électroniquement excité. Si cet état excité est dissociatif, la molécule se dissociera en fragments neutres ou une paire d'ions. Lorsque le temps de vie de la résonance est suffisamment long et que l'ion négatif transitoire est dissociatif, un ou des fragments neutres et un fragment chargé négativement peuvent être formés. Ce dernier canal est qualifié d'attachement dissociatif. L'ion transitoire peut également se stabiliser sous forme d'anion moléculaire en transférant un surplus d'énergie au milieu environnant. Finalement, si la résonance possède une énergie supérieure au potentiel d'ionisation de la molécule, l'émission de deux électrons est possible. Dans le cas où l'ion positif ainsi formé est instable, la molécule pourra se dissocier.

La formation d'une résonance présente donc de nombreux canaux de décroissance pouvant mener à la dissociation moléculaire. De plus, étant donné que dans un processus résonant l'électron réside dans l'entourage de la molécule pour un temps beaucoup plus long que pour un processus direct, les transferts d'énergie sont favorisés. Ainsi, la présence d'une résonance affecte considérablement les SEs menant à une excitation vibrationnelle ou électronique ou conduisant à la dissociation moléculaire. Les processus directs, favorisés à plus haute énergie, montrent généralement peu de dépendance ou une très lente variation avec l'énergie incidente. Contrairement, les processus résonants sont beaucoup plus spécifiques à une énergie donnée. C'est d'ailleurs un des moyens pour les identifier. De ces faits, l'étude de l'impact des EBE sur des molécules présente un intérêt afin d'identifier et quantifier les mécanismes résonants pouvant notamment mener à la fragmentation moléculaire.

Chapitre 1 - Introduction

Une façon de comprendre la modulation des SEs dans les vibrations se fait de la façon suivante : La position d'équilibre des noyaux atomiques dans l'état anionique est modifiée si elle est comparée à leur position dans l'état électronique fondamental de la molécule neutre. Après l'autodétachement de l'électron excédentaire et pour un état anionique d'une durée de vie assez longue, les noyaux sont ramenés vers leur position d'équilibre d'origine, ce qui cause une excitation vibrationnelle.

Enfin, le temps de vie de la résonance dépend

1. du nombre de canaux de décroissance
2. de l'énergie de la résonance (plus l'énergie est basse plus le temps de vie est long)
3. de la symétrie de cette résonance

b) Processus non-résonants

Les processus non-résonants sont décrits par l'approximation du potentiel d'interaction électrodynamique agissant entre un électron et une molécule. Ce potentiel comprend plusieurs termes. Les termes électrostatiques dipolaires, quadrupolaires, etc, tiennent compte de l'interaction entre l'électron incident et la molécule non perturbée. Les termes dynamiques impliquent la polarisation induite de la molécule par l'électron incident [SANCHE, 1995; BASS et SANCHE, 2004]. Pour de petits transferts de quantité de mouvement (i.e. petit angle de diffusion et faible perte d'énergie par rapport à l'énergie de l'électron) le problème peut être résolu par l'approximation de Born au premier ordre. Si les vibrations de la molécule peuvent être modélisées par un oscillateur harmonique, la règle de

Chapitre 1 - Introduction

sélection optique $\Delta v = 1$ s'applique pour les transitions vibrationnelles. Dans le cadre de cette approximation restrictive le terme dipolaire est dominant et l'électron se comporte comme une onde électromagnétique. Cette approximation est particulièrement valable à haute énergie (i.e. plusieurs centaines d'eVs).

Dans le cas où ces conditions ne sont pas respectées (par exemple un grand angle de diffusion ou une énergie perdue comparable à l'énergie de l'électron incident), la contribution du terme dipolaire « optique » diminue et les termes quadrupolaires et subséquents deviennent non négligeables. Des interactions optiquement interdites comme l'excitation d'états triplets sont alors favorisées.

4. Les sections efficaces

Bien que chacune des étapes de la dégradation en énergie des radiations comprend des problèmes importants de physique et de chimie fondamentales, une compréhension profonde de la dynamique et des informations précises sur les probabilités d'interactions et sur le rendement des diverses espèces chimiques formées dans le processus primaire de l'étape physique sont nécessaires pour l'évaluation qualitative et quantitative des étapes subséquentes.

L'unité la plus fondamentale et la plus exportable pour les mesures de probabilité est la SE qui est généralement exprimée en cm^2 par convention. La SE σ_p de façon générale peut être définie comme étant la probabilité en unité de surface par particule cible pour une particule incidente d'interagir dans un processus p donné. Le processus p peut être un angle solide, un phonon, une vibration, un état électronique, la charge, un ion, une molécule formée ou disparue, etc. Plusieurs qualificatifs sont employés pour différencier ces différents types de SEs. La SE

Chapitre 1 - Introduction

totale est utilisés pour traiter de la probabilité que l'un ou l'autre des processus p se produisent. Elle se traduit par la somme des probabilités $\sigma_{TOT} = \sum_p \sigma_p$ de chacun des processus p . La SE différentielle est généralement comprise comme une SE par unité d'angle solide et à un angle donné. Ce terme est parfois utilisé pour des SEs par unité d'énergie. Par opposition, la SE intégrale spécifie que la SE différentielle a été sommée (intégrée) sur tous les angles. La notion de SE absolue est utilisée pour désigner que la probabilité est le résultat d'une seule interaction. Enfin, par opposition à la SE absolue, la SE effective est une probabilité pour un processus donné, mais ayant plusieurs mécanismes possibles.

Les SEs sont essentielles dans des modèles comme la simulation Monte Carlo ou les équations de Fowler pour prédire, par exemple, le nombre d'ions produits. En fait, si l'ensemble des SEs de toutes les molécules pour un milieu donné était connu, l'évolution de la déposition d'énergie et la transformation du milieu pourraient être suivies pas à pas pour une statistique de particule suffisamment grande.

Les SEs se sont déjà avérées très utiles dans des simulations Monte Carlo [GOULET et JAY-GERIN, 1988 ; 1989 ; GOULET et al., 1990 ; PIMBLOTT et al. 1996] et dans des calculs analytiques [ISHII et al., 1990] de la thermalisation d'électrons de sous excitation dans l'eau. De tels calculs nécessitent cependant un ensemble exhaustif de SEs pour la molécule à étudier, ce qui est le cas pour l'eau [MICHAUD et al., 2003].

Les SEs s'obtiennent expérimentalement, et dans plusieurs cas, peuvent aussi être calculées. Malheureusement, dans les deux alternatives, les SEs sont

Chapitre 1 - Introduction

difficiles à obtenir. Des approximations tant au niveau expérimental que théorique doivent donc souvent être faites [BASS et SANCHE, 1998].

À haute énergie (généralement >200 eV), l'approximation de Born est utilisée à différents ordres pour calculer ces SEs [INOKUTI, 1971]. Des modèles plus élaborés ont descendu ce seuil pour les collisions élastiques à 50 eV [MOZEJKO et SANCHE, 2003]. En deçà de ce seuil, les approximations standards ne sont plus valables car les pertes d'énergies ne sont plus négligeables devant l'énergie de la particule incidente. De plus, même si la puissance des ordinateurs ne cesse d'augmenter, les calculs restent limités à des molécules d'au maximum une douzaine d'atomes [GIANTURCO et LUCCHESI, 1998 ; BETTEGA et al., 2000].

Ainsi sous la barre des 50 eV, les SEs doivent être déterminées expérimentalement. À ces énergies, l'étude des SEs de diffusion des électrons sur les atomes et les molécules est particulièrement importante étant donné la présence possible de résonances qui peuvent augmenter significativement ces SEs. De plus, la présence de résonances entraînent des modulations considérables dans ces SEs contrairement aux plus hautes énergies où les SEs sont plus monotones suivant l'interaction dipolaire.

Au-delà de l'utilisation directe des SEs, la détermination expérimentale des SEs est essentielle dans la validation des modèles théoriques. De plus, des études comparatives des SEs entre les phases gazeuses et condensées peuvent aider à élucider l'effet de la condensation sur la diffusion électron-atome/molécule et engendrer une méthode générale pour transférer les SEs de la phase gazeuse (qui s'obtiennent plus facilement à partir des mesures) en SEs pour la phase condensée.

Dans un contexte plus large, ces données peuvent s'avérer très utiles dans les domaines suivants : plasma, nanotechnologie, exobiologie, radiobiologie et la chimie de la haute atmosphère.

5. Dans le contexte radiobiologique (l'ADN).

Le milieu biologique ne fait pas exception à la discussion précédente et les EBE y sont libérés en très grand nombre suite au passage de la radiation. Dans le stade physico-chimique, les EBE interagissent avec le milieu pour produire des espèces chimiques extrêmement nocives aux cellules, notamment lorsque les EBE et/ou les espèces chimiques formées se retrouvent dans le noyau et interagissent avec l'ADN. En effet, il est bien connu en radiobiologie que la sensibilité d'une cellule aux radiations est fortement corrélée aux dommages induits dans son ADN, et que l'interaction de ces dernières avec l'ADN peut mener à la carcinogenèse, à la mutagenèse, ou à la mort cellulaire [WARD, 1977; SONNTAG, 1987; YAMAMOTO, 1976; FUCIARELLI et ZIMBRICK, 1995].

D'ailleurs, il a été récemment démontré que les électrons peuvent produire des cassures simples et doubles brins à l'ADN à des énergies aussi basses que 5 eV [BOUDAIFFA et al., 2000; HUELS et al. 2003] et ce seuil descend même à une énergie inférieure à 1 eV si seulement les cassures simples brins sont considérées [MARTIN et al., 2004]. Ces bris à des énergies incidentes de moins de 14 eV sont attribués à l'attachement de l'électron sur la molécule d'ADN (résonance) suivi par la rupture d'un lien localisé et des réactions subséquentes avec les produits de la fragmentation. Bien que l'événement initiateur soit identifié comme étant la formation d'un ion négatif transitoire sur une des composantes de la chaîne d'ADN

Chapitre 1 - Introduction

(base, sucre, phosphate ou hydratation OH) ou encore sur les molécules d'eau intégrées à la structure de l'ADN, l'importance relative des différents processus demeure encore méconnue.

Plusieurs études sur l'effet des EBE ont été effectuées récemment sur certains des constituants de l'ADN dont le THF, une molécule analogue au désoxyribose formant le brin de l'ADN [ANTIC *et al.*, 1999, 2000, LEPAGE *et al.*, 1998, BRETON *et al.*, 2004]. L'étude de cette molécule est très pertinente, sa fragmentation peut causer un bris de brin dans l'ADN. Les bases ont fait également l'objet de plusieurs études [ABDOUL-CARIME *et al.*, 2000a; 200b; 2001; 2004; ABDOUL-CARIME et SANCHE, 2001; 2002; 2003; DUGAL *et al.*, 1999, 2000; ABOUAF *et al.*, 2003b]. L'étude des résonances dans ces dernières revêt également une importance particulière et peut jouer un rôle dans les cassures de brins. L'électron qui s'attache sur une des bases peut migrer sur le brin et causer le bris de ce dernier [MARTIN *et al.*, 2004; BERDYS *et al.*, 2004; LI *et al.*, 2004]. L'ion négatif transitoire peut aussi plus simplement décroître dans un canal menant à la dissociation de la base. À basse énergie (<2eV), le canal dissociatif préférentiel semble être la déshydrogénation des bases nucléiques [ABOUAF *et al.*, 2003b]. De plus, il a été démontré sur la thymine que cette déshydrogénation provient principalement du bris du lien N-H plutôt que du lien C-H [ABDOUL-CARIME *et al.*, 2004]. Toujours selon ABDOUL-CARIME *et al.* (2004), ce fait est très important, car les bases sont attachées au brin par un lien N-C en opposition au lien N-H dans la molécule isolée. Comme le lien N-C est plus faible, le détachement de la base est supposé être encore plus favorable que la déshydrogénation de la molécule isolée. Cependant l'explication de ce dernier phénomène pourrait être plus

Chapitre 1 - Introduction

complexe si on tient compte de la présence d'un état dissociatif menant à un processus de prédissociation. Indépendamment du mécanisme véritable, les détachements de base surtout si ils sont rapprochés, ont un caractère très mutagène [WARD et al., 1995].

Un autre intérêt de l'étude spectroscopique des bases ainsi que de leurs SEs est de comprendre la diffusion des électrons et leurs distributions spatiales et énergétiques dans la cellule et principalement dans le noyau cellulaire. Le but ultime est donc de comprendre l'effet des EBE sur l'ADN. Cependant, le problème ne requiert pas dans un premier temps l'étude de l'interaction des EBE avec la double hélice dans son ensemble. Considérant les distances entre les différentes bases dans l'ADN, les résonances et les excitations vibrationnelles et électroniques sont majoritairement des phénomènes locaux et le problème se limite dans une première approche à l'étude des sous unités de la biomolécule (i.e. bases, sucre et groupement phosphate). Par la suite, les différentes SEs inélastiques obtenues et SE élastique incluant la diffraction des électrons sur la structure quasi périodique de la double hélice [CARON et SANCHE, 2003; 2004], pourront être utilisées dans des modèles plus globaux.

B. *Position du problème*

1. Le projet de recherche

La présente thèse a pour but d'amener des informations supplémentaires afin de mieux comprendre l'étape physico-chimique de la radiobiologie et d'apporter des valeurs quantitatives aux processus de transfert d'énergie par les EBE. Pour l'étude des bases, pour des raisons expérimentales, la phase condensée est choisie pour

Chapitre 1 - Introduction

représenter le milieu biologique car elle est plus près de la phase liquide que la phase gazeuse. Ce choix est encore plus justifié en considérant que les bases sont des constituants d'un cristal (i.e. l'ADN).

Dans un premier temps le projet de recherche consiste à étudier les pertes d'énergie d'électrons aux excitations électroniques et vibrationnelles d'une des bases de l'ADN (la thymine) en phase condensée en utilisant la spectroscopie électronique à haute résolution (HREEL). Dans un deuxième temps de mesurer des SEs absolues de molécules analogues à celles composant la chaîne d'ADN notamment la molécule pyrimidine représentant les bases. Pour ce faire, ces molécules sont déposées sous forme de couches très minces dans un système à hypervide sur une tête cryogénique et sont bombardées par une source EBE monocinétiques ayant des énergies de l'ordre de celles des électrons secondaires (0-20eV). Les électrons diffusés par la cible sont ensuite analysés en fonction de leur énergie perdue. L'appareil utilisé est un spectromètre d'électron de type condensateur hémisphérique EEL capable d'une résolution de l'ordre de 10 meV et muni de lentilles à double zoom à la sortie du monochromateur et à l'entrée de l'analyseur. Les doubles zooms permettent d'avoir un courant incident presque constant sur une large gamme d'énergie au niveau de l'aire vue par l'analyseur à la surface de l'échantillon [HARTING et READ, 1976]. Cette caractéristique, très importante, permet de calibrer le courant incident (qui est nécessaire dans la détermination des SEs) à une seule énergie. Le lecteur voulant plus de détails sur ce type de spectromètre pourra consulter le mémoire de Martin Lepage [LEPAGE, 1994].

Malgré le grand intérêt que suscite l'étude de l'impact des EBE sur des bases de l'ADN, très peu de données existent à ce jour autant en phase solide que gazeuse.

Chapitre 1 - Introduction

En fait, il existe dans la littérature seulement trois études expérimentales de spectrométrie électronique sur les bases de l'ADN. La plus ancienne [ISAACSON, 1972] mesure les SEs des états électroniques des bases ATU dans la phase condensée sur un substrat de carbone avec des électrons de 25 keV. La seconde étude [DILLON et al., 1989] est réalisée à une énergie intermédiaire de 200 eV, en phase gazeuse cette fois, sur les états électroniques de l'adénine. À ces énergies, ce sont les transitions électroniques permises optiquement qui dominent dans les spectres d'énergie perdues des molécules. L'étude la plus récente [ABOUAF et al., 2003a] mesure les états électroniques et vibrationnels de la thymine en phase gazeuse en fonction de l'angle et pour des énergies entre 2 et 90 eV. Le peu de nombre de travaux s'explique principalement par les difficultés techniques imposées par la faible pression de vapeur des bases de l'ADN. Pour les expériences en phase gazeuse, comme leur pression de vapeur est très faible, les molécules se déposent sur les hémisphères et les lentilles du spectromètre, engendrent des effets de charge, et ainsi nuisent à son bon fonctionnement. Un nettoyage complet est nécessaire après quelques jours de fonctionnement même si l'appareil est chauffé [ABOUAF et al., 2003b]. Pour les expériences en phase condensée, la pression de vapeur des bases de l'ADN est insuffisante, à température ambiante, pour déposer les bases par les voies conventionnelles (entrée des gaz) [voir Article II.B.2]. De plus, la sensibilité du spectromètre à la position de la cible ne permettrait pas de comparer les mesures entre différentes dépositions d'un système de déposition externe.

Le choix de commencer l'étude des bases par la thymine est principalement justifié par le fait que c'est la base de l'ADN qui a la plus basse température de sublimation.

Chapitre 2. Pré-discussion et liens entre les articles

Le projet de recherche est divisé en trois grandes étapes. La première étape est la conception, la construction, et le couplage au spectromètre d'électrons existant d'un système de purification et de sublimation pour la préparation *in situ* de minces films de substances solides. La seconde étape est le développement d'une technique pour mesurer les SEs absolues pour des molécules déposées en couches minces. Enfin, la dernière étape est l'étude des niveaux d'excitations des molécules et de leurs SEs. Cette étape commande aussi le développement d'un modèle pour calibrer la densité de surface des molécules.

A. Système de déposition de solides moléculaires (Article I)

Au départ, le système HREEL ne comprenait qu'une rampe d'introduction des gaz où seulement des gaz ou des liquides qui ont une grande pression de vapeur pouvaient être introduits dans le système. Un nouveau système de déposition devait être construit dans l'optique de faire de la spectroscopie électronique sur les bases de l'ADN, ou autres solides moléculaires. Le système devait avoir les caractéristiques suivantes : être en mesure à la fois de déposer de façon contrôlée des couches minces (quelques monocouches) de substances solides; protéger le spectromètre d'électrons lors de la déposition et du nettoyage de la cible; purifier le produit de ses contaminants (H₂O, solvants, ...); avoir une puissance radiative faible afin de ne pas désorber les substances déjà présentes sur la cible (par exemple l'argon); et enfin tenir compte des contraintes spatiales imposées par la

configuration du spectromètre existant. Comme aucun système commercial existant ne rencontrait ces exigences, nous avons dû en concevoir et construire un.

La solution retenue est un double cycle de sublimation et déposition. Dans un premier temps, une sublimation est faite à partir d'un four primaire situé dans une chambre annexe à la chambre principale et contenant la substance à étudier, devant un doigt de céramique. Cette opération, faite avec le doigt à température ambiante, sert à purifier la substance de ses solvants et à contrôler par le temps ou la température, quantité de la substance déposée. Dans un second temps, le doigt de céramique est amené face à la cible et son contenu sublimé. Un cône entourant le doigt de céramique sert à protéger le spectromètre des substances ainsi sublimées. Le même cône est remplacé devant la cible lors du nettoyage pour récupérer le matériel dégradé et ainsi éviter la contamination du spectromètre. La description du système de déposition est faite dans l'Article I et l'ensemble des plans est présenté en Annexe A. De plus, dans le but d'améliorer la stabilité en température et donc la reproductibilité des dépositions, un contrôleur de température a également été conçu et est décrit en Annexe B

B. Détermination des SEs d'excitations de molécules par impact électronique en phase condensée (Article II)

La seconde étape est le développement d'une nouvelle technique pour mesurer les SEs de molécules déposées en film mince. Une méthode utilisant la relation entre l'épaisseur d'un film d'une substance déposée sur un substrat métallique et sa réflectivité pour la diffusion élastique d'électron a été mise au point pour déterminer des SEs totales de diffusion [MICHAUD et SANCHE, 1987a]. Ces données ont, par la suite, été utilisées pour calibrer en intensité les spectres d'énergie perdue et

Chapitre 2 - Pré-discussion et liens entre les articles

extraire des SEs absolues d'excitations vibrationnelles [MICHAUD et SANCHE, 1987b] en utilisant une analyse de collisions multiples limitée à deux flux. Bien que cette méthode ait fait ses preuves, il est difficile de l'appliquer pour des molécules comme la pyrimidine ou la thymine qui étaient suspectées de se charger très rapidement car leurs affinités électroniques est près de 0 ou légèrement positive [NENNER et SCHULZ, 1975; WESOLOWSKI et al., 2001]. Cette suspicion s'est confirmée, la thymine se charge sous impact électronique de plusieurs Volts en quelques secondes pour des films de 3-4 monocouches et un courant incident de 0.7 nA. Une façon de minimiser ce phénomène de chargement est d'utiliser des couches minces. Pour ne pas avoir des effets indésirables attribués à la proximité du substrat métallique, un film inerte est déposé au préalable sur ce dernier à titre de séparateur.. Pour nos expériences, l'argon a été choisi car il offre une large plage d'énergie (i.e., ~ 12 eV) en deçà de son premier seuil d'excitation électronique à 11.7 eV. Nous avons donc opté pour une approximation de couches minces dans l'élaboration de la technique de mesure de SE.

Dans une première approche, nous avons choisi la pyrimidine, qui est analogue à la cytosine et la thymine dans l'ADN et à l'uracile dans l'ARN, comme prototype pour développer la méthode pour extraire les SEs de diffusion des électrons sur ces bases. Puisque cette molécule est en phase liquide sous conditions normales et que sa pression de vapeur est suffisante, nous pouvons effectuer la déposition avec notre technique conventionnelle. Ceci facilite la préparation des films et le contrôle de leurs épaisseurs.

Dans le but de faciliter la compréhension de la méthode pour extraire les SEs pour le lecteur, les grandes étapes sont résumées ici. Toute la procédure pour

Chapitre 2 - Pré-discussion et liens entre les articles

extraire la SE est basée sur la formule suivante provenant du modèle développé dans l'Article II. Dans des conditions de couche mince et de collision simple la SE intégrée $\sigma_r(E_0, E - E_0)$ par unité d'énergie pour un électron d'énergie E_0 de perdre une énergie $E - E_0$ dans le film est simplement :

$$\sigma_r(E_0, E - E_0) \approx \frac{I(\theta_p, \varphi_p, E_0, E - E_0) \cos \theta_0}{I_0(\theta_p, \varphi_p, E_0) n_s L}$$

Donc, pour extraire la SE $\sigma_r(E_0, E - E_0)$, il suffit de diviser un spectre d'énergie perdue $I(\theta_p, \varphi_p, E_0, E - E_0)$ par le courant incident différentiel effectif $I_0(\theta_p, \varphi_p, E_0)$ et la densité de surface $n_s L$ du film déposé. Les quantités L et n_s sont l'épaisseur (i.e., nombre de monocouches) et la densité de surface par monocouche du film déposé, respectivement. La direction du faisceau incident est définie avec l'angle polaire θ_0 tandis que la direction de diffusion est définie avec les angles polaire θ_p et azimutal φ_p par rapport à la normale entrante de la surface du film. Le courant $I_0(\theta_p, \varphi_p, E_0)$ peut être compris comme étant la portion des électrons incidents qui seraient diffusés dans l'angle solide spécifique (θ_p, φ_p) de l'analyseur par un milieu idéal dont le coefficient de réflexion est égal à un (i.e. tous les électrons sont réfléchis à l'extérieur du film) tout en respectant la distribution angulaire du milieu diffusant. La SE pour une perte d'énergie donnée est trouvée en intégrant le signal sous la distribution correspondant à cette perte. La contribution due au séparateur d'argon est tenue en compte en soustrayant un signal de fond. Dans le cas où un électron est diffusé vers l'avant ou vers l'arrière avec la même probabilité cette valeur de SE $\sigma_r(E_0, E - E_0)$ correspond à la demi de la SE intégrée.

Chapitre 2 - Pré-discussion et liens entre les articles

L'Article II est divisé en trois principales sections : la première section concerne le développement du modèle résumé ci-dessus, la seconde section consiste en l'analyse spectroscopique des états électroniques et vibrationnels de la pyrimidine et la dernière section présente leurs SEs d'excitation par impact électronique.

C. Détermination des SEs d'excitations de la thymine par impact électronique (Articles III et IV)

La dernière étape du projet de recherche est d'appliquer la méthode développée dans l'article II pour mesurer des SEs sur une des bases de l'ADN. La thymine a été choisie car c'est la molécule dont la température de sublimation est la plus basse des 4 bases, ce qui facilite sa déposition.

L'article III concerne l'étude des états vibrationnelles de la thymine et la détermination de leurs SEs d'excitation par impact électronique. Une procédure pour mesurer le recouvrement de la surface du séparateur d'argon par les molécules déposées y est également décrite. Dans cette technique, l'atténuation du faisceau spéculaire est utilisée pour déterminer directement le recouvrement moléculaire qui peut ensuite être exprimé en nombre de monocouches « L ». Dans l'Article IV, l'étude est prolongée aux états électroniques de la thymine et à la détermination de leurs SEs d'excitation par impact électronique.

Nous trouvons dans les pages suivantes les articles concernant ces différentes études. Il faut noter que la méthode expérimentale, les résultats ainsi qu'une discussion et une conclusion spécifique à chaque article y sont inclus. La discussion de la présente thèse se concentre donc sur des éléments qui n'ont pas été

Chapitre 2 - Pré-discussion et liens entre les articles

discutés en détail et sur la comparaison entre la pyrimidine et la thymine. Enfin une conclusion générale qui résume l'ensemble des travaux et qui les situe dans une perspective plus globale est présentée.

Chapitre 3. Article I

Double sublimation system to deposit molecules from solid organic compounds onto a cryogenic substrate: Thymine on solid argon

P. L. Levesque, M. Michaud, et L. Sanche
Rev. Sci. Instr. (soumis)

Double sublimation system to deposit molecules from solid organic compounds onto a cryogenic substrate: Thymine on solid argon

P. L. Levesque, M. Michaud and L. Sanche[†]

Groupe en Science des Radiations, Département de Médecine Nucléaire et Radiobiologie, Faculté de Médecine, Université de Sherbrooke, Sherbrooke Québec, Canada J1H 5N4

Abstract

We report on the design, operation, and performance of a double sublimation system for the deposition of submonolayer up to few-layer of a low-vapor pressure molecular solid compound onto a cryogenic substrate. The system consists of a primary oven (i.e., crucible type) to degas and first sublime the compound onto the tip of a secondary oven (i.e., finger type), which is then used to transport the purified compound inside an analysis chamber and sublime it just in front of the cryogenic substrate. The latter is kept at exactly the same position all the time, which is essential for experiments sensitive to target position. Besides, the negligible radiant heat transfer from the tip of the secondary oven allows operation in presence of a cryogenic substrate consisting of an inert gas solid. The overall performance of the system is studied by EEL spectroscopy for thymine deposited onto a multilayer film of Ar used as an inert cryogenic substrate.

[†] Canada Research Chair in the Radiation Sciences

A. Introduction

There is an increasing interest to study large organic molecules (e.g., phthalocyanines) and biomolecules (e.g., DNA bases, nucleosides, nucleotides, and amino acids) physisorbed or chemisorbed on a surface at cryogenic temperature.^{1, 2} These molecular compounds are usually solid at room temperature and have very low-vapor pressures typically well below 10^{-11} Torr. Many designs of evaporation or sublimation system are available in the literature for various applications under ultra high vacuum (UHV) conditions. Most of them have been designed for metal evaporation,³ epitaxial growth,^{4, 5} and atomic deposition.⁶ Biomolecules, such as DNA bases, have been generally deposited on various metals and metal oxide substrates by evaporation from Knudsen cells.^{7, 8} What is common to all of these systems is that they rely on a single primary sublimation of a compound in front of a host substrate. The latter generally needs to be transferred, rotated, or else moved from its original position toward a preparation chamber and then back.⁹

In order to sublimate large organic or biological molecules, the corresponding solid compounds must generally be heated to an elevated temperature but not too high so as to avoid molecular decomposition. Yet, the solvents involved in the synthesis of these molecules may still be present in the bulk of the solids. Also, polar molecules are well known to maintain a certain degree of hydration, which in the case of dry DNA may amount to about two water molecules per base pair.¹⁰ Therefore, sublimating such solid compounds directly in front of a cryogenic substrate is most likely to make molecular deposits contaminated by the volatile impurities being released upon heating. Furthermore, in a vacuum system, it exists

various residual partial pressure of gases (e.g., air) that may condense during the course of an experiment. While the latter source contamination is readily minimized by working under UHV condition (i.e., $< 10^{-10}$ Torr) during a limited amount of time, the former one will be shown to be eliminated by using a double sublimation procedure. An approach akin to this has already been proved to be useful to discriminate against various solvent impurities in studying thin solid film of large aromatic hydrocarbon molecules deposited on thin solid films of Ar.¹¹

In principle, reproducibility in a measurement is better achieved when the low-vapor pressure compound can be condensed or deposited without moving the host substrate. Besides, the compound must not be allowed to migrate away on the measuring instruments and all over in the analysis chamber. Both of these requirements can be fulfilled by a sublimation system that can be moved close to a fixed substrate and back, thus offering very efficient and confined depositions. In practice, this calls for a compact system able to operate without hindrance in an analysis chamber and which develops a low radiant heating especially when the substrate consists of an inert gas solid film.

There is still a need for a design incorporating all the above criteria, especially regarding the deposition without contamination and the measurement reproducibility. We describe here the construction and operation of a double sublimation system to deposit submonolayer up to few layers of molecules from low-vapor pressure compounds onto a cryogenic substrate. The proposed system consists essentially of two parts: a primary oven to degas and make a first sublimation of the compound onto a secondary oven that is then used to transport the purified compound in an analysis chamber and make a second sublimation just

in front of the cryogenic substrate. The latter, which may consist of a multilayer film of Ar (i.e., inert spacer) grown on a Pt substrate held at 18 K, is maintained at exactly the same position during all the time and for many repetitive depositions. The sublimation system is presented coupled to our existing electron-energy loss (EEL) apparatus. The operation of the primary and secondary ovens are analyzed separately and their overall performances studied by EEL spectroscopy for thymine deposited on top of the Ar spacer.

B. Design

An overview of the double sublimation system is shown in Fig.1 along with the analysis chamber. It consists essentially of a primary oven (A) (i.e., crucible type) housed a first load-lock chamber and which can be translated just in front a secondary oven (B) (i.e., finger type) inside a second load-lock chamber. The whole sublimation system, which is bakeable to a temperature of 150 °C, is maintained at a base pressure of about 5×10^{-10} Torr by a 56 l/ sec turbomolecular pump (C). The purposed of the primary oven A is to degas and purify a low-vapor pressure compound by sublimation-condensation onto the tip of the secondary oven B. The secondary oven B, whose tip only can be heated, is used to transfer and sublimate the purified compound either in proximity of a 0-200 AMU residual gas analyzer (RGA) in the second load-lock chamber or just in front of a cryogenic substrate in the analysis chamber. The cryogenic substrate consists here of a platinum (Pt) foil maintained at a temperature of about 18 K by mechanical contact to a closed-cycle helium refrigerator. Thus such a sublimation system introduces into the analysis

chamber just a tiny amount of material necessary to make submonolayer up to few-layer of molecules on the cryogenic substrate. Also, to prevent possible decomposition of a compound as well as to rule out any insidious effects due to the metal surface, a multilayer film of Ar (99.9995% Matheson of Canada Ltd.) may be used as an inert spacer.

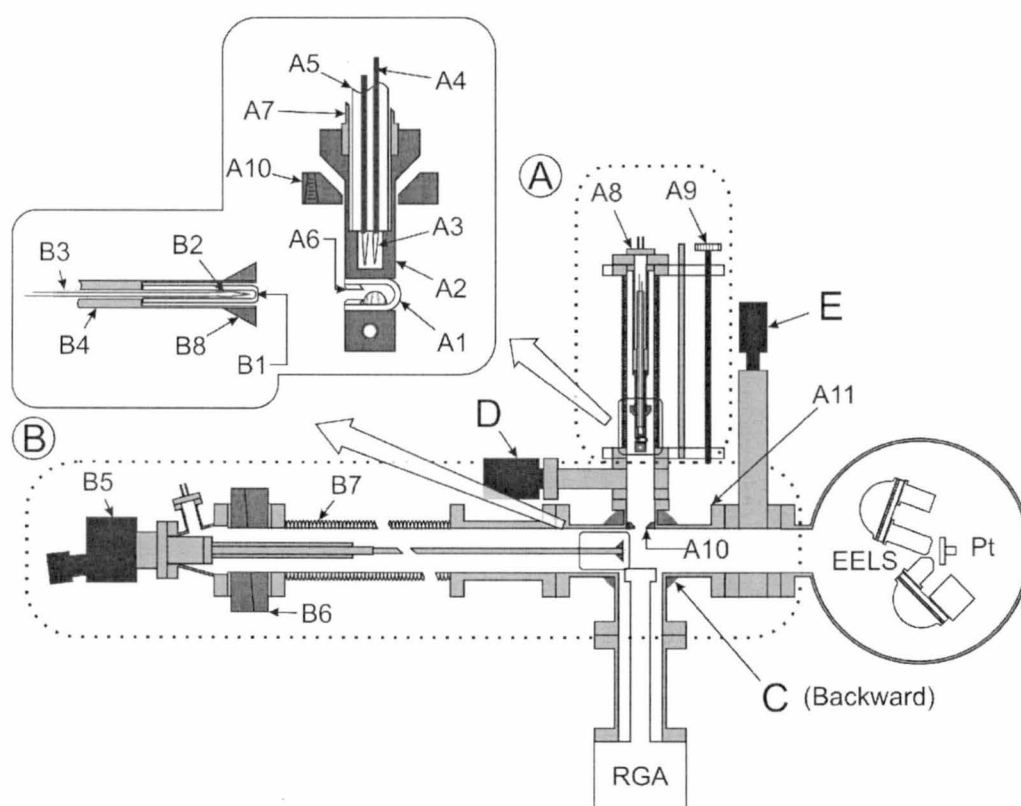


Fig. 1. Schematic diagram of the double sublimation system; A - primary oven, A1 - ceramic crucible, A2 - copper block, A3 - tungsten filaments, A4 - stainless-steel wires, A5 - multibore ceramic rod, A6 - fish spine bead, A7 - stainless-steel tube, A8 - electrical feedthrough, A9 - linear translator, A10 - copper funnel, A11 - 6-way cross chamber, B - secondary oven, B1 - ceramic finger, B2 - tungsten filament, B3 - multibore ceramic rod, B4 - 304 stainless-steel rod, B5 - rotary drive, B6 - acu-port, B7 - linear translator, B8 - optional conical shield, C - turbomolecular pump, D - gate valve, E - gate valve, RGA - residual gas analyzer, EELS - electron-energy-loss spectrometer, Pt - platinum substrate at cryogenic temperature.

The present analysis chamber houses an EEL spectrometer (EELS) consisting of two hemispherical electrostatic deflectors: a monochromator, which can be rotated from 14° to 70° from the normal to the sample, and an analyzer fixed at 45° at the opposite azimuth, as described in detail elsewhere.¹²

The primary and secondary ovens were designed mostly with commercial parts (i.e., crucible, finger, and multibore ceramic rods) all made of high purity alumina (Al_2O_3) ceramic from Alfa Aesar. Besides these parts needed to be modified only slightly from their original shapes and dimensions. Ceramic offers chemical stability at high temperatures, good thermal conductivity as well as electrical insulation. All materials and other parts entering into the whole assembly are compatible with UHV conditions.

1. *Primary oven construction*

The primary oven A is built around a 8-mm outside diameter ceramic crucible (A1). The latter is press fitted into a block (A2) made of copper and having a conical shaped base. The copper block A2 is heated internally by two incandescent 10-mm length tungsten filaments (A3). The filaments A3 are spot-welded to two pairs of 304 stainless-steel wires (A4) passing through a multibore ceramic rod (A5). A fish spine bead (A6) is used to reduce the aperture size of the crucible A1 down to a diameter of 2.5 mm and prevents also the lost of the fine powdered sample. The copper assembly is held by a thin 304 stainless-steel tube (A7) fixed to an electrical feedthrough (A8), which is mounted on a 15-cm linear translator (A9) from McAllister. The tungsten filaments A3 are heated by highly regulated DC power supplies from Kepco. The temperature of the copper block A2 is monitored

by a chromel-alumel thermocouple. The conical shape at the base of the copper block A2 allows to cool quickly the primary oven A and thus stop promptly the sublimation when pushed against a mating copper funnel (A10). The latter, which serves as a large thermal sink, is press-fitted inside a port of a 6-way cross chamber (A11) by means of a pipe thread type screw making the radius of the funnel to enlarge.

2. Secondary oven construction

The secondary oven B consists of a hollow ceramic finger (B1) cut from a 4-mm outside diameter ceramic crucible. The original hemispherical closed end was machined flat and very thin over a diameter of 2 mm so as to allow quick temperature rises upon heating from inside with a 15-mm length tungsten filament (B2). The hollow finger B1 is fitted over a 2-mm outside diameter ceramic rod (B3). The latter has two bores allowing to pass stainless-steel power wires onto which the filament B2 is spot welded. The ceramic rod B3 is inserted into a drilled 304 stainless-steel rod (B4) of 6.4-mm outside diameter and locked in place by two 0-80 screws (not shown). The stainless-steel rod B4 is coupled to an extended rotary drive (B5) from Vacuum Generators. The latter, which is equipped with an acu-port (B6) from Huntington Lab., is mounted on a 40-cm linear translator (B7) from McAllister. The secondary oven B can thus be aligned within the second load-lock chamber to collect the sublimating compound from the primary oven A, and further be translated inside the analysis chamber where it is positioned near the cryogenic substrate. An optional conical shield (B8), which is appended to the tip of the oven,

prevents the low-vapor pressure compounds to sublime away onto the measuring instruments during their deposition on the substrate or removal from it.

C. Operation

1. Primary oven

The compound, which may be in the form of a fine powder in its bulk state, is initially introduced into the ceramic crucible A1 of the primary oven A and inserted in the first load-lock chamber. The gate valve (D) is kept closed throughout this operation to confine the atmospheric pressure only within the first load-lock chamber. Otherwise, the gate valve D is opened to allow pumping down via the second load-lock chamber as well as during sample heating. The compound is first degassed in the first load-lock chamber at a temperature well below the sublimation onset during several hours. The oven is then translated into the second load-lock chamber where the crucible A1 is aligned axially at about 2 mm from the tip of the finger B1. The latter may be held at room temperature or just below the sublimation onset of the compound. The temperature is risen further at a sufficiently high value to enable the compound to sublime but not too much so as to avoid its decomposition. After few minutes, the oven is cooled down quickly by making a good mechanical contact with the matting funnel A10 so as to stop promptly the sublimation and finally moved back inside the first load-lock chamber. This first step is essential to make the compound on the finger tip completely free from the volatile impurities that are normally present in the bulk state. Moreover, it allows to

control and limit to a minimum the number of molecules from the low-vapor pressure compound to be eventually deposited onto the cryogenic substrate.

Typical temperature changes of the primary oven A, as monitored on the copper block A2, are shown as a function of time (t) in Fig.2. In Fig. 2(a), the oven is heated from room temperature at t = 0 min to 100 °C in less than 5 min with 6 A (i.e., 15 °C/min) passing through the filaments.

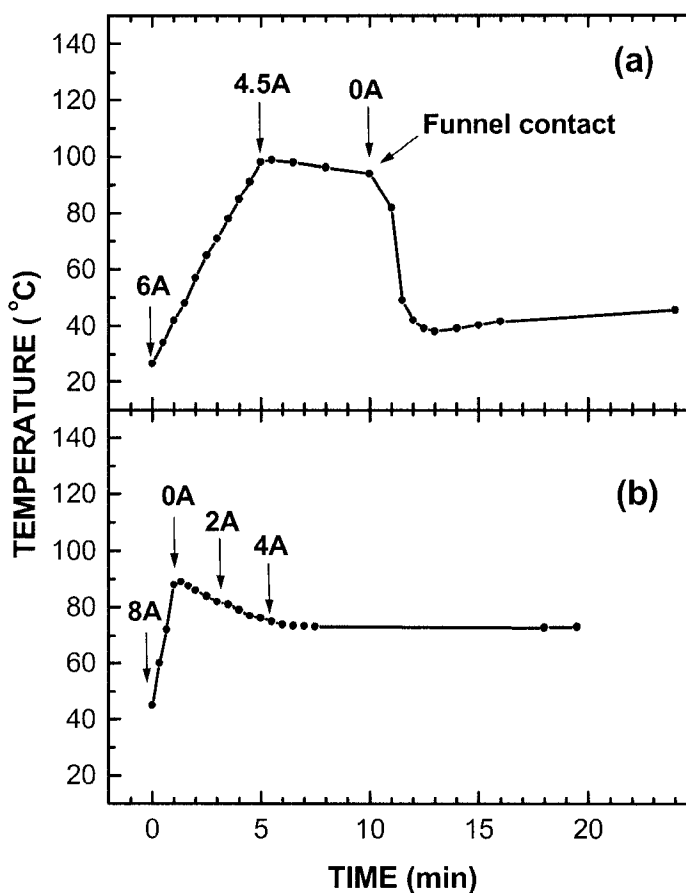


Fig. 2. Temperature of the primary oven A as a function of time. (a) The temperature rises from 25 to 100 °C in less than 5 min with 6 A and is maintained at about this value during another 5 min by lowering the current to 4.5 A. At 10 min the current is turned off and the oven cooled down quickly to 40 °C by mechanical contact with the copper funnel. (b) At 0 min the oven is seen to be heated at a rate of 45 °C/min with 8 A. At t = 5 min the temperature is maintained at 75 ± 0.5 °C for more than 10 min.

It is maintained at about this temperature during another 5 min by lowering the current to about 4.5 A. At $t = 10$ min, the current is turned off and the oven forced to cool down to 40 °C within 2 min by making mechanical contact with the thermal sink (i.e., matting funnel A10). Following the mechanical separation at $t = 12$ min, the temperature is seen to increase slightly due to the slow heat transfer from both the ceramic rod A5 and the stainless-steel tube A7 back to the copper block. For non-decomposing samples, the oven may be operated at higher temperature up to 300 °C with 6 A passing through the filaments. In Fig. 2(b), the oven is seen to be heated more quickly from 45 up to 90 °C in just one minute (i.e., 45 °C/min) with 8 A, which is the maximum current allowed to pass through the filaments. At $t = 1$ min the current is turned off for two minutes, at $t = 3$ min it is risen to 2 A for two more minutes and increased further up to 4 A at $t = 5$ min where the temperature is maintained manually at 75 ± 0.5 °C during more than 10 min. A better temperature regulation of ± 0.2 °C over an hour period was achieved by using a simple temperature controller.¹³

The sublimation of a compound from the primary oven A was investigated with thymine, which has the highest vapor pressure among the DNA basis. Thymine, which is available as a fine powder with a stated purity of 99% (Aldrich Chemical Ltd.), was introduced into the crucible A1, degassed for several hours at about 50 °C, and sublimated directly onto a 6-mm diameter quartz crystal microbalance (Edwards) at a distance of 5 mm. Several mass condensation rates per unit surface (W_{cond}) in $\text{g s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ were recorded for different fixed oven temperatures T_{oven} between 330 and 350 K. On the other hand, the mass sublimation rate per unit

surface (W_{sub}) of a compound heated at temperature T is predicted by the combined gas kinetic and vapor pressure (i.e., Clausius–Clapeyron) equation to be,¹⁴

$$W_{\text{sub}} = P_0 \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \exp(-\Delta_{\text{sub}}H / RT). \quad (1)$$

In this expression, $\Delta_{\text{sub}}H$ is the enthalpy of sublimation, R is the ideal gas constant, M is the molar mass of the compound, and finally P_0 is a constant having a unit of pressure. Assuming simply in Eq. 1 that W_{sub} is equivalent to W_{cond} , and T is the same as T_{oven} , the quantity $W_{\text{cond}}\sqrt{T_{\text{oven}}}$ obtained for different oven temperatures are shown plotted on a vertical logarithmic scale versus $1/T_{\text{oven}}$ in Fig. 3. Despite some scatters in the data, the plot exhibits a linear behavior within the present temperature range.

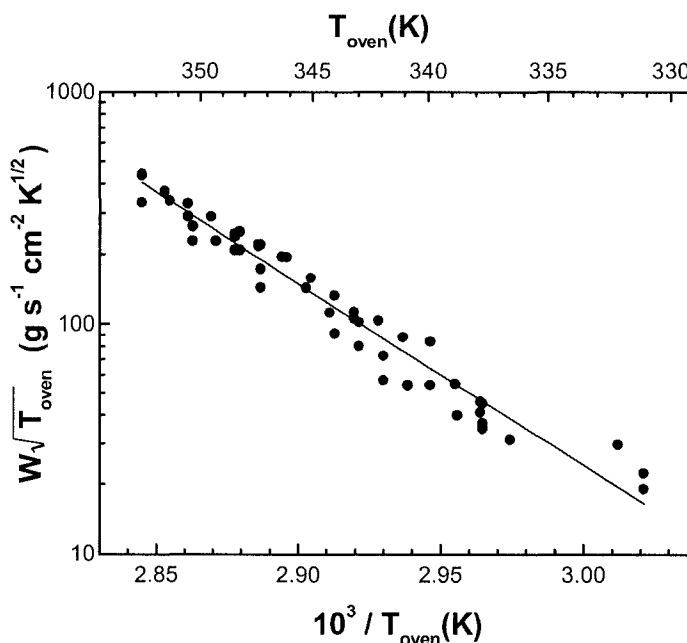


Fig. 3. Semilogarithmic plot of the mass condensation rate of thymine on the quartz crystal microbalance ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^2$) multiplied by the square root of the primary oven temperature T_{oven} (K) versus the inverse of T_{oven} (K). The straight line results from a least-square-fit analysis of the data and the value of the slope represents the enthalpy of sublimation $\Delta_{\text{sub}}H$ within this temperature range.

From the slope of the straight line passing through the data, one further finds a value of $151 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ for $\Delta_{\text{sub}}H$. The accepted values for thymine are about 125 kJ mol^{-1} within the 378 - 438 K range, whereas under standard conditions they are lying between 124.3 and 138 kJ mol^{-1} .¹⁵ The present higher value, which reflects in effect a lower sublimation rate than the one expected from the oven temperature, could be simply traced back to the above two assumptions. More specifically, owing to the finite thermal conductance of the different oven parts, the true temperature of the sublimating thymine could be slightly lower than the corresponding temperature on the copper block (i.e., $T \leq T_{\text{oven}}$). Besides, since the quartz crystal microbalance was rather close to the oven and thus also subjected to heating, condensed thymine could be sublimating concurrently away from the crystal thus yielding a net amount being smaller (i.e., $W_{\text{cond}} \leq W_{\text{sub}}$).

In practice, a thymine condensation rate of about $4.8 \times 10^{-10} \text{ g s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ or $2.3 \times 10^{12} \text{ molecules s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ is obtained with an oven temperature of $69 \text{ }^\circ\text{C}$. Assuming a density of $2.28 \times 10^{14} \text{ molecules cm}^{-2}$ for one layer,¹⁶ such a condensation rate is equivalent to a film growth of about $0.01 \text{ layer s}^{-1}$, which is the right order of magnitude to control the deposition of submonolayer up to few-layer thick films. Higher condensation rates can be readily achieved by increasing the oven temperature by only few degrees.

2. Secondary oven

In the second step, the gate valve (E) separating the analysis chamber from the second load-lock chamber is opened, the secondary oven B with the purified compound on its tip translated into the analysis chamber and positioned at about 5

mm from the cryogenic substrate. The ceramic finger B1 is heated briefly at its tip to sublime completely the purified compound, then withdrawn, and the gate valve E closed behind.

The sublimation rate of the secondary oven B for thymine was studied independently in the second load-lock chamber by monitoring with the RGA the signal of the most intense fragments (i.e., 55 AMU) in the cracking pattern.¹⁷ The signal following from a 6-min exposition to the primary oven A heated at 76 °C (i.e., ~ 10-layer deposit) is presented as a function of time in Fig. 4 for a typical programmed current applied to the finger-tip filament B2. The current is increased linearly from 0 A at $t = 0$ sec up to 1.3 A at $t = 45$ sec so as to avoid unnecessary stresses in the filament assembly.

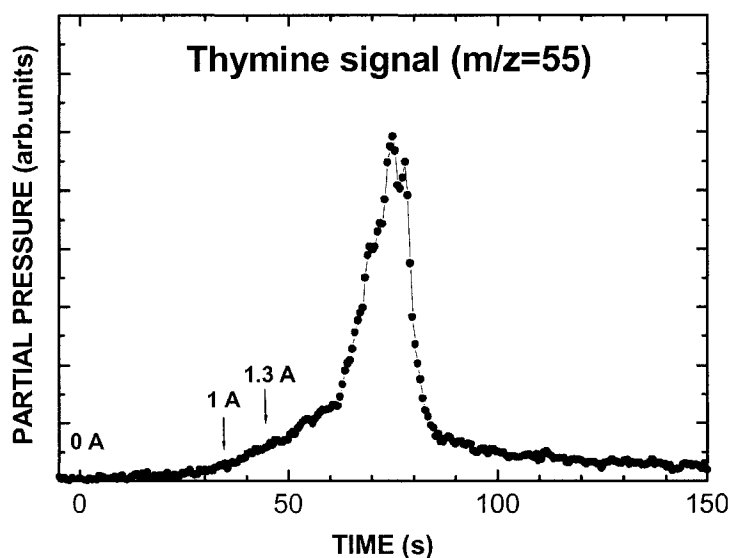


Fig. 4. Sublimation rate of thymine from the tip of the secondary oven B observed by monitoring with the residual gas analyzer the most intense fragments (i.e., 55 AMU) in the mass cracking pattern as a function of time. In a first step, the tip was exposed to thymine sublimation from the primary oven A to make a deposit of about 10 layers.

When the current reaches 1 A at $t = 35$ sec, the filament is heated to a dark red glow as seen through the ceramic, and the sublimation of thymine is already initiated. In absence of temperature monitoring, it can be further estimated from considering the integral of the sublimation rate as corresponding to the 10-layer deposit, along with the vapor pressure data (Fig. 3), that the tip temperature would be roughly 70 °C. For $t \geq 45$ sec, while the current is maintained at 1.3 A, the signal is observed to increase steeply and to reach a maximum at $t = 70$ sec followed by a sudden drop indicating a complete thymine removal from the tip. The sublimation rate at the maximum, which is about 20 time larger than that at 35 sec, would suggest a tip temperature of roughly 90 °C, upon extrapolating the vapor pressure data. The background signal after the sublimation peak is due to the compound that deposited on the finger part behind the tip and which is desorbing with prolonged heating.

In the second step, a major difficulty to overcome is the contamination of the cryogenic substrate by condensables (e.g., air) from various sources. Considering that throughout this step, which lasts usually just few minutes, a pressure within 10^{-10} Torr can be maintained in the second load-lock chamber; the contamination originating from this chamber is found to be negligible in practice. On the other hand, exposition of the cryogenic substrate to CO emission from the incandescent filament B2 and gases that may be released from the heated ceramic finger B1, along with radiant heat transfer from the finger tip in presence of an Ar substrate, could be of more concerns.

Outgassing from the secondary oven B was investigated separately in the second load–lock chamber using again the RGA facing the ceramic finger B1 but in absence of thymine on its tip. As expected, the mass spectrum was dominated by the

emission of CO when the current passing through the finger-tip filament B2 was higher than 2.2 A. At lower current values, however, we found that N₂ was mostly outgassing. In Fig. 5, the measured N₂ signal is shown piecewise for different current settings applied to the filament as a function of time. The signal is observed to rise sharply at first only for settings larger than 1.4 A then to decrease slowly toward a stabilization. Heating with a higher current does not seem to change this trend as suggested by the two 1.6-A recordings. Outgassing of N₂ at 1.3 A or below, if not negligible, is too small to be detected in the background signal. This value sets in practice the upper limit to the current applied on the secondary oven for a N₂-free sublimation and deposition of a low-vapor pressure compound on a cryogenic substrate.

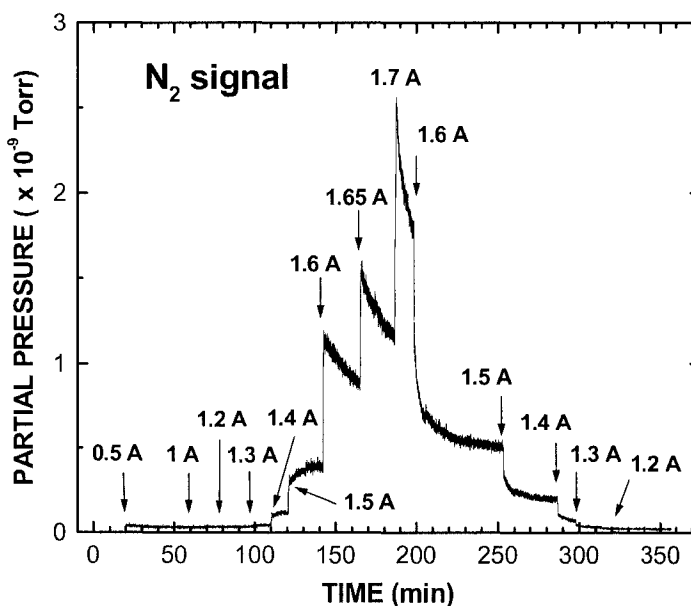


Fig. 5. Signal of N₂ from the secondary oven B as monitored by the residual gas analyzer for different settings of the current heating the ceramic finger tip B1 as a function of time. No outgassing of N₂ is detected at a current of 1.3 A or below.

The radiant heat transferred from the tip of the ceramic finger B1 to the cryogenic head was calculated with the modified Stefan-Boltzmann equation. In the case of two circular surfaces separated by a distance d and enclosed in a third remote surface with a very large area (i.e., room), but which is not considered to exchange heat, the radiant heat transfer rate is given by¹⁸

$$q_{net} = \frac{\sigma A_1 (T_1^4 - T_2^4)}{\frac{A_1 + A_2 - 2A_1 F_{12}}{A_2 - A_1 F_{12}^2} + \left(\frac{1}{\varepsilon_1} - 1\right) + \frac{A_1}{A_2} \left(\frac{1}{\varepsilon_2} - 1\right)}. \quad (2)$$

In this expression, σ is the Stefan-Boltzmann constant, A_1 and A_2 the area of the hot and cold surface, T_1 and T_2 their absolute temperatures, ε_1 and ε_2 their emissivities, and F_{12} the radiation shape factor for two parallel circular surfaces. Considering a 4-mm diameter tip of ceramic ($\varepsilon_1 = 0.3$) heated between 350 and 575 K at a distance of 5 mm from a 30-mm diameter Pt substrate ($\varepsilon_2 = 0.1$) held at 18 K, along with a computed shape factor F_{12} of 0.9, q_{net} is found to lie between 3 and 22 mW. Such a low heat transfer rate is essentially due to the small size of the finger tip. Given the cooling capacity of 2 W at 20 K quoted for the present refrigerator, this additional heat load has a negligible impact on the second stage as it is estimated to yield a temperature rise of only 0.1 K with the finger tip heated to 575 K.

D. Performance

Outgassing from the secondary oven B along with radiant heat transfer in the second step was further verified *in situ* with the clean ceramic finger tip B1 positioned at 5 mm from a five-layer film of Ar condensed on the Pt substrate. Since

vibrational EEL spectroscopy is very sensitive to surface contamination, we searched for any changes in the spectra of the Ar substrate prior to and following expositions to different tip heating currents. In Fig. 6, we show the spectra recorded at an incident energy of 2.5 eV without heating the tip (bottom), after heating the tip with 1.3 A during 3 min (middle), and after heating the tip with 1.7 A during also 3 min (top). As expected from the RGA analysis (Fig. 5), only the top spectrum concurs with the presence of N₂. The vibrational progression is closely akin to that found at the same incident electron energy in the EEL spectrum of a multilayer film of N₂ condensed on Pt.¹⁹ Such an enhancement of the vibrational excitations of N₂ by electron impact is due to the formation of a low-energy shape resonance of ²Π_g symmetry.

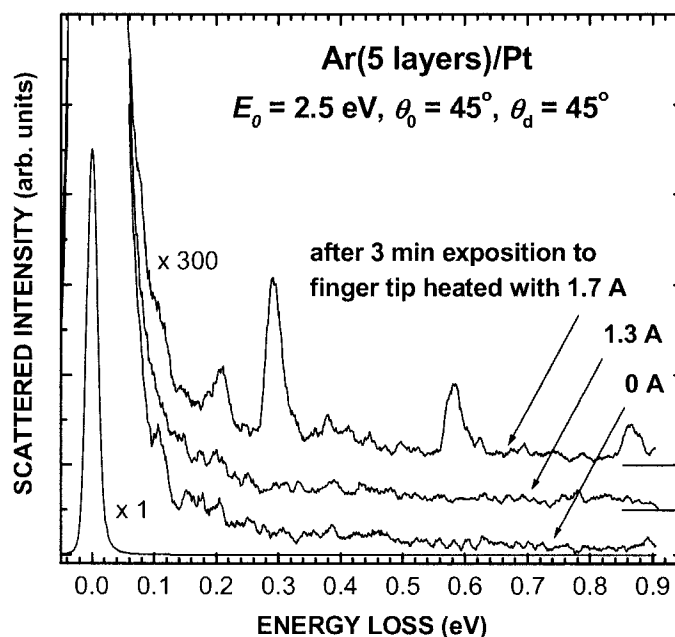


Fig. 6. Vibrational EEL spectra for 2.5-eV electrons incident on a five-layer film of Ar: (bottom) without heating the ceramic finger tip B1, (middle) after 3 min exposition to finger tip heated with a current of 1.3 A, and (top) after 3 min exposition to finger tip heated with a current of 1.7 A.

Contamination of the cryogenic substrate by N₂ and CO, the latter of which is revealed by the RGA only at higher heating currents, becomes negligible in fact when the finger tip is heated with a current of 1.3 A or below. The remaining small EEL features in the 1.7 A spectrum are ascribed to low-vapor pressure compounds that eventually desorb from the secondary oven, as noted above in the RGA monitoring of thymine (Fig. 4). By cutting short the exposition time, that is by moving quickly the secondary oven back into the second load–lock chamber, and lowering the current this effect can be readily reduced.

The present sublimation system has been used previously to deposit sub-monolayer up to few layers of thymine on top of a five-layer spacer of Ar condensed on the Pt substrate.²⁰ A method to determine and monitor the molecular coverage has also been presented in Ref. 20. Given fixed sublimation parameters for the secondary oven, as for instance heating the ceramic finger tip with 1.1 A during 3 min, the amount of molecular deposit is controlled within an accuracy of about 20% by the primary oven in the first step. In Fig. 7, we show the vibrational EEL spectra recorded at an incident electron energy of 4 eV for 0.6, 1.1, and 2.3 layers of thymine deposited on top of the Ar spacer. Except for replacing the Ar spacer with a new one, which may slightly differ in thickness, each thymine deposition were made without moving the cryogenic substrate. The EEL intensities are found to be directly proportional to the amount of thymine up to about 1.1 layers and then to tend progressively to a saturation level at higher coverages. The system can also be used to prepare multilayer films, but in this case the determination of the coverage becomes less accurate. Besides, such thick films are found to charge negatively up

to a potential of several eV within generally few minutes of exposition to low-energy electrons and thus have to be replaced more frequently.

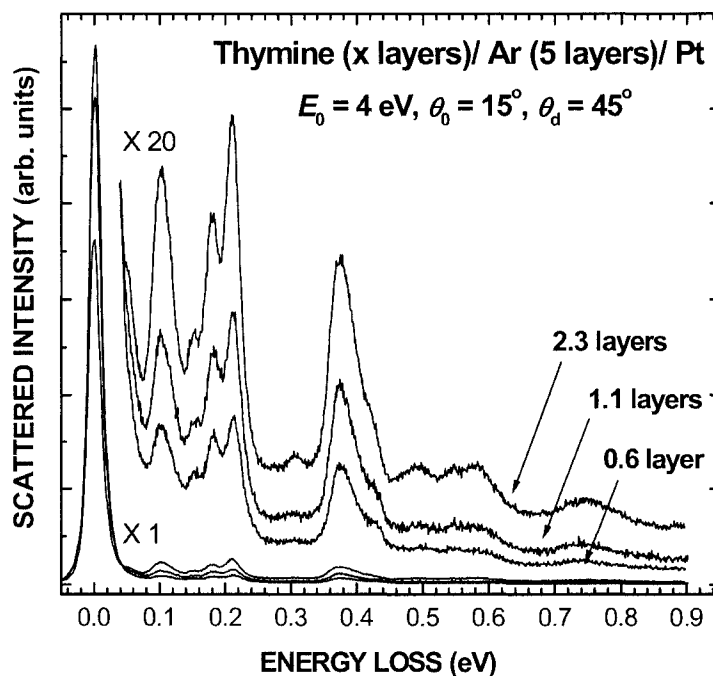


Fig. 7. Vibrational EEL spectra for 4-eV electrons incident on 0.6, 1.1 and 2.3 layers of thymine deposited by the secondary oven B onto a five-layer film of Ar condensed on a polycrystalline Pt substrate at a temperature of 18 K. Each of these depositions follows from heating the secondary oven with a fixed 1.1 A during 3 min to sublimate completely the purified compound obtained at its tip from the primary oven A.

Acknowledgements

P. L. Levesque gratefully acknowledges financial support from the Canadian Institutes of Health Research (CIHR) in the form of a doctoral research award. This research was supported by the CIHR.

References

- ¹ X. H. Qiu, G. V. Nazin, W. Ho, *Science* **299**, 542 (2003).
- ² C. Hamai, H. Tanaka, and T. Kawai, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 1313 (1999)
- ³ Y. W. Beag, K. Egawa, and R. Shimizu, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 3647 (1993).
- ⁴ C. W. Caldwell and K. Müller, *Rev. Sci. Instrum.* **39**, 860 (1968).
- ⁵ J. Kirschner, H. Engelhard, and D. Hartung, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 3853 (2002).
- ⁶ N. Nilius, T. M. Wallis, and W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 046808 (2003).
- ⁷ H. Tanaka, J. Yoshinobu, M. Kawai, and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L244 (1996).
- ⁸ R. Akiyama, T. Matsumoto, and T. Kawai, *J. Phys. Chem. B* **103**, 6103 (1999).
- ⁹ M.-A. Herve du Penhoat, M. A. Huels, P. Cloutier, J.-P. Jay-Gerin, and L. Sanche, *J. Chem. Phys.* **114**, 5755 (2001).
- ¹⁰ S. G. Swarts, M. D. Sevilla, D. Becker, J. C. Tokar, K. T. Wheeler, *Radiat. Res.* **129**, 333 (1992).
- ¹¹ P. Swiderek, M. Michaud, G. Hohlneicher, and L. Sanche, *Chem. Phys. Lett.* **175**, 667 (1990).
- ¹² L. Sanche and M. Michaud, *Phys. Rev. B* **30**, 6078 (1984).
- ¹³ P. L. Levesque, Ph.D. Thesis, Université de Sherbrooke, 2005.
- ¹⁴ L. A. Torres, I. Hernandez-Contreras, J. A. Guardado, M. G. Gonzalez, *Meas. Sci. Technol.* **5** (1994) 51.
- ¹⁵ <http://webbook.nist.gov>.
- ¹⁶ P. L. Levesque, M. Michaud, W. Cho, L. Sanche, *J. Chem. Phys.* (in press)

¹⁷ A. Cornu and R. Massot, in *Compilation of Mass Spectral Data, by Molecular Weight*, 2nd ed. (Heyden, New York, 1979), Vol. 1, Part A, p. 51.

¹⁸ J. P. Holman, *Heat Transfert*, 8th ed. (McGraw-Hill, USA, 1997). Chap. 8, pp. 394-516.

¹⁹ M. Michaud, P. Cloutier, and L. Sanche, *Phys. Rev. B* **49**, 8360 (1994).

²⁰ P. L. Levesque, M. Michaud, L. Sanche, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **208**, 225 (2003).

Chapitre 4. Article II

Absolute vibrational and electronic cross sections for low-energy electron (2-12 eV) scattering from condensed pyrimidine

P. L. Levesque, M. Michaud, et L. Sanche
J. Chem. Phys. **122**, 094701 (2005)

Absolute vibrational and electronic cross sections for low-energy electron (2-12 eV) scattering from condensed pyrimidine

P. L. Levesque, M. Michaud and L. Sanche[†]

Groupe en Science des Radiations, Département de Médecine Nucléaire et Radiobiologie, Faculté de Médecine, Université de Sherbrooke, Sherbrooke Québec, Canada J1H 5N4

Abstract

Low-energy vibrational and electronic electron-energy-loss (EEL) spectra of pyrimidine condensed on a thin film of solid argon held at 18 K are reported for the incident-energy range of 2-12 eV. Sensitivity to symmetry and spin forbidden transitions as well as correlations to the triplet states of benzene, make it possible to ascribe the main features, below 7 eV in the electronic part of the EEL spectrum, to triplet transitions. The lowest EEL feature with an energy onset at 3.5 eV is attributed to a transition to the 3B_1 ($n \rightarrow \pi^*$) valence electronic state and the next triplet $n \rightarrow \pi^*$ transition to a 3A_2 state located around 4.5 eV. The remaining EEL features at 4.3, 5.2, 5.8, and 6.5 eV are all assigned to $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions to states of symmetry 3B_2 , 3A_1 , 3B_2 , and ${}^3B_2 + {}^3A_1$, respectively. The most intense maximum at 7.6 eV is found to correspond to both 1B_2 and 1A_1 transitions, as in the VUV spectra. Absolute inelastic cross sections per scatterer are derived from a single collision treatment described herein. Their values are found to lie within the 10^{-17} cm^2 range for both the electronic and the vibrational excitations. Features in the energy

dependence of the cross sections are discussed, whenever possible, by comparison with data and mechanisms found in the gas phase. A maximum over the 4 - 5 eV range is attributed to a \tilde{B}^2B_1 shape resonance and another one observed in the 6 - 7 eV range, is ascribed to either or both σ^* shape resonances of 2A_1 and 2B_2 symmetries.

† Canada Research Chair in the Radiation Sciences

A. Introduction

The major part of the energy deposited by ionizing radiation in condensed matter is channeled into the production of abundant secondary electrons¹. These electrons transfer their energy to matter via a large variety of inelastic processes that may cause irreversible damage. In radiobiology, to improve our understanding of the chain of reactions leading to DNA damage²⁻⁴ and postulate new reaction models, spectroscopic data and absolute cross section values for low-energy electron impact on DNA and its constituents are needed. The pyrimidine molecule is akin to cytosine and thymine in DNA as well as uracil in RNA and therefore may serve as a model compound to investigate EEL from constituents of these biomolecules. Moreover, pyrimidine can be used as a prototype to develop a simple method to obtain, from EEL spectra, inelastic cross sections for low-energy electron scattering from condensed organic molecules.

From a spectroscopic perspective, even if much information on the lowest singlet excited states has already been obtained, both experimentally by various techniques and theoretically (see for example Innes et al. in a critical review⁵ and references therein) only few studies have been concerned with the electronic

excitation by low energy electrons.^{6,7} Furthermore, no study has been published on the electron impact cross sections for vibrational and electronic excitation of this molecule and their energy dependence. We report in this paper electron-energy-loss (EEL) spectra obtained at low energies (i.e. < 12 eV) on thin pyrimidine film. Owing to the low incident energy at which the EEL intensities are measured,⁸ the present results should complement previous optical studies of pyrimidine in providing a sensitivity to symmetry and spin forbidden transitions.

In a previous series of papers, the *integral* cross sections per scatterer for elastic, vibrational, and electronic excitation processes induced by electron impact in amorphous ice have been obtained from a two-stream multiple-scattering analysis of EEL spectra of thick water ice films.^{9,10} A requirement of that analysis is to follow the variation of the elastic reflectivity over a relatively large film thickness. When applied to multilayer films of large organic molecules, such as the DNA bases,¹¹ the latter measurement and more generally the EEL spectroscopy suffer from severe film charging.^{11,12} In practice, charging limitations disappear, if only a few layers of these molecules are deposited on a rare gas solid substrate.⁸ Moreover, for sufficiently low molecular coverages, the EEL spectra can be obtained under the single collision regime. This condition allows to use a much simpler data analysis for the determination of the various cross sections for low-energy electron scattering from DNA bases.

Owing to its high vapor pressure, pyrimidine is easy to prepare as thin films for which the coverage can be readily calibrated. Inelastic cross sections are obtained by first recording for several incident electron energies the entire EEL spectra along with the transmitted currents as a function of the pyrimidine coverage

on an inert Ar substrate and as a function of the Ar layer thickness for a fixed scattering geometry. From the linear relationship found between the energy integrated EEL spectra and the corresponding transmitted currents, an effective incident electron current is established. The vibrational and electronic EEL spectra of pyrimidine lying on the Ar substrate are then recorded at a sufficiently low coverage to achieve single electron collision conditions and are normalized to the effective incident electron current. Given the calibration of the pyrimidine coverage on the substrate, the computed area under an EEL feature is shown to lead directly to a cross section for electrons backscattered over the whole half-angular space. In the case of isotropic scattering, the latter amounts to half of the integral cross section. This method is applied to determine the energy dependence of the cross sections for vibrational and electronic excitations of condensed pyrimidine by the impact of electrons with incident energies between 2 and 12 eV. Since most of the secondary electrons generated by high-energy radiation are found within this energy range, the scattering cross sections should be of value in calculations that model the various energy transfer mechanisms involved in low-energy electron transport and thermalization phenomena in cellular DNA.¹³ More generally, they should provide more quantitative information on the electron energy degradation and yields of initial products in biological materials following the passage of the primary radiation (i.e., 10^{-11} – 10^{-15} s).

B. Experiment

1. Apparatus

The measurements were performed with a high-resolution EEL spectrometer consisting of two hemispherical electrostatic deflectors (*i.e.*, monochromator and analyzer) as described in detail previously.^{9, 14} Double-zoom lenses at the exit of the monochromator and at the entrance of the analyzer allow a nearly constant beam current within the area viewed by the analyzer over the energy range 1 - 20 eV. The spectrometer is housed in a cryopumped UHV analysis chamber reaching a base pressure of 5×10^{-11} Torr.¹⁵ In the present experiment, the analyzer is fixed at an angle of 45° with respect to the normal of the sample. The monochromator, which can be oriented between 14° and 70° at the opposite azimuth, was set to 14° . The combined resolution of the two selectors was adjusted at 23 meV full width at half maximum (FWHM) for an incident current (I_0) of 1.4 nA at the sample. The incident electron energy E_0 was calibrated, within ± 0.1 eV with respect to the vacuum level, by measuring with an electrometer the onset of the electron current transmitted through the sample. The determination of the actual I_0 , which is a key quantity in the method proposed here, is based on the current conservation law as described in Sec. III. A.

2. Sample preparation and data acquisition

Gaseous and liquid samples, initially expanded in a gas-handling manifold, are condensed on a polycrystalline Pt substrate cooled at 18 K in the UHV chamber. The substrate is isolated electrically and press-fitted with a ceramic plate to the tip of a closed-cycle refrigerated cryostat. The manifold consists of two gas or vapor

sources connected through bypass and precision-leak valves to a small expansion chamber. The absolute pressure in this volume is measured with a capacitance manometer. The same chamber is further connected via an admission valve to a capillary having an opening located in front of the Pt substrate. The latter is cleaned by resistive heating in UHV to a temperature of 1100 K for 10 sec. The amount of admitted gas or vapor is measured by the differential pressure drop (ΔP) in the expansion chamber and related to the number of molecules condensed on the Pt surface, while their purity is monitored by a quadrupole mass spectrometer (0-200 amu) in the analysis chamber.

Pyrimidine (Aldrich Chemical Ltd. stated purity 99%) was used without further purification after degassing by repeated freeze-thaw cycles under vacuum. To prevent any molecular decomposition on the Pt surface, as well as to rule out any insidious effect due to the proximity of the metal surface, a 6-layers film of argon with a stated purity of 99.9995% (Matheson of Canada Ltd.) was systematically used as a spacer. Besides, owing to the large electronic band gap in solid Ar, electron scattering from this inert substrate is purely elastic and quasielastic up to an incident energy of about 12 eV. All spectra in the present work were obtained under sufficiently small electron exposures (i.e. short acquisition times) to keep damage to the sample negligible. In practice, this was achieved by cumulating several spectra per measurement and limiting the acquisition time to less than 15 min. per spectra for an incident electron beam current of 1.4 nA. Spectra that exhibited slight sample damage and/or charging were rejected by comparing the transmitted current onset and EEL spectra at different time intervals.

3. Surface density calibration

We determined the pressure drop (ΔP_{Ar}) in the expansion chamber to grow a (111) layer of a solid film of Ar at 18 K, as described in detail previously.^{9,16} The layer thickness is identified from the energy and amplitude of the quantum-size effect (QSE) that develops as function of coverage in low-energy-electron transmission (LEET) spectra.¹⁷ The amplitude of the QSE of a given film of N layers saturates before other structures characteristic of $N+1$ layers appears in LEET spectra. Given the value of ΔP_{Ar} and taking the atomic density of an Ar layer (n_{Ar}) as that of a (111) plane in bulk of solid Ar at 20 K (i.e., $n_{\text{Ar}} = 8.167 \times 10^{14}$ atoms-cm⁻²), the net differential pressure drop ΔP for pyrimidine is converted into an equivalent surface number density (n_{S}) with $n_{\text{S}} = (n_{\text{Ar}}/\Delta P_{\text{Ar}})\Delta P$. From this analysis, the percentage error in ΔP_{Ar} and n_{S} is estimated to be $\pm 10\%$.

The pyrimidine crystal at 275 K belong to the $Pna2_1$ (C^9_{2v}) orthorhombic space group^{18,19} with the lattice parameters $\mathbf{a} = 11.698$, $\mathbf{b} = 9.493$ and $\mathbf{c} = 3.806$ Å. In view of the relatively small value of \mathbf{c} , the two superimposed molecular planes located at 0 and $\mathbf{c}/2$ in the [001] direction (i.e., double-plane layer) where the molecules lie nearly flat are referred hereafter as one layer unit. Also ΔP is expressed for convenience into a number of layers calculated from the surface number density of 3.602×10^{14} molecules-cm⁻² corresponding to this layer unit.

C. Model and measurements procedures

The scattering of low-energy electrons from molecular solid films deposited on an inert substrate can be described in terms of the multiple scattering theory

developed previously.²⁰ When the thickness of the film is smaller than the electron mean free path, one may retain only the terms arising from a single collision within the deposited film. Given an electron beam of current I_0 and energy E_0 incident on a film of thickness L , the expression for the scattered current per unit solid angle and unit energy reduces to

$$J(\theta, \varphi, E_0, E - E_0) \equiv \frac{I_0}{\cos \theta_0} Q(\theta_0, \varphi_0, \theta, \varphi, E_0, E - E_0)L \quad (1)$$

Here, the direction of the incident beam is defined relative to the inward normal to the film surface with the polar angle θ_0 and azimuthal angle φ_0 . The factor $1/\cos \theta_0$ accounts for the projection of the incident electron beam section onto the film surface. Finally, the quantity $Q(\theta_0, \varphi_0, \theta, \varphi, E_0, E - E_0)$ is the scattering probability per unit length (SPUL) per unit solid angle and per unit energy range for an electron of energy E_0 to lose or gain an energy $|E - E_0|$ in the film and be deflected from the incident direction θ_0, φ_0 into a final direction θ, φ . This differential SPUL may be seen to arise from the scattered intensity arising microscopically from the square of the sum of amplitudes originating from the various scattering sites in the film. As such, it may include coherent as well as incoherent multiple elastic and quasielastic (i.e., phonon) scattering between the sites and the underlying substrate.

1. Incident current and effective incident current

By conservation of currents,⁹ we have between the backscattered electron current per unit solid angle and per unit energy range $J(\theta, \varphi, E_0, E - E_0)$ and the transmitted electron current I_s the relation,

$$I_0 = I_S + \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^{\pi} \int_0^{E_0} J(\theta, \varphi, E_0, E - E_0) dE \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (2)$$

The integration extends from the energy threshold up to the incident energy E_0 and over the whole half-angular space. Performing first the integration on the energy Eq. (2) becomes

$$I_0 = I_S + \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^{\pi} J(\theta, \varphi, E_0) \sin \theta d\theta d\varphi \quad (3)$$

where $J(\theta, \varphi, E_0)$ corresponds to the backscattered current per unit solid angle. The angular dependence of $J(\theta, \varphi, E_0)$ can always be expressed relative to a particular direction θ_p, φ_p as

$$\begin{aligned} J(\theta, \varphi, E_0) &= J(\theta_p, \varphi_p, E_0) + J'(\theta - \theta_p, \varphi - \varphi_p, E_0) \\ &= J(\theta_p, \varphi_p, E_0) \left[1 + \frac{J'(\theta - \theta_p, \varphi - \varphi_p, E_0)}{J(\theta_p, \varphi_p, E_0)} \right]. \end{aligned} \quad (4)$$

Here $J'(\theta - \theta_p, \varphi - \varphi_p, E_0)$ stands for the variation of $J(\theta, \varphi, E_0)$ about $J(\theta_p, \varphi_p, E_0)$. Substituting (4) in (3) and performing the angular integration, yields

$$I_0 = I_S + J(\theta_p, \varphi_p, E_0) \left[2\pi + \frac{J'_T(\theta_p, \varphi_p, E_0)}{J(\theta_p, \varphi_p, E_0)} \right] \quad (5a)$$

where

$$J'_T(\theta_p, \varphi_p, E_0) \equiv \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^{\pi} J'(\theta - \theta_p, \varphi - \varphi_p, E_0) \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (5b)$$

Under the condition that only the magnitude of $J(\theta, \varphi, E_0)$ varies, while its angular dependence remains the same, which is expected to be the case when the atomic or molecular coverage of a film is changed, $J'_T(\theta_p, \varphi_p, E_0)$ is then

proportional to $J(\theta_p, \varphi_p, E_0)$ [i.e., $J'_T(\theta_p, \varphi_p, E_0) / J(\theta_p, \varphi_p, E_0) \equiv a(\theta_p, \varphi_p, E_0)$] and

Eq.(5a) reduces to a linear relation between I_S and $J(\theta_p, \varphi_p, E_0)$:

$$I_0 = I_S + J(\theta_p, \varphi_p, E_0)[2\pi + a(\theta_p, \varphi_p, E_0)]. \quad (6)$$

The term $a(\theta_p, \varphi_p, E_0)$ may be zero, positive or negative depending on the chosen directions θ_p, φ_p . It indicates by how much the *integral* over the half-angular space of a mere isotropic current distribution having the magnitude $J(\theta_p, \varphi_p, E_0)$ differs from that corresponding to the true value [i.e., $J(\theta, \varphi, E_0)$].

For $J(\theta_p, \varphi_p, E_0) = 0$ relation (6) gives $I_S = I_0$, whereas for $I_S = 0$ it yields

$$J(\theta_p, \varphi_p, E_0) \Big|_{I_S=0} = I_0 / [2\pi + a(\theta_p, \varphi_p, E_0)] \equiv J_0(\theta_p, \varphi_p, E_0) \quad (7)$$

Upon using the right-hand side definition, Eq. (6) can be written in the form

$$1 = \frac{I_S}{I_0} + \frac{J(\theta_p, \varphi_p, E_0)}{J_0(\theta_p, \varphi_p, E_0)} \quad (8)$$

In this relation, $J_0(\theta_p, \varphi_p, E_0)$ can be seen as a portion of the incident current I_0 that would be backscattered per unit solid angle in the direction θ_p, φ_p by a model material, whose elastic reflectivity is equal to one (i.e., all incident electrons are scattered out of the film). For an isotropic current distribution $a(\theta_p, \varphi_p, E_0) = 0$ and $J_0(\theta_p, \varphi_p, E_0)$ is given simply by $I_0/2\pi$, as expected. This value is found also for an anisotropic distribution, but only in the direction θ_p, φ_p that makes the positive and negative contributions leading to $J'_T(\theta_p, \varphi_p, E_0)$ and further to $a(\theta_p, \varphi_p, E_0)$ to cancel each other.

In the experiment, electrons from $J(\theta, \varphi, E_0, E - E_0)$ in Eq. 1 are first collected at the entrance of the analyzer by passing through a small solid angle $\Delta\Omega_a$. Then, they are transmitted through various electrostatic lenses and slits before ending up into an electron multiplier. Combining for simplicity the unknown transmission efficiency of all these latter elements into a fixed coefficient T_a , the electron current distribution measured by the analyzer, reads

$$\begin{aligned} I(\theta, \varphi, E_0, E - E_0) &= J(\theta, \varphi, E_0, E - E_0) \Delta\Omega_a T_a \\ &\cong \frac{I_0 \Delta\Omega_a T_a}{\cos \theta_0} Q(\theta_0, \varphi_0, \theta, \varphi, E_0, E - E_0) L. \end{aligned} \quad (9)$$

Likewise, relation (8) becomes

$$1 = \frac{I_S}{I_0} + \frac{J(\theta_p, \varphi_p, E_0) \Delta\Omega_a T_a}{J_0(\theta_p, \varphi_p, E_0) \Delta\Omega_a T_a} = \frac{I_S}{I_0} + \frac{I(\theta_p, \varphi_p, E_0)}{I_0(\theta_p, \varphi_p, E_0)}, \quad (10)$$

where,

$$I_0(\theta_p, \varphi_p, E_0) \equiv I_0 \Delta\Omega_a T_a / [2\pi + a(\theta_p, \varphi_p, E_0)], \quad (11)$$

using definition (7). Thus, $I_0(\theta_p, \varphi_p, E_0)$ is defined as an effective incident current corresponding to the backscattered current distribution measured within $\Delta\Omega_a$ around the direction θ_p, φ_p .

4. Differential and integral cross sections

Given the value of the incident current I_0 along with the geometrical factor $\cos\theta_0$ and the film thickness L , both factors $\Delta\Omega_a$ and T_a in Eq. 9 are further needed to find the differential SPUL from the measured electron current distribution $I(\theta, \varphi, E_0, E - E_0)$. On the other hand, with the knowledge of the effective incident current $I_0(\theta_p, \varphi_p, E_0)$, which leads to the combined factor $I_0 \Delta\Omega_a T_a$ in (11), the differential SPUL is readily obtained within the term $a(\theta_p, \varphi_p, E_0)$ as,

$$Q(\theta_0, \varphi_0, \theta, \varphi, E_0, E - E_0) \cong \frac{I(\theta, \varphi, E_0, E - E_0)}{I_0(\theta_p, \varphi_p, E_0)} \frac{\cos\theta_0}{[2\pi + a(\theta_p, \varphi_p, E_0)]L}. \quad (12)$$

With such a normalization of the measured current distribution, the experimental difficulty of determining exactly $\Delta\Omega_a$ and more especially T_a is avoided.

However, with the present apparatus, it is not possible to measure directly $I_0(\theta_p, \varphi_p, E_0)$ nor I_0 . Instead, considering a particular backscattered direction θ_p, φ_p , several entire electron current distributions or EEL spectra $I(\theta_p, \varphi_p, E_0, E - E_0)$ ranging from the elastic peak up to the largest energy loss (i.e., $-E_0$) along with the corresponding transmitted current I_S are recorded for different Ar film thicknesses and pyrimidine coverages. The various $I(\theta_p, \varphi_p, E_0, E - E_0)$ once integrated over the whole energy-loss range [i.e., $I(\theta_p, \varphi_p, E_0)$] are then plotted versus I_S , as shown in Fig.1 for $E_0 = 5$ eV. Finally, the data are fitted with a straight line whose ends are extrapolated in order to intercept the ordinate and abscissa at $I_0(\theta_p, \varphi_p, E_0)$ and I_0 , respectively. In the present case, a value of $(7.1 \pm 1.5) \times 10^6$ counts sec^{-1} was obtained for $I_0(\theta_p, \varphi_p, E_0)$ and 1.4 ± 0.1 nA for I_0 .

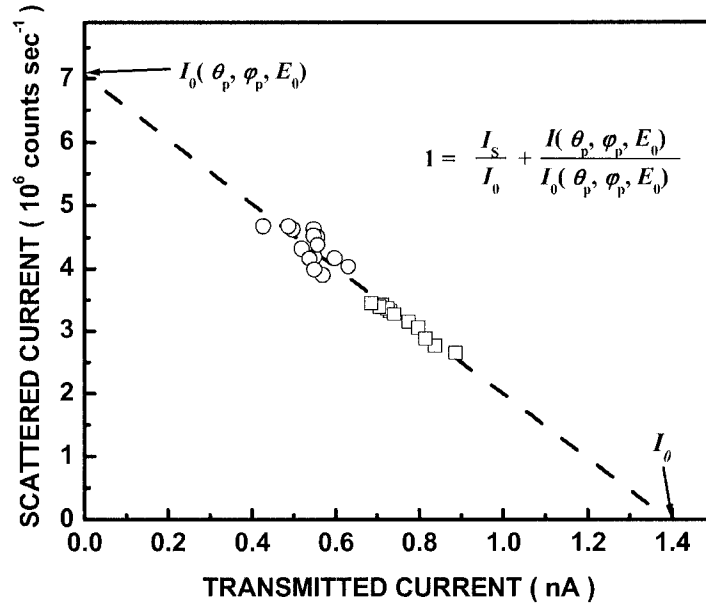


Fig. 1. Plot of the electron current distribution measured by the analyzer and integrated over the whole energy-loss range, $I(\theta_p, \varphi_p, E_0)$, versus the transmitted current, I_s , at an incident energy of 5 eV. The angle of incidence $\theta_0 = 14^\circ$ and that of analysis $\theta_d = 45^\circ$ with respect to the outward normal of the surface. \square - Various thickness of pyrimidine between 1.5 and 9 layers on the Pt substrate. \circ - Various thickness of pyrimidine between 2.5 and 4.5 layers on top of the 6-layer spacer of Ar.

From the differential SPUL given by the expression (12), we can further define the SPUL corresponding to the electrons backscattered over the whole half-angular space as,

$$\begin{aligned}
 Q_r(E_0, E - E_0) &\equiv \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^{\pi} Q(\theta_0, \varphi_0, \theta, \varphi, E_0, E - E_0) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \\
 &= \frac{\cos \theta_0}{I_0(\theta_p, \varphi_p, E_0) [2\pi + a(\theta_p, \varphi_p, E_0)] L} \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^{\pi} I(\theta, \varphi, E_0, E - E_0) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi
 \end{aligned} \tag{13}$$

Developing the $I(\theta, \varphi, E_0, E - E_0)$ about its value taken in a particular direction $I(\theta_p, \varphi_p, E_0, E - E_0)$ along the same lines leading to the expression (4) and performing the angular integrations, Eq.(13) can be cast into the following form

$$Q_r(E_0, E - E_0) = \frac{I(\theta_p, \varphi_p, E_0, E - E_0) \cos \theta_0}{I_0(\theta_p, \varphi_p, E_0) L} \left[\frac{2\pi + b(\theta_p, \varphi_p, E_0, E - E_0)}{2\pi + a(\theta_p, \varphi_p, E_0)} \right], \quad (14a)$$

Where

$$b(\theta_p, \varphi_p, E_0, E - E_0) \equiv \frac{1}{I(\theta_p, \varphi_p, E_0, E - E_0)} \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^{\pi} I(\theta - \theta_p, \varphi - \varphi_p, E_0, E - E_0) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi. \quad (14b)$$

Similarly to $a(\theta_p, \varphi_p, E_0)$, the term $b(\theta_p, \varphi_p, E_0, E - E_0)$ may be seen as the difference between the *integral* over the half-angular space of the true current distribution $I(\theta, \varphi, E_0, E - E_0)$ and that of an imaginary isotropic current distribution having the magnitude given by $I(\theta_p, \varphi_p, E_0, E - E_0)$. Under the conditions that $b(\theta_p, \varphi_p, E_0, E - E_0) \ll 2\pi$ along with $a(\theta_p, \varphi_p, E_0) \ll 2\pi$ or else that $b(\theta_p, \varphi_p, E_0, E - E_0) \equiv a(\theta_p, \varphi_p, E_0)$ only, the factor within brackets in (14a) reduces to about one. It should be mentioned that these simplifications can be applied in various cases and do not necessarily require $I(\theta, \varphi, E_0, E - E_0)$ to be isotropic. According to the first condition, it suffices that the magnitude of an energy-loss feature $I(\theta_p, \varphi_p, E_0, E - E_0)$ and that of the backscattered current $I(\theta_p, \varphi_p, E_0)$ in a direction (θ_p, φ_p) correspond to the averaged value of their respective angular distribution. On the other hand, if they are found to differ noticeably from their averaged value, both may do so but by about the same amount with the second condition. Hence, the mere measurement of $I(\theta_p, \varphi_p, E_0, E - E_0)$ in a particular direction (θ_p, φ_p) , once appropriately normalized to the obtained $I_0(\theta_p, \varphi_p, E_0)$, can lead directly to the SPUL $Q_r(E_0, E - E_0)$ corresponding to the electrons backscattered over the whole the half-angular space. This is considered to be reasonably the case in the present experiment

where the monochromator is set at 14° near the normal to the surface and the analyzer fixed in-between at 45° , upon assuming that the film is azimuthally disordered (i.e., scattering exhibits the cylindrical symmetry). The SPUL $Q_r(E_0, E - E_0)$ can be further expressed in terms of a cross section value, $\sigma_r(E_0, E - E_0)$, with the following relation,

$$\sigma_r(E_0, E - E_0) n_s = Q_r(E_0, E - E_0) L, \quad (15)$$

where L and n_s are the thickness (e.g., number of layers) and the equivalent surface number density of the film, respectively. In the case that an electron is deflected either in the backward or forward direction with the same probability, this value amounts to half of the integral cross section.

D. Results and discussion

1. Vibrational spectra

Vibrational EEL spectra of 3-layer films of pyrimidine deposited on the Ar spacer were recorded for incident energies E_0 between 2 and 12 eV at every 2 eV interval along with two additional spectra for $E_0 = 5$ and 9 eV. A representative spectrum at $E_0 = 5$ eV is shown as a dotted curve in Fig.2. The large peak near zero energy loss corresponds to the electron scattered elastically and quasielastically from the film. At higher energy loss and up to 400 meV, the peaks are due to excitation of various fundamental vibrational modes of the molecule.

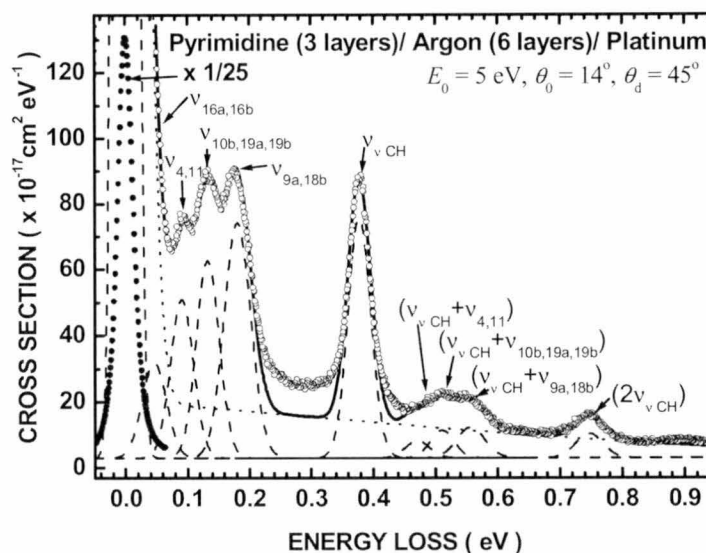


Fig. 2. Vibational electron-energy-loss spectrum of 3 layers of pyrimidine deposited on top of a 6-layer spacer of Ar condensed on a polycrystalline Pt substrate maintained at a temperature of 18 K. The dotted curves represent the integral differential cross section (scaled energy-loss spectra) at an angle of incidence $\theta_0 = 14^\circ$ and analysis $\theta_d = 45^\circ$ for an incident energy of 5 eV. The superimposed solid curves are the result of the multiple Gaussian fit; dash lines are the Gaussian curves for the various process; and the dot line is the exponential background.

The energies and assignments of the most prominent peaks are presented in Table I along with the vibrational energies obtained from IR and Raman spectra of pyrimidine in vapor and liquid phases.²¹⁻²⁵ The vibrational modes are labeled as prescribed in Ref. 21, which follows the Wilson's numbering for the benzene molecule.²⁶

TABLE I. Vibrational energy levels of pyrimidine from optical (Raman and infrared) spectroscopy^a compared to the vibrational EEL spectroscopy of a few layers film of pyrimidine condensed at 18 K on an inert argon spacer. All energies in meV.^b

Mode	C_{2v} species	Optical spectroscopy	EEL (this work)	Schematic description ^c
V_{16b}	b_1	43	45	$\gamma rg \gamma CH$
V_{16a}	a_2	49		γrg
V_{6b}	b_2	77	93	βrg
V_{6a}	a_1	84		$vrg \beta rg$
V_4	b_1	89	93	γCH
V_{11}	b_1	100		$\gamma rg \gamma CH$
V_1	a_1	119	133	$vrg \beta CH$
V_{17a}	a_2	119		γCH
V_5	b_1	122	133	γCH
V_{10b}	b_1	127		γCH
V_{19a}	a_1	133	133	$vrg \beta rg \beta CH$
V_{19b}	b_2	133		$vrg \beta CH$
V_{12}	a_1	144	179	$vrg \beta rg$
V_{15}	b_2	144		$vrg \beta CH$
V_{14}	b_2	152	179	$vrg \beta CH$
V_3	b_2	168		$vrg \beta CH$
V_{18b}	b_2	173	179	$vrg \beta CH$
V_{9a}	a_1	182		$vrg \beta CH$
V_{8a}	b_1	195	379	$vrg \beta CH$
V_{8b}	b_2	195		$vrg \beta CH$
V_{13}	a_1	378	379	vCH
V_{7b}	b_2	378		vCH
V_{20a}	a_1	379	379	vCH
V_2	a_1	383		vCH

^a Reference 21.

^b The data in cm^{-1} have been converted to meV with the factor of $8.065 \text{ meV}^{-1} \cdot cm^{-1}$.

^c v : stretching, β : in-plane bending, γ : out-of-plane bending, rg : ring

Pyrimidine has a planar structure and belong to the C_{2v} point group. Its 24 fundamental vibrational modes are divided into four groups: $9a_1 + 5b_1 + 2a_2 + 8b_2$.²¹ From the comparison between the EEL spectra and the optical data,²¹ the weak shoulder observed at about 45 meV is ascribed to the two out-of-plane ring

deformations (ν_{16a}) at 43 meV and (ν_{16b}) at 49 meV. The following shoulder at 93 meV corresponds to the out-of-plane CH deformation (ν_4) at 89 meV and some out-of-plane ring deformation (ν_{11}) at 100 meV. The maximum at 133 meV agrees well with the very closely spaced in-plane ring stretches (ν_{19a} and ν_{19b}) at 133 meV. Also in view of its width, some contribution of the out-of-plane CH deformation (ν_{10b}) at 127 meV cannot be excluded. The next maximum at 179 meV corresponds to the in-plane CH-bending modes (ν_{9a}) at 182 meV and (ν_{18b}) at 173 meV. Finally, the large peak at 379 meV is attributed to the four CH-stretching modes (ν_{7b} , ν_{13} , ν_{20} , and ν_{13}) located at 378, 378, 379, and 383 meV, respectively. Owing to the relatively small spreading of these states, the FWHM of the peak at 27 meV is just slightly larger than the instrumental resolution.

In addition to the fundamental vibrations there are between 400 and 900 meV in Fig.2 several medium and small vibrational peaks. For sufficiently low molecular coverage they are attributed to overtone and combination bands. At high coverages, they may also be due to multiple electron-energy losses to fundamental modes. More specifically, when an electron excites the same vibrational mode on two different molecules (i.e. a double loss) the total energy loss is exactly twice the energy of the mode. On the other hand, when an electron loses energy to two vibrational quanta of a molecule (i.e. overtone excitation), the energy loss is slightly smaller than the double loss, because of the anharmonicity of the nuclear potential energy curve or surface.²⁷ The latter case is readily found in the vibrational spectrum in Fig.2, where the first overtone of the CH-stretching mode ($2\nu_{\text{vCH}}$) observed around 748 meV is located at lower energy than the expected double loss

$2(\nu_{\text{VCH}})$ at about 758 meV. This also indicates that the main contribution to the spectrum originates mostly from single scattering events in the pyrimidine film. With the present energy resolution, the other overtones and combination bands appear practically at the same energies as the expected multiple losses. Yet, owing to the single scattering condition in the pyrimidine film, the three structures around 512 meV are attributed also to the combination of the CH-stretching modes with the CH-deformation, ring-stretching, and CH-bending modes. Finally, the background signal in the valley between 220 and 340 meV and around 450 meV are ascribed mainly to multiple electron scattering on phonons in the underlying Ar spacer.²⁸ This behavior was verified and well reproduced by a more detailed multiple scattering simulation, which included the reflectivity of the underlying Ar substrate. In the present numerical analysis, however, this background is merely represented by a linearly decreasing energy-loss tail.

5. Electronic spectra

Electronic EEL spectra of 3-layer films of pyrimidine deposited on the Ar spacer were recorded for several incident energies E_0 between 6 and 12 eV. The electronic EEL spectrum at an incident energy of $E_0 = 12$ eV is shown as a dotted curve in Fig. 3. It exhibits four broad maxima at 4.3, 5.2, 6.5, and 7.6 eV and a weak shoulder around 5.8 eV. The short vertical bars correspond to the energy of the maximum as compiled by Palmer *et al.*, in Ref. 6. The present excitation energies and assignments are reported in Table II along with electronic structure calculations,²⁹ EEL and optical data in the gas phase.^{5, 6, 30}

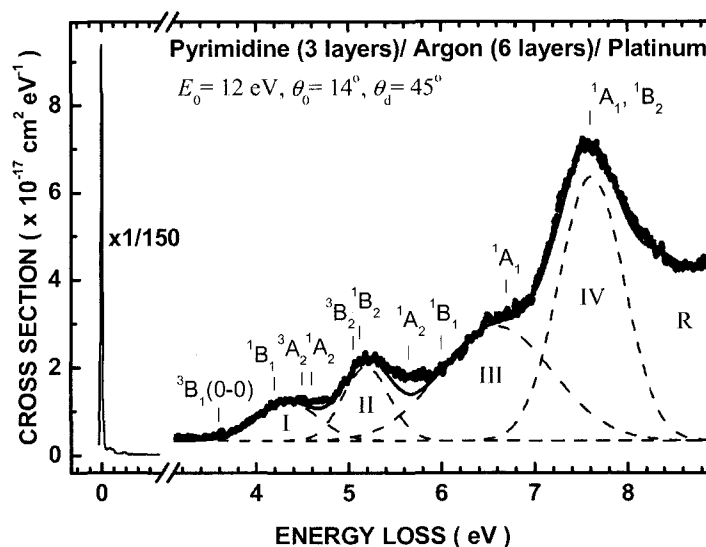


Fig. 3. Electronic electron-energy-loss spectrum of 3 layers of pyrimidine deposited on top of a 6-layer spacer of Ar condensed on a polycrystalline Pt substrate maintained at a temperature of 18 K. The short vertical bars correspond to the electronic transition energies taken from those compiled in Ref. 6.

The pyrimidine molecule, which is isoelectronic with benzene, belongs to the C_{2v} point group in its ground state, 1A_1 .^{5,31} The replacement of two CH groups in the benzene by two nitrogen atoms perturbs the $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic excitation manifold and introduces new $n \rightarrow \pi^*$ transitions associated to the lone-pair orbitals on the nitrogens. Besides, owing to the lower symmetry of pyrimidine (C_{2v}), the dipole-electronic transitions that are symmetry forbidden in benzene become allowed in pyrimidine. In view of the generally larger oscillator strength predicted for the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions, the most intense bands at 5.12, 6.7 and \sim 7.6 eV observed in the VUV absorption spectra in the gas phase have been assigned to the 1B_2 , 1A_1 and to both 1B_2 and 1A_1 valence states, respectively. The much weaker absorption

bands whose maximum are located at 4.2, 4.6, and 6.0 eV have been attributed to the $n \rightarrow \pi^*$ transitions 1B_1 , 1A_2 , and 1B_1 , respectively.

TABLE II. Assigned valence electronic states of pyrimidine. All energies in eV.

Symmetry State species		EEL (this work)	Calc. ^a	VUV (0-0) ^b	VUV E _{max}	TEE* ^c
3B_1	$n \rightarrow \pi^*$	3.5(0-0)		3.54		3.6
1B_1	$n \rightarrow \pi^*$		4.24	3.85	4.2 ^d	
3A_1	$\pi \rightarrow \pi^*$	4.3				
3A_2	$n \rightarrow \pi^*$	Lack of min.				4.5
${}^1A_2?$	$n \rightarrow \pi^*$		4.74	4.07	4.6 ^d	4.7
3B_2	$\pi \rightarrow \pi^*$	5.2				5.05
3A_1	$\pi \rightarrow \pi^*$					
1B_2	$\pi \rightarrow \pi^*$		5.01	5.00	5.12 ^c	
1B_1	$n \rightarrow \pi^*$			5.52		
1A_2	$n \rightarrow \pi^*$		5.84		5.65 ^c	5.7
3B_2	$\pi \rightarrow \pi^*$	5.8				
${}^1B_1?$	$n \rightarrow \pi^*$		6.11	5.90	6.0 ^c	
1B_2	R_{na}^{3s}			6.34		
${}^3B_2, {}^3A_1$	$\pi \rightarrow \pi^*$	6.5				
1A_1	$\pi \rightarrow \pi^*$		6.57	6.49	6.70 ^c	
1B_2	$n \rightarrow \sigma^*$		6.57			
${}^1?$	R_{na}^{3p}			6.98		
1B_1	$\pi \rightarrow \sigma^*$		7.17			
1A_1	$n \rightarrow \sigma^*$		7.27			
1B_2	$n \rightarrow \sigma^*$		7.29			
${}^1A_1, {}^1B_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	7.6	7.35, 7.69	7.25	7.6 ^d	
1A_2	$n \rightarrow \pi^*$		7.58			

^a Reference 29 .

^b Reference 5 .

^c Reference 6 .

^d Reference 33.

^e Reference 30.

* Threshold-electron excitation.

Except for the most intense maximum at 7.6 eV in Fig. 3, which can be immediately ascribed to both 1B_2 and 1A_1 states as in the VUV spectra, the energy

position and relative magnitude of the features in the present EEL spectrum bear not much resemblance to those seen in the optical measurements. Here, owing to the low incident energy and large scattering angle, the EEL spectrum is expected to be much more sensitive to symmetry- and spin-forbidden transitions (i.e., triplet states), as it has been shown for solid benzene.³² Better yet, except for being shifted by 0.3 - 0.4 eV towards higher energy, all energy-loss features in pyrimidine are showing a one to one correspondence with those of benzene. Such an energy shift has been found between the optical measurements³³ and predicted more generally by theoretical calculations²⁹ to occur essentially for the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions. Moreover, the heavy structure superimposed on the red side of the 7.6-eV band and which is due to the Rydberg transitions converging to the first ionization potential at 9.32 eV in the gas phase³³ is absent in the solid phase. Owing to the relatively large size of Rydberg orbitals compared with the closest neighbor distances in the condensed phase, the associated excitations are more susceptible to be perturbed. When the perturbations are not too severe, the Rydberg excitations are shifted slightly to higher energy, otherwise they vanish in their corresponding ionization continuum.³⁴

In the case of solid benzene, the first and second energy-loss maxima around 4 and 4.8 eV has been assigned to the ${}^3B_{1u} (\pi \rightarrow \pi^*)$ and ${}^3E_{1u} (\pi \rightarrow \pi^*)$ states. In the point group C_{2v} , the former state becomes a 3A_1 state whereas the latter splits into two states having the 3B_2 and 3A_1 symmetry. These two maxima in benzene correspond to those in pyrimidine at 4.3 and 5.2 eV, respectively. The third smaller feature around 5.5 eV in benzene, which has been ascribed to the ${}^3B_{2u} (\pi \rightarrow \pi^*)$ state, correlates to a 3B_2 state that compares to the present weak shoulder around 5.8

eV. Furthermore, in benzene the fourth maximum around 6.1 eV, which has been attributed to the ${}^3E_{2g}$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) state, separates into two species 3B_2 and 3A_1 that relate to our broad maximum around 6.5 eV. Finally the most intense maximum at 7.25 eV in benzene, which has been identified to the ${}^1E_{1u}$ state, corresponds to the present one at 7.6 eV already ascribed above to the 1B_2 and 1A_1 states.

The lowest energy-loss feature in the present EEL spectrum has an energy threshold at 3.5 eV. On the other hand, the zero-point level for the lowest singlet 1B_1 ($n \rightarrow \pi^*$) valence transition has been observed at 3.85 eV in the gas phase (Table III). Considering that valence states are not significantly shifted upon condensation, strongly suggests that the present much lower onset originates from its triplet counterpart, 3B_1 ($n \rightarrow \pi^*$) state. This further agrees with the near-threshold EEL spectrum of pyrimidine recorded in the gas phase by Palmer *et al.*,⁶ where the first weak maximum located at about 3.6 eV has been attributed to the lowest triplet 3B_1 ($n \rightarrow \pi^*$) state. In the same study, the next $n \rightarrow \pi^*$ transition 3A_2 is proposed to be located around 4.5 eV along with its singlet counterpart at about 4.7 eV. The lack of a minimum within the same energy range in the present EEL spectrum, and whose presence would be anticipated from the benzene data, might well be explained by the excitation of these states.

6. Cross sections

The vibrational and electronic EEL spectra of pyrimidine are first fitted with multiple Gaussian distribution functions for all incident energies to delineate the various spectral regions, as shown by the solid line superposed on the experimental data (dotted line) in Figs. 2 and 3. The contribution from multiple EEL to phonons

in the Ar spacer,²⁸ which is not included explicitly in Eq. 1, is simply accounted for here in the form of a linearly decreasing energy-loss tail in Fig. 2. The energy integral over the Gaussian distribution function pertaining to a vibrational or electronic excitation i is then normalized to the value of the effective incident current $I_0(\theta_p, \varphi_p, E_0)$ along with the geometrical factor, as prescribed in Eq. 14, to obtain the associated SPUL $Q_{ri}(E_0)$ in unit of layer⁻¹. The latter is finally converted into a cross section value $\sigma_r(E_0)$ in cm² using relation (15) along with the knowledge of the surface number density of a layer of the pyrimidine crystal (i.e., n_s/L). The parameters associated to the vibrational and electronic cross sections $\sigma_r(E_0)$ are compiled for all incident energies in Tables III and IV. For the overall electron deflection in the backward direction is equal to that in the forward direction, these values amount to half of the integral cross sections.

TABLE III. Cross sections per scatterer σ_{ri} (10^{-17} cm²) as a function of the incident energy E_0 (eV) for electrons exciting vibrational modes (ν_i) in a few layers film of pyrimidine condensed at 18K on an inert argon spacer.

E_0	Vibrational modes				
	$\nu_{16a, 16b}$	$\nu_{4, 11}$	$\nu_{10b, 19a, 19b}$	$\nu_{9a, 18b}$	ν_{vCH}
	σ				
2	0.31	0.51	0.41	0.73	0.36
4	2.1	2.5	3.0	4.6	4.4
5	1.4	2.2	2.6	3.5	2.8
6	1.1	1.9	2.7	4.2	3.2
8	0.74	1.3	2.7	2.4	1.8
9	0.58	1.1	2.4	2.0	1.3
10	0.53	0.98	1.6	1.6	0.80
12	0.36	0.56	0.72	0.88	0.35

Notes. $\nu_{16a, 16b}$ at 45 meV and FWHM of 40 meV; $\nu_{4, 11}$ at 93 meV and FWHM of 37 meV; $\nu_{19a, 19b, 10b}$ at 133 meV and FWHM of 36 meV; $\nu_{9a, 18b}$ at 179 meV and FWHM of 50 meV; ν_{vCH} at 379 meV and FWHM of 37 meV.

TABLE IV. Cross sections per scatterer σ_{ri} (10^{-17} cm²) as a function of the incident energy E_0 (eV) for electrons exciting electronic modes (E_i) in a few layers film of pyrimidine condensed at 18K on an inert argon spacer.

E_0	Electronic modes				
	E_I	E_{II}	E_{III}	E_{IV}	E_R
	σ				
6	3.1	---	---	---	1.3
8	4.8	6.6	---	---	9.9
10	2.5	3.5	11.0	---	6.6
12	0.82	1.2	3.8	6.0	12.9

Notes. E_I at 4.3 eV and FWHM of 0.65 eV; E_{II} at 5.2 eV and FWHM of 0.5 eV; E_{III} at 6.6 eV and FWHM 1.2 eV; E_{IV} at 7.6 eV and FWHM of 0.7 eV; E_R remaining electronic cross section.

The vibrational cross sections are shown as a function of the incident electron energy in Fig.4 . Except for the data at 5 eV, which benefited from a better statistics, each error bar results from the sum of the uncertainties due to the monitoring of the film thickness or coverage (i.e., ΔP) of $\pm 5\%$, the stability of the incident electron current over time of about $\pm 5\%$, and the Gaussian fitting procedure of $\pm 5\%$. It does not include the systematic uncertainties of $\pm 20\%$ and $\pm 10\%$ attributed to the determination of the effective incident current $I_0(\theta_p, \varphi_p, E_0)$ and the calibration of the Ar monolayer (i.e., ΔP_{Ar}) respectively. With a total systematic uncertainty of 30%, the absolute is estimated to be $\pm 45\%$.

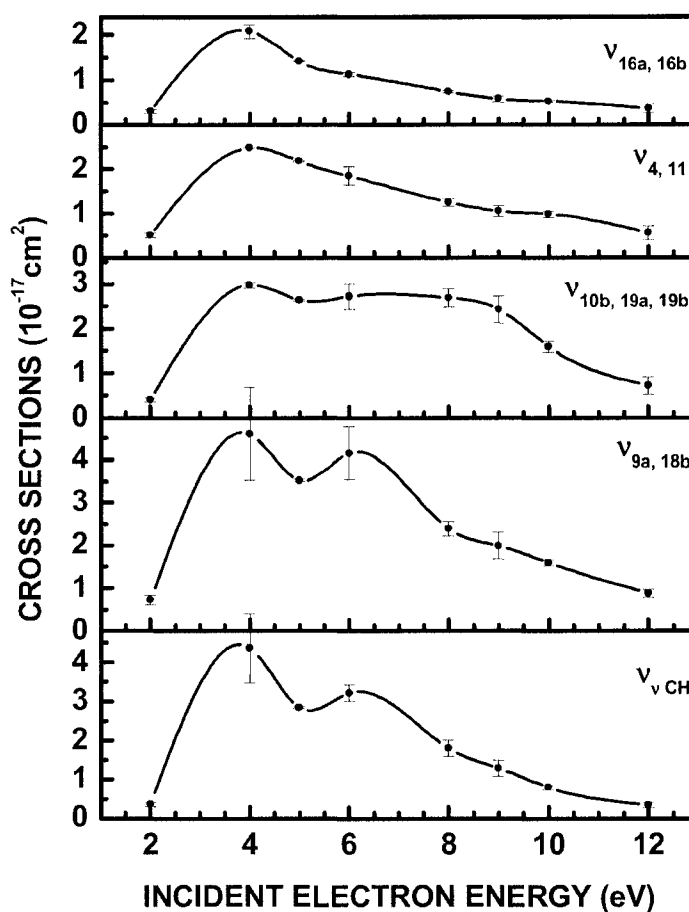


Fig. 4. Energy dependence of the cross sections to excite various vibrational modes of the pyrimidine molecule by electron impact. The numerical values of the cross sections are listed in Table III.

The cross sections in Fig. 4 for the different vibrational energy-loss features exhibit a common broad maximum in the 4 - 5 eV range having a ~ 2 eV FWHM. This compares favorably to the \tilde{B}^2B_1 shape resonance feature that has been found by Nenner and Schulz³⁵ at about 4.24 eV in the electron transmission spectra of pyrimidine in gas-phase. Besides the excitation of the completely symmetric vibrational modes, this assignment would also be consistent with the enhancement of the fundamental modes belonging to the b_1 species, such as the v_{16a} at 43 meV

as well as ν_4 and ν_{11} at about 93 meV. It has been further proposed by Nenner and Schulz,³⁵ that this resonance is also probably mixed with core-excited shape resonances (i.e. two-electron, one-hole states), associated with low-lying excited states of the neutral. Still in the transmission spectra, two additional shape resonances appearing at lower energy have been assigned to the \tilde{X}^2A_2 transient anion state with zero vibrational levels at 0.25 and 0.58 eV along with the \tilde{A}^2B_1 transient anion state with a lowest maximum at 0.77 eV. The \tilde{X}^2A_2 , \tilde{A}^2B_1 , and \tilde{B}^2B_1 resonances above arise essentially from the temporary trapping of an electron into the first, second, and third unoccupied π^* molecular orbitals of pyrimidine, respectively. The absence of the first two resonances in the present cross sections can be merely explained by the electronic polarization of the medium around a transient anion site in the condensed phase. Considering that the polarization energy amounts already to about 0.8 eV at the surface of the 6-layer film of Ar,³⁶ these first two resonances in pyrimidine should be shifted down well below 2 eV where the spectrometer has a low transmission.

The cross sections for the ν_{vCH} (379 meV), ν_{9a} , ν_{18b} (179 meV) and ν_{10b} , ν_{19a} , ν_{19b} (133 meV) vibrational losses in Fig. 4 exhibit an additional broad “hump” in the 6 - 7 eV range. The existence of a broad feature above the third resonance has also been reported by Nenner and Schulz³⁵ in their transmission study of pyrimidine, but they did not provide an interpretation nor give its energy. The present enhancement is somewhat akin to the maximum in the cross section for the excitation of the $\nu_{\text{CH-stretch}}$ in benzene and which has been observed at about 8 eV in the gas phase. That maximum has been ascribed to the formation of a σ^* shape

resonance having the ${}^2E_{1u}$ or ${}^2A_{1g}$ symmetry.³⁷⁻⁴⁰ In the point group C_{2v} , the former state splits into the 2A_1 and 2B_2 states, whereas the latter correlates to a 2A_1 state. The present resonance, which is seen preferably for energy losses containing fundamental vibrational modes belonging to both a_1 and b_2 species, suggests that either or both anion states of 2A_1 and 2B_2 symmetry, should contribute to the enhancement. In this case, the latter would have a vibronic coupling to a nearby 2A_1 state.

The enhancement between 7 and 10 eV in the cross section for the ν_{10b} , ν_{19a} , ν_{19b} (133 meV) modes could be due to the presence of one or more core excited resonances similar to those found between 6 and 10 eV in the production of various anion fragments from pyrimidine bases in the gas phase.⁴¹ This enhancement is also reminiscent of the core-excited resonances found at about the same energy for benzene in the gas phase and having the lowest three triplets as parent states.^{6, 7, 33, 42}

The differential cross sections for the excitation of the C-H stretching modes (373 meV) for benzene chemisorbed on Pd(100) and Pd(111) have been found to be $1 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ sr}^{-1}$ and $3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ sr}^{-1}$ near 2.5-eV impact energy, respectively.⁴³ Likewise, the differential cross section for the C-H stretching mode (360 meV) for ethylene chemisorbed on Pd(110)⁴⁴ has been determined to be $4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ sr}^{-1}$ at an incident energy of 1.4 eV. For ethylene in the gas-phase,⁴⁵ the differential cross sections for the C-H stretching mode (374 meV) has been reported to have a value of $4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ sr}^{-1}$ at the 7.5-eV resonance and to exhibit a broad angular behavior over the 20 -110° scattering angle. Assuming a purely isotropic behavior over a half-

angular space, 2π , the latter differential cross section would lead to a cross section value of $2.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$. In the present case, the cross section for the C-H stretching mode is found to be $3.2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ at 6 eV .

The electron scattering cross sections obtained as prescribed by Eqs. 14 and 15 by normalizing the energy integrals of the Gaussian distribution functions for different electronic states to the effective incident current $I_0(\theta_p, \varphi_p, E_0)$ are reported in Table IV. The Gaussian distribution E_I stands for both the 3B_1 and 3A_1 transitions, E_{II} for both 3B_2 and 3A_1 transitions, E_{III} for the 3B_2 , 3B_2 and 3A_1 transitions, whereas the singlet excitations to the 1B_2 and 1A_1 states are combined under E_{IV} . The contribution included under the E_R label is the overall cross section for the remaining EEL signal. For instance at the incident energy of 12 eV, it essentially accounts for the EEL signal between 7.6 eV and 12 eV that is not included under the E_{IV} Gaussian. For the EEL spectra at lower incident energies (not shown here), it corresponds mostly to the broad EEL signal that is not properly accounted for by the use of fewer Gaussian distributions.

Cross sections for electronic excitations in thin film of thymine and uracil by electron impact have been measured by Isaacson,⁴⁶ but at the much higher electron energy of 25 keV. In both cases, the integral cross section that one can extract from Fig. 7 in that work for each of the first four electronic states, assuming the same 1-eV FWHM, is about $5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$. The present electronic integral cross sections corresponding to the same states (Table IV) are about two order of magnitude higher at 12 eV than those of Isaacson. This large difference should not be too

surprising, since cross sections for electronic excitation are generally predicted to diminish considerably, over such an incident energy range.

The calculations performed by Matsuzawa⁴⁷ on the benzene molecule predicts an integral cross section for the excitation of the lowest-lying triplet states ${}^3B_{1u}$, ${}^3E_{1u}$, and ${}^3B_{2u}$ of the order of $8.8 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ for impinging electrons of about 10 eV. The present electronic cross sections, which are lying between 2.5 and $11 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ at 10 eV (Table IV), concur reasonably well with these calculations.

E. Summary

We have devised a simple method to obtain various cross sections for electron scattering from large molecules deposited at low coverage on an inert substrate. The method relies essentially on the determination of an effective incident electron current to normalize an EEL current distribution or spectrum. In principle, the differential cross sections can be determined, within a constant term, from electron current distributions measured at various scattering angles. In practice, however, this procedure turns out to be somewhat limited as measurements can be made usually for just one or few scattering angles. Alternatively, if the same normalization is applied to a measurement taken for a particular direction, it gives instead the cross section corresponding to the electrons backscattered over the whole half-angular space. For isotropic scattering, such a cross section corresponds to half of the integral cross section.

This method was applied to the measurement of the cross sections for the vibrational and electronic excitations of pyrimidine by the impact of electrons of

energies between 2 and 12 eV (i.e., electrons of energies similar to those of secondary electrons generated by high-energy radiation). Owing to the lack of cross section data on pyrimidine in both the condensed and gas phase, the vibrational and electronic cross sections were further compared to those reported for closely related molecules in either phases.

The cross sections obtained for the excitation of different vibrational modes of pyrimidine by electron impact all exhibited a maximum over the 4 - 5 eV range. This common feature was attributed to the \tilde{B}^2B_1 shape resonance that has been found at about the same energy in the electron transmission spectra of pyrimidine in the gas phase. The maximum observed in the 6 - 7 eV range, preferably in the cross sections for vibrational modes belonging to both a_1 and b_2 species, was ascribed to either or both σ^* shape resonances of 2A_1 and 2B_2 symmetries.

The electronic EEL spectrum of pyrimidine was also reported for an incident electron energy of 12 eV. The lowest feature in the present EEL spectrum, which has an energy threshold at 3.5 eV, was attributed to the transition to the 3B_1 ($n \rightarrow \pi^*$) valence electronic state. The EEL features observed at about 4.3 and 5.2 eV were assigned to the 3B_2 ($\pi \rightarrow \pi^*$) and 3A_1 ($\pi \rightarrow \pi^*$) transitions, respectively. The next triplet $n \rightarrow \pi^*$ transition was proposed to be to the 3A_2 state located around 4.5 eV along with its singlet counterpart at about 4.7 eV. The weak shoulder around 5.8 eV was ascribed to a transition to the 3B_2 ($\pi \rightarrow \pi^*$) state. The next broad maximum around 6.5 eV was attributed to the unresolved the 3B_2 ($\pi \rightarrow \pi^*$) and 3A_1 ($\pi \rightarrow \pi^*$) transitions. Finally, the most intense maximum at 7.6 eV was found to correspond to both 1B_2 and 1A_1 transitions, the same as in the VUV spectra.

Acknowledgements

P.L. Levesque gratefully acknowledges financial support from the Canadian Institutes of Health Research (CIHR) in the form of a doctoral research award. This research is also supported by the CIHR.

References

- ¹ S.M. Pimblott, J.A. Laverne, and A. Mozumber, *J. Phys. Chem* **100**, 8595 (1996).
- ² B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, and L. Sanche, *Science* **287**, 1658 (2000).
- ³ A.-C. Hassan, P.-C. Dugal, and L. Sanche, *Radiat. Res.* **153**, 23 (2000).
- ⁴ B. D. Michael and P. O'Neill, *Science* **287**, 1603 (2000).
- ⁵ K. K. Innes, I. G. Ross, and W. R. Moomaw, *J. Mol. Spectrosc.* **132**, 492 (1988).
- ⁶ M. H. Palmer, I. C. Walker, M. F. Guest, and A. Hopkirk, *Chem. Phys.* **147**, 19 (1990).
- ⁷ M. N. Pisanias, L. G. Christophorou, J. G. Carter, and D. L. McCorkey, *J. Chem. Phys.* **58**, 2110 (1973).
- ⁸ P. Swiderek, M. Michaud, and L. Sanche, *J. Chem. Phys.* **103**, 8424 (1995); **98**, 8397 (1993).
- ⁹ M. Michaud and L. Sanche, *Phys. Rev. A* **36**, 4684 (1987); *ibid* *Phys. Rev. A* **36**, 4672(1987).
- ¹⁰ M. Michaud, A. Wen, and L. Sanche, *Radiat. Res.* **159**, 3 (2003).
- ¹¹ L. Sanche, *Mass Spectr. Rev.* **21**, 349 (2002).
- ¹² A. D. Bass, P. Cloutier, and L. Sanche, *J. Appl. Phys.* **84**, 2740 (1998).
- ¹³ V. Cobut; Y. Frongillo, J.-P. Patau, T. Goulet, M.-J. Fraser, and J.-P. Jay-Gerin, *Radiat. Phys. Chem.* **51**, 229 (1998).
- ¹⁴ L. Sanche and M. Michaud, *Phys. Rev. B* **30**, 6078 (1984).
- ¹⁵ M. Michaud and L. Sanche, *J. Vac. Sci. Technol.* **17**, 274 (1980).

- ¹⁶ L. Sanche, *J. Chem. Phys.* **71**, 4860 (1979).
- ¹⁷ G. Perluzzo, L. Sanche, C. Caubert, and R. Beaudoin, *Phys. Rev. B* **30**, 4292 (1984).
- ¹⁸ Z. Gamba, *J. Chem. Phys.* **83**, 5892 (1985).
- ¹⁹ P. J. Wheatley, *Acta Cryst.* **13**, 80 (1960).
- ²⁰ M. Michaud and L. Sanche, *Phys. Rev. B* **30**, 6067 (1984).
- ²¹ F. Billes, H. Mikosch, and S. Holly, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **423**, 225 (1998).
- ²² J. M. L. Martin and C.V. Alsenoy, *J. Phys. Chem.* **100**, 6973 (1996).
- ²³ S.G. Stephanian, G. G. Sheina, E. D. Radchenko, and Y. P. Blagoi, *J. Mol. Struct.* **131**, 333 (1985).
- ²⁴ J. D. Simmons and K.K. Innes, *J. Mol. Spectrosc.* **13**, 435 (1964).
- ²⁵ R. C. Lord, A.L. Marston, and F.A. Miller, *Spectrochim. Acta* **9**, 113 (1957).
- ²⁶ E. B. Wilson, *Phys. Rev.* **45**, 706 (1934).
- ²⁷ L. Sanche and M. Michaud, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1008 (1981).
- ²⁸ T. Goulet, J.-M. Jung, M. Michaud, J.-P. Jay-Gerin, and L. Sanche, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 5101.
- ²⁹ J. E. Del Bene, J. D. Watts, and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **106**, 6051 (1997).
- ³⁰ P. R. Callis, T. W. Scott, and A.C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **75**, 5640 (1981).
- ³¹ M. P. Fulscher, K. Andersson, B. O. Roos, *J. Phys. Chem.* **96**, 9204 (1992).
- ³² L. Sanche and M. Michaud, *Chem. Phys. Lett.* **80**, 184 (1981).
- ³³ A. Bolovinos, P. Tsekeris, J. Philis, E. Pantos, and G. Andritsopoulos, *J. Mol. Spectrosc.* **103**, 240 (1984).

- ³⁴ M. B. Robin, *Higher excited states of Polyatomic Molecules*, Vol. III, (Academic, New York, 1974).
- ³⁵ I. Nenner and G. J. Schulz, *J. Chem. Phys.* **62**, 1747 (1975).
- ³⁶ M. Michaud and L. Sanche, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **51**, 237 (1990).
- ³⁷ M. Ben Arfa and M. Tronc, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **50**, 117 (1990).
- ³⁸ M. Allan and L. Andric, *J. Chem. Phys.* **105**, 3559 (1996).
- ³⁹ M. Allan, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **48**, 219 (1989).
- ⁴⁰ P. D. Burrow, J. A. Michejda, and K. D. Jordan, *J. Chem. Phys.* **86**, 9 (1987).
- ⁴¹ M. A. Huels, I. Hahndorf, E. Illenberger, and L. Sanche, *J. Chem. Phys.* **108**, 1309 (1998).
- ⁴² M. Allan, *Helv. Chim. Acta*, **65**, 2008 (1982).
- ⁴³ G. D. Waddill and L.L. Kesmodel, *Phys. Rev. B* **32**, 2107 (1985).
- ⁴⁴ H. Okuyama, H. Kato, and M. Kawai, *J. Chem. Phys.* **113**, 2866 (2000).
- ⁴⁵ I. C. Walker, A. Stamatovic, and S.W. Wong, *J. Chem. Phys.* **69**, 5532 (1978).
- ⁴⁶ M. Isaacson, *J. Chem. Phys.* **56**, 1803, (1972).
- ⁴⁷ M. Matsuzawa, *J. Chem. Phys.* **51**, 4705 (1969).

Chapitre 5. Article III

Cross sections for low energy (1-12 eV) inelastic electron scattering from condensed thymine

P. L. Levesque, M. Michaud, et L. Sanche
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **208**, 225 (2003)

Cross sections for low energy (1-12 eV) inelastic electron scattering from condensed thymine

P. L. Levesque*, M. Michaud and L. Sanche[†]

Groupe des Instituts de Recherche en Santé du Canada en Sciences des Radiations, Faculté de Médecine, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada J1H 5N4

Abstract

We describe a new method to obtain the absolute integral cross sections per scatterer for inelastic electron scattering from sub- and monolayer film of molecules condensed on an inert surface. These cross sections are determined by means of a high-resolution electron-energy loss (HREEL) spectrometer for electrons of incident energies similar to those of secondary electrons generated by high energy radiation, i.e. 1 - 12 eV. Using the linear relationship between the reflected and transmitted current, a HREEL spectrum can be normalized in such a way that the energy integral performed over an energy loss feature can be expressed in terms of an absolute reflectivity value. Given the thickness of the film and assuming thin film and single collision conditions, those reflectivity values can then be converted into absolute integral cross sections for inelastic electron scattering. As an example, we report the energy dependence of the cross sections for the vibrational excitations of thymine. The maximum of $1.6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ at about 4 eV in the cross section for an energy loss of 95 meV is attributed to the formation of a transient anion state that is decaying into vibrational excitation channels.

Keywords: Electron energy loss; DNA bases; Thymine; Vibrational excitation; Cross sections, Film thickness; and Specular reflectivity

PACS: 34.80.Gs, 61.82.Pv, 79.20.Uv, 61.85.+p, 87.14.Gg, 87.15.-v

[†] Canadian Research Chair in the Radiation Sciences

A. Introduction

The major part of the energy deposited by ionizing radiation is channeled into the production of abundant free secondary electrons [1]. These secondary electrons transfer their energy to the medium via a large variety of inelastic processes that may cause irreversible damage. In radiobiology, to improve our understanding of the chain of reactions leading to DNA damage [2-4] and postulate new reaction models, spectroscopic data and cross section values for low energy electrons (LEEs) interacting with DNA constituents are needed. Methods for measuring cross sections for LEEs in the condensed phase have been developed earlier [5,6]. These methods use the variation of the elastic reflectivity with the film thickness to extract cross sections. With this technique a relatively large film thickness is required, which can cause charging problems and then limit the acquisition time especially with large molecules. To avoid this effect a new method to determine cross sections under thin film condition and single collision regime is proposed. The single collision regime has the advantage of simplifying the data treatment and reducing the number of measurements compared to the work that has been done with amorphous ice [5,6]. In the following section, we present a procedure to extract integrated cross sections for inelastic electron scattering from thin films of condensed molecules.

B. Model and measurement procedure

1. Determination of the incident current and the effective incident current

From the law of current conservation, it is shown in ref. 6 that under certain conditions we have between the transmitted current I_S and the backscattered current per unit solid angle at a particular angle of analysis $\theta_d, J(\theta_d)$, the following relation:

$$\frac{I_S}{I_0} + \frac{J(\theta_d)}{I_{0,d}} = 1, \quad (1)$$

In this equation, I_0 is the incident current on a target, whereas $I_{0,d}$ is an effective incident current related to $J(\theta_d)$. Alternatively, the $I_{0,d}$ parameter can be visualized or interpreted as the fraction of the incident electron current that is backscattered in the direction θ_d by an ideal medium, whose total electron reflectivity is equal to one (i.e., all incident electrons are finally scattered out of the film).

Because the transmitted current does not vary too much with the angle of incidence (less than 10% in the present experiment), the ratio $\frac{J(\theta_d)}{I_{0,d}}$ can be considered constant over the angle of analysis, which means that dividing the backscattered current per unit solid angle and per unit energy range at a specific angle $J(E, \theta_d)$ by the corresponding effective incident current $I_{0,d}$ is analogous to performing the integral of $J(E, \theta_d)$ over the half angular space divided by the incident current I_0 . Thus normalizing the scattered intensity scale of an energy-loss spectra by this effective incident current as

$$\frac{J(E, \theta_d)}{I_{0,d}} \equiv R(E, \theta_d) \approx \frac{J(E)}{I_0} \quad (2)$$

the integral of an inelastic feature can be expressed in terms of an integrated absolute reflectivity value.

The interaction of LEEs with condensed molecules can be described in terms of the multiple scattering theory developed previously [7]. In the case where the thickness of the film is smaller than the electron mean free path (MFP), we can assume that the electron will suffer single collision processes. This condition corresponds essentially to the three-dimensional formula (6) in ref. 7. Given the present experimental scattering geometry, where the size of the incident beam spot at the film surface is adjusted smaller than the size of the object seen by the analyzer, this formula reads,

$$J_1(\theta_0, \theta_d, E) = \frac{I_0 \Delta\Omega_a Q(\pi - \theta_0 - \theta_d, E_0, E - E_0)}{\cos \theta_0 [\alpha(E_0)/\cos \theta_0 + \alpha(E)/\cos \theta_d]} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{\alpha(E_0)}{\cos \theta_0} + \frac{\alpha(E)}{\cos \theta_d} \right) L \right] \right\} \quad (3)$$

In this expression J_1 is the current collected within the solid angle $\Delta\Omega_a$ in the analyzer and arising from a single-collision process, I_0 is the incident current, and L is the thickness of the film. The quantity Q is the scattering probability per unit length (SPUL) per unit solid angle and per unit energy range for an electron of energy E_0 to lose an energy $E - E_0$ and be deflected from an incident direction θ_0 to a backscattered direction θ_d , with respect to the outward normal to the surface. The SPUL is related to the differential cross section σ by $Q = n\sigma$, where n is the molecular density. Finally, α is the total SPUL, which is the same as the inverse

MFP. For a value of the argument [i.e. $\alpha(E_0)L/\cos(\theta_0) + \alpha(E)L/\cos(\theta_d)$] in the exponential much smaller than one, Eq. (3) reduces to

$$J_1(\theta_0, \theta_d, E) = \frac{I_0 \Delta\Omega_a}{\cos\theta_0} Q(\pi - \theta_0 - \theta_d, E_0, E - E_0)L \quad (4)$$

Once integrated over the half-angular space we find

$$\frac{J_1(E) \left(\frac{\cos\theta_0}{\Delta\Omega_a} \right)}{I_0} = Q(E)L \quad (5)$$

Taking into account that the experimental factor $\frac{\Delta\Omega_a}{\cos\theta_0}$ in Eq. (2) is also included in the measurement of $I_{0,p}$, the ratio $\frac{J(E, \theta_d, \varphi_d)}{I_{0,d}}$ can be related to the total

SPUL by:

$$\frac{J(E, \theta_d, \varphi_d)}{I_{0,d}} \cong \frac{J(E)}{I_0} = Q(E)L = \sigma(E)nL \quad (6)$$

This relation along with the definition $Q(E) = n\sigma(E)$ implies that both the effective incident current $I_{0,d}$ and the molecular coverage nL must be determined to obtain the absolute integrated cross section $\sigma(E)$.

C. Experiment

1. General description

The measurements were performed with a hemispherical HREEL spectrometer described in detail previously [6,8]. Double-zoom lenses at the exit of the monochromator and at the entrance of the analyzer allow a nearly constant beam focussing and beam size over the electron energy range 1-20 eV. The spectrometer

is housed in a cryopumped UHV analysis chamber [9] reaching a base pressure of 5×10^{-11} Torr. In the present experiment the monochromator, which can be varied between 14° and 70° with respect to the normal of the sample, was set to 14° . The analyzer is fixed at an angle of 45° at the opposite azimuth. In the present experiment, the combined resolution of the two selectors was adjusted at 18 meV full width at half maximum (FWHM) for an incident current of about 0.8 nA at the sample. The incident electron energy E_0 was calibrated, within ± 0.1 eV with respect to the vacuum level, by measuring with an electrometer the onset of the electron current transmitted through the sample.

Gaseous and liquid samples, which are initially expanded in a gas-handling manifold, are condensed on a polycrystalline Pt substrate cooled at 18 K. The manifold consists of two gas or vapor sources connected through bypass and precision-leak valves to a small calibrated volume. This volume is connected via an admission valve to a capillary having an opening located in front of the Pt substrate. The latter is cleaned by resistive heating in UHV to a temperature of 1100 K for 10 s. The purity of the leaked vapor is monitored by a quadrupole mass spectrometer (0-200 amu). The number of condensed layers of argon vapor is determined to $\pm 10\%$ by calibrating the amount of gas required to form a monolayer, assuming no change in the sticking coefficient for the adlayers [10].

2. Sample film preparation

Thymine, which was purchased from Aldrich Chemical Ltd. with a stated purity of 99%, was sublimated under UHV condition with a newly developed two-stage oven system. To prevent a possible decomposition of thymine on the Pt

surface, as well as to rule out any insidious effect due to the proximity of the metal surface, a 6-layers film of argon with a stated purity of 99.9995% (Matheson of Canada Ltd.) was systematically used as a spacer. Besides, owing to the large electronic band gap in solid Ar, electron scattering is quasielastic up to an incident energy of about 12 eV. The two-stage oven system is housed in a load–lock chamber attached to the analysis chamber and maintained at a base pressure of about 5×10^{-10} Torr by a turbomolecular drag pump station. This system is required owing to the low vapor pressure, the uncertain impurity composition, and the hydration level of the solid sample, along with the low temperature of the Ar substrate. In the first step, thymine is introduced into a small ceramic oven, which is housed in a first load–lock chamber, and degassed by heating at ~ 50 °C during several hours. After degassing, the temperature is raised further up to 80 °C, corresponding to the sublimation temperature of thymine; then the oven is quickly translated into a second load–lock chamber where it is positioned at about 2 mm from the tip of a host ceramic finger during few minutes. This step is essential to free thymine from any residual solvent and water trapped in its bulk, as well as to control and limit the amount of thymine to be eventually deposited on the target. In the second step, the finger is translated into the analysis chamber and its tip placed at about 5 mm from the target. The tip is then quickly heated and thymine transferred onto the Ar substrate. We note that the whole procedure minimizes the amount of low-vapor solid compound introduced into the analysis chamber.

It has been found with X-ray photoelectron spectroscopy [11], chromatography [12] and IR spectroscopy [13] that such thin molecular solid films

obtained by sublimation in UHV at temperature up to 220 C consist of genuine thymine molecules.

3. Backscattered intensity normalization

The linear relation (1) between $J(\theta_d)$ and I_s allow us by extrapolation to find $I_{0,d}$ and then normalize our spectrum to obtain absolute reflectivity values. In our experiment the full energy loss spectrum $J(E, \theta_d)$ (i.e., from threshold to the incident energy) and the transmitted current I_s are both recorded as a function of the thickness of the Ar spacer for several incident energies. By plotting $J(E, \theta_d)$, once integrated from threshold to the incident energy to retrieve $J(\theta_d)$, versus I_s for each incident energy a straight line is obtained whose extrapolated ends intercepts the ordinate and abscissa axes at $I_{0,d}$ and I_0 , respectively.

4. Surface density calibration

In the case of thymine, which is deposited by sublimation , we could not rely on the mere net pressure drop in the calibrated volume to assess the molecular coverage as for gases and liquids. Since the elastic reflectivity in the specular direction is very directional and extremely sensitive to surface conditions, we relied instead on its attenuation as a function of the molecular exposure. The observed monolayer surface density of thymine is estimated to range from 2.1×10^{14} molecules cm^{-2} [14] for disordered film up to 3.5×10^{14} molecules cm^{-2} for molecules chemisorbed on Au(111) [15]. If we compare these values to the surface density of Ar at 20K in the (111) plane ($d_{ML} = 8.167 \times 10^{14}$ atoms cm^{-2}) [6] we find a thymine/Ar ratio between 0.25 and 0.45.

Scanning tunneling microscopy experiments revealed that the distribution of thymine molecules obtained by sublimation on SrTiO₃(100) and Pd(110) is essentially disordered within the submonolayer regime [16,17]. In our case, the distribution as well as the orientation of the molecules are expected to be random for both sub- and multilayer films because of the relatively high temperature of sublimation compared to the low temperature of the Ar substrate (18K).

Suppose a substrate with a finite number of adsorption sites M , uniformly exposed to a given total number of molecules N . The average number of molecules per adsorption site is then $\langle n \rangle = N / M$. Here, an adsorption site for thymine includes several Ar atoms. Assuming further a molecular sticking coefficient of one on the substrate, the probability $P(n)$ that an adsorption site ends up being occupied by n molecules should follow the Poisson distribution $P(n) = e^{-\langle n \rangle} (\langle n \rangle)^n / n!$. In a sense here, account is made of the effect of the molecular pile-up at an adsorption site. More specifically, the number of adsorption sites remaining unoccupied, which is proportional to $P(0)$, after a substrate exposure equivalent to an average number of molecules per adsorption site $\langle n \rangle$ is simply given by $M(0) = M e^{-\langle n \rangle}$. Considering an incident electron current I_0 and a substrate having a specular reflectivity per adsorption site $r = R/M$, we have for the current scattered in the specular direction as a function of the molecular coverage: $I(0) = I_0 r M e^{-\langle n \rangle} = I_0 R e^{-\langle n \rangle}$, with $\langle n \rangle = N / M$. Hence, the surface density of the deposited molecules can be obtained by the measurement of the attenuation of the specular reflectivity and the knowledge of the density of the adsorption sites at the surface of the substrate. For example, a 50% attenuation of the specular reflectivity of the Ar substrate would correspond to 0.7

monolayer of thymine. This may range from 1.4×10^{14} up to 2.4×10^{14} molecule- cm^{-2} depending upon the surface density chosen for the monolayer.

D. Results and discussion

1. Energy loss spectra

The dotted curve in Fig. 1 represents the vibrational HREEL spectrum at an incident energy of 8.5 eV of one layer film of thymine deposited on the Ar spacer. In the vibrational part of the spectrum it is possible to identify between 70 and 500 meV six main maxima. These features can be identified as follow: the ν_{breath} (95 meV) and ν_{ring} (150 meV) features are related mainly to ring deformation modes of vibration; the breathing mode of thymine is included in the ν_{breath} feature; the ν_{bend} (180 meV) feature corresponds to bending modes of CH and NH (it also includes the umbrella motion of the CH_3 , and CH scissoring); the $\nu_{\text{C=O}}$ (213 meV) feature is assigned to the stretching modes of C=O and C=C; the ν_{CH} (375 meV) feature attributed to the stretching modes of C-H; and the ν_{NH} (417 meV) feature ascribed to the stretching mode of N-H [18, 19].

The energy loss spectra for several incident energies can then be fitted with multiple Gaussian peaks. A background is also included to subtract the contribution of the phonons attributed to multiple scattering in the Ar spacer [20]. The integral of an inelastic Gaussian peak is expressed in terms of an absolute reflectivity according to equation (6) with the $I_{0,d}$ parameter. Finally, we divide the various reflectivity values for each spectrum by the corresponding molecular coverage of thymine to obtain the different cross sections.

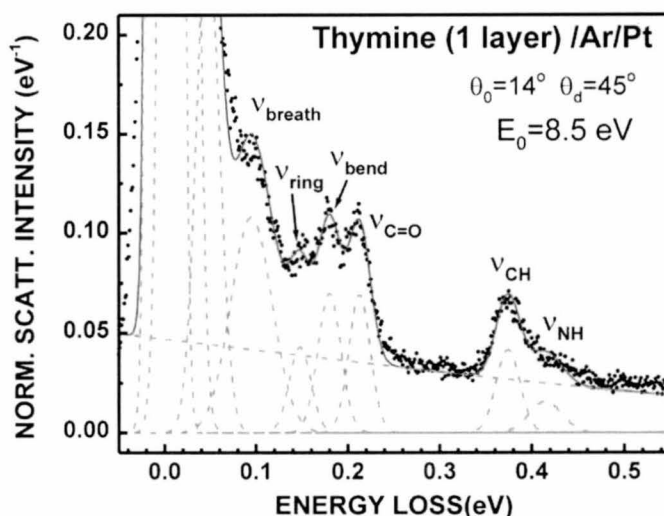


Fig. 1. Vibrational energy-loss spectrum of one layer of thymine on top of six layers of an Ar spacer condensed on polycrystalline Pt held at 18 K. The dot curve represents the normalized energy-loss spectrum at an angle on incidence $\theta_0=14^\circ$ and analysis $\theta_a=45^\circ$. The superimposed solid curve is the result of the Gaussian curve fit and the dashed lines are the Gaussian peaks corresponding to the different group of vibrations.

2. Cross sections

The energy dependence of the cross sections obtained for the different vibrational energy loss features are shown in Fig. 2. They all exhibit a maximum at about 4 eV of ~ 2 eV FWHM, which compares to the feature found in gas-phase by electron transmission spectroscopy [21]. Structures appearing in electron transmission spectra are due to the formation of temporary anion states [22]. The vertical transition energy corresponding to the attachment of an electron into the first, second, and third empty anti-bonding molecular orbitals π^* of thymine is found at 0.29, 1.71 and 4.05 eV, respectively [21].

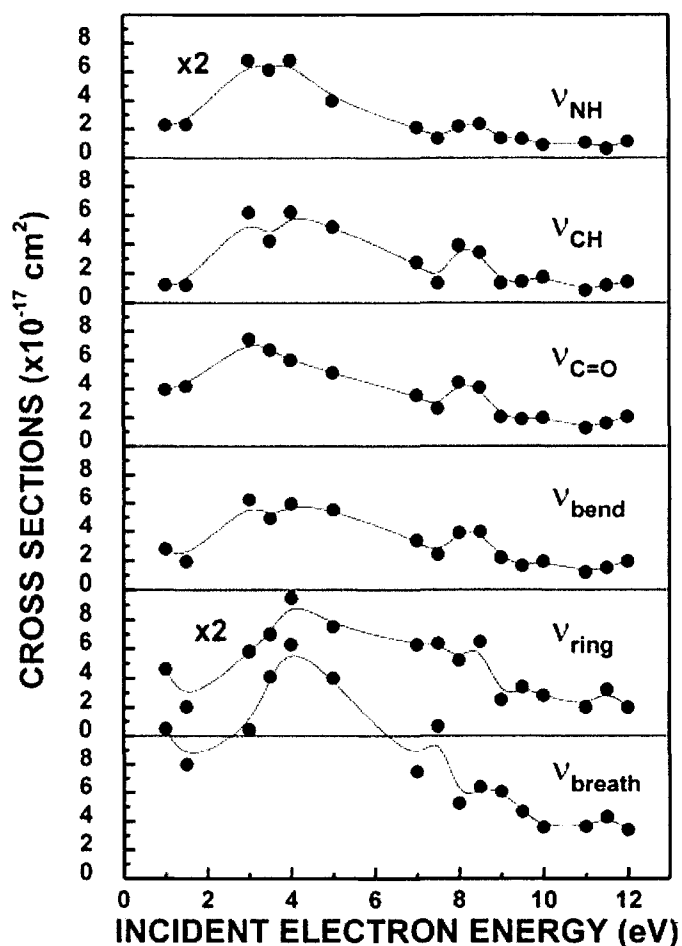


Fig. 2. Integrated vibrational cross sections as function of the incident energy for the different group of vibrations.

The latter energy is in good agreement with that of the enhancement found in the present vibrational cross section. We therefore interpret this enhancement as due to the formation of a transient anion state resulting from the temporary trapping of an electron into the π^* orbital of thymine at 4.05 eV. This orbital being antibonding in character, the equilibrium positions of the nuclei in the anion state is changed from that of the initial neutral electronic ground state. After autodetachment of the electron and for a sufficiently long-lived anion state, the

nuclei are forced toward their original equilibrium positions, thus causing vibrational excitations.

E. Conclusion

We have shown that it is possible to obtain absolute cross-sections for electron scattering from a monolayer film of thymine deposited on an inert Ar substrate under single-collision regime. The electron scattering cross sections between 0 and 12 eV for the excitation of different vibrational modes of thymine all exhibit a maximum at about 4 eV. The various maxima range between 3×10^{-17} to $16 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ depending on the vibrational mode being excited. This common feature is attributed to the formation of a transient anion state followed by decay into vibrational level of the electronic ground state of the molecule.

Acknowledgement

P.L. Levesque thanks the Canadian Institutes of Health Research (CIHR) for a doctoral research award. This research is also supported by the CIHR.

References

- [1] S.M. Pimblott, J.A. Laverne, A. Mozumber, *J. Phys. Chem* 100 (1996) 8595.
- [2] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, L. Sanche, *Science* 287 (2000) 1658.
- [3] A.-C. Hassan, P.-C. Dugal, L. Sanche, *Radiat. Res.* 153 (2000) 23.
- [4] B. D. Michael, P. O'Neill, *Science* 287 (2000) 1603.
- [5] M. Michaud, L. Sanche, *Phys. Rev. A* 36 (1987) 4684.
- [6] M. Michaud, L. Sanche, *Phys. Rev. A* 36 (1987) 4672.
- [7] M. Michaud, L. Sanche, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 6067.
- [8] L. Sanche, M. Michaud, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 6078.
- [9] M. Michaud, L. Sanche, *J. Vacuum Sci. Technol.* 17 (1980) 274.
- [10] L. Sanche, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 4860.
- [11] D. Klyachko, T. Gantchev, M. A. Huels, L. Sanche, in D. T. Goodhead, P.O'Neill, H. G. Menzel (Eds), *Microdosimetry: An Interdisciplinary Approach*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1997, p. 85.
- [12] D. V. Klyachko, M. A. Huels, L. Sanche, *Radiat. Res.* 151 (1999) 177.
- [13] J.-T. Kim, M. Kanai, T. Kawai, S. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 5026.
- [14] M.-H. Hervé du Penhoat, M. A. Huels, P. Cloutier, J.-P. Jay-Gerin, L. Sanche, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 5755.
- [15] W.-H. Li, W. Haiss, S. Floate, R. J. Nichols, *Langmuir* 15 (1999) 4875.
- [16] H. Tanaka, T. Kawai, *J. Vac. Sci. Technol. B* 13 (1995) 1411.
- [17] H. Tanaka, J. Yoshinobu, M. Kawai, T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996) L244

[18] R. Santamaria, E. Charro, A. Zacarias, M. Castro, *J. Comput. Chem.* 20 (1999) 511.

[19] A. Aamouche, M. Ghomi, C. Coulombeau, L. Grajcar, M. H. Baron, H. Jobic, G. Berthier, *J. Phys. Chem.* 101 (1997) 1808.

[20] T. Goulet, J.-M. Jung, M. Michaud, J.-P. Jay-Gerin, and L. Sanche, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 5101.

[21] K. Aflatooni, G. A. Gallup, P. D. Burrow, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 6205.

[22] L. Sanche, G. J. Schulz, *J. Chem. Phys.* 58, (1973) 479.

Chapitre 6. Article IV

**Absolute electronic excitation cross sections for low-energy
electron (5 - 12 eV) scattering from condensed thymine**

P. L. Levesque, M. Michaud, W. Cho, and L. Sanche
J. Chem. Phys. **122**, 24704 (2005)

Absolute electronic excitation cross sections for low-energy electron (5 - 12 eV) scattering from condensed thymine

P. L. Levesque*, M. Michaud, W. Cho, and L. Sanche†
*Groupe en Sciences des Radiations, Faculté de Médecine, Université de
Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada J1H 5N4*

Abstract

The absolute cross-sections for electronic excitations of thymine by electron impact between 5 and 12 eV are determined by means of electron-energy loss (EEL) spectroscopy for the molecule deposited at submonolayer coverage on an inert Ar substrate. The lowest EEL features at 3.7 and 4.0 eV are attributed to the excitation of the triplet $1^3A'$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) and $1^3A''$ ($n \rightarrow \pi^*$) valence states of the molecule. The higher EEL features located at 4.9, 6.3, 7.3 and 9 eV with a weak shoulder around 6 eV are ascribed mostly to triplet valence ($\pi \rightarrow \pi^*$) excitation manifold of the molecule. The energy dependence of the cross section for both lowest triplet valence excitations shows essentially a peak at about 5 eV reaching a value of $2.9 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$. The cross sections for the higher EEL features are generally characterized by a common broad maximum around 8 eV. The latter reaches a value of $1.36 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ for the combined 6- and 6.3-eV excitation region. The maxima in the present cross sections are found to correspond to the resonances that have

been reported at about the same energies in the O⁻ yield from electron impact on thymine in the gas-phase.

Keywords: Electron energy loss; Cross sections; DNA bases; Thymine; Electronic excitation; Triplet state

PACS: 34.80.Gs, 61.82.Pv, 79.20.Uv, 61.85.+p, 87.14.Gg, 87.15.-v

Pierre L. Levesque,
Department of Nuclear Medicine and Radibiology
Faculty of Medicine, University of Sherbrooke
3001, 12ieme avenue Nord, Sherbrooke, QC, Canada J1H 5N4
Pierre.Levesque@USherbrooke.ca
Phone: (819) 346-1110 ext: 14776
Fax: (819) 564-5442

† Canadian Research Chair in the Radiation Sciences

A. Introduction

The major part of the energy deposited by ionizing radiation in condensed matter is channeled into the production of abundant free secondary electrons¹. Most of these electrons have energies below 30 eV and transfer their energy to the medium via a large variety of inelastic processes that may cause irreversible damage. In radiobiology, to improve our understanding of the chain of reactions leading to DNA damage²⁻⁴ and postulate new reaction models, spectroscopic data and absolute cross section values for low energy electrons interacting with DNA constituents are required.⁵ In line with these needs, several studies of low-energy electrons interacting with thymine molecules have been undertaken recently. Most of them concern the formation of various anion fragments produced by dissociative electron attachment (DEA) to the molecule in gas phase⁶⁻¹⁰ and sublimated as thin films.^{11,12} One work is devoted to the electronic and vibrational excitations of the

molecule by low-energy electron impact in the gas phase.¹³ So far, except for our previous work on thymine (from hereafter to be referred to as I),¹⁴ no absolute cross sections for vibrational and electronic excitations of DNA basis by low energy (0 - 30 eV) electrons impact have been reported or measured in either the gas or condensed phase.

In I, the scattering probabilities per unit length (SPUL) or cross sections to excite various vibrational modes of thymine by electron impact between 2 and 12 eV were determined for the molecule deposited on an inert Ar substrate. The scattering model and the experimental method originally proposed were further described in a following work on the electron scattering cross sections to excite vibrational and electronic modes in a thin film of pyrimidine.¹⁵ Essentially, it was proposed to measure for several fixed incident electron energies the entire EEL spectra along with the transmitted currents for known molecular coverages and for a particular scattering geometry. From the linear relationship found between the energy integrated EEL spectra and the corresponding transmitted currents, a differential incident electron current was then established. Provided sufficiently low coverage and single electron collision conditions, it was finally shown that the normalization of an EEL feature to this differential incident electron current along with the knowledge of the molecular coverage leads directly to a cross section for electrons backscattered over the whole half-angular space. In the case of isotropic scattering, the latter amounts to half of the integral cross section. The present paper is essentially an extension of I and uses the same approach to determine the cross sections for the electronic excitations of thymine by electron impact between 5 and 12 eV for the molecule deposited on the Ar substrate.

Since most of the secondary electrons generated by high-energy radiation have sufficient energy to excite many electronic states lying within 3 - 12 eV range, our scattering cross sections should help to elucidate the various energy transfer mechanisms involved in low-energy electron transport and thermalization phenomena in cellular DNA. More generally, they should provide more quantitative information on the electron energy degradation and yields of initial products (i.e., within 10^{-11} – 10^{-15} s) in biological materials following the passage of the primary radiation.

B. Experiment

The measurements were performed with a high-resolution electron-energy-loss (EEL) spectrometer consisting of two hemispherical electrostatic deflectors (i.e., monochromator and analyzer) as described in details elsewhere.¹⁶⁻¹⁸ Briefly, double-zoom lenses at the exit of the monochromator and at the entrance of the analyzer allow a nearly constant beam focussing and beam size over the electron energy range 1 - 20 eV. The spectrometer is housed in a cryopumped UHV analysis chamber reaching a base pressure of 5×10^{-11} Torr.¹⁹ In the present experiment the monochromator, which can be oriented between 14° and 70° with respect to the normal of the sample, was set to 14° . The analyzer is fixed at an angle of 45° at the opposite azimuth. The combined resolution of the two selectors was adjusted at 16 meV full width at half maximum (FWHM) for an incident current (I_0) of 0.7 nA at the sample. The determination of the actual I_0 is based on the current conservation law as described in details previously.¹⁵ The incident electron energy E_0 was

calibrated, within ± 0.1 eV with respect to the vacuum level, by measuring the onset of the low-energy electron transmission (LEET) spectra with an electrometer.²⁰

In the present apparatus, gaseous samples from a gas-handling manifold can be condensed on a polycrystalline Pt substrate cooled at 18 K. The latter is isolated electrically and press-fitted with a ceramic plate to the tip of a closed-cycle cryostat. The manifold consists of two gas sources connected through bypass and precision leak valves to a small expansion volume, where the absolute pressure can be measured with a capacitance manometer. This volume is further connected via an admission valve to a capillary having an opening located in front of the Pt substrate. The latter is cleaned by resistive heating in ultra high vacuum (UHV) to a temperature of 1100 K for 10 sec. The amount of gas admitted in UHV is measured by the differential pressure drop in the expansion volume. The number of condensed layers is determined to $\pm 10\%$ by calibrating the amount of gas required to form a monolayer, assuming no change in the sticking coefficient for the adlayers.²⁰ The gas purity is monitored in the analysis chamber by a quadrupole mass spectrometer (0-200 amu).

Thymine, which was purchased from Aldrich Chemical Ltd. with a stated purity of 99%, was sublimated under UHV condition with a double-stage oven system attached to the analysis chamber. To prevent any insidious effect such as decomposition of the thymine molecule by the metal surface, a 6-layers film of Ar with a stated purity of 99.9995% (Matheson of Canada Ltd.) was systematically used as a spacer. Besides, owing to the large electronic band gap in solid Ar, electron scattering is quasielastic up to an incident energy of about 12 eV. The

double-stage oven system is housed in two load–lock chambers organized in tandem and maintained at a base pressure of about 5×10^{-10} Torr by a turbomolecular drag pump station. This system is required owing to the low vapor pressure, the uncertain purity, and the hydration level of the solid sample, along with the low temperature of the Ar substrate. In the first step, thymine is introduced into a small ceramic oven, which is housed in a first load–lock chamber, and degassed by heating at ~ 50 °C during several hours. After degassing, the temperature is raised further up to 80 °C, corresponding to the sublimation temperature onset of thymine; then the oven is quickly translated into a second load–lock chamber where it is positioned at about 2 mm from the tip of a host ceramic finger during few minutes. This step is essential to free thymine from any residual solvent and water trapped in its bulk, as well as to limit the amount of thymine to be eventually sublimated. In the second step, the finger is translated into the analysis chamber and its tip placed at about 5 mm away from the cold substrate. The tip is then quickly heated so as to minimize the amount of heat transferred to the substrate during the sublimation. It has been found with X-ray photoelectron spectroscopy²¹, chromatography²² and IR spectroscopy²³ that such thin molecular solid films obtained by sublimation in UHV at temperature up to 220°C consist of genuine thymine molecules.

The thymine coverage was monitored from the attenuation of the specular elastic reflectivity from the underlying Ar substrate, as described in details in I. In the present experiment, the thymine coverage was chosen to be generally about 0.5 layer, corresponding to a 40% attenuation of the specular reflectivity of the Ar substrate. Assuming that thymine crystal belongs to the $P2_1/c$ space group²⁴ ($\mathbf{a} = 12.87$, $\mathbf{b} = 6.83$, and $\mathbf{c} = 6.7$ Å with $\beta = 105^\circ$ and $Z = 4$) and the molecules lie nearly

flat, the number of layers was converted into a surface number density (n_s) using the value of 2.275×10^{14} molecules-cm⁻² for the [001] plane. Similar values of 2.703×10^{14} and 2.083×10^{14} molecules-cm⁻² are obtained from the molecular area, as estimated by molecular modeling based on van der Waals radii and by scanning tunneling microscopy (STM) on MoS₂, respectively.²⁵

STM experiments reveal that the distribution of thymine molecules obtained by sublimation on SrTiO₃(100) and Pd(110) is essentially disordered within the sub-monolayer regime.^{26,27} In our case, the distribution as well as the orientation of the molecules are expected to be random for both sub- and multilayer films because of the relatively high temperature of sublimation compared to the low temperature of the Ar substrate (18K).

All spectra in the present work were obtained under sufficiently small electron exposures (i.e. short acquisition times) to make sample damages negligible. In practice this was achieved by accumulating several EEL spectra and limiting the acquisition time to less than 15 min per spectrum for an incident electron beam current of 0.7 nA. Measurements that exhibited slight sample damage and/or charging were rejected by comparing the transmitted current onset and EEL spectra at different time intervals.

C. Model and experimental method

The method to obtain the SPUL $Q_r(E_0, E - E_0)$ for an electron of energy E_0 , which is incident on a molecule lying on an inert substrate, to lose an energy $E - E_0$ and be deflected over the whole half-angular space, was explained in details

previously.^{14, 15} In brief, several EEL spectra $I(\theta_p, \varphi_p, E_0, E - E_0)$ ranging from the elastic peak up to the largest energy loss (i.e., $-E_0$) are measured in a particular backscattered direction (θ_p, φ_p) along with the transmitted currents I_S as a function of the film thickness L or molecular coverage. The backscattered direction is defined relative to the inward normal to the film surface with the polar angle θ_p and azimuthal angle φ_p . The various $I(\theta_p, \varphi_p, E_0, E - E_0)$ once integrated over the whole energy-loss range, are designated by $I(\theta_p, \varphi_p, E_0)$, and are plotted versus the transmitted currents I_S . The data are then fitted with a straight line which intercepts the ordinate and abscissa at $I_0(\theta_p, \varphi_p, E_0)$ and I_0 , respectively. While I_0 is the incident electron current for a LEET spectrum, its counterpart $I_0(\theta_p, \varphi_p, E_0)$, which is differential in both angles, may be seen to play the role of an effective incident current associated with the EEL spectrum [i.e., $I(\theta_p, \varphi_p, E_0, E - E_0)$].

Given the effective incident current $I_0(\theta_p, \varphi_p, E_0)$, which we consider to be the key quantity here, the EEL spectra [i.e., $I(\theta_p, \varphi_p, E_0, E - E_0)$] are next recorded for sufficiently low molecular coverage under single electron collision conditions in the same backscattered direction (θ_p, φ_p) . In practice for near normal incidence on an azimuthally disordered molecular coverage, the electron scattering exhibits the cylindrical symmetry. Provided further that the magnitude of $I(\theta_p, \varphi_p, E_0, E - E_0)$ and of $I(\theta_p, \varphi_p, E_0)$ correspond to the averaged value of their respective angular distribution, the SPUL $Q_r(E_0, E - E_0)$ are readily obtained by normalizing $I(\theta_p, \varphi_p, E_0, E - E_0)$ to $I_0(\theta_p, \varphi_p, E_0)$ as

$$Q_r(E_0, E - E_0) \approx \frac{I(\theta_p, \varphi_p, E_0, E - E_0)}{I_0(\theta_p, \varphi_p, E_0)L} \quad (1)$$

The SPUL $Q_r(E_0, E - E_0)$ can further be expressed in terms of a cross section value, $\sigma_r(E_0, E - E_0)$, with the following relation,

$$\sigma_r(E_0, E - E_0) n_s = Q_r(E_0, E - E_0) L, \quad (2)$$

where L and n_s are the thickness and the equivalent surface number density of the molecular coverage, respectively. In the case that an electron is deflected either in the backward or forward direction with the same probability, this value amounts to half of the integral cross section.

D. Results and Discussion

1. Electronic spectra

The electronic EEL spectra of 0.5, 1.4 and 2.5-layer films of thymine deposited on the Ar spacer are shown for an incident energy of $E_0 = 12$ eV in Fig. 1. The EEL intensities are found to be directly proportional to the amount of thymine up to about 1.4 layers and then to tend progressively to a saturation level at higher coverages. Departure from the linear behavior is expected from the existence of a finite electron probing depth, which stems from the total electron mean free path, and beyond which the molecules can no longer be detected efficiently. All three spectra suggest the presence of two small overlapping bands around 3.7 and 4.0 eV having an excitation onset at 3.1 eV. These bands are better revealed by their relative intensities with coverage, as shown by the two opposite arrows in the insert, favoring the lower band at 0.5 layer and the higher one at 2.5 layers. These bands

are followed by four EEL maxima at 4.9, 6.3, 7.3 and 9 eV (0.5 layer) with a weak shoulder around 6 eV (0.5 layer).

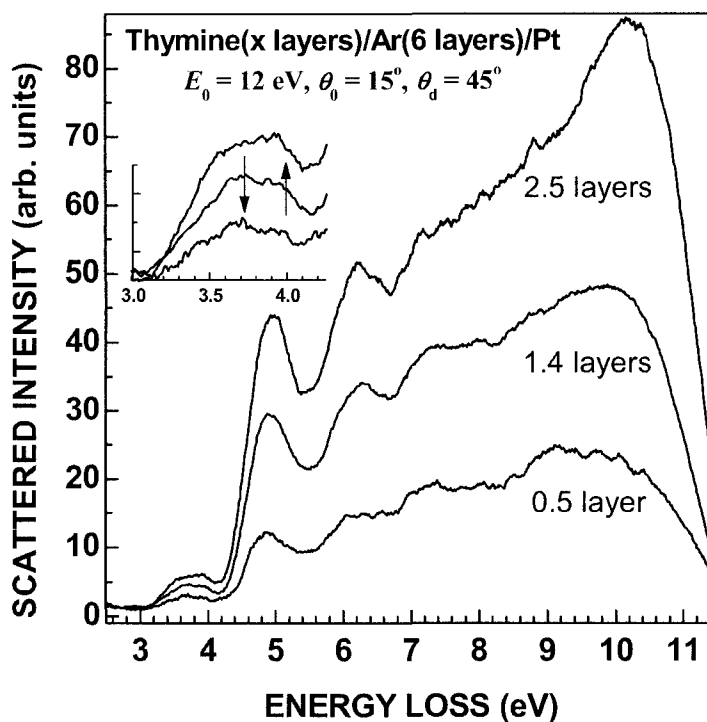


Fig. 1. Electronic EEL spectra of 0.5, 1.4 and 2.5 layers of thymine deposited on a 6-layer spacer of Ar for incident electron energy of 12 eV. The two opposite arrows in the insert indicate the relative intensity change of the two overlapping bands around 3.7 and 4.0 eV with the thymine coverage.

The present energies and assignments are reported in Table I along with electronic structure calculations,^{28 - 31} EEL spectra in both gas¹³ and solid phase³² and vacuum ultraviolet (VUV) absorption spectra of sublimed film. Because of the lack of calculations for the triplet electronic states of thymine, we used the labeling of the triplet and singlet valence states of uracil in Ref. 30 and ignored the Rydberg states in the numbering.

TABLE I. Assigned valence electronic states of thymine and uracil (U). All energies in eV.

State	Dominant excitation ^a	EEL This work	DFT/MRCI ^a (U)	CASPT2 ^b	INDO ^c	EEL ^d Gas	EEL ^e 25 keV	VUV ^f
$1^3A'$	$\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$	3.7	3.68	3.50 ^g		3.6		
$1^3A''$	$n_2 \rightarrow \pi_3^*$	4.0	4.39					
$1^1A''$	$n_2 \rightarrow \pi_3^*$		4.61	4.39				
$2^3A'$	$\pi_1 \rightarrow \pi_3^*$	4.9	5.08					
$2^1A'$	$\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$		5.44	4.88	4.98	4.95	4.66	4.63
$3^3A'$	$\pi_2 \rightarrow \pi_4^*$	6.0	5.74					
$2^3A''$	$n_2 \rightarrow \pi_4^*$		5.76					
$2^1A''$	$n_2 \rightarrow \pi_4^*$		5.95	5.91	5.81			
$3^1A'$	$\pi_1 \rightarrow \pi_3^*$		6.15	5.88		6.2	5.94	5.86
$4^3A'$	$\pi_1 \rightarrow \pi_4^*$	6.3	6.25					
$3^3A''$	$n_1 \rightarrow \pi_3^*$		6.50					
$4^1A'$	$\pi_2 \rightarrow \pi_4^*$		6.53	6.10				
$3^1A''$	$n_1 \rightarrow \pi_3^*$		6.57	6.15	6.54			
$4^3A''$	$n_1 \rightarrow \pi_4^*$		6.73					
$4^1A''$	$n_1 \rightarrow \pi_4^*$		6.85	6.70				
$5^3A'$	$\pi_0 \rightarrow \pi_3^*$	7.3	7.38					
$5^1A'$	$\pi_1 \rightarrow \pi_4^*$		7.39	7.13	7.16	7.4	7.08	7.04
$6^1A'$	$\pi_0 \rightarrow \pi_3^*$	~9.0					8.82	8.60

^aCalculated results on uracil from Ref. 30^bCalculated results from Ref. 28^cCalculated results from Ref. 29^dReference 13^eReference 32^fReference 36^gCalculated results on thymine from Ref. 31

Thymine in its ground state may be considered to belong to the point group C_s , with a mirror plane that contains, except for the two hydrogens sticking out of the methyl group, all the atoms of the molecule.^{28, 33, 34} The electronic states can thus be classified as symmetric (A') or antisymmetric (A'') with respect to this plane. Most of the valence excitations can be explained by the promotion of an electron out of the four highest occupied n_1 , π_1 , n_2 and π_2 molecular orbitales (MOs) into the two

lowest unoccupied π_3^* and π_4^* MOs.³⁰ Drawings of these MOs for the closely related molecule uracil can be found in Refs. 30 and 31. The two lowest unoccupied MOs, which show C-O antibonding character, and a third one are thought to be responsible for the formation of transient anion states observed at 0.22 (0.29), 1.58 (1.71), and 3.83 (4.05) eV, respectively, in gas-phase uracil (thymine).⁶ In I, the third resonance was found to correspond to an enhancement of the vibrational cross sections around 4 eV. The additional fact that it is best seen in both C-H and N-H stretching modes suggests that this resonance would be associated with an unoccupied MO having C-H and N-H antibonding characters. In view of the generally larger oscillator strength predicted for the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions,²⁸ the most intense excitation bands observed at 4.66 (4.63), 5.94 (5.86) and 7.08 (7.04) eV in high-energy EEL^{32, 35} (VUV absorption)³⁶ spectra of sublimed thymine films have been attributed to transitions from the ground state to the four lowest singlet $^1A'$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) states of the molecule.²⁸ So far, no evidence has been found for the out-of-plane $n \rightarrow \pi^*$ transitions, which are predicted to have very weak oscillator strengths. Although in the present work thymine was grown as a thin film, the resulting EEL spectra (Fig.1) differs in many aspects from those recorded under 'optical' conditions on sublimed films. Here, owing to the low incident energy and large scattering angle, the spectrum is expected to be much more sensitive to symmetry- and spin-forbidden transitions (i.e., triplet states), as shown previously in the case of benzene³⁷ and pyrimidine.¹⁵

The energies and relative magnitudes of the EEL features in Fig.1 bear the closest resemblance to those observed by Abouaf *et al.* for thymine in the gas

phase.¹³ In that work the lowest broad band at 3.6 eV, which appears essentially at low incident energies and large scattering angles, has been attributed to a triplet state. Since scattering conditions in our experiment and that of Abouaf *et al.*¹³ are similar, the two lowest overlapping EEL features in the insert of Fig. 1 are ascribed to the excitation of the triplet $1^3A'(\pi_2 \rightarrow \pi_3^*)$ and $1^3A''(n_2 \rightarrow \pi_3^*)$ valence states of the molecule. In the gas phase, the higher EEL features reported at 4.95, 6.2, and 7.4 eV by Abouaf *et al.* have been found to correspond to dipole allowed transitions (i.e., singlet valence states) in high-energy EEL and VUV studies of polycrystalline films. As further noted by the same authors, the latter transition energies appear redshifted by about 0.3 eV relative to the gas-phase results. Valence transitions, which are electric-dipole allowed and exhibit large oscillator strengths, are known to be shifted to lower energy by up to few hundreds meV because of the local crystal-field effects. In principle, the same should be true for a thin films of thymine deposited on an Ar spacer considering the underlying inert but polarizable substrate. The absence of such an energy shift in Fig.1 could be another hint that, instead of the above singlet valence transitions, excitations to their triplet counterparts could dominate the present spectra. Yet, the agreement found between our energies and those reported in the gas-phase could be merely explained, as suggested by the calculation on uracil (Table I),³⁰ by the occurrence of triplet valence states lying almost at the same energies. On the other hand, in view of the very different experimental conditions used in the high-energy EEL case (i.e., 25-keV incident energy and 0.5-eV resolution), the present absence of energy shifts might not be sufficient to rule out singlet excitations. Therefore, the similitude found with the gas-phase results could indicate that contributions from the singlet states might not

be negligible. Hence, in the present EEL spectra, the peak seen at 4.9 eV could be ascribed to the excitations of the $2^3A'(\pi_1 \rightarrow \pi_3^*)$ state with a possible contribution from the $2^1A'(\pi_2 \rightarrow \pi_3^*)$ state. The weak shoulder around 6.0 eV could be due to the excitation of both the $3^3A'(\pi_2 \rightarrow \pi_4^*)$ and $2^3A''(n_2 \rightarrow \pi_4^*)$ states. The following maximum at 6.3 eV could arise from transitions to both $4^3A'(\pi_1 \rightarrow \pi_4^*)$ and $3^3A''(n_1 \rightarrow \pi_3^*)$ states along with a possible contribution from the $3^1A'(\pi_1 \rightarrow \pi_3^*)$ state. The broad feature at 7.3 eV could be attributed to the excitations of the $5^3A'(\pi_0 \rightarrow \pi_3^*)$ state along with the $5^1A'(\pi_1 \rightarrow \pi_4^*)$ state and finally the shallow band better seen around 9 eV at the lowest coverage in Fig. 1 could involve the $6^1A'(\pi_0 \rightarrow \pi_3^*)$ state.

2. Cross sections

The electronic EEL spectra of 0.5 layer of thymine deposited on the Ar spacer are shown for several incident electron energies between 5 and 12 eV as dotted lines in Fig. 2. Here, since the double-zoom lenses of the analyzer were tuned to collect the maximum signal over the widest EEL range, the transmission of the analyzer is uncertain only at low residual energy below 1 eV or in terms of energy loss within the highest 1-eV range (i.e., $> E_0 - 1$ eV). Each spectrum is first fitted, as shown by the solid line passing through the 12-eV data, with multiple Gaussian functions (dashed lines) to delimit the various spectral regions. The Gaussian distribution E_I stands for both transitions to the $1^3A'$ and $1^3A''$ states, E_{II} to the $2^3A'$ and $2^1A'$ states, E_{III} to the $3^3A'$, $2^3A''$, $4^3A'$, $3^3A''$ states along with the $3^1A'$ state, whereas the excitation of the 5^3A and 5^1A states are taken as the distribution E_{IV} .

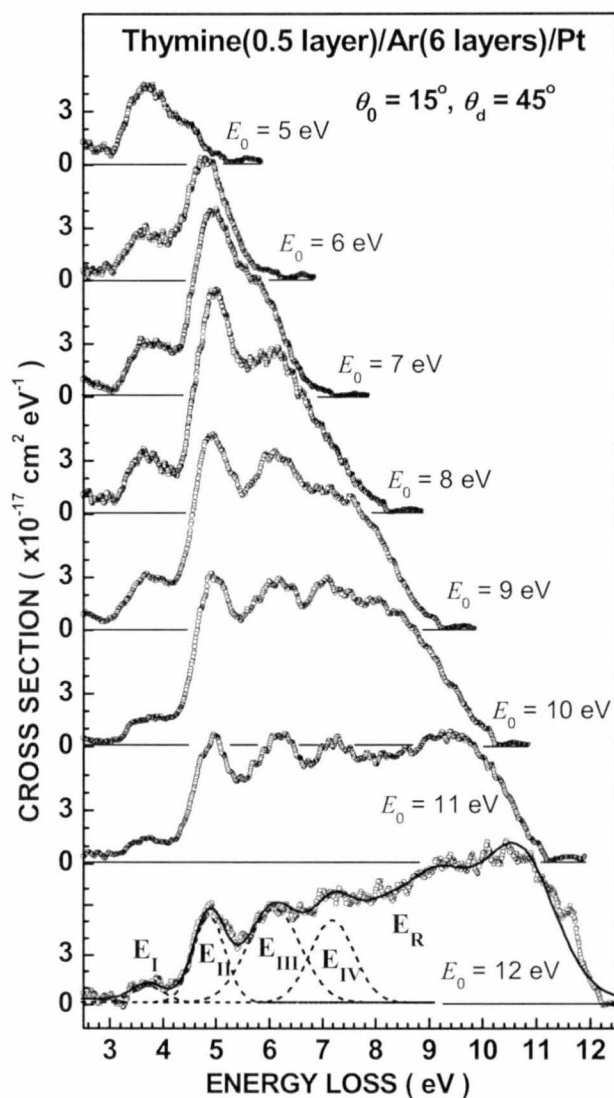


Fig. 2. Electronic EEL spectra of 0.5 layer of thymine deposited on a 6-layer spacer of Ar for several incident electron energies (E_0) between 5 and 12 eV (dotted lines). The various spectral regions are first described by multiple Gaussian distributions (dashed lines) whose amplitude and width are obtained from the best fit to the experimental data, as shown by the solid line passing through the 12-eV data.

The contribution included under the E_R label is the overall cross section for the remaining EEL signal. For instance at the incident energy of 12 eV, it essentially accounts for the EEL signal between 7.3 eV and 12 eV, which includes excitation of

the $6^1A'$ state. For the EEL spectra at lower incident energies, it corresponds mostly to the broad EEL signal that is not properly accounted for by the use of fewer Gaussian distributions.

TABLE II. Cross sections per scatterer σ_{ri} (10^{-17} cm²) as a function of the incident electron energy E_0 (eV) for electronic excitations (E_i) in submonolayer film of thymine condensed at 18K on an inert argon spacer.

E_0	Electronic states				
	E_I	E_{II}	E_{III}	E_{IV}	E_R
			σ		
5	2.9	0.9	---	---	---
6	1.6	5.3	0.7	---	---
7	1.6	6.3	7.0	---	---
8	1.8	6.8	13.6	2.2	---
9	1.4	6.9	12.3	3.1	6.4
10	1.0	5.7	11.5	3.1	13.5
11	0.8	5.0	8.5	3.0	22.1
12	0.3	3.5	6.6	4.5	29.8

Notes. E_I at 3.7 eV and FWHM of 0.6 eV; E_{II} at 4.9 eV and FWHM of 0.6 eV; E_{III} at 6.1 eV and FWHM of 1.1 eV; E_{IV} at 7.3 eV and FWHM of 0.8 eV; E_R remaining electronic cross section.

The cross sections obtained by normalizing the energy integrals of the Gaussian distribution functions for different electronic excitations to the effective incident current $I_0(\theta_p, \varphi_p, E_0)$, as prescribed by Eqs. 1 and 2, are shown in Fig. 3 and reported in Table II. Each error bar, which amounts for about $\pm 15\%$ of the values, results from the sum of the relative uncertainties on film thickness, stability of the incident electron current over time and the Gaussian fitting procedure. It does not include the systematic uncertainty $\pm 30\%$ in the calibration of the effective incident current $I_0(\theta_p, \varphi_p, E_0)$ and that of $\pm 10\%$ for calibration of a monolayer. With a total systematic uncertainty of 40%, the overall absolute error can then be estimated to be $\pm 55\%$.

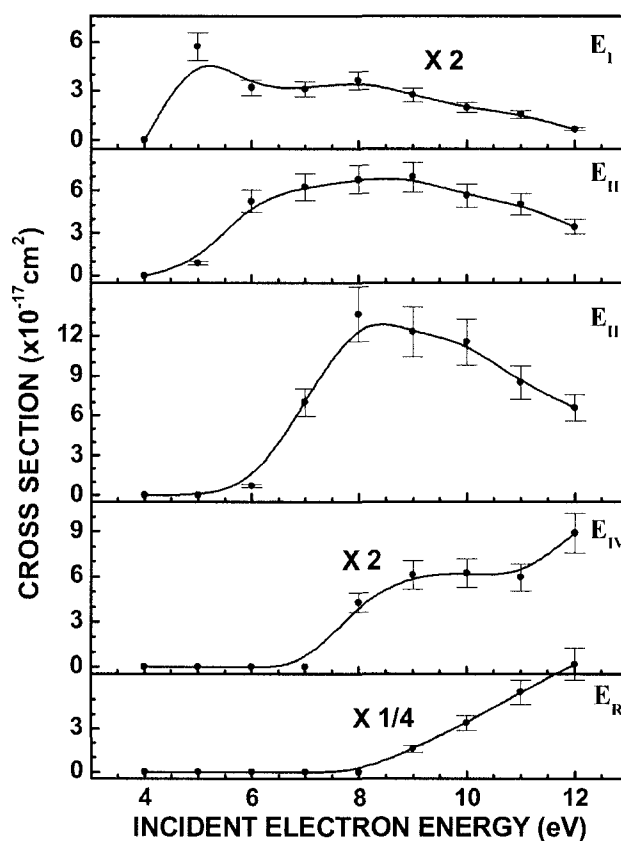


Fig. 3. Energy dependence of the cross sections for various electronic excitations (E_i) of the thymine molecule induced by electron impact. The cross section under the E_R label includes contributions from the remaining and higher electronic EEL signal. The numerical values of the cross sections are listed in Table II.

The cross section for the E_I excitation in Fig. 3 exhibits a peak at about 5 eV followed by a shallow maximum around 8 eV. The latter only is reproduced in the E_{II} excitation cross section. Still around 8 eV a more pronounced maximum with a higher energy threshold is observed in E_{III} excitation cross section. Although this excitation is expected to include several valence states, most of them involve the same terminating π_4^* MO that exhibits the strongest C-O antibonding character.³⁰

An enhancement is also seen around the same energy in the E_{IV} cross section but more as a shoulder superimposed on a monotonous rise from about 8 eV.

The formation of a core-excited electron resonance (i.e., two-particle one hole state) in an electron-molecule collision is the most likely mechanism to produce a structure in the electron energy dependence of an electronic excitation cross section.³⁸ A core-excited electron resonance can also be described as the trapping of an extra electron into an unoccupied (i.e., virtual) MO, while the molecule is being excited into an electronic state (i.e., parent state). For sufficiently long capture time (i.e., $\sim 10^{-13}$ - 10^{-14} s) and entirely repulsive anion state, the molecule can dissociate into an anion along with one or more neutral fragments (i.e., DEA). For shorter capture time (i.e., $\sim 10^{-15}$ s), it may still result an efficient displacement of the nuclei prior to electron autodetachment and resonance decay into the vibrationally excited ground state as well as allowed excited electronic states of the molecule.

The electron energy dependence for production of several anion fragments have been measured for thymine in the gas phase⁷⁻¹⁰ and in the condensed phase as sublimed thin films.^{11,12} In the latter results, except for the large peak at about 8.6 eV in the electron impact energy dependence of the H^- yield, the maxima in the various anions yields are located essentially above about 10 eV. On the contrary, many resonances are found above the lowest electronic excitation threshold and within the present incident energy range in the gas-phase anion yields. Among these, the O^- yield appears to be the most interesting with a resonance near 4.5 eV followed by two larger ones at about 6.6 and 8.7 eV.⁷ This may be better seen when

one considers that the same resonances could decay as well into electronic states involving unoccupied MOs having C-O antibonding character. Since the energy step (i.e., 1 eV) used in Fig. 3 does not allow to resolve any structure, one may only consider that the general shape exhibited by the cross-section for different electronic excitations could reflect one or a combination of these resonances.

In the literature, very few cross sections values exist for electronic excitations of large molecules by electron impact. Cross sections for electronic excitations in thin film of thymine and uracil by electron impact have been measured by Isaacson,³² but at the much higher electron energy of 25 keV. In both cases, the integral cross section that one can extract from Fig. 7 in that work for each of the first four electronic states, assuming the same 1-eV FWHM, is about $5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$. The present electronic cross sections corresponding in energy to the same states (Table I) are about two order of magnitude higher at 12 eV than those of Isaacson. This large difference should not be to surprising, since cross sections for electronic excitation are generally predicted to diminish considerably, over such an incident energy range.

The low-energy electron impact electronic excitation cross sections for thin film of pyrimidine on an Ar spacer were measured recently. The cross sections obtained for thymine are in general 1.5 times higher than those for pyrimidine. This difference in magnitude, although it falls well within the overall experimental uncertainties, could be traced back more particularly to the method used to calibrate the molecular coverage. In the case of thymine, the attenuation of the specular elastic reflectivity from the Ar spacer is used to monitor the molecular coverage. Since this method is essentially a measure of the portion of the Ar surface that is

covered, and not a molecular coverage as such, it is assumed for simplicity that the molecules are lying flat on the Ar surface with a monolayer surface number density of 2.275×10^{14} molecules-cm⁻². For all molecules sitting upright a value of 4.371×10^{14} molecules cm⁻² would be used. Choosing instead a surface number density as being the mean between the ‘flat’ and ‘upright’ values at 3.32×10^{14} molecules cm⁻², which is closer to the value used for a disordered pyrimidine layer, the cross sections for thymine would be 1.46 smaller and so more similar to those obtained for pyrimidine.

The calculations performed by Matsuzawa³⁹ on the benzene molecule predict an integral cross section for the excitation of the lowest triplet state of benzene ${}^3B_{1u}$, ${}^3E_{1u}$, and ${}^3B_{2u}$ to be of the order of πa_0^2 (i.e. 2.8×10^{-17} cm²) for incident electron energies of about 10 eV. The present electronic cross sections, which range between 1 and 11.5×10^{-17} cm² at 10 eV (Table II), concur reasonably with these calculations.

E. Summary

The electronic EEL spectra of thymine deposited at low coverage on an inert Ar substrate were measured at low incident electron energy (i.e. 12 eV) and in the backscattering geometry. The lowest EEL features at 3.7 and 4.0 eV, which are revealed essentially from their relative intensity change with the thymine coverage, were attributed to the excitation of the triplet $1{}^3A'$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) and $1{}^3A''$ ($n \rightarrow \pi^*$) valence states of the molecule. The higher EEL features were located at 4.9, 6.3, 7.3

and 9 eV with a weak shoulder around 6 eV. They were ascribed mostly to the triplet valence ($\pi \rightarrow \pi^*$) excitation of the molecule and to compare with those seen in the EEL spectra recorded at low residual electron energy and large scattering angle in the gas phase. Yet, the similitude found with the gas-phase results indicated that contributions from their singlet counterparts might not be negligible.

The absolute cross sections for electronic excitations of thymine by electron impact were obtained for incident electron energies between 5 and 12 eV and the molecule deposited at submonolayer coverage on an Ar substrate. These cross sections are more specifically defined for an electron backscattered angular distribution that would be integrated over the whole half-angular space. For isotropic scattering, such a cross section corresponds to half of the integral cross section. In view of the low molecular coverage, they are expected to be more characteristic of an isolated thymine molecule frozen on an inert substrate, as opposed to the molecules interacting in the solid phase. The cross sections for the major electronic excitations showed a common broad maximum around 8 eV and only for the lowest excitations a maximum at 5 eV, both of which could reflect the resonances found at about the same energies in the O^- yield from electron impact on thymine in the gas-phase.

In reason of the lack of cross section data on thymine in both the condensed and the gas phase, the present cross sections were further compared to those that have been reported for closely related molecules in either phase. The magnitudes of the cross sections for the electronic excitations of thymine by electron impact were found to compare favorably to those obtained by the same method for similarly

grown films of pyrimidine. The present cross section values were found also to concur with the calculated integral cross sections to excite the lowest triplet states of benzene by 10-eV electrons.

Acknowledgments

P.L. Levesque gratefully acknowledges financial support from the Canadian Institutes of Health Research (CIHR) in the form of a doctoral research award. This research was also supported by the CIHR.

References

-
- ¹ S. M. Pimblott, J. A. Laverne, and A. Mozumber, *J. Phys. Chem* **100**, 8595 (1996).
- ² B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, and L. Sanche, *Science* **287**, 1658 (2000).
- ³ H. Abdoul-Carime, P.-C. Dugal, and L. Sanche, *Radiat. Res.* **153**, 23 (2000).
- ⁴ B. D. Michael and P. O'Neill, *Science* **287**, 1603 (2000).
- ⁵ V. Cobut, Y. Frongillo, J. P. Patau, T. Goulet, M.-J. Fraser, and J.-P. Jay-Gerin, *Radiat. Phys. Chem.* **51**, 229 (1998).
- ⁶ K. Aflatooni, G. A. Gallup, P. D. Burrow, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 6205.
- ⁷ M. A. Huels, I. Hahndorf, E. Illenberger, and L. Sanche, *J. Chem. Phys.* **108**, 1309 (1998).
- ⁸ R. Abouaf, J. Pommier, H. Dunet, *Int. J. Mass Spectrom.* **226**, 397 (2003).
- ⁹ S. Denifl, S. Ptasinska, G. Hanel, B. Gstir, P. Scheier, M. Probst, B. Farizon, M. Farizon, S. Matejcik, E. Illenberger, and T. D. Mark., *Phys. Scr.* **T110**, 252 (2004).
- ¹⁰ H. Abdoul-Carime, S. Gohlke, and E. Illenberger, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 168103 (2004).
- ¹¹ M.-A. Herve du Penhoat, M. A. Huels, P. Cloutier, J.-P. Jay-Gerin, and L. Sanche, *J. Chem. Phys.* **114**, 5755 (2001).
- ¹² H. Abdoul-Carime, P. Cloutier, and L. Sanche, *Radiat. Res.* **155**, 625 (2001).
- ¹³ R. Abouaf, J. Pommier, H. Dunet, *Chem Phys. Letters* **381**, 486 (2003).

- ¹⁴ P. L. Levesque, M. Michaud, and L. Sanche, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **208**, 225 (2003).
- ¹⁵ P. L. Levesque, M. Michaud, and L. Sanche, J. Chem. Phys. **122**, 094701 (2005).
- ¹⁶ M. Michaud and L. Sanche, Phys. Rev. A **36**, 4672 (1987).
- ¹⁷ M. Michaud and L. Sanche, Phys. Rev. A **36**, 4684 (1987).
- ¹⁸ L. Sanche and M. Michaud, Phys. Rev. B **30**, 6078 (1984).
- ¹⁹ M. Michaud and L. Sanche, J. Vacuum Sci. Technol. **17**, 274 (1980).
- ²⁰ L. Sanche, J. Chem. Phys. **71**, 4860 (1979).
- ²¹ D. V. Klyachko, T. Gantchev, M. A. Huels, and L. Sanche, in D. T. Goodhead, P.O'Neill, and H. G. Menzel (Eds), Microdosimetry: An Interdisciplinary Approach, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1997, p. 85.
- ²² D. V. Klyachko, M. A. Huels, and L. Sanche, Radiat. Res. **151**, 177 (1999).
- ²³ J.-T. Kim, M. Kanai, T. Kawai, and S. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 5026 (1994).
- ²⁴ K. Ozeki, N. Sakabe, and J. Tanaka, Acta Cryst. **B25**, 1038 (1969).
- ²⁵ S. J. Sowerby, G. B. Peterson, J. Electroanal. chem. **433**, 85 (1997).
- ²⁶ H. Tanaka and T. Kawai, J. Vac. Sci. Technol. B **13**, 1411 (1995).
- ²⁷ H. Tanaka, J. Yoshinobu, M. Kawai, and T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L244 (1996).
- ²⁸ J. Lorentzon, M. P. Fulscher, and B. O. Roos, J. Am. Chem. Soc. **117**, 9265 (1995).
- ²⁹ A. Broo and A. Holmen, J. Phys. Chem. A **101**, 3589 (1997).

- ³⁰ C. M. Marian, F. Schneider, M. Kleinschmidt, and J. Tatchen, *Eur. Phys. J. D* **20**, 357 (2002)
- ³¹ M. T. Nguyen, R. Zhang, P.-C. Nam, and A. Ceulemans, *J. Phys. Chem. A* **108**, 6554 (2004).
- ³² M. Isaacson, *J. Chem. Phys.* **56**, 1803 (1972).
- ³³ W. Hug and I. Tinoco, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2803 (1973).
- ³⁴ W. Hug and I. Tinoco, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 665 (1974).
- ³⁵ A. V. Crewe, M. Isaacson, and D. Johnson, *Nature* **231**, 262 (1971).
- ³⁶ T. Yamada, and H. Fukutome, *Biopolymers* **6**, 43 (1968).
- ³⁷ L. Sanche and M. Michaud, *Chem. Phys. Lett.* **80**, 184 (1981).
- ³⁸ G. J. Schulz, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 423 (1973).
- ³⁹ M. Matsuzawa, *J. Chem. Phys.* **51**, 4705 (1969).

Chapitre 7. Discussions générales

A. Système de déposition de solides moléculaires

Le système de déposition décrit dans l'article I a été conçu pour être adapté à différents montages expérimentaux. De plus, les éléments du système final y sont exposés conjointement aux caractéristiques voulues. Dans les prochaines lignes, les exigences particulières de notre système ayant mené à cette version définitive sont discutées, ainsi que quelques ajouts, rendant le système plus convivial et performant.

Dans le cas de notre montage en particulier, le plus gros casse-tête dans la conception du système de déposition vient de la combinaison de deux conditions essentielles. La nécessité était d'avoir à la fois un four suffisamment petit pour être introduit entre les lentilles du spectromètre tout en ayant une cache suffisamment grande pour protéger le spectromètre lors des étapes de sublimation des molécules et du nettoyage de la cible cryogénique.

L'espace libre pour un accès direct à la cible par une bride de 4.5" faisant face à la cible (Figure 7-1 b) élément 5) est de 3/8" de largeur par 2 1/4" de hauteur (Figure 7-1 b) élément 6). Avec 1/8" de jeu, la largeur du four avec la cache ne devait donc pas excéder 1/4" en largeur. Plusieurs systèmes ont été imaginés pour déployer la cache devant le spectromètre et ainsi le protéger d'une éventuelle contamination. Les systèmes envisagés étaient complexes mécaniquement ou nécessitaient l'ajout de pièces métalliques près des lentilles. Des pièces métalliques peuvent modifier le champ magnétique au niveau des lentilles et ainsi diminuer les

performances du spectromètre. La solution la plus simple est apparue en dessinant le spectromètre en 3D. Un espace de 1.5" de diamètre est disponible en passant par-dessus les lentilles.

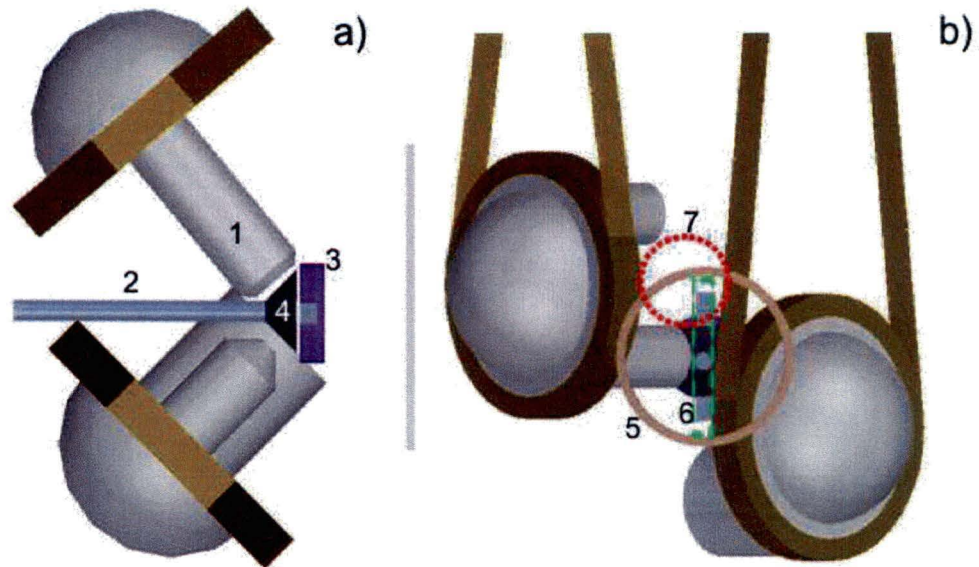


Figure 7-1 Vues du spectromètre d'électron et du doigt lors de la déposition. a) vue de dessus; b) vue de derrière. 1 - Garde des lentilles; 2 - tige du four; 3 - cible cryogénique; 4 - cône de protection; 5 - bride d'accès de 4.5" ; 6 - espace disponible pour un accès direct; 7 - espace disponible pour le passage du cône.

L'option retenue est une tige d'acier inoxydable de 1/4" de diamètre (qui contient le doigt de déposition tel que décrit dans l'Article I) au bout duquel un feuillard de tantale en forme de cône est soudé par points (spot welded). Ainsi, l'espace est suffisant pour descendre un cône, dont la base a un diamètre de 1.25", devant la cible une fois les gardes des lentilles franchis. Le cône est assez grand pour couvrir entièrement la cible qui est de 3/8" de largeur par 3/4" de hauteur. La tige, quant à elle, est assez étroite pour se glisser entre les gardes des lentilles. Le

Chapitre 7 - Discussions générales

feuillard qui est facilement remplaçable est conçu pour se déformer facilement (étant de 0.025mm d'épaisseur) s'il heurte une autre pièce lors de son déplacement.

Au cours des manipulations, quelques améliorations ont été apportées au système de déposition. L'une d'elles est l'ajout d'un thermocouple au bout du doigt de déposition. Bien que la reproductibilité des dépositions était acceptable de jour en jour (soit de l'ordre de 20 % en épaisseur), la quantité de thymine déposée diminuait si plusieurs dépositions étaient faites au cours d'une même journée. Avec le thermocouple, les pré-dépositions peuvent être faites avec le doigt de déposition toujours à la même température ce qui uniformise la quantité de molécules déposées successivement dans une même journée.

Une autre amélioration est l'ajout d'un contrôleur de température pour le four de pré-déposition. La stabilité en température est déjà très bonne simplement en trouvant une tension nominale pour compenser les pertes thermiques : la variation de température peut se maintenir à l'intérieur de 0.5 °C sur 10 minutes. Au-delà de cette période, le voisinage du four se réchauffe, la température du four augmente et la tension nominale doit être réajustée. De plus, la tension nominale doit être légèrement réajustée à chaque déposition en fonction de la température du voisinage. Celui-ci varie de jour en jour avec la température de la pièce et suite au chauffage sur four. Afin de procurer une plus grande autonomie au four lors de la déposition et permettre le réglage des autres paramètres expérimentaux durant cette même période, un contrôleur de température a été ajouté. La fabrication de ce contrôleur a été nécessaire principalement parce que les contrôleurs commerciaux ne peuvent fournir qu'un courant maximum de 1 A alors que le chauffage du four nécessite un apport de 4 à 6 A aux deux filaments. De plus, les contrôleurs

Chapitre 7 - Discussions générales

commerciaux sont calibrés pour des thermocouples Cr-Au alors qu'un thermocouple Cr-Al est installé. Enfin, le contrôleur que j'ai conçu et réalisé, et dont les technicités sont présentées à l'annexe B, peut être construit pour moins de 100\$ comparativement à plus de 1000\$ pour un contrôleur commercial. L'idée maîtresse du contrôleur est de fournir une tension nominale aux filaments de chauffage pour compenser les pertes thermiques du four puis de lui additionner une tension variable proportionnelle à l'écart de température entre la température du four et la température désirée. Avec le contrôleur en fonction, une variation maximale de 0.2 °C a été notée sur une période d'une heure, ce qui est comparable aux contrôleurs commerciaux.

Une amélioration future serait l'ajout de moteurs pas à pas (stepping motors) pour la translation des fours. Cette option n'a pas été retenue, dans une première étape, pour éviter d'ajouter du bruit électromagnétique à l'appareil. . Présentement les translations sont effectuées manuellement et avec une perceuse à batterie.

Enfin, d'une façon plus générale, il s'est avéré que la thymine pardonne certaines négligences : même si la cache n'est pas replacée devant les spectromètres lors de la procédure de nettoyage de la cible, en pratique, la thymine se désorbe complètement d'elle-même en 48 heures.

B. L'analyse spectroscopique

Dans nos expériences, la molécule pyrimidine a été utilisée comme molécule prototype aux bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN (T, C, et U) pour le développement du modèle pour mesurer les SEs. Les bases pyrimidiques sont

Chapitre 7 - Discussions générales

composées d'un noyau de pyrimidine auquel des radicaux (O, CH₃ et/ou NH₂) ont été ajoutés. La Figure 7-2 présente les structures des molécules pyrimidine et thymine. Il peut être noté que la molécule pyrimidine n'a pas d'hydrogène sur les azotes mais contient plus d'hydrogène lié au cycle.

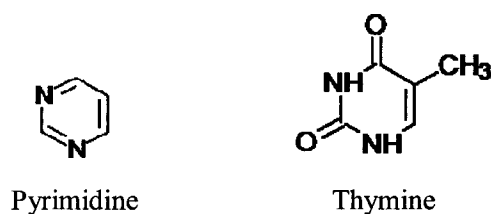


Figure 7-2 Représentation schématique des molécules pyrimidine et thymine

Outre le parentage structurel, les modes d'excitations des deux molécules montrent plusieurs caractéristiques communes. Dans le cas des vibrations, le spectre des pertes d'énergie de la thymine ressemble au spectre de la pyrimidine auquel s'ajoute deux vibrations à 213 et 417 meV de perte d'énergie. Ces énergies correspondent aux vibrations du CO et du NH de la thymine. Une différence plus subtile est que la bande de vibrations ν_{ring} (150 meV) dans la thymine est décalée vers les plus hautes pertes d'énergies par rapport à la bande correspondante $\nu_{10b, 19a, 19b}$ (133 meV) dans la pyrimidine. Ce décalage s'explique assez bien en considérant qu'un groupe de vibrations situé entre 119 et 127 meV (voir tableau I de l'article II) et correspondant à un mode de cisaillement hors plan du lien CH de la pyrimidine contribue au seuil de cette bande. Considérant qu'il y a 4 fois moins de liens de ce type dans la thymine, il peut être supposé que le seuil de la bande est moins excité et la bande décalée vers les plus hautes pertes d'énergies.

Chapitre 7 - Discussions générales

Dans le cas des états électroniques, le parallèle semble beaucoup plus complexe. Les énergies des transitions singulets $\pi \rightarrow \pi^*$ des états électroniques calculés pour la pyrimidine et la thymine par l'équipe de Roos [FULSCHER et al., 1992; LORENTZON et al., 1995] peuvent être comparées dans le Tableau 7-1.

Tableau 7-1 États singulets excités de la thymine et de la pyrimidine. Énergie d'excitation en eV.

	Thymine [FULSCHER et al., 1992]	Pyrimidine [LORENTZON et al., 1995]
(1)	4.9	4.9
(2)	5.9	
(3)	6.1	6.7
(4)	7.1	7.3, 7.6

Lorentzon et al (1995) comparent les états électroniques des deux molécules. Il est mentionné que les transitions (1) et (3) du Tableau 7-1 dans la thymine sont localisées dans le cycle pyrimidique et correspondent aux états de la pyrimidine. Toujours selon le même article, la transition (2) implique un transfert de charges des liens CO vers le cycle tandis qu'inversement la transition (4) a un transfert de charge du cycle vers les liens CO. Ces dernières transitions sont donc propres à la thymine. Lorentzon ajoute enfin qu'une certaine comparaison entre les excitations électroniques des deux molécules est possible même si la pyrimidine est un système aromatique avec 6 électrons π tandis que la thymine en a 10. L'analyse de population montre que les liens CO sont très polarisés vers les atomes d'oxygène. Les électrons π du CO étant localisés sur les atomes d'oxygène laissant ainsi seulement 6 électrons π sur le cycle. Le parallèle avec la molécule pyrimidine est maintenant plus clair.

Chapitre 7 - Discussions générales

Dans notre cas, les structures dans les états électroniques pour la pyrimidine et la thymine sont associées à des états triplets contrairement aux états discutés précédemment. La position en énergie des différentes transitions triplets $\pi \rightarrow \pi^*$, entre ces deux molécules (Tableau 4-2 et Tableau 6-1), montre une variation de moins de 400 meV sauf dans le cas du premier état où une diminution en énergie de 600 meV de la thymine par rapport à la pyrimidine est notée.

Les états $n \rightarrow \pi^*$ sont beaucoup plus affectés. Dans les faits, il n'y a plus de correspondance entre les états $n \rightarrow \pi^*$ de la pyrimidine et de la thymine même si leur plus bas état triplet $n \rightarrow \pi^*$ est observé à des énergies similaires. Selon les calculs de Fulscher et al (1992) et Lorentzon et al (1995), cette transition est associée à l'excitation des doublets libres des atomes d'azote dans la pyrimidine qui n'existent pas dans la thymine à cause du lien avec l'atome d'hydrogène. Inversement, dans la thymine, les transitions $n \rightarrow \pi^*$ sont plutôt associées aux doublets libres des atomes d'oxygène qui ne sont pas présents dans la pyrimidine.

L'utilisation d'une faible énergie incidente qui est de l'ordre de grandeur des pertes d'énergie mesurées et un large angle de diffusion dans nos expériences favorisent les transitions optiquement interdites (i.e. les états triplets) [HALL et READ, 1984]. C'est d'ailleurs cette configuration qui nous a permis de mesurer l'énergie d'excitation et d'identifier les états triplets. Une identification aussi claire (sauf pour le premier état) et exhaustive n'avait jamais été réalisée pour les deux molécules.

Une structure observée à 9 eV dans nos spectres de perte d'énergie dans la pyrimidine (voir Figure 7-3), n'a pas été tabulée dans l'Article II. En parallèle avec la thymine, ce pic pourrait correspondre à une transition singulet $\pi \rightarrow \pi^*$, mais

comme aucun calcul n'a été effectué jusqu'à cette énergie, il est difficile de se prononcer sur sa symétrie.

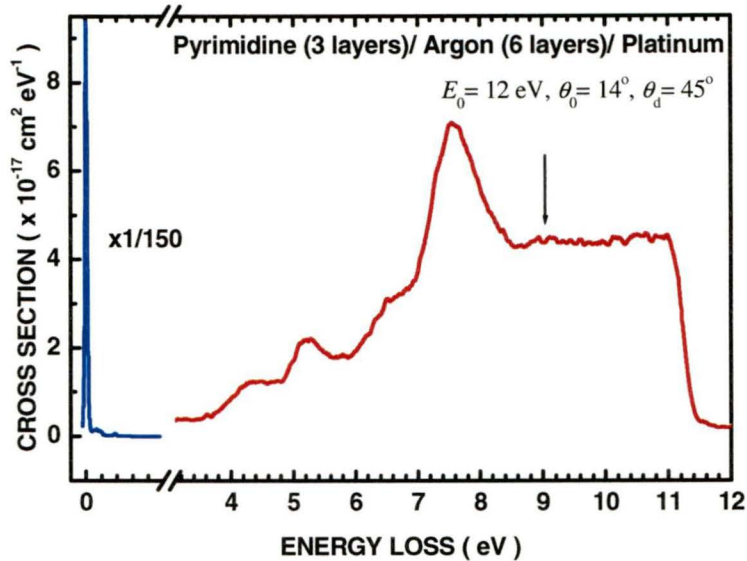


Figure 7-3 Spectre de pertes d'énergie de la pyrimidine.

C. Le modèle pour la mesure des SEs

1. Mesure de la densité de surface

La calibration d'épaisseur est un casse-tête pour une grande partie des expériences en couches minces. Mis à part les techniques à résolution atomique ou quasi atomique comme le microscope à effet tunnel (STM) ou le microscope à force atomique (AFM), la quantité de molécules déposées ainsi que de leurs dispositions ne peuvent être déterminées avec certitude.

Dans le modèle pour extraire les SEs en couches minces, la valeur recherchée est le nombre de molécules déposées par cm^2 (i.e. la densité de surface). Tel que présenté dans l'Article II, cette quantité s'obtient directement pour les gaz

Chapitre 7 - Discussions générales

rare en calibrant la chute de pression nécessaire à la formation d'une monocouche. Cette dernière est déterminée par des structures d'interférence qui se développent en fonction du recouvrement dans la courbe de transmission des EBE (LEET) en fonction de l'énergie. Comme le nombre de molécules dans un gaz est directement proportionnel à la pression, le nombre de molécules déposées est le même pour une même chute de pression dans un même volume peut importe le gaz.

Pour vérifier notre calibration pour la pyrimidine, nous avons mesuré (Figure 7-4 a)), dans un différent type d'expérience, des spectres de LEET entre 0 et 19 eV en fonction du temps durant le réchauffement d'un film de ~30 monocouches de pyrimidine sur le substrat de platine. En fonction du temps, une persistance dans les courbes de transmission est observée (courbes en rouge) et est attribuée à un changement dans le taux de désorption et/ou à un réarrangement dans la structure du condensat près de la surface du métal. En évaluant la chute de pression nécessaire pour reproduire la courbe de LEET persistante (Figure 7-4 b) courbe rouge), nous sommes en mesure de déduire avec notre calibration de l'argon (i.e. 8.167×10^{14} molécules cm^{-2}) un recouvrement correspondant à 4.8×10^{14} molécules cm^{-2} . Cette densité de surface est équivalente à 1.3 monocouches, si une densité de 3.6×10^{14} molécules cm^{-2} par monocouche est choisie pour la pyrimidine reposant à plat sur la surface de platine (voir Article II). Deux raisons peuvent expliquer cet écart de 30% : la couche persistante correspond à plus d'une monocouche ou la monocouche de pyrimidine déposée sur le métal est plus dense que la densité choisie.

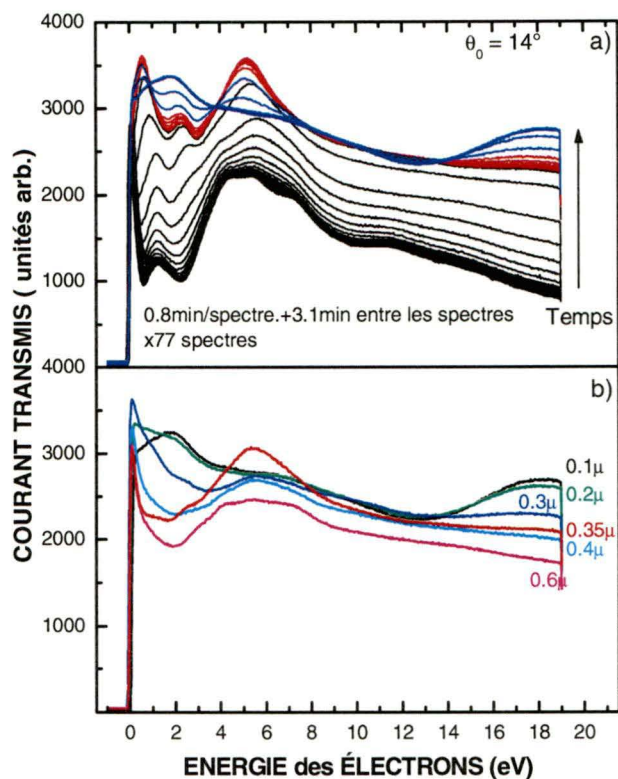


Figure 7-4 Courbes de transmission des EBE pour la pyrimidine sur un substrat de platine.

Dans le cas où le composé à étudier est introduit par sublimation, la méthode basée sur le différentiel de pression calibré pour la rampe d'introduction des gaz ne peut pas être utilisée.

La méthode utilisée dans l'Article III pour la thymine repose sur la supposition que la réflectivité spéculaire est proportionnelle à la surface non recouverte du substrat cristallin. Nous avons mesuré la réflectivité spéculaire (Figure 7-5 a)) de 5 monocouches d'argon pour différent recouvrement de thymine pour un intervalle d'énergie incidente des électrons entre 0 et 15 eV. La Figure 7-5 b) montre le rapport de l'intensité spéculaire pour les différents recouvrements I par

rapport à l'intensité spéculaire du substrat d'argon $I(0)$. Dans les régions en énergie où la réflectivité est appréciable, le rapport des intensités $I/I(0)$ est constante ce qui confirme que la réflectivité spéculaire est bien dépendante du recouvrement. Aux intervalles d'énergie où la réflectivité spéculaire est moindre, une augmentation du rapport est observée principalement aux plus forts recouvrements. Dans ce cas, l'intensité élastique du condensat n'est plus négligeable et s'ajoute à la réflectivité de l'argon.

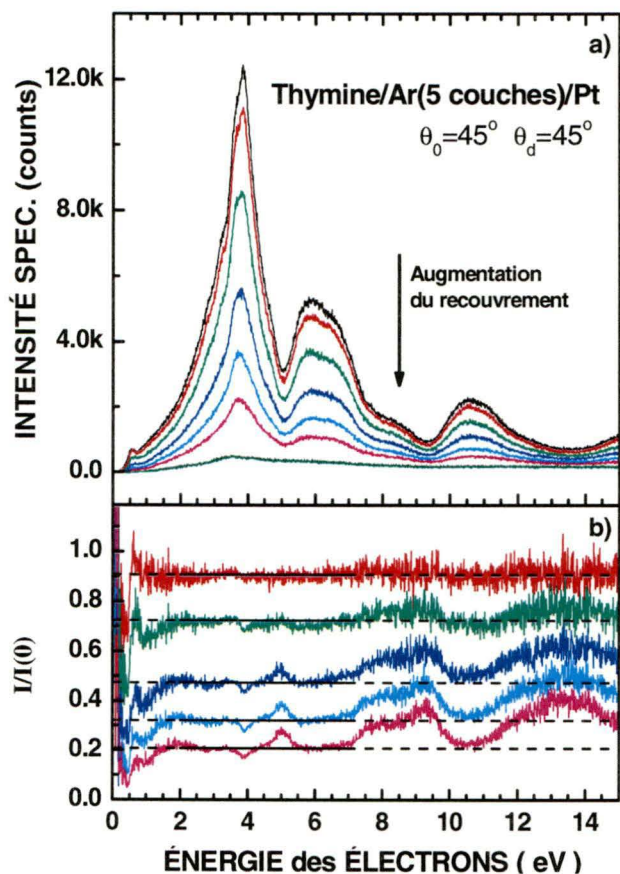


Figure 7-5 a) Intensité spéculaire de l'argon pour plusieurs recouvrement de thymine. b) Rapport de l'intensité spéculaires pour les différents recouvrements I par rapport à l'intensité spéculaire du substrat d'argon $I(0)$ (courbe en noire).

Chapitre 7 - Discussions générales

Pour déterminer l'épaisseur d'une déposition en monocouche, la moyenne du rapport $\langle I/I(0) \rangle$ est prise pour un intervalle d'énergie où $I/I(0)$ est constant (entre 2 et 7 eV). Ensuite, suivant le modèle de l'Article III le nombre de monocouche moyen L est directement déterminé par la relation $L = -\ln(\langle I/I(0) \rangle)$.

Cette dernière méthode pour calibrer l'épaisseur d'une couche mince déposée sur un substrat cristallin étant simplement basé sur un rapport d'intensité est exportable à d'autres types de montages expérimentaux (diffraction des électrons lents (LEED), microscopie des électrons de basse énergie (LEEM)) qui peuvent mesurer la diffusion élastique des électrons dans la direction spéculaire. Il suffit d'avoir un détecteur avec une réponse monotone et calibrée. Il faut également s'assurer que la réflexion spéculaire du film déposé soit faible par rapport à l'intensité du faisceau attribué au substrat, ce qui rend la technique particulièrement valable pour des films amorphes constitués de grosses molécules comparativement à la maille cristalline du substrat, ce qui est le cas pour les bases de l'ADN.

2. Modèle

La principale force de la technique pour extraire les SEs en couches minces est que la SE intégrée est obtenue en mesurant le spectre de pertes d'énergie à un seul angle et une seule épaisseur pour une énergie donnée. Ceci diminue substantiellement le temps d'acquisition comparativement à la méthode développée pour la glace [MICHAUD et SANCHE, 1987a; 1987b; 2003]. Il suffit soit de trouver un angle de diffusion auquel le signal correspond au signal moyen ou soit, comme dans le cas présent, d'avoir un film désordonné azimutalement dans une

configuration d'incidence normale ou quasi normale (i.e. la diffusion a une symétrie cylindrique).

La Figure 7-6 présente des spectres de perte d'énergie corrigés pour le facteur $1/\cos \theta_0$ (équation 1 Article II) qui tient compte de la projection de la section du faisceau incident d'électrons sur la surface du film pour 0.5 monocouche de thymine sur le substrat d'argon pour plusieurs angles incidents (15° , 30° et 45°). La dépendance angulaire des pertes d'énergie est presque isotrope (moins de 15% de variation) entre 15° et 45° . Cette mesure montre que la diffusion est quasi isotrope sur une large plage angulaire et valide notre modèle.

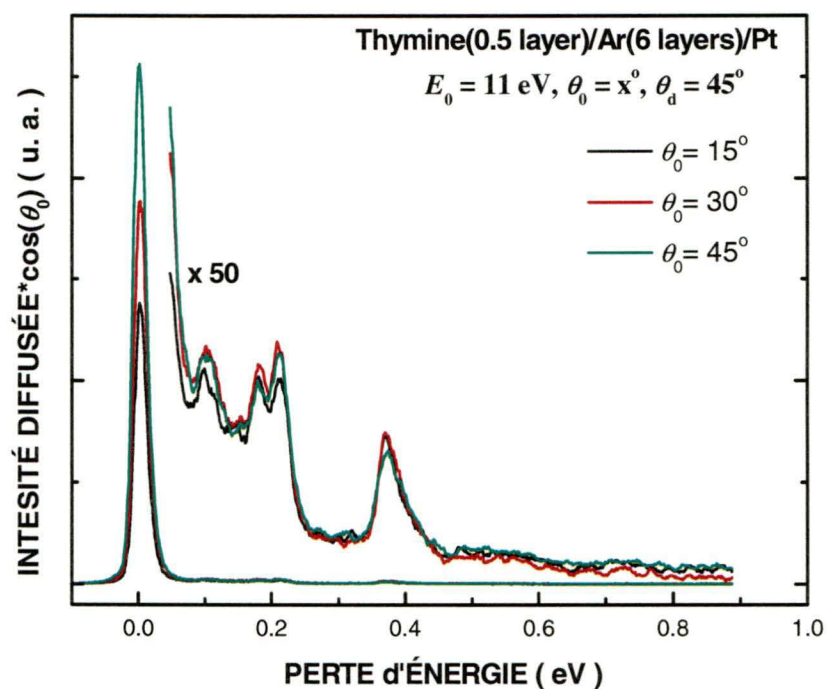


Figure 7-6 Spectres de perte d'énergie pour 0.5 monocouche de thymine sur le substrat d'argon pour plusieurs angles incidents (15° , 30° , 45° et 55°) et pour une énergie incidente des électrons de 11 eV.

D. Les Sections efficaces

Les SEs absolues mesurées dans le présent travail sont des SEs pour des molécules de pyrimidine et de thymine reposant sur un séparateur d'argon. Même si les contributions attribuées aux pertes quasi élastiques dans le substrat d'argon sont soustraites, les SEs sont influencées par le milieu environnant. Si ce n'était pas le cas, les SEs seraient les mêmes dans les solides et les gaz. Des précautions sont toutefois prises afin de minimiser les effets indésirables. Par exemple, un séparateur d'argon est utilisé systématiquement pour éliminer les interactions des molécules avec le métal et pour atténuer l'effet de la force image. D'un autre côté, l'épaisseur doit être minimisée pour réduire la charge possible d'un film déposé à la surface de l'argon et les modulations possibles attribuées à la densité d'états des bandes de conduction dans le substrat d'argon. Il s'avère qu'un séparateur de 5 monocouches est un bon compromis, car cette épaisseur correspond au seuil d'augmentation de l'intensité de la force image vers les faibles épaisseurs [MICHAUD et SANCHE, 1990] et c'est aussi le seuil en épaisseur où les effets de la bande de conduction pour des molécules en matrice commence à s'établir [MICHAUD et al., 1999; GOULET et al., 1994].

Dans notre cas, il est très peu probable que des modulations, attribuées à la densité d'états des bandes de conduction dans le substrat d'argon, viennent influencer nos spectres et donc nos SEs en fonction de l'énergie. En effet, dans les expériences où des modulations dans les fonctions d'excitation sont observées, les molécules sont étudiées à de très faibles concentrations en matrice (~1%). L'effet attribué à la densité d'états est relié au libre parcours moyen (LPM) de l'électron

dans le solide. Aux énergies où le LPM est plus grand, l'électron parcourra une plus grande distance dans le solide et aura donc une plus grande probabilité d'exciter une impureté, ce qui explique les modulations. Dans nos mesures, les molécules sont déposées sur le séparateur d'argon et les pertes d'énergies ne sont pas influencées, au premier ordre, par le trajet de l'électron dans l'argon.

Cette supposition est corroborée par une expérience où la fonction d'excitation pour la vibration $v=1$ est étudiée dans la plage d'énergie de la résonance $^2\Pi_g$ de la molécule d'azote [MICHAUD et SANCHE, 1990]. La fonction d'excitation pour 0.1 monocouche d'azote y est mesurée en fonction de l'épaisseur du séparateur d'argon (entre 1 et 32 monocouches). La structure de la fonction d'excitation semble très peu influencée par rapport à la structure observée dans les gaz pour un film épais d'argon. Il peut donc être conclu que l'influence du LPM et donc de la bande de conduction est minime dans une configuration telle que la nôtre.

Au second ordre, l'électron peut avoir une collision inélastique avec la molécule étudiée puis avoir des collisions multiples dans le film avant d'en ressortir ou inversement il peut avoir des collisions multiples dans le film puis ressortir en ayant une collision avec la molécule. Cette dernière contribution est simplement tenue en compte en soustrayant un signal de fond tel que discuté pour la pyrimidine dans l'Article II.

Dans l'Article IV les SEs que nous avons mesurées sont comparées aux seules autres SEs qui existent pour la thymine. Nos SEs électroniques qui correspondent aux mêmes énergies perdues sont environ deux ordres de grandeur plus grande à 12 eV que celles d'Isaacson à 25 keV. Cette grande différence n'est

pas très surprenante. À haute énergie (>1 keV) l'électron incident n'a qu'un effet perturbatif sur la molécule cible et le problème peut être traité par l'approximation de Born au premier ordre. En d'autres termes, pour une grande énergie cinétique E_0 , le temps de passage de l'électron près de la molécule est court et le nuage électronique de cette dernière est très peu déformé. Dans cette approximation la SE inélastique varie en $1/\sqrt{E_0}$ [LANDAU et LIFCHITZ, 1974]. Au fur et à mesure que E_0 est abaissée, le temps de passage de l'électron est plus long, la distorsion du nuage électronique de la molécule devient plus prononcée et l'interaction électron-molécule perd son aspect perturbatif de sorte que l'approximation de Born perd sa validité. De plus, les phénomènes d'échange d'électrons prennent de l'importance. À plus basse énergie, loin de l'énergie des résonances, la SE est prévu varier en $1/E_0$ [BURKE, 1977]. Ainsi si seulement la dépendance en E_0 est considérée la SE devrait diminuer entre 2 et 3 ordres de grandeur de 12 eV à 20 keV.

E. Les résonances

Un autre attrait des SEs est que des résonances peuvent être identifiées en observant des structures dans leurs évolutions en fonction de l'énergie incidente des électrons. Dans les molécules étudiées, des résonances sont observées dans les pertes inélastiques dues à leurs décroissances dans un ou des état(s) vibrationnel(s) ou électronique(s). Cependant, suivant leur durée de vie, elles peuvent également décroître dans d'autres canaux, comme mentionné dans l'introduction, et mener à la dissociation de la molécule comme il sera discuté plus loin. Dans un esprit de synthèse, les différentes résonances trouvées pour la pyrimidine et pour la thymine sont résumées ici.

Dans la pyrimidine, une résonance de forme \tilde{B}^2B_1 est identifiée entre 4 et 5 eV. Elle est probablement également mélangée à une résonance de forme à cœur excité associée avec le plus bas état excité de la molécule neutre. Une autre large augmentation à 6-7 eV est assignée à une résonance de forme σ^* de symétrie 2A_1 et/ou 2B_2 . Toutefois, pour respecter la symétrie 2B_2 , cet état doit avoir un couplage vibronique avec un état proche 2A_1 . Une dernière structure observée pour les modes de vibration $\nu_{10b, 19a, 19b}$ se situe entre 7 et 10 eV.

Dans la thymine, une large structure commune dans les SEs des différentes vibrations autour de 4 eV a permis d'identifier une résonance associée à la troisième orbitale moléculaire vide π^* à 4.05 eV. Deux résonances autour de 3 et 5 eV peuvent également être suspectées en considérant de petites structures dans les SEs des vibrations ν_{NH} , ν_{CH} et ν_{bend} . Une structure dans l'excitation électronique E_1 de la thymine est également observée autour de 5 eV. Une autre structure commune existe entre 8 et 9 eV dans les SEs des vibrations de la thymine. Cette structure est certainement reliée aux maxima, entre 8 et 9 eV, dans les SEs des états électroniques de la même molécule.

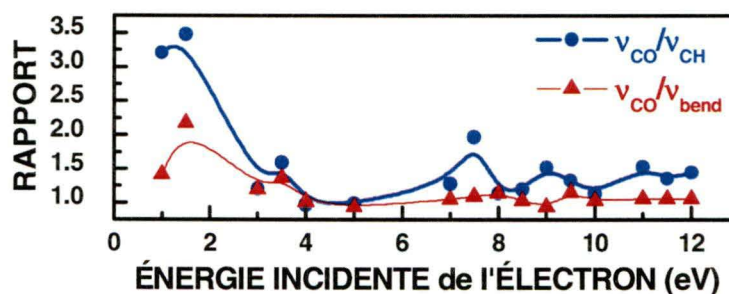


Figure 7-7 Rapport des SEs de la vibration attribuée au CO et des vibrations attribuées au CH et au mode de cisaillement « bend ».

Chapitre 7 - Discussions générales

Enfin dans une seconde analyse, les rapports des SEs de la vibration attribuée au lien CO avec les autres SEs indiquent (Figure 7-7) une augmentation de la SE d'un facteur 2 et 3.5 par rapport aux modes ν_{bend} et ν_{CH} respectivement sous la barre des 2 eV. Cette structure laisse entendre une résonance sous les 2 eV qui décroît dans les vibrations du CO.

Une expérience dans les gaz sur la thymine où la production d'ions est mesurée en croisant un faisceau d'électrons avec un jet de molécules [HUELS et al., 1998] a permis d'identifier plusieurs résonances dans la production de divers fragments qui concordent avec nos observations. Le tableau identifiant les résonances est reproduit dans le Tableau 7-2 pour fin de discussions. Deux autres expériences similaires ont également été réalisées sur la thymine cette fois-ci en phase condensée. La première [HERVE du PENHOAT et al., 2001] traite de la désorption du fragment H⁺ de films minces de thymine. Une résonance à cœur excité est suspectée à 8.6 eV. La possibilité de deux autres résonances du même type à 11 et 15 eV est mentionnée. La seconde expérience en phase condensée pour la thymine [ABDOUL-CARIME et al., 2001] a élargi l'étude de HERVE du PENHOAT (2001) à plusieurs autres fragments. La position des résonances identifiées est reproduite au Tableau 7-2.

Dans les SEs des vibrations de la thymine et de la pyrimidine, la structure commune autour de 4eV correspond très bien aux maxima entre 4 et 4.6 eV de production de la majorité des divers fragments observés dans les gaz (marqués en rose au Tableau 7-2).

Tableau 7-2 Position des pics observés dans la production des espèces mentionnées formées par l'irradiation de molécules de thymine (T) par des EBE. Toutes les valeurs sont en eV.

Thymine (C ₅ H ₆ N ₂ O ₂)							
[HUELS et al. 1998]							
T ⁻	OCN ⁻	CN ⁻	OCN	O ⁻	H ⁻	OCN	CH ₂ ⁻
0.18	0.2	0.28		1.8			
3.4	2.8		2.8	3.2			
	4.6	4.8	4.6	4.5	4.0	4.6	
5.2	5.8		6.0		5.2		
		6.4		6.6	6.6		6.6
	7.7	7.8	8.0	8.7	8.0		
[ABDOUL-CARIME et al., 2001]							
	OCN ⁻	CN ⁻		O ⁻	H ⁻		CH ₂ ⁻ OH ⁻
	12.7	9.9		11.0	9.3		10.7 9.8
	21.7	13.9		12.9	16.0		23.9 16.8
		21.0			19.5		

Le fait que cette résonance se retrouve aussi dans la molécule pyrimidine suggère qu'elle pourrait être localisée dans une orbitale apparentée au cycle pyrimidique de la thymine. Les divers fragments négatifs observés sont principalement des éléments du cycle ce qui est en accord avec cette suggestion. Dans le Tableau 7-2 les maxima à 3.4 et 5.2 eV (en vert) de l'anion T⁻ correspondent très bien en énergie à la double structure observée dans les SEs des vibrations ν_{NH} , ν_{CH} et ν_{bend} de la thymine. Ces résonances dans l'ensemble ne sont cependant pas observées (ou du moins pas clairement) dans les expériences de désorption en phase solide. Notre expérience montre qu'il existe au moins une résonance autour de 4 eV pour la thymine en phase condensée, mais elle ne confirme pas que les divers canaux dissociatifs existent toujours. Le fait que les fragments ne sont pas observés dans ces expériences en phase solide, peut simplement être attribué au fait que les fragments ont une énergie

cinétique insuffisante pour s'échapper du film. Il a d'ailleurs été calculé [HERVE du PENHOAT et al., 2001] que le seuil minimum de détection pour un fragment H⁺ serait 3.25 et 3.55 eV pour des cassures des liens NH et CH, respectivement.

La (les) résonance(s) entre 5.8 et 6.6 eV observée(s) dans l'expérience d'attachement dissociatif dans les gaz [HUELS et al., 1998] n'est pas identifiable dans notre cas pour la thymine. Cette énergie correspond à l'énergie qui est la plus efficace dans la production de fragments dans le cas des gaz, il est donc possible que le canal vers les vibrations ne soit pas favorisé. Une résonance est cependant observée entre 6-7 eV dans la pyrimidine, mais dans ce cas, la correspondance est loin d'être certaine. Cette résonance, dans la pyrimidine, est une résonance de forme de type σ^* . Cette orbitale dans la pyrimidine est probablement associée aux atomes d'hydrogène, il y a de fortes chances qu'elle soit fortement perturbée ou encore qu'elle disparaisse en remplaçant les atomes d'hydrogène par des radicaux pour former la thymine.

La résonance entre 7.7 et 8.7 eV (en bleu dans le Tableau 7-2) dans le gaz est également observée dans les SEs des vibrations (près de 8-9 eV) et dans les excitations électroniques (8-9 eV) de la thymine. Une structure à cette énergie est observée seulement pour les vibrations $\nu_{10b, 19a, 19b}$ dans la pyrimidine. Ici, la correspondance peut être faite avec la résonance observée en phase condensée à 8.6 et 9.3 eV dans les expériences de désorption de H⁺ de la thymine. HERVÉ du PENHOAT et al (2001) suggèrent que cette résonance est associée à une résonance à cœur excité. Selon notre étude spectroscopique, cette résonance pourrait très bien avoir l'état électronique π^* du neutre identifié à 9 eV dans la thymine comme état parent. Comme cet état se retrouve aussi dans la pyrimidine un caractère anti-liant

Chapitre 7 - Discussions générales

peut être supposé pour le lien CO, (qui est corroboré par la présence de O⁻ dans les gaz) et que l'orbitale est reliée au cycle pyrimidique ce qui explique la présence des divers fragments.

La discussion ci-dessus montre bien le caractère complémentaire des différentes méthodes pour détecter l'effet de résonances. L'identification des résonances par les modulations dans les SEs inélastiques enlève la contrainte que pour être mesuré le fragment doive s'échapper du film. Cependant nous ne pouvons pas identifier si la résonance décroît dans des canaux dissociatifs ni connaître les types de fragments. De plus, certaines résonances, qui sont très fortement dissociatives, peuvent simplement ne pas ou très peu décroître vers des états vibrationnels ou électroniques et ne pas être observées dans la modulation des SEs comme c'est probablement le cas de la résonance observée autour de 6.6 dans les gaz. Pour contourner ce problème, LEPAGE et al. (1997) ont utilisé un HREEL pour mesurer *in situ* la SE totale effective pour la production de CO par impact d'électrons dans un film de méthanol. Comme dans notre cas, l'étude des SEs en fonction de l'énergie incidente permet de tirer des conclusions sur les résonances en plus de donner la SE.

Chapitre 8. Conclusions

A. *Apport original à l'état des connaissances actuelles.*

1. Système de déposition

Nous avons montré qu'il est possible, avec le système de déposition en tandem, de déposer un solide moléculaire dans des conditions d'hyper-vide et de cryogénie sans déplacer le substrat et sans contaminer le vide ni les appareils de mesure. Compte tenu du petit diamètre du doigt de déposition, ce type de système de déposition peut facilement être annexé à des systèmes expérimentaux existants qui ont un espace d'accès réduit.

2. Étude spectroscopique

L'étude spectroscopique nous a permis de raffiner la compréhension de la structure vibrationnelle et électronique de la pyrimidine et de la thymine. Dans le cas de la pyrimidine, une étude comparative avec le benzène nous a permis d'identifier et de localiser en énergie les plus bas états triplets ($\pi \rightarrow \pi^*$) à 4.3, 5.2, 5.8, et 6.5 eV. En correspondance avec la pyrimidine et conjointement avec des calculs les états triplets ($\pi \rightarrow \pi^*$) de la thymine ont été identifiés à 3.7, 4.9, 6, 6.3 et 7.3 eV. Dans les deux cas, c'est la première observation expérimentale de ces états sauf pour la transition à 5.2 eV pour la pyrimidine et à 3.7 eV pour la thymine.

3. Méthode de calibration d'épaisseur

Nous avons montré qu'il est possible dans certaines conditions de déterminer l'épaisseur d'un condensat sur un substrat cristallin avec l'atténuation de la réflectivité spéculaire avec le recouvrement. Cette méthode de calibration d'épaisseur peut également être exportée à d'autres systèmes qui utilisent le faisceau spéculaire, comme le LEED par exemple, pourvu que le détecteur ait une réponse monotone en fonction de l'intensité détectée et que le film déposé soit relativement amorphe.

4. Méthode de mesure des SEs

Nous avons développé une méthode simple pour mesurer des SEs absolues pour des molécules déposées en couches minces. Avec cette méthode, le seul travail expérimental supplémentaire nécessaire pour déterminer les SEs par rapport à une étude spectroscopique standard est la détermination du courant différentiel effectif. Cette simplicité pour mesurer les SEs devrait inciter d'autres laboratoires de sciences des surfaces à normaliser leurs spectres de pertes d'énergies en terme de SEs.

5. SEs

Les SEs présentées sont, à ce jour, les seules SEs absolues pour la diffusion inélastique d'électrons de basse énergie sur la pyrimidine et la thymine et ceci autant dans la phase condensée que gazeuse.

6. Résonances

La mesure de la dépendance en énergie des SEs a permis l'identification de plusieurs résonances qui sont corroborées dans d'autres travaux, mais qui toutefois adoptent des canaux de décroissances différents.

B. Conclusion générale

Les électrons secondaires ont longtemps été négligés dans l'élaboration de simulations reproduisant les dommages induits suite au passage d'une radiation de haute énergie. Or, ces électrons possèdent encore une énergie suffisante pour induire des dommages. Par exemple, les EBE peuvent induire des cassures double-brins à l'ADN. Ainsi, leurs présences en grand nombre dans des régions localisées fait en sorte qu'ils ne doivent pas être négligés. Or, le mode d'interaction des électrons se complexifie à basse énergie étant donné la possibilité de former des résonances. Il est donc essentiel de comprendre l'interaction des électrons de basse énergie avec la matière et surtout de mesurer les SEs avec lesquelles certains processus surviennent afin de développer de meilleures simulations pour la radiobiologie et aboutir à une meilleure compréhension des dommages causés par le passage d'une radiation ionisante.

Plus spécifiquement, nos expériences ont permis de déterminer, en fonction de l'énergie incidente des électrons secondaires, les mécanismes de déposition d'énergie et leur importance relative. L'analyse des spectres a permis de quantifier les probabilités (SEs absolues) des différents processus de pertes d'énergie pour la pyrimidine et la thymine.

C. Perspectives

Les sections efficaces en phase condensée sont difficiles à obtenir, c'est pourquoi une méthode simplifiée s'avère très utile. Quoi qu'il en soit, même avec un investissement majeur des organismes subventionnaires et de la part de la communauté scientifique, l'ensemble des sections efficaces de la multitude de composés présents dans un organisme vivant ne pourront pas être connues dans un avenir rapproché. C'est pourquoi, les composantes jugées les plus importantes, comme l'eau et l'ADN, sont ciblés dans un premier temps pour améliorer notre compréhension du dépôt d'énergie dans les centres sensibles comme le noyau cellulaire.

Les SEs mesurées pour la thymine conjointement aux SEs existantes pour l'eau pourront être utilisées dans une première approche pour simuler le dépôt d'énergie dans l'ADN. Les SEs des autres bases, du sucre et du groupement phosphate devront également être déterminées pour raffiner le modèle. Des mesures telles que les nôtres s'avèrent également nécessaires pour comprendre l'effet de la condensation sur les SEs. Une correspondance entre les phases gazeuse et condensée permettrait de réduire considérablement la somme de travail nécessaire pour avoir un ensemble complet de SEs pour les molécules biologiques. Les SEs à basse énergie vont de plus fournir des données de base aux théoriciens pour développer des modèles plus justes et ainsi pouvoir calculer les SEs dans cette gamme d'énergie.

Enfin, les SEs sont essentielles dans les modèles globaux permettant de calculer les dommages induits par la radiation dans les systèmes biologiques. Elles

Chapitre 8 - Conclusions

vont permettre de modéliser la distribution de l'énergie déposée dans le milieu biologique et ainsi développer une stratégie radiothérapeutique plus efficace.

Je passe ici le flambeau pour l'utilisation des méthodes développées dans cette thèse pour l'étude des autres bases de l'ADN.

Remerciements

Je voudrais d'abord remercier mon superviseur de thèse, Professeur Léon Sanche, qui m'a donné l'occasion de travailler dans un laboratoire d'aussi haut niveau. Ses idées visionnaires et son approche originale des problèmes, qu'il sait transmettre, nourriront ma façon d'aborder les problèmes tout le long de ma vie. Il m'a donné la latitude nécessaire pour mener mes recherches d'une façon autonome. Merci de m'avoir donné tous les outils pour faire de moi un chercheur autonome. J'espère pouvoir faire rayonner le labo dans les années à venir.

Je voudrai également exprimer mes remerciements les plus sincères et les plus profonds à Monsieur Marc Michaud avec qui j'ai eu le privilège de travailler en collaboration étroite. Au cours des années passées à ses côtés, j'espère avoir acquis une parcelle de son savoir, de sa minutie, de sa rigueur, et de sa perspicacité. Avec Marc j'ai compris qu'il existe toujours une solution, il suffit de creuser un peu plus... Merci Marc de ta bonne humeur et de ta générosité.

Je remercie également notre technicien en systèmes ordonnés et «psychologue» Daniel Robillard. Je le remercie de ses nombreux conseils et son amitié.

Je voudrai également exprimer ma reconnaissance aux autres membres permanents du laboratoire qui ont été des sources précieuses de discussions et d'informations mais aussi des amis. Je pense à Luc pour son assiduité sa serviabilité et ses réfections qui nous rendent souvent joyeux. À Pierre Cloutier pour ces

Remerciements

solutions concrètes tant au niveau expérimental que personnel et dont la vérité transcende les paroles. À Evgueni Vichnevetski (Genya) un Russe qui nous fait redécouvrir le français. Et enfin, à Andrew Bass pour ses discussions toujours très intéressantes et particulièrement ses commentaires très pertinents sur le présent manuscrit.

Des remerciements sincères vont aussi à mes collègues étudiants gradués et postdoctoraux passés et présents, qui ont tous été des sources précieuses d'informations mais surtout des amis. Je pense également aux professeurs du département, et particulièrement aux professeurs Michael Huels, Darel Hunting et Jean-Paul Jay-Gérin pour les nombreuses lettres de références.

Un gros merci à ma famille sur qui je peux toujours compter sans considération et mes amis qui répondent toujours présent quand c'est le temps de décompresser. Je vous salue donc bien bas avec le coude bien haut!

Ma plus profonde gratitude s'adresse à mon épouse qui m'a soutenu pendant toute cette aventure. Merci Nancy d'avoir supporté mon caractère parfois « caractériel » ainsi que mes absences répétées.

Annexe A Plans du système de déposition

Annexe B Contrôleur de température

A. Description générale:

La principale utilité du contrôleur est de procurer une plus grande stabilité en température dans le temps lors de la déposition. Le contrôleur ajoute également un élément de sécurité en limitant l'augmentation indéfinie de la température si la tension sur le filament est oubliée ouverte. De plus, avec le contrôleur l'étape du préchauffage des molécules peut se faire d'une façon autonome.

L'idée maîtresse est de fournir une tension nominale aux filaments de chauffage pour compenser les pertes thermiques du four puis de lui additionner une tension variable proportionnelle à l'écart de température entre la température du four et la température désirée.

Pour ce faire, le circuit tel que présenté à la Figure B-1 est prévu pour donner un signal de contrôle à une source de tension pour le chauffage d'un filament ajusté en fonction de la tension aux bornes d'un thermocouple. La source de tension dans le cas présent est un KEPCO JQE 6-10M.

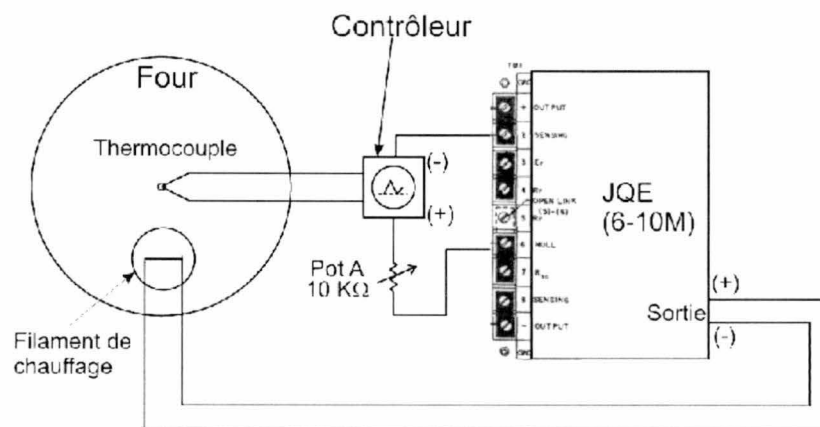


Figure B-1 Schéma de montage

Annexe B

La caractéristique de sortie du système de contrôle est une différentielle au premier ordre :

$$V_{out} = V_0 + G \cdot V_{diff} \quad (B-1)$$

où V_{out} est le voltage de contrôle de la source de tension, V_0 est la tension pour le chauffage de base qui compense les pertes thermiques, G est un gain correspondant à la vitesse de réponse du système et V_{diff} est la différence de température en Volt entre la température lue au thermocouple $T_{I_{x1000}}$ et la température voulue T_{set} .

Tel que montré dans la figure B-3 le sous-circuit A (montage différentiel à trois amplis) est une amplification inverseur (x1000) du signal du thermocouple (Il convertit les millivolts en Volts) dans le but d'obtenir un signal utilisable; soit une tension de l'ordre du volt et une impédance de sortie nulle. Il faut noter que la sortie est inversée, la valeur lue sera donc négative. Le sous-circuit B est un circuit suiveur. Il fournit un signal de référence, soit la température en volt où le four doit être stabilisé pour la déposition¹. Le sous-circuit C est un circuit additionneur, il additionne la tension négative de A ($T_{I_{x1000}}$) à la tension de référence de B (T_{set}). La valeur obtenue peut être amplifiée. La sortie de C, étant donné que le signal de A est négatif, sera donc une amplification de différence $(T_{set} - T_{I_{x1000}}) \times G$.

¹ La fonction de transfert des tensions en température d'un thermocouple Chromel-Alumel avec une référence à l'azote liquide pour des températures allant de 20°C à 140°C est :

$$T(C) = M \cdot V(mV) + T_0 \text{ où } M=24.2078^\circ\text{C/V et } T_0 = -137.0313^\circ\text{C.}$$

où $M=24.2078^\circ\text{C/V et } T_0 = -137.0313^\circ\text{C.}$

Un écart moyen de 0.14°C et un écart maximal de 0.34°C est noté entre cette fonction de transfert et la calibration avec un thermomètre au mercure.

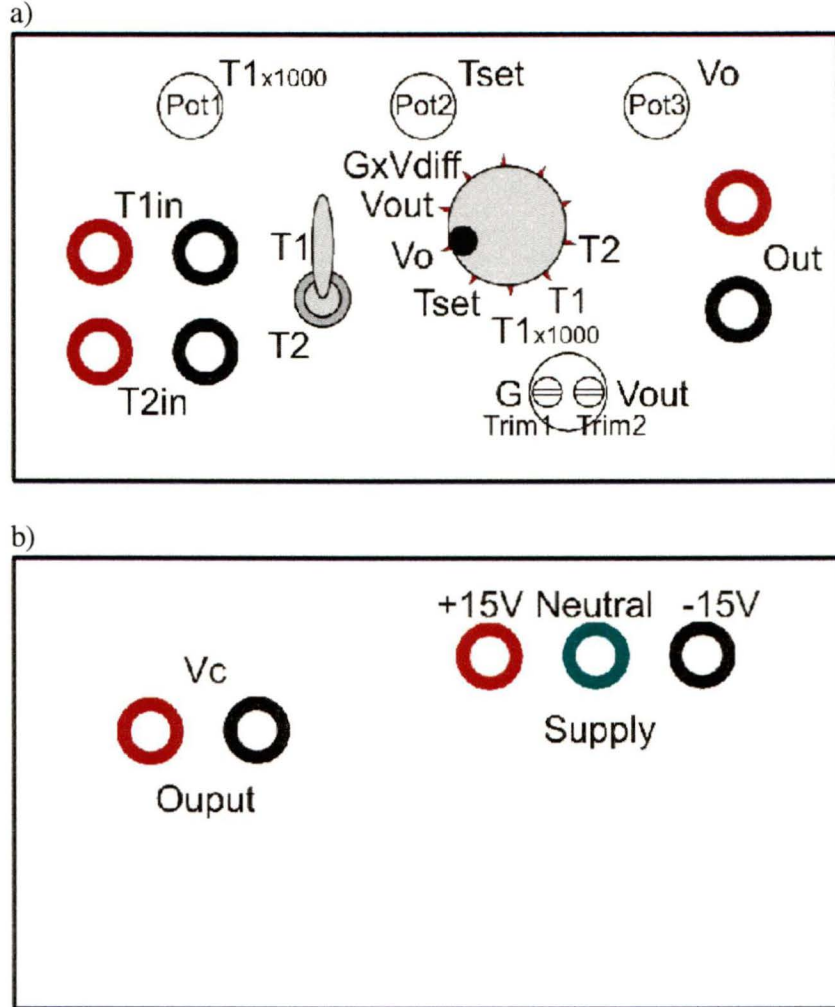


Figure B-2 Boîte de contrôle; a) vue avant; b) vue arrière

B. Ajustements et calibrations :

Voyons maintenant les différents ajustements et éléments qui peuvent être identifiés sur la boîte de contrôle à la Figure B-2 et sur le schéma du circuit à la Figure B-3.

Out : (boîte de contrôle (vue avant)) Branchement pour le voltmètre.

Annexe B

Commutateur tournant (CT):

Change les différentes bornes à être lues à la sortie « out ».

T1in : Branchement pour le thermocouple du four de préparation.

T2in : Branchement pour le thermocouple du doigt de déposition. Cette tension n'est pas utilisée par le contrôleur mais permet d'économiser un voltmètre.

Commutateur à bascule (T1/T2) :

Sert à isoler le second thermocouple du reste du circuit. Pour lire la tension T1 (T2) le commutateur à bascule et le commutateur tournant doivent être sur T1 (T2).

PotA : Ajustement du gain entre la sortie du contrôleur et la sortie de la source de tension (Le potentiomètre devrait être ajusté autour de $5k\Omega$). Ajuster de sorte que V_{out} sur le contrôleur correspond au voltage de sortie de la source de tension.

Pot1 : Ajustement du gain du premier étage d'amplification sous-circuit A. C'est ici que les millivolts sont convertis en Volts. Le gain de $\times 1000$ est ajusté en s'assurant que la tension lorsque le CT est sur T1 $\times 1000$ est bien 1000 fois plus grand que le signal avec le CT sur T1².

Pot2 : Ajustement de la température de référence (en Volts). Lire avec le CT sur Tset. Il faut utiliser la fonction de transfert ¹. (Les Volts lus sont des mV dans la fonction de transfert.)

² Faire attention aux variations d'échelle sur le voltmètre.

Annexe B

- Pot3 : Ajustement de la tension pour le chauffage de base. Lire avec le CT sur V_0 . La méthode la plus simple pour trouver cette tension est de brancher directement le four sur la source de tension. Amener ensuite le four à la température de déposition voulue et trouver la tension à laquelle le four est stable en température et ajuster la tension V_0 à 95% de cette valeur. Comme le four se réchauffe plus vite qu'il ne se refroidit, la température est plus stable ainsi. Dans les conditions actuelles du four et pour une déposition à 75 °C, $V_0 \sim 2$ V.
- Trim1 : Ajustement de la vitesse de réponse (G dans l'équation B-1). G multiplie la différence en volt entre T_{set} et T_{1x1000} . Ainsi avec $T_{set} > T_{1x1000}$ un voltage est additionné à V_0 et la puissance de chauffage est augmentée. Inversement, avec $T_{set} < T_{1x100}$ un voltage est soustrait à V_0 et la puissance de chauffage est diminuée. En augmentant G cette différence est multipliée et donc la vitesse de réponse du système. Une valeur trop grande de G peut favoriser les surcompensations. Pour les conditions actuelles $G \sim 2$ s'est avéré efficace.
- Trim2 : Ajustement du gain pour la sortie V_{out} . S'ajuste en créant un court-circuit sur T_{1in} et en ajustant T_{set} à 0 V. Ainsi, V_{out} devrait correspondre à V_0 si un gain de 1 est désiré.

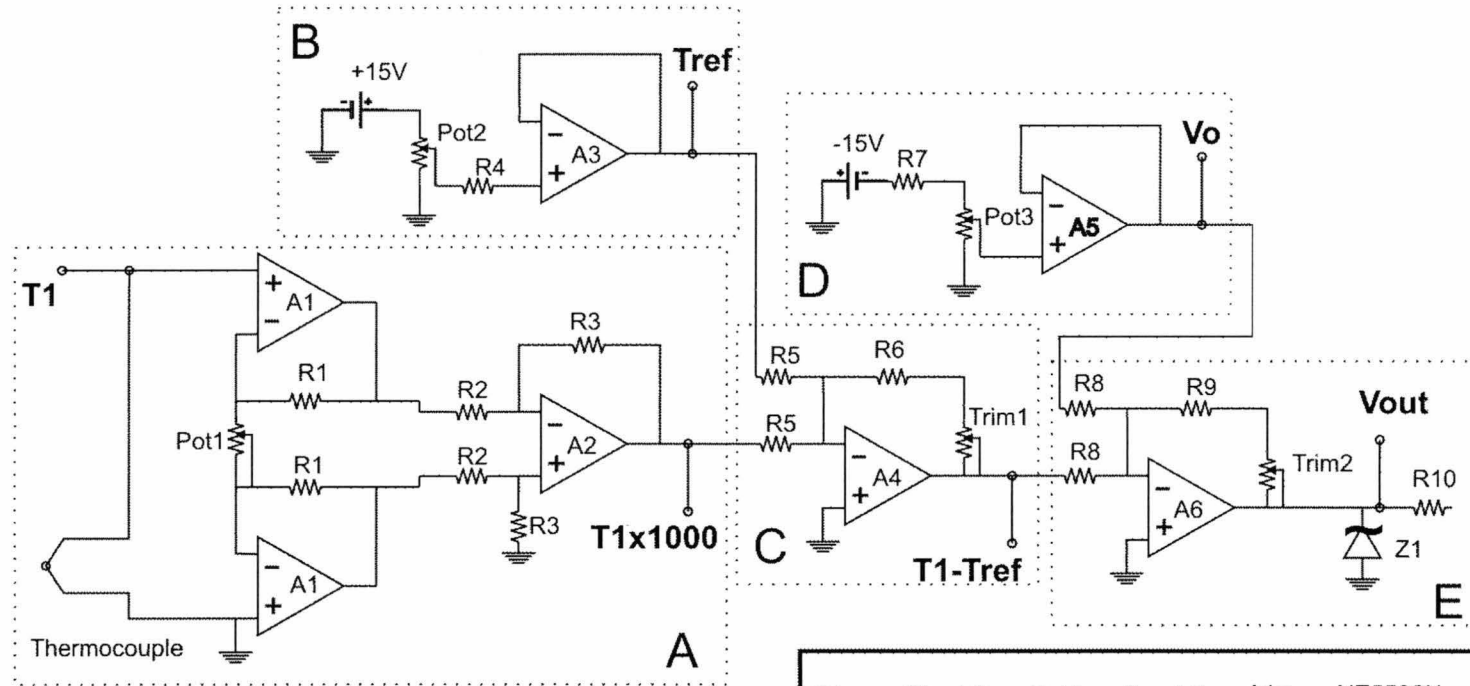
Annexe B

V_c (output) : Sortie de la tension de contrôle. La borne négative (noire) est branchée sur la borne 2 de la source KEPCO et la borne positive (rouge) est branchée sur une patte du PotA. La patte centrale et la patte restante sont branchées sur la borne 6 de la source KEPCO.

Supply : Alimentation du contrôleur.

Z1 : Diode Zenner. Limite la tension de contrôle à 3.5 V. Cette protection évite qu'un courant trop grand passe dans les filaments. 3.5 V correspond à environ 3 A par filament lequel se consume à environ 4 A. (déterminé expérimentalement).

Figure B-3 Circuit du contrôleur du four de purification



- A** T1x1000 -> Ampli inverseur (Gain x(333 à 1000+))
B Tref/Tset (Température voulue en Volts) ->Circuit suiveur
C T1-Tref (réponse) -> Sommateur ($T1-Tref=(-Vt+Vre)*G$); $G= 1 \text{ à } 5$)
D Vo (chauffage minimal) -> Suiveur
E Vout (contrôle du JQE) -> Sommateur ($G=1$)

R1=	82 k Ω	Pot1=	5 k Ω	A1=	NE5532N
R2=	1 k Ω	Pot2=	10 k Ω	A2-A6=	μ A741TC
R3=	10 k Ω	Pot3=	10 k Ω	Z1=	3.5V
R4=	1 k Ω	Trim1=	5 k Ω		
R5=	1 k Ω	Trim2=	5 k Ω		
R6=	100 Ω				
R7=	32 k Ω				
R8=	1 k Ω				
R9=	100 Ω				
R10=	5 k Ω				

Légende

Liste des références

Abdoul-Carime H, Dugal PC, et Sanche L (2000a) Damages induced by 1–30 eV electrons on thymine and bromouracil substituted oligonucleotides, *Radiat. Res.* **153**, 23.

Abdoul-Carime H, Dugal PC, et Sanche L (2000b) DIET of neutral fragments from chemisorbed biological molecular systems, *Surf. Sci.* **451**, 102.

Abdoul-Carime H et Sanche L (2001) Sequence specific damage to oligonucleotides induced by 3–30 eV electrons, *Radiat. Res.* **156**, 151.

Abdoul-Carime H, Cloutier P, et Sanche L, (2001) Low energy (5–40 eV) electron stimulated desorption of anions from physisorbed DNA bases, *Radiat. Res.* **155**, 625.

Abdoul-Carime H et Sanche L (2002) Fragmentation of short single DNA strands by 1-30 eV electrons: Dependence on base identity and sequence, *Int. J. Rad. Bio.* **78**, 89.

Abdoul-Carime H, Sanche L. (2003) Alteration of protein constituents induced by low-energy (<35 eV) electrons: II. Dissociative electron attachment to amino acids containing cyclic groups, *Radiat. Res.* **160**, 86.

Abdoul-Carime H, Gohke S, et Illenberger E (2004) Site-specific dissociation of DNA bases by slow electrons at early stages of irradiation, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 168103.

Abouaf R., Pommier J., et Dunet H (2003a) Electronic and vibrational excitation in gas phase thymine and 5-bromouracil by electron impact, *Chem. Phys. Letters* **381**, 486.

Abouaf R, Pommier J, Dunet H (2003b) Negative ions in thymine and 5-bromouracil produced by low energy electrons. *Int. J. Mass Spectro.* **226**, 397.

Antic D, Parenteau L, Lepage M et Sanche L (1999) Low energy electron damage to condensed phase deoxyribose analogues investigated by electron stimulated desorption of H⁻ and electron energy loss spectroscopy *J. Phys. Chem.* **103**, 6611.

Antic D, Parenteau L, Lepage M et Sanche L (2000) Electron stimulated desorption of H⁻ from thin films of deoxyribose analogues: Dissociative electron attachment vs resonance decay into dipolar dissociation *J. Phys. Chem. B* **104**, 4711.

Références

- Bass AD et Sanche L (1998) Absolute and effective cross-sections for low-energy electron-scattering processes within condensed matter. *Radiat. Environ. Biophys.* **37**, 243-257.
- Bass AD et Sanche L (2004) "Interactions of low-energy electrons with atomic and molecular solids", dans *Charged particle and photon interactions with matter: Chemical, physicochemical and biological consequences with applications*, éditeurs Hatano Y et Mozumber A, Marcel Dekker Inc., New York.
- Berdys J, Anusiewicz I, Skurski P, et Simons J. (2004) Damage to model DNA fragments from very low-energy (<1 eV) electrons, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6441.
- Bethe H (1930) *Ann. Phys. (Leipzig)* **5**, 325.
- Bettega MHF, Winstead C, et McKoy V (2000) Elastic scattering of low-energy electrons by benzene, *J. Chem. Phys.* **112**, 8806.
- Boudaïffa B, Cloutier P, Hunting D, Huels MA et Sanche L (2000) Resonant formation of DNA stand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons, *Sciences* **287**, 1658.
- Breton S-P, Michaud M, Jaggle C, Swiderek P, Sanche L (2004) Damage induced by low-energy electrons in solid films of tetrahydrofuran, *J. Chem. Phys.* **121**, 11240.
- Burke PG (1977) *Potential scattering in atomic physics*, Plenum Press, New-York.
- Caron LG, Sanche L (2003) Low-energy electron diffraction and resonances in DNA and other helical macromolecules, *Phys. Rev. Letters* **91**, 113201.
- Caron LG et Sanche L (2004) Diffraction in resonant electron scattering from helical macromolecules: A- and B-type DNA, *Phys. Rev. A* **70**, 032719.
- Cobut V, Frongillo Y, Patau JP, Goulet T, Fraser M-J, et Jay-Gerin J-P (1998) Monte Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water. I. Physical and physicochemical aspects. *Radiat. Phys. Chem.* **51**, 229-243.
- Dillon MA, Tanaka H, et Spence D, (1989) The electronic spectrum of adenine by electron impact methods, *Rad. Res.* **117**, 1.
- Dugal P, Huels MA, et Sanche L (1999) Low-energy (5–25 eV) electron damage to homo-oligonucleotides, *Radiat. Res.* **151**, 325.
- Dugal P, Abdoul-Carime H, et Sanche L (2000) Mechanisms of low energy (0.5–30 eV) electron-induced pyrimidine ring fragmentation within thymine and halogen-substituted single strands of DNA, *J. Phys. Chem. B* **104**, 5610.

Références

- Frongillo Y, Goulet T, Fraser M.-J, Cobut V, Patau JP, et Jay-Gerin J.-P. (1998) Monte Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water. II. nonhomogeneous chemistry, *Radiat. Phys. Chem.* **51**, 245.
- Fulscher MP, Andersson K, et Roos BO, (1992) Toward an accurate molecular orbital theory for excited states: the azabenzenes. *J. Phys. Chem.* **96**, 9204.
- Fuciarelli A and Zimbrick J (1995) dans *Radiation damage in DNA: Structure / function relationships at early times*, Batelle, Columbus.
- Gianturco FA et Lucchese RR (1998) One-electron resonances and computed cross sections in electron scattering from the benzene molecule, *J. Chem. Phys.* **108**, 6144.
- Goulet T, Jay-Gerin J-P (1988) Thermalization distances and times for subexcitation electrons in solid water. *J Phys Chem* **92**, 6871.
- Goulet T, Jay-Gerin J-P (1989) Thermalisation of subexcitation electrons in solid water, *Radiat. Res.* **118**, 46.
- Goulet T, Patau JP, Jay-Gerin J-P (1990) Thermalization and recombination of subexcitation electrons in solid water, *Radiat. Prot. Dosim.* **31**, 33.
- Goulet T, Jung J-M, Michaud M, Jay-Gerin J-P, Sanche L (1994) Conduction-band density of states in solid argon revealed by low-energy-electron backscattering from thin films: Role of the electron mean free path. *Phys. Rev. B* **50**, 5101.
- Harting E et Read FH (1976) dans *Electrostatic Lenses*, Elsevier, Amsterdam.
- Hervé du Penhoat M-A, Huels MA, Cloutier P, Jay-Gerin J-P, et Sanche L. (2001) Electron stimulated desorption of H⁻ from thin films of thymine and uracil, *J. Chem Phys.* **114**, 5755.
- Huels MA, Hahndorf I, Illenberger E et Sanche L (1998) Resonant dissociation of DNA bases by subionisation electrons. **108**, 1309.
- Huels MA, Boudaiffa B, Cloutier P, Hunting D, Sanche L (2003) Single, double, and multiple double strand breaks induced in DNA by 3 - 100 eV electrons, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 4467.
- Inokuti M (1971) Inelastic collision of fast charged particles with atoms and molecules – the Bethe theory revisited, *Rev. Mod. Phys.* **43**, 297-347.
- Inokuti M (1983) "Radiation physics as a basis of radiation chemistry and biology", dans *Applied Atomic Collision Physics*, Vol. 4, Academic Press, New-York, p.179-236.

Références

- Ishii MA, Kimura M, Inokuti M (1990) Electron degradation and yields of initial products. VII. Subexcitation electrons in gaseous and solid H₂O, *Phys. Rev. A* **42**, 6486.
- Isaacson M (1972) Interaction of 25 keV electrons with the nucleic acid bases, adenine, thymine, and uracil. I. Outer shell excitation, *J. Chem. Phys.* **56**, 1803.
- Landau L, Lifchitz RD (1974) dans *Mécanique quantique, Théorie non relativiste, Tome III*, édition MIR, Moscou.
- Laverne JA et Pimblott SM (1995) Electron energy-loss distributions in solid, dry DNA, *Radiat. Res.* **141**, 208.
- Lepage M (1994) Construction et mise au point d'un spectromètre d'électron, Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, Sherbrooke.
- Lepage M, Michaud M, et Sanche L (1997) Low energy electron total scattering cross section for the production of CO within condensed methanol, *J. Chem. Phys.* **107**, 3478.
- Lepage M, Letarte S, Michaud M, Motte-Tollet F, Hubin-Franskin M-J, Roy D, et Sanche L (1998) Electron spectroscopy of resonance-enhanced vibrational excitations of gaseous and solid tetrahydrofuran, *J. Chem. Phys.* **109**, 5980.
- Li X, Sevilla MD, et Sanche L (2004) Density functional theory studies of electron interaction with DNA: Can zero eV electrons induce strand breaks? *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 13668.
- Lorentzon J, Fulscher MP, et Roos BO (1995) Theoretical study of the electronic spectra of uracil and thymine, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 9265.
- Martin F, Burrow PD, Cai Z, Cloutier P, Hunting D, et Sanche L (2004) DNA strand breaks induced by 0–4 eV electrons: The role of shape resonances. *Phys. Rev. Letters* **96**, 068101.
- Massey HSW (1976) *Negative ions*, 3^{ième} édition, Cambridge University, Cambridge, UK.
- Michaud M et Sanche L (1987a) Total cross sections for slow-electron (1-20 eV) scattering in solid H₂O, *Phys. Rev. A* **36**, 4672.
- Michaud M et Sanche L (1987b) Absolute vibrational excitation cross sections for slow-electron (1-18) eV scattering in solid H₂O, *Phys. Rev. A* **36**, 4684.
- Michaud M et Sanche L (1990) The ²Π_g shape resonance of N₂ near a metal surface and in rare gas solid. *J. Elec. Spect. and Rel. Phenom.* **51**, 237.

Références

- Michaud M, Lepage M, et Sanche L (1999) Vibrational electron spectroscopy of molecules in solids : Effect of the conduction-band density of states, *Phys. Rev. B* **59**, 15480.
- Michaud M, Wen A, Sanche L (2003) Cross sections for low-energy (1-100 eV) electron elastic and inelastic scattering in amorphous ice, *Radiat. Res.* **159**, 3.
- Moejko P et Sanche L (2003) Cross section calculations for electron scattering from DNA and RNA bases, *Radiat. Environ. Biophys.*, **42**, 201.
- Nenner I et Schulz GJ (1975) Temporary negative ions and electron affinities of benzene and N-heterocyclic molecules : pyridine, pyridazine, pirimidine, pyrazine, and s-triazine, *J. Chem Phys.* **62**, 1747.
- Oyler NA et Adamowicz L (1994) Theoretical ab-initio calculations of the electron affinity of thymine, *Chem. Phys. Lett.* **219**, 223
- Pimblott SM, LaVerne JA, et Mozumber A (1996) Monte Carlo simulation of range and energy deposition by electrons in gaseous and liquid water, A., *J. Phys. Chem.* **100**, 8595.
- Sanche L (1995) Interaction of low-energy electrons with atomic and molecular solids, *Scanning Microscopy* **9**, 619.
- Sanche L (2003) Low-energy electron damage to DNA and its basic constituents, *Physica Scripta*, **68**, C108.
- Schulz GJ (1979) "A review of vibrational excitations of molecules by electron impact at low energy", dans *Electron-Molecule Scattering*, édition par SC Brown, John Wiley and Sons, New York.
- Swarts SG, Sevilla MD, Becker D, Tokar CJ, et Wheller KT (1992) Radiation-induced DNA damage as fuction of hydration. I. release of unaltered bases, *Radiat. Res.* **129**, 333.
- von Sonntag C. (1987) *The chemical basis of radiation biology* (Taylor and Francis, London).
- Ward JF, dans *Advances in radiation biology*, edition J.T. Lett et H. Adler, Academic Press, New York (1977) pp. 181–239.
- Ward JF, Milligan JR, Jones GDD et Fahey RC (1995) "Multiply damaged sites", dans *Radiation damage in DNA : Structure/function relationships at early times*, édition par AF Fuciarelli et JD Zimbrick, Batelle Press, Columbus.
- Wesolowski SS, Leininger ML, Pentchev PN, et Schaefer III HF (2001) Electron affinities of the DNA and RNA bases, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4023.

Références

Yamamoto O, dans *Aging, Carcinogenesis and Radiation Biology*, édition K. Smith, New York, Plenum (1976), p. 165.