



HAL
open science

DÉTERMINATION DE SECTIONS EFFICACES DE PHOTO-IONISATION DANS DIFFÉRENTS MODÈLES ATOMIQUES

F. Combet-Farnoux

► **To cite this version:**

F. Combet-Farnoux. DÉTERMINATION DE SECTIONS EFFICACES DE PHOTO-IONISATION DANS DIFFÉRENTS MODÈLES ATOMIQUES. *Journal de Physique Colloques*, 1970, 31 (C4), pp.C4-203-C4-209. 10.1051/jphyscol:1970432 . jpa-00213887

HAL Id: jpa-00213887

<https://hal.science/jpa-00213887>

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

DÉTERMINATION DE SECTIONS EFFICACES DE PHOTO-IONISATION DANS DIFFÉRENTS MODÈLES ATOMIQUES

par F. COMBET-FARNOUX

(Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris, bâtiment 350, Orsay, 91)

Résumé. — Nous montrons dans ce travail qu'un modèle monoélectronique à potentiel central suffit à rendre compte de l'existence pour la section efficace de certaines sous-couches d'un maximum dit « *de résonance* » au voisinage du seuil d'ionisation. L'amplitude et la position de ce maximum varient avec Z . Nous comparons les valeurs obtenues pour σ_{4d} du xénon à partir de 2 potentiels centraux différents (le potentiel de Herman et Skillman et le potentiel paramétrique de M. Klapisch). Nous montrons comment un modèle simple à potentiel central peut servir de point de départ pour introduire la relaxation du cœur de l'atome après ionisation, les effets d'échange de l'électron éjecté avec le cœur, et certains effets de corrélation, dits interactions « *intrachannel* ».

Abstract. — In this work we show that a single electron model with a central potential is sufficient to point at a resonance maximum for cross section relating to some subshells, near the ionization threshold. The amplitude and position of that maximum varies with Z . We compare the values obtained for the Xe cross section σ_{4d} with two different central potentials (Herman and Skillman potential and M. Klapisch parametric potential). We show how a simple model with a central potential can be used to start calculations introducing core relaxation for the atom after ionization, exchange of the ejected electron with the core and some correlation effects, called « *intra-channel* » interactions.

Introduction. — Pour des énergies de photons inférieures à 1 keV, le modèle hydrogénoïde de calcul des sections efficaces de photo-ionisation est inadéquat. En effet, le champ moyen dû aux électrons et au noyau n'est plus Coulombien dans la région externe de l'atome, siège de l'absorption des photons de faibles énergies. Dans cet esprit, J. W. Cooper [1] en 1962, supposant que les photons étaient absorbés par un seul électron soumis au potentiel de Hartree-Fock relatif à la sous-couche la plus externe de l'atome, calculait les sections efficaces de photo-ionisation des gaz rares (σ_{2p} du néon, σ_{3p} de l'argon, σ_{4p} du krypton). À défaut d'un accord quantitatif absolu avec l'expérience, il retrouvait toutefois par ce modèle l'allure générale de la variation des courbes d'absorption dans un domaine d'énergies appartenant à l'ultra-violet lointain. Dès 1967 [2], nous avons repris un modèle analogue (mono-électronique, à potentiel central mais non Coulombien, le potentiel de F. Herman et S. Skillman [3]), pour interpréter l'origine des importantes variations du coefficient d'absorption des rayons X ultra mous, observées expérimentalement [4] pour différents atomes lourds. Bien que quantitativement, l'accord théorie expérience [5] ne soit pas excellent (notre modèle ne tient pas compte des effets du solide), nous avons effectué une étude systématique de la variation des sections efficaces d'ionisation des différentes sous-couches des atomes

lourds, en fonction de l'énergie $h\nu$ des photons incidents et du numéro atomique Z [6]. Cette étude nous a permis de mettre en évidence :

1° Les caractéristiques des σ_{nl} , différentes de celles prévues par l'approximation hydrogénoïde.

2° L'évolution du comportement des différentes sous-couches lorsque le domaine spectral se déplace de l'ultra-violet lointain aux rayons X mous. Une des différences essentielles avec le comportement hydrogénoïde réside dans l'existence pour certaines sous-couches d'un minimum d'absorption situé entre 2 maximums : le premier, dit « *de résonance* », très accentué, au seuil ou voisin de celui-ci, le deuxième très plat, loin du seuil. Les variations de

$$\sigma_{np} (n = 3, 4, 5, 6),$$

$\sigma_{nd} (n = 4, 5)$ et σ_{5f} présentent de tels maximums. Nous nous limiterons ici à l'étude des maximums de résonance, dont nous chercherons à améliorer la position énergétique et la valeur de l'intensité, en prenant comme modèle de départ, le modèle à potentiel central non Coulombien.

Caractéristiques des maximums de résonance des σ_{nl} à partir d'un modèle à potentiel central (potentiel de F. Herman et S. Skillman). — Le modèle ayant été précédemment décrit [6] lors de l'étude des sections efficaces relatives aux atomes lourds ($Z \geq 71$), nous

rappellerons seulement les grandes lignes du calcul et les principales approximations introduites. Ces dernières permettent d'écrire la section efficace σ_{nl} (relative à l'ionisation de la sous-couche nl occupée par N_{nl} électrons) en fonction de l'énergie ε de l'électron éjecté :

$$\sigma_{nl}(\varepsilon) = 8,55 \times 10^{-19} (I_{nl} + \varepsilon) \times \xi [C_{l+1} R_{nl,l+1}^2(\varepsilon) + C_{l-1} R_{nl,l-1}^2(\varepsilon)] \quad (1)$$

$$R_{nl,l\pm 1}(\varepsilon) = \int_0^\infty P_{nl}(r) P_{\varepsilon,l\pm 1}(r) r dr$$

$$\xi = \prod_i \left| \int_0^\infty \overline{P_{n_i l_i}(r)} P_{n_i l_i}(r) dr \right|^2$$

σ s'exprime en cm^2 tandis que les énergies ε et I_{nl} sont en Rydbergs ; $P_{\varepsilon,l\pm 1}(r)$ désigne la fonction du continuum : elle décrit l'électron éjecté de l'atome avec l'énergie cinétique ε , après l'ionisation de ce dernier. Aux grandes valeurs de r , $P_{\varepsilon,l}(r)$ prend la valeur asymptotique :

$$P_{\varepsilon l}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \varepsilon^{-1/4} \sin \left[\varepsilon^{1/2} r - \frac{\pi}{2} l' + \frac{z}{\sqrt{\varepsilon}} \log 2 \sqrt{\varepsilon} r + \arg \Gamma \left(l' + 1 - \frac{iz}{\sqrt{\varepsilon}} \right) + \delta_l(\varepsilon) \right]$$

$\delta_l(\varepsilon)$ représente le déplacement de phase.

Dans la formule (1), les coefficients C_{l+1} et C_{l-1} ont été tabulés par D. R. Bates [7]. Le coefficient ξ , dans l'expression duquel \prod_i représente le produit de toutes

les intégrales relatives aux électrons qui ne participent pas à l'ionisation, traduit le fait que les fonctions de l'état final $\overline{P_{n_i l_i}(r)}$ peuvent être différentes de celles de l'état initial $P_{n_i l_i}(r)$. Puisqu'on suppose qu'après ionisation de l'atome, les fonctions d'onde des électrons autres que celui qui participe à l'ionisation n'ont pas changé (hypothèse de non-relaxation du cœur),

$$\xi = 1.$$

Suivant le théorème de Koopmans, le potentiel d'ionisation I_{nl} est alors égal à l'énergie $-\varepsilon_{nl}$ de l'orbitale (nl). De plus, la fonction du continuum

$$P_{\varepsilon l}(r)$$

a été calculée en supposant qu'après ionisation de l'atome, l'électron d'énergie ε se meut dans le même champ central que celui auquel il était soumis dans son état initial.

De tous nos calculs précédemment effectués, il ressort que l'existence d'un maximum de résonance pour σ_{nl} est entièrement due aux transitions

$$nl \rightarrow \varepsilon l + 1,$$

et que l'amplitude du minimum négatif de l'élément de matrice $R_{nl,l+1}(\varepsilon)$ est responsable de l'intensité d'un tel maximum. Au-delà du minimum négatif,

$$R_{nl,l+1}(\varepsilon)$$

croît négativement, s'annule et présente ensuite un léger maximum positif.

Rappelons à cette occasion les conditions pour que l'élément de matrice $R_{nl,l'}(\varepsilon)$ soit négatif :

a) $n > l + 1$; les sous-couches sans nœuds 1 s, 2 p, 3 d, 4 f présentent un maximum large loin du seuil d'ionisation, de toute autre nature que le maximum de résonance.

b) $l' = l + 1$; en effet, dans tous les cas, on trouve que l'élément de matrice $R_{nl,l-1}(\varepsilon)$ est positif et décroissant depuis sa valeur au seuil. Les 2 conditions a) et b) sont équivalentes à dire qu'en règle générale,

$$R_{nl,l+1}(\varepsilon)$$

est négatif pour les sous-couches (nl) d'un atome de numéro atomique Z tel que la sous-couche ($n, l + 1$) existe mais ne soit pas remplie dans l'état fondamental de l'atome. Ceci est confirmé par les résultats numériques concernant la variation de la position dans l'échelle des énergies des maximums et minimums respectifs de σ_{nl} quand Z varie, sans toutefois être d'une rigueur absolue ; ces propriétés imprévisibles dans un modèle hydrogénoïde, sont des conséquences directes de la variation du potentiel $V(r)$. Nous référant à l'équation différentielle à laquelle satisfont les fonctions du continuum, nous savons que la variation en fonction de r et Z du potentiel effectif

$$V_{\text{eff}}(Z, l') = V(r) + \frac{l'(l' + 1)}{r^2}$$

est responsable des variations de l'élément de matrice

$$R_{nl,l'}(\varepsilon);$$

de l'existence d'une barrière de potentiel, c'est-à-dire d'un maximum positif de $V_{\text{eff}}(Z, l')$ entre deux puits de potentiel négatifs dépend la faible valeur prise au seuil par $|R_{nl,l'}(\varepsilon)|$ et sa possibilité de croître et passer par un maximum pour une valeur de ε supérieure ou égale à l'amplitude de la barrière. Or la variation de $V_{\text{eff}}(Z, l')$ est liée directement au remplissage des sous-couches pour la configuration de l'état fondamental des atomes neutres, comme le montre l'étude de A. R. P. Rau et U. Fano [8].

De plus, la valeur de $R_{nl,l+1}(\varepsilon)$ dépend de 2 facteurs : $K_{l+1}(\varepsilon)$ la constante de normalisation de la fonction du continuum $P_{\varepsilon,l+1}(r)$ et $\overline{R_{nl,l+1}(\varepsilon)}$ le terme de recouvrement de la fonction d'onde de l'électron en jeu avec la fonction du continuum non normalisée. Pour un atome comportant plusieurs sous-couches de même l occupées, le maximum de résonance le plus accusé est celui de la sous-couche la plus externe, pour laquelle le facteur de recouvrement est prédominant. Les 2 termes $K_l(\varepsilon)$ et $\overline{R_{nl,l}(\varepsilon)}$ sont liés par l'intermédiaire du déplacement de phase $\delta_l(\varepsilon)$ dont Manson [9] a récemment fait une étude détaillée, à partir du potentiel de Herman et Skillman. Un accroissement de π de $\delta_l(\varepsilon)$ lorsque ε augmente signifie une modification du recouvrement puisqu'un nœud de la fonction $P_{\varepsilon l}(r)$

passé alors de l'extérieur à l'intérieur de l'atome ; il entraîne aussi une forte variation de $K_l(\epsilon)$; comme le font remarquer Fano et Cooper [10], un maximum de $K_l(\epsilon)$ doit correspondre au moins approximativement avec un maximum de $d\delta_l/d\epsilon$.

Sur la figure 1, on note que $\delta_3(\epsilon)$ est toujours croissant au seuil, mais que son allure de variation change totalement pour $Z = 56$ et $Z = 88$, c'est-à-dire juste

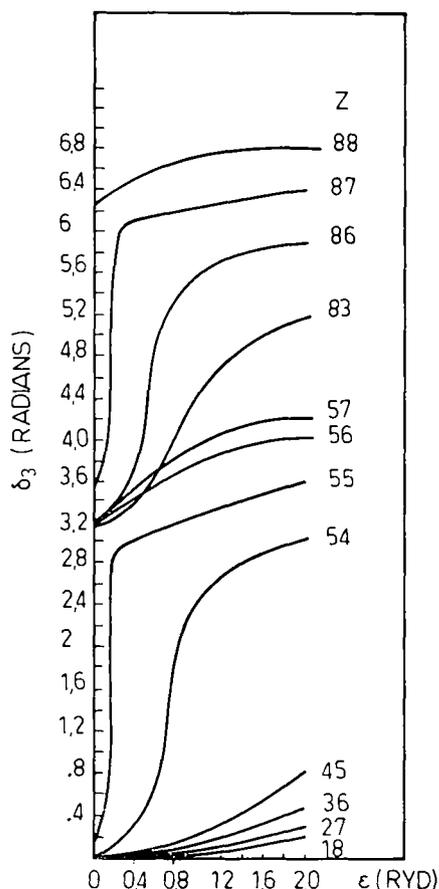


FIG. 1. — Déplacement de phase $\delta_3(\epsilon)$. Les calculs ont été effectués par Manson [9] à partir du potentiel de Herman et Skillman.

avant que les sous-couches 4 f et 5 f soient occupées (respectivement pour $Z = 58$ et $Z = 91$). Pour $Z = 54, 55, 86, 87$, quand ϵ varie de moins de 1 Rydberg, $\delta_3(\epsilon)$ varie de π . mais au seuil, les valeurs de $\delta_3(0)$ pour $Z = 56$ et 88 diffèrent d'environ π de celles relatives à $Z = 55$ et 87 . Ceci confirme une propriété que nous avons précédemment signalée [6] : le comportement de σ_{5d} pour Z compris entre 79 et 100 est très analogue à celui de σ_{4d} pour Z compris entre 46 et 72.

$$Z \leq 55,$$

et de σ_{5d} pour $Z \leq 87$ croît avec Z , mais elle décroît brusquement pour $Z = 56$ et $Z = 88$.

Le tableau I met en évidence les valeurs numériques de l'amplitude M et de la position E par rapport au seuil, du maximum de résonance de σ_{4d} pour différentes valeurs de Z .

TABLEAU I

Z	54	55	56	57	58	64	71
M (Mb)	140	906	3,52	1,68	2,44	0,84	0,59
E (Ryd)	0,9	0,1	0,66	0,66	0,73	0,88	0,80

Calculs relatifs à σ_{4d} du xénon à partir du potentiel paramétrique. — A) EN SUPPOSANT LA « NON-RELAXATION » DU CŒUR DE L'ATOME. — La comparaison théorie expérience pour σ_{4d} du xénon a déjà été faite par Ederer [11], le calcul ayant été effectué à partir du potentiel de Herman et Skillman, par Cooper [12]. On constate que pour un gaz auquel un modèle atomique devrait convenir, le désaccord est grand : l'amplitude du maximum théorique (140 Mb) est plus de 4 fois supérieure à celle du maximum expérimental (environ 30 Mb ; voir sur la figure 3 les points expérimentaux), et de plus, le maximum théorique est trop près du seuil (82 eV au lieu de 100 dans l'échelle de l'énergie des photons incidents). C'est pourquoi nous avons cherché si un meilleur potentiel central que celui de Herman et Skillman, en gardant les approximations du modèle précédent, pouvait à lui seul remédier à ce désaccord. Dans ce but, nous avons utilisé les résultats de la méthode du potentiel paramétrique de M. Klapisch [13]. Brièvement, nous rappelons que cette méthode permet de trouver (pour un atome ou un ion)

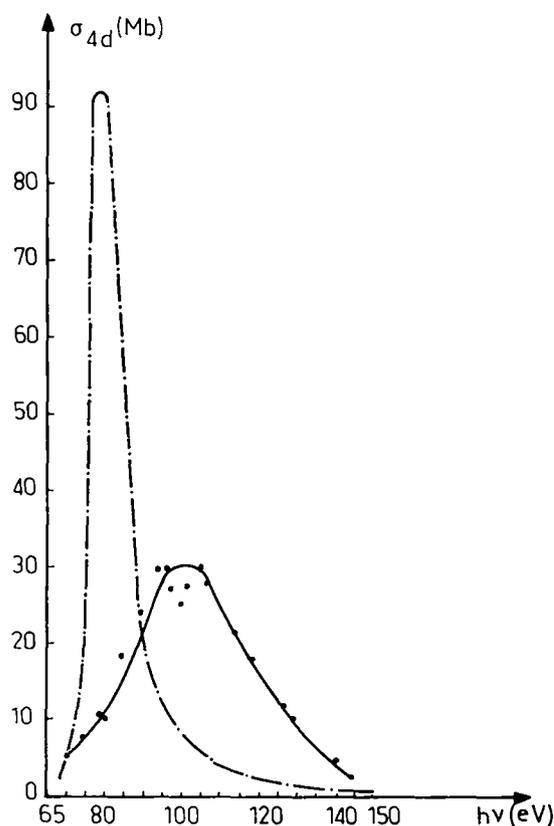


FIG. 3. — σ_{4d} du xénon.

- · — · — Courbe 1 : à partir du potentiel paramétrique Xe neutre.
- — — Courbe 2 : (Cf. W. Brandt et al. [15]).
- · · · · Points expérimentaux (Cf. D. L. Ederer [11]).

une formule analytique dépendant de quelques paramètres, laquelle décrit un potentiel central $V(x, r)$ optimal du point de vue de la minimisation d'une grandeur physique dépendant du critère choisi. A partir du critère de minimisation de l'énergie totale du fondamental nous avons obtenu l'expression (A) suivante pour décrire le terme $-rV(x, r)$ correspondant au Xe neutre :

$$-rV(x, r) = 1 + 2 F_0 \exp(- 79,139 r) + 8 G_1 \exp(- 22,831 r) + 18 G_2 \exp(- 6,845 r) + 18 G_2 \exp(- 2.259 r) + 2 F_0 \exp(- 0,993 r) + 5 F_1 \exp(- 2,845 r).$$

Les termes $F_l(x, r)$ et $G_l(x, r)$ représentent respectivement l'effet des diverses couches incomplètes et complètes sous la forme :

$$F_l(x, r) = \sum_{j=0}^{2l+1} \left(1 - \frac{j}{l+2} \right) \left(\frac{\alpha r}{j!} \right)^j$$

$$G_l(x, r) = \frac{\sum_{l=0}^L (4l+2) F_l(x_l, r)}{\sum_{l=0}^L (4l+2)}$$

Comme critère de qualité de ce potentiel, nous notons le bon accord de la valeur de l'énergie totale, comparée à la valeur calculée par le programme de C. Froese (Méthode de Hartree-Fock) pour l'état ¹S de la configuration du xénon neutre :

Méthode du potentiel paramétrique

$$E = - 7 232,04 \text{ u. a.}$$

Méthode de Hartree-Fock

$$E = - 7 232,15 \text{ u. a.}$$

Sur la figure 2, la courbe 1 représente la variation de $R_{4d,f}(\epsilon)$ à partir du potentiel paramétrique tandis

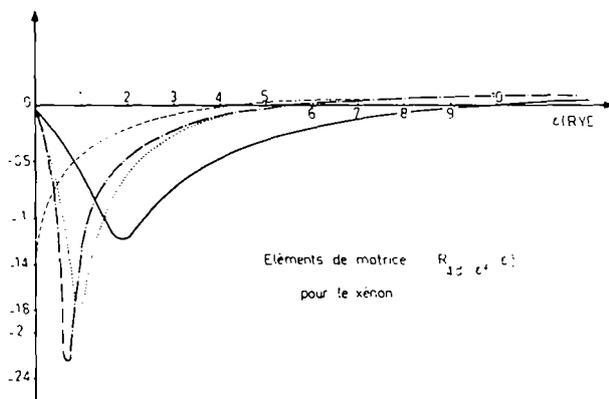


FIG. 2. -- Eléments de matrice $R_{4d,f}(\epsilon)$ pour le xénon.

- Courbe 1 : cœur non relaxé ; potentiel paramétrique du Xe neutre.
- .-.-.- Courbe 2 : cœur non relaxé ; potentiel de Herman et Skillman.
- Courbe 3 : cœur relaxé ; potentiel paramétrique Xe^+ : sans échange.
- Courbe 4 : cœur relaxé ; potentiel paramétrique Xe^+ : avec échange.

que la courbe 2 montre celle calculée à partir du potentiel de Herman et Skillman. Les allures sont très semblables mais le minimum négatif de la courbe 2 est plus accusé que celui de la courbe 1 ($- 2,24$ pour l'une et $- 1,75$ pour l'autre). Les positions de ces minimums correspondent à $\epsilon = 0,7$ Ryd. pour la courbe 2 et $\epsilon = 0,95$ Ryd. pour la courbe 1. Toutefois sur la figure 3, où est représentée la variation de σ_{4d} en fonction de l'énergie des photons $h\nu$, on note un maximum de 92,6 Mb à 79 eV. Le potentiel paramétrique permet donc de réduire sensiblement l'amplitude du maximum théorique de σ_{4d} , mais la position de ce maximum n'est pas améliorée du fait que la méthode du potentiel paramétrique fournit pour l'énergie monoélectronique ϵ_{4d} une valeur légèrement inférieure à celle de Herman et Skillman (4,98 Ryd. au lieu de 5,257). Nous remarquons que l'influence de l'élément de matrice $R_{4d,p}(\epsilon)$ est faible ; dans les 2 calculs celui-ci décroît depuis sa valeur maximale au seuil.

B. EN SUPPOSANT LA RELAXATION DU CŒUR DE L'ATOME. — Dès 1962, Cooper [1] attirait l'attention sur le fait que l'approximation qui consiste à supposer qu'après ionisation de l'atome, les fonctions d'onde des électrons autres que celui qui participe à l'ionisation sont restées les mêmes, n'est pas excellente pour les calculs de photo-ionisation à basses énergies (donc près des seuils d'ionisation) ; en effet, pour les faibles valeurs de ϵ , la région la plus externe de l'atome apporte une contribution importante à la section efficace. Or la contribution du voisinage de la frontière de l'atome à l'effet de l'électron éjecté sur le champ ionique est faible (l'échange mis à part). Il n'en est plus de même près du noyau ; c'est pourquoi, au fur et à mesure que ϵ augmente l'approximation du cœur non relaxé qui tient compte d'une certaine manière de cet effet devient de plus en plus acceptable.

Lorsque nous nous intéressons aux maximums de résonance des sections efficaces, nous effectuons les calculs pour de faibles valeurs de ϵ , et pour celles-ci l'approximation du cœur de l'atome non relaxé a tendance à surestimer l'effet de l'électron éjecté sur le reste de l'atome.

La méthode de Hartree-Fock fournit pour l'état ²D de la configuration du Xe^+ (ionisation en couche 4 d) la valeur de l'énergie totale :

$$E_{H.F.} = - 7 229,52 \text{ u. a.}$$

La méthode du potentiel paramétrique à partir du critère de minimisation de la somme des énergies des niveaux ²D_{3/2} et ²D_{5/2} nous a permis d'obtenir les fonctions mono-électroniques, l'énergie $E = - 7 229,45$ u. a. et, de plus le potentiel de l'ion Xe^+ (ionisation 4 d) sous la forme (B) suivante :

$$-rV(x, r) = 2 + 2 F_0 \exp(- 85,463 r) + G_1 \exp(- 22,732 r) + 18 G_2 \exp(- 6,882 r) + 8 G_1 \exp(- 2,183 r) + 8 G_1 \exp(- 1,278 r) + 8 F_2 \exp(- 9,422 r).$$

Lorsqu'on fait l'hypothèse de relaxation du cœur de l'atome après ionisation, la fonction d'onde de l'état initial 1S est toujours le déterminant construit sur les N fonctions monoélectroniques de l'atome, fonctions propres du potentiel (A) ; la fonction d'onde de l'état final par contre est un déterminant construit à partir des $(N - 1)$ fonctions monoélectroniques de l'ion Xe^+ (fonctions propres du potentiel (B)) et de la fonction du continuum qui décrit l'électron éjecté de l'atome. Celle-ci est aussi fonction propre du potentiel (B) si nous négligeons l'échange entre l'électron libre et l'ion. Par contre, si nous tenons compte de ce dernier, la fonction $P_{ef}(r)$ est solution de l'équation intégral-différentielle non homogène :

$$\frac{d^2 P_{ef}}{dr^2} + \left[-V_{ef}(r) - \frac{12}{r^2} + \varepsilon \right] P_{ef}(r) + \chi(P_{ef}) = 0. \quad (2)$$

Dans les deux éventualités, les fonctions des états initiaux et finaux des électrons qui ne participent pas à l'ionisation ne sont plus les mêmes, et le facteur multi-

plicatif ξ est différent de 1. A partir des fonctions monoélectroniques de l'atome neutre et de l'ion Xe^+ , nous avons trouvé : $\xi = 0.970$.

Sur la figure 2, la courbe 3 reproduit la variation de $R_{4d,ef}(\varepsilon)$, sans tenir compte de l'échange dans le calcul des fonctions du continuum, c'est-à-dire en supposant que l'électron une fois éjecté est soumis au champ central de l'ion. Nous constatons que $R_{4d,ef}(\varepsilon)$ est négatif au seuil et croît négativement, puis s'annule avant de devenir légèrement croissant positivement. Autrement dit, cette approximation repousse le maximum de résonance au seuil : en effet, remplacer le champ de l'atome neutre par celui de l'ion a pour conséquence d'amoindrir, sinon supprimer la barrière de potentiel répulsive. Celle-ci, par contre, réapparaît et se renforce lorsque nous introduisons l'échange c'est-à-dire lorsque la fonction du continuum $P_{ef}(r)$ est solution de (2). Nous avons résolu cette équation (2) à partir des termes de potentiel $V_{ef}(r)$ et d'échange $\chi(P_{ef})$ qui s'écrivent, pour l'état 1P de la configuration excitée $4d^9 ef$ du xénon, à partir des fonctions discrètes de l'ion :

$$\begin{aligned} -V_{ef}(r) = & \frac{2}{r} \left[54 - 2 \sum_{n=1}^5 Y^0(ns, ns) - 6 \sum_{n=2}^5 Y^0(np, np) - 10 Y^0(3d, 3d) - 9 Y^0(4d, 4d) + \right. \\ & \left. + \frac{8}{35} Y^2(4d, 4d) + \frac{2}{21} Y^4(4d, 4d) \right] \\ \chi(P_{ef}) = & \frac{2}{r} \left\{ \sum_{n=1}^5 \frac{1}{7} Y^3(ns, ef) P(ns) + \sum_{n=2}^5 \left[\frac{9}{35} Y^2(np, ef) + \frac{4}{21} Y^4(np, ef) \right] P(np) + \right. \\ & \left. + \sum_{n=3}^4 \left[\frac{4}{21} Y^3(nd, ef) + \frac{50}{231} Y^5(nd, ef) \right] P(nd) + \frac{3}{7} Y^1(3d, ef) P(3d) - \frac{11}{7} Y^1(4d, ef) P(4d) \right\} \end{aligned}$$

en posant :

$$Y^k(nl, n'l') = r^{-k} \int_0^r P_n(u) P_{n'l'}(u) u^k du + r^{k+1} \int_r^\infty P_n(u) P_{n'l'}(u) u^{-k-1} du.$$

La courbe 4 de la figure 2 montre la variation de

$$R_{4d,ef}(\varepsilon)$$

qui présente aussi dans ce cas un minimum négatif, mais ce dernier a une amplitude plus faible que les précédents, et de plus est situé plus loin du seuil ($-1,18$ pour $\varepsilon = 1,85$ Rydberg). Ceci entraîne pour la section efficace partielle $\sigma_{4d,ef}$ représentée sur la figure 4 (courbe 2) un maximum de résonance moins important (45,5 Mb) et plus loin du seuil ($h\nu = 94$ eV) que celui de la courbe 1, laquelle met en évidence la variation de $\sigma_{4d,ef}$, calculée à partir du potentiel paramétrique, sans relaxation du cœur de l'atome. La courbe 1 de la figure 4, comparée à la courbe 1 de la figure 3, confirme que la contribution des transitions

$$4d \rightarrow \varepsilon p$$

est très faible, comparée à celle des transitions $4d \rightarrow \varepsilon f$. Remarquons que la valeur du seuil d'ionisation intro-

duite dans ce dernier calcul représente la différence entre l'énergie totale de l'atome neutre et celle de l'ion, soit 5,04 Rydberg.

Introduction d'effets de corrélation dans le calcul des sections efficaces à partir d'un potentiel central. —

Les 2 déterminants qui décrivent l'état initial et l'état final du système à N électrons lorsqu'on calcule les sections efficaces d'ionisation dans un modèle à potentiel central $V(r)$ sans relaxation du cœur de l'atome appartiennent à l'ensemble complet, ortho-normé des déterminants d'ordre N , fonctions propres de l'Hamiltonien approché H_0 :

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + V(r_i) \right]. \quad (3)$$

Pour améliorer le modèle précédemment utilisé, il serait bon de décrire les fonctions d'onde introduites

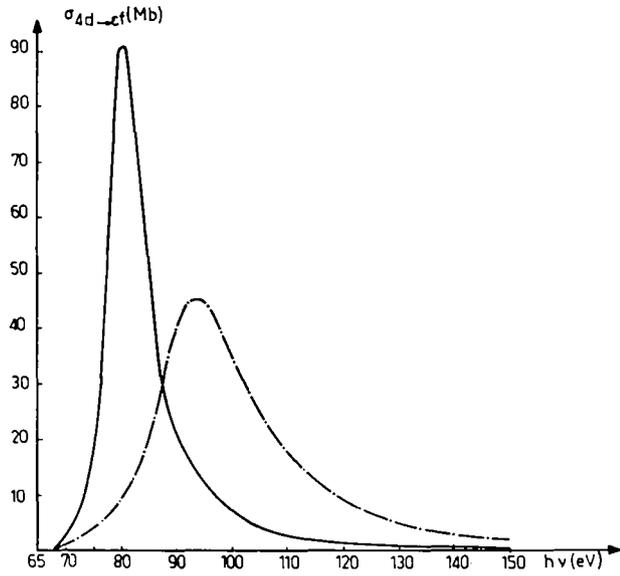


FIG. 4. — $\sigma_{4d \rightarrow \epsilon f}$ du xénon.

— Courbe 1 : sans relaxation du cœur ; potentiel paramétrique.
 - - - Courbe 2 : avec relaxation du cœur et échange.

dans le calcul par de meilleures approximations aux fonctions propres de l'Hamiltonien vrai H :

$$H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right]. \quad (4)$$

Si on désigne par ψ_v les fonctions propres de H_0 (c'est-à-dire les fonctions d'ordre 0 de la théorie des perturbations) la matrice de H comporte des termes non diagonaux dont la plus ou moins grande valeur indique le degré d'approximation des fonctions ψ_v utilisées à la place des Φ solutions de H . Dans le problème qui nous occupe, optimiser les fonctions d'onde des états initiaux et finaux revient donc à minimiser seulement certaines sous-matrices de la matrice totale : $(\psi_v | H | \psi_v)$.

D'une manière générale, une meilleure fonction d'onde est obtenue sous la forme d'une combinaison linéaire des fonctions propres de l'Hamiltonien approché H_0 , soit :

$$\Phi_\mu = \sum_v \psi_v U_{v\mu}. \quad (5)$$

Afin que les Φ_μ forment aussi un ensemble orthonormé, la matrice des coefficients $U_{v\mu}$ doit être unitaire. Les coefficients $U_{v\mu}$ qui diagonalisent la matrice

$$(\Phi_\mu | H | \Phi_{\mu'})$$

satisfont le système d'équations suivant :

$$\sum_{v'} (\psi_v | H | \psi_{v'}) U_{v'\mu} = U_{v\mu} E_\mu. \quad (6)$$

E_μ désigne l'énergie correspondant à Φ_μ .

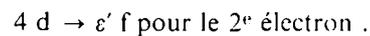
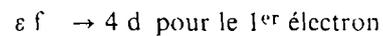
Dans la pratique, on se contente de solutions approchées de ce système du fait que la matrice $U_{v\mu}$ se décompose en produits de matrices diagonalisantes,

chacune correspondant à une grandeur physique déterminée. On est guidé pour la recherche de la matrice diagonalisante par la grandeur relative des différents éléments de matrice $(\psi_v | H | \psi_{v'})$.

La détermination de la fonction d'onde d'un atome suivant ce processus est couramment utilisée dans les calculs des différentes grandeurs atomiques. La diagonalisation de la matrice correspondant à plusieurs configurations s'impose lorsqu'on s'intéresse aux états excités. Actuellement, ce problème est résolu numériquement (méthode de Hartree-Fock multi-configurationnelle). Si on s'intéresse aux configurations comportant un électron dans le continuum, il faut introduire l'idée de « channel ». Tandis que l'ensemble des configurations discrètes $(n_1 l_1)^2 (n_2 l_2)^2 \dots (nl)$, n étant variable, constitue une série, on définit un « channel » en adjoignant aux configurations de la série toutes celles obtenues en remplaçant n par ϵ , valeur de l'énergie de l'électron dans le continuum. Si on considère la diagonalisation de matrices de H entre les états du même « channel », les éléments de ces matrices représentent les interactions « intrachannel ». Elles sont importantes dans le cas des transitions



pour des valeurs de ϵ de l'ordre de celles des maximums de résonance, comme le prouve le calcul des éléments de matrice non diagonaux $(4 d^9 \epsilon f | H | 4 d^9 \epsilon' f)$ à partir des fonctions propres de l'Hamiltonien approché H_0 . Alors que les éléments de matrice diagonaux contiennent une interaction d'échange entre l'électron excité et les 9 électrons restants, les autres apportent la contribution à l'énergie de corrélation du processus de transition double suivant :



Toutefois la diagonalisation de la matrice d'interaction par résolution du système d'équations (6) n'est pas un problème aisé dans ce cas. En effet, les équations (5) et (6) s'écrivent respectivement :

$$P_{E\epsilon'}(r) = \int d\epsilon P_{E\epsilon}(r) (\epsilon | U | E) \quad (5')$$

$$\int d\epsilon' (\epsilon | H | \epsilon') (\epsilon' | U | E) - (\epsilon | U | E) E = 0. \quad (6')$$

Le signe \int inclut aussi les états du spectre discret caractérisés par n . $P_{E\epsilon'}(r)$ décrit l'électron excité dans le continuum sous la forme d'une superposition de fonctions propres de l'Hamiltonien approché H_0 . Fano et Cooper [10] ont montré qu'il était possible de ramener ce problème de diagonalisation à la résolution d'une équation intégral-différentielle non homogène du type de celle que nous avons résolue pour tenir compte de l'échange dans le paragraphe précédent. Ainsi, dans le cas des transitions $4 d \rightarrow \epsilon f$.

on construit une combinaison de déterminants ψ_i , décrivant l'état excité $^1P : 4 d^9 Ef$, et en déterminant

$$P_{Ef}(r)$$

par une méthode variationnelle on trouve l'équation de type Hartree-Fock suivante (les notations sont les mêmes qu'au paragraphe précédent).

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Z}{r} - \left(\frac{2}{r} \right) \sum_{ik} A_{ik} Y^k(P_{n_i}, P_{n_i}) - \right. \\ \left. - \frac{12}{r^2} + E \right\} P_{Ef}(r) = \\ = \frac{2}{r} \sum_{ik} B_{ik} Y^k(P_{n_i}, P_{Ef}) P_{n_i}(r).$$

Les fonctions $P_{n_i}(r)$ et la sommation sur i concernent toutes les fonctions monoélectroniques discrètes figurant à la fois dans l'état fondamental et l'état excité.

D'autres procédés ont été utilisés pour diagonaliser la matrice d'interaction « *intrachannel* », soit par l'adaptation de méthodes utilisées en théorie des collisions [14], soit par l'intermédiaire de théories macroscopiques des plasmas, en résolvant analytiquement le problème de la diagonalisation. Par cette dernière méthode, Brandt, Eder et Lundqvist [15] ont obtenu pour σ_{sd} du xénon une courbe très voisine de la courbe expérimentale, comme le montre la courbe 2 de la figure 3.

Conclusions. — Un modèle monoélectronique à potentiel central non Coulombien, négligeant la relaxation du cœur de l'atome après ionisation de celui-ci, semble suffisant pour rendre compte de l'existence de maximums de résonance voisins des seuils d'ionisation pour les sections efficaces relatives aux

sous-couches assez externes des atomes. Ainsi, il a permis de prévoir qu'un maximum d'absorption de caractéristiques analogues à celles observées pour le tellure et le xénon [11] pouvait exister pour des éléments lourds : ce maximum est imputable à un maximum de résonance pour σ_{sd} et a les plus grandes chances d'être observé dans le domaine des rayons X ultra mous pour des atomes de numéro atomique Z compris entre 73 et 86. Déjà les expériences de Haensel et al. [16] le montraient pour l'or et le bismuth, mais tout récemment des expériences sur le bismuth effectuées au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris le confirment [17]. En raison du désaccord théorie-expérience sur le plan quantitatif (le modèle théorique surestime l'amplitude des maximums et les rapproche trop du seuil d'ionisation), et afin de pouvoir évaluer quelle part de celui-ci revient aux effets du solide négligés dans un modèle atomique, il est bon d'introduire les effets de relaxation du cœur de l'atome après ionisation et d'échange de l'électron éjecté avec ce cœur.

Pour cela, la méthode du potentiel paramétrique est d'un intérêt certain : elle fournit avec la même précision un potentiel central analytique à la fois pour l'atome et l'ion. Elle peut être à la base, au même titre que le potentiel de Herman et Skillman, d'un modèle qui tienne compte des effets d'interaction « *intrachannel* » toujours importants au voisinage des seuils d'ionisation. Le modèle avec relaxation du cœur et introduction de l'échange n'avait été utilisé jusqu'à présent que pour des atomes légers (C, N, O) par Dalgarno et al. [18], pour le néon et les alcalins par Seaton [19], pour le néon par Sewell [20]. Ces calculs utilisaient des fonctions d'onde de Hartree-Fock, et dans les cas où la comparaison est possible, donnaient des résultats plus près de l'expérience que ceux de Cooper [1] au voisinage des seuils d'ionisation.

Bibliographie

- [1] COOPER (J. W.), *Phys. Rev.*, 1962, **128**, 681.
- [2] COMBET FARNOUX (F.) et HENO (Y.), *C. R. Acad. Sci. (France)*, 1967, **264 B**, 138.
- [3] HERMAN (F.) et SKILLMAN (S.), « *Atomic Structure Calculations* » Prentice Hall Inc, Englewood Cliffs, New Jersey, 1963.
- [4] JAEGLE (P.) et MISSONI (G.), *C. R. Acad. Sci. (France)*, 1966, **262 B**, 71.
JAEGLE (P.), MISSONI (G.) et DHEZ (P.), *Phys. Rev. Letters*, 1967, **18**, 887.
- [5] JAEGLE (P.), COMBET FARNOUX (F.), DHEZ (P.), CREMONESE (M.) et ONORI (G.), *Phys. Rev.*, 1969, **188**, 30.
- [6] COMBET FARNOUX (F.), *J. Physique*, 1969, **30**, 521.
- [7] BATES (D. R.), *Monthly Notices Roy. Astr. Soc.*, 1946, **A 106**, 432.
- [8] RAU (A. R. P.) et FANO (U.), *Phys. Rev.*, 1968, **167**, 7.
- [9] MANSON (S. T.), *Phys. Rev.*, 1969, **182**, 97.
- [10] FANO (U.) et COOPER (J. W.), *Rev. Mod. Phys.*, 1968, **40**, 441.
- [11] EDERER (D. L.), *Phys. Rev. Letters*, 1964, **13**, 760.
- [12] COOPER (J. W.), *Phys. Rev. Letters*, 1964, **13**, 762.
- [13] KLAPISCH (M.), Thèse-Orsay (France), 1969.
- [14] ALTICK (P. L.), *Phys. Rev.*, 1968, **169**, 21.
- [15] BRANDT (W.), EDER (L.) et LUNDQVIST (S.), *J. Quant. Spect. and Rad. Transfer*, 1967, **7**, 185.
- [16] HAENSEL (R.), KUNTZ (C.) et SONNTAG (B.), *Phys. Letters*, 1967, **25 A**, 205.
- [17] DHEZ (P.) et JAEGLE (P.), Communication personnelle.
- [18] DALGARNO (A.), HENRY (R. J. W.) et STEWART (A. L.), *Planetary Space Science*, 1964, **12**, 235.
- [19] SEATON (M. J.), *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1951, **208**, 408.
- [20] SEWELL (K. G.), *Phys. Rev.*, 1965, **138 A**, 418.