

Université Assane SECK de Ziguinchor



UFR : Sciences et Technologies

Département de Physique

Mémoire de Master Physique et Applications

Spécialité : Physique des Matériaux

Sujet :

Application de la méthode de la constante d'écran par unité de charge nucléaire au calcul des énergies de résonance des séries de Rydberg $1s^2 2s^2 2p^2 ({}^1D)ns ({}^2D)$ et $1s^2 2s^2 2p^2 ({}^1D)nd ({}^2P)$ de l'ion O^+ .

Présenté par

Moussa SABALY

Sous la direction de

Ibrahima SAKHO

Soutenu publiquement le **10 mai 2019** devant le jury composé de :

Moctar CAMARA	Maître de conférences, UASZ	Président
Moustapha THIAME	Maître-Assistant, UASZ	Rapporteur
Ababacar NDIAYE	Maître-Assistant, UASZ	Examinateur
Abdoulaye GASSAMA	Maître de Conférences, UASZ	Examinateur
Ibrahima SAKHO	Maître de conférences, UT	Encadrant

Résumé

Le présent travail est consacré aux calculs des énergies de résonance, du défaut quantique et de la charge effective des séries de Rydberg $1s^2 2s^2 2p^2 (^1D)ns (^2D)$ et $1s^2 2s^2 2p^2 (^1D)nd (^2P)$ de l'ion O^+ .

Dans un premier temps, nous avons fait une étude de généralités sur la photoionisation des systèmes atomiques. Ensuite nous avons fait une revue succincte de quelques méthodes expérimentales et théoriques appliquées aux calculs des énergies de résonances des systèmes atomiques. Par la suite, nous avons appliqué la procédure semi-empirique de la Constante d'Ecran par Unité de Charge Nucléaire (CEUCN) au calcul des énergies de résonance des séries de Rydberg $1s^2 2s^2 2p^2 (^1D)ns (^2D)$ et $1s^2 2s^2 2p^2 (^1D)nd (^2P)$ de l'ion O^+ .

Après une analyse sur des principales méthodes expérimentales et théoriques dans l'étude des résonances atomiques, nous calculons les énergies de résonance, du défaut quantique et de la charge effective des séries de Rydberg $1s^2 2s^2 2p^2 (^1D)ns (^2D)$ et $1s^2 2s^2 2p^2 (^1D)nd (^2P)$ de l'ion O^+ . Durant ce travail, tous les calculs sont basés sur la méthode de la **Constante d'Ecran par Unité de Charge Nucléaire (CEUCN)**.

Les résultats que nous avons obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de Covington et al (2003) disponibles dans la littérature.

Mots clés : Constante d'Ecran par Unité de Charge Nucléaire (CEUCN), photoionisation résonante, photoexcitation, énergie de résonance, série de Rydberg.

Abstract

This work is devoted to the calculations of resonance energies, quantum defect and effective charge of the Rydberg series $1s^2 2s^2 2p^2 (^1D)ns (^2D)$ et $1s^2 2s^2 2p^2 (^1D)nd (^2P)$ of the O^+ ion.

First, we did a general study on the photoionization of atomic systems. Then we made a brief review of some experimental and theoretical methods applied to the calculations of resonance energies of atomic systems. Subsequently, we applied the Screening Constant by Unit Nuclear Charge (CEUCN) semi-empirical procedure to the calculation of the resonance energies of the Rydberg series $1s^2 2s^2 2p^2 (^1D)ns (^2D)$ et $1s^2 2s^2 2p^2 (^1D)nd (^2P)$ of the O^+ ion.

After an analysis on the main experimental and theoretical methods in the study of atomic resonances, we calculate the resonance energies, quantum defect and effective charge of the Rydberg series $1s^2 2s^2 2p^2 (^1D)ns (^2D)$ and $1s^2 2s^2 2p^2 (^1D)nd (^2P)$ of the O^+ ion. During this work, all calculations are based on the Screening Constant by Unit Nuclear Charge (SCUCN) method.

The results we found are in good agreement with the experimental results of Covington and al (2003) available in the literature.

Keywords: Screening Constant by Unit Nuclear Charge (SCUCN), resonant photoionization, photoexcitation, resonance energy, Rydberg series.

Dédicaces

Je rends grâce à **ALLAH** pour tous ses biens faits, le tout miséricordieux de m'avoir accordé la santé et de pouvoir terminer ce mémoire de master malgré les difficultés rencontrées.

Je dédie ce travail :

A mon très cher père : **Ibrahima**

Tu as su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Tes conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite. A la mémoire de mon père qui a été toujours dans mon esprit, dans mon cœur et qui n'est plus parmi nous (Paix et Salut sur son âme). Qu'ALLAH, le miséricordieux, t'accueille dans son éternel paradis.

A ma très chère mère : **Mairame BALDE**

Tu m'as comblé avec ta tendresse, affection, l'éducation que tu m'as accordée, pour tous tes sacrifices, amour, soutien et tes prières tout au long de mes études. En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour toi, reçoit ce travail en signe de ma vie reconnaissance et ma profonde estime. Que le tout puissant te donne santé, bonheur et longue vie afin que je puisse te combler à mon tour.

A mes chers petits frères : **Boubacar, Amadou et Abdoul Aziz**

Avec qui le respect mutuel, la joie de vivre et une bonne affection existent entre nous. Pour toute l'ambiance dont vous m'avez entourée, pour toute la spontanéité, que Dieu exhausse tous vos vœux.

A mes camarades de promotion de la maternelle à l'université particulièrement à **Fatou DIABANG**, vous êtes très aimables, disponibles pour moi et je n'ai jamais regretté de faire connaissance avec vous.

A mes tantes, oncles, cousins(es), amis et l'ensemble de mes enseignants de la maternelle à l'université merci pour votre disponibilité.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie et de Physique des Matériaux (LCPM) du département de physique de l'UFR Sciences et Technologies (UFR/ST) de l'Université Assane SECK de Ziguinchor (UASZ), sous la direction du Dr Ibrahima SAKHO. Je voudrais lui témoigner mes sincères remerciements et ma profonde reconnaissance pour toute l'assistance qu'il m'a apportée. Durant ce travail, Monsieur SAKHO m'a enseigné non seulement à être indépendant lors de ma rédaction et également les qualités d'un bon chercheur. Je tiens à lui remercier au fond du cœur pour tout ce qu'il m'a appris en dehors même des études.

Je remercie le Dr Moctar CAMARA du département de physique de l'UFR Sciences et Technologies de l'Université Assane SECK de Ziguinchor pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire de master malgré ses occupations. Je lui exprime en ces quelques lignes ma parfaite reconnaissance.

Je remercie aussi le Dr Moustapha THIAME du département de physique de l'UFR Sciences et Technologies de l'Université Assane SECK de Ziguinchor pour avoir accordé sa disponibilité d'être le rapporteur du présent mémoire de master.

Je profite de la même manière pour adresser mes remerciements au Dr Ababacar NDIAYE du département de physique de l'UFR Sciences et Technologies de l'Université Assane SECK de Ziguinchor pour avoir accepté de juger le travail présenté dans ce mémoire en sa qualité d'examineur.

Mes sincères remerciements sont aussi adressés au Dr Abdoulaye GASSAMA du département de chimie de l'UFR/ST/UASZ pour m'avoir fait l'honneur de juger nécessaire le travail présenté de ce mémoire en sa qualité d'examineur.

Je ne pourrai terminer sans remercier à tous mes camarades de promotion et les doctorants du laboratoire LCPM particulièrement à Jean Kouhissoré BADIANE qui ont été très aimables et disponibles pour moi durant ce travail.

Enfin, je profite de cette occasion pour remercier vivement tout le personnel enseignant et de recherche du département de physique qui ont participé à ma formation académique de la Licence 1 au Master 2.

Listes des figures et des tableaux

A/ Liste des figures

Figure.1.1 Illustration des deux principaux processus de photoionisation directe (PID) et de photoionisation résonante (PIR) (Sakho, 2013).	6
Figure.1.2 Variation typique de la section efficace de photoionisation en fonction de l'énergie du photon absorbé par le système atomique (Hassan, 2010).	7
Figure.1.3 Variation de la section efficace de photoabsorption avec l'écart relatif ϵ pour trois valeurs arbitraires de l'index de profil $q=0, 1$ et 2 (Fano, 1961).....	8
Figure.1.4 Illustration schématique des processus de photoionisation directe (A), photoionisation résonante (B) et photoionisation multiple (C) sur un schéma de niveaux de l'atome de bore.....	10
Figure.2.1 Processus de diffusion de photons incidents par une particule cible (atome ou ion). (Sakho, 2013 a)	18
Figure.2.2 Variation de la section efficace de photoionisation en fonction de l'énergie des photons utilisés (Simon et al., 2010)	21
Figure.3.1 Courbes de comparaison de nos résultats sur le calcul des énergies de résonance (E_r en Rydberg) des séries de Rydberg $-2s^2 2p^2 (1D)nd (2P), ns (2D)$ dominant dans le spectre de raies de l'ion O^+ avec quelques résultats théoriques.	41
Figure.3.2 Courbes de comparaison de nos résultats sur le calcul des énergies de résonance (E_r en Rydberg) des séries de Rydberg $-2s^2 2p^2 (1D)nd (2D), ns (2D)$ dominant dans le spectre de raies de l'ion O^+ avec quelques résultats théoriques.	42

B/ Liste des tableaux

Tableau 1 : Energies de résonance (E , en eV) et défauts quantiques pour la série de Rydberg relativement à l'état fondamental de l'ion (ALS: Esteves et al., 2011) ; pour la série de Rydberg relativement à l'état fondamental de l'ion (ALS: Covington et al., 2011) et pour la série de Rydberg $4s^2 4p^4 ({}^1S_0)nd$ prenant origine depuis l'état fondamental $4s^2 4p^5 {}^2P_{3/2}^0$ de l'ion Kr^+ (ASTRID/SOLEIL: Bizau et al., 2011 ; R-matrix : McLaughlin et Ballance, 2012). 24

Tableau 2 : Valeurs des constantes d'écran déterminées à partir des énergies de résonance (en eV) des états $1s2 2s2 2p2 (1D)ns (2D)$ et $1s2 2s2 2p2 (1D)nd (2P)$ de l'ion O^+ , mesurées par ALS. La valeur de l'énergie limite E_∞ est tirée de NIST..... 33

Tableau 3 : Energie de résonance (E_r , en eV), défaut quantique (δ) et charge effective (Z^*) de la série de Rydberg $-2s2 2p2 (1D)nd (2P)$ provenant de l'ion O^+ . Les résultats actuels (SCUNC) sont comparés aux données expérimentales des mesures de la ALS. Les incertitudes dans les énergies expérimentales sont indiquées comme étant 0,017 eV. 37

Tableau 4 : Energie de résonance (E_r , en eV), défaut quantique (δ) et charge effective (Z^*) de la série de Rydberg $-2s2 2p2 (1D)ns (2D)$ provenant de l'ion O^+ . Les résultats actuels (SCUNC) sont comparés aux données expérimentales des mesures de la ALS. Les incertitudes dans les énergies expérimentales sont indiquées comme étant 0,017 eV. 38

Tableau 5: Energie de résonance (E_r , en eV), défaut quantique (δ) et charge effective (Z^*) de la série de Rydberg $-2s2 2p2 (1D)nd (2D)$ provenant de l'ion O^+ . Les résultats actuels (SCUNC) sont comparés aux données expérimentales des mesures de la ALS. Les incertitudes dans les énergies expérimentales sont indiquées comme étant 0,017 eV. 39

Tableau 6 : Energie de résonance (E_r , en eV), défaut quantique (δ) et charge effective (Z^*) de la série de Rydberg $-2s2 2p2 (1D)ns (2D)$ provenant de l'ion O^+ . Les résultats actuels (SCUNC) sont comparés aux données expérimentales des mesures de la ALS. Les incertitudes dans les énergies expérimentales sont indiquées comme étant 0,017 eV. 40

Liste de quelques acronymes

MCDF : Multiconfiguration Dirac- Fock

SCUNC: Screening Constant by Unit Nuclear Charge

CEUCN : Constante d’Ecran par Unité de Charge Nucléaire

ECR : Electron Cyclotron Résonance ion source

DARC : Dirac R-matrix Atomic Code.

PID : Photoionisation directe

PIR : Photoionisation résonante.

MRC : Méthode de la Rotation Complexe.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 Généralités sur la photoionisation des systèmes atomiques.....	4
1.1. Processus de photoionisation.....	5
1.2. Série de Rydberg	11
Chapitre 2 Méthodes expérimentales et théoriques de photoionisation résonante.....	13
2.1 Méthodes expérimentales.....	14
2.1.1 Montages de spectroscopie ionique en faisceaux colinéaires	14
2.1.2 Nouveaux montages de rayonnement synchrotron	15
2.2 Méthodes théoriques.....	15
2.2.1 Généralités	15
2.2.2 Méthodes de photoionisation résonante.....	17
2.3 Section efficace de photoionisation	17
2.4 Analyse des énergies de résonance : défaut quantique	21
2.4.1 Notion de défaut quantique	21
2.4.2 Formule standard du défaut quantique.....	22
Chapitre 3 Application de la méthode de la constante d'écran par unité de charge nucléaire à la photoionisation résonante de l'ion O⁺.	26
3.1. Genèse de la méthode de la constante d'écran par unité de charge nucléaire.....	27
3.1.1. Expression des énergies de résonance	27
3.1.2. Analyse des énergies de résonance	28
3.1.3. Principe de détermination des constantes d'écran	30
3.1.4. Principe de détermination des erreurs absolues	30
3.2. Calcul des énergies de résonance des séries de Rydberg 1s² 2s² 2p² (¹D)ns (²D) et 1s² 2s² 2p² (¹D)nd (²P) de l'ion O⁺.....	32
3.2.1. Valeurs des constantes d'écran	32
3.2.2. Expression explicite des énergies totales	33
3.2.3. Présentation et discussion des résultats obtenus	34
Conclusion et perspectives.....	43
Bibliographie.....	Erreur ! Signet non défini.

Introduction générale

L'univers est constitué de beaucoup d'étoiles qui ne vivent pas seules ; elles sont regroupées en galaxies. L'univers apparaît ainsi comme un ensemble hyper structuré, dans lequel les éléments qui le composent interagissent sans cesse et que la majeure partie de la matière visible dans l'univers est sous forme de plasmas. Ces plasmas constitutifs entrent en interaction entre eux et avec des photons. Il est très important d'avoir une connaissance sur le processus d'interaction ion-photon car il revêt un caractère déterminant dans la compréhension des observations astrophysiques (opacité des étoiles, la composition chimique etc..) et des plasmas de laboratoire. La plupart de ces observations astrophysiques sont véhiculées par les photons. Certains de ces photons sont suffisamment énergétiques pour induire la photoionisation. La photoionisation des atomes et des ions est ainsi l'un des processus fondamentaux se produisant dans le cœur des étoiles. Les avancés dans la technologie des lasers ont conduit à un développement considérable des expériences mettant en jeu des atomes excités. Il est primordial de noter aussi le développement récent de mesures de sections efficaces de photoionisation obtenues par utilisation simultanée d'un rayonnement synchrotron et une excitation laser (Koch, 1982 ; Wuilleumiel 1982). Pour la photoionisation des états excités des ions, les résultats expérimentaux sont très rares à cause des difficultés encore non surmontées. Parallèlement à l'essor des méthodes expérimentales, il y a regain d'intérêt considérable pour les études théoriques de photoionisation des états excités des atomes et des ions. Ceci pour répondre à la demande des expérimentateurs mais aussi pour mieux comprendre les phénomènes physiques mis en jeu. Grâce à de nombreuses études expérimentales et théoriques (Manson 1977, Starace ; 1982), les caractéristiques générales de la photoionisation des atomes et des ions dans leur état fondamental sont bien connues. Le lancement au début des années 2000 de satellites (Chandra, XMM Newton...) pour l'observation des plasmas astrophysiques (Lewin, 2005 ; Müller *et al.*, 2014) dans le domaine des rayons X (d'énergies comprises entre 0,1 et 10 KeV) a été l'une des motivations pour la construction en laboratoire d'expériences visant à l'étude des processus d'interaction ions-photons dans cette gamme d'énergie. Le rayonnement synchrotron émis par les électrons circulant dans les anneaux de stockage constitue la source idéale de photons X grâce à sa forte intensité émise sur une très large gamme spectrale. Une des difficultés inhérentes à ces expériences réside dans la très faible densité d'ions cibles (typiquement 10^3 à 10^5 ions/cm³, comparable à la densité de l'ionosphère terrestre). Il devient alors primordial de disposer avant la réalisation des expériences, d'une estimation aussi précise que possible des énergies de photon auxquelles rechercher les résonances de photoexcitation. C'est ainsi que

plusieurs méthodes théoriques sont élaborées pour prédire les énergies de résonance à mesurer. Les premières méthodes *ab initio* (c'est-à-dire non empiriques) présentées sont principalement la méthode variationnelle de Hylleraas (Hylleraas, 1928) appliquée à l'étude de l'état fondamental des systèmes atomiques à deux électrons (appelés systèmes héliumoides), la méthode très sophistiquée de la rotation complexe appliquée à l'étude des états doublement excités des systèmes héliumoides (Ho, 1983 ; Ho and Bhatia, 1991), etc. Avec le développement du rayonnement synchrotron, des méthodes plus élaborées appliquées à l'étude des états excités des systèmes atomiques à plusieurs électrons ont été mises en œuvre. On peut citer principalement le formalisme des configurations multiples de type Dirac-Fock [Multiconfiguration Dirac-Fock (MCDF)] basé sur le code de Bruneau (Bruneau, 1984), le modèle de la matrice $-R$ (R -matrix) le plus largement utilisé est basé sur le Dirac R -matrix Atomic Code (DARC) (Liang, 2013). Bien que conduisant à des résultats précis, toutes ces méthodes *ab initio* et tant d'autres sont basées sur des formalismes mathématiques complexes. De plus ces méthodes *ab initio* utilisent des ordinateurs superpuissants via des codes de calculs dont chacun dépend dans la nature du système atomique étudié. Parallèlement à ces méthodes *ab initio*, sont développées des méthodes analytiques plus souples dont la plus ancienne est la théorie des orbitales atomiques de Salter (Slater, 1930). Dans un passé récent, une nouvelle méthode de résonance atomique connue sous le nom de méthode de la Constante d'Ecran par Unité de Charge Nucléaire (CEUCN) a été présentée (Sakho, 2007). Contrairement aux méthodes *ab initio*, le formalisme de la CEUCN a l'avantage de conduire à des expressions analytiques simples sans faire recours ni à un développement mathématique excessif ni à l'utilisation de codes de calcul. Depuis 2006, le formalisme de la CEUCN a été appliqué avec succès au calcul des énergies de résonances aussi bien des systèmes atomiques à deux électrons (Sakho *et al.*, 2006 – 2011 ; Sakho, 2017, 2018) qu'aux énergies de résonances des systèmes atomiques à plusieurs électrons (Sakho *et al.*, 2011-2016 ; Faye *et al.*, 2013 ; Diop *et al.*, 2013 ; Dieng *et al.*, 2014 ; Goyal *et al.*, 2016 ; Khatri *et al.*, 2016). De plus, le formalisme de la CEUCN a été utilisée en plus des méthodes *ab initio* MCDF et R -matrix pour prédire les énergies et largeurs de résonance de systèmes atomiques à plusieurs électrons lors de campagnes d'expériences au centre SOLEIL de rayonnement synchrotron en France (Al Shorman *et al.*, 2013 ; Gharabeh *et al.*, 2014 ; McLaughlin *et al.*, 2014, Bizau *et al.*, 2017). Dans tous ces travaux antérieurs, la procédure semi-empirique du formalisme de la CEUCN a été mise à profit excepté dans les travaux de Sakho *et al.*, (2006) où la procédure variationnelle combinant la théorie des perturbations stationnaires et le principe de variation de Ritz a été appliquée. Bien que très performante, la procédure semi-empirique de la méthode CEUCN est

limitée car elle utilise incontestablement des données expérimentales existantes pour déterminer les constantes d'écran. Lorsqu'aucune donnée expérimentale n'est disponible, la procédure semi-empirique devient inopérante ; ce qui rend inapplicable le formalisme de la CEUCN. Pour plusieurs systèmes atomiques complexes multichargés ($Z > 10$), il n'existe pas en général de données expérimentales pour un grand nombre d'états excités. D'où la nécessité de développer d'autres méthodes expérimentales ou théoriques plus sophistiquées et plus souples pour prédire des résonances au même titre que les méthodes *ab initio* MCDF et *R*-matrix. Pour cette raison, nous avons jugé nécessaire dans ce travail d'initiation à la recherche, d'appliquer pour la première fois le formalisme de la CEUCN aux calculs des énergies de résonance des séries de Rydberg $1s^2 2s^2 2p^2 ({}^1D)ns ({}^2D)$ et $1s^2 2s^2 2p^2 ({}^1D)nd ({}^2P)$ de l'ion O^+ .

Le présent travail, en plus de l'introduction, comprend trois chapitres et une conclusion suivie d'une bibliographie. Le premier chapitre est réservé aux généralités sur la photoionisation des systèmes atomiques. Le deuxième chapitre est consacré à une revue de quelques méthodes théoriques et expérimentales de photoionisation résonante des systèmes à plusieurs électrons pour le calcul des énergies de résonance. Enfin, le troisième chapitre est dédié à l'application de la méthode de la Constante d'Ecran par Unité de Charge Nucléaire (CEUCN) à la photoionisation résonante de l'ion O^+ . Dans ce chapitre, sont aussi présentés et discutés les résultats obtenus comparés aux données disponibles dans la littérature consultée. Enfin, nous tirons les principaux enseignements de ce travail et dégageons quelques perspectives.

Chapitre 1



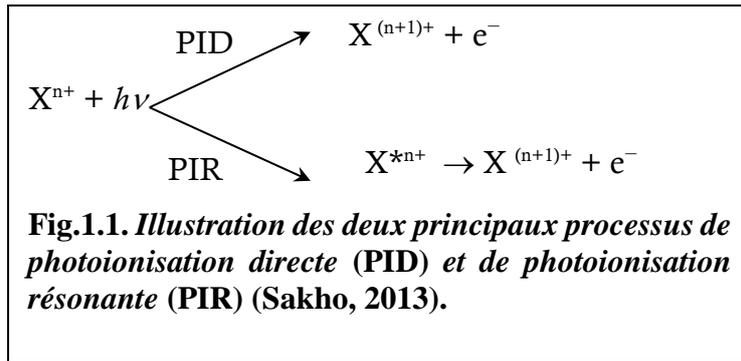
Généralités sur la photoionisation des systèmes atomiques

1.1. Processus de photoionisation

En introduction nous avons précisé que l'essentiel de la matière visible dans l'Univers est sous forme de plasma. De nombreuses observations astrophysiques (*opacité des étoiles, composition chimiques, etc.*) sont véhiculées par des photons. Certains de ces photons sont suffisamment énergétiques pour induire la photoionisation des atomes et des ions. L'étude de l'interaction entre le photon et la matière ionisée revêt une grande importance car elle permet de comprendre les processus évoluant dans les plasmas d'astrophysique et de laboratoire. En général, la photoionisation des ions est considérée comme le processus fondamental régissant la dynamique des interactions photon-ions dans les plasmas chauds comme ceux des étoiles et des nébuleuses (Bregman et Harrington, 1986) ou dans les plasmas de fusion créés par les expériences de confinement inertiel (Hofmann, 1990) dans les tokomaks.

Généralement, on distingue les processus de photoionisation directe et résonante ainsi que les processus de photoionisation multiple déterminés par les phénomènes du "Shake off" et de la désexcitation Auger. Ces différents processus sont expliqués en détail dans ce qui suit.

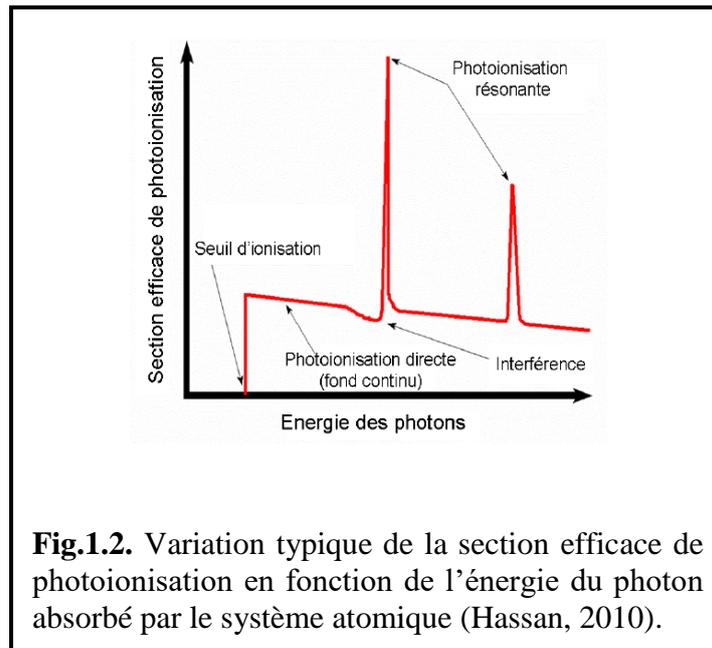
En général, on distingue principalement dans les plasmas constitués d'ions du type X^{n+} , deux processus de photoionisation: la photoionisation directe (PID) et la photoionisation résonante (PIR). Ces deux processus sont illustrés sur la **figure 1.1** ci-après (Sakho, 2013). La PID correspond à la transition directe d'un des électrons de l'ion X^{n+} vers un état du continuum. C'est un processus à seuil, qui n'est possible que si l'énergie du photon du rayonnement lumineux est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron (e^-) dans l'ion X^{n+} . La PIR correspond à la transition directe d'un des électrons de l'ion X^{n+} vers un état du continuum de l'ion résiduel X^{n+1} . La PIR est un processus qui évolue en deux étapes : une photoexcitation suivie d'une autoionisation. Lorsque l'énergie du photon est supérieure au premier seuil d'ionisation de l'ion X^{n+} (*condition nécessaire pour l'autoionisation et non pour la photoexcitation*), l'absorption du photon par l'ion peut provoquer le transfert d'un ou de plusieurs électrons de l'ion X^{n+} vers ses orbitales liées vacantes.



Ce phénomène correspond au processus de photoexcitation et laisse l'ion dans un état excité X^{*n+} . La photoexcitation est observée lorsque l'énergie du photon est égale à la différence entre les énergies de liaison des électrons dans les orbitales de départ et les orbitales d'arrivée. En général, l'ion est laissé dans un état très excité avec souvent, une lacune (un trou) en couche interne. Dans le cas où le mode privilégié de désexcitation est l'autoionisation, un électron externe vient combler le trou et l'énergie libérée sert à émettre un électron vers le continuum de l'ion résiduel $X^{(n+1)+}$. Le processus de photoionisation résonante peut alors être traduit formellement par le schéma :



Les processus de photoionisation directe et résonante peuvent être distingués en étudiant notamment la variation typique de la section efficace de photoionisation en fonction de l'énergie du photon absorbé. Comme l'indique la **figure 1.1**, la photoionisation directe est un processus à seuil (*ce processus n'est possible que si l'énergie du photon est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron dans l'ion X^{n+}*). Ce processus est responsable du fond continu observé sur le spectre de l'énergie des photons. En général, la variation de la section efficace en fonction de l'énergie est lentement décroissante.



Par contre, la photoionisation résonante est responsable des raies observées (*caractérisées par les pics de la section efficace*) dans le spectre de la **figure 1.2**. On remarquera que les processus de photoionisation directe et résonante ont les mêmes états initial et final. Par conséquent, ils peuvent interférer et produire des raies de formes asymétriques appelées profils de Fano (Fano, 1961) comme l'indique la **figure1.2**. Ces formes asymétriques sont caractérisées par l'index de profil q qui est un paramètre intervenant dans la description des états autoionisants. Nous précisons brièvement ce à quoi renvoie ce concept.

Si E désigne l'énergie du spectre continu et E_μ l'énergie de la résonance autoionisante, l'écart relatif ε par rapport à la résonance est défini par la relation:

$$\varepsilon = \frac{E - E_\mu}{(1/2)\Gamma_\mu^{tot}} \quad (1.2)$$

La section efficace de Photoabsorption au voisinage de la résonance est alors définie par la formule de Fano (Fano, 1961):

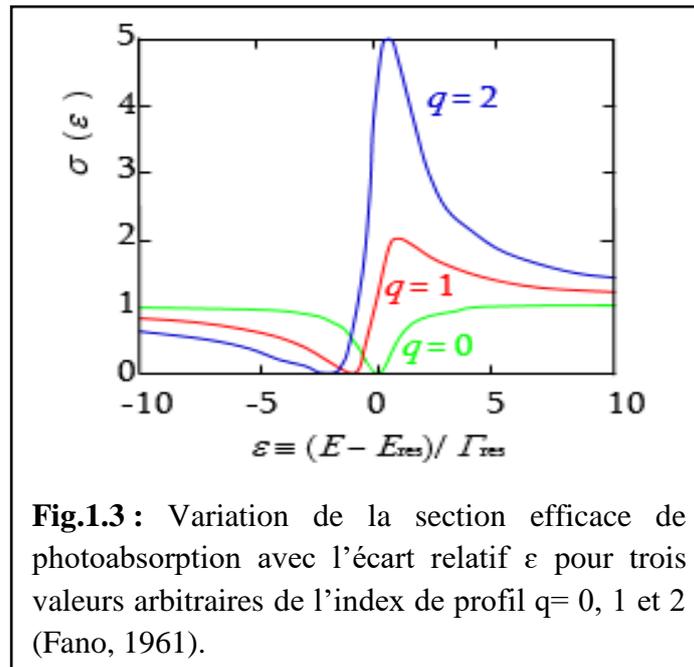
$$\sigma = \sigma_b + \sigma_a \frac{(q + \varepsilon)}{\varepsilon^2 + 1} \quad (1.3)$$

Dans cette expression:

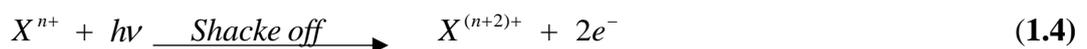
- ❖ σ_a et σ_b sont respectivement les parties de la section efficace de Photoabsorption σ incluant et n'incluant pas les effets de l'interférence de la résonance avec le spectre continu ;

❖ q est l'index de profil qui caractérise la forme des raies de résonance. La **figure 1.3** montre différents profils de raies pour trois valeurs de q d'après l'équation (1.3).

La résonance se produit lorsque $\varepsilon = 0$; ce qui correspond à $E = E_{res}$. On distingue sur cette figure différents « coudes » dus aux effets d'interférences entre les états du continuum et les états discrets. Dans la pratique la mesure de la section efficace permet de déterminer les énergies et les largeurs naturelles des états doublement excités des systèmes atomiques étudiés.

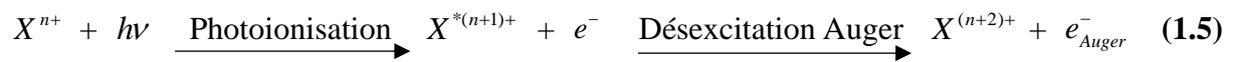


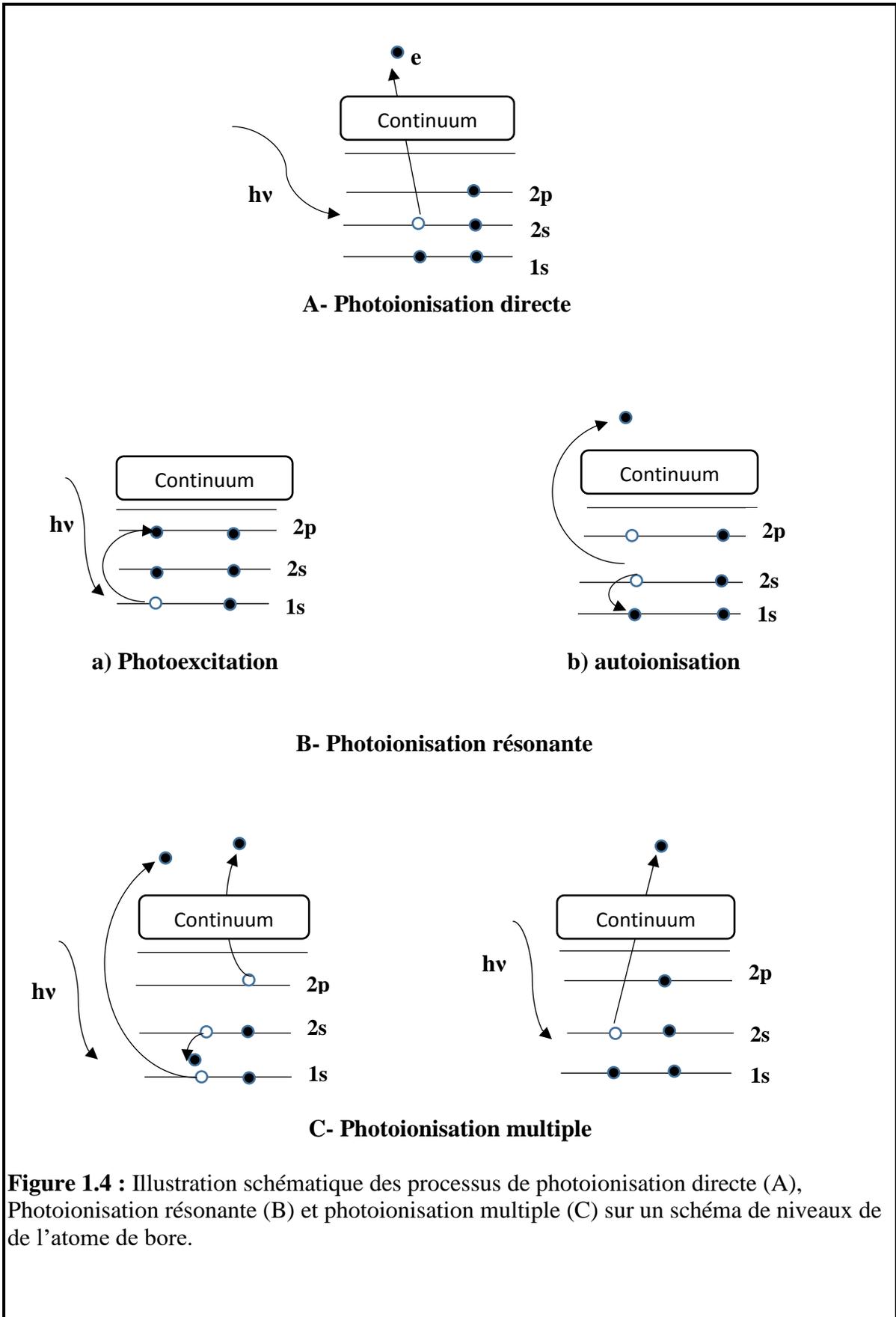
En plus des processus de photoionisation directe et résonante, on distingue la photoionisation dite multiple qui peut être directe ou résonante. La photoionisation multiple se manifeste à travers le processus du « Shake off » ou la désexcitation Auger. Le processus du *Shake off* se produit avec l'émission simultanée de deux ou de plusieurs électrons vers le continuum de l'ion résiduel. Dans le cas de l'émission de deux électrons, ce processus peut être traduit par l'équation :



Dans le cas de la désexcitation Auger, l'ion X^{n+} absorbe un photon $h\nu$ d'énergie suffisante provoquant ainsi un processus de photoionisation directe ou résonante laissant l'ion résiduel $X^{*(n+1)+}$ dans un état excité avec une lacune en couche interne. Un électron en couche externe vient alors combler la lacune située en couche interne dans l'ion résiduel. L'énergie

excédentaire sert alors à envoyer dans le continuum de l'ion $X^{*(n+1)+}$ un second électron appelé « électron Auger ». L'effet Auger peut être traduit par l'équation :





1.2. Série de Rydberg

Un atome ou ion de Rydberg se forme lorsqu'un système atomique se trouvant à l'état excité voit l'un de ses électrons occuper des états de plus en plus excités caractérisés par une augmentation du nombre quantique principal n . L'électron transitant d'un état excité à un autre est appelé électron externe et les autres constituent les électrons internes formant avec le noyau une sorte de système hydrogénoïde de charge effective Z^* . Les atomes ou ions de Rydberg portent le nom du physicien suédois Johannes Rydberg qui les a définis en 1888. Ces systèmes atomiques sont très sensibles à l'action d'un champ extérieur, aux processus de collision entre particules, au rayonnement électromagnétique etc., et font l'objet d'intenses recherches tant au plan expérimental qu'au plan théorique. Généralement, les états autoionisants, des systèmes atomiques à deux électrons sont désignés sous le label $(N\ell, n\ell')^{2S+1}L^\pi$ (Herrick et Sinanoglu, 1975). Dans cette notation, N et n représentent respectivement les nombres quantiques principaux de l'électron interne et de l'électron externe : $n = N, N + 1, N + 2, \dots$; ℓ et ℓ' représentent respectivement leurs nombres quantiques orbitaux ; S désigne le spin total ; L caractérise l'état quantique considéré (S, P, D, F, ...) et π la parité du système (*voir plus bas pour la définition de ce concept*). Par exemple, pour $N = 2$ (on parle alors de seuil d'excitation $N = 2$) et $n = 3$, on peut avoir les configurations doublement existées (2s3s), (3s3p), (2p3d), etc. L'ensemble des états autoionisants convergeant vers le même seuil d'excitation, donne toute une série de configurations appelées états ou série de Rydberg. De façon générale, à chaque seuil d'excitation, correspond un nombre infini de configurations. Par exemple, pour le seuil d'excitation $N = 4$ (avec $n \geq 4$), on obtient sept séries de Rydberg représentées par les configurations 4snp, 4pns, 4pnd, 4dnp, 4dnf, 4fnd et 4fng (Herrick et Sinanoglu, 1975). Les seuils d'excitations 4s, 4p, 4d et 4f caractérisés par la même valeur du nombre quantique principal N correspondent respectivement aux valeurs possibles 0, 1, 2 et 3 du nombre quantique orbital ℓ . Notons que la configuration 4gnf est impossible puisque pour l'état g, $N = 5$ et $l = 4$. Ce qui donnerait par exemple les configurations 5fng et 5gnf.

En spectroscopie atomique, la notion d'un état quantique est déterminée par la valeur du nombre quantique du moment angulaire orbital ℓ . La parité « π » d'un système de particules (atomes, ion, noyau, molécules...) dans l'état considéré est une propriété fondamentale liée à sa description quantique. La parité du système ou de l'état quantique satisfait à la relation simple $\pi = (-1)^\ell$. On obtient ce qui suit :

Etat quantique	s	p	d	f	g	h
Valeur de ℓ	0	1	2	3	4	5

Alors pour les termes spectroscopies notés par la lettre majuscule L, ils sont définis par la valeur de $\sum_i \ell_i$, on trouve :

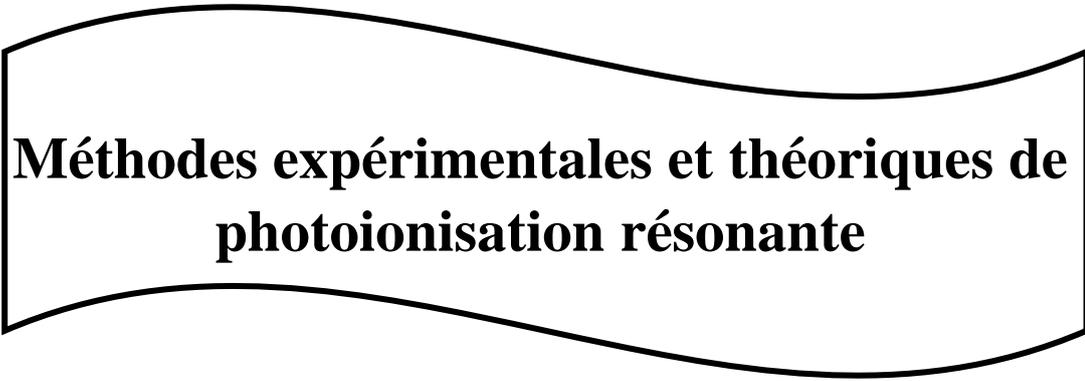
Terme spectroscopique	S	P	D	F	G	H
Valeur de $\sum_i \ell_i$	0	1	2	3	4	5

Pour un système atomique à deux électrons qui se trouve dans un état symétrique doublement excité $(nl)^2 L^\pi$, les deux électrons ont la même valeur du nombre quantique orbital.

Etudions la parité d'un système qui se trouve dans un état symétrique doublement excité du type $(nl)^2 L^\pi$

Valeur de ℓ	0	1	2	3
Valeur de $\sum_i \ell_i$	0	2	4	6
Parité du système	«e»	«e»	«e»	«e»
Terme spectroscopique	S	D	G	I
Etat excité doublement excité $(nl)^2 L^\pi$	$(ns)^2 S^e$	$(np)^2 D^e$	$(nd)^2 G^e$	$(nf)^2 I^e$

Chapitre 2



**Méthodes expérimentales et théoriques de
photoionisation résonante**

2.1 Méthodes expérimentales

2.1.1 Montages de spectroscopie ionique en faisceaux colinéaires

Des nouvelles techniques de détection et le progrès de la nouvelle génération de sources de rayonnement, ont permis d'améliorer sans cesse la résolution dans les spectres expérimentaux. Cette amélioration de la résolution a permis l'observation des détails les plus sensibles des résonances à travers la détermination de leurs indexes de profil, de leurs énergies et de leurs largeurs. Les premières expériences de photoabsorption utilisant le rayonnement synchrotron ont été réalisées par Madden et Codling (1963) puis par Dhez et Ederer (1973) et par Kosmann *et al.*, (1988) pour la détermination des paramètres de résonance (*notamment les énergies d'excitation*) des états autoionisants de l'atome d'hélium.

Grâce à l'avènement des sources d'ions ECR (*Electron Cyclotron Résonance ion source*), un essor considérable a été connu par la production d'ions multichargés permettant de réaliser des expériences de collision lentes ions-ions et ions-atomes. Ces expériences ont révélé la possibilité d'obtenir des états autoionisants par des processus de double capture électronique. En réalisant par exemple une expérience de collision entre les ions N^{7+} et des cibles d'hélium et de dihydrogène, Bordenave-Montesquieu *et al.*, (1990) ont observé des états autoionisants correspondant aux séries de Rydberg ' $nln'l'$ ' ($n = 2 - 4$ et $n \geq n'$) des ions N^{5+} .

Un faisceau d'ions est mélangé à un faisceau de rayonnement synchrotron monochromatique dans les expériences de spectroscopie ionique en faisceaux colinéaires. En mesurant le nombre d'ions ayant gagné une ou plusieurs charges dans l'interaction en fonction de l'énergie des photons (Peart *et al.*, 1987), on arrive à déterminer en valeur absolue, les sections efficaces de photoionisation simple et multiple. En 1991, l'équipe de recherche du Dr J.-M. Bizau a démontré la faisabilité d'étudier la photoionisation d'espèce ionique par spectrométrie électronique (Bizau *et al.*, 1991). Ce montage de faisceaux colinéaires, installé sur l'anneau de stockage Super-ACO d'Orsay à Paris et couplant une source d'ions avec un faisceau de rayonnement synchrotron issu d'un onduleur, permettait une analyse en énergie et en angle des électrons émis lors du processus de photoionisation à l'aide d'un spectromètre de type miroir cylindrique. Cette technique très performante, donne accès à de nombreux paramètres des processus de photoionisation et permet d'identifier les sous-couches participant aux processus de photoionisation et de désexcitation non radiative des lacunes produites. Elle est cependant difficile à mettre en œuvre et est limitée à l'étude de processus de photoionisation résonante dans des ions de faible état de charge (Nouha, 2010).

2.1.2 Nouveaux montages de rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron est le rayonnement électromagnétique émis par les particules chargées accélérées, comme les électrons qui se déplacent à des vitesses relativistes sur des trajectoires courbes dans les anneaux de stockage. L'usage de ce rayonnement présente beaucoup d'avantages lors de leurs expériences à savoir : une bonne intensité du flux de photons délivrés, une grande stabilité et une large gamme spectrale qui permet d'étudier les processus de photoionisation dans les différentes sous-couches électroniques des ions. Grâce au développement du rayonnement synchrotron, de nouveaux montages sont apparus à ASTRID au Danemark (Kjeldsen, *et al.*, 1999), SOLEIL en France (Bizau, *et al.*, 2011), ALS (Advanced Light Source) aux USA (Covington, *et al.*, 2011) et à Spring 8 au Japon (Oura, *et al.*, 2000). Le développement de ces sources de rayonnements synchrotron a fourni des données expérimentales de haute précision servant de base pour le perfectionnement des méthodes théoriques.

2.2 Méthodes théoriques

2.2.1 Généralités

Grâce aux expériences de spectroscopie atomique et ionique de sources intenses de photons comme les sources de rayonnement synchrotron et les lasers, les études théoriques sur les états autoionisants sont devenues systématiques.

Concernant les méthodes appliquées au traitement des états autoionisants des systèmes atomiques à deux électrons, plusieurs techniques de calculs approchés ont été mises en œuvre. Parmi ces méthodes citons :

- ❖ **La méthode de diagonalisation** utilisée dans le calcul de l'énergie totale, des largeurs totales et partielles et de la section efficace de photoabsorption de l'atome d'hélium. Dans cette méthode, des simplifications liées à une prise en compte de l'interaction des états autoionisants avec le continuum sont introduites dans les équations générales de la théorie unifiée des réactions de Feshbach. Cette méthode a été utilisée initialement par Balashov *et al.*, dans l'étude de la photoionisation résonante monocanal (*interaction d'une ou de plusieurs résonances avec un seul continuum*) de l'hélium et des ions héliumoïdes sous le seuil d'excitation $n = 2$ de l'ion résiduel. Senashenko et Wagué ont par la suite généralisé la méthode à l'étude de la photoionisation résonante multicanal (*interaction d'une ou de plusieurs résonances avec plusieurs continua*) pour la description de la résonance $(3s3p)1P^\circ$ de l'hélium et dans l'étude des systèmes

héliumoïdes multichargés sous les seuils d'excitation $n = 2$ et $n = 3$ de l'ion résiduel Wagué. Pratiquement, l'utilisation de cette méthode consiste à résoudre des équations algébriques pour la détermination des fonctions d'onde et des énergies des résonances autoionisantes. Le calcul de la section efficace de photoionisation se fait par la détermination de ces fonctions d'onde ainsi de celle de l'état fondamental et du continuum.

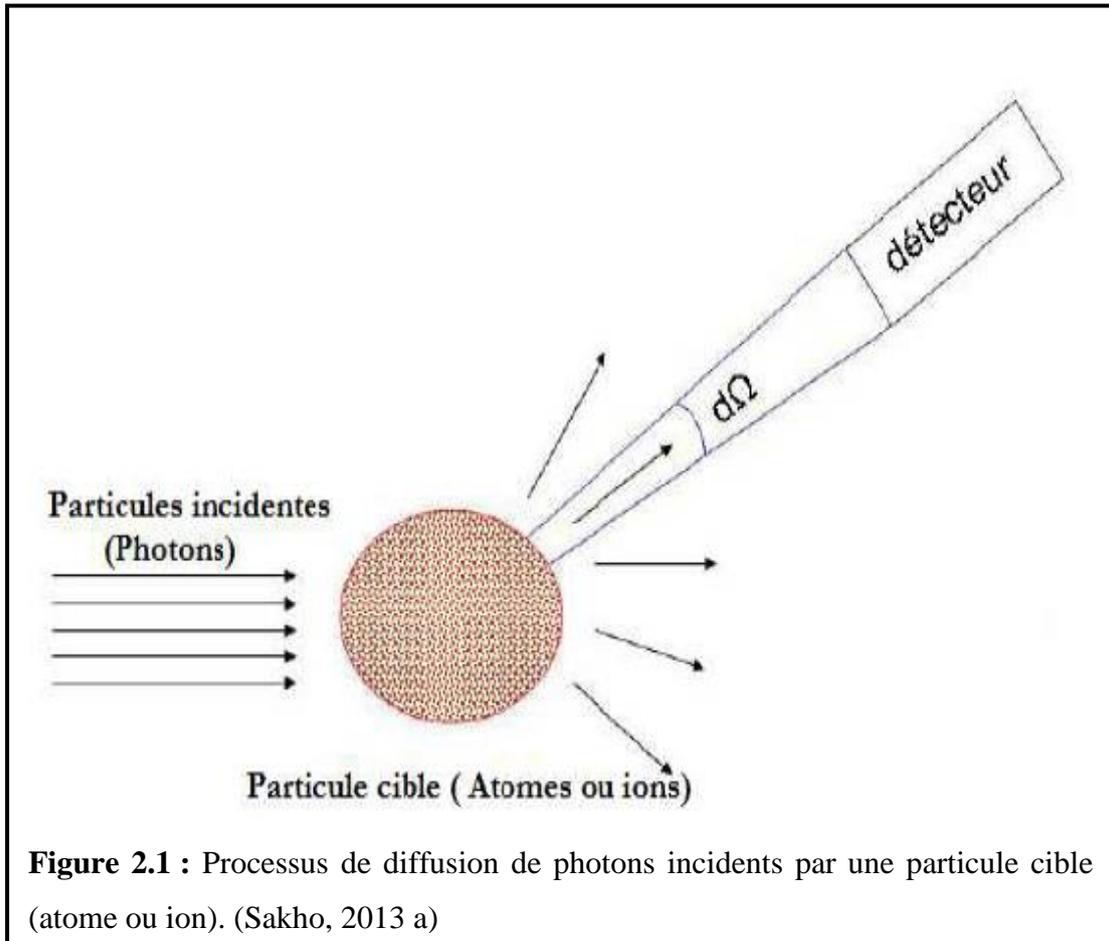
- ❖ L'application de **la méthode variationnelle de Hylleraas** a réussi avec succès dans le cas de l'état fondamental de l'hélium et de série isoélectrique par Hylleraas lui-même. Cette méthode est également pratiquée pour le calcul des énergies totales des systèmes atomiques dans les états ionisants. Ensuite, la méthode a été appliquée aux calculs des énergies des états symétriques doublement excités $(2p^2)^1D$, $(2d^2)^1G$ et $(2f^2)^1I$ de l'hélium et des ions héliumoïdes de charge nucléaires $Z \leq 12$ (Biaye *et al.*, 2001). Par la suite, en utilisant de nouvelles fonctions d'onde de formes spéciales de type Hylleraas (Biaye, 2005), la méthode variationnelle de Hylleraas a été employée dans la description des états doublement excités $(nl)^2$ et $(n\ell n\ell')$ $n \leq 4$ de l'hélium et des ions héliumoïdes ($Z \leq 12$) (Biaye *et al.*, 2005a, 2005b), de l'ion hydrogène négatif (Biaye *et al.*, 2009) et dans la description des états singulets et triplets des systèmes héliumoïdes (Dieng *et al.*, 2010).
- ❖ **La méthode des coordonnées hyper-sphériques** a joué un rôle déterminant pour la description des effets de corrélation électronique. Cette méthode introduite par Macek est très utile dans le cas des états autoionisants pour rendre compte des effets de corrélation électronique liés aux mouvements radial et angulaire des deux électrons. Elle est employée dans le calcul des énergies des états autoionisants ν des systèmes atomiques à deux électrons. Cette méthode a permis de mieux comprendre les phénomènes de corrélations électroniques.
- ❖ Pour l'observation du comportement de l'hamiltonien lors de l'extension de l'espace réel à l'espace complexe, on fait appel à **la méthode de rotation complexe**. La plupart des auteurs qui utilisent cette méthode, choisissent des fonctions d'onde de carrés intégrales du type Hylleraas. Le formalisme de la méthode de la rotation complexe et ses applications dans les processus de collisions atomiques a été développé par Ho (1983). Cette méthode a été largement utilisée notamment pour le calcul des énergies totales, des largeurs et des énergies d'excitation des états autoionisants.

2.2.2 Méthodes de photoionisation résonante

Pour l'étude de la photoionisation résonante des systèmes atomiques à plus de deux électrons, il existe plusieurs approches parmi lesquels l'approche multi-configurationnelle de type Dirac-Fock – Dirac-Fock multi-configurationnel – MCDF – (Bruneau, 1984 ; Simon, *et al.*, 2010), la théorie du défaut quantique – Quantum Defect Theory – (Dubau et Seaton, 1984) –, l'approche de la R-matrix (Liang, *et al.*, 2013) – largement utilisée dans les collaborations internationales telles que le Projet Opacité. La Méthode MCDF est souvent utilisée par l'équipe de recherches du Dr Jean-Marc Bizau pour faciliter l'interprétation des résonances observées dans les spectres de raies expérimentales de plusieurs ions multichargés (Bizau *et al.*, 2000ab ; Bizau *et al.*, 2001ab; Bizau *et al.*, 2003 ; Champeaux *et al.*, 2003 ; Bizau *et al.*, 2004 ; Bizau *et al.*, 2005 ; Hassan *et al.*, 2009 ; Bizau *et al.*, 2011 ; Bizau *et al.*, 2012 ; Al Shorman *et al.*, 2013). Dans le cas général, les méthodes expérimentales utilisant le rayonnement synchrotron et les méthodes *ab initio* sont basées sur la détermination des sections efficaces de photoionisation. L'expression de la section efficace dépend de la méthode mise en œuvre comme on le verra sur quelques exemples au paragraphe suivant.

2.3 Section efficace de photoionisation

Par définition, la section efficace est une grandeur physique reliée à la probabilité d'interaction d'une particule pour une réaction donnée. La notion de section efficace intervient dans les processus de diffusion d'un flux de particules incidentes par une particule cible. Dans le cas particulier des processus de photoionisation, les particules incidentes sont des photons et la particule cible un système atomique que nous notons X (**figure.2.1**).



En désignant par J le flux des particules incidentes et par N_i le nombre de ces particules par unité de volume dans le faisceau incident et v leur vitesse par rapport à la cible X, il vient

$$J = N_i v \quad (2.1)$$

En négligeant les interactions mutuelles entre les particules incidentes, le nombre dN_d de particules diffusées par la cible par unité de temps dans l'angle solide $d\Omega$ s'écrit :

$$dN_d = J \Sigma(\Omega) d\Omega \quad (2.2)$$

Dans cette expression, $\Sigma(\Omega)$ est une grandeur caractéristique de l'interaction particule incidente – cible X. Cette grandeur qui a la dimension d'une surface est appelée section efficace de diffusion de la particule par la cible dans la direction Ω . En pratique, sauf dans certains cas comme celui de la diffraction dans les cristaux, la cible est constituée d'un grand nombre N_c de diffuseurs atomiques et les distances mutuelles de ces diffuseurs sont suffisamment grandes

par rapport à la longueur d'onde des particules incidentes pour pouvoir négliger toute cohérence entre les ondes diffusées par chaque diffuseur. Chaque centre diffuseur agit donc indépendamment des autres (Nouha, 2010). Dans le cas des milieux dilués, les diffusions multiples de particules incidentes sont négligeables de sorte que l'équation (2.2) peut se mettre sous la forme :

$$dN_d = JN_c \sigma(\Omega) d\Omega \quad (2.3)$$

avec $\sigma(\Omega)$ la section efficace différentielle de diffusion de la particule par la cible dans la direction Ω . En intégrant sur l'angle Ω , on obtient le nombre total N_{tot} de particules diffusées par unité de temps :

$$N_{tot} = JN_c \int \sigma(\Omega) d\Omega \quad (2.4)$$

Avec

$$\sigma_{tot} = \int \sigma(\Omega) d\Omega \quad (2.5)$$

σ_{tot} est appelée section efficace totale de diffusion. Elle s'est exprimée en barn (1 barn= 10^{-24} cm².)

Comme nous l'avons expliqué plus haut, l'expression de la section efficace de photoionisation dépend de la méthode expérimentale ou théorique utilisée. Par exemple, dans les travaux expérimentaux de Hassan (2010) réalisés à SOLEIL, la section efficace de photoionisation est exprimée comme suit :

$$\sigma = S \times \frac{qe2 \langle v \rangle \eta \delta x \delta y}{IJ\Omega \int_0^L \frac{dz}{F(Z)}} \quad (2.6)$$

Dans cette expression :

- ❖ S est le taux de comptage des photo-ions mesuré par le détecteur;
- ❖ I est le courant des ions cibles mesuré avec la coupe de Faraday et $J/e\eta$ est l'intensité du courant de photons mesurés avec la photodiode d'efficacité η ;
- ❖ v est la vitesse des ions cibles dans la zone d'interaction et q leur charge;
- ❖ Ω est l'efficacité des détecteurs ;
- ❖ δx et δy sont les pas avec lesquels sont mesurés les courants élémentaires $i(x,y)$ et $j(x,y)$ à l'aide des profileurs, et $F(z)$ est le facteur de forme.

Tous les paramètres intervenant dans l'expression (2.6) sont mesurés en valeur absolue pendant l'enregistrement des spectres (Nouha, 2010).

Du point de vue théorique, on peut citer les travaux de Simon *et al.*, (2010) qui ont utilisé un rayonnement synchrotron et une approche relativiste de la méthode MCDF pour étudier la photoionisation résonante des ions N^{3+} et Ar^{8+} . Dans ces travaux, la section efficace de photoionisation s'exprime par la relation :

$$\sigma_{i \rightarrow d \rightarrow f} = S_{i \rightarrow d \rightarrow f} \times \frac{\Gamma_d / 2\pi}{(\hbar\omega + E_i - E_d)^2 + \frac{\Gamma_d^2}{4}} \quad (2.7)$$

Dans cette expression :

- ❖ $S_{i \rightarrow d \rightarrow f}$ désigne la force de résonance ;
- ❖ L'indice i repère l'état initial de l'ion considéré ;
- ❖ d repère l'état autoionisant obtenu à l'issue du processus de photoabsorption vers l'état final f ;
- ❖ Γ_d désigne la largeur de résonance ;
- ❖ $E_{res} = E_d - E_i$ correspond à l'énergie de résonance ;
- ❖ $\hbar\omega$ est l'énergie du photon absorbé.

La force de résonance dépend des probabilités de transitions spontanées par unité de temps $A_{i \rightarrow d}^{re}$ relative au processus de photoexcitation radiative et $A_{i \rightarrow f}^a$ relative au processus d'autoionisation par désexcitation Auger et de la largeur de résonance, soit :

$$S_{i \rightarrow d \rightarrow f} = \frac{2\pi^2 c^2 \hbar^4}{(\hbar\omega)^2} \times \frac{A_{i \rightarrow d}^{re} A_{d \rightarrow f}^a}{\Gamma_d} \quad (2.8)$$

La **figure 2.2** ci-contre montre la variation de la section efficace de photoionisation en fonction de l'énergie des photons du rayonnement synchrotron utilisé.

Le spectre de photoionisation correspond à celui de l'ion N^{3+} , les énergies de résonance étant déterminées par rapport à l'état fondamental $1s^2 2s^2 1S_0$ et par rapport à l'état métastable $1s^2 2s 2p \ ^3P_0$ de N^{3+} . L'énergie du photon varie entre 68 eV et 84 eV.

La section efficace de photoionisation expérimentale est comparée aux sections efficaces de photoionisation théoriques obtenues en utilisant l'approche MCDF (Simon *et al.*, 2010) et des

données fournies par l'équipe Nahar Ohio State University Radiative Atomic Data base (NORAD) [Nahar et Pradhan., 1997 ; Nahar, 2009]. La détermination des énergies de résonance des différentes séries de Rydberg $2pnp$, $2pns$ et $2pnd$ de l'ion N^{3+} observées et convergent toutes vers le seuil d'excitation $2p$ de l'ion résiduel N^{4+} , se fait par l'exploitation du spectre des pics des sections efficaces de photoionisation expérimentale et théorique.

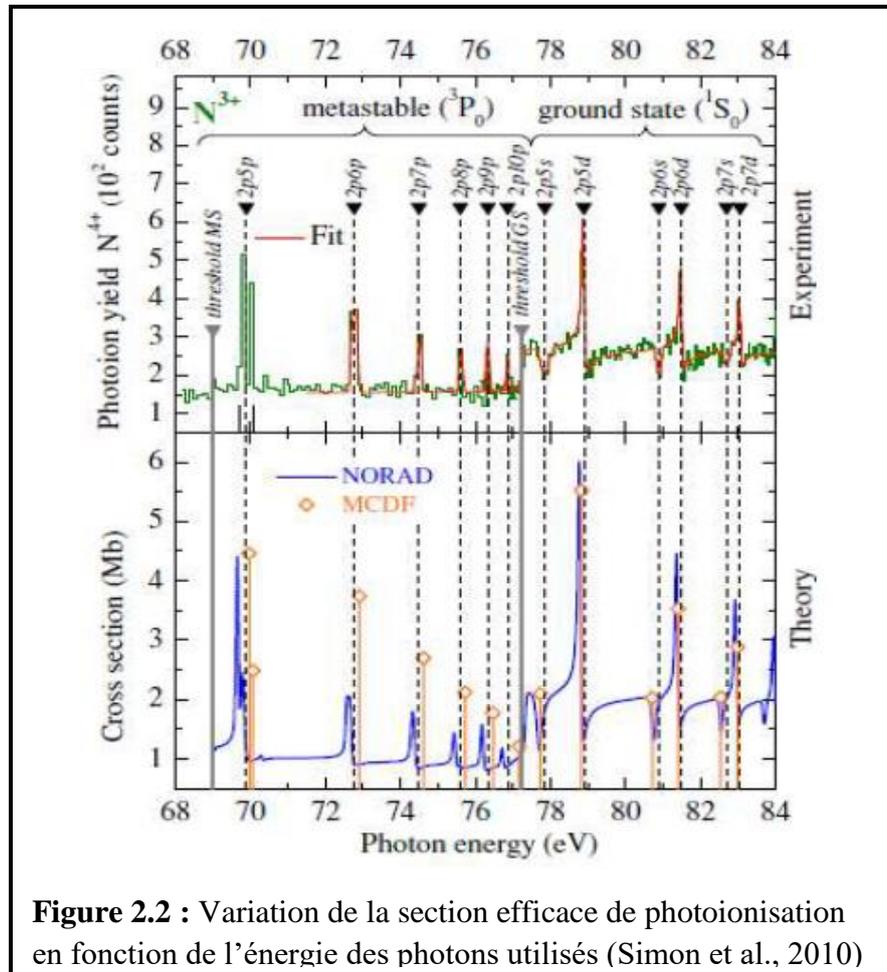


Figure 2.2 : Variation de la section efficace de photoionisation en fonction de l'énergie des photons utilisés (Simon et al., 2010)

2.4 Analyse des énergies de résonance : défaut quantique

2.4.1 Notion de défaut quantique

Les valeurs des énergies de résonance, l'interprétation des données expérimentales et /ou théoriques obtenues sont analysées à partir des valeurs de ce que l'on appelle le défaut quantique. Quelle est la signification physique de ce concept ?

Du point de vue physique, le défaut quantique noté δ caractérise la pénétration de l'électron excité dans le cœur d'un atome de Rydberg. Par conséquent, le défaut quantique est une estimation de l'écart énergétique entre la valeur exacte E_n de l'énergie de résonance et celle

obtenue à partir des prédictions du modèle des systèmes hydrogénéoïdes. Ainsi, le défaut quantique est nul pour un état pur de type hydrogénéoïde.

2.4.2 Formule standard du défaut quantique

L'analyse des énergies de résonance est généralement faite en utilisant l'expression standard du développement du défaut quantique (Bizau *et al.*, 2011) :

$$E_n = E_\infty - \frac{RZ_{core}^2}{(n-\delta)^2} \quad (2.9)$$

Avec:

- ❖ E_n : énergie de résonance en eV ;
- ❖ n : nombre quantique principal ;
- ❖ R : le Rydberg; $R = 1 \text{ Ryd} = 13.60569 \text{ eV}$;
- ❖ E_∞ : énergie limite en eV de la série de Rydberg ;
- ❖ Z_{core} : charge en unité de charge élémentaire e de l'ion résiduel (*obtenu après autoionisation*) ;
- ❖ δ : défaut quantique.

La détermination expérimentale ou théorique les énergies de résonance, la valeur du défaut quantique peut être déduite de l'équation (2.9) puisque :

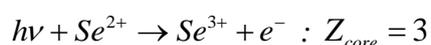
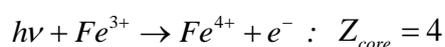
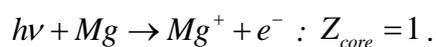
$$\delta = n - Z_{core} \sqrt{\frac{R}{(E_\infty - E_n)}} \quad (2.10)$$

Théoriquement, Z_{core} est directement déterminé par la charge électrique en unité de charge élémentaire e de l'ion résiduel obtenu à l'issue du processus de photoionisation résonante. Par exemple, le processus d'autoionisation à partir de l'ion initial X^{n+} s'écrit:



Ce qui donne alors $Z_{core} = n + 1$

Par exemple, dans le cas particulier du magnésium Mg et des ions Fe^{3+} et Se^{2+} , on obtient respectivement d'après (2.11) :



Pour l'analyse, des résultats à partir de l'expression (2.10), on impose au défaut quantique d'être constant ou de décroître légèrement et de façon monotone lorsque le nombre quantique principal n augmente. Dans ce cas, les valeurs de l'énergie de résonance mesurées ou calculées sont jugées acceptables. En aucun cas, le défaut quantique ne saurait croître avec l'accroissement du nombre quantique n . Ceci est justifié par le fait lorsque $n \rightarrow \infty$, on obtient un système hydrogénoïde de charge électrique Z_{core} pour lequel le défaut quantique est nul.

Théoriquement, le défaut quantique peut être calculé pour une série d'atomes isoélectroniques si on l'exprime en fonction de l'inverse du numéro atomique Z . En effet, le défaut quantique δ est nul pour Z infini. Par conséquent, δ doit décroître lorsque le numéro atomique Z augmente. Dans les travaux de Lin (1989), pour obtenir une très bonne précision dans les calculs, le défaut quantique est incorporé dans l'expression de la formule de Rydberg (en unité atomique) comme suit (Lin, 1989) :

$$E = -\frac{(Z - \sigma)^2}{(N - \delta)^2} \quad (2.12)$$

où le paramètre σ joue le rôle de constant d'écran et est relié à la valeur moyenne $\langle \cos \theta_{12} \rangle$, avec θ_{12} l'angle que font entre elles les directions des rayons vecteurs des deux électrons relativement au noyau.

À titre d'exemple illustratif, on a indiqué dans le **tableau 1** ci-dessous le comportement correct du défaut quantique pour différentes mesures expérimentales à très haute résolution réalisées à ASTRID/SOLEIL (Bizau *et al.*, 2011) et à ALS (Covington *et al.*, 2011 ; Esteves *et al.*, 2011) et pour des calculs théoriques obtenus à l'aide de la R-matrix (McLaughlin and Ballance, 2012).

Tableau 1: Energies de résonance (E_n , en eV) et défauts quantiques δ pour la série de Rydberg $4s^2 4p^2 ({}^3P^2)nd$ relativement à l'état fondamental $4s^2 4p^3 ({}^4S^0)_{3/2}$ de l'ion Ar^+ (ALS: Esteves et al., 2011) ; pour la série de Rydberg $3s^2 3p^4 ({}^1S_0)ns$ relativement à l'état fondamental $3s^2 3p^5 {}^2P_{3/2}^0$ de l'ion Ar^+ (ALS: Covington et al., 2011) et pour la série de Rydberg $4s^2 4p^4 ({}^1S_0)nd$ prenant origine depuis l'état fondamental $4s^2 4p^5 {}^2P_{3/2}^0$ de l'ion Kr^+ (ASTRID/SOLEIL: Bizau et al., 2011 ; R-matrix : McLaughlin et Ballance, 2012).

ion	Se		Ar		Kr			
	ALS		ALS		ASTRID/SOLEIL		R-matrix	
	E	δ	E	δ	E	δ	E	δ
4	-	-	-	-	24,501	0,29	24,520	0,28
5	-	-	-	-	25,910	0,38	25,954	0,34
6	-	-	-	-	26,740	0,38	26,761	0,34
7	-	-	29,822	1,692	27,230	0,32	27,235	0,34
21	21,556	0,210	-	-				
22	21,567	0,210	-	-				
23	21,577	0,210	-	-				
24	21,586	0,210	-	-				
25	21,593	0,210	-	-				
...				
∞	21,682		31,774		28,461		28,461	

Quant au défaut quantique, il est exprimé sous la forme d'un développement en $1/Z$ soit (Lin, 1989) :

$$\delta = \frac{a}{Z} + \frac{b}{Z^2} + \frac{c}{Z^3} \quad (2.13)$$

Pour déterminer les paramètres a , b et c dans l'équation (2.13), Lin (1989) a utilisé les valeurs des énergies des séries de Rydberg $2lnl'$ et $3lnl'$ pour $Z = 2, 3$, et 4 et calculées par Lipsky *et al.* (1977). Les valeurs de a , b et c sont déterminées pour chaque série de Rydberg considérée et dépendent entre autre des nombres quantiques de corrélations K , T et A . Par exemple, pour les états $2l3l' (K, T, A)^{2S+1}L^\pi$, ces paramètres ont pour valeurs (Lin, 1989) :

- $a = 0.904$, $b = 0.220$, $c = 0.880$ pour les états $(1, 1, 0) {}^1S^e$;

- $a = -0.080$, $b = 0.598$, $c = 0.572$ pour les états $(1, 0, 1) {}^1P^0$;

- $a = -0.050$, $b = -0.459$, $c = -0.559$ pour les états $(0, -1, 0) {}^3P^0$.

Ainsi, la connaissance des paramètres a , b et c permet de calculer le défaut quantique pour divers systèmes atomiques en faisant varier Z selon **(2.13)**.

Chapitre 3

Application de la méthode de la constante d'écran par unité de charge nucléaire à la photoionisation résonante de l'ion O^+ .

3.1. Genèse de la méthode de la constante d'écran par unité de charge nucléaire.

3.1.1. Expression des énergies de résonance

L'expression générale de l'énergie de résonance d'une série de Rydberg (SAKHO 2013 a) dans le cadre de la méthode de la constante d'écran par unité de charge nucléaire (CEUCN) est la suivante :

$$E_n = E_\infty - \frac{Z^2}{n^2} \left\{ 1 - \beta(nl, s, \mu, \nu, {}^{2S+1}L^\pi, Z) \right\}^2 \quad (3.1)$$

β est la constante d'écran par unité de charge nucléaire et est écrite sous la forme suivante :

$$\beta(nl; s, \mu, \nu, {}^{2S+1}L^\pi; Z) = \frac{f_1(nl; {}^{2S+1}L^\pi)}{Z} + \frac{f_2({}^{2S+1}L^\pi)}{Z} \pm \sum_{k=1}^q \sum_{k'=1}^{q'} f_1^{k'} F(n, \mu, \nu, s) \times \left(\frac{1}{Z} \right)^k \quad (3.2)$$

La quantité $\pm \sum_{k=1}^q \sum_{k'=1}^{q'} f_1^{k'} F(n, \mu, \nu, s) \times \left(\frac{1}{Z} \right)^k$ est un terme correctif introduit pour stabiliser les valeurs des énergies de résonance de sorte que le défaut quantique soit constant lorsque n augmente, les termes correctifs étant exprimés en fonction de la constante d'écran f_k ayant la plus petite valeur (ici f_1). Dans les expressions (3.1) et (3.2), s désigne le spin de l'électron occupant l'orbitale nl ($s = 1/2$) et μ et ν ($\nu > \mu$) sont les valeurs du nombre quantique principal n utilisées pour déterminer empiriquement les constantes d'écran f_1 et f_2 dans l'expression (3.2). On remarquera alors que deux valeurs expérimentales sont suffisantes pour déterminer les constantes d'écran dans le développement (3.2) puisque qu'il n'y a plus que deux inconnues f_1 et f_2 . En utilisant (3.2) l'énergie de résonance des séries de Rydberg des systèmes atomiques à plusieurs électrons s'écrit alors ;

$$E_n = E_\infty - \frac{Z^2}{n^2} \left\{ 1 - \frac{f_1(nl; {}^{2S+1}L^\pi)}{Z} - \frac{f_2({}^{2S+1}L^\pi)}{Z} \pm f_1 \sum_{k=1}^q F(n, \mu, \nu, s) \times \left(\frac{1}{Z} \right)^k \right\}^2 \quad (3.3)$$

Dans la pratique, de très bons résultats sont obtenus en posant :

$$f_1(nl, {}^{2S+1}L^\pi) = \frac{f_1({}^{2S+1}L^\pi)}{(n-1)}$$

L'expression (3.3) s'écrit alors sous la forme définitive :

$$E_n = E_\infty - \frac{Z^2}{n^2} \left\{ 1 - \frac{f_1({}^{2S+1}L^\pi)}{Z(n-1)} - \frac{f_2({}^{2S+1}L^\pi)}{Z} \pm \sum_{k=1}^q \sum_{k'=1}^{q'} f_1^{k'} F(n, \mu, \nu, s) \times \left(\frac{1}{Z} \right)^k \right\}^2 \quad (3.4)$$

De plus, dans certains cas, on a besoin de calculer les énergies de résonance pour toute une série isoélectronique de systèmes atomiques, par exemple systèmes héliumoïdes, lithiuoïdes, bérylliuoïdes, etc. Dans ce cas, les constantes d'écran f_1 et f_2 sont déterminées à partir des valeurs expérimentales des énergies de résonance d'un des systèmes atomiques de la série isoélectronique considérée. Par exemple on peut considérer He ou Li^+ , ou..., pour les systèmes héliumoïdes, Li ou Be^+ , ou..., pour les systèmes lithiuoïdes, Be ou B^+ , ou..., pour les systèmes bérylliuoïdes, etc. On désigne alors par Z_0 la charge nucléaire du système atomique X considéré pour déterminer empiriquement f_1 et f_2 et par Z la charge nucléaire de la série isoélectronique de X. Dans ce cas, l'énergie de résonance s'écrit d'après (3.4) :

$$E_n = E_\infty - \frac{Z^2}{n^2} \left\{ 1 - \frac{f_1({}^{2S+1}L^\pi)}{Z(n-1)} - \frac{f_2({}^{2S+1}L^\pi)}{Z} \pm \sum_{k=1}^q \sum_{k'=1}^{q'} f_1^{k'} F(n, \mu, \nu, s) \times \left(\frac{1}{Z} \right)^k \right\}^2 \quad (3.5)$$

Comme l'indique les expressions générales (3.4) et (3.5), la seule difficulté réside dans la construction du facteur correctif

$$\pm \sum_{k=1}^q \sum_{k'=1}^{q'} f_1^{k'} F(n, \mu, \nu, s, Z_0) \times \left(\frac{1}{Z} \right)^k$$

Dans la pratique, l'expression correcte de ce facteur est recherchée par itération. On teste expression après expression et on arrête l'itération à partir de la dernière expression qui donne un défaut quantique constant lorsqu'on fait croître le nombre quantique n le long de la série de Rydberg considérée.

3.1.2. Analyse des énergies de résonance

Comme nous l'avons précisé au chapitre 2, l'analyse des énergies de résonance est généralement faite en utilisant l'expression standard du développement du défaut quantique (2.9) que nous rappelons:

$$E_n = E_\infty - \frac{RZ_{core}^2}{(n-\delta)^2}$$

Dans ce travail, nous présentons une nouvelle procédure d'analyse des énergies de résonance basée sur le calcul de la charge effective Z^* (SAKHO 2013 a). Pour définir Z^* , réécrivons l'expression générale (3.5) sous une forme analogue à l'expression standard du développement du défaut quantique (2.9). On obtient en y introduisant le Rydberg $Ryd = R$:

$$E_n = E_\infty - \frac{Z^{*2}}{n^2} R \quad (3.6)$$

La charge effective Z^* est alors définie par l'expression générale (SAKHO 2013 a) :

$$Z^* = Z \left\{ 1 - \frac{f_1(2S+1)L^\pi}{Z(n-1)} - \frac{f_2(2S+1)L^\pi}{Z} \pm \sum_{k=1}^q \sum_{k'=1}^{q'} f_1^{k'} F(n, \mu, \nu, s) \times \left(\frac{1}{Z} \right)^k \right\} \quad (3.7)$$

En comparant les expressions (2.9) et (3.3), on établit la relation entre la charge effective Z^* et le défaut quantique comme suit :

$$Z^* = \frac{Z_{core}}{\left(1 - \frac{\delta}{n}\right)} \quad (3.8)$$

Cette équation indique que :

$$\begin{cases} Z^* \geq Z_{core} & Si \ \delta \geq 0 \\ Z^* \leq Z_{core} & Si \ \delta \leq 0 \\ \lim_{n \rightarrow \infty} Z^* = Z_{core} \end{cases} \quad (3.9)$$

Ainsi, dans le cadre de la méthode de la constante d'écran par unité de charge nucléaire, les énergies de résonance mesurées ou calculées sont précises si les conditions d'analyse CEUCN/SCUCN sont satisfaites. De plus, les conditions (3.9) montrent que le calcul de Z^* permet de connaître directement Z_{core} (ce qui permet de connaître la charge de l'ion résiduel après le processus de photoionisation résonante) et de préciser le signe du défaut quantique sans avoir à le calculer ou le mesurer.

3.1.3. Principe de détermination des constantes d'écran

Les constantes d'écran f_i dans les expressions générales (3.2) et (3.5) étant déduites des valeurs expérimentales, les paramètres f_i sont alors déterminés empiriquement avec une certaine erreur absolue liée aux erreurs de mesures expérimentales.

Dans le cadre de la méthode de la constante d'écran par unité de charge nucléaire, la constante d'écran f_i est déterminée avec une erreur absolue Δf_i . On écrit alors les constantes d'écran comme suit : $f_i = f_{i\text{exp}} \pm \Delta f_i$.

Si l'énergie de résonance $E_n = E_{\text{exp}} \pm \Delta E$, on calcule les constantes d'écran f_i^\pm comme suit :

$$\begin{cases} E_n^+ = E_{\text{exp}} + \Delta E \Rightarrow f_i^+ \\ E_n^- = E_{\text{exp}} - \Delta E \Rightarrow f_i^- \end{cases} \quad (3.10)$$

En utilisant les valeurs des énergies de résonance pour $n = \nu$ et $n = \mu$ des séries de Rydberg considérées pour déterminer les f_i , il vient :

$$\begin{cases} E_\nu^+ = E_{\text{exp}} + \Delta E \\ E_\mu^+ = E_{\text{exp}} + \Delta E \end{cases} \Rightarrow f_1^+ \text{ et } f_2^+ ; \quad \begin{cases} E_\nu^- = E_{\text{exp}} - \Delta E \\ E_\mu^- = E_{\text{exp}} - \Delta E \end{cases} \Rightarrow f_1^- \text{ et } f_2^- \quad (3.11)$$

Sous une forme condensée, on obtient :

$$\begin{cases} E_\nu^\pm = E_{\text{exp}} \pm \Delta E \\ E_\mu^\pm = E_{\text{exp}} \pm \Delta E \end{cases} \Rightarrow f_1^\pm \text{ et } f_2^\pm \quad (3.12)$$

Nous déclinons dans ce qui suit le principe de détermination des erreurs absolues Δf_i et ΔX respectivement sur les constantes d'écran f_i et sur les valeurs semi-empiriques des paramètres de résonance (énergies et largeurs naturelles).

3.1.4. Principe de détermination des erreurs absolues

Les erreurs absolues Δf_i sur les constantes d'écran f_i sont déterminées par l'expression suivante :

$$\Delta f_i = \sqrt{\frac{|f_i - f_i^+|^2 + |f_i - f_i^-|^2}{2}} \quad (3.13)$$

Quant aux paramètres de résonance X (énergie et largeurs naturelles), les erreurs absolues sont estimées à partir de l'expression :

$$\Delta X_n = \frac{|X_n(f_1, f_2) - X_n(f_1^+, f_2^+)| + |X_n(f_1, f_2) - X_n(f_1^-, f_2^-)|}{2} \quad (3.14)$$

Cette expression générale permet d'estimer les erreurs absolues ΔE et $\Delta \Gamma$ respectivement pour les énergies de résonance ($X = \Delta E$) et les largeurs de résonance ($X = \Delta \Gamma$) des séries de Rydberg des systèmes atomiques à plusieurs électrons.

Pour mieux comprendre, nous allons passer aux calculs de détermination des constantes d'écran f_i , des incertitudes Δf_i et celles ΔE dans les résonances d'énergie pour la série de Rydberg $1s^2 2s^2 2p^2 ({}^1D)nd ({}^2P)$ de l'ion O^+ .

A partir des mesures ALS, on obtient en (eV)

$$E_{\text{exp}} = [({}^1D)5d] = 30,393 \pm 0,017 \text{ eV} \quad \text{et} \quad E_{\text{exp}} = [({}^1D)6d] = 31,081 \pm 0,017 \text{ eV}$$

En utilisant $E_\infty = 32,617 \text{ eV}$,

On convertit l'expression d'énergie de Rydberg en eV : $1\text{Ryd} = 13,60569 \text{ eV}$. La détermination de f_1 et f_2 se fait en utilisant un système d'équation et on trouve :

$$\begin{cases} f_1 = -0,110680411 \\ f_2 = 6,006154442 \end{cases}$$

Nous obtenons les paramètres f_1^+ f_2^+ f_1^- f_2^- en tenant compte de l'équation (3.11)

$$\begin{cases} E_5^+ = E_{\text{exp}} + \Delta E = 30,393 + 0,017 \\ E_6^+ = E_{\text{exp}} + \Delta E = 31,081 + 0,017 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} f_1^+ = -0,161352328 \\ f_2^+ = 6,027476016 \end{cases} \quad (3.15)$$

$$\begin{cases} E_5^- = E_{\text{exp}} - \Delta E = 30,393 - 0,017 \\ E_6^- = E_{\text{exp}} - \Delta E = 31,081 - 0,017 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} f_1^- = -0,024285516 \\ f_2^- = 5,977750013 \end{cases}$$

En utilisant les résultats (3.15), on obtient de l'équation (3.13)

$$\Delta f_1 = 0,07082274 \quad \text{et} \quad \Delta f_2 = 0,025113951$$

Les constantes d'écran f_1 et f_2 sont expérimentées avec les chiffres corrects comme suit :

$$f_1 = -0,111 \pm 0,071 \quad \text{et} \quad f_2 = 6,006 \pm 0,025$$

3.2. Calcul des énergies de résonance des séries de Rydberg $1s^2 2s^2 2p^2(^1D)ns(^2D)$ et $1s^2 2s^2 2p^2(^1D)nd(^2P)$ de l'ion O^+ .

3.2.1. Valeurs des constantes d'écran

Les expressions stabilisées des énergies de résonance de la série $1s^2 2s^2 2p^2(^1D)ns(^2D)$ et $1s^2 2s^2 2p^2(^1D)nd(^2P)$ de l'ion O^+ sont les suivantes :

Pour les séries de Rydberg $1s^2 2s^2 2p^2(^1D)ns(^2D)$

$$E_n = E_\infty - \frac{Z^2}{n^2} \left\{ 1 - \frac{f_1(^2D)}{Z(n-1)} - \frac{f_2(^2D)}{Z} \right\}^2 \quad (3.16)$$

Pour les séries de Rydberg $1s^2 2s^2 2p^2(^1D)nd(^2P)$

$$E_n = E_\infty - \frac{Z^2}{n^2} \left\{ 1 - \frac{f_1(^2P)}{Z(n-1)} - \frac{f_2(^2P)}{Z} \right\}^2 \quad (3.17)$$

Les constantes d'écran f_1 dans (3.15) sont déterminées en utilisant les valeurs expérimentales des énergies de résonance obtenues par ALS pour les états de Rydberg $1s^2 2s^2 2p^2(^1D)ns(^2D)$ et $1s^2 2s^2 2p^2(^1D)nd(^2P)$ de l'ion O^+ . Les résultats trouvés sur la base des expressions (3.15) sont consignés dans le **tableau 2** ci-dessous.

Tableau 2 : Valeurs des constantes d'écran f_i déterminées à partir des énergies de résonance E_n (en eV) des états $1s^2 2s^2 2p^2 ({}^1D)ns ({}^2D)$ et $1s^2 2s^2 2p^2 ({}^1D)nd ({}^2P)$ de l'ion O^+ , mesurées par ALS. La valeur de l'énergie limite E_∞ est tirée de NIST.

Etats	ν	μ	E_n	E_∞	f_1	f_2
${}^2P^o - 2s^2 2p^2 ({}^1D)nd ({}^2P)$						
(1D)5d	5	-	30,393	32,617	$-0,111 \pm 0,071$	$6,006 \pm 0,025$
(1D)6d	-	6	31,081			
${}^2P^o - 2s^2 2p^2 ({}^1D)ns ({}^2D)$						
(1D)6s	6	-	30,578	32,617	$-1,624 \pm 0,114$	$6,002 \pm 0,032$
(1D)7s	-	7	31,188			
${}^2D^o - 2s^2 2p^2 ({}^1D)nd ({}^2D)$						
(1D)5d	5	-	32,083	34,311	$-0,147 \pm 0,069$	$6,013 \pm 0,025$
(1D)6d	-	6	32,775			
${}^2D^o - 2s^2 2p^2 ({}^1D)ns ({}^2D)$						
(1D)6s	6	-	32,267	34,311	$-1,686 \pm 0,114$	$6,012 \pm 0,032$
(1D)7s	-	7	32,881			

3.2.2. Expression explicite des énergies totales

En utilisant l'expression générale (3.5) de l'énergie de résonance, on obtient pour les séries de Rydberg $1s^2 2s^2 2p^2 ({}^1D)ns ({}^2D)$ et $1s^2 2s^2 2p^2 ({}^1D)nd ({}^2P)$ de l'ion O^+ ($Z=Z_0=8$) :

Pour les séries de Rydberg $1s^2 2s^2 2p^2 ({}^1D)ns ({}^2D)$

$$E_n = E_\infty - \frac{Z^2}{n^2} \left\{ 1 - \frac{f_1({}^2D)}{Z(n-1)} - \frac{f_2({}^2D)}{Z} + \frac{f_1^2({}^2D)}{Z^2} \times \frac{(n-\nu)^2 \times (n-\mu)}{(n+\nu-\mu)^2 \times (n+\nu-\mu-s-1)^2} \right\}^2 \quad (3.18)$$

Pour les séries de Rydberg $1s^2 2s^2 2p^2 ({}^1D)nd ({}^2P)$

$$E_n = E_\infty - \frac{Z^2}{n^2} \left\{ 1 - \frac{f_1({}^2P)}{Z(n-1)} - \frac{f_2({}^2P)}{Z} + \frac{f_1^2({}^2P)}{Z^2} \times \frac{(n-\nu)^2 \times (n-\mu)}{(n+\nu-\mu)^2 \times (n+\nu-\mu-s-1)^2} \right\}^2 \quad (3.19)$$

Dans ces expressions, ν et μ avec ($\mu > \nu$) sont les valeurs du nombre quantique principal n des états $1s^2 2s^2 2p^2 (^1D)ns (^2D)$ et $1s^2 2s^2 2p^2 (^1D)nd (^2P)$ de l'ion O^+ utilisées pour évaluer empiriquement les constants d'écran f_i dans les formules (3.10) et (3.13). De plus, E_∞ est l'énergie limite de la série et obtenue à partir de la base de données atomiques NIST, National Institute of Standards and Technology.

3.2.3. Présentation et discussion des résultats obtenus

Les résultats obtenus pour le calcul des énergies de résonance (E_n , en eV), des défauts quantiques (δ) et des charges effectives (Z^*) sont regroupés dans les tableaux 2 – 6 et comparés aux quelques résultats expérimentaux ALS disponibles dans la littérature. L'analyse des valeurs des énergies calculées est faite sur la base de l'expression générale (2.10) du défaut quantique, de la charge effective (3.7) et sur les conditions d'analyse SCUNC (3.9) préconisées par le présent formalisme. Nous rappelons ces expressions :

$$\delta = n - Z_{core} \sqrt{\frac{R}{(E_\infty - E_n)}}$$

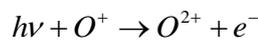
$$Z^* = Z \left\{ 1 - \frac{f_1(2S+1)L^\pi}{Z(n-1)} - \frac{f_2(2S+1)L^\pi}{Z} \pm \sum_{k=1}^q \sum_{k'=1}^{q'} f_1^{k'} F(n, \mu, \nu, s) \times \left(\frac{1}{Z}\right)^k \right\}$$

$$\begin{cases} Z^* \geq Z_{core} & \text{Si } \delta \geq 0 \\ Z^* \leq Z_{core} & \text{Si } \delta \leq 0 \\ \lim_{n \rightarrow \infty} Z^* = Z_{core} \end{cases}$$

Dans le **tableau 3**, nous comparons nos résultats sur le calcul des énergies de résonance (E_n , en eV), du défaut quantique (δ) et des charges effectives (Z^*) des séries de Rydberg $^2P^o - 2s^2 2p^2 (^1D)nd (^2P)$ de l'ion O^+ avec les résultats expérimentaux ALS (Advanced Light Source) obtenus par la Covington et al., (2003). La comparaison montre que nos résultats sont généralement en très bon accord avec ceux obtenus par les auteurs précités. De plus, comparativement aux valeurs expérimentales, de très bonnes concordances sont observées puisque les écarts énergétiques entre nos résultats et les valeurs ALS (Covington et al., 2003) sont plus petits que 0,01 eV jusqu'à $n = 30$. Concernant le défaut quantique (δ), on trouvera qu'il a une valeur moyenne de 0,053 jusqu'à $n = 30$. Dans le corps de leur article, (Covington et al., 2003) ont trouvé pour le défaut quantique une valeur moyenne égale à 0,054 en utilisant

pour le Rydberg la valeur 13,6057 eV (*dans ce présent calcul nous avons utilisé la valeur 13,60569 eV*) et pour l'énergie limite la valeur 32,169 eV que nous avons utilisée et tirée de NIST (Covington et al., 2003). Néanmoins, on peut constater le bon accord entre les deux valeurs moyennes théorique 0,053 (*présent résultat*) et expérimentale 0,054 (Covington et al., 2003). Pour ce qui concerne les résultats expérimentaux de ALS, deux valeurs expérimentales ont été reportées pour les deux états de Rydberg $2s^2 2p^2 ({}^1D)5d ({}^2P)$ et $2s^2 2p^2 ({}^1D)6d ({}^2P)$ respectivement égales à (*en eV*) 30,393 et 31,081. Ces résultats expérimentaux sont en très bon accord avec nos résultats respectivement à 30,3930 eV et 31,0810 eV.

L'expression (2.10) n'est pas définie pour $n \rightarrow \infty$. Cependant, on peut remarquer que la charge effective Z^* est bien définie pour $n \rightarrow \infty$. Le processus de photoionisation directe de l'ion O^+ peut se traduire par l'équation :



On déduit de cette équation la valeur de charge électrique $Z_{core} = 2,0$. Cette valeur est directement obtenue à partir de Z^* pour $n \rightarrow \infty$. On voit que pour $n = 20$, on trouve $Z^* = 1,996 \approx 2,0 = Z_{core}$. De plus, on remarque que $Z^* \leq Z_{core}$ car le défaut quantique est négatif conformément aux conditions d'analyse SCUNC (3.9) des énergies de résonance. Pour mieux apprécier la précision de nos calculs CEUCN, nous avons tracé sur la **figure 3.1**, les courbes de comparaison de nos résultats sur le calcul des énergies de résonance (E_n en eV) des séries de Rydberg ${}^2P^o - 2s^2 2p^2 ({}^1D)nd ({}^2P)$ avec quelques résultats expérimentaux trouvés dans la littérature consultée. Ces figures confirment les bonnes concordances entre nos résultats avec ceux des auteurs cités dans les **tableaux 4 et 5**.

Dans le **tableau 4**, nous avons listé les valeurs des énergies de résonance (E_n en eV), défaut quantique (δ), des charges effectives (Z^*) des séries de Rydberg ${}^2P^o - 2s^2 2p^2 ({}^1D)ns ({}^2D)$ de l'ion O^+ . Nos résultats SCUNC sont comparés aux résultats expérimentaux ALS (Advanced Light Source) de Covington *et al.*, (2003). On peut attirer l'attention sur le très bon accord entre nos résultats et ceux de Covington *et al.*, (2003) jusqu'à $n = 30$. L'accord entre nos résultats SCUNC et les résultats expérimentaux ALS (Covington *et al.*, 2003) est excellent remarquant que les écarts énergétiques entre nos résultats et les valeurs ALS n'ont jamais dépassé 0,005 eV jusqu'à $n = 30$. Le défaut quantique δ est pratiquement constant sur l'ensemble des états lorsque n augmente avec une valeur moyenne de 0,829 en excellent accord avec la valeur moyenne expérimentale 0,822 obtenue par (Covington *et al.*, 2003). De plus, on notera que la charge effective Z^* est bien définie pour $n \rightarrow \infty$. On trouve pour la charge effective

$Z^* = 2,0215 \approx 2,0 = Z_{core}$. De plus, on remarque que $Z^* \geq Z_{core}$ puisque le défaut quantique est positif conformément aux conditions d'analyse (3.9) des énergies de résonance. Ces bonnes concordances sont confirmées par les courbes de comparaisons indiquées sur la **figure 3.1**. Dans les **tableaux 5**, nous avons regroupé nos résultats sur le calcul des énergies de résonance (E_n , en eV), défaut quantique (δ) et charge effective (Z^*) des séries de Rydberg $^2D^o - 2s^2 2p^2 (^1D)nd (^2D)$ de l'ion O^+ . Nos résultats CEUCN sont comparés aux résultats expérimentaux ALS (Covington *et al.*, 2003). De très bons accords sont obtenus jusqu'à $n=30$ comme le confirme les courbes de comparaison la **figure 3.2**.

Le **tableau 6**, indique nos résultats sur le calcul des énergies de résonance (E_n , en eV), défaut quantique (δ) et charge effective (Z^*) des séries de Rydberg $^2D^o - 2s^2 2p^2 (^1D)ns (^2D)$ de l'ion O^+ . Une lecture comparée des résultats consignés dans ce tableau montre un bon accord entre nos résultats et ceux des auteurs précités et cela jusqu'à $n=30$. L'observation des courbes de comparaison de la **figure 3.2** affirme ces accords très satisfaisants.

Tableau 3 : Energie de résonance (E_n , en eV), défaut quantique (δ) et charge effective (Z^*) de la série de Rydberg $^2P^o - 2s^2 2p^2 (^1D)nd (^2P)$ provenant de l'ion O^+ . Les résultats actuels (SCUNC) sont comparés aux données expérimentales des mesures de la ALS. Les incertitudes dans les énergies expérimentales sont indiquées comme étant 0,017 eV. La valeur de $Z_{core} = 2$

n	SCUNC			ALS		
	E_n (eV)	δ	Z^*	E_n (eV)	δ	$ \Delta E_r $
5	30,3930	0,053	2,0215	30,393	0,054	0,0000
6	31,0810	0,048	2,0160	31,081	0,048	0,0000
7	31,4926	0,043	2,0123	31,496	0,033	0,0034
8	31,7584	0,039	2,0097	31,762	0,023	0,0036
9	31,9399	0,035	2,0077	31,948	-0,017	0,0081
10	32,0694	0,031	2,0061			
11	32,1650	0,027	2,0049			
12	32,2376	0,024	2,0039			
13	32,2940	0,020	2,0031			
14	32,3387	0,017	2,0024			
15	32,3747	0,013	2,0018			
16	32,4041	0,010	2,0012			
17	32,4285	0,007	2,0008			
18	32,4490	0,004	2,0004			
19	32,4662	0,000	2,0000			
20	32,4810	-0,003	1,9997			
21	32,4937	-0,006	1,9994			
22	32,5047	-0,009	1,9991			
23	32,5142	-0,012	1,9989			
24	32,5226	-0,016	1,9987			
25	32,5301	-0,019	1,9985			
26	32,5366	-0,022	1,9983			
27	32,5425	-0,025	1,9981			
28	32,5477	-0,028	1,9979			
29	32,5524	-0,031	1,9978			
30	32,5567	-0,034	1,9977			
...
∞	32,617			32,617		

$|\Delta E_r| = |E^{SCUNC} - E^{exp}|$: écart énergétique entre nos résultats SCUNC et les valeurs expérimentales ALS Covington et al (2003)

Tableau 4 : Energie de résonance (E_n , en eV), défaut quantique (δ) et charge effective (Z^*) de la série de Rydberg $^2P^o - 2s^2 2p^2 (^1D)ns (^2D)$ provenant de l'ion O^+ . Les résultats actuels (SCUNC) sont comparés aux données expérimentales des mesures de la ALS. Les incertitudes dans les énergies expérimentales sont indiquées comme étant 0,017 eV. La valeur de $Z_{core} = 2$

n	SCUNC			ALS		
	E_n (eV)	δ	Z^*	E_n (eV)	δ	$ \Delta E_r $
6	30,5781	0,833	2,3227	30,578	0,834	0,0001
7	31,1881	0,829	2,2686	31,188	0,829	0,0001
8	31,5600	0,825	2,2299	31,561	0,822	0,0001
9	31,8034	0,821	2,2009			
10	31,9714	0,818	2,1783			
11	32,0923	0,816	2,1603			
12	32,1821	0,814	2,1455			
13	32,2507	0,811	2,1332			
14	32,3042	0,810	2,1228			
15	32,3468	0,808	2,1138			
16	32,3813	0,806	2,1061			
17	32,4095	0,804	2,0993			
18	32,4330	0,803	2,0934			
19	32,4527	0,801	2,0881			
20	32,4694	0,800	2,0833			
21	32,4836	0,798	2,0790			
22	32,4959	0,797	2,0752			
23	32,5066	0,795	2,0716			
24	32,5159	0,794	2,0684			
25	32,5241	0,793	2,0655			
26	32,5314	0,791	2,0628			
27	32,5378	0,790	2,0603			
28	32,5435	0,789	2,0580			
29	32,5486	0,787	2,0558			
30	32,5532	0,786	2,0538			
...
∞	32,617			32,617		

$|\Delta E_r| = |E^{SCUNC} - E^{exp}|$: écart énergétique entre nos résultats SCUNC et les valeurs expérimentales ALS Covington et al (2003)

Tableau 5 : Energie de résonance (E_n , en eV), défaut quantique (δ) et charge effective (Z^*) de la série de Rydberg $^2D^o - 2s^2 2p^2 (^1D)nd (^2D)$ provenant de l'ion O^+ . Les résultats actuels (SCUNC) sont comparés aux données expérimentales des mesures de la ALS. Les incertitudes dans les énergies expérimentales sont indiquées comme étant 0,017 eV. La valeur de $Z_{core} = 2$

n	SCUNC			ALS		
	E_n (eV)	δ	Z^*	E_n (eV)	δ	$ \Delta E_r $
5	32,0830	0,058	2,0233	32,083	0,054	0,0000
6	32,7750	0,048	2,0160	32,775	0,042	0,0000
7	33,1880	0,039	2,0111			
8	33,4542	0,030	2,0076			
9	33,6357	0,022	2,0050			
10	33,7652	0,015	2,0029			
11	33,8606	0,007	2,0013			
12	33,9331	0,000	1,9999			
13	33,9893	-0,007	1,9988			
14	34,0339	-0,014	1,9979			
15	34,0698	-0,021	1,9971			
16	34,0992	-0,028	1,9964			
17	34,1235	-0,035	1,9958			
18	34,1438	-0,042	1,9952			
19	34,1610	-0,049	1,9947			
20	34,1757	-0,056	1,9943			
21	34,1883	-0,063	1,9939			
22	34,1993	-0,070	1,9936			
23	34,2088	-0,077	1,9933			
24	34,2172	-0,084	1,9930			
25	34,2246	-0,091	1,9927			
26	34,2311	-0,097	1,9925			
27	34,2369	-0,104	1,9922			
28	34,2421	-0,111	1,9920			
29	34,2468	-0,118	1,9918			
30	34,2510	-0,125	1,9916			
...
∞	34,311			34,311		

$|\Delta E_r| = |E^{SCUNC} - E^{exp}|$: écart énergétique entre nos résultats SCUNC et les valeurs expérimentales ALS Covington et al (2003)

Tableau 6 : Energie de résonance (E_n , en eV), défaut quantique (δ) et charge effective (Z^*) de la série de Rydberg $^2D^\circ - 2s^2 2p^2 (^1D)ns (^2D)$ provenant de l'ion O^+ . Les résultats actuels (SCUNC) sont comparés aux données expérimentales des mesures de la ALS. Les incertitudes dans les énergies expérimentales sont indiquées comme étant 0,017 eV. La valeur de $Z_{core} = 2$

n	SCUNC			ALS		
	E_n (eV)	δ	Z^*	E_n (eV)	δ	$ \Delta E_r $
6	32,2670	0,840	2,3256	32,267	0,836	0,0000
7	32,8810	0,831	2,2694	32,881	0,825	0,0000
8	33,2546	0,823	2,2292	33,251	0,825	0,0036
9	33,4987	0,815	2,1991			
10	33,6670	0,808	2,1757			
11	33,7879	0,800	2,1570			
12	33,8776	0,794	2,1416			
13	33,9461	0,787	2,1289			
14	33,9996	0,780	2,1180			
15	34,0421	0,774	2,1088			
16	34,0765	0,767	2,1007			
17	34,1046	0,761	2,0937			
18	34,1280	0,755	2,0875			
19	34,1476	0,748	2,0820			
20	34,1643	0,742	2,0771			
21	34,1785	0,736	2,0726			
22	34,1907	0,730	2,0686			
23	34,2013	0,724	2,0650			
24	34,2106	0,718	2,0616			
25	34,2187	0,712	2,0586			
26	34,2259	0,705	2,0558			
27	34,2323	0,699	2,0532			
28	34,2380	0,693	2,0508			
29	34,2431	0,687	2,0486			
30	34,2477	0,681	2,0465			
...
∞	34,311			34,311		

$|\Delta E_r| = |E^{SCUNC} - E^{exp}|$: écart énergétique entre nos résultats SCUNC et les valeurs expérimentales ALS Covington et al (2003)

Figure 3.1. Courbes de comparaison de nos résultats sur le calcul des énergies de résonance (Er en Rydberg) des séries de Rydberg $^2P^o - 2s^2 2p^2 (^1D)nd (^2P)$, $ns (^2D)$ dominant dans le spectre de raies de l'ion O^+ avec quelques résultats théoriques.

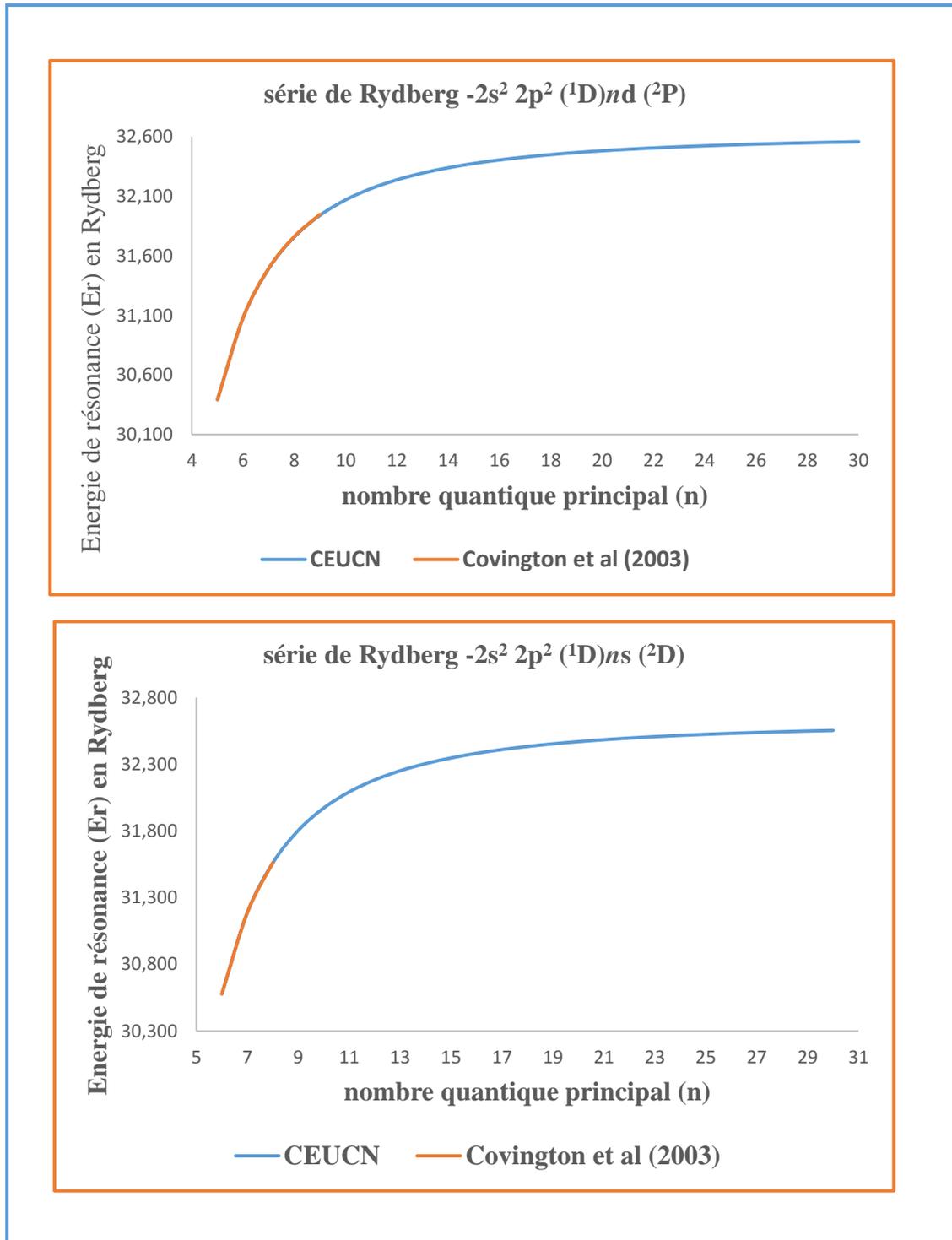
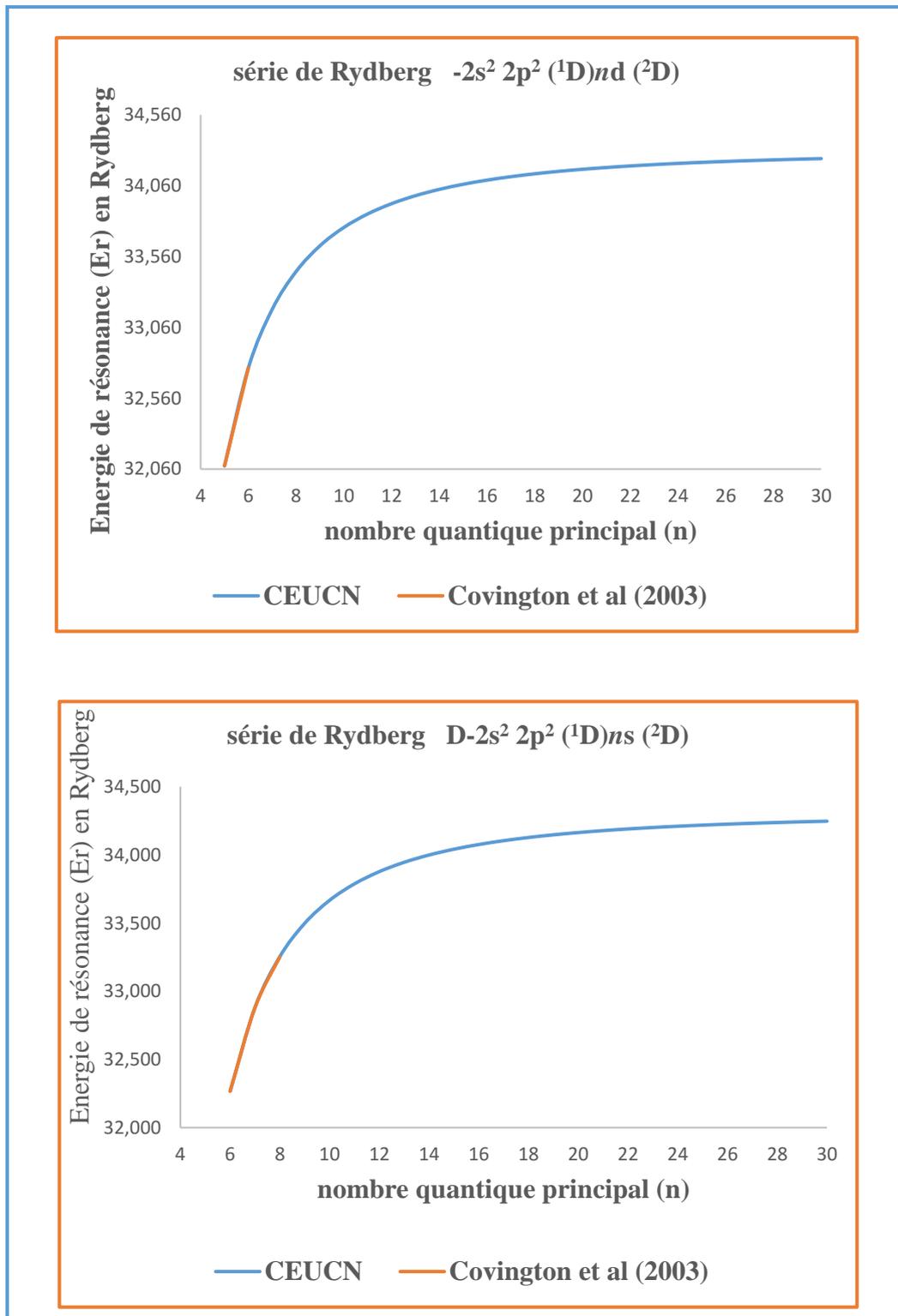


Figure 3.2. Courbes de comparaison de nos résultats sur le calcul des énergies de résonance (E_r en Rydberg) des séries de Rydberg $^2D^o - 2s^2 2p^2 (^1D)nd (^2D)$, $ns (^2D)$ dominant dans le spectre de raies de l'ion O^+ avec quelques résultats théoriques.



Conclusion et perspectives

Dans ce mémoire de master, nous avons appliqué pour la première fois, la méthode de la Constante d'Écran par Unité de Charge Nucléaire (CEUCN) ou sous sa dénomination anglaise, Screening Constant by Unit Nuclear Charge (SCUNC) aux calculs des énergies de résonance, du défaut quantique et de la charge effective des séries de Rydberg $1s^2 2s^2 2p^2 (^1D)ns (^2D)$ et $1s^2 2s^2 2p^2 (^1D)nd (^2P)$ de l'ion O^+ . Le formalisme général de la méthode de CEUCN/ SCUNC a fait l'objet de comparaison entre nos résultats théoriques et ceux expérimentaux disponibles. En général, les résultats que nous avons obtenus sur le calcul des énergies de résonance sont en bon accord avec les résultats retrouvés dans la littérature consultée.

Par ailleurs, l'analyse des énergies de résonance des séries de Rydberg des systèmes atomiques à plusieurs électrons était faite et continue de se faire sur la base de la formule standard du défaut quantique δ . À travers le formalisme général de la méthode CEUCN/SCUNC présenté dans ce mémoire, nous avons pu proposer une nouvelle procédure très utile d'analyse des énergies de résonance basée sur la détermination de la charge nucléaire effective Z^* et de la charge électrique Z_{core} en unité de charge élémentaire e de l'ion résiduel obtenu après le processus de photoionisation directe et de préciser le signe du défaut quantique pour une série de Rydberg donnée sans avoir à le calculer ou à le mesurer.

Dans ce présent travail, les renseignements que nous pouvons tirer sont les suivants :

- Nos résultats théoriques sont en bonne concordance avec ceux expérimentaux.
- Parmi les avantages de la méthode CEUCN/SCUNC, on peut retenir la simplicité du formalisme présenté et qui permet d'obtenir des valeurs très précises des énergies de résonance jusqu'à des états de Rydberg hautement excités avec un défaut quantique pratiquement constant jusqu'à $n = 100$. Contrairement à la méthode CEUCN/SCUNC, les techniques expérimentales et théoriques les plus sophistiquées ne permettent pas d'avoir des valeurs de ces énergies au-delà de $n = 30$ du fait du recouvrement des pics des sections efficaces de photoionisation pour les valeurs élevées de n .
- Il faut aussi savoir que la méthode CEUCN/SCUNC est victime au moins de deux inconvénients. Jusqu'à présent CEUCN/SCUNC devient inopérante en l'absence de résultats expérimentaux. C'est là le véritable problème de cette méthode. Comme on peut s'en apercevoir à divers endroits de ce manuscrit, la détermination des constantes d'écran f_1 et f_2 est faite sur la base de deux valeurs des énergies de résonance expérimentales pour une série de Rydberg donnée. Des résultats CEUCN/SCUNC ne peuvent donc pas être obtenus si f_1 et f_2 ne sont pas connus. Par conséquent, l'une des

principales perspectives à dégager et de chercher à déterminer théoriquement les constantes d'écran f_1 , ce qui permettrait de s'affranchir de la disponibilité de résultats expérimentaux.

Pour la suite de notre travail, il serait préférable d'envisager d'autres études pour améliorer ses limites citées ci-dessus.

Bibliographie

1. Al Shorman, M.M., Gharaibeh, M.F., Bizau, J.-M., Cubaynes, D., Guilbaud, S., El Hassan, N., Miron, C., Nicolas, C., Robert, E., Sakho, I., Blancard, C. and McLaughlin, B.M. (2013). *K-Shell Photoabsorption of Be-like and Li-like ions of Atomic Nitrogen. Experiment and Theory.* J. Phys. B. At. Mol. Opt. Phys, **46**, 195701.
2. Bizau, J.-M., Cubaynes, D., Esteva, J.-M., Wuilleumier F.J., Blancard C., Bruneau, J., Champeaux, J.P., Compant la Fontaine, A., Couillaud, C., Marmoret, R., Rémont, C., Hitz, D., Delaunay, M., Haque, N., Deshmukh, P.C., Zhou, H.L. and Manson, S.T. (2001). Absolute Measurements and Theoretical Calculations of Photoionization Cross-Sections along the Isonuclear Sequence of Multiply Charged Barium Ions. Phys. Rev. Lett, **87**, 273002.
3. Bregman, J.N. and Harrington, J.P. (1986). Photoionization in the halo of the Galaxy. Astrophys. J, **309**, 833.
4. Bruneau, J. (1984). *Correlation and relaxation effects in ns^2 - $nsnp$ transitions.* J. Phys. B, **17**, 3009.
5. Covington, A.M., Aguilar, A., Covington, I.R., Hinojosa, G., Shirley, C.A., Phaneuf, R.A., Álvarez, I., Cisneros, C., Dominguez-Lopez, I., Sant'Anna, M.M., Schlachter, A.S., Ballance, C.P. and McLaughlin, B.M. (2011). Valence-shell photoionization of chlorinelike Ar⁺ ions. Phys. Rev. A **84**, 013413.
6. Dehz, P. and Ederer, D. L. (1973). Photoionization resonance profil parameter of the 3s3p 1P, two-electron excitation in He I. J. Phys. B, **6**, L59.
7. El Hassan, N. (2010). *Étude des processus de photoexcitation et de photoionisation dans les ions multichargés.* Thèse, Université Paris Sud, N° 9565
8. Fano, U. (1961). *Effects of Configuration Interaction and Phase Shifts.* Phys. Rev, **124**, 1866.
9. Faye, M., Diop, B., Guèye, M., Sakho, I., Ndao, A. S., Biaye, M. and Wagué, A. (2013). Calculations of high lying energy resonances in the photoionization spectra of Ne⁺ using the Screening Constant by Unit Nuclear Charge method. Rad. Phys. Chem. **85**, 1.
10. Herrick, D.R. and Sinanoglu, O. (1975). Group theoretic prediction of configuration mixing effects due to Coulomb repulsions in atoms with applications to doubly-excited spectra. J. Chem. Phys, **62**, 886.
11. Ho, Y.K. (1983). *The method of complex coordinate rotation and its applications to atomic collision processes*, Physics Reports (Review Section of Physics Letters) 99, N° .1, 1- 68. North-Holland Publishing Company.
12. Hylleraas, E.A. (1928). *Über den Grundzustand des Heliumatoms.* Z. Phys, **48**, 469.

13. Liang, L., Gao, W.-J. and Zhou, C. (2013). *Photoionization of Ne-like Ca XI*, Phys. Scr. **87**, 015301.
14. Lipsky, L., Anania, R. and Conneely, M.J. (1977). Energy levels and classifications of doubly excited states in two-electron systems with nuclear charge, $Z = 1, 2, 3, 4, 5$, below the $N = 2$ and $N = 3$ thresholds. At. Data. Nuc. Data. Tables, **20**, 127.
15. McLaughlin, B.M. and Balance, C.P. (2012). Photoionization cross sections for the trans-iron element Se+ from 18 to 31 eV. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys, **45**, 095202.
16. McLaughlin B M, Bizau J.-M, Cubaynes D, Guilbaud S, Douix S, Al Shorman M M, . El Ghazaly M O A, Sakho I and Gharaibeh M F, **2017**, K-shell photoionization of O^{4+} and O^{5+} ions: experiment and theory, MNRAS, **465**, 4690.
17. **Sakho, I. 2016**. Photoabsorption of the ground state of Ne and of Ne-like Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , P^{5+} , S^{6+} , and Cl^{7+} . At. Data. Nuc. Data Tables, **108**, 57.
18. **Sakho. I, 2017**, Energies of doubly excited $^{1,3}P^o$ resonances in He - like ($Z = 2 - 40$) systems below the $N = 3$ hydrogenic threshold, At.Data. Nuc. Data Tables **117**, 425.
19. **Sakho. I, 2018**. Energy resonances of the $2s2p^6np$ 1P Rydberg series of the Ne-like ions ($Z = 27-56$) ions, Jour of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **222**, 40.
20. Ba M D, Badiane J K, Diallo S, Sow M, and **Sakho I. 2018**. Auger $1s2nl$ (s, p, d, f) Transition Energies in Be-Like Ions. AASCIT Journal of Physics **4**, 20.
21. Badiane J K, Ba M D, Diallo S, Gning M T, Sow M, and **Sakho I. 2018**. Variational Calculation of the Doubly $(nl)^2$ 1L Excited States of He-Like Ions Via the Screening Constant by Unit Nuclear Charge Formalism. Int. J. Ap. Math. Theo. Phys. **4**, 27.
22. Badiane J K, Diallo S, Ba M D, Gning M T, Sow M, and **Sakho I. 2018**. Screening Constant by Unit Nuclear Charge Calculations of Resonance Energies of the ${}_3(K, T, A)_n$ $^{1,3}L^\pi$ Rydberg Series of He-Like Ions. Int. J. Ap. Math. Theo. Phys. **4**, 55).
23. Ba M D, Diallo A, Badiane J K, Gning M T, Sow M and **Sakho I, 2018**, Photoionization of the $3s^23p^3nd$ Rydberg series of Cl^+ ion using the Screening constant by unit nuclear charge method. Rad. Phys. Chem. **153**, 111.
24. Badiane J K, Diallo A, Ba M D Gning M T, Sow M and **Sakho I, 2019**, Photoionization study of the $(3d^94s \ ^3D_{3,2,1})np$ and the $(3d^94s \ ^1D_2)np$ Rydberg series of Cu-like Zn^+ ion via the Screening constant by unit nuclear charge method. Rad. Phys. Chem. **158**, 17.
25. Slater, J.C. (1930). Atomic Shielding constants. Phys. Rev, **36**, 57.