



HAL
open science

Probabilité d'ionisation par transfert d'énergie d'atomes excités à des molécules

Robert L. Platzman

► **To cite this version:**

Robert L. Platzman. Probabilité d'ionisation par transfert d'énergie d'atomes excités à des molécules. *Journal de Physique et le Radium*, 1960, 21 (12), pp.853-858. <10.1051/jphysrad:019600021012085300>. <jpa-00236392>

HAL Id: jpa-00236392

<https://hal.science/jpa-00236392v1>

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.



HAL Authorization

PROBABILITÉ D'IONISATION PAR TRANSFERT D'ÉNERGIE D'ATOMES EXCITÉS A DES MOLÉCULES

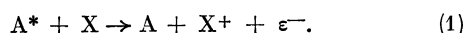
Par ROBERT L. PLATZMAN ⁽¹⁾

(Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, Paris).

Résumé. — La probabilité pour qu'une molécule soit ionisée quand elle acquiert une énergie d'excitation supérieure à son potentiel d'ionisation au cours d'une collision avec un atome métastable d'hélium, de néon ou d'argon est déduite, pour 14 molécules diatomiques et polyatomiques, des mesures de l'ionisation totale par les particules α dans les gaz rares contenant ces molécules comme impuretés. Dans tous les cas cette *efficacité d'ionisation* est plus petite que l'unité, et dans certains cas beaucoup plus petite. Dans quelques rares exemples, les résultats peuvent être comparés aux probabilités correspondantes d'excitation par absorption de lumière et on trouve dans ces cas que, dans la limite des erreurs expérimentales, les deux efficacités d'ionisation sont égales entre elles. Quelques conséquences de ces résultats sont discutées.

Abstract. — The probability that a molecule is ionized when it acquires excitation energy in excess of its ionization potential in a collision with a metastable helium, neon, or argon atom is deduced for fourteen diatomic and polyatomic molecules from measurements of the total ionization by alpha-particles in noble gases containing these molecules as impurities. In every case this *ionization efficiency* is smaller than unity, and sometimes it is much smaller. In a few instances the results can be compared with the corresponding probabilities in excitation by absorption of light, and the two ionization efficiencies are found to be equal, within the uncertainties of the data. Some of the implications of these results are discussed.

Le transfert de l'énergie d'excitation d'un atome excité à un autre atome, au cours d'une collision en phase gazeuse, est un des exemples les plus anciens [1] et les mieux connus [2, 3] de collisions de deuxième espèce. Si le deuxième atome X a un potentiel d'ionisation I_X plus petit que l'énergie d'excitation E_* de l'atome excité A*, la collision peut conduire à l'ionisation de X :



Une telle ionisation collatérale est particulièrement frappante si l'atome excité se trouve dans un état métastable, car, dans ce cas, sa longue durée de vie rend la réaction (1) possible même à de faibles concentrations de la deuxième espèce atomique. Plusieurs exemples du processus (1) ont été étudiés, en particulier avec des atomes de gaz rares à l'état métastable. Si la réaction est énergétiquement possible, c'est-à-dire si $E_* \geq I_X$, la section efficace [4, 5] de la réaction (1) est en général grande (comparable à la section efficace cinétique de la molécule) parce qu'il s'agit dans ce cas de résonance exacte — c'est-à-dire que le processus n'exige pas un changement appréciable de l'énergie cinétique des atomes. La cinétique de la compétition entre la réaction (1) et le processus de désactivation des atomes métastables dans le gaz pur, ne contenant que des atomes A, obéit [5] à la loi classique déduite en 1919 par Stern et Volmer [6]. Cette ionisation collatérale joue un rôle important dans beaucoup de domaines, entre autres dans les décharges électriques dans

les gaz [7], et dans l'ionisation des gaz par des particules de hautes énergies [8, 9, 10].

La situation est différente si X est une molécule. Dans ce cas le transfert d'énergie ne produit pas nécessairement une ionisation, même si $E_* > I_X$. La raison en est que l'état excité de X qui sera atteint, bien que susceptible de conduire à la préionisation, aura aussi la possibilité de conduire à une dissociation (ou prédissociation), les vitesses des deux processus, préionisation et dissociation, étant comparables. Dans le cas de grandes molécules, il peut y avoir en outre un passage à un niveau électronique plus bas par conversion interne. Il existera donc pour chaque molécule une probabilité η de subir une ionisation, probabilité qui sera fonction de l'énergie d'excitation E et qui dépendra de la nature chimique de la molécule. Il est évident que $\eta = 0$ pour $E - I_X < 0$, et on peut s'attendre à ce que $\eta = 1$ pour

$$E - I_X \gg I_X.$$

Pour des valeurs de $E - I_X$ comprises entre 0 et quelques Rydberg, $\eta(E)$ aura une valeur comprise entre 0 et 1, et qui dépendra de la compétition entre les différents mécanismes décrits ci-dessus.

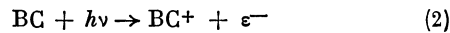
La détermination directe de η pour une série de molécules a été effectuée par Weissler et coll. [11]. Ces auteurs ont mesuré dans l'ultra-violet extrême l'absorption de la lumière et l'ionisation produite dans les gaz à basse pression. Les valeurs de η trouvées varient bien entre 0 et 1, ce qui renforce l'argument précédent qui indiquait qu'à des niveaux électroniques élevés il existe effectivement

⁽¹⁾ Professeur Fulbright, 1959-1960. Détaché de l'Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, U. S. A.

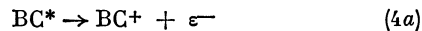
une compétition entre la réorganisation des positions des noyaux et la préionisation. Weissler a appelé η l'efficacité d'ionisation.

Il n'y a *a priori* aucune raison pour que l'efficacité d'ionisation η_p correspondant à l'excitation par absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ soit égale à η_c pour le transfert de l'énergie au cours d'une collision avec un atome excité possédant une énergie d'excitation $E_* = h\nu$. Il y a au contraire au moins trois raisons pour que les valeurs η_p et η_c soient différentes :

A) On peut considérer que l'ionisation consécutive à l'absorption d'un photon résulte de la contribution de deux mécanismes distincts : l'éjection directe d'un photoélectron par le champ électrique de l'onde électromagnétique :



et la formation d'un état excité quasi-stationnaire suivie d'une préionisation



(Il peut se produire aussi une préionisation d'un des fragments résultant de la dissociation. Ce cas relativement peu fréquent n'exige pas de discussion spéciale.) L'efficacité de photoionisation η_p observée serait donc plus grande que la probabilité intrinsèque de préionisation de l'état excité, dans une mesure qui dépendra de la contribution relative des réactions (2) et (3). L'ionisation par transfert d'énergie au cours de la collision peut aussi donner lieu à une compétition analogue. Toutefois étant donné que le champ électrique d'un atome excité est différent de celui d'une onde électromagnétique, les probabilités relatives de (2) et (3) peuvent être différentes dans le cas où l'énergie $E = h\nu$ est transférée par collision et dans le cas où il s'agit de l'absorption d'un photon.

B) Si la molécule possède plusieurs états de même énergie qui ne se combinent que peu (qui sont faiblement couplés), la nature de l'état excité transitoire peut être différente suivant qu'il se forme par collision ou qu'il résulte de l'absorption d'un photon. Ainsi l'excitation par collision n'est pas soumise aux règles de sélection applicables à des transitions dipolaires. Pour la même énergie E transférée, la nature de l'état excité de la molécule pourra dépendre d'autres facteurs ; ainsi par exemple elle dépendra du *spin* de l'atome initialement excité (règle de conservation du *spin* de Wigner [3]).

C) Les probabilités relatives de préionisation et de réorganisation atomique (processus (4a) et (4b)) peuvent être modifiées par l'interaction au cours de la collision. Deux facteurs sont à signaler :

a) la durée de la collision ($\sim 10^{-13}$ s) est du même ordre de grandeur que les temps minima caractéristiques nécessaires tant pour la préionisation que pour le réarrangement des atomes ;

b) dans le cas où l'atome excité est métastable, les sections efficaces pour le transfert d'énergie ne sont jamais beaucoup plus grandes que les sections efficaces cinétiques, car le champ électrique autour d'un atome métastable n'est pas un champ dipolaire et n'agit qu'à des distances relativement courtes. Une des conséquences de cet état de choses peut être que l'interaction peut conduire à un faible échange d'énergie entre les mouvements électroniques et nucléaires.

D'un autre côté, les valeurs de η_c et de η_p ne seront pas affectées par des collisions ultérieures avec d'autres atomes et molécules, car le temps nécessaire pour des processus tels que (4a) et (4b) est beaucoup plus court que l'intervalle de temps entre deux collisions à la pression atmosphérique et au-dessous.

Nous allons maintenant déduire quelques valeurs de η_c des données expérimentales et les comparer dans la mesure du possible avec les valeurs de η_p .

La possibilité d'obtenir des valeurs de η_c provient de la découverte de Jesse [8] que l'ionisation totale de l'hélium, du néon et de l'argon, résultant de l'absorption de particules atomiques de haute énergie, dépend beaucoup de la présence de petites quantités d'impuretés. Si l'énergie d'excitation E_* de l'atome du gaz rare à un état métastable est supérieure à l'énergie d'ionisation I_x de l'atome ou de la molécule présent comme impureté, l'ionisation du gaz rare pollué sera toujours plus grande que celle du gaz pur. Cette ionisation collatérale est due surtout, bien que non exclusivement, à la réaction (1) avec des atomes dans des états métastables. L'ionisation totale est en général mesurée par le rapport $W = T_0/N_i$, où T_0 est l'énergie cinétique initiale de la particule incidente et N_i le nombre (moyen) total de paires d'ions formées par absorption totale [9, 10]. Tous les résultats qui seront utilisés ici proviennent des expériences sur les rayons α , pour lesquelles les données sur l'effet Jesse sont les plus précises, mais on peut s'attendre à ce que le comportement soit similaire pour tous les types de rayonnements de grande énergie, ce qui a été effectivement observé avec les rayons γ [8] et β [5]. En ajoutant aux gaz purs des quantités déterminées de substances connues on trouve que la valeur de W décroît progressivement et atteint un palier pour des concentrations d'« impuretés » de quelques dixièmes de pourcent. La diminution de W sur ce

palier correspond à la formation d'un certain nombre ΔN_i de paires d'ions collatéraux par particule ionisante.

Le nombre d'atomes métastables produits par une particule α et par les électrons secondaires qu'elle engendre ne sera pas affecté par la présence de l'impureté à des concentrations inférieures à environ 1 %. On doit donc s'attendre à ce que, sur le palier, où tous les atomes métastables du gaz rare ont été désactivés par le processus (1), $\Delta N_i = 0$ si $I_x > E_*$ et $\Delta N_i = \text{constante}$ pour chaque gaz rare si $I_x \leq E_*$. C'est ce que l'on observe, ou à peu près, si l'impureté elle-même est un gaz rare. En réalité, pour des « polluants » ayant $I_x < E_*$, ΔN_i croît lentement quand I_x décroît à cause de l'ionisation additionnelle par des électrons libres possédant une énergie cinétique ϵ comprise entre I_x et E_0 , où E_0 est l'énergie d'excitation du niveau électronique excité le plus bas du constituant principal du mélange. On appelle de tels électrons, dont l'énergie cinétique ne suffit plus pour exciter électroniquement le composant principal du mélange, *électrons de sous-excitation* ; leur contribution à l'ionisation collatérale a été examinée dans un travail antérieur [12]. Toutefois, si l'impureté ajoutée est un gaz moléculaire, ΔN_i est toujours plus petit que ce à quoi on aurait pu s'attendre sur la base des expériences avec les impuretés atomiques. Ce résultat a été expliqué comme étant dû à une efficacité d'ionisation inférieure à l'unité pour le transfert d'énergie d'atomes métastables à la molécule [9, 10]. Cet effet est particulièrement frappant dans le cas des résultats de Hurst qui a étudié l'effet Jesse dans des mélanges d'argon [13] contenant des petites quantités de « polluant », tous les « polluants » étant, dans ce travail, des molécules polyatomiques de nature chimique différente.

Nous allons maintenant utiliser les différences trouvées entre le comportement des impuretés atomique et moléculaire pour calculer les valeurs de η_c , l'efficacité d'ionisation par collisions. En première approximation, on a :

$$\eta_c = \Delta N_i / \Delta N_i^a \quad (5)$$

où ΔN_i est l'incrément d'ionisation pour une impureté donnée, mesurée sur le palier, et ΔN_i^a est l'incrément correspondant à une impureté atomique, possédant le même potentiel d'ionisation que l'impureté moléculaire. Cette équation ne tient compte qu'approximativement des électrons de sous-excitation, car on néglige le fait que leur contribution à ΔN_i implique les valeurs de E comprises entre E_0 et I_x , et peut donc correspondre à une valeur moyenne de η légèrement différente de η_c (2). La correction, assez faible d'ailleurs,

(2) En réalité η_e pour l'excitation par impact électronique correspond à un troisième type d'efficacité d'ionisation. Pour des électrons très rapides, d'énergie cinétique

qu'il faut apporter pour en tenir compte, sera examinée dans une publication ultérieure.

Dans le cas où l'hélium et le néon constituent les gaz principaux, les valeurs de ΔN_i^a sont facilement obtenues à partir de la courbe tracée à travers les valeurs observées de ΔN_i pour les gaz contaminants tels que l'argon, le krypton et le xénon. Ceci n'est pas possible pour l'argon, pour lequel même le xénon correspond à $I_x > E_*$. Nous avons donc admis que $\Delta N_i^a(I_x)$ pour l'argon était la même fonction que pour le néon (ou pour l'hélium : les fonctions $\Delta N_i^a(I_x)$ pour l'hélium et le néon ne différant que de peu). Cette hypothèse est en accord avec l'observation que l'hélium, le néon et l'argon se comportent de la même manière en ce qui concerne le bilan énergétique de tous les produits primaires d'absorption des particules α [9, 10].

Les résultats des calculs de η_c sont représentés dans le tableau I (p. 856). La valeur de \bar{E}_* introduite pour le néon et l'argon constitue dans chaque cas la moyenne des énergies d'excitation des deux états métastables. On a pris la moyenne simple car on ne connaît rien sur la population relative de ces deux états à la suite de l'absorption des particules α . Dans le cas de l'hélium, la plupart des atomes métastables sont à l'état 2^1S_0 et la valeur appropriée de \bar{E}_* est voisine de l'énergie d'excitation de cet état. Les références concernant les sources de renseignements pour les différentes valeurs de ΔN_i sont données dans le tableau.

Les efficacités d'ionisation se trouvent être dans tous les cas inférieures à l'unité. Il faut remarquer que les molécules présentes comme « polluants » sont des molécules à nombre d'électrons pair et composées, à une exception près, d'hydrogène et d'éléments de la première ligne du système périodique.

Nous avons aussi représenté dans le tableau I les valeurs de η_p données par Weissler et ses collaborateurs. Dans les rares cas dans lesquels on dispose des deux valeurs, η_p et η_c , pour à peu près la même énergie d'excitation ($\lambda = hc/\bar{E}_*$), les deux valeurs sont approximativement égales. Bien que la base expérimentale pour conclure que cette égalité se retrouve toujours soit encore très mince, et qu'elle soit limitée par les imprécisions tant de η_p que de η_c , cette égalité paraît néanmoins significative. Ainsi η_c pour N_2 et pour CO_2 avec supérieure à environ 1 keV, $\eta_e = \eta_p$, pour le même transfert d'énergie, à cause de l'équivalence bien connue entre l'absorption de la lumière et le transfert d'énergie par des particules chargées de grande vitesse dans des chocs tangentiels. Toutefois, pour les électrons lents il est parfaitement possible que la forte interaction entre la molécule et l'électron (qui permet, entre autres effets, un renversement de spin) conduise à des valeurs de η_e différentes tant de η_p que de η_c . Il s'ensuit que, bien que les conclusions du présent article aient sûrement une importance en ce qui concerne la loi du seuil d'ionisation des molécules par impact électronique, aucune conclusion précise à ce sujet ne peut être faite actuellement.

TABLEAU I

VALEURS DES EFFICACITES D'IONISATION POUR LE TRANSFERT D'ENERGIE
DANS LES COLLISIONS DE DIVERSES MOLECULES
AVEC DES ATOMES DES GAZ RARES DANS DES ETATS METASTABLES (η_c)
ET POUR L'ABSORPTION DE LA LUMIERE (η_p)

	He*		Ne*		Ar*	
	$\bar{E}_* = 20,57$ eV		$\bar{E}_* = 16,67$ eV		$\bar{E}_* = 11,64$ eV	
	$\bar{\lambda} = 603$ Å		$\bar{\lambda} = 744$ Å		$\bar{\lambda} = 1065$ Å	
	η_c	η_p	η_c	η_p	η_c	η_p
H ₂	0,92 ⁵		0,83 ⁵	0,85 ¹⁸	0	0
N ₂	0,89 ⁵	0,90 ^{11,17}		0,75 ^{11,17}	0	0
O ₂	0,9 ¹⁴	0,93 ^{11,17}		0,60 ^{11,17}	0	0
CO ₂	0,87 ⁵	0,80 ¹¹		0,90 ¹¹	0	0
CH ₄	0,83 ¹⁵				0	0
C ₃ H ₈					0,30 ¹³	
nC ₄ H ₁₀					0,36 ¹³	
C ₂ H ₄	0,73 ⁵			0,85 ¹⁹	0,26 ^{5,13}	0,3 ¹⁹
C ₂ H ₂	0,79 ¹⁶		0,77 ¹⁶	0,80 ¹⁹	0,76 ^{13,16}	0,8 ¹⁹
C ₆ H ₆					0,40 ^{13,16}	
(CH ₃)C ₆ H ₅					0,39 ¹³	
C ₂ H ₅ OH					0,30 ^{13,20}	
(CH ₃) ₂ CO					0,18 ¹³	
CH ₃ I					0,52 ¹³	

Note — On a marqué $\eta = 0$ dans tous les cas où $I_x > \bar{E}_*$. Quoique le W de tels melanges gazeux indique souvent l'existence d'une ionisation collaterale, l'augmentation de l'ionisation est plus faible que dans les autres cas et exige une concentration plus importante d'additifs que dans le cas de l'effet Jesse proprement dit, cette augmentation n'est évidemment pas due à la réaction (1) avec des atomes metastables.

l'hélium excité est un peu, mais définitivement plus petit que l'unité ; pour l'argon excité, η_c de l'éthylène est beaucoup plus petit que η_c de l'acétylène ; or dans les deux cas la même chose peut être dite en ce qui concerne les valeurs correspondantes de η_p .

Il faut remarquer que les expériences sur la valeur de W dans les gaz rares pollués constituent potentiellement une source très riche de données concernant η_c . Or si la suggestion que $\eta_p = \eta_c$ devait être confirmée par d'autres recherches, les mesures de W pourraient fournir des valeurs de l'efficacité d'ionisation plus facilement et peut-être avec plus de précision que les mesures optiques actuellement possibles, toutefois, évidemment, pour un nombre assez réduit de valeurs de E_* . (La structure très intéressante du spectre de $\eta(E)$ [11] ne peut être obtenue actuellement que par des mesures optiques.) Des informations sur η_c peuvent être aussi obtenues à partir de certaines études d'électronique gazeuse — par exemple, à partir de mesures de l'influence des polluants sur le potentiel de rupture et le coefficient d'ionisation des gaz rares (effet Penning). Quelques données se rapportant à ce point sont déjà dis-

ponibles [21]. Il serait particulièrement intéressant de déterminer si η_c a la même valeur pour les atomes d'hélium à l'état 2^3S et à l'état 2^1S .

La connaissance de $\eta(E)$ serait évidemment un élément essentiel pour la compréhension de la nature des états électroniques hautement excités des molécules. On ne saurait trop souligner le fait que le large domaine de E dans lequel $E > I$ et $\eta < 1$ est justement le domaine dans lequel est concentrée la fraction la plus importante de la force d'oscillateur totale.

Pour la même raison, une grande partie de l'excitation (à distinguer de l'ionisation) résultant de l'absorption de rayonnements de haute énergie se trouvera à des valeurs d'énergie d'excitation *supérieures* au potentiel d'ionisation. Comme les potentiels d'ionisation des molécules sont considérablement plus élevés que les énergies de dissociation (D) des liaisons chimiques, l'activation chimique des molécules dans ces états excités sera très importante. Dans les petites molécules, qui habituellement se dissocient très rapidement après leur excitation, l'énergie excédentaire ($E - D$) va apparaître sous forme d'excitation électronique et sous forme d'énergie de mouvements atomiques

(translation, vibration, rotation) et va en général augmenter la réactivité chimique des fragments. Par conséquent, la formation des fragments excités ne sera pas un phénomène rare, comme on l'a supposé jusqu'à présent, mais au contraire apparaîtra pour une fraction appréciable, peut-être même pour la majorité des fragments produits par dissociation de molécules excitées.

Les applications des informations concernant η sont nombreuses et concernent diverses branches de la physique et de la chimie. Par exemple, les processus tels que ceux discutés ici se retrouvent fréquemment dans le fonctionnement des compteurs Geiger, des chambres d'ionisation et d'autres appareils pour la détection et la mesure des particules nucléaires, dans les différents types de décharges électriques dans les gaz, et dans les mécanismes de la chimie des rayonnements. L'importance de η_e pour la loi de « seul » d'ionisation des molécules par impact électronique a déjà été mentionnée. Parmi les conséquences théoriques figure la nécessité de modifier l'interprétation des données optiques obtenues à partir des mesures d'ionisation. À partir de la variation de l'ionisation primaire avec l'énergie pour des électrons de haute énergie (MeV) [22] ou de la section efficace d'ionisation par des électrons d'énergie moyenne (keV) [23], la quantité

$$M_1^2 = R \int_0^\infty \eta_p(E) E^{-1} df(E) \quad (6)$$

peut être déterminée. Ici df/dE est la force d'oscillateur différentielle et elle est proportionnelle au coefficient d'absorption de la lumière de longueur d'onde $\lambda = hc/E$, tandis que R est une unité Rydberg d'énergie. La nécessité d'introduire le facteur $\eta_p(E)$ n'avait pas été reconnue antérieurement, c'est-à-dire qu'on pensait que la section efficace d'ionisation donnait la quantité :

$$M_1^2 = R \int_1^\infty E^{-1} df(E) \quad (7)$$

Les deux paramètres sont égaux pour les atomes (en admettant que l'émission d'un photon ne peut pas entrer en compétition avec la préionisation), mais ils sont différents pour les molécules. Un moyen direct et utile pour la détermination de l'efficacité d'ionisation moyenne pour tout le domaine continu d'ionisation consiste à combiner les mesures de M_1^2 (variation de la section efficace d'ionisation avec l'énergie) avec la valeur de M_1^2 (obtenue par l'intégration de l'équation (7), en utilisant les données sur l'absorption de la lumière ou sur la diffusion des électrons) :

$$\bar{\eta}_p = M_1^2 / M_1^2. \quad (8)$$

À partir du tableau I et de la discussion qui

précède, on peut tirer les conclusions générales suivantes :

1. — La validité de l'explication [9] des différences, à première vue erratiques, de W entre les différents mélanges d'argon contenant de faibles quantités d'impuretés [13] sur la base de l'hypothèse que $\eta_c < 1$ est renforcée.

2. — L'hypothèse générale, bien que souvent faite d'une manière implicite, que le transfert d'énergie en excès du potentiel d'ionisation à une molécule résulte nécessairement en une ionisation, est incorrecte.

3. — Beaucoup de molécules de nature différente (probablement la plupart et peut-être toutes les molécules) possèdent des états électroniques excités situés entre le potentiel d'ionisation et quelques unités Rydberg au-dessus. Dans ces états, la dissipation de l'énergie d'excitation par dissociation ou conversion interne peut entrer en concurrence favorablement avec la pré-ionisation.

4. — Les théories de la photoionisation des molécules (dans le domaine d'énergie discuté ici) utilisant les éléments de matrice entre l'état fondamental et les états « ion + électron libre » sont pour le moins incomplètes. Il est possible, et ce sera une étude initiale très importante, d'obtenir des informations plus détaillées sur les spectres d'efficacité d'ionisation et de développer une théorie suffisante pour le cas de l'hydrogène moléculaire, pour lequel on dispose aussi d'informations spectroscopiques sur la préionisation [24, 25].

5. — Il y a une indication assez nette (mais pas plus qu'une indication, à cause de la pauvreté et de l'imprécision des données existantes) que $\eta_c = \eta_p$, et que par conséquent les facteurs pouvant être responsables des différences entre ces deux valeurs n'interviennent pas. Cette conclusion provisoire, si elle était confirmée, aurait de nombreuses conséquences. En particulier, si, en outre, une analyse détaillée du caractère du champ au voisinage d'un atome métastable devait montrer que, comme nous l'avons indiqué ci-dessus, il diffère essentiellement du champ d'une onde libre, dans la mesure où ce champ détermine les probabilités de photoionisation directe (procédé 2) et de photoexcitation (procédé 3), on pourrait conclure de cette égalité que la probabilité du 1^{er} processus est plus faible que celle du 2^e et que l'efficacité d'ionisation mesurée est égale à la probabilité intrinsèque de la préionisation de l'état excité. Cette conclusion nécessiterait la révision de plusieurs idées actuelles concernant la nature de l'ionisation par absorption de lumière, par impact électronique et par collision de deuxième espèce avec des atomes excités.

Manuscrit reçu le 15 juillet 1960.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CARIO (G.) et FRANCK (J.), *Z. Physik*, 1923, **17**, 202.
- [2] Pour une littérature ancienne, voir WILLEY (E J B), « Collisions of the Second Kind » (Edward Arnold and Co., London, 1937).
- [3] Pour une littérature plus récente, voir MASSEY (H. S. W.) et BURHOP (E H S), « Electronic and Ionic Impact Phenomena » (Clarendon Press, Oxford, 1952).
- [4] BIONDI (M. A.), *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 660.
- [5] JESSE (W. P.) et SADAUSKIS (J.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 1755.
- [6] STERN (O) et VOLMER (M.), *Physik Z.*, 1919, **20**, 183.
- [7] DRUYVESTEYN (M J.) et PENNING (F. M.), *Rev. Mod. Physics*, 1940, **12**, 87 (cf. chapitre 12).
- [8] JESSE (W. P.) et SADAUSKIS (J.), *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 417.
- [9] Pour une revue qui met l'accent sur les caractéristiques de W relatives à cette publication, voir PLATZMAN (R. L.), chapitre 2, dans « Radiation Biology and Medicine » (W. D. Claus, ed) (Addison-Wesley Publishing Co., Reading, Mass., 1958), et aussi, réf. 10, ci dessous.
- [10] PLATZMAN (R. L.), dans « Proceedings of the Conference on Penetration of Charged Particles in Matter » (U. S. National Research Council, Publication n° 752, Washington, D. C., 1960).
- [11] WEISSLER (G. L.), *Hand. Physik*, 1956, **21**, 318 (Springer Verlag, Berlin).
- [12] PLATZMAN (R. L.), *Radiation Research*, 1955, **2**, 1.
- [13] MELTON (C. E.), HURST (G. S.) et BORTNER (T. E.), *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 643.
- [14] HAEBERLI (W.), HUBER (P.) et BALDINGER (E) *Helv. Phys. Acta*, 1953, **26**, 145.
- [15] BORTNER (T. E.) et HURST (G. S.), *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 1236.
- [16] MOE (H. J.), BORTNER (T. E.) et HURST (G. S.), *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 422.
- [17] WAINFAN (N.), WALKER (W. C.) et WEISSLER (G. L.), *J. Appl. Physics*, 1953, **24**, 1318.
- [18] WAINFAN (N.), WALKER (W. C.) et WEISSLER (G. L.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 542.
- [19] WALKER (W. C.) et WEISSLER (G. L.), *J. Chem. Physics*, 1955, **23**, 1547.
- [20] BERTOLINI (G.), BETTONI (M.) et BISI (A.), *Nuovo Cimento*, 1954, **11**, 458.
- [21] KLARFELD (B.), *Z. Physik*, 1932, **78**, 111.
- [22] FANO (U.), *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 1198.
- [23] MILLER (W. F.) et PLATZMAN (R. L.), *Proc. Phys. Soc.*, 1957, **A70**, 299.
- [24] BEUTLER (H.) et JUNGER (H.-O.), *Z. Physik*, 1936, **100**, 80.
- [25] BEUTLER (H.) et JUNGER (H.-O.), *Z. Physik*, 1936, **101**, 285.