

**LABORATOIRE COLLISIONS, AGREGATS, REACTIVITE
UMR 5589
UNIVERSITE PAUL SABATIER - TOULOUSE III**



DOSSIER DE CANDIDATURE

*«ASSEMBLAGE, DESTRUCTION ET MANIPULATION DE SYSTEMES
ATOMIQUES, MOLECULAIRES ET COMPLEXES »*

AU DIPLOME

D'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Présenté par

Arnaud Pierre Frédéric Le Padellec
Maître de Conférences - 30^{ème} section du CNU

Avril 2003

Je tiens à remercier chaleureusement les membres de mon jury pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail :

-Mme Lydia Tchang-Brillet, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie -Paris 6-

-Mme Karine Wohrer-Béroff, Directrice de recherches CNRS à l'Université Pierre et Marie Curie -Paris 6-

-Mr Alain Huetz, Directeur de recherches CNRS à l'Université d'Orsay -Paris 11-

-Mr Ioan Schneider, Professeur à l'Université du Havre

-Mr Freddy Brouillard, Professeur à l'Université Catholique de Louvain en Belgique

-Mr Xavier Gadéa, Directeur de recherches CNRS à l'Université Paul Sabatier –Toulouse 3-

-Mr Pierre Labastie, Professeur à l'Université Paul Sabatier –Toulouse 3-

Arnaud Le Padellec

né le 27 Janvier 1969 de nationalité française. Marié

<http://www.irsamc.ups-tlse.fr/irsamc/UMR5589/Arnaud/arnaud.htm>

Qualifications :

- Diplôme d'Astrophysique de l'Université de Rennes 1 - Mention AB (Juin 92)
- Doctorat de l'Université de Rennes 1 - Option Physique atomique et moléculaire - Très honorable avec félicitations du jury (Juillet 96)
- Qualifié par le CNU-30^{ème} section (Milieux dilués et Optique) pour la fonction de «Maître de Conférences» (97)

Qualités :

- Membre de la Société Française de Physique - SFP (depuis Janvier 94)
- Boursier de la fondation suédoise Göran Gustafsson (Janvier 97/Octobre 98)
- Boursier de l'union européenne TMR "Training and Mobility of researchers" - Marie Curie
Projet N°ERB4001GT974672 (24 mois initiaux : Juillet 99/Février 00)

Parcours professionnel :

- Scientifique du contingent à l'Ecole des Applications Militaires de l'Energie Atomique et Chargé de cours à l'Antenne Universitaire de Cherbourg (92/93)
- Etudiant en thèse 1ère année à l'Université Western-Ontario au Canada (93/94)
- Etudiant en thèse 2ème année et Enseignant Vacataire à l'Université de Rennes 1 (94/95)
- Etudiant en thèse 3ème année et Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche à l'Université de Rennes1 (95/96)
- Chercheur post-doctoral à l'Université de Stockholm en Suède – Physique Moléculaire (96/98)
- Chercheur invité à l'Université de Göteborg en Suède – Physique Atomique (98/01)
- Chercheur post-doctoral à l'Université de Louvain La Neuve en Belgique – FYAM (Janvier/Juillet 99)
- Chercheur post-doctoral à l'Université de Stockholm en Suède – Physique Moléculaire (99/00) Travail sur les ions négatifs : impact photonique et électronique
- Maître de conférences à l'Université Paul Sabatier – Toulouse III en France UMR 5589 "Collisions Agrégats Réactivité" (depuis Mars 00)
- Enseignant-chercheur en délégation au CNRS (02/03)

Responsabilités :

ADMINISTRATIVES ET COLLECTIVES

- Membre et secrétaire du bureau de la division de Physique Atomique et moléculaire-Optique de la SFP (depuis Avril 01)
- Membre du conseil de la section Midi-Pyrénées de la SFP (depuis 01)
- Membre de la Commission du Personnel Enseignant de l' Université Paul Sabatier (depuis Mai 02)
- Coordinateur du groupe n°6 (Sections Milieux denses et Matériaux (28), Constituants élémentaires (29) et Milieux dilués et Optique (30)) pour la promotion des MdC à la hors-classe de l' Université Paul Sabatier (depuis 02)
- Membre du Conseil Scientifique de l' Université Paul Sabatier (depuis Janvier 03)
- Membre des commissions de spécialistes 30^{ème} section des Universités de : Toulouse III (Titulaire)
Perpignan (Suppléant)

ENSEIGNEMENT

- Tuteur pédagogique des moniteurs : R Delhulle (01-02)
A Dupays (01-Présent)
- Porteur de projet pour la physique du semestre S₄ (Licence deuxième année, deuxième semestre) à l' Université Paul Sabatier (2002-2003).

RECHERCHE

- Chercheur responsable du projet " Ions négatifs moléculaires " sur l' anneau de stockage CRYRING Université de Stockholm - Suède (99-01)
- Referee pour les revues internationales : *Journal of Physics B*
Physical Review Letters
- Superviseur des travaux de :
A Neau, étudiante en thèse à l' Université de Stockholm "Merged and crossed beams studies of electron-molecular ion interactions" (98-00)
P. Labro, stagiaire de Maîtrise : "Etude des agrégats de Fluorure de Sodium (NaF) et de Bromure d Argent (AgBr) - Expérimentation" (00)

J.P. Barbaste, stagiaire de DEA : "Spectroscopie et étude par fragmentation des agrégats de bromure d'argent" (01)

-Membre du jury de thèse de Mohamed Ould Abdellahi (Louvain La Neuve - Belgique - 14 Avril 2003)

-Membre du jury de thèse de Théodore Nzeyimana (Louvain La Neuve - Belgique - 16 Mai 2003)

Bibliographie :

ENSEIGNEMENT

-Coauteur d'un ouvrage pour DUNOD/EdiScience : « La Physique en fac : Optique-Electromagnétisme 1^{ère} année »

RECHERCHE

DOCUMENTS ECRITS

-Articles avec comité de lecture : **35** (voir annexe)(dont **12** en **1^{er} auteur** et **6** en **2nd**)
135 citations au 23/04/2003 (autres qu'autocitations)
« Science Citation Index Expanded » à <http://isi3.webofscience.com/CIW.cgi>

-Sans comité de lecture : **18** (voir annexe)

-Actes de congrès : **52** (dont 24 depuis l'année 2000 voir annexe)

SEMINAIRES (INTER)NATIONAUX

1997

«FALP and CRESU techniques applied to dissociative recombination, electron attachment and neutral-neutral reaction» - Manne Siegbahn Laboratory - Stockholm – Suède - 12 Novembre

1998

“Storage rings” - Chalmers University - Atomic physics group - Göteborg – Suède - 28 Août

1999

“Resonant ion pair formation (RIP) and associative ionization (AI): their possible connections” - Faculté Paris 6-Jussieu - France - 25 Novembre

2001

«L'anneau de stockage comme moyen d'étude des collisions ions-électrons» - Faculté Paris 6/Jussieu - France - 09 Février

«Interférences quantiques dans les systèmes moléculaires: cas d'un ion HD^+ - Petits agrégats d'ions C_4^- » - Faculté Paul Sabatier-Toulouse III – France - 02 Mars

«Merged beam study of the associative ionization (C^+ , N^+ and O^+) + O^- , D^+ + O^- and O^+ + D^- » - Institut Manne Siegbahn-Stockholm-Suède - 30 Mai

PAPIERS INVITES

2001

«Electron collision studies on CN^+ , HCN^+/HNC^+ , CN and C_4^- »

International Symposium on the Dissociative Recombination of Molecules with Electrons: Theory, Experiment, and Applications – Chicago – Illinois - USA - 26-30 Août

Collaborations (inter)nationales passées, présentes et futures

PASSEES

- Groupe «Physique moléculaire» de l'Université de Stockholm (Prof M Larsson)
- Groupe «Physique atomique» de l'Université de Göteborg/de technologie de Chalmers (Dr D Hanstorp)
- Groupe «Physique atomique, moléculaire et optique» de l'Université du Colorado/Boulder - JILA (Prof G Dunn)
- Groupe «Photophysique atmosphérique» de l'institut FOM à Amsterdam (Prof W van der Zande)
- Groupe «Physique atomique» du laboratoire national d'Oak Ridge (Prof S Datz)
- Groupe «Physique atomique expérimentale» de l'Université du Tennessee (Prof D Pegg)
- Groupe «Physique» de l'Université de Kielce (Dr J Semaniak)
- Groupe «Physique moléculaire» SRI/Menlo Park (Dr JR Peterson)
- Groupe «Sciences appliquées» de l'Université de Californie/Davis (Prof A Orel)
- Groupe «Chimie-physique» de l'Université de Göteborg (Dr J Pettersson)

PRESENTES

- Groupe « Physique atomique et moléculaire » - FYAM de l'Université catholique de Louvain la Neuve (Dr X Urbain)
- Groupe «Etude Théorique des Milieux Extrêmes » de l'Université de Nice (Dr D Talbi)
- Groupe «Théorie et simulation des agrégats libres et supportés» - LPQ de l'Université de Toulouse (Dr F Spiegelman)
- Groupe «Dipôle électrique, biomolécules et agrégats»- LASIM de l'Université de Lyon (Dr P Dugourd)

FUTURES

- Groupe «Physique des solides» de l'Université Paris 6 (Dr Wohrer-Béroff)

ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

En qualité de scientifique du contingent, chargé de cours, vacataire, ATER ou chercheur post-doctoral

COURS

- Cours magistraux et travaux dirigés en Physique Nucléaire dispensés à l'Ecole des Applications Militaires de l'Energie Atomique (EAMEA) (1992/93).
- Cours magistraux et travaux dirigés en DEUG A 1^{ère} et 2^{ème} années : cours optionnel de Physique Nucléaire dispensé à l'antenne universitaire de Cherbourg (1992/93).
- Cours magistraux de Physique Moléculaire dispensés aux niveaux "Master " et "PhD" à l'Université de Stockholm (1999/2000). Physique des Accélérateurs - autres applications des accélérateurs sur le sujet : " Studies of molecular ions in CRYRING " .

TRAVAUX DIRIGES

- Travaux dirigés dispensés en DEUG B 1^{ère} année " Physique Générale " à l'Université de Rennes 1 (1995/96).

TRAVAUX PRATIQUES

- Travaux pratiques de Physique Nucléaire dispensés à l'EAMEA (1992/93).
- Travaux pratiques dispensés en DEUG A 2^{ème} année " Physique Générale " à l'Université de Rennes 1 (1994/95).
- Travaux pratiques dispensés en DEUG B 1^{ère} année " Physique Générale " à l'Université de Rennes 1 (1995/96).
- Travaux pratiques en Physique Nucléaire - Détecteurs, dispensés en 3^{ème} année à l'Université de Stockholm (1999).

En qualité de Maître de conférences à l'Université Toulouse III - Paul Sabatier

TRAVAUX DIRIGES

- Travaux dirigés d'UMTU "Unité de Méthodologie du Travail Universitaire " en DEUG 1^{ère} année/1^{er} semestre Mention SM et SV (2000, 2001).
- Travaux dirigés d'Electricité en DEUG 1^{ère} année Mention MIAS (2000).
- Travaux dirigés LINEARITE (Electricité et optique) en DEUG 1^{ère} année Mention MIAS (2001, 2002).
- Travaux dirigés de Physique Générale en DEUG 1^{ère} année Mention SV (2001, 2002).
- Travaux dirigés d'Electromagnétisme en DEUG 1^{ère} année Mention SM (2001, 2002, 2003).
- Travaux dirigés OUTILS MATHEMATIQUES en DEUG 1^{ère} année Mention SM (2001).
- Travaux dirigés de Thermodynamique en DEUG 2^{ème} année Mention MIAS (2002).
- Travaux dirigés de Mécanique Quantique dispensés en Licence es Science Physique (2001).
- Travaux dirigés numériques dispensés en Licence de Physique : Mécanique, Mécanique des fluides, Electromagnétisme (2000, 2001, 2002).
- Travaux dirigés numériques dispensés en Maîtrise de Physique : Phénomènes Non-linéaires (2000 - 2002).

TRAVAUX PRATIQUES

- Travaux pratiques dispensés en DEUG 2^{ème} année : Electricité et Electronique (2000).
- Travaux pratiques d'Electricité dispensés en DEUG 1^{ère} année Mention SM et SV (2000, 2001).
- Travaux pratiques de Physique Générale en DEUG 1^{ère} année Mention SV (2000, 2001).
- Travaux pratiques dispensés en Maîtrise de Physique : Nouvelles Technologies (2000, 2001).

ORGANIGRAMME DU LCAR

DIRECTEUR : J. VIGUE

Structure, dynamique et thermodynamique des agrégats

Responsable : LABASTIE, Pierre PR
LE PADELLEC, ARNAUD MCF
L'HERMITE, Jean-Marc CR
SENCE, Martine MCF

Optique atomique et applications aux nanostructures

Responsables : VIGUE, Jacques DR
WEINER, John PR
BÜCHNER, Matthias CR
MATHEVET, Renaud MCF
RIZZO, Carlo PR
ROBILLIARD, Cécile CR

Spectroscopie moléculaire ultrarapide et contrôle cohérent

Responsable : GIRARD, Bertrand PR
BLANCHET, Valérie CR
BOUCHENE, Mohamed-Aziz MCF
DE BEAUVOIR, Béatrice CR

Spectrométrie d'électrons dans les collisions

Responsable : BORDENAVE-MONTESQUIEU, Alain DR
MORETTO CAPELLE, Patrick CR

Interaction ion-surface aux énergies moyennes

Responsables : BENAZETH, Claude PR
RICHARD-VIARD, Martine CR
CAFARELLI, Pierre MCF
ZIESEL, Jean-Pierre DR

Théorie et modélisation de processus moléculaires

Responsable : BESWICK, Alberto PR
LORENTE, Nicolas MCF
MEIER, Christoph MCF
LEPETIT, Bruno CR

Introduction synthétique

Mes activités de recherche ont débuté voici une dizaine d'années, puisque j'ai entrepris ma thèse en automne 1993. Mon sujet initial, en co-tutelle entre l'Université Western-Ontario au Canada (*Prof JBA Mitchell*) et l'Université de Rennes 1 (*Dr B Rowe*), concernait un processus dissociatif, celui de recombinaison dissociative, important entre autres domaines en astrochimie, et qui consiste en la capture d'un électron par un ion moléculaire positivement chargé. Ma thèse m'a permis de me familiariser avec deux types de techniques expérimentales : celles en faisceaux –que j'ai exclusivement pratiqué par la suite-, et celle basée sur des plasmas froids (avec des diagnostics tels que ceux d'un spectromètre de masse et d'une sonde de Langmuir). J'ai poursuivi quelques temps l'étude de ce processus pendant la première année de mon premier stage post-doctoral, effectué à l'Université de Stockholm sous la direction du *Prof M Larsson*, en utilisant l'anneau de stockage CRYRING. Ce dispositif expérimental permettait, en plus de mesures de sections efficaces (ou de vitesse de réaction) déjà effectuées sur le principe dans le cadre de ma thèse, d'étudier également les rapports de branchement, dans le cas de plusieurs canaux de sortie - technique dite *de la grille* ou détecteur *résolu en position et en temps*-. Dans la mesure du possible, j'ai toujours essayé (il en a été de même pour mes collègues) de favoriser une interaction forte entre théorie et expérience, et de fait, nous nous sommes attachés à étudier des petits systèmes, *diatomiques et triatomiques*. Il doit être souligné que l'avènement des anneaux de stockage pour l'étude du processus de recombinaison dissociative a grandement favorisé la compréhension théorique que nous avons actuellement de ce dernier. Parallèlement à ces mesures, il était très naturel de s'intéresser à des processus à seuil produisant des espèces chargées, tels ceux d'excitation et d'ionisation dissociative, ou de formation en paire d'ions. Tous ces mécanismes ont un canal d'entrée identique à celui de la recombinaison dissociative. A la fin de cette première année post-doctorale, j'ai pris l'initiative de développer autour de l'anneau CRYRING des activités sur les ions négatifs. Ceci peut paraître de prime abord une extension des activités sus-nommées, et qui concernaient les ions positifs. En fait, la tâche s'est avérée plus ardue qu'il n'y paraissait initialement, l'anneau de stockage n'ayant pas été conçu pour stocker des ions négatifs. Il a fallu faire un travail laborieux pour permettre le changement de polarité des aimants du confinement magnétique, et également se doter d'une source d'ions maniable (cathode aisément remplaçable en cours d'expérience) et adaptée à la gamme d'énergie d'injection dans l'anneau. Un an après que le projet ait été approuvé par le comité international CEPAC d'attribution du temps de faisceaux, nous avons débuté le projet par des ions négatifs atomiques, et que nous avons rapidement étendu à des espèces moléculaires (y compris des petits agrégats). Entre temps, j'ai terminé mon premier stage post-doctoral suédois d'une durée de deux ans, et me suis engagé vers un deuxième stage, à l'Université Catholique de Louvain, Louvain-La-Neuve, Belgique. Ces travaux, d'esprit très différent de ceux dans lesquels j'avais été précédemment impliqué, concernaient le processus d'association ionisante, qui produit une paire ion moléculaire-électron dans le canal de sortie ; cette dernière résulte de l'association entre ions positif et négatif (collaboration toujours active entre le *Prof X Urbain* et moi-même). Mon intérêt pour ce genre d'études a été avivé par une des dernières études auxquelles j'avais participé sur l'anneau CRYRING : la formation en paire d'ions, le processus inverse de celui d'association ionisante. L'opportunité que je me suis donné d'étudier cette paire de processus *association ionisante/création en paire d'ions* m'a amené à réfléchir et à approfondir le concept de bilan détaillé, lien entre ces deux réactions inverses. Entre temps, j'ai obtenu un troisième et dernier stage post-doctoral en Suède où j'ai poursuivi mon travail sur les ions négatifs entre Stockholm et Göteborg, en collaboration avec le *Dr Hanstorp*, de l'Université Chalmers de Göteborg. Ceci m'a permis, non seulement de poursuivre mes recherches de collisions électroniques sur les ions négatifs (compétition détachement/fragmentation), mais également d'en débiter d'autres sur le processus de photodétachement (paramètre d'anisotropie de l'électron éjecté et son lien avec la structure électronique de l'ion cible). Après ce bref troisième et dernier stage doctoral, j'ai été nommé comme Maître de Conférences dans l'équipe « Agrégats », dirigée par le *Prof Labastie*, dans le laboratoire LCAR/IRSAMC de l'Université Paul Sabatier, à Toulouse. Mon équipe d'accueil actuelle s'intéresse aux agrégats métalliques en phase gazeuse. En collaboration avec l'équipe « Spectroscopie moléculaire ultra-rapide et contrôle cohérent », nous avons récemment réalisé une expérience pompe-sonde pour étudier la dynamique moléculaire d'un état excité de très courte durée de vie (de l'ordre de la picoseconde) d'une cible de fluorure de sodium. Nous allons à court terme réorienter notre thématique de recherche, puisque nos activités futures se tourneront vers le collage d'agrégats, un domaine qui a été très peu exploré jusqu'à présent, à l'inverse de celui de fragmentation. A nouveau, et en lien direct avec la problématique de bilan détaillé sur laquelle j'avais déjà travaillé et réfléchi, nous allons nous intéresser au lien existant entre collage et fragmentation d'agrégats. Pour ce faire, nous projetons de mesurer des sections efficaces de collage pour des agrégats dont des données existent déjà pour la fragmentation. Nous espérons ainsi valider (ou en infirmer) ce principe de bilan détaillé appliqué aux agrégats, et d'une manière plus générale, apporter notre contribution à l'approfondissement et au développement des théories statistiques.

SOMMAIRE

Présentation succincte des différentes techniques expérimentales mises en œuvre.

- 1) Anneau de stockage CRYRING
- 2) Technique de faisceaux confluents simple passage ions/électrons MEIBE 1
- 3) Post-décharge en écoulement avec spectromètre de masse et sonde de Langmuir
- 4) Technique de faisceaux croisés
- 5) Montage de mesure de polarisabilités statiques et moments dipolaires électriques
- 6) Montage RETOF
- 7) Technique de faisceaux confluents simple passage ions/ions MB2

Manipulation et destruction de systèmes atomiques, moléculaires et complexes

- 8) Détachement par impact électronique d'anions atomiques
 - a. Cas des alcalins chargés négativement D^- et Li^-
 - b. Cas des halogènes chargés négativement F^- et Cl^-
- 9) Détachement et dissociation par impact électronique de petits agrégats de carbone chargés négativement
 - a. Mesure des rapports de branchement – technique de la grille
 - b. Résultats expérimentaux et théoriques
- 10) Recombinaison, excitation et ionisation dissociative – Création de paires d'ions
 - a. Recombinaison dissociative
 - i. Rappels théoriques
 - ii. Mesure des rapports de branchement – Détecteur 3D
 - iii. Processus avec croisement des courbes de potentiel
 1. Ions diatomiques
 - a. L'ion HD^+
 - b. Les ions atmosphériques CO^+ , NO^+ et O_2^+
 2. Ions triatomiques
 - a. L'ion HCO^+
 - b. Les ions HCN^+/HNC^+ - importance de l'isomérisation
 - c. L'ion H_2O^+
 - iv. Processus sans croisement des courbes de potentiel
Les ions hydrides de gaz rares HeH^+ , KrH^+ et XeH^+
 - b. Excitation et ionisation dissociative
 - i. Les ions CO^+ , NO^+ et O_2^+
 - ii. L'ion OD_2^+
 - c. Créations de paires d'ions
 - i. L'ion HD^+ - interférences quantiques
 - ii. L'ions NO^+
- 11) Manipulation d'agrégats de fluorure de sodium Na_nF_{n-p}
 - a. Mesures de polarisabilités
 - b. Expérience pompe-sonde sur la dynamique femtoseconde de Na_3F

Assemblage de systèmes moléculaires et complexes – PROJET DE RECHERCHE

- 12) Association ionisante
 - a. Production d'ions diatomiques selon $(C^+, N^+, O^+) + O^-$
 - b. Production d'ions triatomiques selon $(D_2^+, CH^+) + O^-$
- 13) PROJETS DE RECHERCHE : Collage sur agrégats

Présentation succincte des différentes techniques expérimentales mises en œuvre

J'ai mis en œuvre certaines techniques plus longtemps que d'autres : plusieurs années pour l'anneau de stockage (Stockholm) et le montage RETOF (Toulouse), des périodes plus brèves, dans le cadre de collaborations, pour le montage de mesure de polarisabilité (Lyon) ou celui en faisceaux croisés (Boulder).

1. Anneau de stockage CRYRING.

Ce grand instrument, représenté Fig.1, a permis la réalisation, dans le cadre d'un stage post-doctoral prolongé à Stockholm, d'une part importante des travaux décrits dans ce mémoire (**détachement par impact électronique des alcalins et des halogènes chargés négativement D⁻, Li⁻ et F⁻, Cl⁻, détachement et dissociation par impact électronique de petits agrégats de carbone chargés négativement, recombinaison dissociative des ions HD⁺, CO⁺, O₂⁺, H₂O⁺, HeH⁺, excitation et ionisation dissociative des ions CO⁺, O₂⁺, création de paires d'ions à partir de HD⁺ et NO⁺**).

Une des caractéristiques de cet anneau, de circonférence 51,6 m, concerne sa rigidité magnétique qui, à champ magnétique d'amplitude finie, limite l'énergie dans le référentiel du laboratoire –et donc la masse- des ions qu'il est possible d'étudier sous l'aspect de la dynamique avec des électrons. En effet, l'énergie de ces derniers est donnée par le produit du rapport de la masse de l'électron sur celle de l'ion étudié, par l'énergie des ions. Il est bien connu qu'un faisceau d'électrons lents (<10 eV) présente des caractéristiques dégradées, telle la composante transverse des vitesses, ce qui a des répercussions majeures sur la résolution de l'énergie dans le centre de masse, un des paramètres essentiels pour l'étude de processus collisionnels.

Les principaux éléments constitutifs de l'anneau, pompé en ultravide, sont indiqués sur la figure : la source (à filament, à cathode creuse, à « sputtering », suivant l'étude menée), le quadripôle radiofréquence (RFQ) dans la ligne d'injection et dont le but vise à une pré-accélération des ions, l'injection proprement dite, le système radiofréquence qui fixe l'énergie nominale des ions, les éléments de caractérisation géométrique du faisceau, le refroidisseur à électrons qui fournit ces derniers mais permet aussi une homogénéisation du faisceau d'ions (refroidissement par transfert de chaleur entre les ions chauds et les électrons froids) et enfin la partie détection. Suivant les études envisagées, nous plaçons un détecteur à barrière de surface pour mesurer le taux de particules créées (mesure de sections efficaces), une grille ou un système d'imagerie 3D pour étudier les rapports de branchement dans des processus dissociatifs (ces deux derniers éléments seront décrits plus bas). Un point important concerne le facteur de recouvrement des faisceaux ionique et électronique dans la région d'interaction, un paramètre essentiel à la détermination de sections efficaces absolues et généralement non trivial à mesurer qui, à la différence de toutes les techniques en faisceaux présentées ci-dessous, est égal à l'unité. Ceci résulte simplement de la géométrie des faisceaux, puisque le refroidissement du faisceau ionique limite le diamètre de ce dernier à environ 1 mm tandis que celui du faisceau électronique est de 40 mm. Nous ne revenons pas ici sur le traitement des données et les artefacts expérimentaux pour lesquels ces dernières doivent être corrigées ; il est aisé de se reporter à un des articles [1]. Rappelons cependant que sont mesurés des coefficients de vitesse (fonction de l'énergie dans le centre de masse) et non directement des sections efficaces.

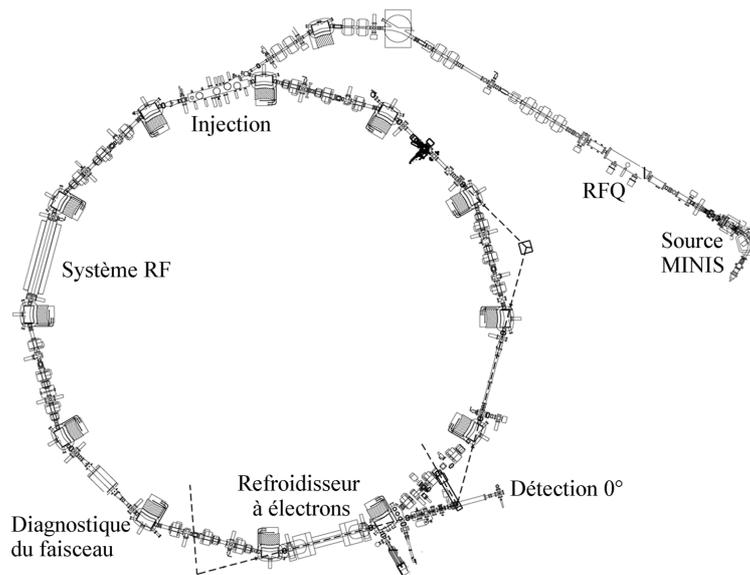


Fig.1 : Anneau de stockage CRYRING de l'Université de Stockholm. Les principaux éléments du système sont indiqués.

2. Technique de faisceaux confluents simple passage ions/électrons MEIBE1.

Ce dispositif, pompé en ultravide et représenté Fig.2, est en fait le premier employé dans le cadre de mes activités de recherche (début de thèse d'université à Western Ontario au Canada - **recombinaison dissociative des ions HCO^+ , $\text{HCN}^+/\text{HNC}^+$**). Par certains égards, ce montage pourrait être qualifié d'« ancêtre » de l'anneau de stockage, mais cela constituerait un jugement trop sévère si l'on se place, par exemple, du point de vue de la résolution en énergie, très comparable entre les deux machines (autour d'1 meV). En revanche, un clair avantage de l'anneau est la possibilité de stockage des cibles ioniques et donc leur relaxation. En effet, les sections efficaces d'excitation et de recombinaison dissociative sont très sensibles à l'état interne de l'ion cible (électronique et rovibrationnel), et il est donc critique de pouvoir caractériser cet état, même s'il est délicat, voir impossible, de maîtriser complètement la rotation. Dans le dispositif à simple passage, une relaxation partielle est obtenue en jouant sur la nature de la source (de type Teloy, connue pour le faible degré d'excitation des ions produits), la pression qui y règne, ainsi que sur l'utilisation d'un gaz tampon.

Comme cela apparaît sur la Fig.2, les électrons sont produits au sein d'un canon, modulés pour distinguer le bruit du signal, puis mis en confluence avec le faisceau ionique à l'aide d'un champ magnétique croisé à un champ électrique dans un analyseur appelé « trochoidal », pour être enfin séparés des produits neutres et du faisceau primaire d'ions dans un second analyseur. Les ions sont accélérés à vitesse nominale dans un Van de Graaff. Les réactants sont collectés dans des coupes de Faraday tandis que les produits neutres le sont sur un détecteur sensible en énergie, du type barrière de surface. En outre, la détermination de sections efficaces absolues nécessite celle du facteur de forme qui quantifie le degré de recouvrement des faisceaux ionique et électronique dans la région d'interaction ; ce paramètre est obtenu à l'aide de fentes mobiles situées dans cette région. Vous pouvez vous reporter à un des articles suivants [2] ou à ma thèse d'université [3] pour des précisions d'ordre technique (en particulier, discussion de la résolution en énergie) ou de traitement des données.

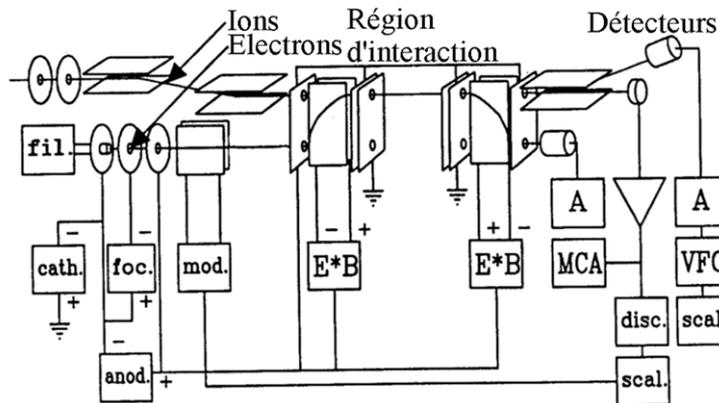


Fig.2 : Figure schématique de la technique en faisceaux confluents MEIBE 1 de l'Université WESTERN ONTARIO au Canada.

3. Post-décharge en écoulement avec spectromètre de masse et sonde de Langmuir.

A mon retour du Canada, j'ai réintégré l'Université de Rennes 1, et poursuivi ma thèse d'université en cotutelle sur le même thème central, la recombinaison dissociative, mais à l'aide d'une technique très différente et néanmoins complémentaire, celle des post-décharges (Fig.3 - **recombinaison dissociative des ions KrH^+ et XeH^+**). Cette dernière pourrait être qualifiée de réacteur chimique, la chimie se matérialisant au sein d'un plasma froid. On n'y mesure plus une section efficace pour un ion donné, mais un coefficient de vitesse correspondant à une température électronique, température assimilable à celle des autres constituants du plasma – dont les ions-, et en définitif fixée par les parois de l'enceinte expérimentale (soit généralement 300 K).

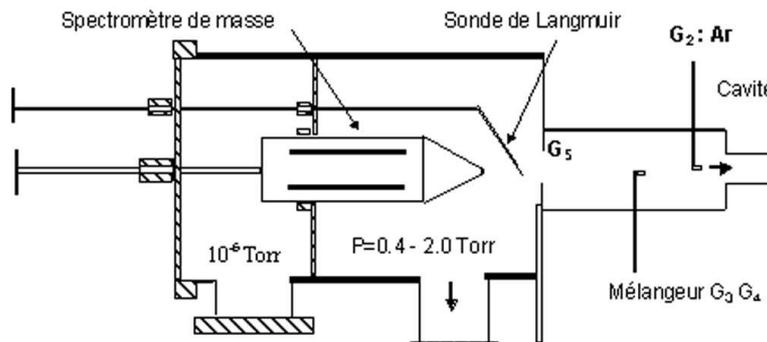


Fig.3 : Post-décharge en écoulement avec spectromètre de masse et sonde de Langmuir. Equipement situé à Rennes.

L'ion étudié est produit le long de l'écoulement, l'ion précurseur étant un parent du gaz porteur, soit He^+ . Ce dernier, qui maintiendrait l'ionisation du plasma en ne se recombinant pas efficacement avec les électrons, est converti en He_2^+ par réaction termomoléculaire, à une pression d'environ 2 Torr. Les ions moléculaires cibles sont, à ce stade, produits via des réactions ion-molécule, de telle sorte qu'ils sont les seuls présents en aval de l'écoulement, hormis la présence des électrons avec lesquels ils vont pouvoir se recombiner. La (les) population(s) ionique(s) est (sont) contrôlée(s) à l'aide d'un spectromètre de masse, mobile dans l'écoulement. Les coefficients de vitesse ne sont pas extraits de l'observation des espèces produites (neutres) par le processus de recombinaison, mais de la mesure du taux de disparition des réactants (les électrons pour des mesures absolues). La densité électronique le long du plasma est évaluée à l'aide d'une sonde de Langmuir. On pourra se conférer à un des articles [4] ou à ma thèse [3] pour une description détaillée de cette technique.

4. *Technique de faisceaux croisés.*

Le groupe de physique moléculaire de l'Université de Stockholm auquel j'ai appartenu en temps que chercheur post-doctoral, a (eu) une collaboration étroite avec le groupe de G Dunn de l'Université du Colorado. Dans ce cadre, j'ai pu m'intéresser à d'autres processus dissociatifs : ceux d'excitation et d'ionisation (**l'ion OD_2^+**). Ces deux derniers produisant des espèces chargées, un dispositif expérimental a été conçu pour détecter la production de fragments légers et mesurer les sections efficaces correspondantes. La difficulté de ce type d'expérience réside dans la détection de tous les fragments (et en particulier des plus légers) qui, dotés d'une énergie cinétique importante, ont des angles d'émission assez grands. Le dispositif expérimental, pompé en ultravide, est représenté Fig.4. Les ions sont produits dans une source à décharge, puis dirigés vers la chambre de collision où ils interagissent à angle droit avec un faisceau d'électrons. Ce dernier est modulé pour permettre la distinction entre signal et bruit de fond. La détermination des sections efficaces nécessitant la mesure des profils spatiaux des faisceaux ionique et électronique, une fente mobile en rotation est utilisée au centre de la région d'interaction. Les réactants et produits ioniques poursuivent alors leur vol à travers une lentille cylindrique, pour être acheminés vers la chambre d'analyse. Ces derniers sont séparés du faisceau d'ions primaires à l'aide de deux analyseurs électrostatiques placés à 45° , pour être finalement collectés et comptés sur un détecteur sensible en position. Le courant du faisceau primaire est également mesuré. La connaissance de toutes ces quantités permet la détermination de sections efficaces absolues.

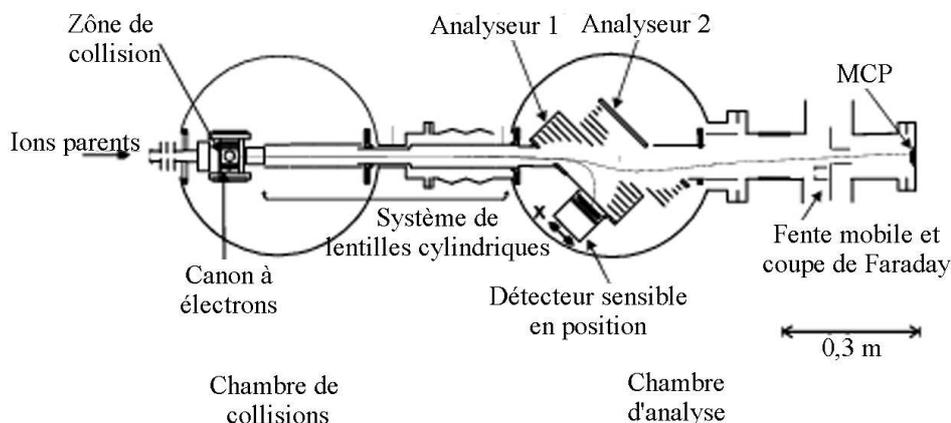


Fig.4 : Figure schématique de la technique en faisceaux croisés de l'Université du Colorado / JILA / Boulder au Etats-Unis.

5. *Montage de mesure de polarisabilités statiques et moments dipolaires électriques.*

Avant mon arrivée, le groupe «Agréats»-LCAR de l'Université de Toulouse avait mené une étude détaillée de la spectroscopie d'agrégats de fluorure de sodium en R2PI (pour « Resonant two photon ionisation ») et photodépopulation. Ceci avait permis, conjointement à des travaux théoriques également menés à Toulouse, d'affiner les connaissances et la compréhension de la structure électronique dans ce type d'agrégats, cette dernière étant fortement corrélée aux propriétés stériques. Dotée d'une solide expérience quant au mode de production de ces agrégats de fluorure de sodium, condition sine qua non, mais non-triviale, nous avons entrepris de compléter le travail toulousain dans le cadre d'une collaboration avec des membres du LASIM à Lyon, ces derniers s'étant spécialisés dans la mesure de polarisabilités statiques et moments dipolaires électriques. Cette technique, décrite succinctement ci-dessous, est schématisée sur la Fig.5.

Les agrégats sont produits au sein d'une source à vaporisation laser, par ablation d'un sel, et transportés par un « buffer » d'hélium pulsé (qui assure également leur thermalisation) vers la sortie de la source, au niveau de laquelle ils passent par une tuyère (bas du schéma). Après deux écorceurs, le jet d'agrégats est fortement collimaté par deux fentes rectangulaires (indiqués sur le schéma), avant de pénétrer dans le déflecteur électrostatique (également indiqué). Comme la source produit une distribution d'agrégats de masses différentes, un chopper, situé devant la première fente, permet d'en sélectionner une catégorie. Étant neutres, ces agrégats

sélectionnés puis défléchis, doivent être ionisés afin d'être détectés. Ceci est effectué par un laser, situé un mètre en aval de la région de déflexion, pour que cette dernière soit notable. Les espèces chargées sont alors collectées dans un spectromètre de masse à temps de vol, sensible en position, qui permet de mesurer le profil du jet d'agrégats en fonction du champ électrique du déflecteur. De ces mesures de profil sont déduites les polarisabilités statiques et moments dipolaires électriques. Nous suggérons au lecteur de se référer aux articles publiés par le groupe lyonnais, et en particulier à celui qui a résulté de notre collaboration (**mesure des polarisabilités des agrégats de fluorure de sodium**) [5, 6].

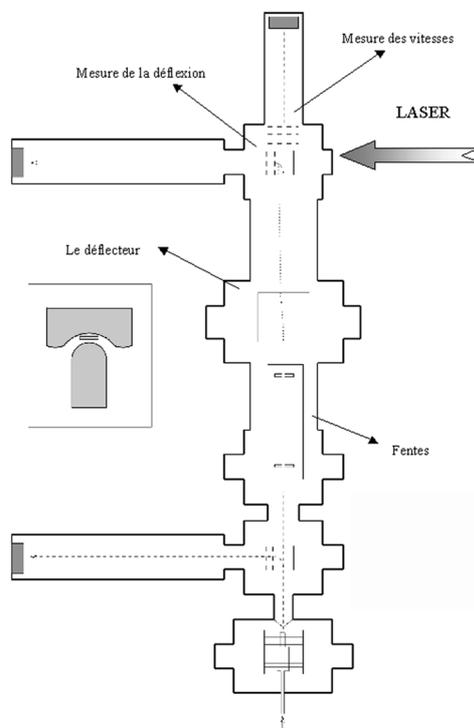


Fig.5 : Montage expérimental d'étude des polarisabilité statique et moment dipolaire électrique situé à l'Université Claude Bernard à Lyon.

6. Montage RETOF.

Avant mon arrivée, le groupe «Agrégats» de Toulouse avait mené une campagne d'études spectroscopiques sur des agrégats de fluorure de sodium, à l'aide de lasers nanosecondes (R2PI et photodépopulation). En parallèle à l'axe de recherche développé avec le groupe lyonnais sur les mesures de polarisabilité et moment dipolaire de ces mêmes agrégats (voir ci-dessus), nous avons décidé de nous associer au groupe «Spectroscopie moléculaire ultrarapide et contrôle cohérent» du LCAR pour étudier la dynamique moléculaire, aux temps courts, de petits agrégats de fluorure de sodium suivant un schéma pompe-sonde (**expérience pompe-sonde sur la dynamique femtoseconde de Na₃F**).

Le montage expérimental RETOF est présenté sur la Fig.6. Ce dernier peut être subdivisé en deux régions, pompées différemment. La première contient la source d'agrégats, la seconde le spectromètre de masse à temps de vol basé sur l'usage d'un réflectron. Les agrégats sont produits par vaporisation laser ; pour produire des agrégats de fluorure de sodium, on vaporise un barreau de sodium, le fluor contenu dans le SF₆, étant lui-même dilué dans le gaz porteur He et généralement pulsé à 2,5 Hz, sous une pression de 5 bars. Ce gaz porteur permet le transport des agrégats vers l'aval du temps de vol, ainsi que la thermalisation des agrégats. Lorsque l'on étudie des agrégats neutres, les espèces chargées doivent être défléchies. Le faisceau de neutres est alors collimaté en direction du Wiley Mac-Laren. Cet appareil consiste en un empilement de 3 plaques électrostatiques judicieusement placées, les deux premières étant portées à de hautes tensions. Les agrégats neutres sont manipulés (lumière femto suivant un schéma pompe-sonde) entre ces deux plaques, le faisceau laser « sonde » les ionisant. Le rôle du Wiley Mac-Laren est de corriger la dispersion spatiale du jet d'agrégats, cette dernière ayant tendance à dégrader la résolution temporelle des pics observés après le temps de vol. Une autre source d'élargissement de ces pics provient de la dispersion en vitesse des agrégats sortant de la source. Cette difficulté est évitée par l'emploi du réflectron (deux plaques électrostatiques dessinées et orientées spécifiquement, et portées à de hautes tensions). En aval de ce dernier, des galettes microcanaux permettent de détecter et de compter les agrégats, le signal étant ensuite acheminé vers un oscilloscope à fréquence d'échantillonnage élevée. Un micro-ordinateur, placé plus en aval, permet de traiter les données en temps réel. La synchronisation des différents éléments constituant le montage expérimental (contrôle du barreau rotatif, du laser de vaporisation, de

l'ouverture de la vanne, des différents lasers) est gérée par un microprocesseur dont la précision est de l'ordre de la microseconde. Des éléments supplémentaires d'informations peuvent être trouvés sur [7, 8].

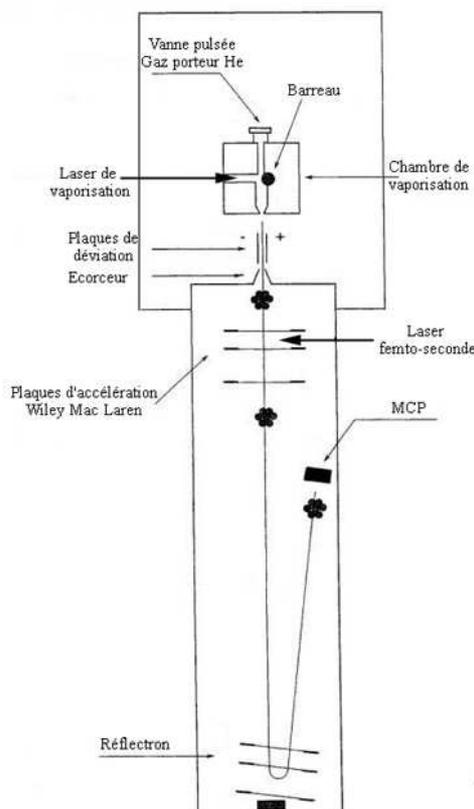


Fig.6 : Vue schématisée du montage RETOF de l'Université de Toulouse.

7. *Technique de faisceaux confluent simple passage ions/ions MB2.*

J'ai effectué un stage post-doctoral à l'Université Catholique de Louvain La Neuve, pendant lequel j'ai travaillé sur un processus d'association conduisant à la production d'ions moléculaires : celui d'association ionisante (**production d'ions diatomiques et triatomiques selon $(C^+, N^+, O^+) + O^-$ et $(D_2^+, CH^+) + O^-$**). Ce type d'étude requiert de mettre en interaction deux faisceaux d'ions (de charges opposées), de pouvoir créer dans le référentiel du centre de masse des énergies faibles ($<0,1$ meV) en raison de l'efficacité du processus dans cette gamme d'énergie, et de les varier facilement. Pour remplir simultanément ces trois conditions, une technique de confluence, telle que celle sur la Fig.7, est la seule adaptée.

Le montage expérimental, pompé en ultraviolet dans la région d'interaction, peut être divisé en quatre sections. La première inclut les sources d'ions (duoplasmatron pour les ions négatifs et ECR « Electron Cyclotron Resonance » pour les ions positifs), les dispositifs d'accélération, ceux de sélection en masse (analyse magnétique, filtre de Wien), ainsi que la partie « propagation » et « mise en forme » des faisceaux (utilisation de déflecteurs sphériques et cylindriques, lentilles électrostatiques et prismatiques...). La deuxième section, est celle où les deux faisceaux sont mis en confluence à l'aide d'un plateau mobile qui permet d'ajuster les angles d'incidence des faisceaux. La troisième section contient la région d'interaction de longueur réglable (à titre indicatif 6,8 cm), où est appliqué le potentiel d'observation, qui a deux rôles : faire varier l'énergie dans le centre de masse des deux faisceaux -seul paramètre pertinent dans des mesures de sections efficaces-, permettre la distinction des produits de réaction provenant effectivement de la région d'interaction de ceux produits ailleurs. La quatrième et dernière section est celle où sont analysés et détectés les produits de réactions, et où sont recueillis les faisceaux primaires. Toutes ces informations sont nécessaires à la détermination de sections efficaces absolues, qui sont en outre totales. En effet, les produits sont des ions moléculaires, à priori peuplés dans plusieurs états électroniques, chacun d'eux pouvant également l'être ro-vibrationnellement. Une étude état par état serait envisageable mais il faudrait analyser l'énergie des électrons provenant de l'ionisation, ce qui est difficilement réalisable dans la configuration actuelle. Un autre point, également d'ordre énergétique, concerne l'état interne des ions réactants -les cations- d'autant plus que la source ECR est connue pour produire des ions excités. Nos résultats expérimentaux sont néanmoins complètement interprétables en terme de faible degré d'excitation. Nous suggérons, pour de plus amples informations et en particulier celles relatives à la résolution en énergie, la lecture de publications récentes [9, 10].

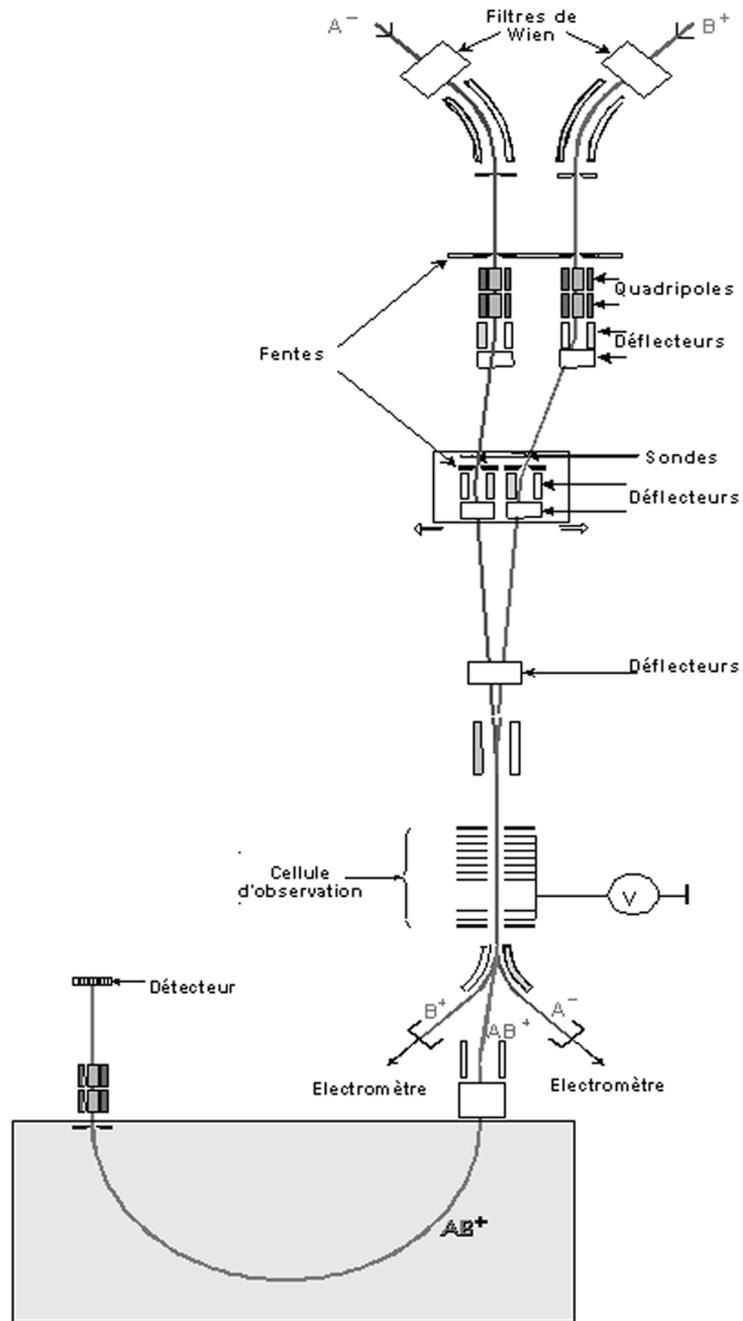


Fig.7 : Figure schématique de la technique en faisceaux convergents MB2 de l'Université Catholique de Louvain La Neuve en Belgique.

Manipulation et destruction de systèmes atomiques, moléculaires et complexes.

8. *Détachement par impact électronique d'anions atomiques.*

Je suis à l'origine de ce programme de recherche autour de l'anneau de stockage CRYRING, rapidement étendu à la physique moléculaire. En 1998, j'avais initialement obtenu une semaine de temps de faisceaux. En fait, un certain nombre de difficultés techniques devaient être résolues avant de débiter cette opération (source d'ions négatifs à « sputtering », inversion des polarités, contrôle des électroaimants...), ce qui a pris une année environ. En 1999, le Dr Dag Hanstorp de l'Université de Göteborg m'a contacté pour me dire son intérêt et m'a suggéré de s'associer à l'opération ; ses propres activités concernent l'étude du photodétachement d'ions négatifs, domaine dans lequel son groupe est un des leaders mondiaux. En 1999, et jusqu'en 2001 où j'ai passé la main en raison de mes autres activités d'enseignement et de recherche à Toulouse –j'ai été nommé en 2000-, le projet a obtenu annuellement entre 2 et 4 semaines de temps de faisceaux, et a donné lieu à six publications dans des journaux avec comité de lecture, une septième étant soumise.

La motivation initiale du projet concernait la physique atomique et un aspect plutôt fondamental, comme la structure des anions et dianions. En effet, la force de liaison de l'électron excédentaire dans un ion négatif monochargé est de nature différente de celle d'un atome, d'origine coulombienne. La corrélation entre électrons joue donc un rôle fondamental dans la cohésion et la stabilité d'un édifice anionique isolé. Les interactions avec d'autres particules (photon, électron, atome ou ion) constituent une voie intéressante d'investigation de ces ions négatifs. Si l'on veut étudier finement les énergies de liaison et états métastables des ions négatifs, il est clair que la sonde doit être un photon. Si l'on veut étudier les dianions, espèces doublement chargées, il vaut mieux utiliser un électron. Enfin, des collisions avec des atomes, molécules et/ou ions peuvent nous apprendre sur des transferts de charges, constitution de système moléculaire...Je me suis intéressé à ce dernier point avec le processus d'association ionisante (voir plus bas).

Des travaux tant théoriques qu'expérimentaux avaient été menés auparavant sur des interactions électrons/anions. D'un point de vue théorique, le problème n'est pas aisé en raison de l'interaction coulombienne entre l'électron projectile et l'électron détaché dans la voie de sortie du processus de détachement simple, et de leurs interactions avec le cœur atomique. Dans un cadre élargi, cela nous ramène à la résolution de l'épineux problème à 3 corps en physique, et pour le détachement multiple, à N corps. Des avancées théoriques ont été récemment réalisées sur une thématique voisine [11], la double photoionisation d'atomes de gaz rares, où le cœur atomique est de nature différente à celui qui nous concerne dans le simple détachement par impact électronique, puisque le cœur est alors un dication. D'un point de vue expérimental, des travaux avaient été menés dans les années 70 par Peart et ses collaborateurs avec une technique de faisceaux croisés. Ils avaient mesuré des sections efficaces absolues pour le détachement simple par impact électronique de H⁻, O⁻ et F⁻ [12, 13, 14]. Deux faits importants sont à noter de leurs travaux :

- vue la technique employée, ils n'étaient pas en mesure d'étudier la région du seuil.
- ils ont observé des structures résonantes pour certaines cibles anioniques qu'ils ont attribuées à des dianions, de très brèves durées de vie.

N'ayant pas intrinsèquement de limitation inférieure quant à l'énergie, et disposant en outre d'un instrument –un anneau de stockage- de bien plus grande luminosité, ceci nous a motivé pour reprendre ce type d'études. J'ai décidé de présenter dans ce mémoire deux classes de systèmes anioniques très dissemblables, puisque d'énergies de liaison forts différentes : deux « alcalins » (dont un étudié par un groupe danois sur un anneau semblable à CRYRING) et deux « halogènes ». Il est à noter que des ions négatifs de gaz rares existent, mais de par leur évidente très faible énergie de liaison, ils sont trop fragiles, et donc difficilement manipulables. Nous décrivons succinctement un modèle classique, de type « sphère dure », utilisé pour l'analyse et l'interprétation des données expérimentales au voisinage du seuil. Les sections efficaces à ce **voisinage** en fonction de l'énergie du projectile peuvent être exprimées par [15] :

$$\sigma = p\pi R^2 \left(1 - \frac{E_{th}}{E}\right),$$

où p est un facteur d'échelle qui décrit la probabilité pour que le détachement se produise à l'intérieur d'un certain rayon de réaction R . Ce dernier est directement relié à l'énergie de seuil E_{th} , ainsi qu'à l'énergie de liaison E_B et l'extension spatiale a des électrons de valence par

$$R = \frac{1}{E_{th}} = \left(\frac{E_B}{a}\right)^{-1/2},$$

où R et a d'une part, et les énergies E_{th} et E_B d'autre part, doivent être exprimés en unités atomiques, soit respectivement en Bohr et Hartree.

a. Cas des alcalins chargés négativement D⁻ et Li⁻

La première de ces cibles, d'énergie de liaison $E_B=0,754$ eV a été abondamment étudiée, tant expérimentalement que théoriquement [12, 16, 17]. Les résultats expérimentaux les plus récents sont présentés sur la Fig.8 en carrés pleins (Pedersen *et al* [16]). Les sections efficaces près du seuil sont ajustées à l'aide du modèle « sphère dure » (traits tiretés). Le traitement donne $R=7,7$ Å, $p=0,2$, $a=2,7$ Å et $E_{th}=2$ eV. On remarquera que le seuil E_{th} est substantiellement plus élevé que l'énergie de liaison E_B . Observée pour toutes les cibles étudiées, cette différence est due à la répulsion coulombienne entre l'électron projectile et l'anion cible dans la voie d'entrée, et qui doit être surmontée avant que le détachement puisse avoir lieu, du moins classiquement. Les mesures danoises ne vont que jusqu'à environ 30 eV, et ne permettent pas d'observer la décroissance monotone en $\ln(E)/E$, prédite à haute énergie par le formalisme de Bethe-Born. Celle-ci doit présenter une valeur asymptotique dans notre mode de représentation logarithmique des données en $\sigma \times E$ (observée en revanche pour Li⁻ sur la Fig.8).

Bien que cela soit un sujet théorique difficile, plusieurs approches ont été développées pour l'ion négatif H⁻ : effet tunnel [18], effet tunnel plus polarisation [19], combinaison classique-effet tunnel [20], paquets d'ondes [17] et onde déformée [21]. Si certaines reproduisent correctement le seuil de détachement, aucune ne donne réellement satisfaction en ce qui concerne l'amplitude des sections efficaces. La valeur de ces dernières, en particulier au maximum, est liée à l'énergie de liaison E_B . Intuitivement, plus la liaison est forte, plus les sections sont faibles. C'est ce que nous avons vérifié en comparant les alcalins aux halogènes (voir plus bas).

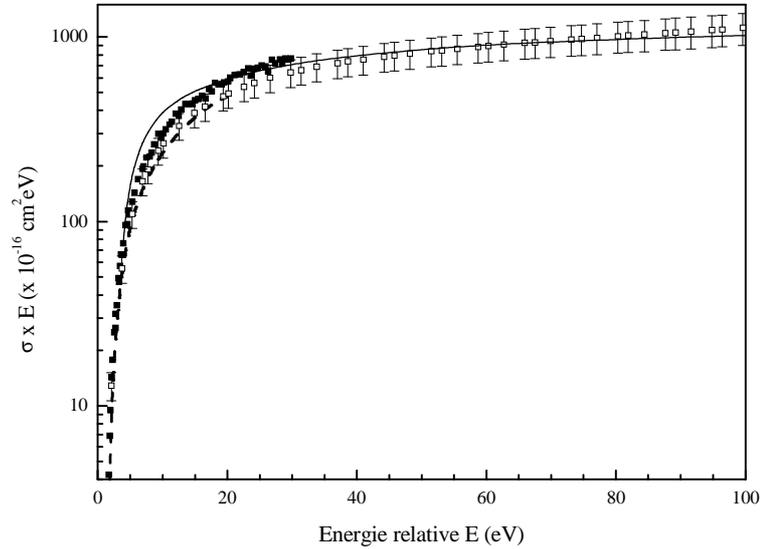


Fig.8 : Sections efficaces absolues pour le détachement simple par impact électronique de D⁻ (carrés pleins Pedersen *et al* [16], traits tiretés modèle classique de la sphère dure) et de Li⁻ (carrés vides Le Padellec *et al* [23], traits pleins théorie Narain *et al* [24]).

Une formule a été développée par Smirnov (en 1968), dans le cadre de la théorie classique de Thomson [22]. Elle permet de relier les sections efficaces de détachement de deux ions σ_{A1} et σ_{A2} , ceci de manière relativement précise. Avec $E_{B A1,A2}$ et $n_{A1,A2}$, respectivement les énergies de liaison et nombres effectifs d'électrons actifs dans la couche externe de chacun des anions, cette relation s'exprime par

$$\frac{\sigma_{A1}}{\sigma_{A2}} = \frac{n_{A1}}{n_{A2}} \left(\frac{E_{B A2}}{E_{B A1}} \right)^2.$$

Cette formule sous-entend de connaître les sections efficaces pour l'un des deux ions. Elle permet ici de prédire que celles pour H⁻ et Li⁻ doivent être très voisines (voir Fig.8), ces systèmes ayant des nombres d'électrons actifs identiques et des énergies de liaison similaires. Nous avons montré récemment, avec nos travaux sur Li⁻, qu'une relation du même type - mais « expérimentale » - donne les sections efficaces, selon

$$\sigma = \sigma_B \left(\frac{E_{B,B^-}}{E_B} \right)^{1.69 \pm 0.18} = 1.22 \times 10^{-14} \left(\frac{0.28}{E_B} \right)^{1.69 \pm 0.18}.$$

σ et E_B sont respectivement exprimées en cm² et en eV.

Les résultats expérimentaux concernant Li^- sont présentés sur la Fig.8 en carrés vides (Le Padellec *et al* [23]). Les sections efficaces près du seuil ont été ajustées à l'aide du même modèle « sphère dure », et le traitement donne $R=10,3 \text{ \AA}$, $p=0,09$, $a=4,6 \text{ \AA}$ et $E_{\text{th}}=1,4 \text{ eV}$, des paramètres assez similaires à ceux trouvés pour D (voir plus haut). La remarque quant à la différence entre le seuil E_{th} et l'énergie de liaison $E_{\text{B}}=0,618 \text{ eV}$ demeure valide. Nos données expérimentales, jusqu'à 100 eV , permettent de vérifier la décroissance prédite par le formalisme de Bethe-Born, décroissance également vérifiée par la courbe en traits pleins (théorie de Narain *et al* [24]). Cette courbe théorique s'écarte des résultats expérimentaux en dessous de 40 eV ; ceci est largement discuté dans la référence [23] et est attribué à la difficulté du calcul.

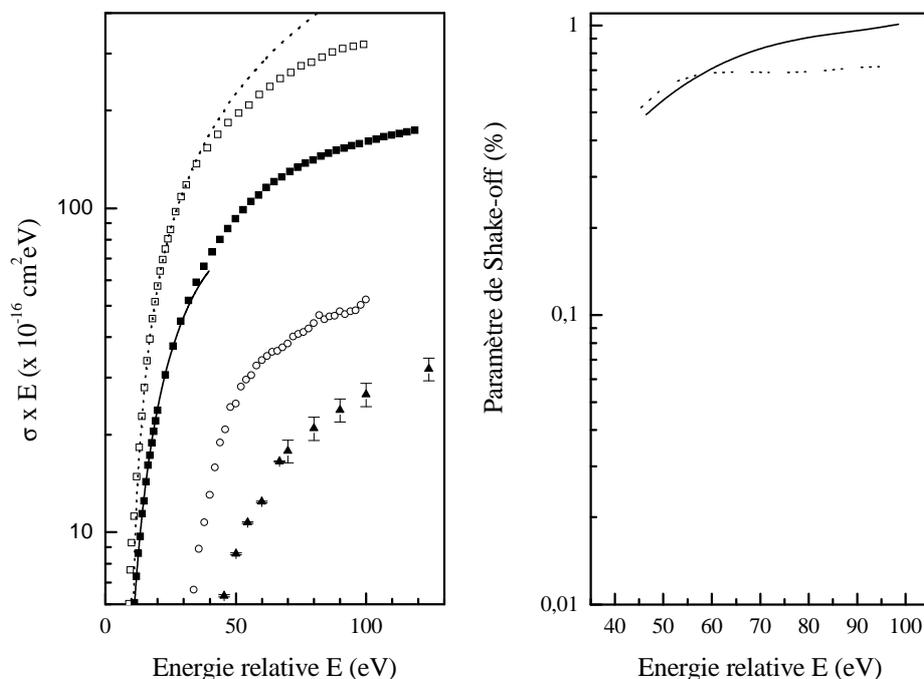


Fig.9 : A gauche, sections efficaces absolues pour le détachement simple par impact électronique de Cl^- (carrés vides Fritioff *et al* [25], traits pointillés modèle classique de la sphère dure) et de F^- (carrés pleins Andersson *et al* [26], traits pleins modèle classique de la sphère dure), sections efficaces absolues pour le détachement double de Cl^- (ronds vides Fritioff *et al* [25]) et de F^- (triangles pleins Steidl [27]). A droite, paramètre de « Shake-off » (voir texte), pour Cl^- (traits pointillés), pour F^- (traits pleins).

Un autre point important concerne des mesures faites par Peart et ses collaborateurs [12] dans les années 70, qui avaient observé des structures résonantes, entre autre pour H^- à $14,5$ et $17,2 \text{ eV}$. Ces structures, assez larges, correspondent à des états de très courtes durées de vie puisqu'elles se situent dans la gamme de la femtoseconde. Les données danoises, tout comme d'ailleurs les nôtres sur d'autres systèmes atomiques, ne permettent pas de corroborer celles de Peart. Pour Li^- , F^- et Cl^- , nous ne pouvons cependant pas complètement exclure l'existence de telles résonances si leurs largeurs sont inférieures à $0,5 \text{ eV}$, non pas à cause d'une résolution en énergie "dégradée" mais plutôt de la séparation entre deux points de mesures. Ceci dit, nos données sont le fruit de multiples balayages en énergie, effectués avec des pas différents et en outre, nous avons observé une telle structure sur une cible moléculaire (C_4^-). D'un point de vue théorique pour H^- , il doit être signalé que la question de l'ion doublement chargé négativement reste ouverte, car Bylicki et Nicolaidis [28], et indépendamment Sommerfeld *et al* [29], ont récemment fait des calculs soutenant l'idée de résonances dues à H^{2-} , tandis que Robicheaux affirme le contraire [30]. Concernant Li^- , le domaine semble moins polémique. Des calculs ont été réalisés par Beck [31] qui a traité $\text{Li}^{2-} (1s^2 2p^3 \ ^4S)$, et a trouvé que le signe de la valeur propre de l'orbitale n'était pas compatible avec un dianion stable.

b. Cas des halogènes chargés négativement F^- et Cl^-

Nous avons étudié ces deux halogènes, d'énergie de liaison $3,401 \text{ eV}$ pour F^- et $3,614 \text{ eV}$ pour Cl^- . Les résultats quant au détachement simple sont présentés sur la Fig.9, cadran gauche : pour F^- (carrés pleins Andersson *et al* [26], traits pleins «sphère dure»), pour Cl^- (carrés vides Fritioff *et al* [25], traits pointillés «sphère dure»). A notre connaissance, aucun calcul n'a été effectué pour ces systèmes. Les sections efficaces près du seuil ont été ajustées à l'aide du même modèle «sphère dure». Le traitement donne les paramètres suivants : $R=1,9 \text{ \AA}$, $p=0,70$, $a=0,85 \text{ \AA}$ et $E_{\text{th}}=7,6 \text{ eV}$ pour F^- , $R=2,3 \text{ \AA}$, $p=0,86$, $a=0,53 \text{ \AA}$ et $E_{\text{th}}=9,9 \text{ eV}$ pour Cl^- . Ces derniers sont assez similaires si l'on compare les deux halogènes entre eux, mais sont fort différents de ceux

trouvés pour les alcalins. La conséquence est que les halogènes, davantage liés, sont plus difficiles à détacher, et les sections efficaces sont alors plus faibles (d'un facteur 17). La remarque quant à la différence entre les valeurs des seuils E_{th} et les énergies de liaison demeure valable.

Nous nous sommes également intéressés aux sections efficaces absolues pour le détachement double de Cl^- (Fig.9, cadran gauche : ronds vides Fritioff *et al* [25]). Celles pour F^- ont été mesurées par un groupe allemand (Fig.9, cadran gauche : triangles pleins Steidl [27]). Le détachement double est un problème délicat –et non encore résolu- d'un point de vue théorique, en raison des quatre particules chargées dans la voie de sortie. Des considérations simples (peut-être simplistes) peuvent être tentées dans la gamme d'énergie où les sections efficaces de simple et double détachement sont indépendantes de l'énergie (haute énergie). Dans le cas du détachement double, un électron incident va créer un trou en détachant un électron de cœur ; ceci va déstabiliser l'édifice, et l'électron externe faiblement lié va être éjecté simultanément après avoir été ébranlé (shake-off). Pour extraire deux électrons de l'ion négatif, il faut injecter une énergie au moins égale à la somme des premier et second potentiels d'ionisation. Si nous supposons que la section efficace est inversement proportionnelle à l'énergie injectée, la probabilité de shake-off S , est donnée par

$$S = \left(\frac{I_{DD}}{I_{SD}} \right) \left(\frac{\sigma_{DD}}{\sigma_{SD}} \right).$$

$I_{DD, SD}$ et $\sigma_{DD, SD}$ sont respectivement les potentiels d'ionisation et les sections efficaces des détachements double et simple. Fig.9, cadran droit, représente la probabilité S pour Cl^- (*traits pointillés*) et pour F^- (*traits pleins*). A « haute » énergie, cette probabilité est constante, et grande puisqu'elle est de 70 % pour Cl^- et de plus de 90% pour F^- . Ces valeurs sont surprenantes si on les compare à celle –similaire- obtenue pour B^- [32], et d'énergie de liaison bien plus faible (0,280 eV). Ceci tendrait à prouver que le détachement double n'est pas simultané pour F^- et Cl^- , mais plutôt séquentiel.

9. *Détachement et dissociation par impact électronique de petits agrégats de carbone chargés négativement*

Cette étude s'inscrit dans deux logiques : la continuation du projet « Ion négatif » sur l'anneau de stockage, l'ouverture vers les activités toulousaines, avec l'étude expérimentale d'agrégats. En effet, les mesures que je vais décrire ci-dessous ont été effectuées alors que j'étais déjà en poste à Toulouse, depuis une année environ. En outre, j'ai pu instaurer ma première collaboration scientifique avec le groupe de F Spiegelman «Théorie et simulation des agrégats libres et supportés» du LPQ, groupe avec lequel l'équipe expérimentale à laquelle j'appartiens avait déjà de nombreux liens avant mon arrivée. J'ai plus particulièrement collaboré sur ce projet avec F Rabilloud, à l'époque étudiant en thèse sur le campus toulousain, dorénavant Maître de Conférences au LASIM – Université de Lyon. En outre, ces travaux ont suscité l'intérêt de K. Wohrer–Béroff, chercheur CNRS au laboratoire «Physique des solides» de l'Université Paris 6 qui, travaillant sur une thématique très proche, m'a proposé une collaboration.

L'étude sur C_4^- revêt de multiples intérêts scientifiques. Présentant différentes formes isomériques stables-structures géométriques-, ils nous a semblé intéressant de voir si cela aurait une incidence sur les sections efficaces de détachement et de dissociation. De plus, concernant les ions négatifs doublement chargés, nous avons souhaité poursuivre nos recherches, jusque là infructueuses, de structures résonantes qui seraient la signature de la (méta)stabilité de C_4^{2-} . Autant le premier point est demeuré une question ouverte, autant le second a pu être traité en détail, en particulier à la lumière des travaux théoriques menés en parallèle. Un intérêt plus général des petits agrégats de carbone réside dans leur importance soulignée en astrophysique. En effet, ils pourraient être parmi les espèces absorbantes, responsables des quelques 150 bandes interstellaires diffuses [33].

a. *Mesure des rapports de branchement – technique de la grille*

Nous explicitons ici cette technique de mesure des rapports de branchement pour la fragmentation d'espèces polyatomiques. Elle est applicable à différents types d'études, ions négatifs, recombinaison dissociative. *Autant elle permet de distinguer la nature des fragments, autant elle ne permet pas de mesurer leur degré d'excitation interne*, comme cela peut se faire avec le détecteur 3D (voir plus bas).

Nous choisissons l'exemple de la dissociation de C_4 , ce qui en soi n'est pas le choix le plus simple. En effet, il requiert des hypothèses supplémentaires pour lever l'indétermination liée au fait que l'on ne puisse écrire autant d'équations qu'il n'y a d'inconnues.

Dans notre configuration expérimentale, les espèces neutres sont collectées sur un détecteur à barrière de surface, sensible en énergie. Un pic du spectre MCA (« Multi Channel Analyser ») correspond à une énergie donnée, soit à une masse globale de fragments. Ces derniers, provenant de plusieurs canaux de dissociation, ne sont pas distinguables si la masse globale correspond à celle du pic étudié. De manière à déterminer le « poids » relatif de ces canaux (rapports de branchement), on peut utiliser une grille, suffisamment mince pour laisser passer des

fragments, de transmission $T=0,297 (\pm 0,015)$ connue, et placée en amont du détecteur. La probabilité qu'un fragment neutre passe à travers un trou est T , tandis que celle qu'il soit stoppé est $(1-T)$. Comme les fragments bloqués par la grille ne sont pas détectés, les évènements provenant d'un canal particulier (pic du MCA lorsque la grille n'est pas insérée) sont redistribués sur les autres pics du MCA, à une fraction de l'énergie « globale » considérée.

Dans le cas de l'ion C_4^- , le signal redistribué par la grille ne provient pas exclusivement du pic correspondant à l'énergie maximale (C_4) mais également des pics C_3 et C_2 . En effet, l'interaction de C_4^- avec des électrons, endothermique à 0 eV, peut donner lieu à 22 canaux différents à des énergies relatives inférieures à 30 eV, et contenant soit des neutres, soit une combinaison de neutres et d'ions. Ceci complique drastiquement l'analyse car la taille de la matrice de transmission (22×4) croit en conséquence. Pour simplifier, et nous montrerons dans la présentation des données que cela est réaliste, nous n'allons considérer que les canaux C_4 , ne produisant donc pas d'espèces chargées

$$C_4 + 2e - 3.9eV \quad (a),$$

$$C_3 + C + 2e - 8.4eV \quad (b),$$

$$2C_2 + 2e - 9.5eV \quad (c),$$

$$C_2 + 2C + 2e - 15.4eV \quad (d),$$

$$4C + 2e - 21.3eV \quad (e).$$

Indépendamment des propriétés de la grille, un jeu d'équations linéaires peut être déterminé, qui lie le nombre de dissociations suivant les différents -22- canaux aux nombres d'"évènements" mesurés sous les différents pics C_4 , C_3 , C_2 et C_1 . Par exemple, l'équation régissant (C_4) s'écrit

$$N(C_4) = T N_a + T^2 N_b + T^2 N_c + T^3 N_d + T^4 N_e$$

La même procédure est utilisée pour les 3 autres pics, ce qui donne le jeu d'équations :

$$[N(C_1, C_2, C_3, C_4)] = [M][N_{a-v}]$$

En principe, en résolvant ce système matriciel, on peut extraire les rapports de branchement après avoir normalisé sur le nombre total de dissociations. Seulement, en raison du très grand nombre de canaux de dissociation, il a fallu faire quelques hypothèses simplificatrices, car au dessus de 10,63 eV et sans prise en compte de la répulsion coulombienne, le système passe de parfaitement déterminé à indéterminé. Comme les sections efficaces des canaux C_1 , C_2 et C_3 sont trente fois plus faibles que celle du canal C_4 , nous faisons l'hypothèse que seul le canal C_4 est redistribué après insertion de la grille.

b. Résultats expérimentaux et théoriques

Nous allons brièvement discuter l'isomérisation de l'ion C_4^- . Les géométries optimisées et énergies relatives sont sur la Fig.10. L'état le plus bas est l'isomère A, de structure linéaire et d'état électronique $^2\Pi_g$. La longueur de la liaison centrale vaut 1,343 Å, tandis que celle des liaisons terminales vaut 1,277 Å, en bon accord avec les résultats d'une étude de type CC de Watts *et al* [34], de calculs basés sur des méthodes perturbatives de type Möller-Plesset par Ray et Rao [35], ainsi que des calculs de Schmatz et Botschwina [36]. Trois autres isomères ont été trouvés, situés au moins à 1 eV au dessus de cette structure A. L'isomère B, également linéaire, correspond à un état $^2\Sigma_g$, et se situe à 1,082 eV au dessus de A. L'isomère C, planaire, de symétrie C_{2v} , est constitué d'un anneau contenant 3 carbones, tandis que l'isomère D, de symétrie D_{2h} , a une forme de type « rhombus ». Les longueurs de liaison pour ces deux derniers isomères sont voisines de celles obtenues par Szczepanski *et al*, avec un calcul du type DFT/B3LYP [37]. Nous avons trouvé ces structures non-linéaires, respectivement à 1,211 eV et 1,241 eV au dessus de l'isomère A. Pour chacun de ces isomères, nous avons étudié la localisation de l'électron excédentaire, en utilisant une approche du type Mulliken. Nous avons trouvé, comme cela pouvait être présagé, que ce dernier est localisé sur les 2 bouts de chaîne pour les isomères A et B (-0,5e à chaque extrémité). Pour C, cet électron est essentiellement localisé sur la queue de carbone tandis que pour D, il est localisé sur les deux carbones les plus éloignés l'un de l'autre.

Dans cette expérience, les ions C_4^- sont produits au sein d'une source à "sputtering". La composition isomérique de notre faisceau est un paramètre important à connaître, d'autant plus qu'il existe quatre structures stables. En fait, il en existe une cinquième non-planaire de symétrie C_{2v} [37], de type diamant, mais que nous pensons ne pas avoir peuplé dans notre faisceau en raison de sa fragilité. Au début des années 90, Zajfman *et al* [38] ont étudié le photodétachement de petits agrégats de carbone chargés négativement avec une source d'ions similaire à la nôtre, et ont trouvé un seuil de détachement à environ 2,1 eV. Cette valeur est très compatible avec celle de l'affinité électronique prédite pour la forme rhombus, soit 2,192 eV, plutôt qu'avec celle de 3,75 eV calculée par Watts et Bartlett [39] pour l'isomère A, le plus bas en énergie. D'un autre côté, Bhardwaj *et al* [40] ont aussi produit des ions C_4^- avec une source similaire, mais eux prétendent n'avoir produit que l'isomère A. Ces deux faits sont contradictoires, mais nous choisissons de suivre les conclusions de la première étude car le but de

Bhardwaj n’était pas d’étudier l’excitation interne de ses agrégats mais plutôt leur comportement dissociatif dans des collisions.

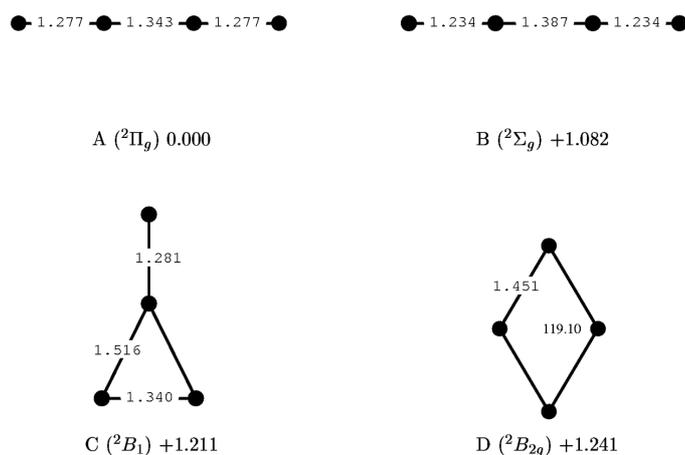


Fig.10 : Structures et énergies des différents isomères de l’ion C_4^- (Le Padellec *et al* [41]).

En revanche, l’expérience de photodétachement (avec la caractérisation fine des seuils) est intrinsèquement une évaluation de l’excitation interne. Malheureusement, ce type d’études ne permet pas l’évaluation des populations relatives constituant un faisceau. En conséquence, nous sommes obligés de conclure que nous ne connaissons pas non plus les proportions des différents isomères peuplés dans notre faisceaux, d’autant plus qu’ils n’ont pas la possibilité de se relaxer vers la structure fondamentale A.

La production d’espèces neutres résultant de l’interaction entre une cible C_4^- et un électron est présentée Fig.11. Les quatre courbes ont été extraites par la méthode de la grille décrite ci-dessus. Nous observons que seuls quatre des cinq canaux sont présentés (absence de celui produisant 4C) ; ceci est dû à l’indétermination du système d’équations à plus haute énergie. Chacun de ces canaux correspond à un processus à seuil : le minimum d’énergie requis (~ 6 eV, répulsion coulombienne incluse) est pour le détachement pur –vraisemblablement le seuil correspondant à la structure rhombus D-, tandis que davantage d’énergie doit être injectée dans l’agrégat pour ouvrir les processus de détachement accompagnés de dissociation. On remarquera l’ordre de grandeur différent des sections efficaces pour le détachement pur d’un côté, et pour les processus dissociatifs de l’autre, le premier étant bien plus efficace –87 % du flux à 15 eV-.

Le cadre en haut à droite est un zoom de la région de seuil pour le détachement pur. La ligne en pointillés montre un ajustage utilisant le modèle classique de type “sphère dure” (section précédente) de la forme $\sigma = \sigma_0(1 - E_{th}^{exp}/E)$ avec $E_{th}^{exp} = 6,0$ eV. La ligne tiretée représente un fit d’une fonction lorentzienne $\sigma = \sigma_0 / [(E - E_r)^2 + (\Gamma/2)^2]$, obtenu en prenant les données expérimentales soustraites des contributions du modèle « sphère dure ». Les paramètres du fit sont les suivants : $E_r = 6,75$ eV et $\Gamma = 0,93$ eV. Nous attribuons la structure résiduelle à une résonance associée à l’ion négatif doublement chargé C_4^{2-} , de très faible durée de vie ($\Delta t \approx \hbar/\Delta E$, soit 0,7 fs). Une structure similaire avait été observée par le groupe d’Aarhus dans leur étude de l’ion C_2^- par impact électronique [42]. Elle apparaissait également dans le canal de détachement pur, C_2^0 . Il est bien clair que les ions C_2^- ions produits par (auto)détachement simple des ions C_2^{2-} ne seraient pas différenciables des ions primaires circulant dans l’anneau, cette remarque s’appliquant également à notre étude sur C_4^- . On ne peut donc pas a priori exclure que l’(auto)détachement simple ait lieu dans notre expérience, mais si tel avait été le cas, nous aurions observé un taux de comptage supplémentaire sur notre détecteur à scintillation qui enregistre en temps réel la population d’ions, et tel n’a pas été le cas. Notre valeur de 0,7 fs pour la durée de vie de l’état métastable C_4^{2-} est compatible et du même ordre de grandeur que la valeur de 0,3 fs trouvée pour C_2^{2-} . Dans ce dernier cas, les deux électrons étant plus proches, la répulsion est plus forte, et la durée de vie est alors plus courte.

Des calculs de chimie quantique ont été menés sur l’ion C_4^{2-} . Nous nous sommes focalisés sur sa stabilité en reprenant les différentes structures observées pour C_4^- . L’état fondamental est à nouveau une structure linéaire, d’état électronique $^1\Sigma_g^+$. Les longueurs des liaisons (1,411 Å pour la centrale et 1,256 Å pour les deux extérieures) sont similaires à celles obtenues par Watts *et al* [43] dans une étude ROHF (respectivement 1,427 Å et 1,243 Å). L’effet net sur la géométrie de C_4^{2-} qui résulte de l’ajout d’un électron sur C_4^- ion, est une accentuation de la différence de longueur entre la liaison centrale et les deux périphériques (qui passe de 0,066 Å à 0,155 Å). Ce résultat obtenu par des calculs de corrélation, confirme ceux d’une étude antérieure, de type ROHF [43], et dans laquelle les auteurs suggéraient de représenter le dianion suivant $^-C \equiv C - C \equiv C^-$. Une analyse de Mulliken indique en outre, que les deux électrons sont essentiellement localisés sur les deux bouts de chaîne (-0,8e sur chaque carbone). Un second isomère trouvé à 1,947 eV au dessus du premier, a une structure en anneau contenant 3 atomes de carbone et une structure électronique 1A_1 . L’analyse de Mulliken situe les deux charges

négatives sur la queue. En ce qui concerne la forme rhombus, l'état correspondant est 1A_g ; il pourrait être stable mais la fonction d'onde à simple déterminant que nous avons utilisée ne constitue pas une description satisfaisante et ne nous permet donc pas de conclure. Nous avons également considéré les états triplets mais aucun minimum local n'a été observé dans les surfaces de potentiel.

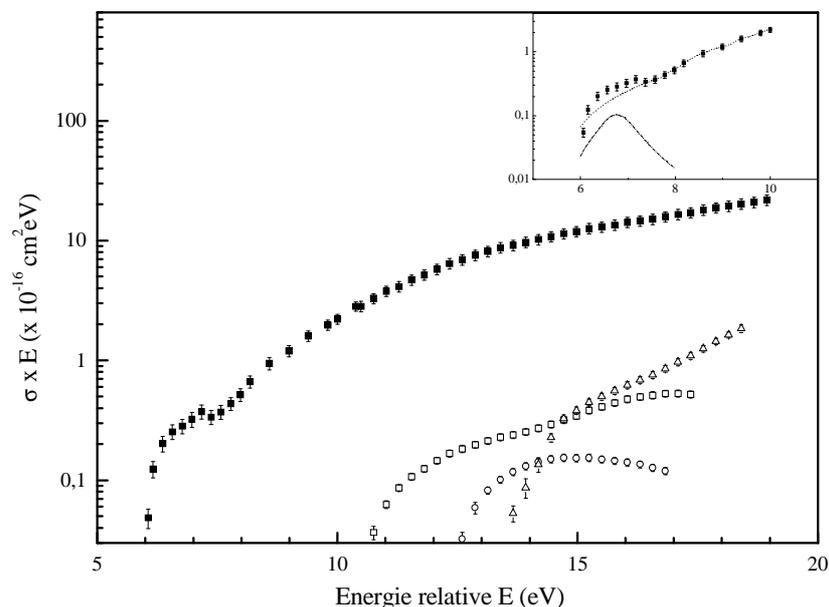


Fig.11 : Sections efficaces absolues pour le détachement et/ou dissociation par impact électronique de C_4^- (carrés pleins : formation de C_4^- pur détachement-, carrés vides : formation de $C_3 + C$, ronds vides : formation de $2C_2$, triangles vides : formation de $C_2 + 2C$, Le Padellec *et al* [41]).

Nous considérons maintenant la stabilité de l'ion C_4^{2-} vis à vis du détachement. Pour ce faire, il faut évaluer l'affinité électronique adiabatique de C_4^- , qui est défini comme étant l'énergie libérée lorsqu'un électron excédentaire est ajouté à C_4^- , la géométrie étant autorisée à se relaxer. L'affinité pour la chaîne C_4 est négative (-2,16 eV), ce qui signifie que l'ion doublement chargé négativement est métastable par rapport au système constitué de l'anion et d'un électron placé à l'infini. De façon similaire, nous avons trouvé que l'affinité électronique pour la structure en anneau $C_4^- (^2B_1)$ est -2,90 eV. Etant métastable par rapport au détachement simple (et donc de très courte durée de vie), il nous semblait plausible que l'état résonant C_4^{2-} puisse se stabiliser par émission d'un seul électron, mais il n'y a pas d'évidence expérimentale pour étayer ceci (voir plus haut). En revanche, on observe le détachement double, ce qui tend à indiquer que la relaxation implique davantage de réarrangement au sein de l'agrégat. En effet, il doit également y avoir des voies de dissociation ; nous les avons observées, Mathur *et al* [44] également. Mathur *et al* ont mené une recherche systématique sur des petits agrégats de carbone doublement chargés négativement, et formés par ablation laser. Les paires d'ions, produits de dissociation de ces dianions, étaient détectées par temps de vol combiné à des mesures en multicoïncidence. De leurs travaux, il est clair que la dissociation de C_4^{2-} donne $C_2^- + C_2$. Cette observation est confirmée par nos valeurs de longueurs de liaisons du dianion : 1,411 Å pour la liaison centrale et 1,256 Å pour les deux externes. La liaison centrale est simple tandis que les liaisons périphériques sont triples, la première est donc plus facile à rompre.

10) Recombinaison, excitation et ionisation dissociative – Création de paires d'ions

Ces processus, et plus particulièrement celui de recombinaison dissociative, ont constitué mon premier domaine de recherche dans lequel j'ai évolué de 1994 à 1998 environ, soit sur une période de 4 ans (j'y ai quelques publications postérieures à 98).

Ma thèse [3] a consisté à étudier le processus de recombinaison à l'aide de deux types de techniques expérimentales (faisceaux et plasma), apportant des informations différentes et néanmoins complémentaires. Je me suis ensuite exclusivement servi de techniques en faisceaux, principalement de l'anneau de stockage CRYRING, qui a également permis les études sur les ions négatifs (voir plus haut).

a. Recombinaison dissociative (RD)

Ce processus binaire consiste en la capture d'un électron par un ion moléculaire pour produire une molécule excitée, qui va réduire cette excitation en se fragmentant exclusivement en espèces neutres. Ce processus,

« découvert » au début des années 50 par Sir D Bates [45], de l'Université de Belfast, est très important pour la physico-chimie de nombreux plasmas (nuages interstellaires, problèmes de combustion...).

Il faut reconnaître que l'avènement des anneaux de stockage (ASTRID, CRYRING, TARN2 et TSR) au début des années 90, a fait progresser drastiquement et rapidement nos connaissances sur le sujet, tant expérimentales que théoriques.

Avant de présenter des résultats qui me semblent caractéristiques et à l'obtention desquels j'ai activement participé, j'ai choisi de faire quelques rappels succincts sur la théorie (plus amples détails peuvent être trouvés dans ma thèse d'université) ainsi que sur le détecteur d'imagerie 3D qui permet d'évaluer l'énergie interne des fragments, ce que ne permet pas la grille décrite ci-dessus.

i. Rappels théoriques

Plusieurs schémas théoriques ont été développés pour décrire la recombinaison dissociative. Ils peuvent, à mon sens, être divisés en deux catégories : AVEC ou SANS CROISEMENT des courbes d'énergie potentielle.

Avec croisement

Le premier d'entre eux, dit « direct », souvent le plus efficace, est le seul à ne pas impliquer d'états de Rydberg (Bates 1947 [45]). Il est illustré sur la Fig.12 et décrit succinctement par ce qui suit. Un électron incident, d'énergie $E = E_{cm}$ est capturé dans un état doublement excité AB^{**} alors que l'ion AB se trouvait au repos à la distance internucléaire de capture R_c . L'état AB^{**} est un état quasistationnaire et résonant, caractérisé par une énergie de résonance ϵ_r et une largeur de résonance Γ . Deux de ses électrons sont excités : le projectile et un des électrons de la cible AB^+ . Vu que l'énergie électronique de AB^{**} est supérieure à celle du seuil d'ionisation de AB , pour des distances inférieures à la distance de stabilisation R_s , l'état AB^{**} pourra soit s'autoioniser (flèche descendante), soit se dissocier en convertissant son excès d'énergie électronique sous forme d'énergie cinétique des produits neutres $A + B$. La dissociation est due au fait que l'orbitale AB^{**} antiliante est occupée. Passée la distance R_s , seule la dissociation peut classiquement avoir lieu ; la recombinaison est complète. L'hypothèse de transition verticale fait que la section efficace σ_{DR} du processus direct est proportionnelle à l'intégrale de recouvrement des fonctions d'ondes vibrationnelles $\chi_+(R)$ de l'ion AB et $\chi_d(R)$ de l'état dissociatif AB^{**} : c'est le principe de Franck-Condon. La première approche quantitative de calcul de sections efficaces par la méthode MQDT est due à A Giusti (A Suzor-Weiner) [46].

Nous avons choisi d'illustrer ce mécanisme avec les ions HD^+ , CO^+ , NO^+ , O_2^+ , HCO^+ , HCN^+/HNC^+ et H_2O^+ . Il est bien évident, et en particulier pour les triatomiques, qu'il n'existe pas un seul processus mais plusieurs interagissants. Cependant, le processus direct est dominant dans les cas précités.

A l'inverse du mécanisme direct pour lequel E_{cm} présente un spectre d'énergie continu, le mécanisme indirect est avant tout caractérisé par un spectre d'énergie discret (Chen et Mittelman 1967 - Bardsley 1968 [47]). En effet le transfert de l'énergie cinétique de l'électron incident E_{cm} se fait vers le mouvement quantifié des noyaux ; le projectile est alors capturé dans un état de Rydberg vibrationnellement excité. Il y a rupture du principe de Born et Oppenheimer qui réside dans le fait que l'électron capturé a une période de rotation très grande. Le mouvement de ce dernier n'est donc plus indépendant de la vibration v . A l'inverse de l'état dissociatif AB^{**} , l'énergie électronique d'un état de Rydberg est inférieure à celle du seuil d'ionisation. En revanche son énergie totale, somme de l'énergie électronique et rovibrationnelle, est supérieure à l'énergie initiale de l'ion moléculaire. L'évolution entre AB^R et AB^{**} est alors possible, et la fragmentation suivant le schéma « direct ».

Il existe une variante du mécanisme indirect dit « Full Direct », due à O'Malley 1989 [48]. Si ces deux derniers processus sont indubitablement opérants, les expérimentateurs devraient observer les structures résonantes qui en sont la conséquence. Or, et ceci peut sembler paradoxal, ces dernières n'apparaissent généralement pas très explicitement sur les spectres obtenus avec les anneaux de stockage, et ceci malgré leur excellente résolution en énergie (1 meV pour CRYRING).

Sans croisement

La justification théorique en termes de processus Direct, Indirect ou « Full Direct » de résultats expérimentaux concernant les ions HeH^+ ou H_3^+ , s'est avérée délicate. En effet, des calculs de chimie quantique pour obtenir les courbes de potentiel de l'ion et des états dissociatifs covalents -ainsi que leur positions relatives-, ont montré qu'il n'y a pas de croisement de ces courbes. Ce dernier constituant le postulat des théories précédemment citées, il a fallu proposer d'autres mécanismes susceptibles de rendre compte des faits expérimentaux.

Dans ce nouveau cadre, Bates [49] a proposé le mécanisme « Multisteps ». A la différence des transitions classiques entre le continuum ($AB^+ + e$) et l'état résonant AB^{**} dans lesquelles deux électrons sont impliqués, ces transitions « Multisteps » ont lieu via des états de Rydberg et n'impliquent qu'un électron. Ceci assure une bien plus grande rapidité de transition. Comme cela est montré sur la Fig.13, l'électron est capturé dans un état de Rydberg initial puis, par effet tunnel, une succession de transitions horizontales $\Delta v = 1$ (conservation de l'énergie totale) permet d'atteindre la courbe d'énergie potentielle de l'état dissociatif situé

dans la partie interne du mur. La vitesse de réaction associée à ce processus relève d'une théorie des perturbations d'ordres élevés.

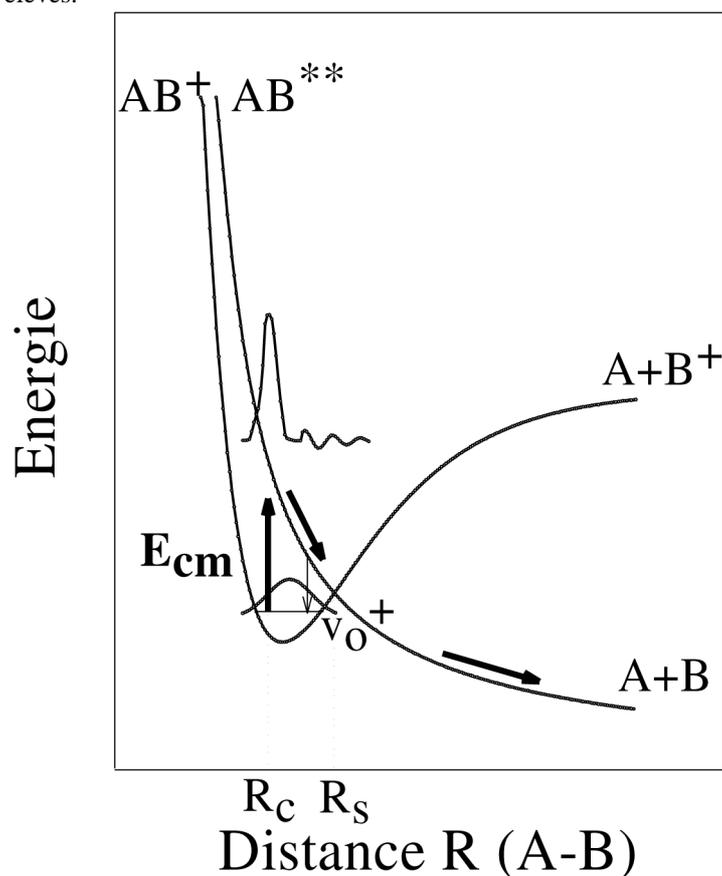


Fig.12 : Processus direct de recombinaison dissociative (avec croisement des courbes de potentiel). Les fonctions d'onde vibrationnelles de l'ion et de l'état dissociatif sont représentées (voir texte).

Sarpal *et al* [50] ont développé une approche légèrement différente de ce mécanisme, la restriction $\Delta v = 1$ n'étant plus nécessaire. Cette approche, permettant en outre de tenir compte de l'autoionisation, est basée sur des couplages diabatiques à courtes distances internucléaires qui ne nécessitent pas de croisement.

Egalement en absence de croisement, une approche a été développée par Guberman [51] : la recombinaison par couplage de l'opérateur énergie cinétique des noyaux. Le point à souligner est que la dissociation a lieu, via des états neutres qui ne sont pas forcément répulsifs à grandes distances internucléaires, mais dont l'énergie potentielle asymptotique doit cependant être inférieure à l'énergie initiale de l'ion. Les courbes de potentielle ne se coupant plus, il est alors possible d'opérer un traitement adiabatique de la RD. Le couplage entre états n'est plus dû à l'hamiltonien électronique mais à l'opérateur énergie cinétique.

J'ai choisi d'illustrer ces mécanismes à travers l'exemple des hydrogénures de gaz rares (HeH^+ , KrH^+ et XeH^+). Un autre exemple, particulièrement fameux dans la communauté de la recombinaison dissociative, concerne l'ion H_3^+ , sur lequel j'ai également travaillé mais que j'ai choisi de ne pas traiter dans le cadre de ce mémoire.

ii. Mesure des rapports de branchement – Détecteur 3D

A l'inverse de la technique de la grille qui ne permet de distinguer que les différents canaux entre eux, le détecteur 3D –sensible en position et en temps- permet, via la mesure de l'énergie cinétique des fragments, d'évaluer leur énergie interne. Cette information est capitale pour notre compréhension du mécanisme de RD. Le détecteur, sous sa forme la plus aboutie, est présenté Fig.14.

Il est construit autour de 2 éléments essentiels : une caméra CCD et une batterie de photomultiplicateurs, détectant respectivement la position et le temps d'arrivée des fragments issus de la recombinaison. Ces derniers heurtent les galettes microcanaux, ce qui donne lieu à de la scintillation, dont une partie est aléatoire. Il faut alors discriminer ces faux événements de ceux de RD que l'on cherche à étudier. Dans notre configuration instrumentale, cette discrimination est faite à l'aide d'un amplificateur de lumière ultra-rapide. Il consiste en un assemblage d'une photocathode, d'un étage de galettes microcanaux, et d'un écran au phosphore. La photocathode peut être alimentée ou non, dans un temps de l'ordre de la nanoseconde, et agit comme une porte (alimentée, elle bloque l'image ; non-alimentée, elle permet à la caméra de filmer l'événement). L'amplificateur est contrôlé par la batterie de photomultiplicateurs placés à angle droit et illuminés par une fraction de la lumière

incidente grâce à la lame séparatrice (on impose des conditions de délais d'arrivée sur les tubes, ainsi que le nombre de flashes correspondant aux nombres de particules). Le délai d'arrivée de deux (ou plus) particules est mesuré, qui combiné à la mesure de la distance inter-particules permet, par une relation bijective, de remonter à l'énergie cinétique des fragments et donc aux rapports de branchement. Pour de plus amples informations, le lecteur pourra se référer aux communications suivantes [52, 53].

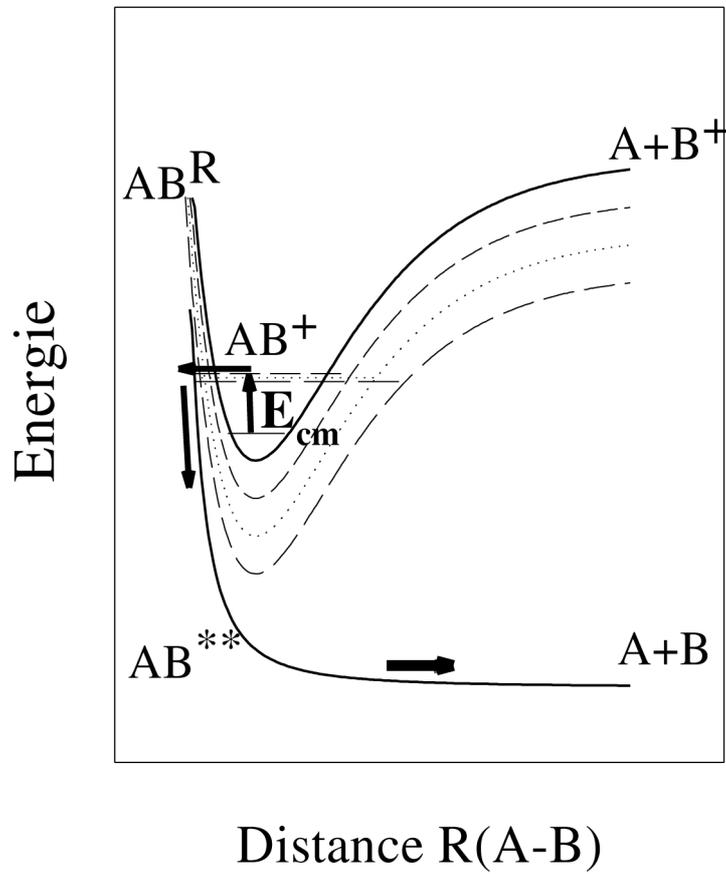


Fig.13 : Processus « Multisteps » de recombinaison dissociative (sans croisement des courbes de potentiel).

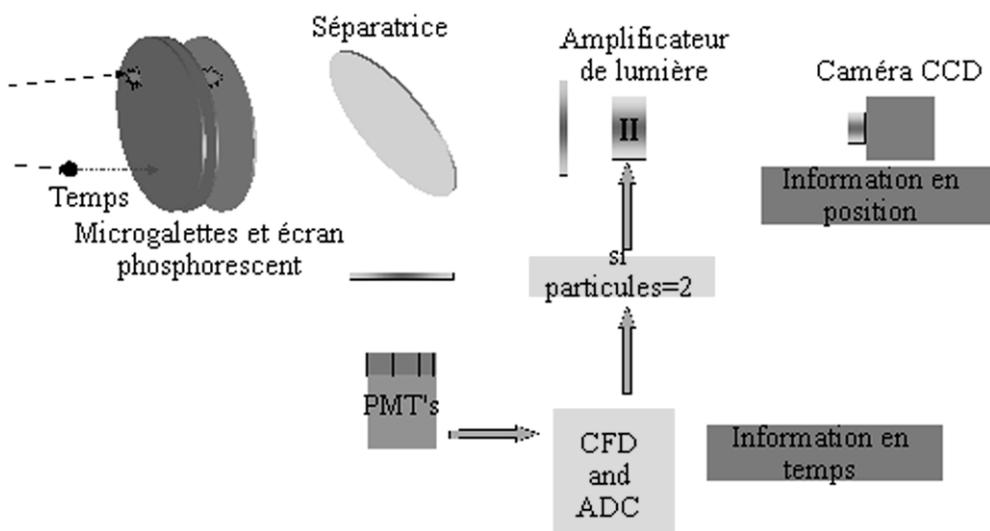


Fig.14 : Figure schématique du détecteur sensible en position et en temps (mesure des rapports de branchement de recombinaison dissociative).

iii. Processus avec croisement des courbes de potentiel

Un certain nombre de jalons d'ordre technologique étant posés, il est maintenant possible de présenter quelques études illustrant le mécanisme direct de RD et menées avec CRYRING et MEIBE1.

1. Ions diatomiques

a. L'ion HD^+

Une étude, dans le cadre d'une intercomparaison entre anneaux de stockage [54], a donné lieu à une remesure des sections efficaces de RD à haute résolution (1 meV). En outre, un travail portant sur la création de paires d'ions a permis l'observation d'un joli effet dû à des interférences quantiques (présenté plus loin).

Fig.15, cadran de gauche, représente les sections efficaces de RD sous la forme $\sigma \times E$, entre 0,001 et 30 eV. Ce mode de représentation est pratique pour voir la dépendance en $1/E$ à basse énergie, caractéristique du processus de RD direct, ainsi que les fluctuations qui s'y superposent. Les données expérimentales sont en traits pleins et en accord très satisfaisant avec les calculs MQDT (pour « Multichannel Quantum Defect Theory ») de Schneider *et al* [55], représentés en traits pointillés. Les calculs ont longtemps négligé la rotation de l'ion dans l'évaluation des sections efficaces de RD. Pour un système aussi léger que HD^+ , l'approximation n'est pas réaliste comme cela a été montré par Schneider, qui a calculé les sections efficaces, état rotationnel par état rotationnel, et a montré que globalement elles augmentent avec le nombre quantique de rotation. En effet, autant il est possible de relaxer la vibration dans un anneau de stockage—c'est tout l'intérêt d'une molécule dotée d'un moment dipolaire permanent, et donc du choix de HD^+ plutôt que de H_2^+ , autant la rotation des ions cibles est difficilement maîtrisable. Autrement formulé, cela signifie que des ions HD^+ en vol libre dans l'anneau, sont rotationnellement chauds. En fait, l'équilibre s'établit avec les parois de l'enceinte expérimentale, et c'est avec une distribution de Boltzmann à 300K que les calculs ont été convolués, pour donner l'excellent accord que l'on peut voir Fig.15.

L'ion cible est dans l'état $1s\sigma_g^2\Sigma_g^+$ ($v=0, N$). A basse énergie (<3 eV), seul intervient l'état dissociatif $(2p\sigma_u)^2\Sigma_g^+$, qui en outre présente un croisement favorable avec la courbe ionique. La contribution de l'onde s de l'électron incident est particulièrement importante à très basse énergie. Au dessus de 2,66 eV, énergie de dissociation de l'ion HD^+ dans son état fondamental, la dynamique de la RD est très bouleversée. La capture temporaire de l'électron dans des états de Rydberg n'est plus possible. En outre, le processus d'excitation dissociative sur lequel je reviendrai plus bas, entre en compétition avec la RD. De plus, des états dissociatifs, inactifs à basse énergie en raison de facteurs de Franck-Condon défavorables, contribuent de façon substantielle, telles des séries d'états de Rydberg doublement excités, à cœurs ioniques de nature dissociative : $(2p\sigma_u, np\sigma_u)^2\Sigma_g^+$, $(2p\sigma_u, np\pi_u)^1\Sigma_g^+$, $1,3\Pi_g$ et $(2p\sigma_u, ns\sigma_g)^1\Sigma_u^+$ du groupe Q_1 , d'après la classification de S Guberman. Ces dernières, plus quelques autres de contribution plus mineure, sont responsables de la structure double observée sur la Fig.15 entre 7 et 22 eV.

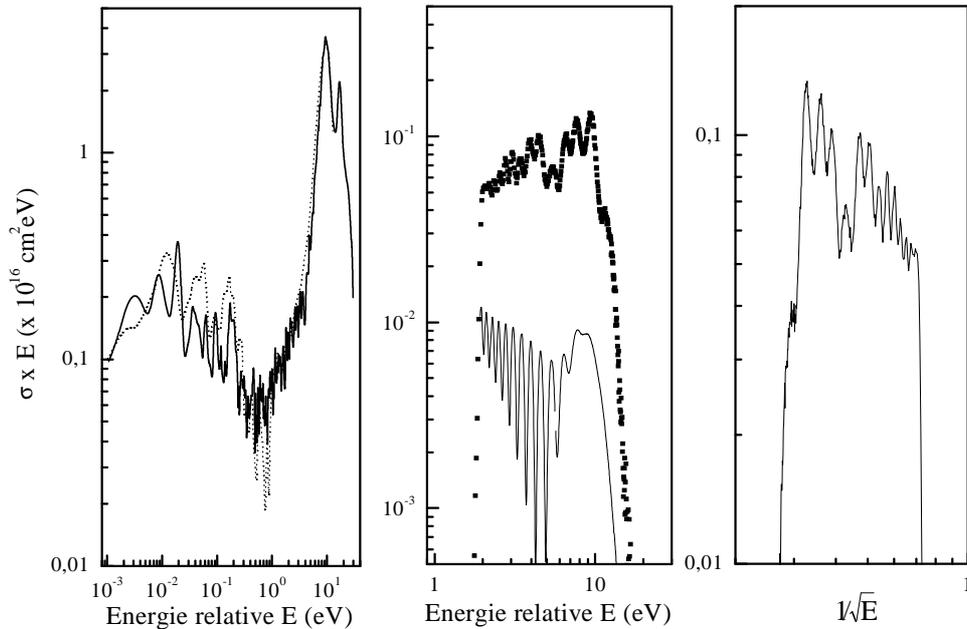


Fig.15 : Figure gauche. Sections efficaces absolues pour la recombinaison dissociative de HD^+ (traits pleins : données expérimentales Al-Khalili *et al* [54], traits pointillés : théorie Schneider *et al* [55]). Figure centre. Sections efficaces absolues pour la formation en paires d'ions à partir de HD^+ (carrés pleins : données expérimentales Larson *et al* [56], traits pleins : théorie Larson *et al* [56]). Figure droite. Mêmes sections efficaces qu'au centre mais représentées en fonction de $1/\sqrt{E}$, grandeur proportionnel à la phase JWKB (voir texte).

b. Les ions atmosphériques CO^+ , NO^+ et O_2^+

J'ai choisi ensuite de présenter des données RD concernant les « gaz atmosphériques », en raison de leur incidence en géophysique (voir en particulier O_2^+ et la haute atmosphère). Un autre critère a favorisé ce choix, important à mes yeux pour montrer l'unité de mes travaux de recherche : j'ai également étudié le processus inverse formant ces ions moléculaires –l'association ionisante– dans le cadre d'une collaboration présente avec le groupe belge de Louvain La Neuve. Avant de décrire les travaux réalisés, je voudrais souligner le volume modeste de données moléculaires disponibles dans la littérature, dû à la difficulté du sujet. Ceci a quelque incidence sur l'aide que la théorie peut apporter pour l'analyse et la compréhension des résultats expérimentaux.

Je vais commencer la présentation par l'ion CO^+ [57] qui, doté d'un moment dipolaire permanent, était relaxé vibrationnellement avant mesure, tout comme il l'était électroniquement (temps de vie radiatifs des états excités petits devant le temps de stockage). Le degré d'excitation rotationnelle est difficile à évaluer mais en raison de la masse de la cible comparée à celle de l'ion HD^+ , il est clair que la rotation joue ici un rôle moindre. Fig.16, cadran de gauche en carrés pleins, représente les sections efficaces de RD de $CO^+(X^2\Sigma^+)$ sous la forme $\sigma \times E$, entre 0,01 et 5 eV. La dépendance énergétique observée est en $E^{-1,05}$, et donc très proche de celle donnée par le processus direct. Le coefficient de vitesse extrait de nos sections efficaces à 300K donne $2,75 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, ce qui est une valeur typique pour des ions diatomiques. Plusieurs canaux de dissociation sont énergétiquement accessibles et nous avons mesuré les rapports de branchements correspondants, à l'aide d'un dispositif similaire au détecteur 3D présenté ci-dessus (voir le spectre obtenu pour 0 eV sur le cadran de gauche de la Fig.17 ainsi que le tableau ci-dessous).

Paire covalente	0 eV	0,4 eV	1,0 eV	1,5 eV
$O(^3P)+C(^3P)+2,92 \text{ eV}$	76,1%	53%	39%	38%
$O(^3P)+C(^1D)+1,66 \text{ eV}$	14,5%	34%	35%	35%
$O(^1D)+C(^3P)+0,96 \text{ eV}$	9,4%	8%	15%	11%
$O(^3P)+C(^1S)+0,24 \text{ eV}$	0%	0%	5%	5%
$O(^1D)+C(^1D)-0,3 \text{ eV}$	-	5%	6%	11%

A ma connaissance, il n'y a pas eu de calculs concernant la RD de CO^+ . Quelques travaux ont cependant concerné le processus de photodissociation, et il est probable que certains des états dissociatifs identifiés dans ce cadre, jouent également un rôle dans celui de la RD. Il a été montré que la photodissociation n'a pas lieu suivant une excitation directe d'états répulsifs, mais plutôt par prédissociation d'états de Rydberg [58]. Les séries $ns\sigma$ et $np\sigma$, qui convergent vers $CO^+(X^2\Sigma^+)$, ont été étudiées (jusqu'à $n=6$) [59]. Le premier membre de la série $ns\sigma$, l'état $B^1\Sigma^+$, est prédissocié par l'état de valence $D'^1\Sigma^+$. Les états B et D' forment adiabatiquement un double puit [60]. L'état D' est corrélé à la limite $O(^3P)+C(^3P)$ (voir Fig.18). L'état diabatique $D'^1\Sigma^+$ est considéré comme responsable de la prédissociation des états ($3s\sigma$) $B^1\Sigma^+(v=2)$ [61], ($3p\sigma$) $C^1\Sigma^+(v=3,4)$ [61] et ($4p\sigma$) $K^1\Sigma^+(v=0)$ [62]. De façon similaire, les états de Rydberg $E^1\Pi(v=0)$ (premier membre de la série $np\pi$), ($4p\pi$) $L^1\Pi(v=0)$ et ($3d\pi$) $L^1\Pi(v=1)$ sont prédissociés par interaction avec un état dissociatif de symétrie $^1\Pi$. Les états $^1\Pi$ et $D'^1\Sigma^+$ sont invoqués par Hiyama et Nakamura [67] comme possibles voies de RD directe. Il est intéressant de noter qu'un fort couplage entre états de Rydberg et états de valence répulsifs doublement excités implique une grande largeur de capture électronique de l'état répulsif dans le continuum d'ionisation avec, en conséquence, un rôle important dans le processus de RD.

Il est généralement admis que pour que le processus direct de RD soit efficace à basse énergie, il faut qu'il y ait un croisement favorable entre l'état répulsif et l'état ionique. Nous avons fait face à des données contradictoires dans la littérature en ce qui concerne la position de l'état $D'^1\Sigma^+$ (Hiyama et Nakamura [67]) et (Tchang-Brillet *et al* [61]). L'état dû à Hiyama et Nakamura a été calculé, et se situe dans la partie interne du mur de potentiel. Le même état de Tchang-Brillet *et al*, déduit de données spectroscopiques, croise l'état ionique dans la partie externe, ce qui est plus favorable pour la RD. Il est à noter que tout ce qui est discuté au dessus concerne la limite $O(^3P) + C(^3P)$, tandis que le peuplement d'autres limites a été observé expérimentalement. Ebata *et al* [68] ont montré que les paires $O(^1D)+C(^3P)$ et $O(^3P)+C(^1D)$ doivent être peuplées par couplage spin-orbit si l'état de capture est un état singulet. D'après O'Neil et Schaefer [69], les états $(2,3,4,5)^3\Sigma^+$ sont tous répulsifs pour donner respectivement $O(^3P) + C(^3P)$, $O(^3P) + C(^1D)$, $O(^1D) + C(^3P)$ et $O(^3P) + C(^5S)$.

Nous avons utilisé l'état $^1\Pi$ calculé par Hiyama et Nakamura (non visible sur la Fig.18) ainsi que $D'^1\Sigma^+$ de Tchang-Brillet *et al*, pour calculer leurs intégrales de recouvrement avec l'état ionique, et ceci pour quelques énergies. Ceci peut nous donner une idée qualitative du comportement de la probabilité de capture suivant ces deux états. Nous avons trouvé qu'en augmentant l'énergie, le recouvrement de $D'^1\Sigma^+$ augmente, tandis que celui de $^1\Pi$ décroît. Ceci pourrait indiquer qu'à 0 eV, l'état $^1\Pi$ est prédominant tandis qu'à plus haute énergie, c'est l'état $D'^1\Sigma^+$.

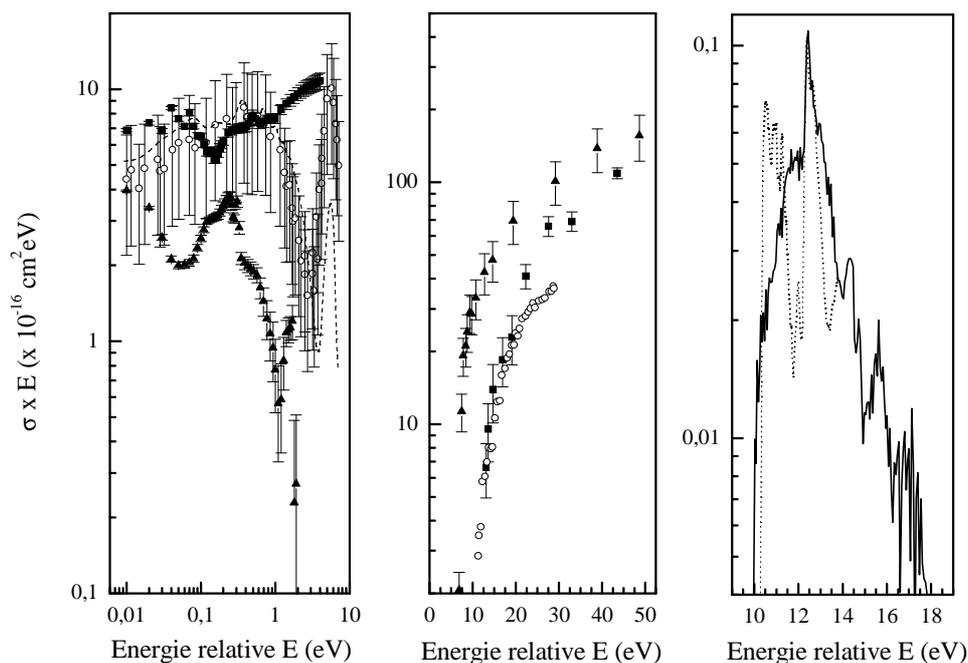


Fig.16 : Figure gauche. Sections efficaces absolues pour la recombinaison dissociative de CO^+ (*carrés pleins* : données expérimentales Rosén *et al* [57]), de NO^+ (*ronds vides* : données expérimentales Vejby-Christensen *et al* [63], *traits pointillés* : théorie Schneider *et al* [64]), et de O_2^+ (*triangles pleins* : données expérimentales Peverall *et al* [53]). Figure centre. Sections efficaces absolues d'excitation dissociative de CO^+ (*carrés pleins* [57]), de NO^+ (*ronds vides* [63]), et de O_2^+ (*triangles pleins* [53]). Figure droite. Sections efficaces absolues pour la formation en paires d'ions à partir de NO^+ (*traits pleins* : données expérimentales Le Padellec *et al* [65], *traits pointillés* : mesure de photoabsorption par Erman *et al* [66]).

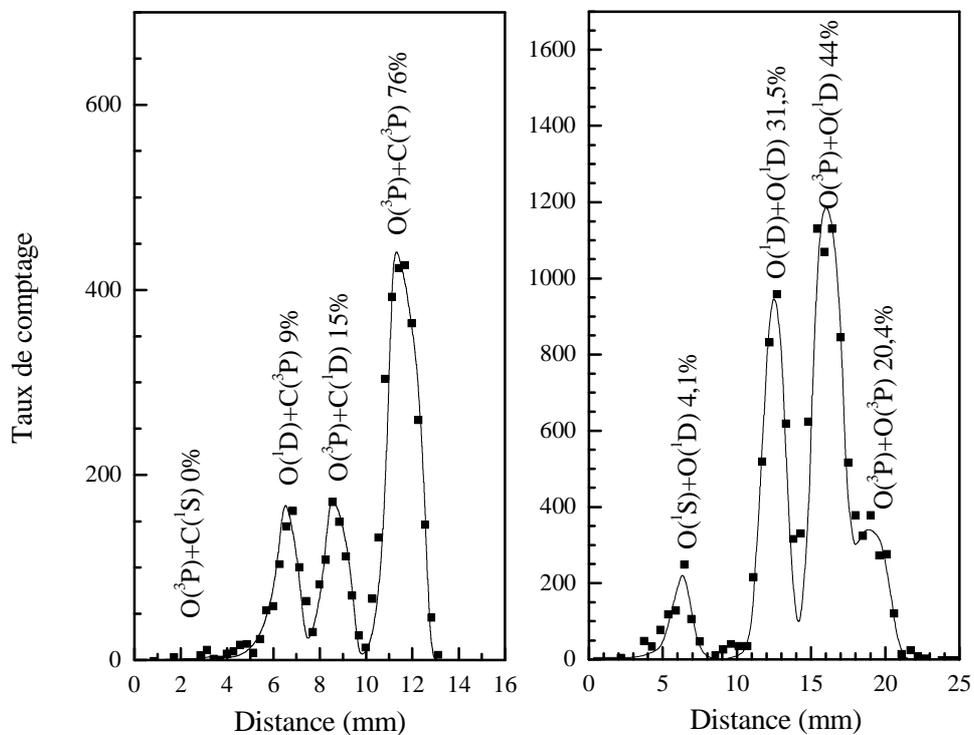


Fig.17 : Histogrammes donnant les rapports de branchement de recombinaison dissociative à l'énergie relative de 0 eV pour l'ion CO^+ (à gauche) et O_2^+ (à droite).

Les sections efficaces de RD pour l'ion NO^+ sont également sous la forme $\sigma \times E$ en ronds vides, sur la Fig.16 cadran de gauche. Ces données expérimentales, dues à Vejby-Christensen *et al* [63], ont été obtenues avec l'anneau de stockage ASTRID. Je les ai jointes à nos sections efficaces « CRYRING » pour CO^+ et O_2^+ , de manière à favoriser leur comparaison, et également parce que j'ai étudié le processus inverse d'association ionisante (voir ci-dessous). On remarquera que ces sections efficaces sont toutes de même amplitude, et en effet, le coefficient de vitesse extrait des valeurs danoises à 300K, donne $4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Il faut cependant remarquer la présence d'un pic à haute énergie (3-10 eV), observé pour HD^+ mais pas pour CO^+ ou O_2^+ . Egalement en pointillé est représenté un calcul MQDT de sections efficaces totales pour la RD de l'ion NO^+ , dû à Schneider *et al* [64]. L'accord avec l'expérience est excellent. Comme cela peut être observé sur la Fig.19, il existe un certain nombre de croisements favorables entre la courbe ionique $X^1\Sigma^+$ et des états dissociatifs ($B^2\Pi$, $B'^2\Delta$).

Je vais maintenant présenter l'étude réalisée sur l'ion O_2^+ , et en particulier celle détaillée des rapports de branchement, de grande importance pour la physico-chimie de l'ionosphère terrestre (région F, en particulier). En effet, une caractéristique dominante de ce milieu est une émission de lumière verte à 557,7 nm, attribuée à la transition $\text{O}(^1\text{S}) \rightarrow \text{O}(^1\text{D})$, l'oxygène ^1S étant censé produit par la recombinaison de l'ion O_2^+ . Lorsque les premiers calculs ont été faits, la RD ne « permettait » pas de peupler facilement cet état ^1S observé expérimentalement. Notre étude a quantifié cette production en fonction de l'énergie, a proposé un mécanisme basé sur le couplage spin-orbit -généralement négligé-, couplage dont la prise en compte permet dorénavant un bon accord théorie-expérience .

Un travail particulier a dû être effectué sur la source d'ions pour les produire les plus froids possible. En effet, ces derniers n'ont pas de moment dipolaire permanent et un stockage prolongé ne leur permet pas de se relaxer en vibration. Une collaboration a été instaurée avec Jim Peterson SRI/Menlo Park aux États-Unis, pour développer une source à cathode creuse, fonctionnant à haute pression (typiquement plusieurs Torr).

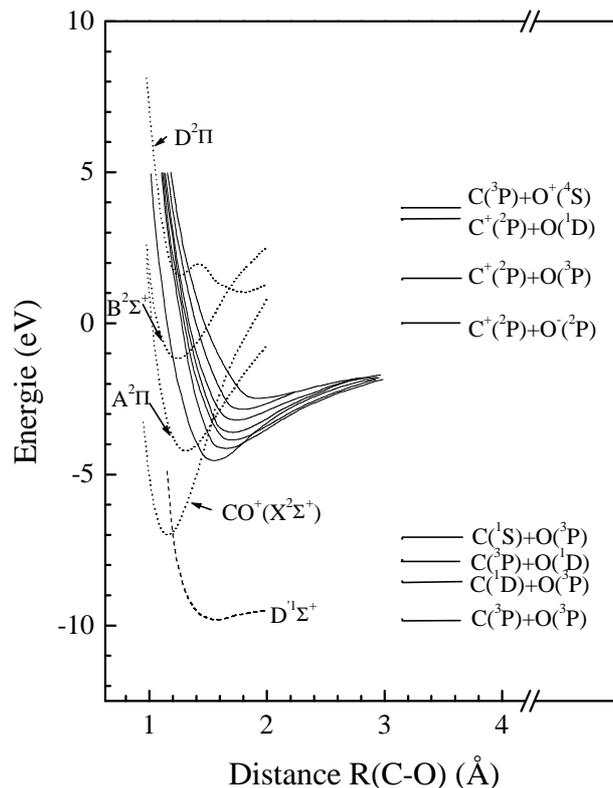


Fig.18 : Courbes d'énergie potentielle pour la recombinaison dissociative de l'ion CO^+ ainsi que pour l'association ionisante $\text{C}^+ + \text{O}$. Etats neutres à caractère covalent (traits tiretés). Etats neutres à caractère ionique (traits pleins). Etats ioniques (traits pointillés).

Les sections efficaces sont sous la forme $\sigma \times E$ en triangles pleins, sur la Fig.16 cadran de gauche [53]. Elles se rapportent à des ions relaxés vibrationnellement ($v=0$), comme une analyse approfondie des rapports de branchement l'a confirmé. Ces sections efficaces sont du même ordre de grandeur que celles mesurées pour CO^+ ou NO^+ , et un coefficient de vitesse de $2,4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ est calculé à 300K. Un certain nombre de travaux théoriques ont été menés, mais à notre connaissance aucune section efficace totale n'a jamais été calculée. Quand cela sera le cas, peut-être sera-t-il possible d'identifier les quelques structures observées expérimentalement en particulier à 10 meV, ainsi qu'autour de 200 meV et 1,5 eV.

Je vais me concentrer sur les rapports de branchement et rendements quantiques qui ont motivé originellement cette étude. Un histogramme typique, donnant les rapports de branchement de recombinaison dissociative à l'énergie relative de 0 eV pour l'ion O_2^+ est représenté Fig.17, sur le cadran de droite. Il faut rappeler que plusieurs canaux exothermiques peuvent être peuplés par la RD, du moins sur des bases énergétiques : $O(^3P)+O(^3P)+6,65\text{eV}$, $O(^3P)+O(^1D)+4,49\text{eV}$, $O(^1D)+O(^1D)+3,02\text{eV}$, $O(^3P)+O(^1S)+2,77\text{eV}$, $O(^1D)+O(^1S)+0,8\text{eV}$. On remarquera qu'à 0 eV, la paire $O(^3P)+O(^1S)$ n'est pas peuplée (aux incertitudes près dues à la résolution du détecteur 3D qui ne permet pas de distinguer totalement le pic à 3,02 eV de celui à 2,77 eV), et que celle contenant les fragments fondamentaux $O(^3P)+O(^3P)$ l'est très peu, à l'inverse du cas CO^+ pour lequel cette paire de fragments est très majoritaire.

La Fig.20, cadran de gauche, synthétise tous les rapports de branchement mesurés pour les quatre paires $O(^3P)+O(^3P)$, $O(^3P)+O(^1D)$, $O(^1D)+O(^1D)$ et $O(^1D)+O(^1S)$ en fonction de l'énergie. On peut remarquer que seul le canal $O(^1D)+O(^1S)$ subit de grande variation de population sur la plage d'énergie étudiée. On notera en outre que la limite de dissociation dominante est $O(^3P)+O(^1D)$. Nous nous sommes focalisés sur les rendements quantiques de $O(^1D)$ et $O(^1S)$. Rappelons que ce rendement est défini comme le nombre d'atomes produits dans un état donné pour une molécule initiale (ici compris entre 0 et 2). Il est représenté (en %) pour l'état $O(^1S)$ en fonction de la température électronique sur la Fig.20, cadran de droite, et est abondamment discuté ci-dessous. Pour compléter la présentation des résultats avant de les discuter, il faut signaler qu'il existait des travaux antérieurs au nôtre en ce qui concerne les sections efficaces (coefficients de vitesse) [71, 72], les rapports de branchement et les rendements quantiques [73] pour l'ion O_2^+ . Ces références sont largement discutées dans l'article de Peverall *et al* [53], et ne seront donc pas reprises ici.

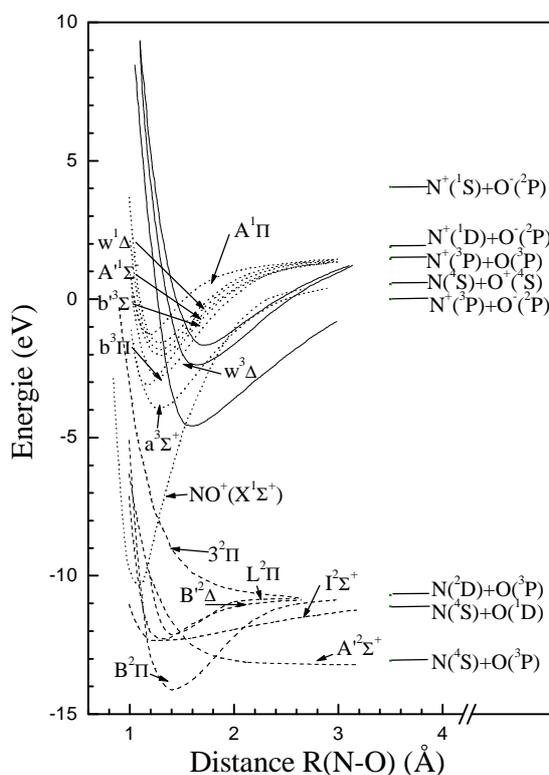


Fig.19 : Courbes d'énergie potentielle pour la recombinaison dissociative de l'ion NO^+ ainsi que pour l'association ionisante $N^+ + O$. Etats neutres à caractère covalent (traits tiretés) [64]. Etats neutres à caractère ionique (traits pleins). Etats ioniques (traits pointillés).

Les courbes de potentiel jouant un rôle dans le processus de recombinaison sont sur les Fig.21 et 22. Elles sont principalement dues à Guberman [74, 75] qui a déployé de gros efforts pour calculer les 62 états de valence formés par les combinaisons de $O(^3P)$, $O(^1D)$ et $O(^1S)$. Les états dissociatifs qui croisent l'état ionique $X^2\Pi_g$ ($v=0$) et qui ont une largeur de capture suffisante sont $B^3\Sigma_u^-$ (qui corrèle diabatiquement vers $O(^3P)+O(^1D)$), $1^3\Pi_u$ (qui corrèle vers $O(^3P)+O(^3P)$), et $1^1\Delta_u$ (vers $O(^1D)+O(^1D)$). L'état $f^1\Sigma_u^+$ est également représenté car, bien qu'ayant un croisement défavorable, il conduit à la production de l'état $O(^1S)$. Les états mixtes Rydberg ($n=3$)-valence sont représentés plus particulièrement sur la Fig.22 en représentation adiabatique. Cette représentation est utilisée pour souligner le fait que les états de capture ne peuvent pas être directement associés aux limites de dissociation diabatiques.

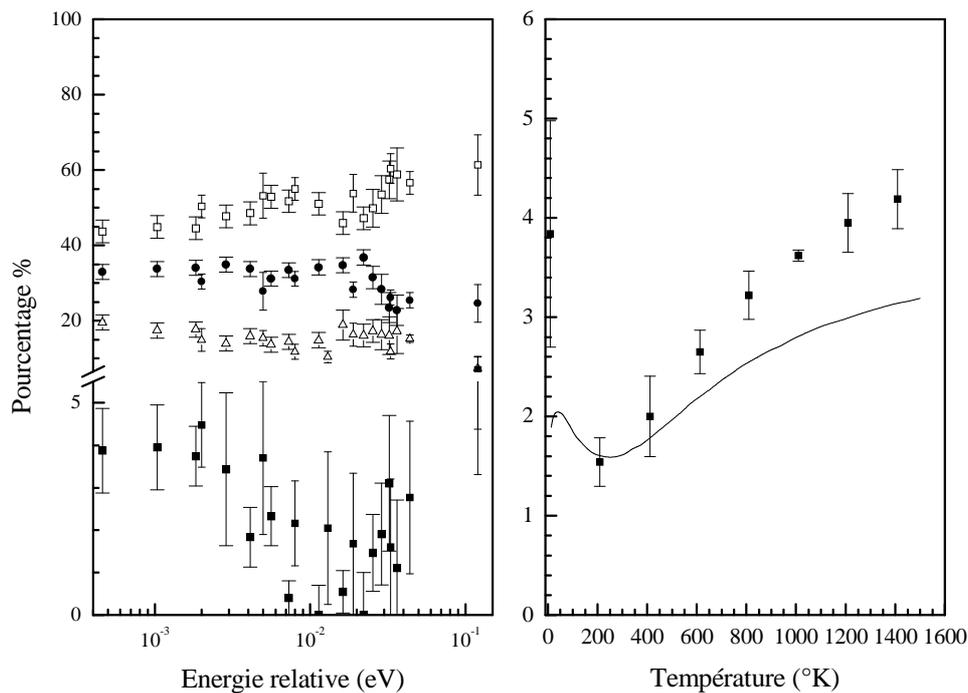


Fig.20 : Figure gauche. Rapports de branchement pour la recombinaison dissociative de O_2^+ (carrés pleins : $O(^1D)+O(^1S)$, triangles vides : $O(^3P)+O(^3P)$, ronds pleins : $O(^1D)+O(^1D)$, ronds vides : $O(^3P)+O(^1D)$). Figure droite. Rendement quantique de l'état $O(^1S)$ en fonction de la température électronique (carrés pleins : données expérimentales Peverall *et al* [53], trait plein : théorie Guberman [70]).

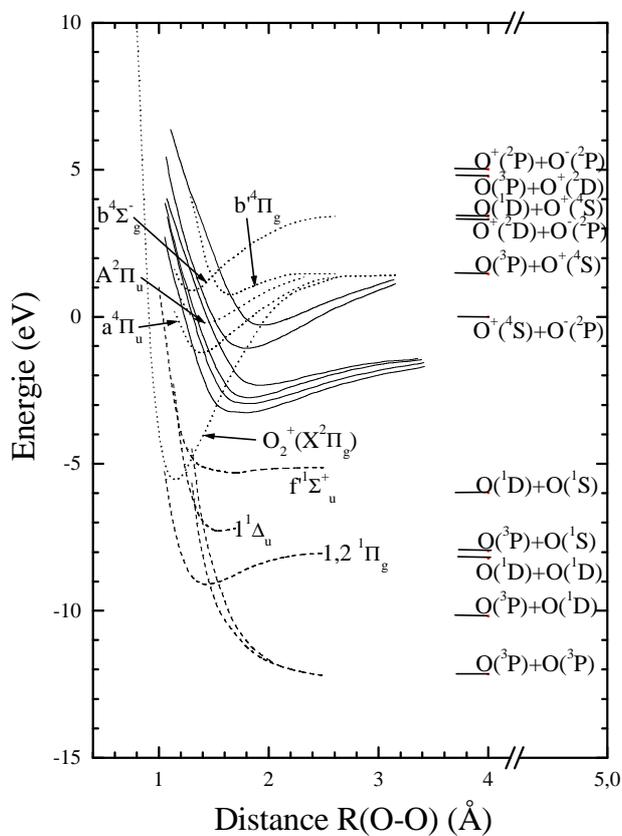


Fig.21 : Courbes d'énergie potentielle pour la recombinaison dissociative de l'ion O_2^+ ainsi que pour l'association ionisante $O^+ + O$. Etats neutres à caractère covalent (traits tiretés). Etats neutres à caractère ionique (traits pleins). Etats ioniques (traits pointillés).

En fait, des interactions non-adiabatiques entre états adiabatiques sont nécessaires pour comprendre l'observation expérimentale du peuplement des paires d'atomes les plus basses en énergie. Cependant, les largeurs des croisements évités sont telles que ces interactions sont relativement faibles. Ceci a pour conséquence que la dissociation vers ces paires basses prend un certain temps, et est donc défavorisée. Guberman [76], qui a calculé le rendement quantique pour l'état $O(^1D)$ via la capture directe vers les 3 états dissociatifs connectés diabatiquement avec un état $O(^1D)$, a trouvé une valeur de 1, en bon accord avec nos données et celles d'autres auteurs. En ce qui concerne les paires $O(^3P)+O(^1S)$ et $O(^1D)+O(^1S)$, aucune courbe ne potentiel ne les relie à $O_2^+(X^2\Pi_g, v=0)$. Ce fait est ennuyeux, en particulier au regard de la production de l'état $O(^1S)$ observée expérimentalement et dont l'importance est subodorée dans la région F de l'ionosphère. Des calculs antérieurs à notre étude expérimentale avaient été effectués par Guberman indépendamment [77] et Guberman et Giusti-Suzor [75]. Basés sur la capture directe vers l'état $f^1\Sigma_u^+$, ces travaux prédisaient un rendement pour $O(^1S)$ plus de dix fois plus faible que celui observé, soit 0,0016. Plus tard, les mêmes auteurs inclurent le mécanisme indirect de RD mais hélas, cela réduisit encore davantage le rendement. De façon contemporaine à nos travaux, Guberman [70] reprit ces études, et suggéra l'introduction d'un couplage spin-orbite, généralement négligé. C'est sur ce mécanisme que nous nous basons pour décrire nos travaux, et l'accord théorie-expérience nous semble très raisonnable, voir excellent à basse énergie. Il se décrirait comme suit. La capture électronique initiale a lieu vers l'état $E^3\Sigma_u^-$. l'électron est ensuite temporairement capturé vers un état de Rydberg très excité à caractère mixte triplet-singulet ($^3\Sigma_u^- - ^1\Sigma_u^+$). Cet état intermédiaire est prédissocié par l'état $f^1\Sigma_u^+$, mais une transition à travers un croisement évité doit encore avoir lieu à environ 1,4 Å. Ce mécanisme résonant explique la forte dépendance en énergie observée expérimentalement. Un rendement quantique de 0,016 est prédit pour $O(^1S)$ à 300K, en excellent accord avec l'expérience (voir les carrés pleins sur la Fig.20, cadran de droite). Sur cette même figure, le trait plein indique le résultat des calculs effectués par Guberman [70].

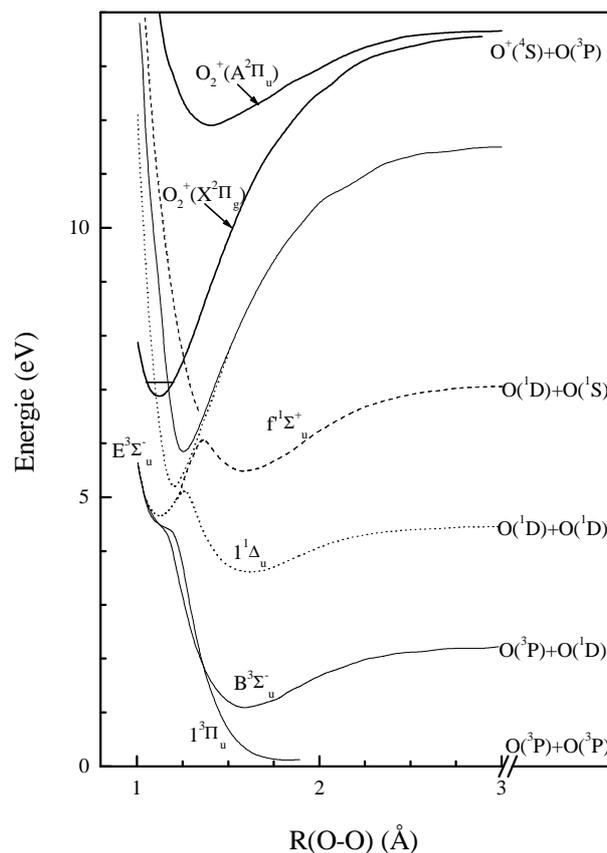


Fig.22 : Courbes d'énergie potentielle pour la recombinaison dissociative de l'ion O_2^+ .

2. Ions triatomiques

Pour poursuivre l'illustration du mécanisme direct de recombinaison dissociative, j'ai décidé de présenter le cas de quelques ions triatomiques qu'il m'a été donné d'étudier : HCO^+ , HCN^+/HNC^+ et H_2O^+ . Les raisons sont les suivantes. Le monoxyde de carbone est la deuxième molécule la plus abondante dans le milieu interstellaire après celle de dihydrogène. Elle a, en outre, une affinité protonique supérieure, et donc un ion H_3^+ , entité fondamentale de la physico-chimie interstellaire, pourra être efficacement détruit pour donner l'ion HCO^+ , espèce détectée dans le milieu interstellaire et qui, de plus, sert de thermomètre à ce milieu. Il est donc

intéressant d'étudier cet ion, et en particulier son processus de RD qui constitue un des modes de destruction, et qui est susceptible de ré-essaimer le milieu environnant, entre autre de monoxyde de carbone. Cet ion me donne également l'occasion de souligner l'unité de mon travail de recherche, puisqu'un canal de RD ouvert à des énergies super-thermiques m'a donné ensuite la motivation d'en étudier le processus inverse d'association ionisante. Il en est de même pour l'ion H_2O^+ , qui sera également présenté ci-dessous. Le cas $\text{HCN}^+/\text{HNC}^+$ est différent puisqu'il souligne l'importance de l'isomérisation dans le processus de recombinaison, ce qui à ma connaissance constitue une première dans ce domaine. Cette dernière étude met également en exergue la compétition entre mécanismes « direct » et « indirect » de recombinaison dissociative.

a. L'ion HCO^+

L'intérêt quant à la présentation de ces données dans le cadre de ce mémoire, autre que ceux énoncés en introduction, réside dans la complémentarité des techniques expérimentales utilisées. En effet, ce que je vais présenter ci-dessous est une compilation de données obtenues à l'aide de la technique de faisceaux confluents simple passage MEIBE1 et de celle de post-décharge en écoulement. En outre, une collaboration théorique fructueuse avec D. Talbi, chargée de recherche au CNRS, a été instaurée à l'occasion de ce travail, qui perdure encore à l'heure actuelle avec des calculs sur les systèmes $\text{HCN}^+/\text{HNC}^+$.

Les sections efficaces de recombinaison de l'ion HCO^+ , mesurées sur la gamme d'énergie 0,01-1 eV en faisceaux confluents, sont sur la Fig.23, cadran de gauche [78]. Il peut être observé qu'entre 0,01 et 0,3 eV, ces sections efficaces diminuent plus rapidement qu'avec la loi habituelle en E^{-1} , soit dans le cas présent en $E^{-1.7}$. Vue leur grande amplitude, ceci suggérerait, de plus, un croisement favorable entre l'état ionique fondamental ($X^1\Sigma$) et un (des) état(s) dissociatif(s) covalent(s) (voir les courbes sur la Fig.24). La Fig.23, cadran de droite, présente les coefficients de vitesses de RD, qui constituent l'autre paramètre complémentaire à la section efficace, et qui quantifie également l'efficacité d'une réaction donnée. Les coefficients déduits des valeurs du cadran gauche sont en traits pleins, tandis que les traits pointillés représentent les valeurs théoriques (voir plus-bas [79]) et le rond vide le point mesuré à 300K avec la technique en post-décharge [4]. A 300K, le coefficient de vitesse déduit des sections efficaces vaut $1,7 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Il est très voisin de celui mesuré directement en post-décharge ($2,0 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) ainsi que de celui calculé, dont la valeur est de $2,3 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Au dessus de 0,3 eV, la dépendance énergétique des sections efficaces change drastiquement et nous attribuons le pic observé entre 0,3 et 0,8 eV, à l'ouverture d'un nouveau canal de dissociation.

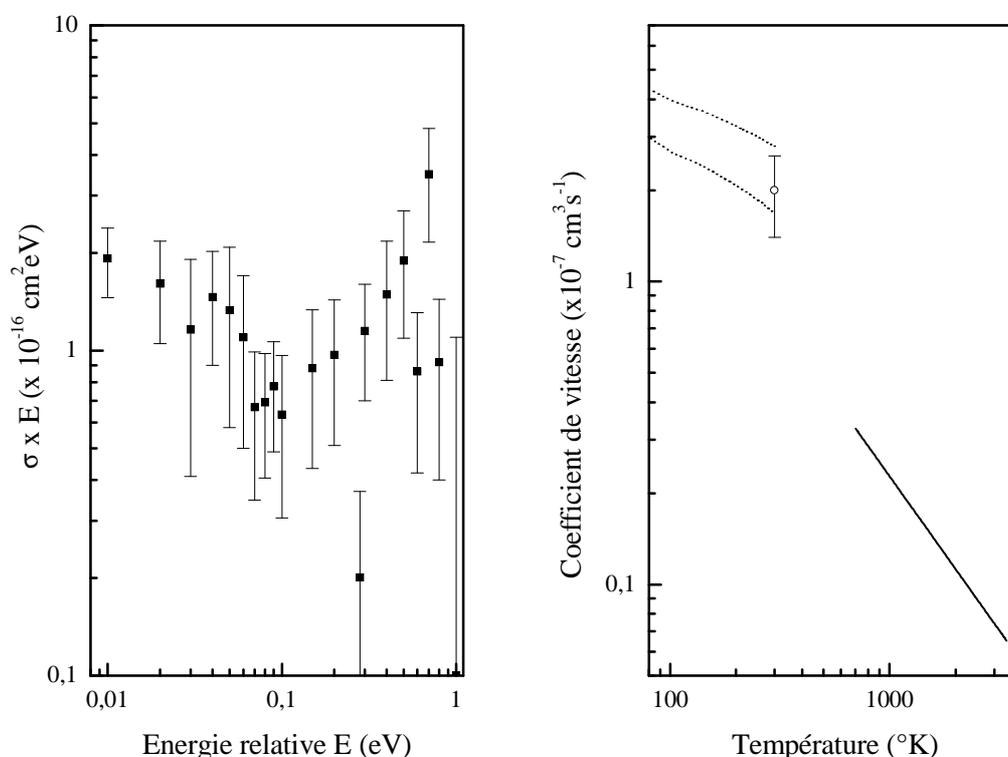


Fig.23 : Figure gauche. Sections efficaces absolues pour la recombinaison dissociative de HCO^+ (carrés pleins : données expérimentales Le Padellec *et al* [78]). Figure droite. Coefficients de vitesse pour le même processus (traits pleins : données expérimentales obtenues à partir des sections efficaces présentées à gauche, rond vide : donnée expérimentale FALP-MS Laubé *et al* [4], traits pointillés : théorie Talbi *et al* [79]).

Comme je l'ai précédemment indiqué, une étude de chimie quantique a été effectuée par D Talbi sur la réaction



Il est à noter que les autres canaux de dissociation n'ont pas été étudiés. Grâce à l'usage d'orbitales localisées et projetées pour la construction de l'espace de configuration (caractéristique de notre approche théorique), il a été possible d'identifier la plupart des fonctions d'états de configuration avec un état quasi-diabatique, et de construire ainsi les courbes correspondantes quasi-diabatiques des états de Rydberg les plus bas, ainsi que les états dissociatifs de HCO. Ces courbes sont sur la Fig.24. La seule représentée d'un état dissociatif $^2\Sigma$, corrèle vers la paire $\text{H}(^2\text{S})+\text{CO}(^1\Sigma^+)$, et croise la courbe de l'ion dans l'état fondamental près du minimum de cette dernière. Il faut souligner que ce résultat, de très grande importance pour justifier l'efficacité du processus de RD que nous avons observée expérimentalement, est en contradiction avec celui de Kraemer et Hazi [80, 81] qui, ne considérant seulement que les états de valence de HCO, n'ont pas trouvé de croisement, la courbe de l'état dissociatif étant toujours situé sous celle de l'ion. En outre, ils n'ont pas observé de caractère Rydberg dans les fonctions d'onde. Ceci est dû à leur approche théorique CASSCF (pour « Complete Active Space Self Consistent Field ») qui est connu pour sa tendance à sur-corréler l'espace de valence par rapport aux orbitales de Rydberg beaucoup plus diffuses. Dans le cas présent, où manifestement les états de Rydberg interagissent avec l'état dissociatif, un traitement CASSCF ne nous semblerait pas adéquat.

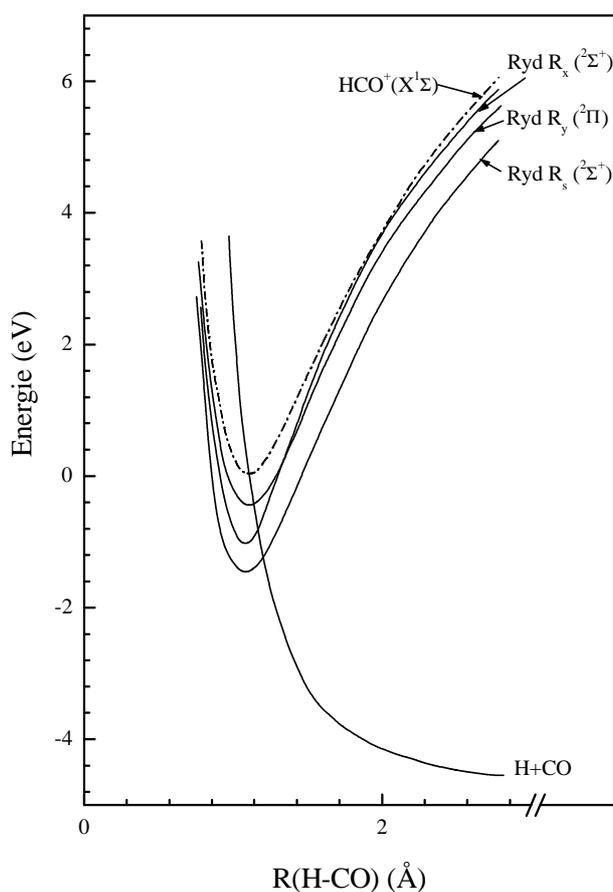


Fig.24 : Courbes d'énergie potentielle pour la recombinaison dissociative de l'ion HCO^+ . Etats neutres à caractère covalent (traits pleins). Etat ionique (traits pointillés-tirés).

Nos calculs suggèrent l'efficacité de l'état dissociatif produisant la paire $\text{H}(^2\text{S}) + \text{CO}(^1\Sigma^+)$ dans le processus de recombinaison. On doit cependant s'interroger sur le mode de formation de l'état excité $\text{CO}(a^3\Pi)$, dont la désexcitation a été observée dans les expériences d'Adams et Babcock [82]. Une explication possible pourrait être le mécanisme « Multi-step », mentionné plus haut dans la revue des rappels théoriques, dû à D. Bates et qui pourrait se surajouter à la contribution dominante du mécanisme direct. Cette hypothèse nous semble trouver quelque fondement dans nos calculs de surfaces de potentiel qui ont révélé une forte interaction entre l'état dissociatif $^2\Sigma$ et les états de Rydberg de même symétrie. A ce stade, il faudrait qu'une étude quantitative soit menée, par exemple de type MQDT qui prend en compte les ordres élevés également invoqués dans le mécanisme « Multisteps ».

Si nous nous tournons maintenant vers la structure observée à plus haute énergie, il y aurait deux explications alternatives. Les calculs de Kraemer et Hazi, dont nous avons pourtant ci-dessus mis en doute le bien-fondé, montrent qu'il y a croisements entre la courbe de l'ion (dans l'état fondamental) et celles d'états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$, à environ 1,5 eV au dessus du minimum de cette première. Si nos ions étaient suffisamment chauds vibrationnellement, ce que nous ne pouvons pas exclure dans un dispositif simple passage, une énergie d'environ 0,3 eV pourrait suffire à ouvrir ces canaux $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ et à ajouter une contribution supplémentaire aux sections efficaces. L'autre alternative, qui nous semble plus plausible, consiste à voir dans cette structure située entre 0,3 et 0,8 eV, l'ouverture d'un nouveau canal de dissociation $\text{CH} + \text{O}$, endothermique à plus basse énergie et dont le seuil semble correspondre.

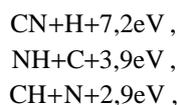
b. Les ions $\text{HCN}^+/\text{HNC}^+$ - importance de l'isomérisation

L'appareil MEIBE1 a également été utilisé pour étudier la recombinaison des ions $[\text{CHN}^+]$. Des calculs ab-initio ont montré que l'état fondamental de l'ion HCN^+ est un état $^2\Pi$, situé à 0,98 eV au dessus de celui, $^2\Sigma^+$, de l'ion HNC^+ . Selon le mode opératoire utilisé, il est possible de préparer, soit un mélange isomérique d'ions, soit d'isoler quasi exclusivement l'ion HNC^+ en jouant sur la chimie ion-molécule. Nous avons effectué plusieurs études, qui ont consisté à modifier la composition du mélange de source, soit [2]:

8,35% N_2 - 8,35% CH_4 - 83,3% CO_2 Dans ces conditions, le faisceau d'ions était très majoritairement composé d'ions HNC^+ (96 %, selon un petit modèle ion-molécule). Le reste était composé d'ions HCN^+ , soit pour 4 %.

90% N_2 - 10% CH_4 . La population d'ions HCN^+ était plus importante qu'avec le mélange précédent (d'après nos estimations, 12,5 % par rapport à 87,5 % pour les ions HNC^+). On remarquera qu' HNC^+ restait de loin, le plus majoritaire. La question de l'état interne des ions cibles est également importante. Les états $\text{B}^2\Sigma^+$ et $\text{A}^2\Sigma^+$ se situent à 5,25 et 0,40 eV au dessus du fondamental $\text{X}^2\Pi$ pour l'ion HCN^+ . Il est probable que les états X et A (3 ms de durée de vie radiative) aient été peuplés avec nos conditions expérimentales. Les états $\text{B}^2\Sigma^+$ et $\text{A}^2\Pi$ sont respectivement à 10,63 et 2,13 eV au dessus du fondamental $\text{X}^2\Sigma^+$ de l'ion HNC^+ et là, seul l'état X devait être peuplé, car l'état A a une durée de vie bien plus courte que celle de son homologue HCN^+ .

A une énergie relative de 0 eV, trois canaux sont ouverts pour HNC^+ :



tandis que quatre le sont pour HCN^+ :

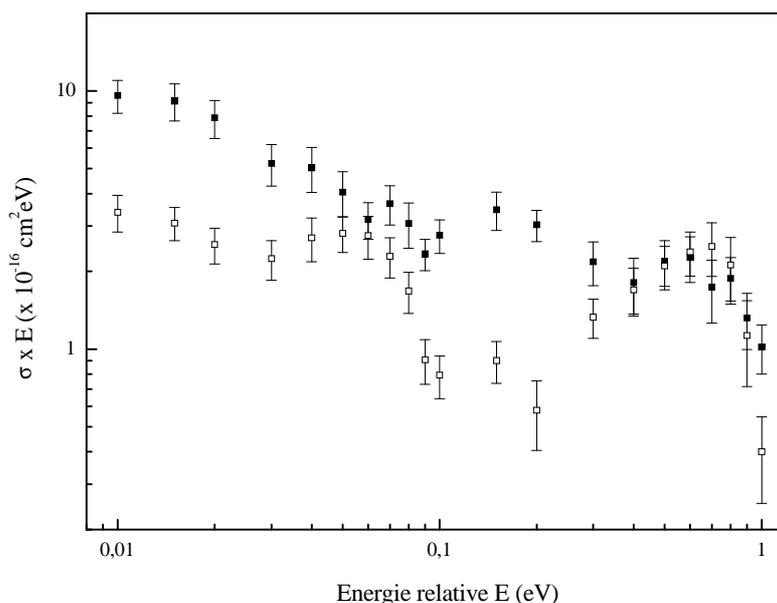
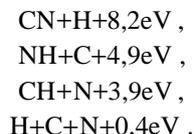


Fig.25 : Sections efficaces absolues (données expérimentales) pour la recombinaison dissociative des isomères de $[\text{CHN}]^+$ Sheehan *et al* [2] (carrés pleins : 12,5 % HCN^+ - 87,5 % HNC^+ , carrés vides : 4 % HCN^+ - 96 % HNC^+).

Les sections efficaces $\sigma \times E$ sont sur la Fig.25. Les carrés pleins correspondent à l'estimation de population 12,5 % HCN^+ -87,5 % HNC^+ , tandis que les carrés vides sont pour celle de 4 % HCN^+ -96 % HNC^+ . Un fait marquant doit être souligné. La recombinaison de l'ion HCN^+ apparaît considérablement plus efficace que celle de l'ion HNC^+ . A notre connaissance, il s'agit ici de la première mise en évidence expérimentale de l'effet de l'isomérisation sur le processus de RD.

Nous avons poursuivi notre fructueuse collaboration avec D. Talbi, établie initialement pour l'ion HCO^+ . A la différence de ce dernier ion pour lequel des calculs de coefficients de vitesse avaient été entrepris en plus des calculs de chimie quantique que constitue la construction des surfaces de potentiel, ces coefficients de vitesse sont en cours de calcul pour les ions $[\text{CHN}]^+$. Notre étude de chimie quantique nous a amené à nous intéresser aux espèces $\text{HCN}^+(\text{X}^2\Pi)$, $\text{HNC}^+(\text{X}^2\Sigma^+)$ et $\text{HCN}^+(\text{A}^2\Sigma^+)$, mais seul le canal $\text{CN}+\text{H}$ a été étudié [83].

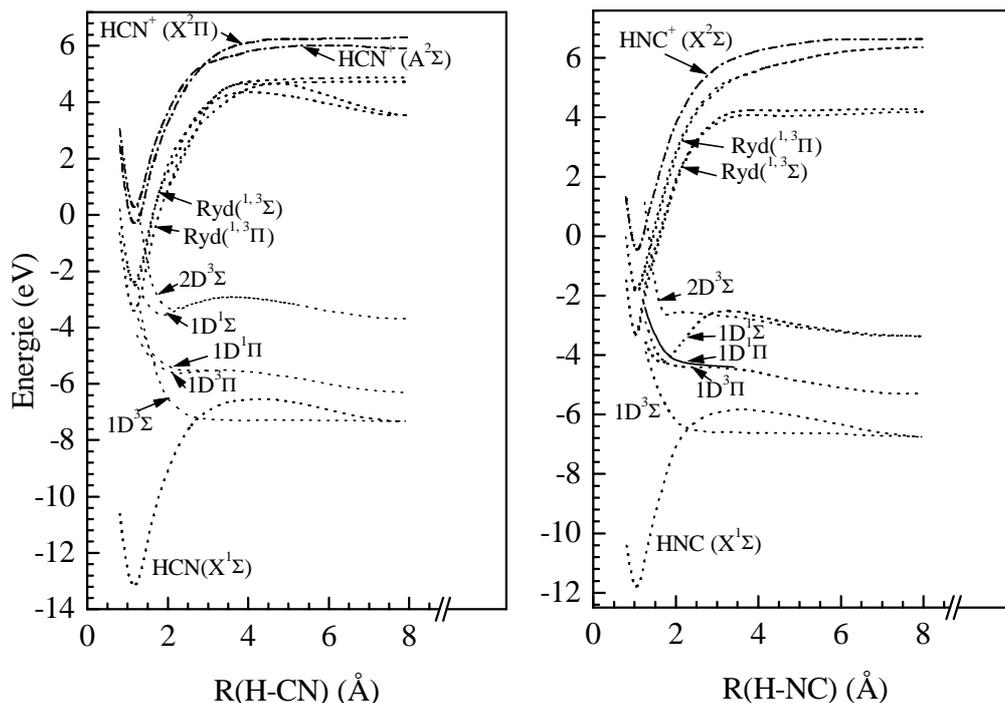


Fig.26 : Courbes d'énergie potentielle pour la recombinaison dissociative de l'ion HCN^+ (à gauche) et de l'ion HNC^+ (à droite). Etats neutres à caractère covalent (traits pointillés). Etats ioniques (traits pointillés-tirés).

Les surfaces de potentiel susceptibles de jouer un rôle dans la recombinaison de l'ion $\text{HCN}^+(\text{X}^2\Pi \text{ et } \text{A}^2\Sigma^+)$ sont sur la Fig.26, cadran de gauche. Il est aisé de voir qu'il y a un croisement entre l'état dissociatif le plus bas en énergie $1\text{D}^1\Pi$ et les plus bas états de Rydberg $1,3^1\Pi$, autour du minimum d'énergie de ces derniers. De façon similaire, les états dissociatifs les plus bas $1\text{D}^1\Sigma$ intersectent les plus bas états de Rydberg $1,3^1\Sigma$. Aucun croisement de courbes de potentiel n'est cependant observé entre les états ioniques $\text{X}^2\Pi$ ou $\text{A}^2\Sigma^+$ et les états dissociatifs $1,3^1\Pi$, ou parmi les plus bas $1,3^1\Sigma$. En revanche, et cela est capital pour l'efficacité du mécanisme de RD, plus haut en énergie, l'état dissociatif $2\text{D}^3\Sigma$ croise les courbes ioniques $\text{HCN}^+(\text{X}^2\Pi \text{ et } \text{A}^2\Sigma^+)$ autour de $v=0$.

Les surfaces importantes pour la RD de l'ion $\text{HNC}^+(\text{X}^2\Sigma^+)$ sont sur la Fig.26, cadran de droite. L'état répulsif le plus bas en énergie $1\text{D}^3\Sigma$ croise l'état de Rydberg le plus bas de même multiplicité, ceci autour de $v=0$, ce qui pourrait suggérer une RD dominée par le mécanisme « indirect ». De façon très similaire, les états répulsifs Π les plus bas, $1\text{D}^3\Pi$ et $1\text{D}^1\Pi$, croisent les états de Rydberg les plus bas $1,3^1\Pi$ et $1,3^1\Sigma$, à leur minimum d'énergie. Si aucun de ces états dissociatifs n'intersecte la courbe ionique, cette dernière est croisée par le deuxième état répulsif $2\text{D}^3\Sigma$. Ce croisement, entre les courbes de potentiel de $\text{HNC}^+(\text{X}^2\Sigma^+)$ et $\text{HNC}(2\text{D}^3\Sigma)$, a lieu autour du niveau vibrationnel $v=2$ de l'ion.

La Fig.26 suggère que la RD de l'ion $\text{HCN}^+(\text{X}^2\Pi \text{ et } \text{A}^2\Sigma^+)$ pourrait impliquer les mécanismes « direct » et « indirect », la RD directe pour laquelle l'état dissociatif $\text{HCN}(2\text{D}^3\Sigma)$ croise les états $\text{X}^2\Pi$ et $\text{A}^2\Sigma^+$ de l'ion HCN^+ , la RD indirecte entre les états de Rydberg $1,3^1\Pi$ et l'état répulsif $1\text{D}^1\Pi$, ainsi qu'entre ceux $1,3^1\Sigma$ et les plus

bas états répulsifs $1D^{1,3}\Sigma$. En ce qui concerne la RD de l'ion HNC^+ ($X^2\Sigma^+$, $v=0$), nos courbes montrent qu'elle ne peut être qu'« indirecte », tandis que pour des états vibrationnellement excités, elle pourrait avoir une composante directe. Un fait établi est que le mécanisme « indirect » est généralement moins efficace que son homologue « direct ». Ceci est en parfait accord avec nos données expérimentales.

c. L'ion H_2O^+

Le troisième et dernier ion triatomique présenté dans ce mémoire, est l'ion H_2O^+ . Son étude a été effectuée à l'aide de l'anneau CRYRING, et à la différence des ions HCO^+ et $[\text{CHN}^+]$ pour lesquels seules les sections efficaces avaient été mesurées, les rapports de branchement ont été déterminés avec la technique de la grille. De forte amplitude, une valeur de $1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$ a été mesurée à 1 meV, elles sont sur la Fig.27, cadran de gauche (un coefficient de vitesse de $4,3 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ est obtenu pour une température électronique de 300 K [84]). En outre, ces sections efficaces sont en excellent accord avec d'autres données disponibles dans la littérature, également obtenues par des techniques en faisceaux, mais non discutées dans ce cadre (on pourra se reporter aux publications originales [85,86]). Il est à noter, comme pour HCO^+ et dans une moindre mesure pour $[\text{CHN}^+]$, que la dépendance en énergie en dessous de 0,1 eV est plus forte que celle en E^{-1} donnée par le mécanisme direct (ici $E^{-1,24}$).

Deux structures résonantes peuvent être observées, respectivement à 4 et 11 eV. Elles peuvent être décrites comme la capture de l'électron dans des états de Rydberg convergeant vers des cœurs ioniques excités, suivie de (pré)dissociation. Dans le cas présent, comme cela a été suggéré par Jensen *et al* [86], la première structure pourrait être attribuée à une série d'états de Rydberg convergeant sous le second état ionique excité \tilde{B}^2B_2 . La seconde structure pourrait être attribuée à une série d'états de Rydberg plus haut en énergie. Aucun calcul de sections efficaces totales n'a été publié à ce jour pour la RD de l'ion H_2O^+ . Cela aiderait pourtant grandement à l'analyse des données expérimentales. Le cadran de droite de la Fig.27 sera utilisé et décrit ultérieurement.

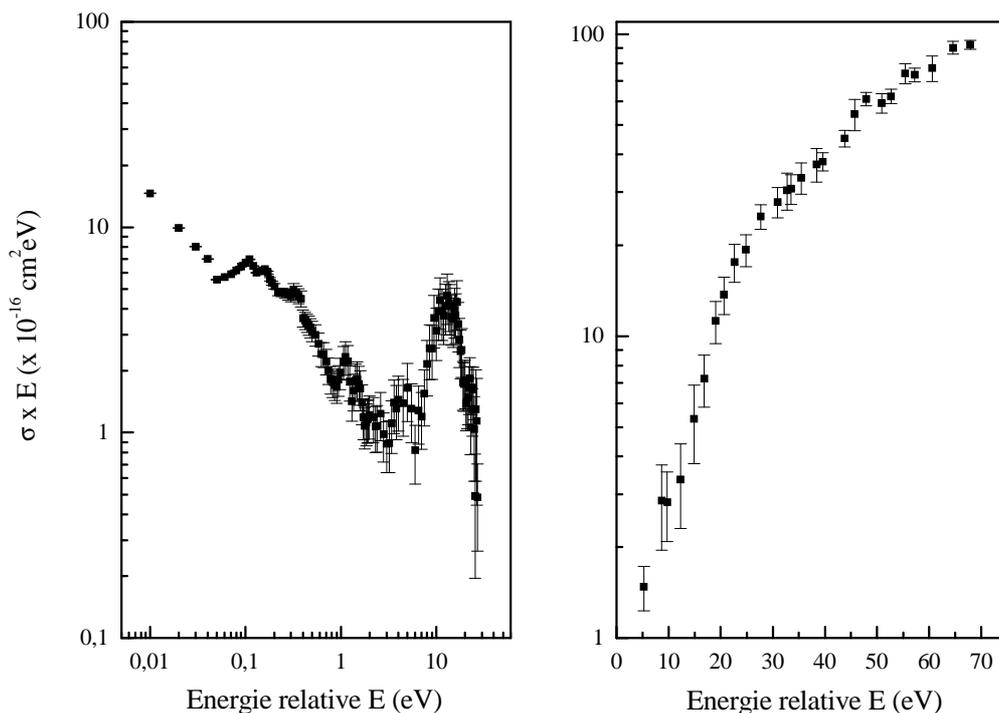
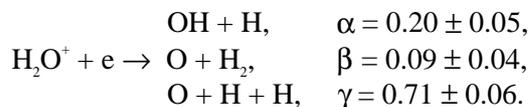


Fig.27 : A gauche. Sections efficaces absolues pour la recombinaison dissociative de l'ion H_2O^+ (carrés pleins : données expérimentales Rosén *et al* [84]). A droite. Sections efficaces absolues pour la production de fragments ioniques dans la dissociation résultant d'une interaction de l'ion D_2O^+ avec des électrons (carrés pleins : données expérimentales Djuric *et al* [87]).

Comme je l'ai indiqué plus haut, nous avons également mesuré les rapports de branchement à 0 eV par la technique de la grille. A priori, trois canaux sont ouverts à cette énergie :



La dissociation est dominée par la production de trois fragments atomiques, ce qui n'était pas a priori intuitif. Ce fait expérimental a été observé pour plusieurs autres ions, mais dans une moindre mesure [88, 89]. Une explication pourrait être la fragmentation secondaire de fragments primaires dont l'énergie interne est supérieure à celle de dissociation. Une étude détaillée de cette fragmentation à 3 corps pour l'ion H_2O^+ , postérieure à mon départ, a été menée et publiée par Datz *et al* [90], avec le détecteur 3D décrit plus haut. Parmi les quatre observations rappelées en conclusion de leur article, ils insistent sur la remarque suivante : la distribution d'énergie cinétique des 2 atomes d'hydrogène expulsés ne présente aucune structure particulière. Ceci va dans le sens d'un processus de fragmentation à une seule étape, en contradiction avec la suggestion faite plus haut d'un état intermédiaire métastable. Ils voient également un réarrangement intramoléculaire important avec la fragmentation.

iv. Processus sans croisement des courbes de potentiel

Je vais maintenant présenter un dernier exemple d'étude du processus de recombinaison dissociative qui concerne l'ion HeH^+ . Un autre cas fameux concerne l'ion H_3^+ , mais j'ai délibérément choisi de ne pas le traiter.

Les ions hydrides de gaz rares HeH^+ , KrH^+ et XeH^+

J'ai eu l'occasion d'étudier ces ions avec différentes techniques expérimentales, faisceaux confluents simple et multi passages pour HeH^+ , post-décharge en écoulement pour les deux derniers ions –en raison de leur masse–.

Je vais commencer par l'ion HeH^+ , qui est assez documenté du point de vue de la recombinaison (sections efficaces [91], rapports de branchement [92]). J'ai choisi de me focaliser sur la mesure haute résolution des sections efficaces (1 meV) qui présente de nombreuses structures, à l'inverse de la plupart des systèmes que j'ai étudiés. Ces sections efficaces sont sur la Fig.28 en carrés pleins, cadran de gauche, avec un calcul du groupe de Takagi [93] en trait plein. Je dois préciser qu'un certain nombre de travaux théoriques avaient été publiés antérieurement, Guberman [94], Sarpal *et al* [95], mais que le travail japonais me semble le plus abouti et le plus convaincant.

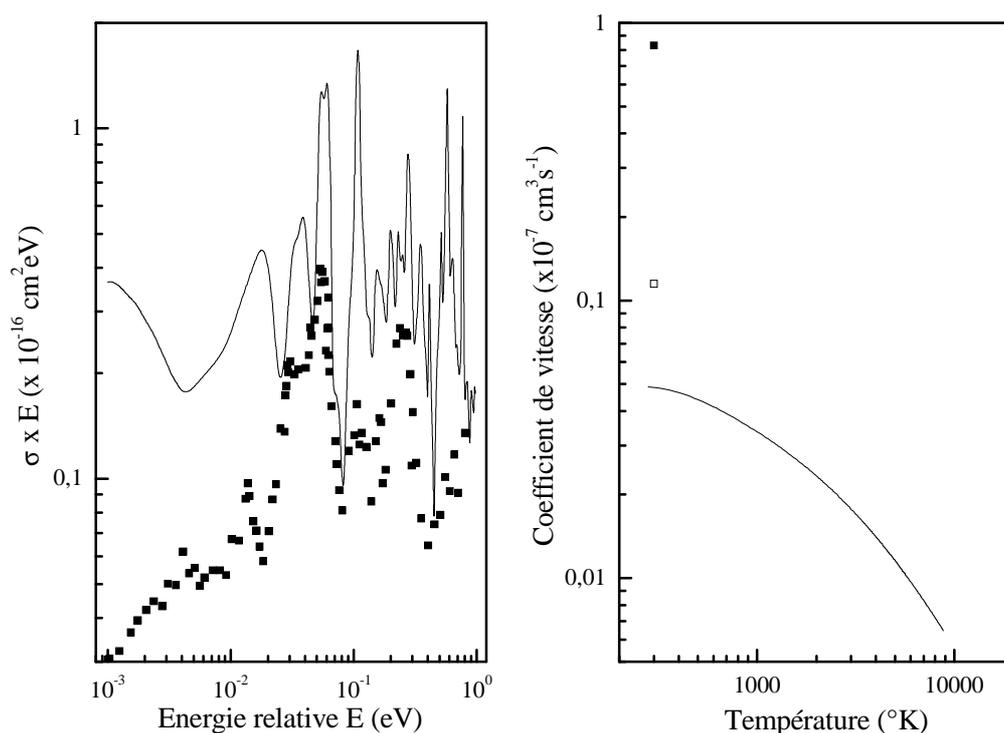


Fig.28 : A gauche. Sections efficaces absolues pour la recombinaison dissociative de l'ion HeH^+ (carrés pleins : données expérimentales Al-Khalili *et al* [96], traits pleins : théorie Tanabe *et al* [93]). A droite. Coefficients de vitesse pour le même processus (traits pleins : données expérimentales obtenues à partir des sections efficaces présentées à gauche), coefficients de vitesse pour $\text{XeH}^+ + e$ (carré plein : donnée expérimentale FALP-MS Le Padellec *et al* [97]), coefficients de vitesse pour $\text{KrH}^+ + e$ (carré vide : donnée expérimentale FALP-MS Le Padellec *et al* [97]).

Ce qui doit capter l'attention au premier abord, est l'amplitude des sections efficaces expérimentales. Elles sont un ordre de grandeur en dessous de toute celles présentées auparavant. Nous savons être dans le cadre de non-croisement des courbes de potentiel, comme cela peut être vérifié sur la Fig.29. L'absence de processus « direct » pour l'ion HeH^+ est clairement la raison de ces petites valeurs de sections efficaces. La dissociation

n'est plus induite par interaction électronique entre différentes configurations (RD directe), mais par des interactions non-adiabatiques. L'approche développée par Tanabe *et al* [93] est de type MQDT (voir plus haut), avec prise en compte des états de Rydberg de nature dissociative. Ces auteurs mettent leur travail en perspective avec celui de Guberman, et en dégagent les points forts. Ainsi, les sections efficaces à relativement haute énergie peuvent être calculées de façon fiable grâce à l'inclusion de tous les états de Rydberg dissociatifs. De plus, les rotation et vibration –dont l'importance a été démontrée– ont pu être inclus, de même que le mélange d'ondes partielles de l'électron incident. Enfin, et cela ne semble pas être le moindre, la prise en compte de canaux de dissociation dits « fermés » a permis un traitement des effets d'ordre élevé (capture initiale dans ce type de canaux lorsque le recouvrement de Franck-Condon est grand, puis évolution de ces derniers vers des canaux dissociatifs « réels »). Les auteurs affirment que cette prise en compte a « amplifié » les sections efficaces pour l'ion ${}^3\text{HeH}^+$, d'un ordre de grandeur, en dessous de 0,18 eV. La contribution de l'état $\text{C}^2\Sigma^+$ (voir Fig.29) à la RD par le couplage non-adiabatique est une centaine de fois plus importante que celle des états $\text{B}^2\Sigma^+$ et $\text{A}^2\Sigma^+$ (non-représentés). L'accord expérience-théorie sur la Fig.28, cadre de gauche, est meilleur qu'il n'y paraît de prime abord. En effet, les structures apparaissent aux énergies calculées avec, il est vrai, des différences marquées d'amplitude, spécialement à basse énergie.

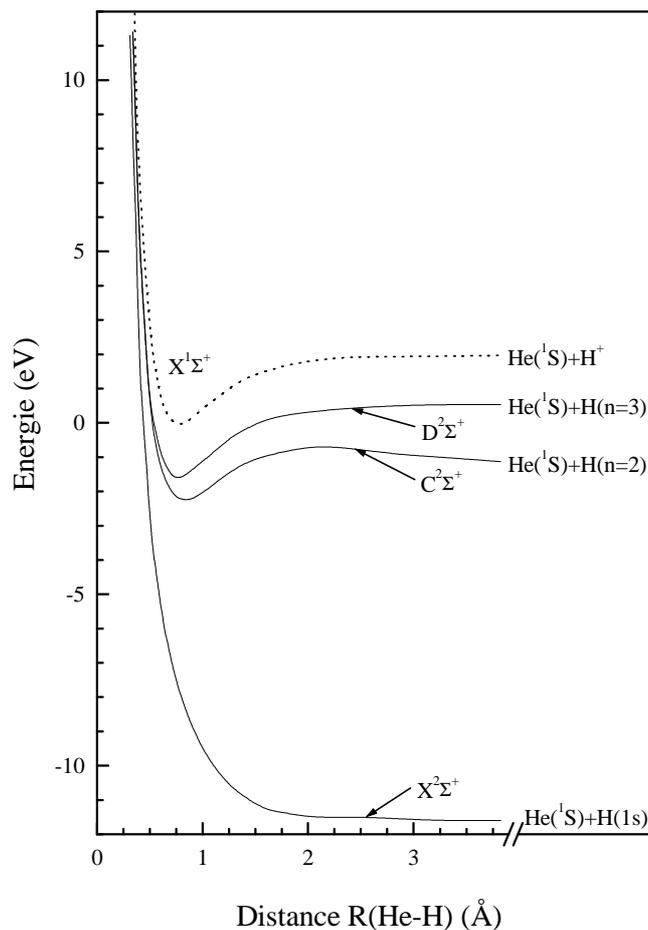


Fig.29 : Courbes d'énergie potentielle pour la recombinaison dissociative de l'ion HeH^+ . Etats neutres à caractère covalent (traits pleins). Etat ionique (traits pointillés).

Nous présentons Fig.28, cadran de droite, les coefficients de vitesse pour les recombinaisons des ions HeH^+ (trait plein), KrH^+ (carré vide) et XeH^+ (carré plein). Il pourrait paraître surprenant que les coefficients pour HeH^+ , obtenus à partir de sections efficaces très « structurées », puissent donner une courbe lisse. Rappelons que ces coefficients de vitesse sont obtenus par convolution avec une distribution Maxwellienne des vitesses, de plus isotrope, et qu'en conséquence, la procédure provoque un lissage des données. Les deux autres ions KrH^+ et XeH^+ avaient déjà été étudiés expérimentalement sous l'aspect de leur recombinaison [98], avec une technique de post-décharge. Vue leur forte masse, ces deux ions ne peuvent pas être étudiés en faisceaux, et c'est également en post-décharge que nos deux points expérimentaux ont été obtenus. Nos propres résultats sont en désaccord pour un des ions, XeH^+ , pour lequel nous avons trouvé une recombinaison efficace ($8,3 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 300K), alors que Geoghegan *et al* [98] ont trouvé une limite supérieure à $4 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Pour KrH^+ , nous

obtenons une limite supérieure à $1,15 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, due à la sensibilité de notre dispositif expérimental, et donc un ion qui ne se recombine pas efficacement (voir la discussion concernant l'ion HeH^+).

Des calculs de courbes de potentiel pour l'ion KrH^+ et les états de Rydberg de KrH [99], montrent que ces derniers présentent des structures régulières, et pas de perturbations liées à un croisement entre courbes ionique et dissociative, condition sine qua non du mécanisme direct, et donc d'une certaine efficacité de recombinaison. En revanche, des calculs analogues pour XeH^+ [100] montrent de telles distorsions liées à un croisement évité.

b. Excitation et ionisation dissociative

Ces deux processus, endothermiques à des énergies relatives de 0 eV, entrent en compétition avec celui de recombinaison dissociative pour des énergies supérieures à celle de dissociation de l'ion étudié pour l'excitation dissociative (ED), et supérieures à celle d'ionisation de l'ion étudié pour l'ionisation dissociative (ID). Le flux dissociatif passe progressivement de la recombinaison (RD) vers l'excitation (ED), puis vers l'ionisation (ID).

i. Les ions CO^+ , NO^+ et O_2^+

Les sections efficaces d'excitation dissociative pour l'ion CO^+ , mesurées avec CRYRING, sont sur la Fig.16, cadran du milieu, en carrés pleins [57]. Elles englobent les deux canaux ($\text{C} + \text{O}^+ + e$) et ($\text{C}^+ + \text{O} + e$), qui n'ont pu être parfaitement résolus. Des données antérieures étaient disponibles dans la littérature, publiées par Mitchell et Hus [101], et non représentées sur la Fig.16. Les deux jeux de valeurs sont essentiellement de même amplitude, seul le seuil est différent. Ce dernier reflète le degré d'excitation interne des ions cibles qui, dans l'expérience de Mitchell et Hus, présentait une certaine excitation, tandis que nos cibles étaient électroniquement et vibrationnellement relaxées. Notre seuil se situe à environ 12,5 eV. Les sections efficaces croissent pour atteindre un plateau à partir de 25 eV, et une valeur autour de 2 \AA^2 , soit une valeur géométrique. Ce processus est difficile à traiter d'un point de vue théorique, en raison principalement du manque de données moléculaires, dont l'obtention n'est pas triviale. Certaines courbes de potentiel ont été calculées pour l'ion CO^+ par Honjou et Sasaki [102] (les plus basses sont sur la Fig.18 en traits pointillés), qui ne sont certainement pas les seules données nécessaires à un calcul de dynamique. D'un strict point de vue énergétique, la dissociation de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ ($v=0$) requiert 8,5 eV. Le seuil étant plus haut en énergie, à 12,5 eV environ, cela pourrait signifier que les premières transitions pourraient avoir lieu plutôt vers le groupe d'états $^2\Pi(\text{III})$, $^2\Pi(\text{IV})$ et $^2\Pi(\text{V})$, selon la nomenclature de Honjou et Sasaki (états non représentés sur la Fig.18).

Dans un soucis de comparaison, j'ai représenté sur la Fig.16, les sections efficaces d'excitation dissociative pour l'ion NO^+ [63], mesurées avec ASTRID au Danemark (ronds vides). Elles englobent également les deux canaux $\text{N} + \text{O}^+ + e$ et $\text{N}^+ + \text{O} + e$, qui n'ont pu être résolus. Elles sont de seuil (~ 10 eV) sensiblement identique à celui des ions CO^+ , mais d'amplitude plus faible.

Les sections efficaces d'excitation dissociative pour l'ion O_2^+ , mesurées avec CRYRING, sont également sur la Fig.16, cadran du milieu, en triangles pleins [53]. Le seuil est clairement plus bas que pour les ions CO^+ et NO^+ , soit environ 6,8 eV, une valeur proche de l'énergie de liaison de 6,66 eV de l'état fondamental $X^2\Pi_g(v=0)$. Rappelons que les ions O_2^+ , qui n'ont pas de moment dipolaire permanent, ont été produits avec une source à cathode creuse, complètement relaxés. Nos sections efficaces au plateau atteignent une valeur d'environ $3,5 \text{ \AA}^2$. Des données antérieures, publiées par le groupe danois [73] et non représentées sur la Fig.16, plaçaient le seuil à 6,0 eV, ce qui reflétait bien un certain degré d'excitation de leurs cibles ioniques (peuplées jusqu'à $v=5$). Cinq états ioniques corrélaient sur la première paire de dissociation et parmi eux, l'état $A^2\Pi$ (Fig.21), bon candidat pour assurer la transition dissociative.

ii. L'ion OD_2^+

La technique utilisée est celle des faisceaux croisés, mise en œuvre à l'Université du Colorado avec l'équipe du Prof G Dunn, dans le cadre d'une collaboration. L'appareil est décrit succinctement dans la première partie de ce mémoire. Je rappelle que l'on y mesure la production d'ions, soit une section efficace globale $\sigma_{\text{ED}+\text{ID}}$, respectivement sections efficaces d'excitation et d'ionisation dissociative, du moins à partir du seuil d'ionisation.

Les résultats obtenus sont représentés Fig.27, cadran de droite, et portent sur la mesure des sections efficaces absolues pour la production d'ions D^+ dans la dissociation de l'ion D_2O^+ par impact électronique (Djuric *et al* [87]). Entre le seuil et environ 30 eV, seule l'excitation dissociative contribue aux sections efficaces, ces dernières étant en bon accord avec les données de Vejby-Christensen *et al* [103] qui ont étudié le même processus, en mesurant les espèces neutres produites. Au dessus de 30 eV, le canal d'ionisation dissociative s'ouvre, et une partie du flux y est redistribué.

c. Créations de paires d'ions

L'anneau de stockage CRYRING a également été utilisé dans l'étude de formation en paire d'ions. Ce processus, endothermique (HD^+ , NO^+) ou exothermique (HF^+) à 0 eV, est similaire à celui de recombinaison dissociative en ce qui concerne la capture électronique par l'ion moléculaire cible (voie d'entrée), mais diffère par la voie de sortie qui, covalente pour la recombinaison, est ionique pour la formation en paire d'ions. J'ai choisi de traiter deux exemples de ce type d'études dans ce mémoire. Deux raisons à cela : j'ai fait un stage post-

doctoral en Belgique pendant lequel j'ai travaillé sur le processus inverse d'association ionisante, l'observation d'un phénomène d'interférences quantiques dans le cas de l'ion HD^+ qu'il m'a semblé intéressant de présenter.

i. L'ion HD^+ - Interférences quantiques

Les sections efficaces absolues pour la formation en paire d'ions $\text{H}^+ + \text{D}^-$ à partir de l'ion HD^+ sont sur les cadrans du milieu et de droite de la Fig.15 [56]. En ce qui concerne le cadran du milieu, les données expérimentales sont en carrés pleins et le calcul en trait plein. Pour le cadran de droite, les sections efficaces sont représentées en fonction de $E^{-1/2}$, une quantité proportionnelle à la phase JWKB. Cette visualisation met clairement en évidence la régularité des oscillations, et donc le phénomène d'interférences quantiques entre voies de dissociation.

Cette formation en paire d'ions correspond à un processus à seuil, soit 1,92 eV. Un fait remarquable, et qui peut être observé sur les deux cadrans, concerne la présence de 14 pics bien résolus. Nous proposons une explication basée sur un phénomène d'interférence, et comme support, je ramène le lecteur à la Fig.30 qui montre les courbes de potentiel de HD^+ et HD en représentation diabatique (la nature des états y est indiquée).

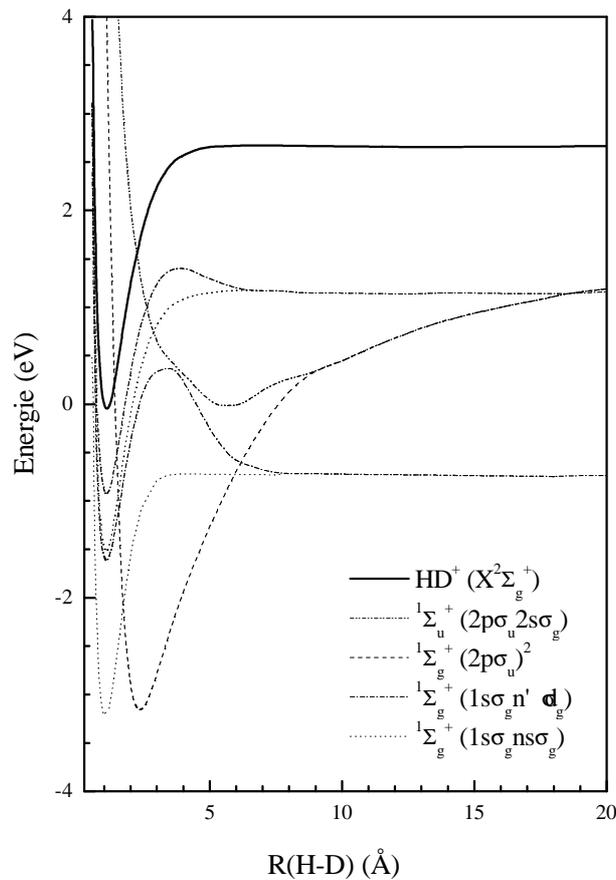


Fig.30 : Courbes d'énergie potentielle pour la formation en paires d'ions à partir de HD^+ (conventions sur la figure).

L'état fondamental de l'ion $\text{X}^2\Sigma_g^+$, ainsi que l'état dissociatif $1\Sigma_g^+$ le plus bas en énergie sont représentés. Ce dernier état est dominé par la configuration $(2p\sigma_u)^2$ dans la région de Franck-Condon, et corrèle sur la paire d'ions $\text{H}^+ + \text{D}^-$, à grande distance internucléaire. En dessous de l'état ionique fondamental, se trouvent des séries d'états de Rydberg, dont ceux qui contribuent le plus au processus, $1\Sigma_g^+(1s\sigma_g n s\sigma_g)$ et $1\Sigma_g^+(1s\sigma_g(n+1)d\sigma_g)$. Le point important, et qui provoque les interférences, est que l'état à caractère ionique $1\Sigma_g^+(2p\sigma_u)^2$ croise ces états de Rydberg (ceux associés aux limites $\text{H}(n=2 \text{ et } 3) + \text{D}(1s)$) en deux endroits, à courte et à longue distances internucléaires. Les états en présence étant de même symétrie, ils sont couplés par la partie purement électronique de l'hamiltonien. Le flux dissociatif peut, soit suivre diabatiquement l'état dissociatif $1\Sigma_g^+(2p\sigma_u)^2$ pour déboucher directement vers la paire ionique, soit subir une transition vers un des états de Rydberg au premier croisement, se propager ensuite suivant la courbe de potentiel de cet état de Rydberg jusqu'au second croisement, où il subit au niveau du second croisement une transition qui le ramène sur l'état débouchant sur la paire ionique. Ces deux chemins dissociatifs provoquent des interférences quantiques. Les calculs de type Landau-Zener-Stückelberg, dont on peut voir le résultat sur le cadran du milieu de la Fig.15, corroborent de

façon très satisfaisante cette description, du moins en terme des oscillations. Je ne rentre pas dans les détails de la théorie et de son formalisme, à l'élaboration de laquelle je n'ai d'ailleurs pas directement participé. Il est aisé de se rapporter à la référence [56]. La forme et l'amplitude des sections efficaces calculées sont extrêmement sensibles aux éléments de la matrice de couplage électronique. Ceci peut justifier qu'en terme d'amplitude, l'accord théorie-expérience ne soit que satisfaisant.

ii. L'ion NO^+

Les sections efficaces pour la formation en paire d'ions à partir de NO^+ sont sur la Fig.16, cadran de droite (trait plein) [65]. Elles ont été obtenues en mesurant le taux de production d'ions O^- provenant des canaux $\text{N}^+ + \text{O}^- (^2\text{P})$. Sur la gamme d'énergie étudiée, trois canaux conduisent à la formation de N^+ , dans les états ^3P , ^1D , et ^1S , dont les seuils sont respectivement, 10,3 eV, 12,2 eV, et 14,4 eV. Sur le même cadran sont les données dues à Erman *et al* [66] en traits pointillés, et relatives à la photoionisation de $\text{NO} \text{X } ^2\Pi_r$. Cette dernière conduit au même canal de sortie $\text{N}^+ + \text{O}^-$ que l'objet de notre étude, et nous avons normalisé leurs mesures sur notre plus grand pic situé à 12,44 eV pour favoriser la comparaison. Nos sections efficaces sont constituées de deux pics enchevêtrés, avec une structure large centrée à environ 11,8 eV, et une plus étroite à 12,5 eV. L'amplitude de la plus étroite culmine à environ $8,5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$.

Les données moléculaires (courbes de potentiel) sont assez disparates, ce qui rend toute discussion malaisée, ou du moins limitée. Les états ioniques sont difficiles à calculer, car ils se situent à des énergies médianes. Les règles de corrélation donnent respectivement, 12, 9, et 2 états qui corréleront vers les limites $\text{N}^+ (^3\text{P}) + \text{O}^- (^2\text{P})$, $\text{N}^+ (^1\text{D}) + \text{O}^- (^2\text{P})$ et $\text{N}^+ (^1\text{S}) + \text{O}^- (^2\text{P})$. Ce sont les états $^2,4\Sigma^+(1)$, $^2,4\Sigma^-(2)$, $^2,4\Pi(2)$, et $^2,4\Delta(1)$ (pour $\text{N}^+ (^3\text{P}) + \text{O}^- (^2\text{P})$), $^2\Sigma^+(2)$, $^2\Sigma^-(1)$, $^2\Pi(3)$, $^2\Delta(2)$, et $^2\Phi(1)$ (pour $\text{N}^+ (^1\text{D}) + \text{O}^- (^2\text{P})$), et $^2\Sigma^+(1)$ ainsi que $^2\Pi(2)$ (pour $\text{N}^+ (^1\text{S}) + \text{O}^- (^2\text{P})$). Les nombres entre parenthèses représentent le nombre d'états électroniques pour une symétrie particulière. Seulement trois de ces états sont représentés sur la Fig.19, en traits pleins.

Une comparaison entre nos données et celles d'Erman montrent que les nôtres contiennent moins de structures. L'absence des quatre structures résonantes au dessus du premier seuil $\text{N}^+ (^3\text{P}) + \text{O}^- (^2\text{P})$ à 10,3 eV, et en dessous du deuxième $\text{N}^+ (^1\text{D}) + \text{O}^- (^2\text{P})$ à 12,2 eV, est particulièrement remarquable. Dans leur papier, Erman *et al* suggéraient le rôle important de l'état de Rydberg $c^3\Pi(3d\pi)$ dans la production de $\text{N}^+ (^3\text{P}) + \text{O}^- (^2\text{P})$. Deux autres pics étaient également attribués aux états $3d\sigma$, $4p\pi$, et $4p\sigma$. Une différence évidente entre les deux expériences est l'absence de règle de sélections dans notre cas, s'agissant d'électrons. Une autre différence concerne les distances d'équilibre pour les deux différents types de cibles (respectivement 1,063 Å et 1,151 Å pour NO^+ et NO). Les régions de Franck-Condon où les transitions verticales ont lieu, sont différentes, et par voie de conséquence les couplages également. Ceci pourrait justifier certaines différences dans les spectres. En tout cas, la structure centrée à 12,44 eV est commune aux deux courbes de sections efficaces. Elle a été attribuée par Erman *et al.* à de la dissociation directe.

11) Manipulation d'agrégats de fluorure de sodium $\text{Na}_n\text{F}_{n-p}$

La famille des agrégats d'halogénures d'alcalins a été bien étudiée depuis environ une décennie, tant d'un point de vue théorique qu'expérimental. Un travail important de caractérisation et de compréhension portant sur les agrégats de fluorure de sodium avait été mené avant mon arrivée dans le groupe toulousain, dans une collaboration étroite avec le groupe de F Spiegelman [104, 105].

Il a pu être montré, en particulier, que les agrégats de la série $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}$ présentent une intrication importante des propriétés structurales (taille, stoechiométrie) et électroniques (localisation de l'électron excédentaire). Des études spectroscopiques (incluant les potentiels d'ionisations - P.I., et les bandes d'absorption) ont permis de classer ces agrégats en différentes familles. Les agrégats de la première catégorie ont un P.I. très bas et de plus, ne présentent pas de bande d'absorption dans le visible (structure parallélépipédique parfaite). L'électron excédentaire est délocalisé sur la surface (« surface state »). Dans la deuxième catégorie, les P.I. sont plus élevés, et une bande d'absorption intense apparaît dans le visible et dans le proche infrarouge. Les agrégats correspondants ont une structure présentant une lacune (« centre F »). La troisième catégorie comprend ceux pour lesquels on peut former une structure parallélépipédique complète, avec un atome de sodium excédentaire se positionnant au voisinage d'un coin du parallélépipède et autour duquel se positionne l'électron excédentaire (« queue de sodium »). Ces agrégats présentent trois bandes d'absorption caractéristiques : la première est due à une excitation vers deux états quasi-dégénérés de symétrie p_x et p_y (les axes x et y sont perpendiculaires à l'axe qui joint l'atome de sodium excédentaire au coin le plus voisin de l'agrégat), la deuxième à une excitation vers un état p_z , et la troisième vers un état s . Dans la quatrième catégorie, l'agrégat opte pour une structure hexagonale (un seul membre dans cette famille). La cinquième et dernière catégorie est plus intéressante. Les structures des agrégats concernés consistent en des parallélépipèdes auxquels il manque une arête, «edge state». Le calcul a montré que l'électron occupe alors un état intermédiaire entre le « surface-state » complètement délocalisé (première catégorie) et le « centre F » complètement localisé (deuxième catégorie) .

a) Mesures de polarisabilités

Comme je l'ai indiqué en introduction, l'effort conjugué des équipes toulousaines avait permis, avant mon arrivée, une bonne compréhension des structures électroniques des agrégats de fluorure de sodium. Un aspect n'avait cependant pas encore été abordé : celui de leurs réponses à un champ électrique statique. Une équipe de l'Université de Lyon, s'étant spécialisée dans ce type d'étude, nous avons décidé de nous associer à eux. J'ai déjà présenté brièvement le montage expérimental utilisé pour la mesure des polarisabilités statiques et moments dipolaires électriques (voir paragraphe 5.).

Nos principaux résultats concernent la mesure des susceptibilités expérimentales des agrégats $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}$ à température ambiante [6], et ces dernières sont sur la Fig.31, pour des tailles n comprises entre 2 et 20 (carrés pleins). Sont également représentées les polarisabilités électroniques calculées α (ronds pleins), ainsi que les grandeurs $\alpha + (\mu^2/3kT)$ (carrés vides).

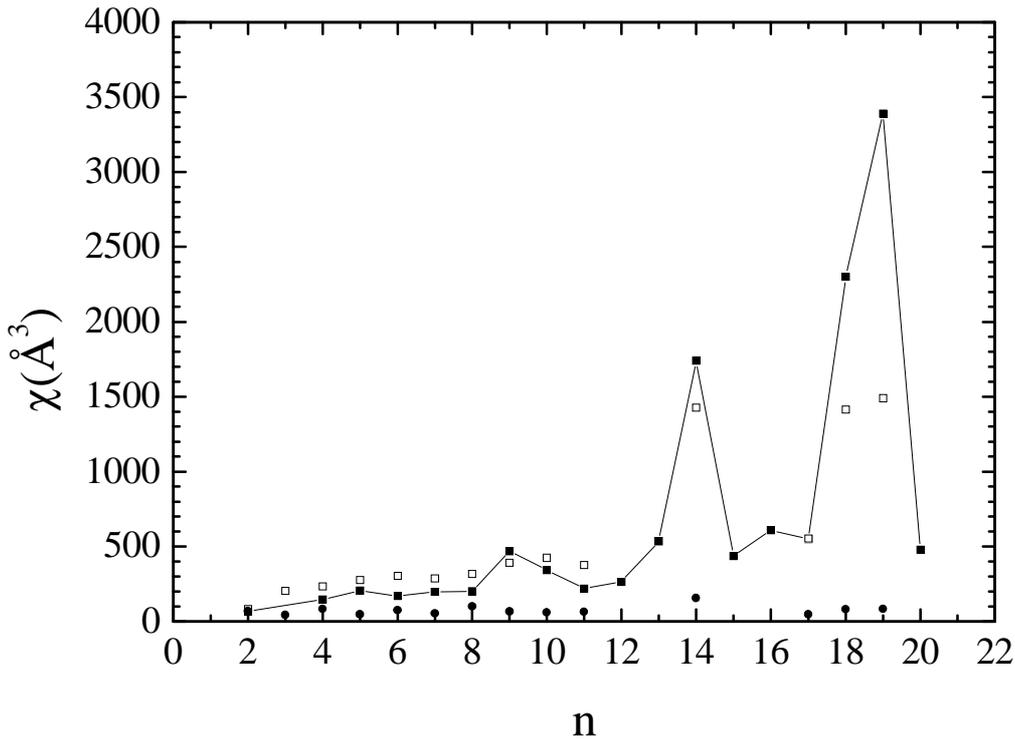


Fig.31 : Susceptibilités expérimentales (carrés pleins), polarisabilités électroniques calculées α (ronds pleins) et valeurs calculées $\alpha + (\mu^2/3kT)$ (carrés vides) pour les agrégats $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}$ (Rayane *et al* [6]).

Les valeurs expérimentales des susceptibilités varient entre 70 et 3400 Å³. Des valeurs comparables avaient été trouvées pour les agrégats de bromure de césium [106] et de chlorure de césium [107]. Il est également remarquable de noter que les polarisabilités électroniques calculées ne reproduisent absolument pas les susceptibilités mesurées. Le modèle du rotateur rigide à dipôle permanent, utilisé pour le calcul, ne semblant pas reproduire les données expérimentales, cela suggérerait plutôt une orientation statistique du dipôle autour de l'axe du champ électrique. Avec une distribution canonique d'un ensemble de dipôles à la température T, une théorie de type Langevin donne une susceptibilité linéaire par dipôle

$$\chi = \frac{\langle \mu^2 \rangle}{3k_B T} + \alpha,$$

avec la valeur moyenne $\langle \mu^2 \rangle$ des fluctuations du dipôle à l'équilibre (en absence de champ électrique). Les résultats de ce calcul, portés en carrés vides, coïncident de façon beaucoup plus satisfaisante avec l'expérience avec il est vrai, quelques déviations notables pour $n=18$ et $n=19$. Ayant de fortes indications expérimentales que la mesure de la susceptibilité est très liée à la fluctuation du dipôle permanent, nous avons cherché à comprendre comment ces fluctuations peuvent se produire pour des agrégats de type « halogénure d'alcalins ».

Prenons le cas de $\text{Na}_{14}\text{F}_{13}$, qui présente une des susceptibilités expérimentales les plus fortes. Si cette structure $3 \times 3 \times 3$ était une structure cubique parfaite, elle ne devrait pas présenter de moment dipolaire. Or, nous avons pu montrer qu'elle subit une déformation Jahn-Teller de type indirect, qui provoque une localisation de l'électron excédentaire sur l'un des huit sommets, et qui induit alors un fort moment dipolaire. Ces faibles déformations peuvent provoquer de fortes fluctuations du dipôle, non seulement en module mais également en orientation, l'électron excédentaire pouvant migrer d'un sommet à l'autre du cube, autour de l'agrégat.

En ce qui concerne les agrégats de plus petite taille, nous avons également étudié l'éventualité de fluctuations qui pourraient être induites par la migration des défauts responsables des moments dipolaires (« centre F » pour Na_4F_3 , « queue de sodium » pour Na_5F_4). Des considérations énergétiques ne nous permettent pas d'étayer l'hypothèse de possible migration et donc de fortes fluctuations du moment dipolaire. C'est d'ailleurs ce qui est observé, avec les faibles valeurs mesurées des susceptibilités.

Enfin pour les « grosses » structures, le dipôle permanent provient de façon prédominante du cœur de l'édifice (structure parallélépipédique) et non des défauts comme pour les petits agrégats. Le fait de déplacer un défaut provoque une fluctuation négligeable du moment dipolaire total.

b) *Expérience pompe-sonde sur la dynamique femtoseconde de Na_3F*

Forts de l'expérience engrangée à Toulouse dans l'étude des agrégats de fluorure de sodium, nous avons décidé de coupler notre équipement expérimental RETOF (décrit dans le paragraphe 6.) à une chaîne de lasers femtosecondes, développée et utilisée par l'équipe « Spectroscopie moléculaire ultrarapide et contrôle cohérent » et également basée au LCAR.

Nous avons appliqué un schéma pompe-sonde sur le petit agrégat Na_3F , pour étudier la dynamique femtoseconde. Avant de présenter les résultats obtenus pour cette cible, il me semble judicieux de développer le lien entre sa spectroscopie nanoseconde et ses propriétés isomériques. Na_3F présente deux structures isomériques stables, respectivement de symétries C_{2v} et C_{3v} (A et B dans la suite). L'isomère A correspond à une structure plan de type rhombus déformé, tandis que l'isomère B correspond à une structure 3D avec l'atome de fluor au sommet d'une pyramide dont la base est constituée du trimère Na_3 . Il est bien évident que chacun de ces isomères, représentés sur la Fig.32, répond différemment à des excitations optiques [108, 109]. En d'autres termes, l'espèce A donne lieu de façon prédominante à des transitions vers les états excités 1^1B_2 et 2^1A_1 (à 2,2 eV au dessus du fondamental), dans une moindre mesure vers l'état 1^1B_1 (à environ 2,55 eV) ainsi que vers un état centré sur 2,95 eV, tandis que l'espèce B donne lieu à des transitions principalement vers l'état 1^1E (à 1,65 eV, soit dans l'infrarouge), et de façon moindre vers les états 2^1E et 2^1A_1 , respectivement à 1,95 et 2,30 eV. Les chiffres sont tirés de [109].

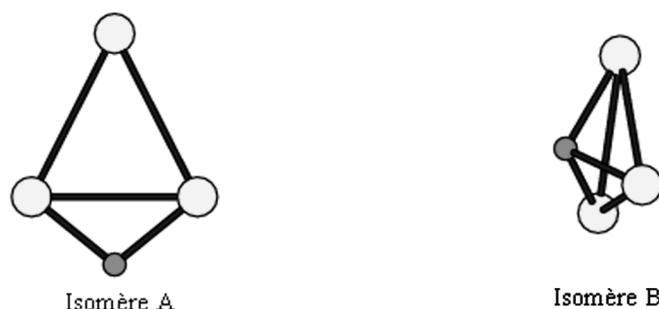


Fig.32 : Structures des deux isomères de Na_3F .

Notre étude a consisté à sonder la dynamique d'un de ces états excités à caractère dissociatif, en irradiant la cible Na_3F initialement dans l'état fondamental 1^1A_1 , avec un photon « pompe » de 2,43 eV ($\lambda_1=510$ nm). Nous avons d'abord procédé à l'étude systématique en régime nanoseconde des bandes d'absorption qui correspondent à tous les états excités sus-nommés, ne présupposant pas la composition isomérique de notre jet. Les résultats sont représentés sur la Fig.33. Il est utile de souligner que nous avons débuté les investigations par un schéma R2PI (pour « Resonant two-photon ionisation »), mais que vu la très faible durée de vie des états excités (l'état sondé en régime femtoseconde a une durée de vie d'environ 1 ps, soit trois ordres de grandeur inférieurs), nous n'observions logiquement aucun signal. Nous avons alors procédé à des mesures en photodépopulation, dont les résultats probants peuvent être observés sur la partie gauche de la Fig.33, en ronds vides. Vue l'absence de pic à 1,65 eV, caractéristique de l'isomère B, nous pouvons exclure une proportion importante de cet isomère dans notre jet, pour lequel notre technique spectroscopique n'est manifestement pas sensible. En outre, des calculs de forces d'oscillateurs pour l'isomère A (C_{2v}) avec un modèle à 2 électrons actifs et utilisant une technique Monte-Carlo pour déformer l'agrégat et lui simuler une température, ont été réalisés à Toulouse [109]. Ils sont superposés (en trait plein) à nos deux pics expérimentaux et montrent un accord satisfaisant avec l'expérience, ce qui va dans le sens d'une population Na_3F très largement dominée par l'isomère A.

La partie droite de la Fig.33 qui représente la mesure du potentiel d'ionisation à un photon (en carrés pleins) peut dérouter de prime abord. En effet, le seuil se situe autour de 4,35 eV, très proche du potentiel d'ionisation de l'espèce B (4,44 eV), que nous affirmons ne pas voir en photodépopulation. En fait, la double structure observée dans la courbe de photoionisation est assez inhabituelle, dans le sens où il s'agit habituellement d'un maximum suivi d'une décroissance lente avec l'énergie. Nous interprétons cette structure de la façon suivante. Le premier pic, compris entre 4,35 et 4,85 eV, pourrait être dû à un état de Rydberg placé sous l'état ionique correspondant à l'isomère A, et dont la nature exacte reste à déterminer. Le potentiel d'ionisation de ce dernier isomère est justement 4,93 eV, ce qui coïncide parfaitement avec le début de la deuxième structure centrée autour de 5 eV.

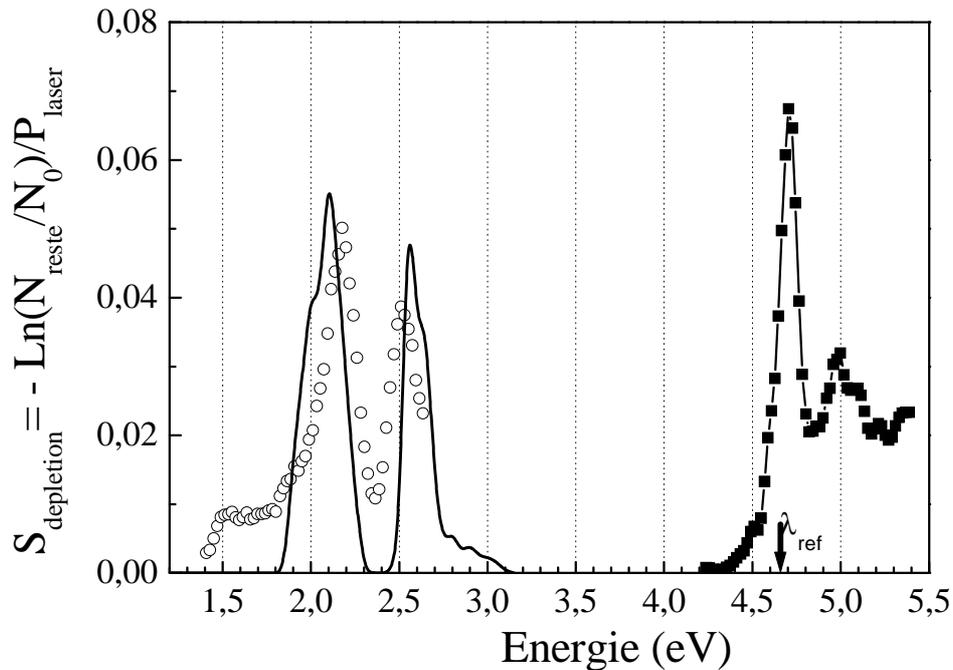


Fig.33 : Spectroscopie nanoseconde de Na_3F – étude d'états métastables en photodépopulation (carrés vides) ainsi que du potentiel d'ionisation à un photon (carrés pleins). Forces d'oscillateur calculées pour la structure C_{2v} (en trait tireté), tirées de [109].

Le spectre nanoseconde étant expliqué, je passe maintenant à la présentation de notre expérience pompe-sonde, dont un résultat typique est sur la Fig.34 (ronds vides), et qui montre le signal normalisé d'ions Na_3F^+ détectés en fonction du délai ΔT (en fs) entre les faisceaux « pompe » et « sonde ». L'énergie des photons « pompe » a été donnée plus haut et permettait, suivant toute vraisemblance, d'exciter l'état 1^1B_1 (troisième état de la structure C_{2v}) ; celle des photons « sonde » était de 2,03 eV, soit $\lambda_2=610$ nm. Les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 des deux lasers « pompe » et « sonde » ont été choisies telles que $IP_B < h\nu_1 + h\nu_2 < IP_A$, et en outre λ_1 était telle que $2h\nu_1 < IP_A$. En conséquence, il n'était donc pas possible d'ioniser par une transition à 2 photons, ni la structure A, ni la structure B (dans l'éventualité d'une faible présence de cet isomère, que nous ne pouvons pas totalement exclure). Les autres caractéristiques des pulses lasers, produits par des NOPA, étaient : 110 fs de largeur temporelle et environ $2 \mu\text{J}/\text{pulse}$.

L'expérience a été répétée sept fois, et s'est avérée très reproductible, en particulier vis à vis des oscillations qui se surajoutent à la décroissance exponentielle. Cette dernière donne une durée de vie du troisième état excité 1^1B_1 de (1076 ± 149) fs, soit un peu plus d'une picoseconde. Les oscillations sont de périodes (368 ± 13) fs, et déphasées (en retard) d'environ 66° par rapport à l'origine des temps. La compréhension des oscillations est encore assez spéculative, et la théorie pourra clairement apporter de précieuses lumières sur ce sujet. Une récente publication de Vajda *et al* [110], dans le groupe berlinois de L. Wöste, traite de la dynamique femtoseconde de Na_2F , et donne une période de bending de 185 fs qui se trouve être exactement la moitié de notre valeur. Il se pourrait, **mais cela reste à être confirmé**, que le mouvement intramoléculaire de notre cible Na_3F (1^1B_1) avant dissociation, puisse se décomposer en une unité Na_2F oscillant à la période double de la précédente (le fluor passant de part et d'autre de la ligne joignant les deux sodiums) et un troisième sodium spectateur.

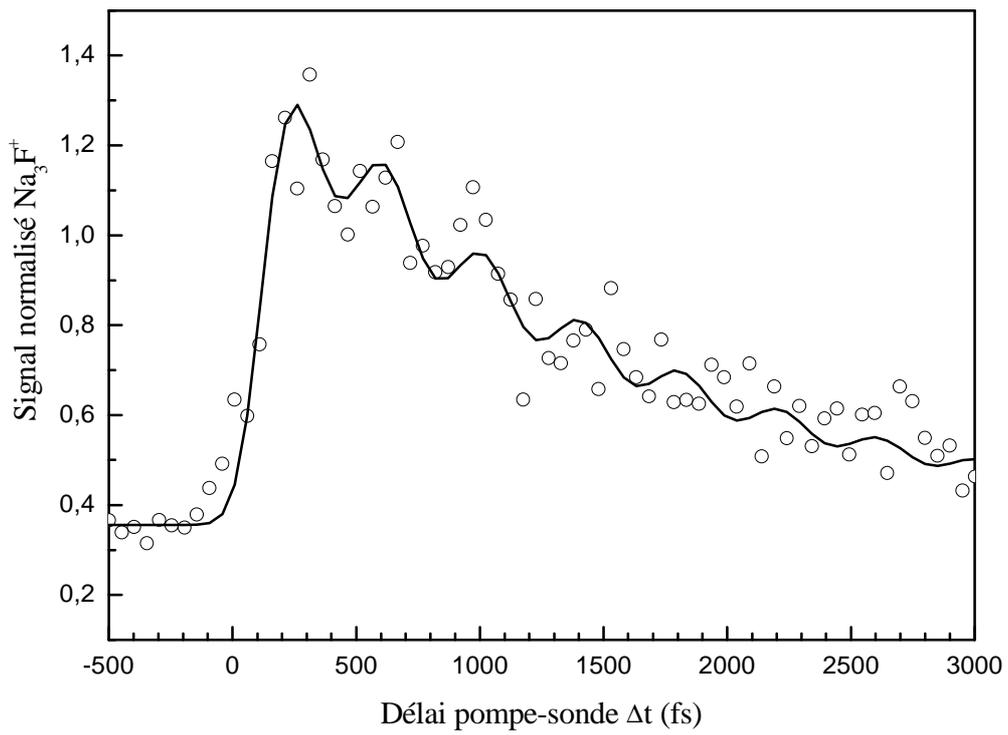


Fig.34 : Signal normalisé d'ions Na₃F⁺ détectés dans un schéma pompe-sonde en fonction du délai ΔT (en fs) (*ronds vides*). Fit avec convolution (*trait plein*).

Assemblage de systèmes moléculaires et complexes-PROJET DE RECHERCHE

12) Association ionisante

L'étude de ce processus, entreprise dès 1999 en collaboration avec une équipe du département FYAM de l'Université Catholique de Louvain La Neuve, a constitué un tournant dans mes activités de recherche. En effet, l'ensemble du chapitre précédent, à l'exception des mesures lyonnaises de polarisabilités, traitait de fragmentation. L'assemblage de systèmes moléculaires et complexes, telles les thématiques d'association ionisante ainsi que de collage sur des agrégats ioniques -projet de recherche du groupe toulousain-, concerne des processus « inverses » de ceux de fragmentation. Néanmoins, dans tous les cas, il s'agissait et il s'agira de mesurer des sections efficaces absolues, liées les unes aux autres par le principe de bilan détaillé.

a) Production d'ions diatomiques selon $(C^+, N^+, O^+) + O^-$

J'ai décrit succinctement la technique expérimentale employée (voir paragraphe 7, « Technique de faisceaux confluents simple passage ions/ions »). Le mode d'extraction des sections efficaces totales peut être trouvé dans des publications récentes [9, 10].

Un aspect important de l'expérience, en dehors de la résolution en énergie qui limite la présentation des données à des énergies relatives supérieures à 10 meV, concerne l'état interne des réactants ioniques mis en présence. Nous avons procédé à une étude détaillée du sujet dans la ref [9], en considérant tous les états excités dont la présence était plausible dans les faisceaux, mais toutes nos données peuvent être décrites en termes de réactants relaxés.

Les sections efficaces $\sigma \times E$ pour l'association ionisante $C^+ + O^-$ sont sur la Fig.35, en carrés pleins. Cette association conduit à la formation de l'ion moléculaire CO^+ et à l'éjection d'un électron. Le trait plein, en très bon accord avec l'expérience, représente une section efficace modèle en E^{-1} typique d'une interaction coulombienne, et convoluée avec notre distribution calculée d'énergie relative. Déjà à très basse énergie relative, le processus d'association peut peupler plusieurs états électroniques de l'ion moléculaire, $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$ représentés en traits pointillés sur la Fig.18, et pour chacun d'entre eux, les niveaux rovibrationnels correspondants. En conséquence, comme nous ne sommes pas sélectifs, nos sections efficaces sont/doivent être considérées comme totales. A plus haute énergie d'autres états, tels $C^2\Delta_r$ et $D^2\Pi$ (non représentés), contribuent également aux sections efficaces. Comme cela apparaît sur la Fig.18, un certain nombre de croisements ont lieu entre la courbe de potentiel à caractère ionique $C^+(^2P)+O^-(^2P)$ et les courbes de l'ion moléculaire CO^+ (fondamental et excité). Ces croisements semblent favorables pour la production de $CO^+(A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$, faible v) et de $CO^+(X^2\Sigma^+$, v plus élevé). Plusieurs canaux sont ouverts (ou s'ouvrent) sur la gamme d'énergie étudiée (< 20 eV) :



Il y a compétition entre les six canaux d'ionisation (c-h). En dessous d'1 eV, et si l'on met à part les points à moins de 40 meV affectés par la résolution en énergie, une dépendance en E^{-1} peut être observée (sections efficaces constantes dans notre représentation). Entre 1 et 3 eV, une contribution supplémentaire à cette dépendance apparaît ; celle-ci est due au nombre croissant de niveaux rovibrationnels accessibles pour CO^+ . Cela masque la compétition entre l'association ionisante et le canal $C^+(^2P)+O(^3P)+e$, qui devrait prendre du flux à l'association pour des énergies relatives supérieures à 1,46 eV. La rapide décroissance de nos sections efficaces au dessus de 2,4 eV ne coïncide pas avec l'ouverture du canal $C(^3P)+O^+(^4S)+e$ qui s'ouvre à 3,82 eV. Cette chute peut évidemment être également associée aux autres canaux, $C^-(^4S)+O^+(^4S)$ et $C^+(^2P)+O(^3P)+e$, de moindre énergie d'ouverture, mais la valeur de 2,4 ne coïncide exactement ni avec l'ouverture calculée du premier, ni avec celle du second. Un fait permettant d'expliquer le petit écart en énergie concerne la lente prédissociation d'états rotationnels très excités de CO^+ , qui peuvent se dissocier uniquement par effet tunnel en dessous de la barrière centrifuge (d'une valeur estimée de 0,6 eV), et qui se dissocient directement au dessus. Ceux situés en dessous de la barrière survivent assez longtemps pour être détectés comme ions moléculaires, et « retardent »

ainsi la chute des sections efficaces jusqu'au passage au dessus de la barrière. A plus haute énergie, nos sections efficaces s'amenuisent de plus en plus, pour atteindre le seuil de détectabilité, juste en dessous de 15 eV.

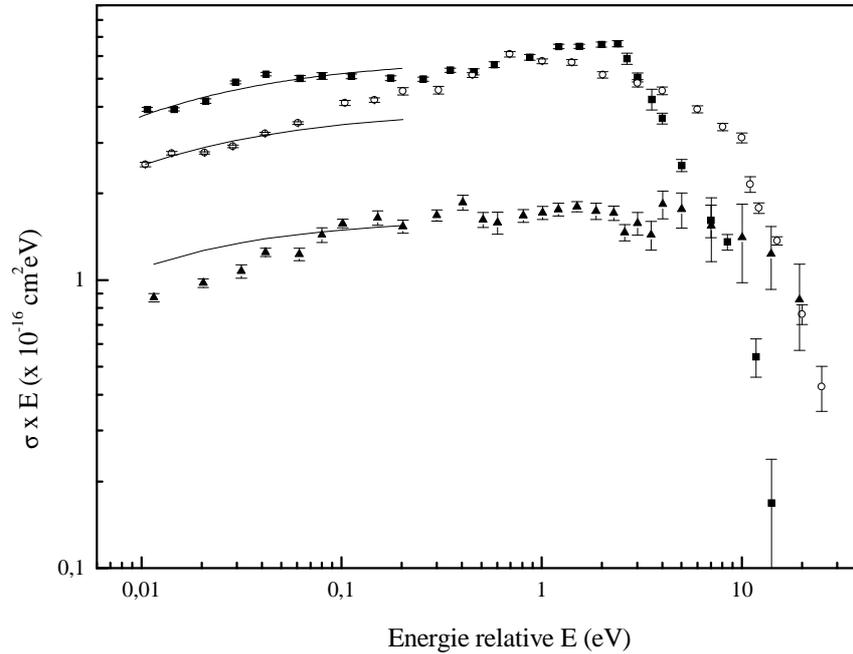
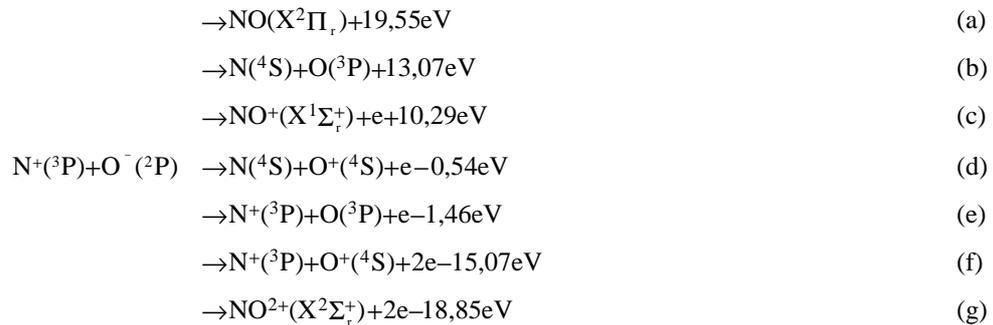


Fig.35 : Sections efficaces absolues (données expérimentales) pour les associations ionisantes (C^+ , N^+ et O^+) + O^- (respectivement carrés pleins, ronds vides et triangles pleins par Nzeyimana *et al* [9]). Les traits pleins sont obtenus avec une dépendance en $1/E$ des sections efficaces.

Les sections efficaces pour la production de l'ion NO^+ suivant l'association ionisante, sont également sur la Fig.35 (ronds vides). Le trait plein modélise la même dépendance en E^{-1} , et l'accord avec les données expérimentales est satisfaisant jusqu'à environ 0,2 eV. Les états électroniques qui peuvent être peuplés à très basse énergie sont $X^1\Sigma^+$, $a^3\Sigma^+$, $b^3\Pi_p$, $w^3\Delta$, $b^3\Sigma^-$, $A^1\Sigma^-$, $w^1\Delta$ et $A^1\Pi$ (représentés sur la Fig.19). A nouveau, l'efficacité du processus d'association est très liée à la position des croisements des courbes de potentiel. Ces derniers sont, comme pour CO^+ , favorables pour la production de NO^+ électroniquement excité et vibrationnellement froid, ainsi que pour l'état fondamental mais vibrationnellement chaud. Il est clair que la production de l'ion dans l'état $X^1\Sigma^+$ ($v=0$) est très défavorable, ce que j'avais préalablement démontré dans une mesure de formation en paire d'ions $N^+ + O^-$, avec l'anneau de stockage CRYRING (modèle de bilan détaillé [65]). Plusieurs canaux sont ouverts (ou s'ouvrent) sur la gamme d'énergie étudiée (< 30 eV) :



Le processus de neutralisation mutuelle $N^+ + O^-$ (b) est relativement bien documenté dans la littérature : Aberth et Peterson [111], Olson *et al* [112], Peart *et al* [113], et Hayton et Peart [114]. Si le canal d'entrée est commun aux processus d'association ionisante et de neutralisation mutuelle, il y a de grosses différences conceptuelles. En effet, ce dernier est un processus principalement à longue portée tandis que l'association a plutôt lieu dans la région de Franck-Condon. Les données d'Hayton et Peart, extrapolées avec une dépendance en E^{-1} , donnent une valeur de $3,2 \times 10^{-12}$ cm² à 10 meV, soit un paramètre d'impact moyen $\sqrt{\sigma/\pi} = 101 \text{Å}$ (confirmant la longue portée). Comme dans le cas précédent, il y a interaction entre les cinq canaux d'ionisation (c-g). En dessous de 0,4 eV, et en dehors des points à très basse énergie affectés par la résolution limitée de l'appareillage (< 100

meV), la dépendance attendue en E^{-1} est observée. Entre 0,4 et 2 eV, une contribution supplémentaire apparaît, comme pour CO^+ ; celle-ci est due au nombre croissant de niveaux rovibrationnels accessibles, ce qui masque l'ouverture du canal $\text{N}(^4\text{S})+\text{O}^+(^4\text{S})+\text{e}$ à 0,54 eV. La décroissance des sections efficaces au dessus de 0,9 eV doit être due à ce canal, lorsque les états rotationnels NO^+ de longues durées de vie ne peuvent plus survivre au temps de vol entre la région d'interaction et celle de détection (barrière centrifuge d'environ 0,6 eV). L'effet du canal $\text{N}(^4\text{S})+\text{O}^+(^4\text{S})$ sur l'association ionisante est cependant moins important que pour le cas CO^+ . La raison pourrait être qu'il nécessite un réarrangement très important du système, puisqu'il implique un transfert d'ionisation, au lieu d'un simple détachement électronique pour CO^+ . La rapide décroissance au dessus de 10 eV ne semble pas être liée à l'ouverture du canal $\text{N}^+(^3\text{P})+\text{O}(^3\text{P})+\text{e}$ à 1,46 eV. A encore plus grande énergie relative, les sections efficaces deviennent de plus en plus petites pour passer sous le seuil de détectabilité, en dessous de 20 eV. Ceci pourrait être mis en relation avec l'ouverture du canal $\text{N}^+(^3\text{P})+\text{O}^+(^4\text{S})+2\text{e}$.

Les résultats pour l'association $\text{O}^+ + \text{O}^-$ sont également représentés sur la Fig.35, en triangles pleins. L'accord avec la section efficace modèle en E^{-1} est moins bon, sans que nous n'en ayons une explication probante. Les états électroniques qui peuvent être peuplés à basse énergie sont $\text{X}^2\Pi$, $\text{a}^4\Pi_u$ et $\text{A}^2\Pi_u$, et à plus haute énergie $\text{b}^4\Pi_g$, $\text{b}^4\Sigma_g^-$ et $\text{C}^2\Phi_u$. Tous ces états, sauf le dernier, sont représentés sur la Fig.21. Plusieurs canaux sont ouverts (ou s'ouvrent) sur la gamme d'énergie étudiée (< 20 eV) :



L'association radiative (a) a été étudiée par Lacome [115]. Plusieurs travaux ont été effectués sur la neutralisation mutuelle (b) : Olson *et al* [112], Peart *et al* [113], et Hayton et Peart [114]. Des données extrapolées de ces derniers donnent $1,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$ à 10 meV, et un paramètre d'impact moyen pour la neutralisation mutuelle de 64 \AA . Il y a compétition entre les quatre processus (c-f). En dessous de 7 eV, seule la dépendance en E^{-1} est visible. Aucune structure n'apparaît sur la courbe lors de l'ouverture du canal $\text{O}(^3\text{P})+\text{O}^+(^4\text{S})+\text{e}$ à 1,46 eV. La décroissance au dessus de 10 eV pourrait être liée à l'ouverture du canal $\text{O}^+(^4\text{S})+\text{O}^+(^4\text{S})+2\text{e}$.

b) Production d'ions triatomiques selon ($\text{D}_2^+, \text{CH}^+$) + O^-

Les sections efficaces $\sigma \times E$ pour l'association ionisante $\text{D}_2^+ + \text{O}^-$ sont en carrés pleins sur la Fig.36, cadran de gauche. La formation du système D_2O^+ , espèce triatomique, est plus compliquée que celle des diatomiques des cas précédents ; la physique en est d'autant plus riche.

Sur la gamme d'énergie considérée, 17 canaux sont à prendre en compte si l'on suppose les réactants et produits dans leurs états les plus bas, ce qui n'est d'ailleurs pas complètement réaliste, vu le degré prévisible de ro-vibration de l'ion réactant D_2^+ . L'ensemble de ces canaux est présenté ci-dessous, et il apparaît que 10 d'entre eux sont exothermiques, au lieu de 3 pour les diatomiques. Les 7 canaux supplémentaires prennent du flux à l'association ionisante. En d'autres termes, cette dernière –processus (e)- ne peut être le résultat que d'un mécanisme d'insertion de l'oxygène entre les deux atomes de deutérium, ce qui est peu probable et donc peu efficace. Beaucoup plus probables sont les processus de type « abstraction » -(b), (f-i)- pour lesquels l'oxygène « part » avec un des deutérium. Les carrés vides sur le même cadran représentent la production de l'ion OD^+ , soit la somme des canaux (g)+(h). Les sections efficaces pour ces deux canaux d'« abstraction » réunis, sont 10 fois plus grandes que celles pour l'association ionisante.





Un autre fait remarquable concerne la déviation significative de la loi en E^{-1} des sections efficaces entre 0,01 et 3 eV (ici, dépendance plus faible). En outre, la courbe correspondant à l'association ionisante ne présente plus de singularités, comme s'était le cas pour l'ouverture de canaux dans le cas des diatomiques. Enfin, les sections efficaces chutent au dessus de 3 eV, avec l'ouverture des canaux de simple dissociation de l'ion moléculaire réactant –processus (l)- et/ou de dissociation plus détachement du projectile O^- –processus (o)-.

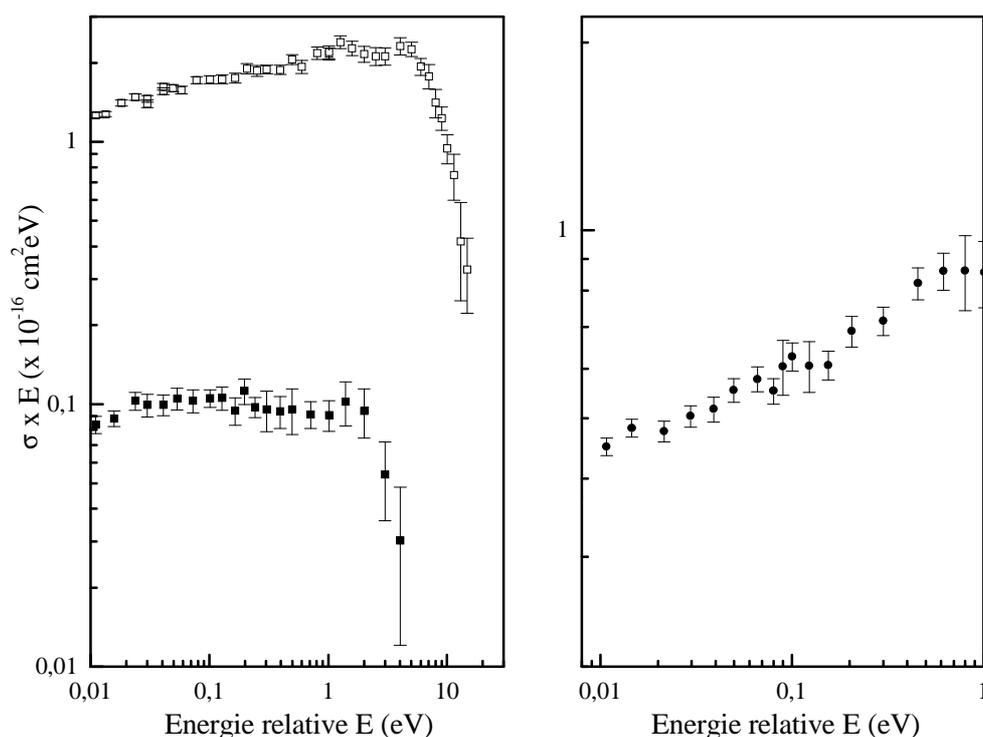


Fig.36 : A gauche. Sections efficaces absolues (données expérimentales) pour l'association ionisante $\text{D}_2^+ + \text{O}^-$ (en carrés pleins). Sections efficaces absolues (données expérimentales) pour deux canaux d'abstraction (en carrés vides)(voir texte). A droite. Sections efficaces absolues (données expérimentales) pour l'association ionisante $\text{CH}^+ + \text{O}^-$.

Vue l'importance de l'ion HCO^+ en chimie interstellaire, je présente également des données pour l'association $\text{CH}^+ + \text{O}^-$ (Fig.36, cadran de droite). Cette association ionisante est efficace puisqu'un coefficient thermique de $4,1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ est calculé à température ambiante. Les données sont en cours d'analyse.

13) PROJETS DE RECHERCHE : Collage sur agrégats

Un des phénomènes physiques les plus présents dans la vie de tous les jours est sans doute celui de la fusion et de l'évaporation des corps simples. Ces phénomènes de transitions « du premier ordre » sont caractéristiques de la matière macroscopique, et ils doivent donc apparaître d'une manière ou d'une autre quand la taille des objets augmente, puisqu'ils n'existent pas dans les atomes ou les molécules. Comment se manifeste l'apparition

de ces propriétés dans la matière quand on augmente la taille des objets étudiés ? Quelle(s) propriété(s) de la surface de potentiel des corps simples permet(tent) d'expliquer cette transition ? Il n'y a pas de réponse complète à notre connaissance. Depuis une quinzaine d'années, la transition solideliquide dans les agrégats a été étudiée par des méthodes numériques. Dans bien des cas, des effets précurseurs de cette transition ont été « observés » pour des tailles inférieures à 10 atomes. Pour des tailles plus grosses, on a une transition très nette, quoique étalée sur un domaine de températures, avec un effet non trivial d'équilibre « chimique » entre les phases solide et liquide. De nombreuses observations ont été faites (microscopie électronique, réflectivité) pour des tailles supérieures à 2 à 3 nm, et une confirmation éclatante des aspects thermodynamiques de cette transition a été obtenue par Haberland [116] sur des agrégats de sodium. L'énergétique de la transition liquide– (ou solide–)–gaz est quant à elle moins bien connue. On doit d'ailleurs avoir plusieurs régimes suivant que l'on évapore les atomes un par un, ou qu'il y a vaporisation quasi totale en une fois de l'agrégat. Bien sûr, l'évaporation unimoléculaire a été très étudiée, sans qu'il y ait accord quantitatif entre théorie et expérience [117, 118]. D'autre part, la fragmentation simultanée est l'objet d'expériences actuelles en physique nucléaire, mais la théorie est délicate à mettre en œuvre. En fait, dans l'évaporation unimoléculaire, la théorie est très ancienne [119], mais elle fait appel à de trop nombreuses approximations pour être quantitative. Des théories plus récentes (espace de phase) peuvent sans doute être utilisées au prix d'efforts numériques conséquents, et à condition d'avoir un modèle fiable des interactions dans l'agrégat. En fait, il serait intéressant de mesurer plutôt que de calculer les quantités intervenant dans cette théorie. Il y en a quatre : densité d'états du parent, densité d'états du fragment, taux d'évaporation et section efficace de collage (processus inverse de l'évaporation). De fait, les deux premières quantités peuvent être obtenues par des expériences de nanocalorimétrie du même type que celles d'Haberland. Il existe plusieurs mesures de taux d'évaporation. *Par contre, il y a eu très peu de mesures de taux de collage d'atomes sur des agrégats. C'est ce que nous nous proposons de faire dans le groupe toulousain.* L'étude du collage est prévue en faisant passer à très faible vitesse des agrégats sélectionnés en masse dans une cellule contenant les monomères sous basse pression.

La source d'agrégats, élément critique de notre nouveau montage expérimental, doit permettre, non seulement de les produire, mais de les produire thermalisés (ainsi que de faire varier la température). A cette fin, il faut faire passer les agrégats produits par décharge dans une source à cathode creuse, dans une cellule contenant un gaz tampon thermostaté. Ceci n'est possible de manière précise qu'en continu, les variations de pression induites par une source pulsée étant de nature à faire varier la température du gaz tampon de manière incontrôlée. Ceci nécessite des moyens de pompage conséquents.

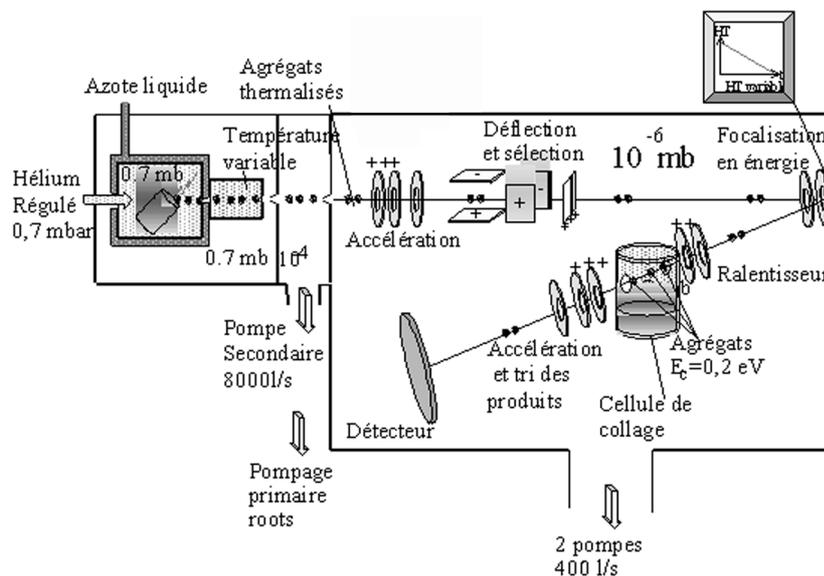


Fig.37 : Schéma de principe de la nouvelle expérience de collage.

Le principe de l'expérience est donné sur la Fig.37. On commence par sélectionner les agrégats thermalisés d'une masse donnée par un temps de vol direct (partie « déflexion et sélection »). Ensuite un réflecteur dont la tension varie linéairement en décroissant au cours du temps, permet d'obtenir des agrégats monoénergétiques (partie « focalisation en énergie »). Ceux-ci sont alors ralentis à une énergie presque nulle, et traversent une cellule contenant la vapeur atomique où nous espérons les voir coller des atomes supplémentaires. Ils sont ensuite ré-accélérés pour un deuxième temps de vol permettant d'analyser les nouvelles masses produites.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] N. Djuric, G. Dunn, A. Al-Khalili, A. M. Derkach, A Neau, S. Rosen, W. Shi, L. Vikor, W. Zong, M. Larsson, A. Le Padellec,, H. Danared and M. af Ugglas Phys. Rev. A, **64**, 022713, (2001).
- [2] C Sheehan, A Le Padellec, W.N Lennard, D Talbi and J.B.A Mitchell J. Phys. B, **32**, 3347, (1999).
- [3] A Le Padellec, Thèse d'université, Rennes 1996.
- [4] S Laubé, A Le Padellec, O Sidko, C Rebrion-Rowe, J.B.A Mitchell and B R Rowe J. Phys. B, **31**, 2111, (1998).
- [5] D. Rayane, R. Antoine, P. Dugourd, E. Benichou, A.R. Allouche, M. Aubert-Frécon and M. Broyer Phys. Rev. Lett., **84**, 1962, (2000).
- [6] D Rayane, I Compagnon, R Antoine, M Broyer, P Dugourd, P Labastie, J-M L'Hermite, A Le Padellec, G Durand, F Calvo, F Spiegelman and A.R Allouche J. Chem. Phys., **116(24)**, 10730, (2002).
- [7] P. Poncharal, J-M. L'Hermite and P. Labastie, Z. Phys. D, **40**, 10, (1997).
- [8] G. Durand, F. Spiegelmann, P. Poncharal, P. Labastie, J-M. L'Hermite and M. Sence, J. Chem. Phys., **110**, 7884, (1999).
- [9] T Nzeyimana, E.A Naji, X Urbain and A Le Padellec, Eur.Phys.J.D, **19**, 315, (2002)
- [10] E.A Naji, T Nzeyimana, X Urbain and A Le Padellec, J. Phys. B, **35**, 4325, (2002).
- [11] P. Selles, L. Malegat and A.K. Kazansky, Phys.Rev.A, **65(3)**, 032711, (2002).
- [12] B.Peart and K.T. Dolder, J. Phys. B, **6**, 1497 (1973).
- [13] B.Peart, R.A Forrest and K.T. Dolder, J. Phys. B, **12**, 2735 (1979).
- [14] B. Peart, R. Forrest and K.T. Dolder, J. Phys. B, **12(3)**, L115 (1979).
- [15] L Vejby-Christensen, D Kella, D Mathur, H.B. Pedersen, H.T. Schmidt and L.H. Andersen, Phys. Rev. A, **53**, 2371 (1996).
- [16] L.H. Andersen, D. Mathur, H.T. Schmidt and L. Vejby-Christensen, Phys. Rev. Lett. **74**, 892, (1995).
- [17] A.K. Kasansky and K. Taulbjerg, J. Phys. B, **29**, 4465, (1996)
- [18] B.M. Smirnov and M.I. Chibisov, Sov. Phys., JETP, **22**, 585, (1966).
- [19] M. Inokuti and Y.K. Kim, Phys. Rev., **173**, 154, (1968).
- [20] V.N. Ostrovsky and K. Taulbjerg, J. Phys. B, **29**, 2573, (1996).
- [21] M.S. Pindzola, Phys. Rev. A, **54**, 3671, (1996).
- [22] B.M Smirnov, Atomic Collisions and Elementary Processes in Plasma, Moscow Atomizdat, (1968).
- [23] A. Le Padellec, G.F. Collins, H. Danared, A. Källberg, F. Hellberg, K. Andersson, D. Hanstorp and M. Larsson J. Phys. B, **35**, 3669, (2002).
- [24] U. Narain and N.K.Jain, Can. J. Phys., **53**, 1221, (1975).
- [25] K. Fritioff, D. Hanstorp, J. Sandström, A. Ehlerding, M. Larsson, G.F. Collins, D.J. Pegg, H. Danared, A Källberg and A. Le Padellec *Soumis*
- [26] K. Andersson, D. Hanstorp, A. Neau, S. Rosén, H.T. Schmidt, R. Thomas, M. Larsson, J. Semaniak, F. Österdahl, H. Danared, A. Källberg and A Le Padellec Eur.Phys.J.D, **13**, 323, (2001)
- [27] M. Steidl, Diplomarbeit, Université de Giessen (1994).
- [28] M. Bylicki and C.A. Nicolaides, J. Phys. B, **31**, L685 (1998).
- [29] T. Sommerfeld, U.V. Riss, H-D. Meyer and L. S. Cederbaum, Phys. Rev. A, **55**, 1903 (1997).
- [30] F. Robicheaux, R.P. Wood and C.H. Green, Phys. Rev. A, **49**, 1866 (1994).
- [31] D.R. Beck, Int. J. Quant. Chem., **16**, 345, (1982).
- [32] L.H. Andersen, M.J. Jensen, H.B. Pedersen, L. Vejby-Christensen and N Djuric, Phys. Rev. A, **58**, 2819 (1998).
- [33] A.E. Douglas, Nature, **269**, 130, (1977).
- [34] J. D. Watts, J. Gauss, J.F. Stanton and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **97**, 8372, (1992).
- [35] K. Ray and B. K. Rao, Z. Phys. D., **33**, 197, (1995).
- [36] S. Schmatz and P. Botschwina, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc, **149/150**, 621, (1995).
- [37] J. Szczepanski, S. Ekern and M. Vala., J. Phys. Chem., **101**, 1841, (1997).
- [38] Z. Vager, H. Feldman, D. Kella, E. Malkin, E. Miklazky, D. Zajfman and R. Naaman, Z. Phys. D - At. Mol. Cl., **19**, 413, (1991).
- [39] J.D. Watts and R.J. Bartlett, J. Chem. Phys., **101**, 409, (1994).
- [40] V.R. Bhardwaj, C.P. Safvan, D. Mathur, and A.K. Gupta, Int. J. Mass Spec. Ion. Phys., **163**, 141, (1997).
- [41] A. Le Padellec, D. Pegg, F. Rabilloud, A. Neau, F. Hellberg, R. Thomas, H.T. Schmidt, M. Larsson, K. Andersson, H. Danared, A. Källberg and D. Hanstorp J. Chem. Phys., **115(23)**, 10671, (2001).
- [42] L.H. Andersen, P. Hvelplund, D. Kella, P.H. Mokler, H.B. Pedersen, H.T. Schmidt and L. Vejby-Christensen, J. Phys. B, **29**, L643, (1996).
- [43] J. D. Watts and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **97**, 3445, (1992).
- [44] D. Mathur, V.R. Bhardwaj, F.A. Rajgara and C.P. Safvan, Chem. Phys. Lett., **277**, 558, (1997).
- [45] D.R.Bates Phys. Rev., **78**, 492, (1950).

- [46] A. Giusti, J. Phys. B, **13**, 3867, (1980).
- [47] J.N. Bardsley J. Phys. B, **1**, 365, (1968).
- [48] T.F. O'Malley «Dissociative Recombinaison : Theory, Experiment and applications» (eds. J.B.A. Mitchell and S.L. Guberman) World Scientific, Singapore, p. 61, (1989).
- [49] D.R. Bates J.Phys. B, **25**, 5479, (1992).
- [50] B.K. Sarpal, J.Tennyson and L.A. Morgan J. Phys. B, **27**, 5943, (1994).
- [51] S.L. Guberman Phys. Rev. A., **49**, 4277, (1994).
- [52] S Rosen, Thèse d'université, Université de Stockholm, (2001).
- [53] R Peverall, S Rosén, J R Peterson, M Larsson, A Al-Khalili, L Vikor, J Semaniak, R Bobbenkamp, A Le Padellec, and W.J van der Zande J. Chem. Phys., **114(15)**, 6679, (2001).
- [54] A. Al-Khalili, S. Rosen, H. Danared, A. M. Derkatch, A. Källberg, M. Larsson, A. Le Padellec, A. Neau, J. Semaniak, R. Thomas, M. af Ugglas, L. Vikor, W. Zong, W.J. van der Zande, X. Urbain, M.J. Jensen, R.C. Bilodeau, O. Heber, H.B. Pedersen, C.P. Safvan, L. Andersen, M. Lange, J. Levin, G. Gwinner, L. Knoll, H. Kreckel, M. Scheffel, D. Schwalm, R. Wester, A. Wolf and D. Zajfman Soumis
- [55] I F Schneider, C Strömholm, L Carata, X Urbain, M Larsson and A Suzor-Weiner J. Phys. B, **30**, 2687, (1997).
- [56] A. Larson, N. Djuric, W. Zong, C.H. Green, A.E. Orel, A. Al-Khalili, A.M. Derkatch, A. Le Padellec, A. Neau, S. Rosén, W. Shi, L. Vikor, H. Danared, M. af Ugglas, M. Larsson and G.H. Dunn Phys. Rev. A, **62**, 042707, (2000).
- [57] S Rosén, R Peverall, M Larsson, A Le Padellec, J Semaniak, Å Larson, C Strömholm, W Van der Zande, H Danared and G.H Dunn Phys. Rev. A, **57**, 4462, (1998).
- [58] C. Letzelter, M. Eidelsberg, F. Rostas, J. Breton and B. Thiebelmont, Chem. Phys. **114**, 273 (1987).
- [59] M. Eidelsberg and F. Rostas, A&A **235**, 472 (1990).
- [60] M. Eidelsberg, J.Y. Roncin, A. Le Floch, F. Launay, C. Letzelter and J. Rostas, J. Mol. Spectrosc. **121**, 309 (1987).
- [61] L Tchang-Brillet, P.S. Julienne, J.M. Robbe, C. Letzelter and F. Rostas, J. Chem. Phys. **96**, 6735 (1992).
- [62] M. Drabbels, J. Heinze, J.J. Ter Meulen and W.L. Meerts, J. Chem. Phys. **99**, 5701 (1993).
- [63] L. Vejby-Christensen, D. Kella, H.B. Pedersen and L.H. Andersen, Phys. Rev. A, **57**, 3627, (1998).
- [64] I F Schneider, I Rabadan, L Carata, L H Andersen, A Suzor-Weiner and J Tennyson, J. Phys. B, **33**, 4849, (2000).
- [65] A. Le Padellec, N. Djuric, A. Al-Khalili, H. Danared, A.M. Derkatch, A. Neau, D.B. Popovic, S. Rosén, J. Semaniak, R. Thomas, M. af Ugglas, W. Zong, and M. Larsson Phys. Rev. A, **64**, 012702, (2001).
- [66] P. Erman, A. Karawajczyk, E. Rachlew-Källne and C. Strömholm, J. Chem. Phys. **102**, 3064 (1995).
- [67] M. Hiyama and H. Nakamura, Chem. Phys. Lett. **248**, 316 (1996).
- [68] T. Ebata, T. Sutani and N. Mikami, Chem. Phys. Lett. **240**, 357 (1995).
- [69] S.V. O'Neil and H.F. Schaefer, J. Chem. Phys. **53**, 3994 (1970).
- [70] R. Peverall, S. Rosen, M. Larsson, J.R. Peterson, R. Bobbenkamp, S.L. Guberman, H. Danared, M. af Ugglas, A. Al-Khalili, A.N. Maurellis and W.J. van der Zande Geophys. Res. Lett., **27(4)**, 481, (2000).
- [71] P. Spanell, L. Dittrichova, and D. Smith, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, **129**, 183, (1993).
- [72] F. L. Walls and G. H. Dunn, J. Geophys. Res., **79**, 1911, (1974).
- [73] D. Kella, L. Vejby-Christensen, P.J. Johnson, H.B. Pedersen and L. H. Andersen, Science, **276**, 1530, (1997).
- [74] S.L. Guberman, Int. J. Quantum Chem., **13**, 531, (1979).
- [75] S.L. Guberman and A. Giusti-Suzor, J. Chem. Phys., **95**, 2602, (1991).
- [76] S.L. Guberman, Planet. Space Sci., **36**, 47, (1988).
- [77] S.L. Guberman, Science, **278**, 1276, (1997).
- [78] A Le Padellec, C Sheehan, D Talbi and J.B.A Mitchell, J. Phys. B, **30**, 319, (1997).
- [79] D. Talbi and Y. Ellinger, "Dissociative Recombination: Theory, Experiment and Applications", (eds. B.R. Rowe, J.B.A. Mitchell and A. Canosa) Plenum Press, New York, p.59, (1993).
- [80] W.P. Kraemer and A.U. Hazi, "Molecular Astrophysics", (eds. H.F. Dierksen *et al.*) D. Reidel Publ. Co. (1985).
- [81] W.P. Kraemer and A.U. Hazi, "Dissociative Recombination: Theory, Experiment and Applications", (eds. J.B.A. Mitchell and S.L. Guberman), World Scientific, Singapore, p. 61, (1989).
- [82] N.G. Adams and L.M. Babcock, J. Phys. Chem. **98**, 4564, (1994).
- [83] D Talbi, A Le Padellec and JBA Mitchell J. Phys. B, **33**, 3631, (2000).
- [84] S Rosén, A Derkatch, J Semaniak, A Neau, A Al-Khalili, A Le Padellec, L Vikor, H Danared, M af Ugglas, R Thomas and M Larsson Faraday Discuss., **115**, 295, (2000).
- [85] B.R. Rowe, F. Vallée, J.L. Queffelec, J.C. Gomet and M. Morlais, J. Chem. Phys., **88**, 845, (1988).

- [86] M.J. Jensen, *et al.*, Phys. Rev. A, **60**, 2970, (1999).
- [87] N. Djuric, W. Zong, C. H. Greene, G. H. Dunn, A. Al Khalili, H. Danared, A. M. Derkatch, M. Larsson, A. Le Padellec, A. Neau, S. Rosén, W. Shi, L. Vikor and M. Af Ugglas, "Dissociative recombination : Theory, Experiment and Applications IV", (eds. M Larsson, J.B.A.Mitchell et I Schneider), World Scientific, p. 56, (1999).
- [88] L Vikor, A Al-Khalili, H Danared, N Djuric, G.H Dunn, M Larsson, A Le Padellec, S Rosén and M af Ugglas Astron. Astrophys., **344(3)**, 1027, (1999).
- [89] J Semaniak, Å Larson, A Le Padellec, C Strömholm, M Larsson, S Rosén., R Peverall, H Danared, N Djuric, G.H Dunn and S Datz Astrophys. J., **498(2)Part1**, 886, (1998).
- [90] S. Datz, R. Thomas, S. Rosen, M. Larsson, A. Derkatch, F. Hellberg and W. van der Zande, Phys. Rev. Lett., 85(26), 5555, (2000).
- [91] J.R. Mowat, H. Danared, G. Sundström, M. Carlson, L.H. Andersen, L. Vejby-Christensen, M. af Ugglas and M. Larsson, Phys. Rev. Lett., **74**, 50, (1995).
- [92] J. Semaniak, S. Rosen, G. Sundström, C. Strömholm, S. Datz, H. Danared, M. af Ugglas, M. Larsson, W.J. van der Zande, Z. Amitay, U. Hechtfisher, M. Grieser, R. Repnow, M. Schmidt, D. Schwalm, R. Wester, A. Wolf, and D. Zajfman, Phys. Rev. A, **54(6)**, 4617, (1996).
- [93] T Tanabe, I Katayama, S Ono, K Chida, T Watanabe, Y Arakaki, Y Haruyama, M Saito, T Odagiri, K Hosono, K Noda, T Honma and H Takagi, J. Phys. B, **31**, L297, (1998).
- [94] S.L. Guberman, Phys. Rev. A, **49**, R4277, (1994).
- [95] B.K. Sarpal, J. Tennyson and L.A. Morgan, J. Phys. B, **27**, 5943, (1994).
- [96] A Al-Khalili, H Danared, M Larsson, A Le Padellec, R Peverall, S Rosén, J Semaniak, M af Ugglas, L Vikor and W.J van der Zande Hyper. Inter., **114**, 281, (1998).
- [97] A Le Padellec, S Laubé, O Sidko, C Rebrion-Rowe, B R Rowe, B Sarpal and J.B.A Mitchell J. Phys. B, **30**, 963, (1997).
- [98] M. Geoghegan, N.G. Adams, and D. Smith, J. Phys. B **24**, 2589, (1991).
- [99] G. Theodorakopoulos and I.D. Petsalakis, Chem. Phys. Lett., **149**, 196, (1988).
- [100] I.D. Petsalakis, G. Theodorakopoulos and S. Costa, Mol. Phys., **75**, 805, (1992).
- [101] J.B.A. Mitchell and H. Hus, J. Phys. B, **18**, 547 (1985).
- [102] N. Honjou and F. Sasaki, Mol Phys., **37**, 1593, (1979).
- [103] L. Vejby-Christensen, L.H. Andersen, O. Heber, D. Kella, H.B. Pedersen, H.T. Schmidt, and D. Zajfman, Astrophys. J., **483**, 531, (1997).
- [104] P. Labastie, J-M. L'Hermite, P. Poncharal and M. Sence, J. Chem. Phys., **103**, 6362, (1995).
- [105] G. Durand, F. Spiegelmann, P. Poncharal, P. Labastie, J-M. L'Hermite and M. Sence, J. Chem. Phys., **110**, 7884, (1999).
- [106] D. Rayane, R. Antoine, P. Dugourd, and M. Broyer, J. Chem. Phys., **113**, 4501 (2000).
- [107] D. Rayane, I. Compagnon, R. Antoine, P. Dugourd, and M. Broyer Communication privée
- [108] V. Bonacic-Koutecky and J. Pittner, Chem. Phys., **225**, 173, (1997).
- [109] G. Durand Communication privée
- [110] S. Vajda, C. Lupulescu, A. Merli, F. Budzyn, L. Wöste, M. Hartmann, J. Pittner and V. Bonacic-Koutecky, Phys. Rev. Lett., **89(21)**, 213404-1, (2002).
- [111] W.H. Aberth and J.R. Peterson, Phys. Rev., **1(1)**, 158, (1970).
- [112] R.E. Olson, J.R. Peterson and J. Moseley, J. Chem. Phys., **53(9)**, 3391, (1970).
- [113] B. Peart, S.J. Foster and K. Dolder, J. Phys. B, **22**, 1035, (1989).
- [114] D.A. Hayton and B. Peart, J. Phys. B, **26**, 2879, (1993).
- [115] N. Lacome, Thèse d'université, France (1994).
- [116] M. Schmidt, R. Kusche, W. Kronmüller, B. v. Issendorff, and H. Haberland, Phys. Rev. Lett., **79**, 99 (1997).
- [117] S. Weerasinghe and F.G. Amar, J. Chem. Phys., **98**, 4967, (1993).
- [118] C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier and I. Tignères, Eur.Phys.J. D, **9**, 421, (1999).
- [119] L. S. Kassel, J. Phys. Chem., **32**, 1065, (1928).

DESCRIPTION ANALYTIQUE DES TRAVAUX

€ *Thèse d'université* intitulée : “**Étude de la recombinaison dissociative par les méthodes des faisceaux confluents et des post-décharge en écoulement avec sonde de Langmuir et spectromètre de masse**”

La recombinaison dissociative d'ions polyatomiques avec des électrons (RD) a été étudiée expérimentalement par deux techniques distinctes mais complémentaires : celle des faisceaux confluents - Merged Beams - et celle de Post-Décharge en écoulement -FALP MS-. Ce travail a institué une collaboration entre les Universités Western Ontario - Canada- et Rennes 1 -France - et s'inscrit dans un cadre de recherche international en astrochimie expérimentale.

La RD est responsable de la neutralisation des ions polyatomiques du plasma interstellaire qui est suivie par la dissociation en différentes espèces neutres - atomes ou molécules -. Cette réaction est particulièrement efficace dans les nuages interstellaires où les conditions physiques extrêmes - très faibles densités, basses températures - favorisent les réactions fortement exothermiques. La probabilité de recombinaison dissociative a été mesurée sous ses deux aspects de sections efficaces -Merged Beams - et de vitesses de recombinaison - FALP MS-.

La partie canadienne de notre étude concerne la mesure des sections efficaces de RD des ions CO^+ , HCO^+ , CN^+ et HCN^+ faiblement excités en vibration. Les ions CO^+ présentent de faibles sections efficaces quelles que soient les énergies dans le centre de masse (10^{-2} -1eV). Tel n'est pas le cas des ions HCO^+ dont la RD semble efficace à basse énergie malgré l'absence de croisement des courbes d'énergie potentielle. A plus haute énergie (0,4eV), un canal de RD dû au processus direct a été mis en évidence. La RD de CN^+ a une efficacité typique d'un ion diatomique ; nous montrons qu'elle entre en compétition avec un processus d'excitation électronique de l'ion CN^+ pour des énergies supérieures à 0,1eV. Les sections efficaces de RD de HCN^+ sont grandes, conformément à celle de la majorité des ions triatomiques.

La partie française de notre travail nous a permis de mesurer les vitesses de RD de KrH^+ et XeH^+ d'une part et d' H_3^+ d'autre part. Nous avons montré un comportement différent des hydrures de gaz rares KrH^+ et XeH^+ vis à vis de la RD. Suivant l'absence (KrH^+) ou l'existence (XeH^+) d'un état dissociatif à limite asymptotique ionique, la RD est efficace (XeH^+) ou inefficace (KrH^+). Bien que la RD d' $\text{H}_3^+(v=0)$ revête un intérêt capital pour la chimie des nuages interstellaires, une controverse fait rage sur son efficacité depuis une quarantaine d'années. Nous avons mesuré une vitesse qui abonde pour une certaine efficacité de la RD, en accord avec la quasi totalité des autres travaux. De plus, notre étude est en conformité avec le fait établi que le processus direct est inopérant pour $\text{H}_3^+(v=0)$ et que d'autres processus, tels le Multisteps, peuvent justifier une certaine efficacité de cette RD.

€ *Articles publiés*

- “**Dissociative recombination of HeH^+ : a reexamination**”

*F.B Yousif, J.B.A Mitchell, M Rogelstad, A. Le Padellec, A. Canosa and M.I Chibisov
Physical Review A, 49, 6, (1994).*

Une étude à haute résolution en énergie a été menée sur la recombinaison dissociative de l'ion HeH^+ . Une analyse théorique indique que la recombinaison à basse énergie (< 1 eV) est due à la présence dans le faisceau d'un état triplet métastable de l'ion HeH^+ .

- “**The dissociative recombination of CN^+** ”

*A Le Padellec, C Sheehan and J.B.A Mitchell
J. Phys. B, 31, 1725, (1998).*

La recombinaison dissociative de l'ion CN^+ a été mesurée en utilisant la technique des faisceaux confluents simple passage. Il a été trouvé que les sections efficaces présentent des structures résonantes et deviennent rapidement négligeables au dessus de 0,3eV.

- “**A merged beam study of the dissociative recombination of HCO^+** ”

*A Le Padellec, C Sheehan, D Talbi and J.B.A Mitchell
J. Phys. B, 30, 319, (1997).*

Les sections efficaces de recombinaison dissociative pour l'ion HCO^+ ont été mesurées dans la gamme 0,01-1eV. Les fortes valeurs de ces sections efficaces sont en accord avec une étude théorique qui est également décrite. De plus, un large maximum est observé dans la région 0,3-0,8eV qui est attribué à l'ouverture d'un second canal de recombinaison - endothermique à plus basse énergie - et qui conduit à la limite asymptotique $\text{CH}+\text{O}$.

- “**Merged beam measurement of the Dissociative Recombination of HCN^+ and HNC^+** ”

*C Sheehan, A Le Padellec, W.N Lennard, D Talbi and J.B.A Mitchell
J. Phys. B, 32, 3347, (1999).*

Les sections efficaces pour la recombinaison dissociative des isomères de l'ion HCN^+ avec les électrons ont été mesurées en utilisant la méthode des faisceaux confluents simple-passage de l'Université Western Ontario au Canada. Les conditions de source ont été variées de sorte qu'un mélange $\text{HCN}^+/\text{HNC}^+$ a tout

d'abord été étudié. Puis, l'ion HNC^+ a été ensuite isolé en mettant à profit la réaction ion-molécule très efficace, $\text{HCN}^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HNC}^+ + \text{CH}_4$. Les deux séries de mesures qui se réfèrent à des états vibrationnels (et électroniques) excités des formes isomériques de l'ion HCN^+ , présentent des différences en ce qui concerne l'amplitude de leurs sections efficaces. Les constantes de vitesse ont été calculées pour les deux espèces, et tant du point de vue de l'efficacité que de la dépendance en température au dessus de 200K, des similarités ont pu être établies entre les ions HNC^+ et HCO^+ . Nous avons essayé d'identifier les états de valence responsables de la dissociation pour le canal $\text{CN} + \text{H}$.

- **“Quantum chemical calculations for the dissociative recombination of HCN^+ and HNC^+ ”**

*D Talbi, A Le Padellec and JBA Mitchell
J. Phys. B, 33, 3631, (2000).*

Une étude théorique de la recombinaison dissociative (RD) des ions $\text{HCN}^+(\text{X } ^2\Pi)$, $\text{HNC}^+(\text{X } ^2\Sigma)$ et $\text{HCN}^+(\text{A } ^2\Sigma)$ a été entreprise comme approche complémentaire d'une étude expérimentale concernant la RD de ces mêmes ions $[\text{CHN}]^+$. En utilisant des méthodes sophistiquées de chimie quantique, nous avons pu montrer que la RD des ions $\text{HCN}^+(\text{X } ^2\Pi)$ et $\text{HNC}^+(\text{X } ^2\Sigma)$ doit impliquer le mécanisme indirect, tandis que celui de l'ion $\text{HCN}^+(\text{A } ^2\Sigma)$ est possible par le processus direct. En outre, nous suggérons que la RD de l'ion $\text{HCN}^+(\text{A } ^2\Sigma)$ doit être beaucoup plus rapide que celles des ions $\text{HCN}^+(\text{X } ^2\Pi)$ et $\text{HNC}^+(\text{X } ^2\Sigma)$, mais que les coefficients thermiques pour les deux isomères dans leurs états électronique-vibrationnels fondamentaux, doivent être du même ordre de grandeur. Les prédictions théoriques confirment parfaitement ce que nous avons conclu des données expérimentales.

- **“The dissociative recombination of KrH^+ and XeH^+ ”**

*A Le Padellec, S Laubé, O Sidko, C Rebrion-Rowe, B R Rowe, B Sarpal and J.B.A Mitchell
J. Phys. B, 30, 963, (1997).*

La recombinaison dissociative des ions KrH^+ et XeH^+ a été étudiée par la méthode des post-décharges en écoulement avec sonde de Langmuir et spectromètre de masse. Nous avons montré que KrH^+ se recombine lentement -en dessous de la sensibilité de la technique- tandis que XeH^+ présente une vitesse de recombinaison de $8,3 \cdot 10^{-8} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ à température ambiante

- **“New FALP-MS Measurements of H_3^+ , D_3^+ and HCO^+ Dissociative Recombination”**

*S Laubé, A Le Padellec, O Sidko, C Rebrion-Rowe, J.B.A Mitchell and B R Rowe
J. Phys. B, 31, 2111, (1998).*

Une re-mesure du coefficient de vitesse de recombinaison dissociative pour l'ion $\text{H}_3^+(\nu=0)$ a donné une valeur de $(8 \pm 2) \cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$. C'est plus faible que la valeur précédemment mesurée par le même groupe. Cette différence est attribuée à des effets aérodynamiques qui ont affecté les précédentes mesures et dont les présentes se sont affranchies. Des résultats concernant les RD des ions D_3^+ et HCO^+ sont également présentés.

- **“Dissociative recombination of $^3\text{HeH}^+$: comparison of spectra obtained with 100, 10 and 1meV temperature electron beams”**

*A Al-Khalili, H Danared, M Larsson, A Le Padellec, R Peverall, S Rosén, J Semaniak, M af Ugglas, L Vikor and W.J van der Zande
Hyperfine Interactions, 114, 281, (1998).*

L'anneau de stockage CRYRING situé à l'institut Manne Siegbahn -Université de Stockholm-, a été utilisé pour étudier la recombinaison dissociative de l'ion $^3\text{HeH}^+$. Le nouveau faisceau électronique est obtenu par expansion adiabatique des électrons dans un champ magnétique produit par un électro-aimant supraconducteur. Le facteur d'expansion à partir de la cathode est de cent, ce qui donne une température transverse du faisceau de 1meV. Ceci permet l'observation de nouvelles structures résonantes dans les sections efficaces de recombinaison dissociative.

- **“Storage ring measurements of the dissociative recombination and excitation of the cyanogen ion CN^+ ($\text{X}^1\Sigma^+$ and $\text{A}^3\Pi$, $\nu=0$)”**

*A Le Padellec, J.B.A Mitchell, A Al-Khalili, H Danared, A Källberg, Å Larson, S Rosén, M af Ugglas, L Vikor and, M Larsson
J Chem. Phys., 110(2), 890, (1999).*

Les sections efficaces absolues ainsi que les constantes de vitesse ont été mesurées pour la recombinaison dissociative des ions $\text{CN}^+(\text{X}^1\Sigma^+$ et $\text{A}^3\Pi$, $\nu=0$) avec des électrons, en utilisant l'anneau de stockage CRYRING de l'Université de Stockholm. L'état $\text{A}^3\Pi$, qui se situe 0.08eV au dessus de l'état fondamental $\text{X}^1\Sigma^+$, peuple très certainement le faisceau d'ions injecté dans l'anneau, du fait qu'il a un long temps de vie radiatif. Sur la gamme d'énergie 1meV - 3eV, deux dépendances en énergie ont été mises en évidence pour les sections efficaces, soient $E^{-1.05}$ en dessous de 0.1eV et $E^{-1.41}$ au dessus de 0.4eV. De plus, la région en énergie 0.1 - 0.3eV présente une structure résonante. Les rapports de branchement ont été déterminés en utilisant un

détecteur sensible en position. Les constantes de vitesse sont déduites des mesures et l'efficacité de la recombinaison dissociative est trouvée typique de celle d'un ion diatomique ($3.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à température ambiante). Les sections efficaces d'excitation dissociative, dont l'amplitude est exceptionnellement importante, sont également présentées. Ceci peut s'expliquer par la forte densité de courbes de potentiel de l'ion CN^+ pour des énergies de collision moyennes ($<10 \text{ eV}$).

- **“Electron collision studies on CN^+ , CN^- and $\text{HCN}^+/\text{HNC}^+$ ”**

A. Le Padellec

“International Symposium on the Dissociative Recombination of Molecules with Electrons: Theory, Experiment, and Applications” – Chicago - Illinois - 26/30 Août 2001

Nous avons utilisé deux machines distinctes en faisceaux confluents, MEIBE et CRYRING. Les sections efficaces absolues pour la recombinaison dissociative des ions $\text{CN}^+(\text{X}^1\Sigma^+ \text{ et } ^3\Pi, v=0)$ ainsi que les rapports de branchement sont présentés. En outre, le même processus a été étudié pour une composition isomérique $\text{HCN}^+/\text{HNC}^+$. Si cette composition a été préalablement étudiée, nous sommes également parvenus à isoler l'ion HNC^+ . Les 2 mesures correspondantes présentent des différences importantes, et le processus de recombinaison est beaucoup plus efficace pour HCN^+ que pour HNC^+ , à une énergie donnée. Des collisions d'électrons sur des ions $\text{CN}(^1\Sigma^+, v=0,1)$ ont été également induites. Le détachement pur domine très largement sur tout autre canal de fragmentation. La courbe des sections efficaces croît du seuil situé à environ 7eV, jusqu'à un plateau.

- **“Dissociative recombination and excitation of N_2^+ : cross sections and product branching ratios”**

J.R Peterson, A Le Padellec, H Danared, G.H Dunn, M Larsson, A Larson, R Peverall, C Strömholm, S Rosén, M af Ugglas and W.J van der Zande
J Chem. Phys., 108, 1978, (1998).

Les coefficients de vitesse et sections efficaces absolus ont été déterminés pour les processus d'excitation et de recombinaison dissociatives de l'ion N_2^+ dans la gamme d'énergies relatives 10meV-30eV. L'anneau de stockage CRYRING a été utilisé simultanément avec une technique d'imagerie basée sur un détecteur sensible en position et en temps. La distribution vibrationnelle du faisceau d'ions a pu être déterminée ainsi que les rapports de branchement à 0eV pour la RD. Une source d'ions à cathode creuse a permis de minimiser l'excitation vibrationnelle du faisceau ; une source plus traditionnelle a également été utilisée. Les résultats principaux sont les suivants. Une loi de variation en température du coefficient de vitesse de RD est donnée par la relation $1,75(\pm 0,09) 10^{-7} (T_e/300)^{-0,30}$, pour le faisceau d'ions (46% $v=0$, 27% $v=1$). Ces coefficients de RD semblent très peu sensibles au niveau vibrationnel de l'ion recombinant. A une énergie relative de 0eV, des rapports de branchement de 0,37(8), 0,11(6) et 0,52(4) ont été mesurés pour les limites $\text{N}(^4\text{S})+\text{N}(^2\text{D})$, $\text{N}(^2\text{P})+\text{N}(^4\text{S})$, $\text{N}(^2\text{D})+\text{N}(^2\text{D})$, respectivement. Les sections efficaces de RD ne présentent pas de pic à haute énergie comme cela est le cas pour des systèmes moléculaires plus légers. Le signal d'excitation dissociative débute légèrement au dessus du seuil de dissociation pour atteindre un maximum autour de 25eV. A partir des données sur cette excitation et d'autres provenant de la littérature, des informations sur l'ionisation dissociative ont pu être obtenues pour N_2^+ . Enfin, une comparaison avec les mesures précédentes faites sur la RD est présentée.

- **“Absolute cross sections and final state distributions for Dissociative Recombination and Excitation of CO^+ ($v=0$) using an ion storage ring”**

S Rosén, R Peverall, M Larsson, A Le Padellec, J Semaniak, Å Larson, C Strömholm, W Van der Zande, H Danared and G.H Dunn
Physical Review A, 57, 4462, (1998).

Les coefficients de vitesse et sections efficaces absolus ont été déterminés pour la recombinaison dissociative des ions CO^+ avec des électrons, dans la gamme d'énergie relative 0,1meV-54meV. Nous avons trouvé des valeurs de $5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$ à 0,1meV et 10^{-15} cm^2 à 1eV, avec une dépendance en énergie en $1/E$. Les rapports de branchement des différents canaux exothermiques ont été déterminés grâce à un détecteur sensible en position et en temps. A 0eV, le canal prédominant est celui pour lequel les deux fragments sont produits dans l'état électronique fondamental (76%). A plus haute énergie, ce canal contribue de moins en moins, tandis qu'un nouveau canal $\text{O}(^1\text{D})+\text{C}(^1\text{D})$ s'ouvre et le rapport de branchement pour $\text{O}(^3\text{P})+\text{C}(^1\text{D})$ augmente. Les sections efficaces pour l'excitation dissociative de CO^+ ont également été mesurées. Les coefficients de vitesse de RD ont été extraits et comparés avec les données déjà existantes dans la littérature. Certaines courbes de potentiel impliquées dans la RD ont été identifiées qui proviennent de calculs théoriques ainsi que de données spectroscopiques ; elles révèlent une disparité et une pauvreté de nos connaissances en ce domaine.

- **“Dissociative Recombination and Excitation of O_2^+ : Cross Sections, Product Yields and Implications for studies of ionospheric airglows”**

R Peverall, S Rosén, J R Peterson, M Larsson, A Al-Khalili, L Vikor, J Semaniak, R Bobbenkamp, A Le Padellec, and W.J van der Zande

J. Chem. Phys., 114(15), 6679, (2001).

La recombinaison dissociative de l'ion O_2^+ dans son état électronique et vibrationnel fondamental a été examinée en détail sur la gamme d'énergie 1meV - 3eV. Les vitesses de recombinaison obtenues à partir de la mesure des sections efficaces absolues, donnent $\alpha(T_e) = 2.4 \times 10^{-7} (300/T_e)^{0.70 \pm 0.01} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ pour $T > 200\text{K}$. Les sections efficaces d'excitation dissociative ne présentent pas de structures résonantes, et augmentent de zéro au seuil (situé à 6.8eV) à $3 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ autour de 15eV. Tous les rapports de branchement de recombinaison dissociative vers les différentes limites, combinaisons des états atomiques de l'oxygène, ont été déterminés sur la gamme 0 - 120meV. De très fortes variations pour le rendement quantique de l'état $O(^1S)$ sont observées autour de 0eV ; en conséquence, ce rendement $O(^1S)$ est très dépendant de la température électronique. Cela a des implications importantes pour notre compréhension de la décharge verte dans la haute atmosphère. Un rendement de 1.15 ± 0.05 a été trouvé pour l'état $O(^1D)$, qui est très indépendant de la température électronique. Enfin, il est à noter que les observations faites sur les décharges d'oxygène au dessus de 200K à l'aide des fusées, ne peuvent pas être complètement expliquées par les présents résultats.

- **“Isotope and electric field effects in dissociative recombination of D_3^+ ”**

M Larsson, H Danared, A Larson, A Le Padellec, J.R Peterson, S Rosén, J Semaniak and C Strömholm Phys. Rev. Lett., 79, 395, (1997).

Les sections efficaces de recombinaison dissociative pour l'ion D_3^+ vibrationnellement froid ont été mesurées à l'aide de l'anneau de stockage CRYRING. A température ambiante, un coefficient de vitesse de $2,7 \cdot 10^{-8} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ a été extrait, soit une valeur 4,3 fois plus faible que celle pour H_3^+ , ion également étudié avec CRYRING. Un champ électrique de 30Vcm^{-1} a été appliqué dans la région d'interaction électron-ion et aucun effet notable n'a été observé sur la recombinaison dissociative. Ceci suggère que les sections efficaces mesurées par CRYRING pour H_3^+ et ses isotopomères seront directement comparables avec les résultats théoriques lorsque ces derniers seront disponibles.

- **“A Storage Ring study of the dissociative excitation and recombination of D_3^+ ”**

A Le Padellec, M Larsson, H Danared, A Larson, J.R Peterson, S Rosén, J Semaniak and C Strömholm Physica Scripta, 57(2), 215, (1998).

Les processus d'excitation et de recombinaison dissociative de l'ion D_3^+ ont été étudiés à l'aide de CRYRING, de l'institut Manne Siegbahn, Université de Stockholm. Les sections efficaces mesurées pour la recombinaison dissociative ont permis d'extraire un coefficient de $2,7 \cdot 10^{-8} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ à température ambiante. C'est une valeur quatre fois plus faible que celle pour H_3^+ , ion précédemment étudié avec CRYRING. L'excitation dissociative conduisant aux canaux D et 2D ($D+D$ ou D_2) a été étudiée. Le canal 2D est ouvert à des énergies en dessous du seuil, ce qui indique que l'excitation dissociative a lieu via des états résonants auto-ionisants. Aucun effet n'a été observé sur les sections efficaces de recombinaison dissociative lorsqu'un champ électrique de 30Vcm^{-1} a été appliqué dans la région d'interaction.

- **“Dissociative recombination and excitation of CH_5^+ : absolute cross sections and branching fractions”**

J Semaniak, Å Larson, A Le Padellec, C Strömholm, M Larsson, S Rosén, R Peverall, H Danared, N Djuric, G.H Dunn and S Datz Astrophys.J., 498(2)Part1, 886, (1998).

L'anneau de stockage CRYRING a été utilisé pour mesurer les sections efficaces absolues d'excitation et recombinaison dissociative pour des énergies relatives inférieures à 50eV. Les coefficients de vitesse qui ont été extraits sont en accord avec ceux provenant de l'expérience en faisceaux simple passage, mais sont plus faibles que ceux obtenus à l'aide des techniques de post-décharge en écoulement -d'un facteur trois-. Une structure résonante a été trouvée dans les sections efficaces de RD à environ 9eV. Nous avons déterminé les rapports de branchement pour la RD de l'ion CH_5^+ en dessous de 0,2eV. Ces rapports sont dominés par la dissociation en trois fragments CH_3+2H et CH_2+H_2+H , soit 0,7 et 0,2 respectivement ; il en résulte que le méthane est un produit minoritaire de la RD. Les sections efficaces absolues ainsi que les rapports de branchement que nous avons mesurés, vont avoir des conséquences importantes pour les modélisations de nuages interstellaires denses, ainsi que pour l'abondance des espèces CH_2 , CH_3 et CH_4 dans ces milieux.

- **“Dissociative recombination and excitation of CH_2^+ ”**

Å Larson, A Le Padellec, J Semaniak, C Strömholm, M Larsson, S Rosén, R Peverall, H Danared, N Djuric, G.H Dunn and S Datz Astrophys.J., 505, 459, (1998).

Les sections efficaces absolues et rapports de branchement pour la recombinaison dissociative de l'ion CH_2^+ avec des électrons ont été mesurés à l'aide de l'anneau de stockage CRYRING. Contrairement à ce qu'y était préalablement admis, la recombinaison de l'ion CH_2^+ est dominée par la dissociation à trois corps $C+H+H$ (63%) tandis que les canaux $CH+H$ et $C+H_2$ ont des rapports de branchement respectivement de 25 et 12%. Le coefficient de vitesse à 300K est $6,4 \cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ce qui constitue une valeur plus forte que celle utilisée pour la modélisation des nuages moléculaires denses, soit d'un facteur 2,5. Les productions faible du

radical CH ainsi que forte d'atomes de Carbone énergétiques peuvent être des facteurs favorables pour expliquer la forte abondance de l'ion CH⁺ dans le milieu interstellaire, dans le cadre du modèle des "turbulences". Les sections efficaces d'excitation dissociative ont été également mesurées et sont en bon accord avec des résultats récents dus à une expérience en faisceaux croisés.

- **"Branching fractions in dissociative recombination of the NH₄⁺ and NH₂⁺ molecular ions"**

L Viktor, A Al-Khalili, H Danared, N Djuric, G.H Dunn, M Larsson, A Le Padellec, S Rosén and M af Ugglas

Astron. Astrophys., 344(3), 1027, (1999).

Les rapports de branchement pour la recombinaison dissociative des ions moléculaires NH₄⁺ et NH₂⁺ ont été mesurés à l'aide de l'anneau de stockage CRYRING. Nous avons déterminé ces rapports pour NH₄⁺ à des énergies de collision de 0 et 2meV, et pour NH₂⁺ à 0meV. La recombinaison dissociative de l'ion NH₄⁺ est dominée par le canal de dissociation à deux fragments produisant de l'ammoniaque (NH₃). Ainsi à 0eV, un rapport de branchement de 0.69±0.03 a été mesuré pour NH₃+H, ainsi que 0.10±0.02 et 0.21±0.03 pour les canaux NH₂+H₂ et NH₂+2H, respectivement. Des valeurs identiques à celles trouvées pour 0meV ont été mesurées 2meV. Pour l'ion NH₂⁺, des rapports de branchement de 0.66±0.01 et 0.34±0.02 ont été mesurés pour les canaux N+H+H et NH+H et aucun flux dissociatif n'a été mis en évidence pour le canal N+H₂. Les recombinaisons dissociatives des ions NH₄⁺ et NH₂⁺ sont des sources importantes de fragments neutres qui ont été détectés dans les nuages interstellaires (NH₃, NH₂ et NH) et les rapports de branchement mesurés auront certainement des implications importantes dans la modélisation de ces nuages. Nous présentons également les sections efficaces relatives pour la recombinaison des mêmes ions pour des énergies relatives inférieures à 60eV.

- **"Recombination of Simple Molecular Ions Studied in Storage Ring – Dissociative Recombination of H₂O⁺"**

S Rosén, A Derkach, J Semaniak, A Neau, A Al-Khalili, A Le Padellec, L Viktor, H Danared, M af Ugglas, R Thomas and M Larsson

Faraday Discuss., 115, 295, (2000).

La recombinaison dissociative des ions H₂O⁺ vibrationnellement relaxés avec des électrons a été étudiée avec l'anneau de stockage CRYRING. Des sections efficaces absolues ont été mesurées dans la gamme d'énergie de collision 0eV-30eV. La dépendance en énergie des sections efficaces en dessous de 0.1eV est beaucoup plus forte que celle en E⁻¹ qui prévaut lorsque le mécanisme direct de recombinaison domine. Nous attribuons les structures résonantes présentes à 4 et 11eV, à la capture électronique vers des états de Rydberg qui convergent vers des états ioniques électroniquement excités. Les rapports de branchement complets pour les canaux dissociatifs ont été mesurés pour une énergie de collision de 0eV. En outre, le processus de dissociation est dominé par la fragmentation à trois corps H + H + O, et le rapport de branchement correspondant est 0.71.

- **"Dissociative Recombination of D₃O⁺ and H₃O⁺ : absolute cross sections and branching ratios"**

A Neau, A Al-Khalili, S Rosén, J Semaniak, A Le Padellec, A. M Derkach, W Shi, L Viktor, M Larsson, R Thomas, M Nagard, K Andersson, H Danared and M af Ugglas

J. Chem. Phys., 113(5), 1762, (2000).

La recombinaison dissociative des ions polyatomiques D₃O⁺ and H₃O⁺ a été mesurée à l'aide de l'anneau de stockage CRYRING, au laboratoire Manne Siegbahn, Stockholm. Les sections efficaces absolues ont été déterminées pour D₃O⁺ sur la gamme d'énergie relative 0,001 – 0,25eV et entre 0,001 – 28eV pour H₃O⁺. Ces sections efficaces sont grandes (7,3 10⁻¹³ et 3,3 10⁻¹² cm² respectivement pour D₃O⁺ and H₃O⁺ à 0,001eV) et présentent une dépendance E⁻¹ à basse énergie. Une résonance a été mise en évidence autour de 11eV pour H₃O⁺. Cette dépendance en énergie a été également observée par Mul *et al* pour H₃O⁺ et D₃O⁺ à l'aide d'une technique de faisceaux confluents simple passage, et par Vejby- Christensen *et al* à l'aide de l'anneau de stockage ASTRID au Danemark, ces derniers ayant mesuré les sections efficaces relatives pour H₃O⁺ présentant la même structure résonante. Nos mesures absolues sont en assez bon accord avec celles de Mul *et al* qui doivent être divisées par 2 (Mitchell communication privée), ainsi qu'avec celles d'Heppner *et al*, toujours pour H₃O⁺. Les coefficients de vitesse sont déduits des mesures de section efficace sur une gamme de température 50 – 30000K, avec des valeurs de 6,3 10⁻⁷ et 3,3 10⁻⁷ cm³s⁻¹, respectivement pour H₃O⁺ and D₃O⁺ à 300K. Les rapports de branchement complets pour tous les canaux exothermiques ont été déterminés pour D₃O⁺ et H₃O⁺ en utilisant une grille de transmission connue et placée devant un détecteur à barrière de surface, respectivement pour la gamme d'énergie 0 – 0,005eV et à 0eV. Aucun effet isotopique n'a pu être déterminé, aux incertitudes expérimentales près. Le canal à trois fragments représente 67 à 70% des dissociations tandis que l'eau et l'eau lourde ne représente que 18 - 17%, et la production d'atomes d'oxygène est négligeable. Bien que l'observation quant à la dominance du canal à trois fragments soit en bon accord avec Vejby- Christensen *et al* pour H₃O⁺, des différences ont été observées et sont discutées.

- “Resonant ion pair formation in electron collisions with ground state molecular ions”**
W. Zong, G. H. Dunn, N. Djuric, M. Larsson, A. Al-Khalili, A. Neau, A. M. Derkatch, L. Vikor, W. Shi, A. Le Padellec, S. Rosén, H. Danared, and M. af Ugglas
Phys. Rev. Lett., 83, 951, (1999).

Pour la première fois, la production résonante en paire d’ions à partir de collisions entre électrons et ions diatomiques dans leur état fondamental (RIP) a été observée et les sections efficaces ont été mesurées. Celle pour HD^+ est caractérisée par un seuil abrupte à 1.9eV et quatorze pics sont résolus dans la gamme d’énergie 0-14eV. Des processus de capture et stabilisation «standards» peuvent expliquer certains de ces pics, tandis que d’autres semblent présenter des anomalies qui nous ont conduit à émettre d’autres hypothèses. Les données concernant HF^+ présentent des structures qui peuvent être corrélées avec celles observées pour la photoionisation de HF ainsi que pour la recombinaison dissociative de l’ion correspondant avec des électrons. Les expériences concernant OH^+ ne mettent pas en évidence un processus RIP suffisamment efficace pour être mesuré.
- “Resonant ion pair formation in electron collisions with HD^+ and OH^+ ”**
A. Larson, N. Djuric, W. Zong, C.H. Green, A.E. Orel, A. Al-Khalili, A.M. Derkatch, A. Le Padellec, A. Neau, S. Rosén, W. Shi, L. Vikor, H. Danared, M. af Ugglas, M. Larsson and G.H. Dunn
Phys. Rev. A, 62, 042707, (2000).

La production résonante en paire d’ions à partir de collisions entre électrons et ions diatomiques vibrationnellement relaxés (RIP) a été étudiée pour HD^+ and OH^+ . La section efficace pour HD^+ , d’amplitude $3 \cdot 10^{-19} \text{cm}^2$, est caractérisée par un seuil et quatorze pics sont résolus dans la gamme d’énergie 0-16eV. Une étude théorique révèle que les structures observées sont principalement dues à une interférence quantique dans la stabilisation dissociative des molécules neutres intermédiaires formées lors de la capture électronique. Les expériences concernant OH^+ montrent que la section efficace pour le canal $\text{H}^+ + \text{O}^-$ est inférieure à 10^{-21}cm^2 à 6 et 12eV.
- “Resonant ion pair formation in the recombination of NO^+ with electrons: cross section determination”**
A. Le Padellec, N. Djuric, A. Al-Khalili, H. Danared, A.M. Derkatch, A. Neau, D.B. Popovic, S. Rosén, J. Semaniak, R. Thomas, M. af Ugglas, W. Zong, and M. Larsson
Phys. Rev. A, 64, 012702, (2001).

La formation résonante en paire d’ions résultant du processus collisionnel d’ions NO^+ avec des électrons a été étudiée à l’aide de l’anneau de stockage CRYRING basé à l’institut Manne Siegbahn de l’Université de Stockholm. Les sections efficaces totales ont été mesurées pour la formation de la paire $\text{N}^+ + \text{O}^-$ dans la gamme d’énergie 10-15eV et les résultats sont comparés à ceux obtenus pour la même paire d’ions mais produits par photoionisation. Un pic est observé à 12,5eV, avec une magnitude de $8,5 \times 10^{-19} \text{cm}^2$. En outre, un petit modèle a été développé pour extraire les sections efficaces du processus inverse: l’association ionisante.
- “Resonant ion pair formation and dissociative recombination in electron collisions with ground state HF^+ ions”**
N. Djuric, G. Dunn, A. Al-Khalili, A. M. Derkatch, A. Neau, S. Rosen, W. Shi, L. Vikor, W. Zong, M. Larsson, A. Le Padellec, H. Danared and M. af Ugglas
Phys. Rev. A, 64, 022713, (2001).

Les coefficients thermiques et les sections efficaces absolues ont été mesurés entre 0.1 meV et 1 eV et sont donnés pour la formation résonante en paire d’ions ainsi que pour le processus de recombinaison dissociative. L’anneau de stockage CRYRING basé à Stockholm a été utilisé pour ces mesures. De façon assez surprenante, la RD de l’ion HF^+ est substantiellement plus lente que celle généralement observée pour les ions diatomiques. La recombinaison suit la classique dépendance énergétique en $1/E$ caractéristique du processus direct mais les sections efficaces présentent des structures résonantes dues au processus dit « indirect ». Ces sections efficaces ne présentent pas de seuil. Le rapport entre sections efficaces RIP et RD est d’environ 0.25 à 1 meV mais ce rapport varie en fonction de l’énergie dans le centre de masse. En outre, la compétition due au processus RIP est beaucoup plus intense que celle observée jusqu’à présent sur d’autres systèmes moléculaires. L’ion HF^+ est unique dans la mesure où l’affinité électronique du fluor, l’énergie de liaison de l’ion HF^+ et l’énergie de la paire atomique [$\text{H}(n=2) + \text{F}(^2\text{P}_{3/2})$] sont identiques à des quanta de rotation près. Le processus résonant en paire d’ions $e + \text{HF}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$ présente des similarités avec le processus photonique $h\nu + \text{HF} \rightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$ et nous procédons à la comparaison. Nous avons également déduit les coefficients thermiques et nous les avons discutés.
- “Ionic fragment production in dissociative electron-molecular ion collisions”**
N. Djuric, W. Zong, C. H. Greene, G. H. Dunn, A. Al Khalili, H. Danared, A. M. Derkatch, M. Larsson, A. Le Padellec, A. Neau, S. Rosén, W. Shi, L. Vikor et M. Af Ugglas

“DISSOCIATIVE RECOMBINATION : Theory, Experiment and Applications IV” - p.56 - World Scientific – Editeurs : M Larsson, J.B.A. Mitchell et I Schneider

L'étude des collisions dissociatives d'ions moléculaires avec des électrons a été dominée pendant des décennies par l'étude du processus de recombinaison dissociative. L'excitation et ionisation dissociatives, ainsi la formation de paires d'ions, ont été beaucoup moins étudiées et ceci constitue le sujet du présent article. La discussion est orientée sur les résultats expérimentaux obtenus ces dernières années en utilisant deux approches expérimentales différentes. A l'institut JILA, les fragments légers (D^+ et D_2^+) provenant de la dissociation d'ions moléculaires hétéronucléaires par impact électronique, ont été détectés. Dans les expériences en anneau de stockage à Stockholm (CRYRING), la détection de fragments neutres lourds est utilisée pour les mesures d'excitation dissociative tandis que la détection des fragments chargés négativement est utilisée pour les mesures concernant la formation résonante en paires d'ions.

- **“Merged beam study of the associative ionisation (C^+ , N^+ and O^+) + O^- ”**

T Nzeyimana, E.A Naji, X Urbain and A Le Padellec
Eur.Phys.J.D, 19, 315, (2002)

Les sections efficaces totales ont été mesurées pour l'ionisation associative des systèmes $C^+ + O^-$, $N^+ + O^-$ et $O^+ + O^-$, à l'aide d'un équipement en faisceaux confluents opérant à quelques keV. Ces mesures originales seront utiles à la compréhension d'objets astrophysiques ou de plasmas artificiels (flames et plasma de marquage). Ces sections efficaces sont particulièrement grandes quel que soit le système, étant dans la gamme des 10^{-14}cm^2 aux énergies thermiques. En revanche, leur comportement en fonction de l'énergie varie d'un système à l'autre, est caractérisé par une loi de Wigner à basses énergies, ainsi que par une chute rapide à plus haute énergie due à des compétitions avec des processus ionisants non associatifs.

- **“Merged beam study of the associative ionisation $O^- + D^+ / O^+ + D^-$ and $C^+ + D^-$ ”**

E.A Naji, T Nzeyimana, X Urbain and A Le Padellec
J. Phys. B, 35, 4325, (2002).

Les sections efficaces totales et absolues ont été mesurées pour l'ionisation associative $O^- + D^+ / O^+ + D^-$ ainsi que $C^+ + D^-$, à l'aide d'un appareillage en faisceaux confluents. Ces études devraient permettre une meilleure compréhension de certains objets astrophysiques. Le degré d'excitation interne des réactants est discuté, et les structures apparaissant dans les différentes courbes de sections efficaces sont attribuées à des interférences entre l'ionisation associative et d'autres processus non-associatifs, tels que le détachement et l'ionisation multiple.

- **“Merged beam studies of the associative ionization process”**

A. Le Padellec, X. Urbain, T. Nzeyimana and E.A. Naji

“International Symposium on the Dissociative Recombination of Molecules with Electrons: Theory, Experiment, and Applications” – Chicago - Illinois - 26/30 Août 2001

Le monoxyde de Carbone a été détecté dans le spectre en émission de la supernovae 1987A, et cela a été également probablement le cas de l'ion CO^+ . L'association radiative a été prise en compte pour la production de CO^+ , selon $C^+ + O$, mais pas l'ionisation associative à partir des réactants $C^+ + O^-$. Bertrand et Van Tiggelen considèrent le processus $N(^2D, ^2P) + O(^3P) \rightarrow NO^+ + e$ comme la source la plus importante d'ions monoxyde d'azote dans les flames brûlant à l'ammoniaque ou à base du mélange hydrogène-oxygène-azote. L'ionisation associative à partir des réactants chargés $N^+ + O^-$ n'est pas considérée dans ces milieux. L'ion hydroxyle OH^+ a été détecté dans les nuages interstellaires où sa destruction conduit à la production de H_3O^+ , ainsi que dans les comètes ou les atmosphères planétaires. Il est important d'identifier les mécanismes de formation de cet ion radicalaire, et parmi eux, de caractériser celui d'ionisation associative. Le but de cette étude est de fournir les sections efficaces pour l'association de réactants chargés conduisant à la production des ions CO^+ , NO^+ , O_2^+ et OD^+ .

- **“Electron Impact Single Detachment on the F^- ions using the heavy ion storage ring CRYRING: cross section determination”**

K. Andersson, D. Hanstorp, A. Neau, S. Rosén, H.T. Schmidt, R. Thomas, M. Larsson, J. Semaniak, F. Österdahl, H. Danared, A. Källberg and A Le Padellec
Eur.Phys.J.D, 13, 323, (2001)

Le détachement simple par impact électronique sur l'anion F^- a été étudié à l'aide de l'anneau de stockage CRYRING, basé à l'institut Manne Siegbahn à Stockholm-Suède. Les ions F^- stockés dans l'anneau ont été mis en confluence avec des électrons dans une de ses sections. Les atomes neutres F, produits par le processus sus-nommé, ont été détectés 3.5 mètres en aval de la région d'interaction, à l'aide du détecteur à barrière de surface situé dans l'axe. Le seuil du processus de détachement se situe autour de 7.6eV, soit environ deux fois l'énergie de liaison de l'anion. Les sections efficaces croissent lentement suivant le modèle de Thomson jusqu'à environ 55eV, pour atteindre un maximum autour de $1.6 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2$. A plus haute énergie, nous avons observé une lente décroissance des sections efficaces, ce qui est conforme aux

prédictions du formalisme de Bethe-Born. Cette expérience démontre que l'anneau CRYRING peut être mis à profit pour l'étude d'anions et de ce fait, plusieurs expériences sont prévues pour le futur.

- **“Relative cross sections for the Electron Impact Single Detachment on Li”**

A. Le Padellec, G.F. Collins, H. Danared, A. Källberg, F. Hellberg, K. Andersson, D. Hanstorp and M. Larsson

J. Phys. B, 35, 3669, (2002).

Le détachement simple de Li^- par impact électronique a été étudié à l'aide de CRYRING situé à l'institut Manne Siegbahn à Stockholm (Suède). Les ions Li^- , préalablement stockés dans l'anneau, ont été mis en interaction confluente avec un faisceau électronique de 1.4 cm de diamètre. Les atomes neutres produits par le processus étudié, ont été comptés sur un détecteur à barrière de surface. Les résultats sont les suivants. Les sections efficaces augmentent à partir du seuil de détachement situé à 1.4 eV, pour atteindre un maximum à environ 12 eV. Une diminution lente de ces sections est alors observée à plus haute énergie en conformité avec le formalisme de Bethe-Born.

- **“Electron scattering on CN”**

A. Le Padellec, K. Andersson, D. Hanstorp, F. Hellberg, M. Larsson, A. Neau, S. Rosén, H.T. Schmidt, R. Thomas, J. Semaniak, D. J. Pegg, F. Österdahl, H. Danared and A. Källberg

Phys. Scripta, 64(5), 467, (2001).

Nous présentons les résultats d'une étude expérimentale dans laquelle nous avons collisionné des ions CN^- avec des électrons sur une gamme d'énergie 0-60 eV. L'expérience a été effectuée à l'aide de l'anneau CRYRING basé à l'Université de Stockholm en Suède. Les ions étaient stockés puis mis en confluence avec un faisceau monoénergétique d'électrons, ces derniers étant guidés par un fort champ magnétique. Les fragments neutres et chargés positivement étaient détectés à l'aide de détecteur à barrière de surface. Nous avons trouvé que le détachement pur domine complètement les différents processus et en particulier que ceux qui impliquent la rupture de la liaison moléculaire. Le seuil de détachement est trouvé aux environs de 7 eV. Les sections efficaces partent de 0 pour atteindre un maximum autour de $5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ juste en dessous de 30 eV, et restent globalement constantes au delà. Nous avons pris un soin spécial à étudier la région autour du seuil dans l'espoir de trouver une structure résonante, signature du dianion CN^{2-} . Malheureusement, la statistique de notre expérience ne nous permet pas de conclure dans un sens ou dans l'autre.

- **“Electron-Impact Detachment and Dissociation of C_4^- Ions”**

A. Le Padellec, D. Pegg, F. Rabilloud, A. Neau, F. Hellberg, R. Thomas, H.T. Schmidt, M. Larsson, K. Andersson, H. Danared, A. Källberg and D. Hanstorp

J. Chem. Phys., 115(23), 10671, (2001).

L'anneau de stockage CRYRING a été utilisé pour étudier les collisions réactives entre l'ion négatif C_4^- et les électrons. Les sections efficaces totales de production des fragments neutres C_4 , C_3 , C_2 et C ont été mesurées. La technique de la grille a été utilisée pour différencier les quatre canaux qui contribuent à la production totale des neutres C_4 . Plus précisément, les sections efficaces ont été mesurées pour le pur détachement électronique conduisant à la production de C_4 , ainsi que pour le détachement plus dissociation conduisant à la production de $\text{C}_3 + \text{C}$, 2C_2 et $\text{C}_2 + 2\text{C}$. Nous avons trouvé que le pur détachement domine très largement sur les processus de fragmentation, incluant ceux qui mélangent la production de neutres et d'espèces chargées. Le seuil pour le détachement pur se situe autour de 6 eV. Une structure résonante est observée dans la région du seuil que nous attribuons à l'ion doublement chargé C_4^{2-} de très courte durée de vie.

- **“Electron collisions on C_4^- : detachment process and resonant structure”**

A. Le Padellec, F. Rabilloud, D. Pegg, K. Andersson, D. Hanstorp, A. Neau, M. Larsson, F. Hellberg and R. Thomas

“International Symposium on the Dissociative Recombination of Molecules with Electrons: Theory, Experiment, and Applications” – Chicago - Illinois - 26/30 Août 2001

Une connaissance approfondie de la spectroscopie des chaînes carbonées est de grande importance en astrophysique. Il y a vingt ans, Douglas suggérait que les espèces non-identifiées en absorption, responsables des quelques 150 bandes interstellaires, pouvaient être de longues chaînes carbonées. Plus récemment, Tulej et ses collaborateurs ont mesuré les spectres électroniques en phase gazeuse pour C_7^- , et ont trouvé une similitude entre 5 bandes étroites en absorption et 5 bandes interstellaires. L'anneau de stockage CRYRING a été utilisé pour étudier la collision entre un électron et un petit agrégat C_4^- . Nous avons en particulier mis à profit la technique de la grille pour séparer 4 canaux neutres parmi les 5 qui contribuent à la production totale 4C . Seules les sections efficaces pour le détachement simple seront présentées ici. Bien que le dianion C_4^{2-} ait reçu très peu d'attention jusqu'à présent, une résonance bien définie a été observée dans la région du seuil des sections efficaces de détachement, et est associée au dianion.

- **"The metastable fragmentation of silver bromide clusters"**

F. Rabilloud, A. Le Padellec, P. Labastie, J.-M. L'Hermite and F. Spiegelmann

"The physics and chemistry of clusters" - p.292 - World Scientific - Editeurs : E Campbell et M Larsson

Il s'agit d'une brève revue des résultats expérimentaux et théoriques obtenus récemment à Toulouse et concernant les agrégats d'AgBr du point de vue de leur fragmentation.

- **"Electric dipole moments and polarizabilities of single excess electron sodium fluoride clusters: Experiment and theory"**

D Rayane, I Compagnon, R Antoine, M Broyer, P Dugourd, P Labastie, J-M L'Hermite, A Le Padellec, G Durand, F Calvo, F Spiegelman and A.R Allouche

J. Chem. Phys., 116(24), 10730, (2002).

Dans cet article, nous présentons la première mesure de la susceptibilité dipolaire électrique d' agrégats à un électron excédentaire $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}$. Les polarisabilités électroniques statiques et dipôles électriques permanents de ces agrégats ont été calculés à l' aide d' un modèle à un électron. Les valeurs expérimentales des susceptibilités sont clairement liées aux valeurs calculées des dipôles permanents. L' évolution en taille des dipôles permanents est interprétée en terme d' interaction entre le réseau et les propriétés électroniques. Cette étude fait apparaître que la réponse de l' agrégat à un champ électrique ne peut pas être entièrement comprise avec uniquement les structures calculées à l' équilibre, et que le couplage entre le dipôle permanent et le mouvement vibronique de l' agrégat doit également être pris en compte.

LISTE EXHAUSTIVE DES ARTICLES PARUS DANS DES REVUES ET LIVRES AVEC COMITE DE LECTURE

1. **“Dissociative recombination of HeH⁺ : a reexamination”**
F.B Yousif, J.B.A Mitchell, M Rogelstad, A. Le Padellec, A. Canosa and M.I Chibisov, Phys. Rev. A, 49, 6, (1994).
2. **“Isotope and electric field effects in dissociative recombination of D₃⁺”**
M Larsson, H Danared, A Larson, A Le Padellec, J.R Peterson, S Rosén, J Semaniak and C Strömholm Phys. Rev. Lett., 79, 395, (1997).
3. **“The dissociative recombination of KrH⁺ and XeH⁺”**
A Le Padellec, S Laubé, O Sidko, C Rebrion-Rowe, B R Rowe, B Sarpal and J.B.A Mitchell, J. Phys. B, 30, 963, (1997).
4. **“A merged beam study of the dissociative recombination of HCO⁺”**
A Le Padellec, C Sheehan, D Talbi and J.B.A Mitchell, J. Phys. B, 30, 319, (1997).
5. **“A Storage Ring study of the dissociative excitation and recombination of D₃⁺”**
A Le Padellec, M Larsson, H Danared, A Larson, J.R Peterson, S Rosén, J Semaniak and C Strömholm, Phys. Scripta, 57(2), 215, (1998).
6. **“Absolute cross sections and final state distributions for Dissociative Recombination and Excitation of CO⁺(v=0) using an ion storage ring”**
S Rosén, R Peverall, M Larsson, A Le Padellec, J Semaniak, Å Larson, C Strömholm, W Van der Zande, H Danared and G.H Dunn, Phys. Rev. A, 57, 4462, (1998).
7. **“New FALP-MS Measurements of H₃⁺, D₃⁺ and HCO⁺ Dissociative Recombination”**
S Laubé, A Le Padellec, O Sidko, C Rebrion-Rowe, J.B.A Mitchell and B R Rowe, J. Phys. B, 31, 2111, (1998).
8. **“The dissociative recombination of CN⁺”**
A Le Padellec, C Sheehan and J.B.A Mitchell, J. Phys. B, 31, 1725, (1998).
9. **“Dissociative recombination and excitation of N₂⁺ : cross sections and product branching ratios”**
J.R Peterson, A Le Padellec, H Danared, G.H Dunn, M Larsson, A Larson,, R Peverall, C Strömholm, S Rosén, M af Ugglas and W.J van der Zande, J. Chem. Phys., 108, 1978, (1998).
10. **“Dissociative recombination of ³HeH⁺ : comparison of spectra obtained with 100, 10 and 1meV temperature electron beams”**
A Al-Khalili, H Danared, M Larsson, A Le Padellec, R Peverall, S Rosén, J Semaniak, M af Ugglas, L Vikor and W.J van der Zande, Hyper. Inter., 114, 281, (1998).
11. **“Dissociative recombination and excitation of CH₅⁺: absolute cross sections and branching fractions”**
J Semaniak, Å Larson, A Le Padellec, C Strömholm, M Larsson, S Rosén,, R Peverall, H Danared, N Djuric, G.H Dunn and S Datz, Astrophys. J., 498(2)Part1, 886, (1998).
12. **“Dissociative recombination and excitation of CH₂⁺”**
Å Larson, A Le Padellec, J Semaniak, C Strömholm, M Larsson, S Rosén, R Peverall, H Danared, N Djuric, G.H Dunn and S Datz, Astrophys. J., 505, 459, (1998).
13. **“Resonant ion pair formation in electron collisions with ground state molecular ions “**
W. Zong, G. H. Dunn, N. Djuric, M. Larsson, A. Al-Khalili, A. Neau, A. M. Derkatch, L. Vikor, W. Shi, A. Le Padellec, S. Rosén, H. Danared, and M. af Ugglas, Phys. Rev. Lett., 83, 951, (1999).
14. **“Merged beam measurement of the Dissociative Recombination of HCN⁺ and HNC⁺”**
C Sheehan, A Le Padellec, W.N Lennard, D Talbi and J.B.A Mitchell, J. Phys. B, 32, 3347, (1999).
15. **“Storage ring measurements of the dissociative recombination and excitation of the cyanogen ion CN⁺ (X¹Σ⁺ and A³Π, v=0)”**
A Le Padellec, J.B.A Mitchell, A Al-Khalili, H Danared, A Källberg, Å Larson, S Rosén, M af Ugglas, L Vikor and M Larsson, J. Chem. Phys., 110(2), 890, (1999).
16. **“Branching fractions in dissociative recombination of the NH₄⁺ and NH₂⁺ molecular ions”**

L Viktor, A Al-Khalili, H Danared, N Djuric, G.H Dunn, M Larsson, A Le Padellec, S Rosén and M af Ugglas, *Astron. Astrophys.*, 344(3), 1027, (1999).

17. **“Ionic fragment production in dissociative electron-molecular ion collisions”**
N. Djuric, W. Zong, C. H. Greene, G. H. Dunn, A. Al Khalili, H. Danared, A. M. Derkatch, M. Larsson, A. Le Padellec, A. Neau, S. Rosén, W. Shi, L. Viktor and M. Af Ugglas, "DISSOCIATIVE RECOMBINATION : Theory, Experiment and Applications IV" - p.56 -World Scientific - Editeurs : M Larsson, J.B.A.Mitchell et I Schneider
18. **“Quantum chemical calculations for the Dissociative Recombination of HCN⁺ and HNC⁺”**
D Talbi, A Le Padellec and JBA Mitchell, *J. Phys. B*, 33, 3631, (2000).
19. **“Resonant ion pair formation in electron collisions with HD⁺ and OH⁺”**
A. Larson, N. Djuric, W. Zong, C.H. Green, A.E. Orel, A. Al-Khalili, A.M. Derkatch, A. Le Padellec, A. Neau, S. Rosén, W. Shi, L. Viktor, H. Danared, M. af Ugglas, M. Larsson and G.H. Dunn, *Phys. Rev. A*, 62, 042707, (2000).
20. **“Dissociative Recombination of D₃O⁺ and H₃O⁺ : absolute cross sections and branching ratios”**
A Neau, A Al-Khalili, S Rosén, J Semaniak, A Le Padellec, A. M Derkatch, W Shi, L Viktor, M Larsson, R Thomas, M Nagard, K Andersson, H Danared and M af Ugglas, *J. Chem. Phys.*, 113(5), 1762, (2000).
21. **“Recombination of Simple Molecular Ions Studied in Storage Ring – Dissociative Recombination of H₂O⁺”**
S Rosén, A Derkatch, J Semaniak, A Neau, A Al-Khalili, A Le Padellec, L Viktor, H Danared, M af Ugglas, R Thomas and M Larsson, *Faraday Discuss.*, 115, 295, (2000).
22. **“The metastable fragmentation of silver bromide clusters”**
F. Rabilloud, A. Le Padellec, P. Labastie, J.-M. L’Hermite and F. Spiegelmann, « The Physics and Chemistry of Clusters » - p.292 - World Scientific - Editeurs : E Campbell et M Larsson
23. **“Electron scattering on CN⁻”**
A. Le Padellec, K. Andersson, D. Hanstorp, F. Hellberg, M. Larsson, A. Neau, S. Rosén, H.T. Schmidt, R. Thomas, J. Semaniak, D. J. Pegg, F. Österdahl, H. Danared and A. Källberg, *Phys. Scripta*, 64(5), 467, (2001).
24. **“Resonant ion pair formation and dissociative recombination in electron collisions with ground state HF⁺ ions”**
N. Djuric, G. Dunn, A. Al-Khalili, A. M. Derkatch, A. Neau, S. Rosen, W. Shi, L. Viktor, W. Zong, M. Larsson, A. Le Padellec., H. Danared and M. af Ugglas, *Phys. Rev. A*, 64, 022713, (2001).
25. **“Resonant ion pair formation in the recombination of NO⁺ with electrons: cross section determination”**
A. Le Padellec, N. Djuric, A. Al-Khalili, H. Danared, A.M. Derkatch, A. Neau, D.B. Popovic, S. Rosén, J. Semaniak, R. Thomas, M. af Ugglas, W. Zong, and M. Larsson, *Phys. Rev. A*, 64, 012702, (2001).
26. **“Electron-Impact Detachment and Dissociation of C₄⁻ Ions”**
A. Le Padellec, D. Pegg, F. Rabilloud, A. Neau, F. Hellberg, R. Thomas, H.T. Schmidt, M. Larsson, K. Andersson, H. Danared, A. Källberg and D. Hanstorp, *J. Chem. Phys.*, 115(23), 10671, (2001).
27. **“Dissociative Recombination and Excitation of O₂⁺ : Cross Sections, Product Yields and Implications for studies of ionospheric airglows”**
R Peverall, S Rosén, J R Peterson, M Larsson, A Al-Khalili, L Viktor, J Semaniak, R Bobbenkamp, A Le Padellec, and W.J van der Zande, *J. Chem. Phys.*, 114(15), 6679, (2001).
28. **“Electron Impact Single Detachment on the F⁻ ions using the heavy ion storage ring CRYRING: cross section determination”**
K. Andersson, D. Hanstorp, A. Neau, S. Rosén, H.T. Schmidt, R. Thomas, M. Larsson, J. Semaniak, F. Österdahl, H. Danared, A. Källberg and A Le Padellec, *Eur.Phys.J.D*, 13, 323, (2001)
29. **“Electron collision studies on CN⁺, CN⁻ and HCN⁺/HNC⁺”**
A. Le Padellec
“Dissociative Recombination of Molecules with Electrons: Theory, Experiment, and Applications” - Kluwer Academic/Plenum Publishers- Editeur : S Guberman.
30. **“Merged beam studies of the associative ionization process”**

A. Le Padellec, X. Urbain, T. Nzeyimana and E.A. Naji,
"Dissociative Recombination of Molecules with Electrons: Theory, Experiment, and Applications" -
Kluwer Academic/Plenum Publishers- Editeur : S Guberman.

31. "Electron collisions on C_4^- : detachment process and resonant structure"

A. Le Padellec, F. Rabilloud, D. Pegg, K. Andersson, D. Hanstorp, A. Neau, M. Larsson, F. Hellberg
and R. Thomas

"Dissociative Recombination of Molecules with Electrons: Theory, Experiment, and Applications" -
Kluwer Academic/Plenum Publishers- Editeur : S Guberman.

32. "Merged beam study of the associative ionisation (C^+ , N^+ and O^+) + O^- "

T Nzeyimana, E.A Naji, X Urbain and A Le Padellec, Eur.Phys.J.D, 19, 315, (2002)

**33. "Electric dipole moments and polarizabilities of single excess electron sodium fluoride clusters:
Experiment and theory"**

D Rayane, I Compagnon, R Antoine, M Broyer, P Dugourd, P Labastie, J-M L'Hermite, A Le Padellec,
G Durand, F Calvo, F Spiegelman and A.R Allouche, J. Chem. Phys., 116(24), 10730, (2002).

34. "Relative cross sections for the Electron Impact Single Detachment on Li"

A. Le Padellec, G.F. Collins, H. Danared, A. Källberg, F. Hellberg, K. Andersson, D. Hanstorp and M.
Larsson, J. Phys. B, 35, 3669, (2002).

35. "Merged beam study of the associative ionisation O^-+D^+/O^++D^- and C^++D^- "

E.A Naji, T Nzeyimana, X Urbain and A Le Padellec, J. Phys. B, 35, 4325, (2002).

ARTICLES ET RAPPORTS PUBLIES SANS COMITE DE LECTURE

1. **“Experimental studies of reactions of neutral and ionized PAH’s”**
S Laubé, D. Pasquerault, A. Canosa, C. Rebrion, A Le Padellec, J.C. Gomet and D. Parent
DARESBURY LABORATORY – Newsletter on analysis of astronomical spectra, Number 22 October 1995
2. **“Electron-molecular ion collisions :experiments and theory”**
M Larsson, Å Larson, A Le Padellec, S Rosén, J Sémaniak, C Strömholm, S Datz, W van der Zande, R Peverall, J.R Peterson, H Danared, G.H Dunn and M af Ugglas
MANNE SIEGBAHN LABORATORY – RAPPORT ANNUEL 1996 p.47
3. **“Electron-molecular ion collisions :experiments and theory”**
M Larsson, S Rosén, A Al Khalili, A Le Padellec, L Vikor, Å Larson, J Sémaniak, I.F Schneider, C Strömholm, S Datz, W van der Zande, R Peverall, J.R Peterson, G.H Dunn, N Djuric, A Suzor-Weiner, A Orel, H Danared and M af Ugglas
MANNE SIEGBAHN LABORATORY – RAPPORT ANNUEL 1997 p.78
4. **“Dissociative recombination and excitation of CH_5^+ : absolute cross sections and branching fractions”**
J Semaniak, Å Larson, A Le Padellec, C Strömholm, M Larsson, S Rosén, R Peverall, H Danared, N Djuric, G.H Dunn and S Datz
ORNL Physics Division – Atomic Physics – Progress report 1996-98
5. **“Branching fractions in dissociative recombination of NH_4^+ and NH_2^+ molecular ions”**
L Vikor, A Al-Khalili, H Danared, N Djuric, G.H Dunn, M Larsson, A Le Padellec, S Rosén and M af Ugglas
Proceedings du « Symposium on the Physics of Ionized Gases - SPIG » - 31 Août/4 Sept 1998 Editeurs: N. Konjevic, M. Cuk et I.R. Videnovic p.131
6. **“Branching fractions in dissociative recombination of NH_4^+ and NH_2^+ ”**
L Vikor, A Al-Khalili, H Danared, N Djuric, G.H Dunn, M Larsson, A Le Padellec, S Rosén and M af Ugglas
MANNE SIEGBAHN LABORATORY - RAPPORT ANNUEL 1998 p.60
7. **“Dissociative recombination and excitation of O_2^+ : cross sections and production yields”**
R Peverall, W van der Zande, S Rosén, M Larsson, A Al-Khalili, L Vikor, A Le Padellec, J.R Peterson, J Semaniak, R Bobbenkamp, H Danared and M af Ugglas
MANNE SIEGBAHN LABORATORY - RAPPORT ANNUEL 1998 p.66
8. **“Resonant ion pair formation in electron collisions with ground state molecular ions”**
W. Zong, G. H. Dunn, N. Djuric, M. Larsson, A. Al-Khalili, A. Neau, A. M. Derkatch, L. Vikor, W. Shi, A. Le Padellec, S. Rosén, H. Danared, and M. af Ugglas
MANNE SIEGBAHN LABORATORY - RAPPORT ANNUEL 1998 p.68
9. **“Branching ratios in Dissociative Recombination measured in a storage ring”**
L Vikor, A Al-Khalili, H Danared, N Djuric, G.H Dunn, M Larsson, A Le Padellec, S Rosén and M af Ugglas
Proceedings des "Applications of Accelerators in Research and Industry" - The American Institute of Physics – 1999 - Editeurs : J.L. Duggan et I.L. Morgan p.146
10. **"Dissociative recombination of D_3O_+ AND H_3O^+ : Absolute cross sections and branching ratios"**
Neau, A. Al Khalili, S. Rosén, A Le Padellec, A.M. Derkatch, W. Shi, L. Vikor, M. Larsson, J. Semaniak, R. Thomas, M. B. Någård, K. Andersson, H. Danared and M. af Ugglas
MANNE SIEGBAHN LABORATORY - RAPPORT ANNUEL 1999 p.67
11. **"Recombination of simple molecular ions studied in storage ring – dissociative recombination of H_2O^+ "**
S. Rosen, A.M. Derkatch, J. Semaniak, A. Neau, A. Al-Khalili, A Le Padellec, L. Vikor, M. Larsson, R. Thomas, H. Danared and M. af Ugglas
MANNE SIEGBAHN LABORATORY - RAPPORT ANNUEL 1999 p.64

- 12. "Intercomparison of storage ring : HD⁺ at ASTRID, CRYRING and TSR"**
 L.H. Andersen et.al.
 A. Al-Khalili, A. M. Derkatch, A Le Padellec, A. Neau, W. Shi, S. Rosén, R. Thomas, L. Vikor, W. Zong, M. Larsson and W. van der Zande
 M. Lange, J. Levin, G. Gwinner, D. Schwalm, R. Wester, A. Wolf and D. Zajfman
 MANNE SIEGBAHN LABORATORY - RAPPORT ANNUEL 1999 p.69
- 13. "Resonant Ion Pair formation in electron collisions with NO⁺"**
 N. Djurić, D. B. Popović, G. H. Dunn, A. Al-Khalili, A. M. Derkatch, A. Neau, S. Rosén, J. Semaniak, W. Zong, M. Larsson, A Le Padellec, R. Thomas, H. Danared and M. af Ugglas
 MANNE SIEGBAHN LABORATORY - RAPPORT ANNUEL 1999 p.71
- 14. "The Negative ion project at Cryring"**
 K. Andersson, D. Hanstorp, A. Neau, S. Rosén, H. Schmidt, J. Semaniak, R. Thomas, M. Larsson and A Le Padellec
 MANNE SIEGBAHN LABORATORY - RAPPORT ANNUEL 1999 p.57
- 15. "Resonant Ion Pair formation in in the recombination of NO⁺ with electrons : cross section determination"**
 A Le Padellec, N. Djurić, A. Al-Khalili, H. Danared, A. M. Derkatch, A. Neau, D. B. Popović, S. Rosén, J. Semaniak, R. Thomas, M. af Ugglas, W. Zong and M. Larsson
 MANNE SIEGBAHN LABORATORY - RAPPORT ANNUEL 2000 p.76
- 16. "The Negative ion project at Cryring"**
 K. Andersson, D. Hanstorp, A. Neau, F Hellberg, S. Rosén, H. Schmidt, J. Semaniak, R. Thomas, M. Larsson, A Le Padellec, D. Pegg, H Danared, A Källberg and F Österdahl
 MANNE SIEGBAHN LABORATORY - RAPPORT ANNUEL 2000 p.80
- 17. "Electron scattering on negative ions in a storage ring"**
 A. Neau, S. Rosen, H. Schmidt, J. Semaniak, R. Thomas, F. Hellberg, M. Larsson, A. Le Padellec and D.J. Pegg
 Proceedings de "ICPEAC 2001 - XXII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions" - Santa Fe - New Mexico - 18/24 Juillet 2001
- 18. "Relative cross sections for the Electron Impact Single Detachment on Li⁺"**
 A. Le Padellec, G.F. Collins, H. Danared, A. Källberg, F. Hellberg, K. Andersson, D. Hanstorp and M. Larsson
 MANNE SIEGBAHN LABORATORY - RAPPORT ANNUEL 2001, p.84

ACTES DE CONGRES

- 1. "Dissociative recombination of H_3O^+ and D_3O^+ : absolute cross sections and branching ratios"**
A. Neau, A. Le Padellec, A. Al Khalili, A.M. Derkatch, S. Rosen, W. Shi, L. Vikor, M. Larsson, J. Semaniak, R. Thomas, H. Danared, M. af Ugglas and M. Någård
"Symposium on Atomic and Surface Physics and related topics" Trento (Italie) 30 Janvier – 5 Février 2000
- 2. "Photoelectron angular distribution by single-photon detachment of Al^+ , Al_2^+ and Al_3^+ "**
K. Andersson, M. Andersson, D. Hanstorp, D. Pegg and A. LePadellec
"Nordic spring school in Atomic Physics - Spectroscopy and collision dynamics with highly charged ions" Abisko Scientific Research Station (Suède) 13 – 17 Mai 2000
- 3. "Formation d'ions moléculaires diatomiques et triatomiques par ionisation associative entre O^+ et C^+ , N^+ , O^+ , CO^+ , N_2^+ "**
Th. Nzeyimana, A. Naji, A. LePadellec et X. Urbain
"Congrès de la Société Belge de Physique" Louvain-La-Neuve (Belgique) 25 – 26 Mai 2000
- 4. "The metastable fragmentation of silver bromide clusters"**
F. Rabilloud, A. Le Padellec, P. Labastie, J.-M. L'Hermitte and F. Spiegelmann
"Nobel Symposium on cluster physics 2000" Wisby Hotel - Visby - Goteland (Suède) 27 Juin – 02 Juillet 2000
- 5. "Electron impact detachment of negative ions using a storage ring"**
K. Andersson, D. Hanstorp, A. Neau, S. Rosén, H.T. Schmidt, J. Semaniak, R. Thomas, M. Larsson, A. Le Padellec, F. Österdahl, H. Danared, A. Källberg and D. Pegg
"EURO SUMMER SCHOOL: DYNAMICS OF MOLECULAR COLLISIONS" Weizmann Institute of Science - Rehovot (Israel) 11 – 15 Septembre 2000
- 6. "Resonant Ion-Pair Formation Studies at CRYRING"**
W. Zong, Å. Larson, A. Le Padellec, N. Djuric, A. Neau, J. Semaniak, D. B. Popovic, A. Al-Khalili, S. Rosén, R. Thomas, A. M. Derkatch, W. Shi, L. Vikor, H. Danared, M. af Ugglas, C.H. Greene, A.E. Orel, G. H. Dunn and M. Larsson
"EURO SUMMER SCHOOL: DYNAMICS OF MOLECULAR COLLISIONS" Weizmann Institute of Science – Rehovot (Israel) 11 – 15 Septembre 2000
- 7. "Resonant Ion-Pair Formation of HD^+ , NO^+ and H_3^+ "**
A. Neau, W. Zong, Å. Larson, N. Djuric, A. Le Padellec, A. Al-Khalili, H. Danared, A. Derkatch, C.H. Green, A.E. Orel, D. Popovic, S. Rosén, J. Semaniak, W. Shi, R. Thomas, L. Vikor, M. af Ugglas, M. Larsson and G.H. Dunn
"ECAMP VII - THE SEVENTH EUROPEAN CONFERENCE ON ATOMIC AND MOLECULAR PHYSICS" Berlin (Allemagne) 2 – 6 Avril 2001
- 8. «Electron scattering of Negative Ions in a Storage Ring»**
K. Andersson, D. Hanstorp, A. Neau, S. Rosén, H. Schmidt, J. Semaniak, R. Thomas, M. Larsson, F. Hellberg and A. Le Padellec
"ECAMP VII - THE SEVENTH EUROPEAN CONFERENCE ON ATOMIC AND MOLECULAR PHYSICS" Berlin (Allemagne) 2 – 6 Avril 2001
- 9. «Resonant ion pair formation in the recombination of NO^+ with electrons: cross section determination»**
A. Le Padellec, N. Djuric, A. Al-Khalili, H. Danared, A. Derkatch, A. Neau, D. Popovic, S. Rosén, J. Semaniak, R. Thomas, M. af Ugglas, W. Zong and M. Larsson
"ICPEAC 2001 - XXII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions" Santa Fe, New Mexico, (USA) 18-24 Juillet 2001
- 10. "Resonant ion pair formation and dissociative recombination in electron collisions with ground state HF^+ ions"**
N. Djuric, A. Al-Khalili, H. Danared, A. M. Derkatch, A. Le Padellec, A. Neau, S. Rosen, W. Shi, M. af Ugglas, L. Vikor, W. Zong, M. Larsson and G.H. Dunn
"ICPEAC 2001 - XXII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions" Santa Fe, New Mexico, (USA) 18-24 Juillet 2001

11. **“Electron scattering of negative ions in a storage ring”**
K. Andersson, D. Hanstorp, A Neau, S. Rosen, H. Schmidt, J. Semaniak, R. Thomas, M. Larsson, F. Hellberg, A. Le Padellec and D. Pegg
“ICPEAC 2001 - XXII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions" Santa Fe, New Mexico, (USA) 18-24 Juillet 2001
12. **“Merged beam study of associative ionisation in collisions of O⁻ with C⁺, N⁺ and O⁺⁺”**
T. Nzeyimana, A. Naji, A Le Padellec and X. Urbain
“ICPEAC 2001 - XXII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions" Santa Fe, New Mexico, (USA) 18-24 Juillet 2001
13. **“Electron collisions on C₄⁻: detachment and dissociation”**
A Le Padellec, F. Rabilloud, D. Pegg, K. Andersson, D. Hanstorp, A. Neau, M. Larsson, F. Hellberg and R. Thomas
“Clusters, nanocrystals and nanostructures" Connecticut College, New London, CT, (USA) 29 Juillet-3 Août 2001
14. **“Electron collisions on C₄⁻: detachment and dissociation”**
A Le Padellec, F. Rabilloud, D. Pegg, K. Andersson, D. Hanstorp, A. Neau, M. Larsson, F. Hellberg and R. Thomas
“International Symposium on the Dissociative Recombination of Molecules with Electrons: Theory, Experiment, and Applications" Chicago, Illinois, (USA) 26-30 Août 2001
15. **“Orientation of permanent dipoles in an electric field : superpolarisability of salt clusters”**
I Compagnon, D Rayane, R Antoine, M Broyer, A.R Allouche, P Dugourd, J.M L’Hermite, A Le Padellec, P Labastie, F Spiegelman, M.C Heitz, F Calvo and G Durand
“Clusters, nanocrystals and nanostructures" Connecticut College, New London, CT, (USA) 29 Juillet-3 Août 2001
16. **“Merged beam studies of the associative ionisation process”**
A Le Padellec, X Urbain, T. Nzeyimana and E-A. Naji
“International Symposium on the Dissociative Recombination of Molecules with Electrons: Theory, Experiment, and Applications" Chicago, Illinois, (USA) 26-30 Août 2001
17. **“Moments dipolaires électriques et polarisabilités des agrégats de sodium et de fluor ayant un électron excédentaire”**
M Broyer, R Antoine, Ph Dugourd, D Rayane, P Labastie, JM L’Hermite, A Le Padellec, AR Allouche, F Spiegelman, F Calvo et G Durand
“GDR Agrégats, dynamique et réactivité" Lyon, (France) 10-11 Juin 2002
18. **“Etude de l’association ionisante en faisceaux confluents”**
A Le Padellec, X Urbain, T. Nzeyimana and E-A. Naji
“PAMO 2002 – JSM 2002" Bourges, (France) 01-03 Juillet 2002
19. **“Measurements and calculations of electric dipole moments and polarizabilities of Na_nF_{n-1} clusters”**
D Rayane, I Compagnon, R Antoine, M Broyer, P Dugourd, P Labastie, J.M L’Hermite, A Le Padellec, F Spiegelman, F Calvo, G Durand and A.R Allouche
“ISSPIC 11" Strasbourg, (France) 09-13 Septembre 2002
20. **“Molecular motion of Na₃F : femtosecond pump-probe experiment”**
P Labastie, A Le Padellec, J.M L’Hermite, V Blanchet and B Lamory
“ISSPIC 11" Strasbourg, (France) 09-13 Septembre 2002
21. **“Etude expérimentale de la dynamique de l’agrégat Na₃F par spectroscopie pompe-sonde femtoseconde”**
A Le Padellec, P Labastie, V Blanchet et J.M L’Hermite
“GDR Agrégats, dynamique et réactivité" Paris, (France) 13-15 Janvier 2003
22. **“Relaxation of photoexcited Na₃F”**
J.M L’Hermite, V Blanchet, A Le Padellec, and P Labastie
“Femtochemistry VI", Maison de la chimie, Paris, (France) 06-10 Juillet 2003
23. **“Merged-beam study of associative ionization in collisions of C⁻ with C⁺, N⁺ and O⁺⁺”**
E.M Staicu-Casagrande, N de Ruettes, A Le Padellec, E-A. Naji, T. Nzeyimana and X Urbain
“International Scientific Meeting – SBP", Ghent University, (Belgium) 27-28 May 2003

24. "Merged-beam study of associative ionization in collisions of C⁻ with C⁺, N⁺ and O⁺"

E.M Staicu-Casagrande, N de Ruelle, A Le Padellec, E-A. Naji, T. Nzeyimana and X Urbain

"ICPEAC 2003 - XXIII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions",
Stockholm, (Suède) 23-29 July 2003

Electron Scattering on CN^-

A. Le Padellec¹, K. Andersson², D. Hanstorp², F. Hellberg³, M. Larsson³, A. Neau³, S. Rosén³, H. T. Schmidt³, R. Thomas³, J. Semaniak⁴, D. J. Pegg⁵, F. Österdahl⁶, H. Danared⁶ and A. Källberg⁶

¹LCAR UMR 5589, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 118 route de Narbonne, Bât. III R1B4, 31062 Toulouse Cedex 4, France

²Department of Physics, Chalmers University of Technology/Göteborg University, SE- 412 96 Göteborg, Sweden

³Department of Physics, Stockholm University, Box 6730, S-113 85 Stockholm, Sweden

⁴Institute of Physics, Pedagogical University, 25-405 Kielce, Poland

⁵Department of Physics, University of Tennessee, Knoxville, Tennessee 37996, USA

⁶Manne Siegbahn Laboratory, Frescativägen 24, SE-104 05 Stockholm, Sweden

Received April 19, 2001; accepted June 25, 2001

PACS Ref: 39.80.Gs

Abstract

We present the results of an experiment in which electrons have been scattered on CN^- ions, over a collision energy range 0–60 eV. The experiment was performed at the heavy ion storage ring CRYRING. The CN^- ions were stored in the ring and merged with a monoenergetic electron beam that was guided in to and out of the ring using strong magnetic fields. Both neutral and positive fragments from the collision process were detected with surface barrier detectors. It was found that pure detachment completely dominates over those channels which involves breaking the molecular bond. The threshold energy for the detachment process was found to be 7 eV. The cross section rose from zero to a maximum of about $5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ just below 30 eV, after which it remained essentially constant. The threshold region was carefully investigated in an attempt to find resonance structure arising from the possible existence of the doubly charged ion, CN^{2-} . The statistical uncertainty in the data was, however, too large to conclusively prove or disprove the existence of such a resonance.

1. Introduction

The primary interest in negative ions lies in the fact that their structure is fundamentally different from that of neutral and positively charged systems. This difference stems from the nature of the force that binds the outermost electron. The electron in a negative ion does not asymptotically experience a long range Coulomb binding force but rather a short range induced dipole force due to the polarization of the neutral core. The shallow potential can usually support no more than a single bound state. The weak binding is related to the fact that the electron affinities for atoms and molecules are typically much smaller than their ionization energies.

Over the past few decades, photodetachment studies of atomic negative ions have provided valuable information on the structure and dynamics of these loosely bound atomic systems [1–4]. This has led to a better understanding of the limitations of the independent electron approximation and the important role played by electron-electron correlations. The shape and magnitude of many photodetachment cross sections have been measured. Threshold behavior and resonance structure have been of particular interest since correlated motion plays an important role in both processes.

Studies of electron impact on atoms and molecules and their positively charged ions have a long history. It was not until rather recently, however, that similar measurements on negative ions were forthcoming. The advent of heavy-ion-storage rings have made such experiments

routinely possible. The first electron impact studies of atomic and molecular negative ions in a storage ring were performed at ASTRID in Aarhus [5]. We have recently embarked on a research program in this field at the CRYRING storage ring in Stockholm [6]. Our goal is to determine the magnitude and shape of cross sections characterizing fragmentation via detachment and dissociation. The highly correlated processes associated with threshold behavior and resonance structure will be emphasized.

The physics of electron impact detachment of negative ions differs significantly from that of photodetachment. In the initial state of electron impact detachment the incoming electron experiences a long range Coulomb force due to its repulsive interaction with the negative ion. In the final state of electron impact induced single detachment there is a repulsive interaction between the incident detached electrons, which both move in the field of the neutral core. The dynamics of this three-particle final state is clearly more complex than the two-particle final state characteristic of photodetachment.

In photodetachment, resonance structure is associated with the photoexcitation and subsequent autodetaching decay of doubly excited states of the singly charged negative ion. Collisions between low energy electrons and negative ions, on the other hand, present us with the possibility of observing resonances associated with states of a doubly charged negative ion. In this process the incident electron is captured into a short lived state before detachment occurs. These fragile doubly charge negative ions have recently been observed as broad resonances in the electron impact detachment and dissociation cross section for molecular negative ions [7–8].

In this paper we are presenting a study of electron impact on the cyanide negative ion, CN^- . This ion is isoelectronic with the nitrogen molecule, N_2 , and they both represent covalently-bonded molecules. Particular interest in the negative ion is associated with its relatively high degree of stability against detachment, with an electron affinity of 3.8 eV. Spectroscopic information on the cyanide negative ion is, however, rather sparse. To the best of our knowledge there has not been any published gas phase experimental data dealing with the spectroscopy of the cyanide negative ion. This circumstance is most likely due to the fact that it is difficult to isolate such a radical specie.

With the lack of experimental data, our knowledge of the structure of the CN^- ion is mainly based on theoretical work. Taylor *et al.* [9] attempted to construct the $^1\Sigma^+$ ground state potential close to the equilibrium internuclear separation by using calculations based on configuration interaction (CI) and coupled-pair methods. Correlation in the electronic structure was considered and electron density contour plots are displayed in their paper. Reliable ro-vibrational data on the ground state were also obtained. Shortly thereafter, Ha and Zumofen [10], also using CI calculations, published spectroscopic constants and potential curves for both the $^1\Sigma^+$ ground state and the $^1\Pi$ and $^3\Pi$ excited states. In addition, a few theoretical values have been published for the CN^- dipole moment, which range from 0.586 D [11] to 0.810 D [12] depending upon the type of quantum chemistry approach that was used.

The lack of experimental data on gas phase studies can be partially compensated for by considering how this ion interacts with more complex media. It can, for instance, readily form tightly bound complexes with several transition metal ions [13], and it can also be used to dope alkali halide crystals in lattice defect studies [14]. These doped alkali halides fluoresce in the 220–360 nm range when excited by ultraviolet radiation, electrons or ions and the emission spectrum was found to be strongly associated with the presence of the cyanide ion [15,16]. There was found to be a reasonable agreement between the energies of the electronic states calculated by Ha and Zumofen and the “solid state” values. In the 1970s, Heyden and Fischer [17] studied the ultraviolet absorption and emission spectra of the CN^- centres in the alkali halogenides. Structure observed over the range 6.0–7.5 eV in the absorption spectrum was assigned to the $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$ transition. The oscillator strength of this transition was derived from another measurement that dealt with ultraviolet reflectance of a potassium cyanide KCN crystal [17,18]. In the previously mentioned study of the luminescence spectrum, features observed below 6 eV were attributed to emission from the $^3\Pi$ state. More recently, two bands associated with the stretching vibrational mode at the liquid-solid interface were observed for the cyanide negative ion in the liquid phase. Indeed, cyanide ions adsorbed on a platinum electrode in sodium electrolyte were investigated using a non-linear optical technique of Sum-Frequency Generation [19]. The first band at 2070 cm^{-1} was assigned to N-bound adsorbed CN^- negative ions, whereas the second one at 2150 cm^{-1} was attributed to C-bound adsorbed CN^- negative ions. Furthermore, these assignments led the authors to believe that the N-bound species were more tightly chemisorbed at the platinum electrode.

It can finally be mentioned that very little is known at this time about the dynamical properties of the CN^- ion. One might mention, however, a photoionisation study by Pulm *et al.* [20], in which angle-resolved photoelectron spectra of a NaCN (001) single-crystal surface are presented. Another study deals with the vibrational product state distribution from reactions of the cyanide negative ions with hydrogen halides (Cl, Br and I) and hydrogen atoms [21]. This investigation involves the infrared chemiluminescence from the C–H stretch manifold of the product HCN.

In this paper we present the results of a study of electron scattering on CN^- . The paper is organised as follows: The experimental technique and data analysis are treated in Sections 2 and 3, respectively. In Section 4 we discuss

the lifetime of the excited state. This is an important issue since excited state lifetimes, relative to the stored lifetimes of the ions, determine the population distribution of the internal states of the ion in the interaction region. In Section 5 we present the results and in Section 6 we discuss the results and put them into the context of previous theoretical studies of CN^- .

2. Experiment

The experiment was performed at the heavy-ion storage ring CRYRING in Stockholm, Sweden. A brief description of the experimental facility, schematically shown in Fig. 1, is given below. It is basically the same arrangement as has been successfully used for studies of electron impact of positive ions. Detailed descriptions of the apparatus can be found elsewhere [22]. CN^- ions were produced in a cesium sputter ion source [23]. In this source, negative ions are produced by sputtering from a cooled, solid cathode after it is bombarded by a positive cesium ion beam. A stable and intense beam of CN^- was produced using a cathode made of a mixture of ground boron nitride and graphite. The ion current, as measured after the mass-analyzing magnet, was typically a few microamperes. After extraction from the source at 40 keV, the CN^- ions were injected into the ring and accelerated to the full energy of 3.7 MeV. The maximum beam energy was limited by the magnetic rigidity of the ring. The stored lifetime for the ions, determined by detachment collisions with residual gas in the ring, was about 2.0 s at full energy. Three different methods were used to monitor the ion beam. The most sensitive method employed a Schottky detector positioned on one of the straight sections of the ring. Each ion that passed the detector gave rise to an electrical signal, which for an ideal detector would be a delta function. By studying the Fourier transform of the actual signal the momentum spread of the ion beam could be monitored. Although this detector is very sensitive, it cannot be used to determine the ion beam intensity for an absolute cross section measurement since the amplitude of the signal depends on the distance between the detector and the ion beam. Instead, a current transformer detector is used for this purpose. In this detector, a signal is induced in a coil placed around the beam. The magnitude of the signal corresponds to the current passing through

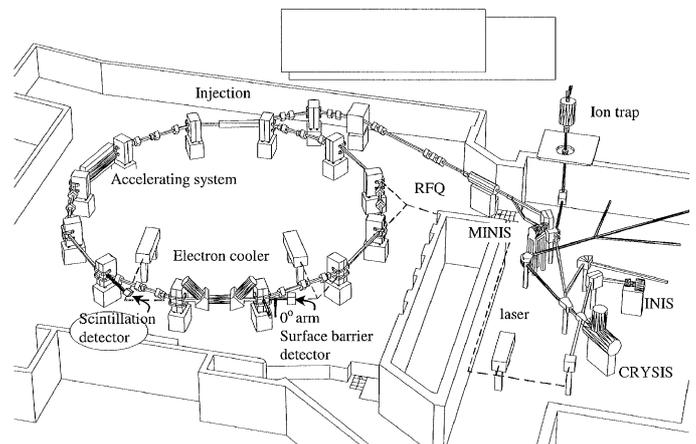


Fig. 1. A schematic of the heavy ion storage ring CRYRING.

the coil. The major drawback with this detector is that the signal is relatively small, and hence requires both a large ion beam current and long integration times in order to get a statistically acceptable measurement. Another detector, consisting of a scintillator-photomultiplier combination, is used to measure the current after one of the straight sections. The trajectories of neutrals produced in collisions with the residual gas were not affected by the fields of the dipole magnets of the ring. Instead these neutrals, which constitute the major source of background, follow a straight line path and impinge on the scintillator. This detector has a large dynamical range, but it cannot be used for an absolute cross section measurement since the signal depends on the pressure in the vacuum chamber.

After reaching full energy, the ion beam was merged with a collinear electron beam. The electrons in the cooler have a velocity spread that can be described by an anisotropic Maxwell-Boltzmann distribution

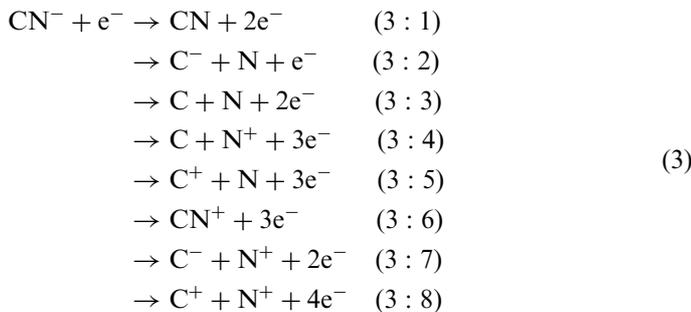
$$f(v_e) = \frac{m_e}{2\pi k T_{e\perp}} \left(\frac{m_e}{2\pi k T_{e\parallel}} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{m_e v_{e\perp}^2}{2k T_{e\perp}} - \frac{m_e v_{e\parallel}^2}{2k T_{e\parallel}} \right), \quad (1)$$

where $T_{e\parallel}$ and $T_{e\perp}$ represent the longitudinal and transverse temperatures, respectively, with $kT_{e\parallel} \approx 0.1$ meV and $kT_{e\perp} \approx 1$ meV. By velocity matching the ion and electron beams, the thermal random motion of the ions will be reduced through repeated collisions with the electrons, in a process called phase-space cooling. The electron energy at which the beams are velocity matched will be labelled E_{cool} . The cooling of the ion beam also reduces the amplitudes of the transverse oscillations of the ions about their ideal central orbit. This reduction has the a practical advantage that it will allow a better overlap between the electron- and ion-beams. By varying the electron velocity, collisions at different centre-of-mass energies, E_{cm} , could be obtained. This relative energy is given by

$$E_{\text{cm}} = \left(\sqrt{E_e} - \sqrt{E_{\text{cool}}} \right)^2, \quad (2)$$

where E_e is the electron energy in the laboratory frame. In this experiment the centre-of-mass energy was ramped from 0 to 60 eV in 2 seconds.

In the collision between the CN^- ions and the electrons, there are a total eight possible channels of fragmentation for the molecule, if singly charged positive and negative ions and neutrals are considered:



Fragments from the break up processes, whether charged or neutral, will not follow the orbit of the parent ion in the storage ring. In the present experiment we detected neutral fragments in the zero degree direction and positive fragments that are bent out of the storage ring. The fast

particles were detected with energy-sensitive surface barrier detectors (SBD), for which the amplitude of the signal is proportional to the energy of the impinging particle. The signal from the detector was amplified and analysed using pulse height discriminators. The output signal from a discriminator was fed into a multichannel scaler (MCS) that was triggered at the start of each new injection into the ring. An MCS records the signal as a function of time after the trigger. The charged and neutral fragments were detected with separate SBDs. Thus, by using a simple relation between time and energy, one can record the signal as a function of the centre-of-mass energy of the electron. The neutral fragment detector, however, cannot distinguish between the pure detachment (3.1) and the detachment plus dissociation (3.3) channels, since both will give rise to a signal proportional to the full energy of the beam. This potential problem was overcome by inserting a fine grid with a well known transmission in front of the detector. A molecular fragment originating from channel 3.1 will either pass through or be stopped by the grid, and the signal rate will simply be reduced according to the transmission. The two fragments from a dissociated molecule originating from channel 3.3 will, on the other hand, be able to pass the grid independently if the grid hole separation is much smaller than the average nuclear distance between the dissociated atoms. Hence, channel 3.3 will give rise to two additional peaks in the energy spectrum corresponding to C and N atoms, respectively. The relative amplitudes of the peaks associated with the single atoms and the CN molecules can be used to deduce the ratio between the channels 3.1 and 3.3. There is no corresponding interfering signal problem in the detection of the positive fragments, since particles with different masses will follow different trajectories when they are bent out of the ring by the magnetic field. Different fragments can then be distinguished simply by moving the detector laterally into the paths of the different mass particles.

The production of neutral and positive ion fragments in collisions with the residual gas in the ring is potentially the source of a large background that can cause pile-up in the detectors. To reduce this background contribution, the ion beam intensities used in the study of the processes shown in Eq. (3) are kept relatively small. On the other hand, the beam intensity used in the ion current determination needs to be relatively large in order to attain a statistically acceptable measurement. This problem was solved by normalizing the signals obtained at the two different ion beam intensities by use of the beam intensity measurement made with the scintillation detector.

3. Data analysis

The experimental rate coefficient $\langle v_d \sigma \rangle$ for single electron detachment via electron impact is given by [24,25]

$$\langle v_d \sigma \rangle = R_b \frac{C N_{\text{EISD}}}{n_e l C_{\text{Scint}}}. \quad (4)$$

In this expression, C is the circumference of the ring, l the length of the interaction region and n_e the electron density. N_{EISD} represents the signal from the detachment process at a given centre-of-mass energy. This signal is the difference

between the number of counts obtained when the collision energy was set to E_{cool} and E_{cm} . The number of counts from the scintillation detector, C_{Scint} , was recorded simultaneously for normalisation purposes. The destruction rate per ion, represented by R_b , is also measured using the scintillation detector. It is determined at the same time as the ion current I_i is being measured. The rate can be expressed as

$$R_b = \frac{dC_{\text{Scint}}}{dt} \frac{1}{I_i} f e, \quad (5)$$

where f represents the frequency of revolution of the ions (the so-called Shottky frequency) and e is the elementary electronic charge. The ion current was typically 50 nA at the time of injection. The electron current and electron density at cooling energy were 1.6 mA and $1.5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$, respectively. The measured rate coefficient $\langle v_d \sigma \rangle$ is then related to the cross section by

$$\langle v_d \sigma \rangle = \int f(v_d, v) \sigma(v) v d^3 v \quad (6)$$

where $f(v_d, v)$ is the electron velocity distribution (see Eq. (1)) around the averaged centre-of-mass velocity v_d . Two corrections [22] have to be performed. First, the centre-of-mass energy had to be corrected for the effect of space charge of the electron beam. Second, due to the geometry of the electron cooler, the ions did not only interact with electrons on a straight section, but also in the curved merging and demerging regions where the relative velocity will be different. As a result, the signal at a given electron energy, as recorded by the SBD at the end of the straight section of ring, will have a small contribution from collisions that occur at a slightly higher center-of-mass energy. Without a correction, this effect would lead to a distortion of the true signal. An iterative procedure, described by Lampert *et al.* [26], was used in this correction.

4. Lifetimes

The cross section for the different decay channels of Eq. (3) depend on whether or not the ion is in the ground state or an excited state. In general excited, as well as ground state, ions are formed in the ion source. It is therefore important to estimate the lifetime of these excited states in order to determine if they have time to radiatively relax prior to the electron impact. In particular, the $a^3\Pi$ excited state could be expected to be long-lived since the $a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ transition is spin forbidden. We have therefore evaluated the radiative lifetime, $\tau_{a^3\Pi}$, of the upper state and compared it with the storage time of the CN^- ions in the ring. The inverse lifetime can be written as:

$$1/\tau_{a^3\Pi} = [(a^3\Pi|H_{\text{SO}}|A^1\Pi)/(E(A^1\Pi) - E(a^3\Pi))]^2 \times [v(a^3\Pi - X^1\Sigma^+)/v(A^1\Pi - X^1\Sigma^+)]^3 1/\tau_{A^1\Pi}. \quad (7)$$

A good approximation of the magnitude of the matrix element $\langle a^3\Pi|H_{\text{SO}}|A^1\Pi \rangle$ would be the spin-orbit (SO) coupling constant $A^3\Pi$, as discussed by Lefebvre-Brion and Field [27]. A value for $\text{CN}^-(a^3\Pi)$ could not be found in the literature. We have used, as an approximate value, the coupling constant for the isoelectronic system CO, which is 41.5 cm^{-1} [28]. The difference $E(A^1\Pi) - E(a^3\Pi)$ is the

energy separation of the $A^1\Pi$ and $a^3\Pi$ states. It has to be expressed in the same energy units as the spin-orbit coupling constant. The energy separation is 8953 cm^{-1} [10]. The $v(a^3\Pi - X^1\Sigma^+)$ and $v(A^1\Pi - X^1\Sigma^+)$ terms denote the transition energies between the $a^3\Pi - X^1\Sigma^+$ and $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ states. The numerical values are 47470 and 56423 cm^{-1} [10], respectively. Thus the radiative lifetime $\tau_{A^1\Pi}$ can be written as

$$1/\tau_{A^1\Pi} = 2.026 \cdot 10^{-6} v^3 (A^1\Pi - X^1\Sigma^+) \Delta R_e^2 (A^1\Pi - X^1\Sigma^+), \quad (8)$$

where the Franck-Condon overlap is assumed to be unity. The difference in the internuclear separation between the $A^1\Pi$ and $X^1\Sigma^+$ states at the minima of their potential wells, $\Delta R_e(A^1\Pi - X^1\Sigma^+)$, is 0.101 \AA . Using these values for the parameters in Eq. (8), we calculate the following lifetimes: $\tau_{A^1\Pi} = 269 \text{ ns}$ and $\tau_{a^3\Pi} = 21 \text{ ms}$. Since these lifetimes are both much less than the storage time of the ions in the ring, the CN^- ions in the our experiment were exclusively in the $^1\Sigma^+$ electronic ground state when they interacted with the electrons.

It was also important to evaluate the different relaxation times τ_v for the vibrational levels of the ground state. To do this one needs to first calculate the corresponding radiative transition probabilities for the allowed transitions. The probability $A_{v',v''}$ for a given $(v') \rightarrow (v'')$ transition is related to the dipole moment function μ_e (defined with respect to the centre-of-mass and in units of Debye), by the following expression (the rotation of the molecule is not considered here):

$$A_{v',v''} = 3.136 \cdot 10^{-7} v_{v',v''}^3 |\langle \chi_{v'} | \mu_e(R) | \chi_{v''} \rangle|^2. \quad (9)$$

In this expression $v_{v',v''}$ represents the transition energy expressed in cm^{-1} . The matrix element $|\langle \chi_{v'} | \mu_e(R) | \chi_{v''} \rangle|$, for which the vibrational eigenfunctions of the upper and lower vibrational levels are $\chi_{v'}$ and $\chi_{v''}$, respectively, can be approximated using the following relation:

$$\langle \chi_{v'} | \mu_e(R) | \chi_{v''} \rangle \approx d\mu_e(R)/dR|_{(R=R_e)} \langle \chi_{v'} | (R - R_e) | \chi_{v''} \rangle. \quad (10)$$

The approximation neglects the quadratic and higher power terms of the expansion of $\mu_e(R)$ as a Taylor series, and assumes that the electric dipole moment is a linear function of R in the region close to $R = R_e$ (equilibrium internuclear separation). The integral on the right hand side of the above equation can be derived from the relation:

$$\langle \chi_{v'} | (R - R_e) | \chi_{v''} \rangle = (\hbar/2\mu\omega)^{1/2} [\sqrt{(v'' + 1)} \delta_{v',v''+1} + \sqrt{(v'')} \delta_{v',v''-1}] \quad (11)$$

which implies that the vibrational selection rule for the harmonic oscillator is $\Delta v = \pm 1$. The reduced mass is denoted by μ , and $\hbar\omega$ represents the vibrational spacing energy of the harmonic oscillator. The work of Botschwina [29] gives a value of $-0.32 \text{ Debye \AA}^{-1}$ for the term $d\mu_e(R)/dR|_{(R=R_e)}$, corresponding to the $X^1\Sigma^+$ ground state. For the same state, the term $(\hbar/2\mu\omega)^{1/2}$ is found to be $3.57 \times 10^{-2} \text{ \AA}$. Using these values, we can estimate the relaxation times of the vibrational levels $v = 4, 3, 2$ and 1 . We obtained lifetimes of $\tau = 700, 930, 1390$ and 2790 ms , respectively. These values have to be considered as upper limits to the true relaxation times. We therefore conclude that the

measurements presented in this paper are dominated by $CN^-(X^1\Sigma^+, v = 0 \text{ and } 1)$ ions.

5. Results

In the present experiment we had two major goals. Firstly, we were interested in investigating the general behaviour of the single detachment cross section, with an emphasis on determining the branching between the detachment and dissociation channels. Secondly, we wanted to see if there was any evidence for the formation of the doubly charged negative ion, CN^{2-} .

In Fig. 2, we present the measured cross section for the pure detachment channel (3.1) over the electron energy range 0–60 eV. The overall shape of the cross section curve shows an onset at a threshold energy of around 7 eV. The threshold energy in the electron impact detachment process is determined by the binding energy of the negative ion (3.8 eV) plus a finite contribution due to the Coulomb repulsion. The cross section increases monotonically from zero up to a maximum of approximately $4.7 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ just below 30 eV. The cross section then remains essentially constant up to the largest measured energy of 60 eV.

A branching ratio measurement was made at an electron energy of 60 eV. At this energy 91(± 4)% was found to branch into the pure detachment channel, $CN + 2e^-$ and 8(± 4)% into the dissociation channel, $C^- + N$. The flux into all other energetically allowed channels (3.3–3.8) represents less than 1%. None were large enough individually to be able to quote a reasonably accurate value for the branching.

The error bars in Fig. 2 display the statistical uncertainties. The uncertainty in the measurement of absolute cross sections also includes systematic errors that we estimate to be at a 30% level. The systematic uncertainties arise from several factors including the estimation of the length of the interaction region (10%), the magnitude and transverse distribution of the electron current (10%), the magnitude of the ion current (10%) and the circumference of the storage ring ($< 1\%$). The relative energy scale has an accuracy of better than one eV, but the uncertainty on an absolute scale is about ± 2 eV. The larger uncertainty on the absolute scale is due to the fact that we had no accurate way in this particular experiment of determining the cooling energy. The most accurate method to determine

this energy is to separately study collisions between the electrons and ions both with electron velocities greater and less than the ion velocity. This procedure will yield symmetric distributions and two different values for the threshold energy. The midpoint between the two values corresponds to the cooling energy. In the present experiment, however, the relatively heavy ion under study prevented us from tuning the electron energy to observe detachment for the case when the electron velocities were less than the ion velocity. Instead, it was necessary to rely on an indirect method to determine the cooling energy. The stored lifetime of the ions in the ring increases when the electron beam energy is tuned to the cooling energy. This increase in the lifetime is due to the fact that the ions, when they are cooled, move on a more central path around the ring. This, in turn, decreases the probability that the ions will be scattered out of the orbit of the ring due to collisions with the residual gas. So, we were able to determine the cooling energy by simply changing the electron energy while observing the stored lifetime of the ion beam.

6. Discussion

In order to evaluate our results, we made use of previously published potential curves. Unfortunately, only a few such curves are available due to the lack of reliable spectroscopic data. The potential curves are shown in Fig. 3. All possible symmetries and multiplicities of the molecular states relevant to the present work are identified and listed in Table I (for energies below 17.9 eV). This identification was achieved using the Wigmer and Wittner correlation rules [31]. For the negative ion, we used the results of a CI calculation of Ha and Zumofen [10]. These authors calculated potential curves for the two first electronically excited states ($a^3\Pi$ and $A^1\Pi$) as well as the $^1\Sigma^+$ ground state. The $^3\Pi$ and $^1\Pi$ states, which are displayed in Fig. 3, correlate to $C^-(^2D) + N(^4S)$ and $C^-(^2D) + N(^2D)$ dissociation channels, respectively.

Other curves (not shown here), corresponding to different molecular symmetries and multiplicities, also correlate to these two dissociation limits (34 in total, see Table I). Moreover, three other Σ^+ states of different multiplicities correlate to the limit $C^-(^4S) + N(^4S)$, in addition to the $^1\Sigma^+$ ground state. For the neutral states, the curves are taken from Lavendy *et al.* [31] who computed all the $^2\Sigma^+$ and $^2\Pi$ states lying in the range 3.8–17.4 eV using self-consistent field + CI wavefunctions. These states are among those listed in Table I (rows 4 to 9). This table summarizes all possible symmetries and multiplicities for the molecular states that correlate to the ten lowest C + N neutral dissociation limits. It should be stressed that Lavendy *et al.* did not consider symmetries other than Σ^+ and Π . This includes, in particular, those of Σ^-, Δ, Φ and Γ character that account for 13, 13, 5 and 1 of the molecular states, respectively. A total of 73 neutral states have to be considered for the ten limits mentioned above.

The next problem was to establish a consistent energy scale to connect the relevant potential curves. Since, we have performed electron impact collisions on CN^- ions, it seems reasonable to consider the origin of the energy scale at the zero ro-vibrational level of the ground state of this, the $^1\Sigma^+$ state. Since the electron affinity of the CN radical is known with rather high accuracy, it was not difficult to

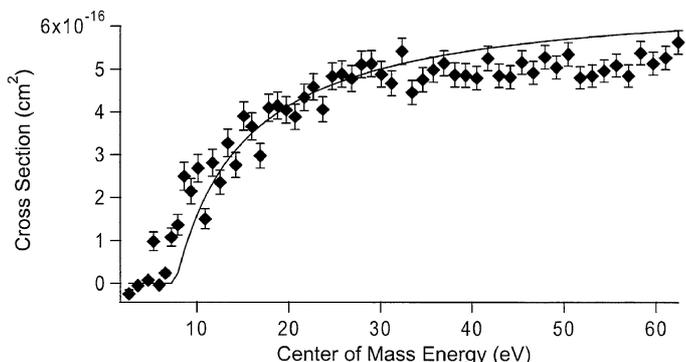


Fig. 2. Absolute cross-section for electron impact detachment of CN^- . The points represent the experimental data and the solid line is a fit to the semi-classical model developed by Andersen *et al.* [5,7]. The fit was performed by using the datapoints between 11 eV and 32 eV.

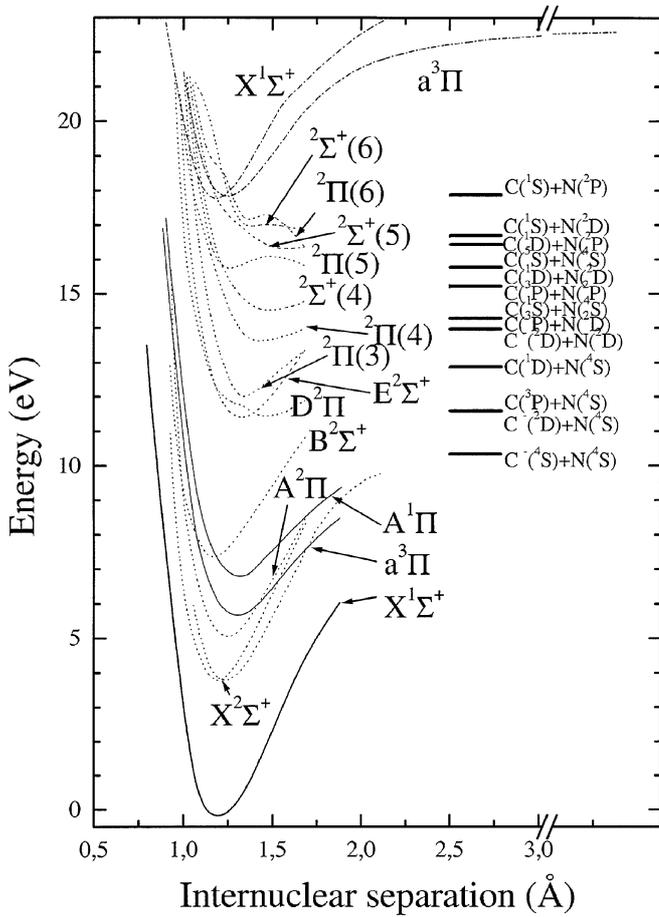


Fig. 3. Potential energy curves relevant to this work [10,31,32].

place the ground state of the negative ion with respect to its neutral parent. On the other hand, it is less trivial to place the ground state of the positive ion relative to that of the parent neutral. To do this we have used a value of 14.01(0.03) eV for the ionisation energy of CN. This value was obtained by subtracting the 5.42(0.02) eV bond strength of H–CN (Morley *et al.* [33]) from the 19.43(0.01) eV photoionisation appearance potential of HCN (Berkowitz *et al.* [34]). This ionisation energy is not the one recommended in the NIST database, which is 13.6 eV [35]. The potential curves shown in Fig. 3 are valuable in understanding the detachment process. One can see that of the twelve states of Σ^+ and Π symmetries calculated by Lavendy *et al.*, nine are bound states of the neutral CN radical (the lowest ones). In fact, among the overall 73 states that we have listed through use of the correlation rules, a majority are expected to be associated with bound states. In the absence of any selection rules for processes involving electron collisions, any of the listed states can, in principle, be reached. The neutral states produced in the electron detachment of molecular negative ions for example, can further stabilise by radiative decay, a process governed by selection rules. The upper $^2\Sigma^+$ (5, 6) and $^2\Pi$ (6) states of CN, calculated by Lavendy *et al.*, could very well contribute to the very weak dissociation channel (3.3) observed. As mentioned in the previous section on negative ion potential curves, there are a total of 40 states that correlate to the three lowest negative ion limits and only three of these are displayed in Fig. 3. Electron impact excitation from the CN^- ($X^1\Sigma^+$, $v = 0, 1$) ion state can occur and, for example, the $a^3\Pi$ and $A^1\Pi$ could be

Table I. Symmetries and multiplicities of the relevant molecular states at energies below 17.9 eV.

	Σ^+	Σ^-	Π	Δ	Φ	Γ	Number of states
$\text{C}^-(^4\text{S}) + \text{N}(^4\text{S})$ ($2S + 1 = (1, 3, 5, 7)$)	1						4
$\text{C}^-(^2\text{D}) + \text{N}(^4\text{S})$ ($2S + 1 = (3, 5)$)	1		1	1			6
$\text{C}^-(^2\text{D}) + \text{N}(^2\text{D})$ ($2S + 1 = (1, 3)$)	3	2	4	3	2	1	30
$\text{C}(^3\text{P}) + \text{N}(^4\text{S})$ ($2S + 1 = (2, 4, 6)$)	1		1				6
$\text{C}(^1\text{D}) + \text{N}(^4\text{S})$ ($2S + 1 = (4)$)		1	1	1			3
$\text{C}(^3\text{P}) + \text{N}(^2\text{D})$ ($2S + 1 = (2, 4)$)	2	1	3	2	1		18
$\text{C}(^1\text{S}) + \text{N}(^4\text{S})$ ($2S + 1 = (4)$)		1					1
$\text{C}(^3\text{P}) + \text{N}(^2\text{P})$ ($2S + 1 = (2, 4)$)	1	2	2	1			12
$\text{C}(^1\text{D}) + \text{N}(^2\text{D})$ ($2S + 1 = (2)$)	2	3	4	3	2	1	15
$\text{C}(^5\text{S}) + \text{N}(^4\text{S})$ ($2S + 1 = (2, 4, 6, 8)$)	1						4
$\text{C}(^1\text{D}) + \text{N}(^2\text{P})$ ($2S + 1 = (2)$)	2	1	3	2	1		9
$\text{C}(^1\text{S}) + \text{N}(^2\text{D})$ ($2S + 1 = (2)$)		1	1	1			3
$\text{C}(^1\text{S}) + \text{N}(^2\text{P})$ ($2S + 1 = (2)$)	1		1				2

reached. The population of these excited states would radiatively decay to the $^1\Sigma^+$ ground state with lifetimes, according to our earlier calculation, of 21 ms and 269 ns, respectively. Of course, this process of pure excitation could not be studied in a storage ring since the excited CN^- ion will continue to circulate in the ring. This process might, however, affect states other than the three bound negative ion states displayed in Fig. 3. This includes, for example, some of the 40 states that are listed in Table I. Some of these states are purely repulsive and certainly contribute to the $8(\pm 4)\%$ of the flux that we measured to branch into the dissociative channel $\text{C}^- + \text{N}$.

Thermal rate coefficients can also be extracted from the pure detachment cross section curve, using the formula

$$\alpha(T_e) = \frac{8\pi m_e}{(2\pi m_e k T_e)^{3/2}} \int_0^\infty E_{\text{cm}} \sigma(E_{\text{cm}}) e^{-\frac{E_{\text{cm}}}{k T_e}} dE_{\text{cm}}. \quad (12)$$

The rates are displayed in Fig. 4 as a function of the electron temperature. They exhibit the same general trend that was observed for the detachment cross sections. There is a threshold followed by a maximum at about $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. However, instead of a plateau, there is a smooth decrease of the rates at large temperatures.

We now turn to the second issue that we attempted to address in this work, namely the search for the possible existence of a doubly charged negative ion that should have appeared as a near-threshold resonance in the detachment curve. The solid line in Fig. 2 represents a fit to our experimental data, using a semi-classical formalism developed by Andersen *et al.* [5,7]. The fit is performed using datapoints between 11 eV and 32 eV. The departure of the experimental data from the fit at larger energies is

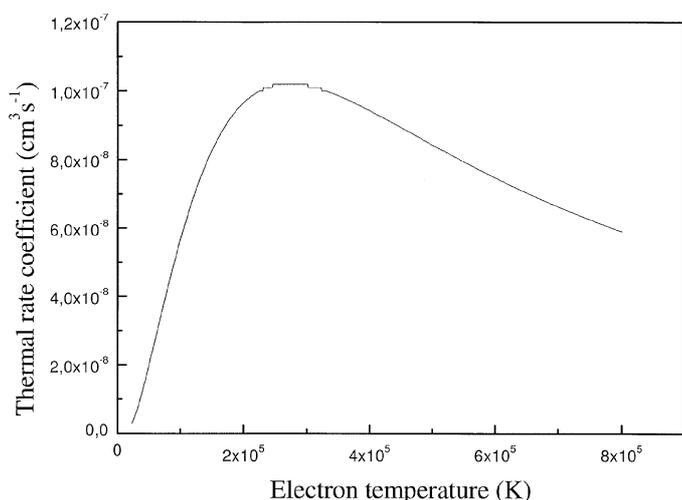


Fig. 4. The thermal rate coefficients as a function of electron temperature for electron impact on CN^- .

expected since the fit describes only threshold behaviour. In a comparison of this fit and our data in the threshold region we find a small, but statistically significant discrepancy; all the datapoints between 5 and 10 eV are larger than the value predicted by the fit. The enhancement of the cross section in this region could imply the existence of a resonance associated with the production and decay of a doubly charged negative ion. Unfortunately, the statistical quality of the data prevents us from conclusively identifying the cross section enhancement with existence a resonance caused by a doubly charged negative ion. The position and width of the observed enhancement is, however, consistent with the observation of doubly charged negative ions observed in detachment cross sections of other molecular ions, such as BN^- [8]. It is also interesting to note that the CN^{2-} ion, if produced, would be unable to correlate at large internuclear separations to the $\text{C}^- + \text{N}^-$ dissociation channel, since it is well known that N has a negative electron affinity.

To conclude, we have measured the absolute cross section for single detachment in collisions between electrons and the CN^- ion. The experiment was performed in the heavy ion storage ring, CRYRING. The energy range studied was from threshold to about 60 eV. The cross section rose from zero at threshold to a maximum of about $5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ just below 30 eV, after which it remained essentially constant. A slight enhancement of the cross section in the threshold region may be due to the presence of a resonance associated with the doubly charged negative ion CN^{2-} . The statistical quality of the data, however, does not allow us to make a conclusive identification at this time. A storage ring is well suited for investigating electron-negative ion collisions from threshold to well past the maximum in the cross section. It also allows one to make absolute measurements of the cross section. Such measurements are of value in the modelling of terrestrial and astrophysical plasmas. We intend to continue these studies on atomic, molecular and cluster negative ions.

Acknowledgements

This work was supported by the Swedish Foundation for International Cooperation in Research and Higher Education (STINT), Swedish National Science Research Council (NFR), the IHP programme of EC under contract

HPRN-CT-2000-00142 and the Manne Siegbahn Laboratory through their program for new external users. We thank the staff of the Manne Siegbahn Laboratory for their invaluable help and use of the heavy ion storage ring facility. D. J. P. acknowledge the support from Jubileumsfonden vid Göteborgs Universitet.

Note added in proof:

The existence of the resonance associated with the doubly charged CN^- ion that is discussed in the present paper has recently been confirmed by Andersen *et al.* [36].

References

- Andersen, T., Haugen, H. K. and Hotop, H., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **28**, 1511 (1999).
- Andersen, T., Andersen, H. H., Balling, P., Kristensen, P. and Petrunin, V. V., *J. Phys. B* **30**, 3317 (1997).
- Scheer, M., Bilodeau, R. C., Brodie, C. A. and Haugen, H. K., *Phys. Rev. A* **58**, 2844 (1998).
- Hanstorp, D. *et al.*, *Adv. Quant. Chem.* **30**, 311 (1998).
- Andersen, L. H., Mathur, D., Schmidt, H. T. and Vejby-Christensen, L., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 892 (1995).
- Andersson, K. *et al.*, *Eur. Phys. J. D.* **13**, 323 (2001).
- Andersen, L. H. *et al.*, *Phys. Rev. A* **53**, 2371 (1996).
- Pedersen, H. B. *et al.*, *Phys. Rev. A* **60**, 2882 (1999).
- Taylor, P. R., Bacskay, G. B. and Hush, N. S., *J. Chem. Phys.* **70**, 4481 (1979).
- Ha, T. K. and Zumofen, G., *Mol. Phys.* **40**, 445 (1980).
- Li, J., Zhu, T., Cramer, C. J. and Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem. A* **102**, 1820 (1998).
- Cummins, P. L. and Gready, J. E., *Chem. Phys. Lett.* **225**, 11 (1994).
- Cotton, F. A. and Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Chemistry", (Wiley-Interscience, New York, 1972).
- Chadwick, B. M. and Edwards, H. G. M., "Molecular spectroscopy", Vol. 1, (Chemical Society, London, 1972).
- Bazhin, A. I., Rausch, E. O. and Thomas, W. E., *J. Chem. Phys.* **65**, 3897 (1976).
- Tolk, N. H. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 134 (1981).
- Bosch, M. A. and Rossinelli, M., *Bull. Am. Phys. Soc.* **21**, 590 (1976).
- von der Heyden, E. and Fischer, F., *Phys. Stat. Sol.* **69b**, 63 (1975).
- Guyot-Sionnest, P. and Tadjeddine, A., *Chem. Phys. Lett.* **172**, 341 (1990).
- Pulm, H. *et al.*, *Chem. Phys.* **92**, 457 (1985).
- Matti-Maricq, M., Smith, M. A., Simpson, C. J. S. M. and Ellison, G. B., *J. Chem. Phys.* **74**, 6154 (1981).
- Strömholm, C. *et al.*, *Phys. Rev. A* **54**, 3086 (1996).
- Peabody Scientific, Peabody, Massachusetts, USA.
- Rosén, S. *et al.*, *Faraday Discuss.*, **115**, 295 (2000).
- Neau, A. *et al.*, *J. Chem. Phys.* **113**, 1762 (2000).
- Lampert, A. *et al.*, *Phys. Rev. A* **53**, 1413 (1996).
- Lefebvre-Brion, H. and Field, R. W., "Perturbations in the spectra of diatomic molecules", (Harcourt Brace Jovanovich Publishers, Academic Press INC., 1986), p. 93.
- Herzberg, G., "Molecular spectra and molecular structure", Vol. 1 – Spectra of diatomic molecules, (Krieger publishing company, Malabar, Florida, 1950), p. 521.
- Botschwina, P., *Chem. Phys. Lett.* **114**, 58 (1985).
- Herzberg, G., "Molecular spectra and molecular structure", Vol. 1 – Spectra of diatomic molecules, (Krieger publishing company, Malabar, Florida, 1950), p. 318.
- Lavendy, H., Gandara, G. and Robbe, J. M., *J. Mol. Spectr.* **106**, 395 (1984).
- Hirst, D. M., *Mol. Phys.* **82**, 359 (1994).
- Morley, G. P., Lambert, I. R., Ashfold, M. R., Rosser, K. N. and Western, C. H., *J. Chem. Phys.* **97**, 3157 (1992).
- Berkowitz, J., Chupka, W. A. and Walter, T. A., *J. Phys. Chem.* **50**, 1497 (1969).
- <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- Andersen L. H. *et al.* *J. Chem. Phys.* **115**, 3566 (2001).

Storage ring measurements of the dissociative recombination and excitation of the cyanogen ion $\text{CN}^+(X^1\Sigma^+ \text{ and } a^3\Pi, \nu=0)$

A. Le Padellec

Department of Physics, Stockholm University, Box 6730, S-113 85 Stockholm, Sweden

J. B. A. Mitchell

Physique des Atomes, Lasers, Molécules, et Surfaces, UMR 6627 du CNRS, Université de Rennes I, 35042 Rennes Cedex, France

A. Al-Khalili

Department of Physics, Stockholm University, Box 6730, S-113 85 Stockholm, Sweden

H. Danared and A. Källberg

Manne Siegbahn Laboratory, Stockholm University, S-104 05 Stockholm, Sweden

Å. Larson

Department of Physics, Royal Institute of Technology (KTH), S-100 44 Stockholm, Sweden

S. Rosén

Department of Physics, Stockholm University, Box 6730, S-113 85 Stockholm, Sweden

M. af Ugglas

Manne Siegbahn Laboratory, Stockholm University, S-104 05 Stockholm, Sweden

L. Vikor and M. Larsson

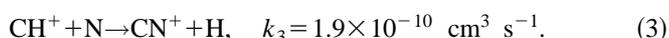
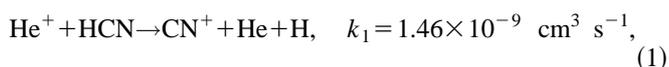
Department of Physics, Stockholm University, Box 6730, S-113 85 Stockholm, Sweden

(Received 28 August 1998; accepted 23 September 1998)

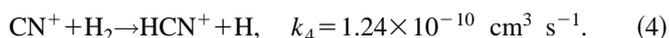
Absolute cross sections and rate coefficients were measured for the dissociative recombination of $\text{CN}^+(X^1\Sigma^+ \text{ and } a^3\Pi, \nu=0)$ with electrons using the heavy ion storage-ring CRYRING at Stockholm University. The $a^3\Pi$ state that lies only 0.08 eV above the $X^1\Sigma^+$ ion ground state is most certainly populated in the ion beam injected into CRYRING, as this is a long-lived excited state. Over the 1 meV–3 eV energy range that was investigated, two energy dependencies were found for the cross sections, namely $E^{-1.05}$ below 0.1 eV and $E^{-1.41}$ above 0.4 eV. The energy domain 0.1–0.3 eV exhibits a resonant structure. Branching fractions over the final atomic product states were determined using a position sensitive imaging detector. Thermal rate coefficients are deduced from the measurements and the efficiency displayed by the dissociative recombination mechanism is typical of that of a diatomic ion ($3.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ at room temperature). Cross sections for the dissociative excitation process are also reported and their magnitude at the plateau are unusually large. This may be explained by the number of potential curves which can be populated at moderate collision energy ($<10 \text{ eV}$) for the CN^+ ion. © 1999 American Institute of Physics. [S0021-9606(99)00201-9]

I. INTRODUCTION

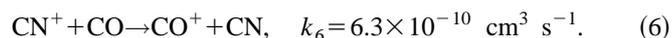
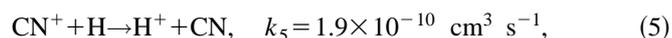
One might wonder why the cyanogen ion, CN^+ has not been reported in interstellar clouds.¹ A possible explanation could be that the CN^+ ion is efficiently formed by the following ion–molecule reactions:²



However, it may be efficiently removed by reactive collisions with H_2 ,



In addition, if the H or CO densities are large enough (CO is the second most abundant molecular species in such clouds), the cyanogen ion might also be removed by



The same point could be made, however, about ion removal by fast ion–molecule reactions involving the very reactive CH^{+3} and CO^+ ions. Nevertheless, these two species have been detected in the interstellar medium, $\text{CO}^{+4,5}$ being present not only in the hot layers of photon dominated regions (PDRs) where a significant fraction of hydrogen is present in its atomic form, but also toward a PDR associated with a reflection nebula in the vicinity of a Be star, where its presence is not understood at all.⁶ The case of the methyldyne cation CH^+ is even more perplexing since the steady

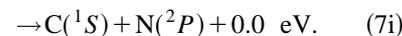
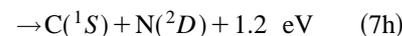
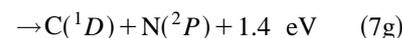
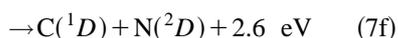
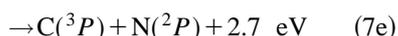
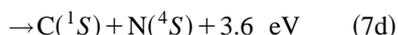
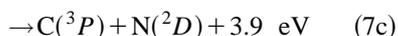
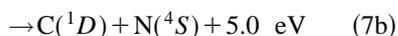
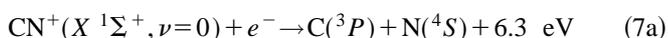
state chemical models completely fail to reproduce the large CH^+ abundance by at least one order of magnitude. Moreover, from the point of view of ion formation (and energetics), the situation might be much more favorable for CN^+ than for CH^+ because its formation by $\text{C}^+ + \text{NH} \rightarrow \text{CN}^+ + \text{H}$ is exothermic by 1.9 eV whereas the equivalent reaction $\text{C}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}^+ + \text{H}$ is endothermic by 0.4 eV.⁷

Of course, one has also to consider the abundance of the different reactants. Since NH is a minor component while H_2 is by far the major one, the net efficiency of these two ion-molecule reactions might be somehow balanced. In order to avoid the difficulty of a reaction which is energetically forbidden at the low temperatures that typically prevail in the interstellar medium (10–100 K), it has been suggested that some extra energy might be carried either by kinematically hot C^+ ions or by vibrationally excited H_2 . Models have been proposed in which the methylidyne cations are formed in shock-heated regions (Elitzur and Watson,^{8,9} Van Dishoeck and Black¹⁰). These models have encountered some difficulties as discussed by Gredel *et al.*,¹¹ who has suggested as an alternative that turbulence can provide sufficient kinetic energy to overcome the endothermicity of the reaction.

The dissociative recombination (DR) process is very often a major sink for molecular ions and competes with ion-molecule reactions in the interstellar clouds, at least if the electron fraction is sufficiently large (10^{-3}). Methylidyne, cyanogen, and carbon monoxide ions display thermal rate coefficients (at 300 K) that one may expect for diatomic molecules, namely $1.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ for CH^+ ,¹² $3.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ for CN^+ (this work), and 1.9–2.75 $\times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ for CO^+ ,^{13,14} and even larger values at lower electron temperatures. From all the facts given above, the cyanogen ion should be present in the interstellar medium and its discovery is most certainly a question of time.

There is another important research field where the dissociative recombination process is found to play an important role: the chemistry of the planetary atmospheres and of their satellites. To our knowledge, the cyanogen ion has not been reported either in planetary ionospheres (where the hydrogen saturated HCNH^+ ¹⁵ has been found) or in the tails of comets, where its neutral counterpart CN^{I} ¹⁶ has been detected. In principle, the most exothermic channels of the CN^+ DR process could give rise to various atmospheric phenomena, if this ion would be present in ionospheres, including the escape of isotopes from some planetary atmospheres,^{17,18} hot coronae,^{19,20} and the emission of characteristic spectral lines.²¹

At 0 eV center-of-mass collision energy, nine different channels are open:



The exothermicities are calculated from data taken from the literature, and since they are relatively scattered, a later paragraph will address specifically this question. Furthermore, one has to add 0.08 eV to all nine exothermicities in order to get those for the $\text{CN}^+(a^3\Pi, \nu=0)$ DR process. We have found, however, that the two most exothermic limits [Eqs. 7(a) and 7(b)] are, at most, minor channels. This does not mean, however, that the DR mechanism does not play a role in species loss from planetary atmospheres since, for example, only 3.45 eV (total energy) is needed for the nitrogen atoms produced in the DR of N_2^+ to escape from the Martian atmosphere.

The present paper describes the second measurement that has been performed on the dissociative recombination (DR) of CN^+ , an ion that is poorly characterized. A broader energy range was investigated compared with that of the previous single pass merged beams measurement,²² and in addition to this, we have identified the branching ratios for the dissociation channels, which were not investigated in the previous work. This paper also presents some new data concerning the dissociative excitation (DE) process, which has been found to be extremely efficient above threshold.

II. EXPERIMENT

This work was performed using the heavy ion storage ring CRYRING, located at the Manne Siegbahn Laboratory at Stockholm University in Sweden. The basis of the experiment is to merge a beam of mass-selected, stored ions with a cold electron beam over a known distance. By varying the relative velocity of the two beams, one can study ion-electron interactions over a broad range of energies. Of special interest is the ability to reach very low center-of-mass collision energies down to 1 meV,²³ which is essential for the investigation of the DR process. DR is studied by measuring the rate of formation of the neutral fragments that are produced by electron-ion collisions in the interaction region. Whereas the ion beam is held in its circular orbit by means of bending magnets, the neutrals formed in the recombination process pass undeflected through these magnets and enter the “zero degree” arm. They are then detected using either a surface barrier detector or a two-dimensional imaging detector (Fig. 1).

A. Ion source

A conventional hot filament ion source, installed on the MINIS terminal (Fig. 1), was used in the present study. The discharge chamber essentially resembles the Danfysik model 910 heavy ion source. The configuration was originally described by Nielsen.²⁴ The helical coil tantalum filament (0.75 mm in diameter) is heated by 150 W. The cylindrical anode (molybdenum) operates at a potential of 165 V, giving a current limited oscillating discharge of 180 mA. Water cooling to room temperature is applied to the surrounding enclosure. An axially oriented magnetic field from a solenoid is

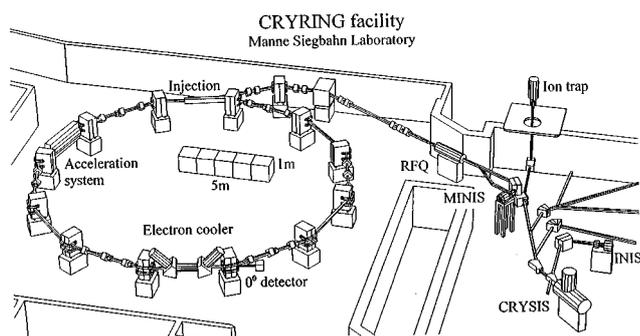


FIG. 1. A view of the heavy-ion storage ring CRYRING at the Manne Siegbahn Institute at Stockholm University. Ions stored in the ring interact with electrons in the electron cooler section (the label "electron cooler" is used because the electron beam can be used to translationally cool the ion beam, at least in light ion cases). Neutral products arising from dissociative recombination events and ion breakups on background gas are detected in the 0° arm (labeled "0° detector").

used to optimize the extracted ion current. The axial ion outlet is a 0.8 mm hole in a molybdenum disk. The total pressure immediately outside the outlet was measured to be 9.0×10^{-6} Torr. The ions were produced from a mixture of nitrogen and methane in a 9 to 1 ratio and great care was taken to avoid contamination of the CN^+ beam by another ion of the same mass (e.g., C_2H_2^+). We verified this by running extended mass spectra on the two pure gases one by one, observing that any forthcoming peak of mass 26 never exceeded 1 nA. We could thus exclude impurities and verify the *in situ* production of CN^+ . Upon leaving the source, the ions were accelerated to 40 keV and further electromagnetically separated in a 90° sector dipole magnet; the radio frequency quadrupole (RFQ), which is situated in the injection line, was used for focusing purposes only. The ions were then accelerated in the ring to an energy of 0.142 MeV per amu (full energy 3.69 MeV). The corresponding half-life of the beam was found to be about 1.7 s.

The DR process is known to be extremely sensitive to the internal excitation of the ion target and normally the ability to prepare these targets in their electronic and vibrational ground states is a considerable advantage offered by the storage ring technique, at least for molecules that have a dipole moment (IR active). A point that had to be clarified, and which had direct relevance to the present case, was the question of whether the source produced long-lived metastable states that would not have time to relax prior to measurements. There are at least two different electronic states that are essential to the present study: the $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Pi$ states. These are extremely close in energy, so much so that they have been found to be degenerate by some authors (Murrell *et al.*²⁵) though distinct by others. There has also been a disagreement concerning the exact identity of the ground state (Wu,²⁶ Shimakura *et al.*²⁷). Most recently, Hirst²⁸ has performed extensive configuration interaction (CI) calculations and has established $^1\Sigma^+$ to be the ground state. In the present work, we rely on these calculations and the potential curves that were calculated from them. We have modified the notations for the three lower states $a^1\Sigma^+$, $1^3\Pi$, and $b^1\Pi$, as they were given by Hirst, to $X^1\Sigma^+$,

$a^3\Pi$ and $A^1\Pi$, respectively, so that they are in conformity with the usual spectroscopic notations. In a recent paper by Reid,²⁹ the state composition of the CN^+ beam formed from electron-impact ionization of different source gases was investigated in detail. The source gas that we have used for the present study was unfortunately not covered by that work. Nevertheless, it is interesting to note that a sizable amount of the $a^3\Pi$ component can be produced and it is the purpose of Sec. II B to show why.

B. Radiative lifetime of the $a^3\Pi$ state and vibrational relaxation times for the $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Pi$ states

The $a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ transition is spin forbidden. It is important to evaluate the radiative lifetime $\tau_{a^3\Pi}$ and compare it with the storage time prior to measurement (6 s after injection). This lifetime is given by the relation:

$$\frac{1}{\tau_{a^3\Pi}} = \left(\frac{\langle a^3\Pi | H_{SO} | A^1\Pi \rangle}{E(A^1\Pi) - E(a^3\Pi)} \right)^2 \times \left(\frac{v(a^3\Pi - X^1\Sigma^+)}{v(A^1\Pi - X^1\Sigma^+)} \right)^3 \frac{1}{\tau_{A^1\Pi}}. \quad (8)$$

The off-diagonal spin orbit matrix element $\langle a^3\Pi | H_{SO} | A^1\Pi \rangle$ is nonzero because the two Π states belong to the same configuration ($3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^1 1\pi^3$); a good approximation of this matrix element would be the spin orbit coupling constant $A(^3\Pi)$, as discussed by Lefebvre-Brion and Field.³⁰ The difference $E(A^1\Pi) - E(a^3\Pi)$ is the energy gap between the $A^1\Pi$ and $a^3\Pi$ states, whereas $v(a^3\Pi - X^1\Sigma^+)$ and $v(A^1\Pi - X^1\Sigma^+)$ denote the transition energies between the $a^3\Pi - X^1\Sigma^+$ and $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ states, respectively. This radiative lifetime $\tau_{A^1\Pi}$ is given in units of seconds by the relation:

$$\frac{1}{\tau_{A^1\Pi}} = 2.026 \times 10^{-6} v^3(A^1\Pi - X^1\Sigma^+) \times \Delta R_e^2(A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+), \quad (9)$$

where the Franck-Condon overlap is assumed to be unity. The transition energy $v(A^1\Pi - X^1\Sigma^+)$ and internuclear separation difference between the $A^1\Pi$ and $X^1\Sigma^+$ states at the bottom of their potential wells $\Delta R_e(A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+)$ are expressed in cm^{-1} and \AA , respectively. Numerical values for these parameters are 8307 cm^{-1} and 0.29 \AA (Hirst²⁸). As a consequence, the radiative lifetime $\tau_{A^1\Pi}$ is found to be $\approx 10 \mu\text{s}$.

The spin orbit coupling constant $A(^3\Pi)$ could not be found for $\text{CN}^+(a^3\Pi)$; we have approximated it by taking that of the isoelectronic C_2 ,³¹ -15.25 cm^{-1} . The energy gap $E(A^1\Pi) - E(a^3\Pi)$ as well as the transition energies $v(a^3\Pi - X^1\Sigma^+)$ and $v(A^1\Pi - X^1\Sigma^+)$ could still be a matter of some discussion. If the energy gap between the $X^1\Sigma^+$ and $A^1\Pi$ states seems to be well established, this is not the case for the $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Pi$ state, whose separation ranges between 0.08 and 0.45 eV. The "true" value is more likely expected to be closer to the lower limit. Depending upon which of these two values is considered, the radiative lifetime $\tau_{a^3\Pi}$ is found to be 5500 and 12 s, respectively. The important point is that even in the most favorable case in

terms of electronic relaxation, the lifetime is comparable to the 6 s delay between injection of the beam and data acquisition. This means that the present measurement most likely refers to a CN^+ beam which is a mixture of the $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Pi$ states.

In order to evaluate the vibrational relaxation times $\tau_{v'}$ for the $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Pi$ states, one needs to calculate the radiative transition probabilities $A_{v'} = 1/\tau_{v'}$ (the rotation of the molecule is not considered here). The probability for a given $(v') \rightarrow (v'')$ transition is related to the dipole moment function μ_e (defined with respect to the center of mass), by the following relation:³²

$$A_{v',v''} = 3.136 \times 10^{-7} v_{v',v''}^3 |\langle \chi_{v'} | \mu_e(R) | \chi_{v''} \rangle|^2, \quad (10)$$

where $v_{v',v''}$ is the transition energy. The numerical factors $v_{v',v''}$ and $\mu_e(R)$ have to be expressed in cm^{-1} and in units of debye, respectively. The factor $|\langle \chi_{v'} | \mu_e(R) | \chi_{v''} \rangle|^2$, for which the vibrational eigenfunctions of the upper and lower vibrational levels are $\chi_{v'}$ and $\chi_{v''}$, respectively, can be approximated by the following relation:³³

$$\langle \chi_{v'} | \mu_e(R) | \chi_{v''} \rangle \approx \left. \frac{d\mu_e(R)}{dR} \right|_{R=R_e} \langle \chi_{v'} | (R - R_e) | \chi_{v''} \rangle. \quad (11)$$

This approximation neglects the quadratic and higher power terms of the expansion of $\mu_e(R)$ as a Taylor series, and assumes also that the electrical dipole moment function is a linear function of R in the region close to $R = R_e$ (equilibrium internuclear separation). The integral on the right-hand side of Eq. (11) can be easily derived from

$$\begin{aligned} \langle \chi_{v'} | (R - R_e) | \chi_{v''} \rangle &= \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega} \right)^{1/2} \\ &\times [\sqrt{v''+1} \delta_{v',v''+1} + \sqrt{v''} \delta_{v',v''-1}], \end{aligned} \quad (12)$$

which implies that the vibrational selection rule for the harmonic oscillator is $\Delta v = \pm 1$. The reduced mass is μ whereas $\hbar\omega$ is the vibrational spacing energy for the harmonic oscillator.

From the work of Hirst,²⁸ values of 1.6 and -1.2 D \AA^{-1} have been derived for the term $(d\mu_e(R)/dR)|_{R=R_e}$, corresponding to the $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Pi$ states, respectively. For these same states, the term $(\hbar/2\mu\omega)^{1/2}$ was found to be 3.6 and $3.9 \times 10^{-2} \text{ \AA}$, respectively. For the $X^1\Sigma^+$ state, we obtained 38, 58, and 115 ms for the vibrational relaxation times of the levels $v=3$, $v=2$ and $v=1$, respectively. The equivalent relaxation times for the $a^3\Pi$ state are 101, 152, and 304 ms. These values have to be considered as upper limits, and all of them are much smaller than the 6 s delay time between the injection and data acquisition. This means that the measurements presented in this publication certainly refer to the $\text{CN}^+(X^1\Sigma^+$ and $a^3\Pi, v=0)$ ions.

C. Surface barrier and two-dimensional imaging detectors

Dissociative recombination and excitation events produce neutral fragments which remain undeflected after their

passage through the dipole chamber following the interaction region. Depending upon which information is needed, the neutrals are either recorded by a conventional energy-sensitive surface barrier detector (DE or DR cross sections) or by a two-dimensional imaging detector (branching fraction measurement).

A position sensitive imaging system records the distance separation between the DR fragments^{14,34} (two dimensions). This detector is positioned 6.3 m behind the electron cooler, in the zero-degree-arm section. DR fragments strike the first of a stack of three multichannel plates (MCPs; diameter = 77 mm), the signal from which produces flashes on a phosphor screen. The light is detected by a CCD (charge coupled device) camera, which is used to image the fragment separations. From these separations, the kinetic energy shared among the fragments is determined. This enables us to identify the dissociation limits. A photomultiplier tube has been used as an event trigger in order to grab the image from the CCD camera and to reduce the high voltage (250 V/100 ns) over the MCP package by means of a fast switch. This switch is used to prevent false coincidences in the camera frames from being taken into account. A background spectrum (taken at a large center-of-mass energy for which the DR signal is negligible) has been measured separately and is dominated by random coincidences and dissociative charge transfer events.

The data were reduced using the following formula, which applies for an individual distance distribution and a given kinetic energy release (the finite length of the interaction region is taken into account):

$$\begin{aligned} P(D) &= \frac{1}{D_{L+1/2} - D_{L-1/2}} \left(\cos^{-1} \left(\min \left(1, \frac{D}{D_{L+1/2}} \right) \right) \right. \\ &\quad \left. - \cos^{-1} \left(\min \left(1, \frac{D}{D_{L-1/2}} \right) \right) \right). \end{aligned} \quad (13)$$

L is the distance to the center of the cooler (6.3 m) whereas l is the length of the interaction region (0.85 m). The maximum distance separations of the fragments when the dissociation occurs at the beginning of the cooler and at the end are, respectively, $D_{L+1/2}$ and $D_{L-1/2}$.

D. Data analysis procedure

The procedure has been described in detail elsewhere,^{14,35} and only the main features will be presented here. Figure 2 shows a typical multichannel analyzer (MCA) spectrum which displays three distinct peaks, corresponding to the C fragments (12/26 of the full energy FE), the N fragments (14/26 of the FE) and the C+N (or CN) fragments (26/26 of the FE), respectively. The C and N fragment peaks were not completely resolved and so for the background peak, we have combined the C and N fragment peaks as done previously in our CO^+ work.¹⁴ There is no problem in proceeding in this way, as long as the destruction rate per ion per second also refers to the same combined peak. We shall denote the integrated number of counts in that combination peak, P_{12} , and the integrated number of counts in the full energy peak (DR) P_3 . Since P_{12} and P_3 also contain some unwanted contributions, the integrated number of counts af-

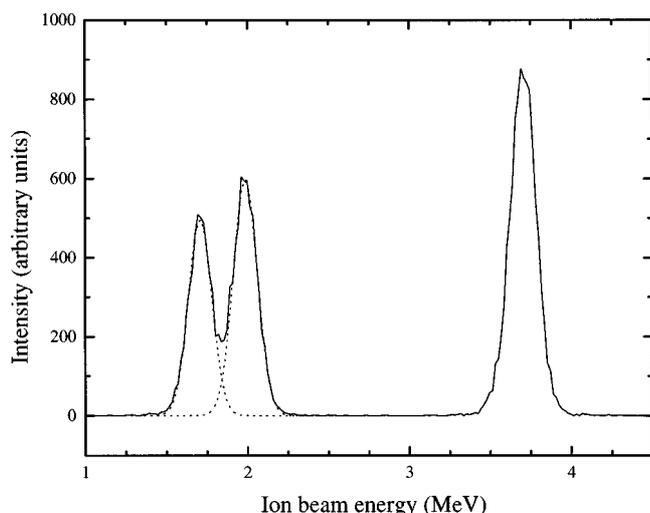


FIG. 2. MCA spectrum taken at 9.35 MeV center-of-mass energy. The peak at full energy (FE) of 3.69 MeV (laboratory frame), P_3 , reflects the DR signal. The peaks at lower energy are due to collisional background, P_{12} .

ter correction are denoted $P_{12\text{cor}}$ and $P_{3\text{cor}}$. Charge transfer between the rest gas in the cooler section (mainly H_2) and the CN^+ ions gives rise to nonsignal counts in P_3 . This contribution can be quantified in different experimental ways, one of which is to record the P_3 peak in an MCA spectrum while turning off the electrons and normalizing it to the $P_{12\text{cor}}$ number of counts. The P_{12} background peak is affected both by dissociative excitation (at elevated collision energies) and by the so-called “trapping” effect (ions trapped in the electron beam that collide with CN^+ ions to form neutral C and/or N fragments). This latter effect was found to be negligible in the present experiment. At a certain relative energy (for a so-called “electron cooler jump”), it can be established that the absolute DR rate coefficient (in units of $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) is given by the following simple relation:³⁶

$$R_{\text{DR}} = R_B \left(\frac{C}{n_e L} \right) \frac{P_{3\text{cor}}}{P_{12\text{cor}}} \quad (14)$$

The circumference of the ring and the length of the interaction region are $C = 51.6$ m and $L = 0.85$ m, respectively, and n_e is the electron density which is electron velocity dependent. The destruction rate per ion and per second R_B is given by the following relation:³⁶

$$R_B = \frac{(dP_{12}/dt)_{t_0}}{I_{t_0}} f e. \quad (15)$$

The ion current I is measured by means of a sensitive ion current transformer³⁷ while simultaneous time-dependent multichannel scaler (MCS) measurements were made of the P_{12} peak at a time t_0 after the acceleration is achieved. The background peaks are used throughout the rest of the experiment as indicators of the magnitude of the ion current in the ring. f is the frequency of the circulating ions in the ring and e is the electron charge. The rest gas destruction rate R_B was found to be on average $17.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (over three different independent measurements).

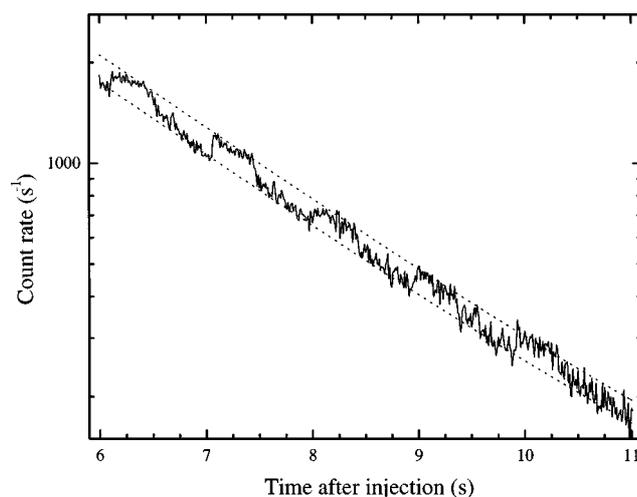


FIG. 3. MCS spectrum taken at 52.7 eV center-of-mass energy. The rise in the count rate is caused by the dissociative excitation process. The lower dashed line fits the collisional background distribution alone whereas the upper one fits the distribution measured at a collision energy of 52.7 eV.

The contribution from the so-called “toroidal” regions of the electron cooler to the measured DR signal was calculated in an iterative procedure described by Lampert *et al.*³⁸ and then subtracted. The “toroidal” regions correspond to the two ends of the electron cooler where the relative velocity between the ion and electron beams is different from that of the straight section. Since in these regions, the ion and electron beams are not collinear, the relative energy is different from that in the central part of the cooler. If for any reason the DR process is somewhat more efficient for an energy slightly higher than the one currently investigated, the result would be that the rate measured at this particular energy would be overestimated. That is the case for molecules that display high energy peaks in their DR cross sections. In the present study where such peak was not seen, the toroidal contribution was negligible.

The dissociative excitation (DE) rates are extracted using a relation similar to Eq. (14). One needs to subtract the contribution due exclusively to the rest gas collisions from the background counts P_{12} that are observed when applying “electron cooler jumps” in an MCS measurement. A typical MCS spectrum at 52.7 eV center of mass is shown in Fig. 3. In general, the only difficulty in the analysis could be that the DE counts and the “trapping” contributions in the MCS are convoluted within one “cooler jump.”³⁵ To avoid this difficulty, one can use the fact that the “trapping” contribution is time dependent. Initially, at time zero after the cooler jump to the detuning energy at which DE is going to be measured, the number of trapped ions is the same as before the cooler jump. Since the electron energy is changed, and since the ionization energy changes with electron energy, the number of trapped ions starts to change. Therefore, the DE contribution can be extracted by using the count rate recorded promptly after the cooler jump.

The variable amount of trapped ions affects the so-called space charge correction of the electron beam (partial neutralization) and hence the electron energy on the axis. Because the phase space cooling was not fully efficient, the determi-

nation of the cooling energy was performed by maximizing the observed DR rate and superposing the mirror spectra taken with positive and negative cooler jumps. In that respect, the two-dimensional imaging detector was very useful because it allowed us to monitor the beam profiles in real time on the phosphor screen. The optimal cooling energy was found to be 79.6 eV. The laboratory electron energy at the center of the beam is nonlinear due to the space charge of the electron beam as shown below:^{35,39}

$$E_e = eU_c - \frac{I_e r_e m_e c^2}{e v_e} (1 - \xi(E_e)) \left[1 + 2 \ln \left(\frac{b}{a} \right) \right]. \quad (16)$$

The electron current, classical electron radius, electron rest mass, and electron velocity are I_e (here 1.61 mA), r_e , $m_e c^2$, and v_e , respectively, and the constant diameters of the electron beam and the beam tube are $a = 4$ cm and $b = 10$ cm, respectively. The potential of the cathode U_c is basically the applied voltage V_c minus a contact potential of about 1 V, and $\xi(E_e)$ is a correction to the space charge density due to the trapped ions originating from ionization of the background gas H_2 . Equation (16) is used in an iterative procedure to obtain the correct electron energy. For CO^+ , the energy uncertainty was evaluated to be of the order of 0.05 eV at 1.0 eV center-of-mass energy, mainly due to the finite size of the ion beam. We evaluate the uncertainties to be of the same order in the present case, the masses of the CO^+ and CN^+ ions being similar. Despite the ions not being efficiently phase-space cooled, the spread in ion velocities (approximately $\Delta v/v = 10^{-3}$) does not contribute significantly to the spread in collision energies. Once again for CO^+ , this contribution was evaluated to be 25 meV at 10 eV, 2.5 meV at 0.1 eV, and 0.25 meV at 1 meV center-of-mass energy. Thus, the spread in collision energies is entirely dominated by the transverse ($kT_{\text{transverse}} = 1$ meV) and longitudinal ($kT_{\text{longitudinal}} = 0.1$ meV) energy spreads in the electron beam. As a consequence, the center-of-mass collision energy scale is not well defined for energies below $kT_{\text{transverse}}$, and hence 1 meV is used as a lower limit for the present energy scale.

In Figs. 4 and 9, which show the DR rates and DE cross sections as a function of the center-of-mass energy, the error bars are purely statistical at the 1σ level and as such represent the uncertainty in the shape of the curve. In addition to the statistical relative uncertainties, there are also absolute systematic uncertainties which have to be considered and are not represented. The systematic uncertainty in the destruction rate R_B is estimated to be about 10%,³⁷ the circumference of the ring C is uncertain to less than 1%, the electron current is measured to 2% accuracy, the current distribution is uncertain to no more than 7%,^{40,41} and the uncertainty in the length of the interaction region L is estimated to be on the order of 10%. Combining these sources of error quadratically yields a total systematic uncertainty of about 16%, estimated to be at a level equivalent to 1σ . Thus, the curves in Figs. 4 and 9 presenting the experimental and extrapolated results could be shifted up or down by 16% within the uncertainty.

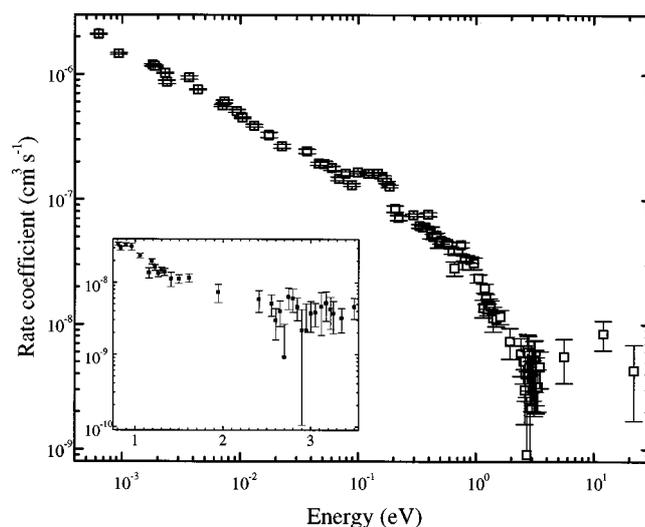


FIG. 4. Absolute dissociative recombination rate coefficients in the energy range 0.63 meV–21.9 eV. The region 0.8–3.5 eV, which is particularly rich in structures, is enlarged. The error bars are purely statistical at the 1σ level.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Dissociative recombination cross sections and related parameters

Figure 4 displays the DR rate coefficients measured as a function of the center-of-mass energy for the $CN^+(X^1\Sigma^+ \text{ and } a^3\Pi, \nu=0)$ ions. Between 0.001 and 1 eV, the DR rate coefficients exhibit a rapid falloff of two orders of magnitude. This explains why the statistical error bars are somewhat larger at higher energy, but despite this, the shape of the curve is displayed with reasonable accuracy. Some structures show up in the intermediate energy range and higher, and great care was taken to ensure that these are real. That located between 0.1 and 0.3 eV is certainly the most spectacular in terms of magnitude. The region 1–3.5 eV is also particularly rich, as shown in the enlarged part of Fig. 4. One question is to decide if the structure between 4 and 30 eV is characteristic of a DR high energy peak. Such peaks have been observed in the cases of HD^+ ,⁴² H_3^+ ⁴³ (and its isotopomers^{44,45}), and HeH^+ ,³⁶ and this phenomenon is attributed to the so-called direct DR mechanism. Such structures have not, however, been observed for heavier diatomic molecular ions.^{14,35,46,47} While performing the experiment, the last three points displayed on the graph gave negative contributions to the DR rates and this was due to the fact that we did not correct the P_{12} peak for its dissociative excitation contribution. When the complete analysis was performed afterwards, these points turned out to give positive contributions, but then it was too late to investigate this energy region in more detail. In fact, the data points in this region are at the limit of the experimental sensitivity in any case. To conclude, if the high energy peak is real, then it is a small one.

Figure 5 displays our deconvoluted cross sections together with those from Le Padellec *et al.*²² measured using a single-pass merged beams apparatus. The Fourier transform based deconvolution procedure is described in detail elsewhere.⁴⁸ One has to be extremely cautious to ensure that

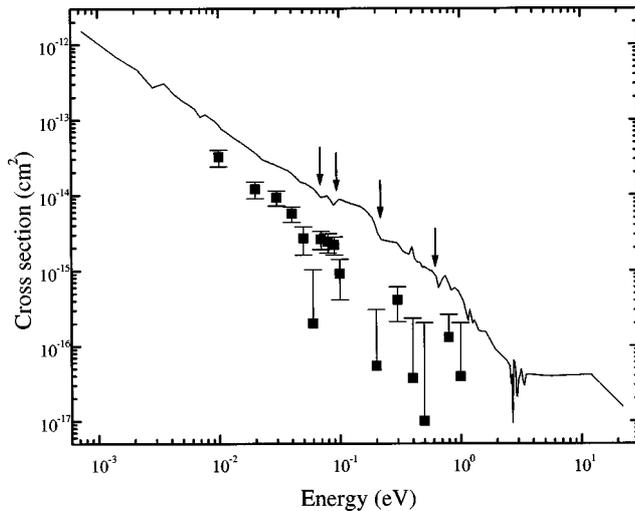


FIG. 5. Absolute dissociative recombination cross sections between 0.74 meV and 21.9 eV. The full drawn line shows the cross section as derived from the measured rate coefficients, using a deconvolution procedure described in Ref. 48, with the following electron temperatures: $kT_{\text{longitudinal}} = 0.1$ meV and $kT_{\text{transverse}} = 1$ meV. The closed squares (■) show the cross sections from Ref. 22. The vertical arrays indicate the common observation of structures in the DR cross sections.

no artificial structures will appear when applying it. This has been achieved by performing an extensive check of the output solutions while changing the energy steps between the interpolated experimental points. We claim therefore that all the structures that show up in that graph are real. We have found a cross-section energy dependence over the range from 0.4 to 3 eV of

$$\sigma(E_{\text{cm}}) = 1.49 \times 10^{-15} \left(\frac{0.4}{E_{\text{cm}}} \right)^{1.41}. \quad (17)$$

This energy dependence is steeper than that expected from the so-called direct process, i.e., E^{-1} , which is observed below 0.1 eV:

$$\sigma(E_{\text{cm}}) = 8.00 \times 10^{-14} \left(\frac{0.01}{E_{\text{cm}}} \right)^{1.05}. \quad (18)$$

Despite the large disparity in luminosity between the single pass and storage ring apparatuses, the shapes of the cross section curves are globally similar. The signal to charge-transfer background was 0.038 and 0.007 at 0.01 and 0.1 eV, respectively, for the single pass experiment, whereas it was 0.78 and 0.59 at the same energies in the present work. This could explain why the structures indicated with their error bars in Fig. 5 appear to be much deeper in the single pass case, for which the statistics were much poorer. Another difference is the magnitude of the cross section at a given center-of-mass energy. In their previous paper, the authors of the single pass work stressed the question of the efficiency of the surface barrier detector at 350 keV. They therefore quoted their data as a lower limit to the actual cross sections. We had to face a similar problem in the present work but since the ion beam energy is more than ten times larger, we assumed a unit efficiency.

Figure 6 displays the thermal rate coefficient as a function of the electron temperature. The DR efficiency is char-

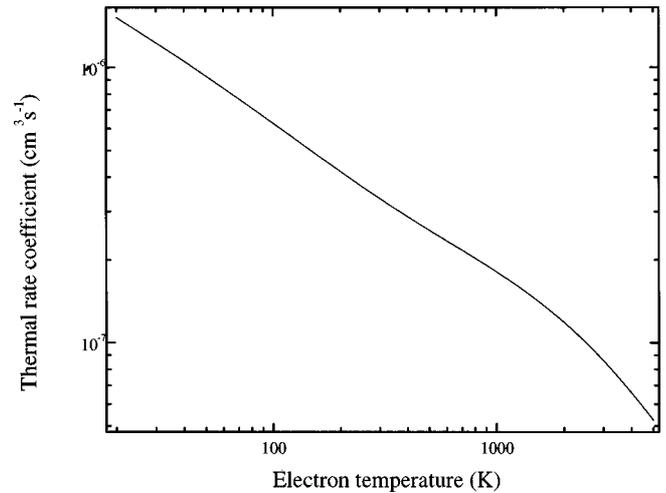


FIG. 6. DR thermal rate coefficients in the electron temperature range 20–5000 K.

acteristic of that of a diatomic ion, namely $3.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ at room temperature (1.75, 2.00, and 2.75 in $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ units were found, respectively, for N_2^+ ,³⁵ O_2^+ ,⁴⁷ and CO^{+14} using CRYRING). Over the range 20–2000 K, we found a temperature dependence of

$$\alpha(T_e) = 1.50 \times 10^{-6} \left(\frac{20}{T_e} \right)^{0.55}. \quad (19)$$

This means that if the cyanogen ion is present in the dark interstellar clouds, as we have speculated in Sec. I, and if the electron fraction is large enough, the DR process might play an important role.

B. Final state branching fractions

The final state branching fractions for the exothermic channels were determined from five different distance distribution spectra taken at different center-of-mass energies. These branching fractions were obtained after subtraction of the background contribution to the signal, by fitting each distance distribution spectrum with a linear combination of the individual distance distributions for a given kinetic energy release, KER [see Eq. (13)].

In most cases, when these KER values can be calculated with reasonable accuracy, they are used as fixed parameters in the fitting procedure. Here, it was not possible to proceed directly this way because of the spread in the experimental values for the CN^+ dissociation energy (we specifically address this point in the next paragraph). From the literature, it seems that some attempts were made to measure the ionization potential of the CN radical, to which the dissociation energy of the CN^+ ion is directly connected. It seems also that it might not to be an easy task considering the fact that the available experimental data are quite scattered. Moreover, we had to account for the presence of the metastable $a^3\Pi$ state in the ion beam, which gave rise to nine extra kinetic energy releases. These are very close in energy to those of the $X^1\Sigma^+$ ground state ion. For the well-defined 0 eV center-of-mass energy, we have first adjusted the KER values in order to match the experimental and fitted spectra

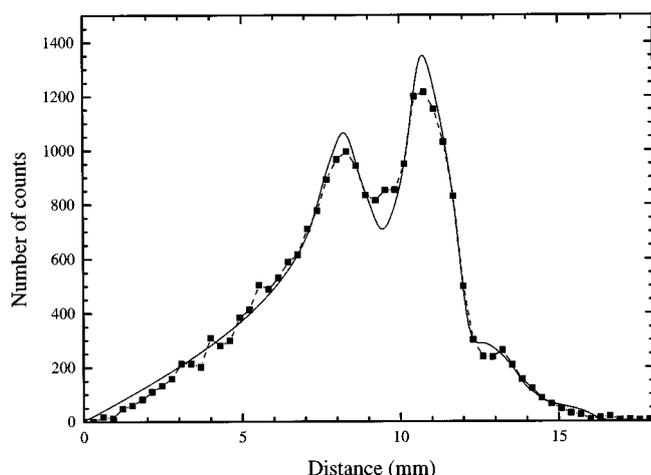


FIG. 7. Distance spectrum for branching fraction determination. The closed square (■) shows experimental data taken at 0 eV center-of-mass energy whereas the full drawn line shows a best fit to the experimental data. The scale is 0.31 mm per pixel. Note therefore that the distribution does not directly reflect the branching fractions.

with regard to their distance separation scale. This shift in the KER values was found to be +0.30 eV, but one must be aware of the fact that this approach can result in an error of ± 0.2 eV for this shift value. The $a^3\Pi$ state most certainly contributed to this shift. Nevertheless, the branching values did not display any sensitivity with regard to this uncertainty. In a second step, we have used these KER values as fixed parameters in order to fit the other spectra measured at higher energies. Over the energy range that was investigated in the present work, no additional channel opened up.

Because of the (very) small energy gap between the KER values corresponding to the $C(^3P)+N(^2D)/C(^1S)+N(^4S)$, $C(^3P)+N(^2P)/C(^1D)+N(^2D)$, and $C(^1D)+N(^2P)/C(^1S)+N(^2D)$ limits (3.9–3.6, 2.7–2.6, and 1.4–1.2 eV, respectively), it is not possible to give individual final state branching fractions for all of them (limitation due to the spatial resolution of our detector). We can only present global results for pairs of close lying limits.

The distribution of distances measured at 0 eV center-of-mass energy is shown in Fig. 7. At this energy, the DR process does not result in ground state atomic fragments [$<1.8\% C(^3P)+N(^4S)$], in contrast to what was found for the dissociative recombination of CO^+ . Moreover, the second most exothermic limit $C(^1D)+N(^4S)$ is not significantly populated either (3.8%). The main contributing channels come in pairs, namely the $C(^3P)+N(^2D)/C(^1S)$

+ $N(^4S)$, $C(^3P)+N(^2P)/C(^1D)+N(^2D)$, and $C(^1D)+N(^2P)/C(^1S)+N(^2D)$ limits with branchings of 14.2%, 56.1%, and 25.5%, respectively. The less exothermic $C(^1S)+N(^2P)$ channel was not found to be significantly populated ($<1.4\%$).

We have carried out branching fraction determinations at higher energies, namely at 0.06, 0.10, 0.15, and 0.35 eV. The choice of these energy values was made after we have observed a structure in the rate coefficients curve between 0.07 and 0.2 eV (see Fig. 4). We have found that the branching fractions presented above are constant over the whole energy range and within the experimental uncertainties. The results are summarized in Table I. It cannot be excluded, of course, that the branchings within a given “pair” of asymptotic limits could vary with regard to energy, but the present data could not allow us to address this question.

C. Interpretation and discussion of the DR results

The general impression that one has concerning the CN^+ literature is the general paucity and disparity of the data. We have mentioned the disagreement concerning the identity of the electronic ground state. In order to evaluate our results, we have relied on the most recent *ab initio* calculations by Hirst.²⁸ Very little information is available concerning the repulsive states of the CN molecule that are needed in order to give a qualitative interpretation of the DR process. No experimental photodissociation studies have been carried out so far, so we have to rely on a 15 year old theoretical study by Lavendy *et al.*,⁴⁹ where some attempts were made to evaluate the oscillator strengths, radiative lifetimes, and photodissociation cross sections for the CN molecule (based on configuration interaction calculations). It is also interesting to note the existence of another, even older, publication by Schaeffer *et al.*,⁵⁰ in which potential energy curves for the low-lying states of CN were calculated. Some dissociative routes of the $^2\Sigma^+$, $^2\Sigma^-$, $^4\Sigma^+$, $^6\Sigma^+$, $^8\Sigma^+$, $^2\Pi$, $^4\Pi$, $^6\Pi$, $^2\Delta$, $^4\Delta$, $^2\Phi$, $^4\Phi$, and $^2\Gamma$ states are included therein. In order to correlate the ion potential curves by Hirst²⁸ and the neutral (dissociative) potential curves by Lavendy *et al.*⁴⁹ on the same graph (in Fig. 8), we have used a value of $14.01(\pm 0.03)$ eV for the ionization energy of CN. This value was obtained by subtracting the $5.42(\pm 0.02)$ eV bond strength of H–CN (Morley *et al.*⁵¹) from the $19.43(\pm 0.01)$ eV photoionization appearance potential of HCN (Berkowitz *et al.*⁵²). The CN^+ dissociation energy for the $C^+(^2P)+N(^4S)$ limit is then $4.99(\pm 0.05)$ eV. From that number, we have calculated the DR exothermicities as they are given in

TABLE I. Relative branching fractions in %.

Asymptotic limit	0 eV	0.06 eV	0.10 eV	0.15 eV	0.35 eV
$C(^3P)+N(^4S)$	<1.8	<2.4	<3.1	<2.8	<4.8
$C(^1D)+N(^4S)$	3.8 (2.8)	4.0 (5.5) ^a	4.3 (6.1)	2.5 (5.6)	2.7 (7.7)
$C(^3P)+N(^2D)/C(^1S)+N(^4S)$	14.2 (1.4)	15.2 (3.1)	20.7 (5.3)	15.0 (2.6)	14.3 (6.1)
$C(^3P)+N(^2P)/C(^1D)+N(^2D)$	56.1 (2.6)	57.4 (2.9)	51.8 (3.5)	58.2 (4.0)	61.5 (5.5)
$C(^1D)+N(^2P)/C(^1S)+N(^2D)$	25.5 (1.4)	23.0 (1.4)	21.4 (3.1)	23.9 (1.3)	20.8 (3.1)
$C(^1S)+N(^2P)$	<1.4	<1.0	<2.6	<1.0	<1.9

^aError: $4.0 (\pm 5.5)$.

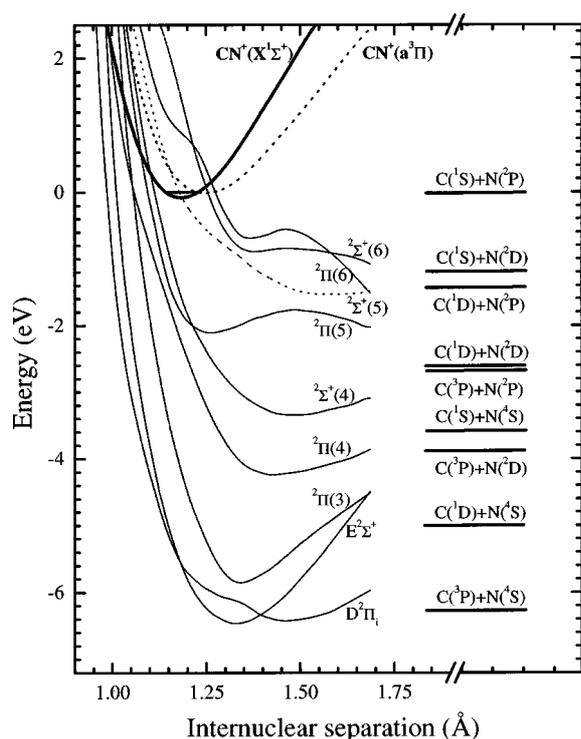


FIG. 8. Potential energy curves which may be relevant for the dissociative recombination mechanism, taken from Refs. 28 and 49. The two important $^1\Sigma^+$ and $^3\Pi$ ionic states are represented by the bold full drawn line and bold dashed line, respectively. The dissociative routes are represented with ordinary full drawn lines, with the exception of the $^2\Sigma^+(5)$ state, which curve cuts the ionic ground state right at the bottom. The respective location of the ionic and neutral states with regard to each other is discussed in the main text; a value of 14.01 eV was used as the ionization energy for CN. The nine asymptotic limits corresponding to the different exothermicities of the DR process are represented.

Eq. (7). On the other hand, the analysis of the two-dimensional imaging spectra suggests a value for the same dissociation energy which lies somewhat lower, $4.69(\pm 0.10)$ eV. As a consequence, the exothermicities given in Eq. (7) would have to be increased by 0.3 eV.

It has often been argued that for the direct DR process to be efficient at low energies there must be at least one (favorable) crossing of a repulsive neutral curve through the lower part of the ionic curve. Among the nine neutral curves that are displayed in Fig. 8, not all of them are suitable to drive the DR via the direct process. The curves labeled $D^2\Pi_i$, $E^2\Sigma^+$, or $^2\Pi(4)$ do not intersect the ion curves ($X^1\Sigma^+$ and $a^3\Pi$) near their minimum but it is conceivable that they may be involved in the noncrossing or tunneling mechanism for DR. This mechanism has been developed in recent years in order to explain the unexpectedly large DR cross sections displayed by H_3^+ ^{53,54} and HeH^+ .⁵⁵ Of course, one may expect a much lower efficiency for the DR tunneling mechanism of the heavier CN^+ ion compared with those of the light hydrides mentioned above. There are two factors, however, that suggest that these $D^2\Pi_i$, $E^2\Sigma^+$, or $^2\Pi(4)$ states do not contribute significantly to the recombination of CN^+ . The energy dependence at low energy is very close to the E^{-1} dependence, which is the signature of the direct process. More persuasively, the dissociation limits for these states are

not observed to be populated in our branching fraction measurements.

The next logical step is then to calculate the Franck-Condon overlaps between the intersecting ion ($X^1\Sigma^+$ and $a^3\Pi$) and neutral dissociative states in order to get an idea about which state(s) would be favored.⁵⁶ For the ground state $X^1\Sigma^+$ ion, we have found that the best overlap is achieved with the state labeled $^2\Sigma^+(5)$, which goes to the $C(1D) + N(2P)$ limit, and whose curve is represented by a dotted line. This state has the most favorable curve crossing with the ion, since it cuts the $X^1\Sigma^+$ state at the bottom of the potential well (at least if one positions the ion curve with regard to the neutral curves using the data available in the literature). For the $a^3\Pi$ state of the CN^+ ion, we have found that the best overlap is achieved with the states labeled $^2\Sigma^+(6)$ and $^2\Pi(6)$. These findings are certainly not in contradiction with the branching fraction results, from which it was shown that the $C(3P) + N(2P)$, $C(1D) + N(2D)$, $C(1D) + N(2P)$, and $C(1S) + N(2D)$ limits are the ones preferentially populated (altogether 81.6% of the dissociating flux). On the other hand, we have found that the “paired” limits $C(3P) + N(2P)/C(1D) + N(2D)$ are more populated than the $C(1D) + N(2P)/C(1S) + N(2D)$ limits by a factor of 2.2. This certainly means that some of the other states from Fig. 8 do contribute (very) significantly to the DR process, especially those converging to the $C(3P) + N(2P)$ and $C(1D) + N(2D)$ limits [such as the $^2\Sigma^+(4)$ and $^2\Pi(5)$ states]. It should be pointed out that by using a value of 14.3 eV for the ionization energy of CN, a value which is more conformable with our two-dimensional imaging spectra, the curve crossings for the $^2\Sigma^+(4)$ and $^2\Pi(5)$ states would be “pushed” toward the bottom of the ionic potential well. This would make these two dissociative curves even more relevant for the dissociative recombination process.

It is not so surprising that the less exothermic $C(1S) + N(2P)$ channel was not found to be significantly populated. The reason is that the exothermicity for this particular channel is (very) small. A dissociative state of the CN molecule converging to this asymptotic limit and displaying at the same time a favorable curve crossing near the $\nu=0$ of the ion, would have to be extremely shallow (except of course if it is distorted).

Addressing the question of the structure which is located between 0.1 and 0.2 eV in Fig. 4, it can be seen that this coincides with a change in energy dependence for the cross section, which switches from $E^{-1.05}$ to a steeper dependence of $E^{-1.41}$ above 0.4 eV. By itself, this tells us that the auto-ionization is stronger in the energy region 0.4–3 eV than it is below 0.1 eV. One could contemplate correlating the structure and change in slope with the presence of the $a^3\Pi$ state that lies just above the $X^1\Sigma^+$ ground state. According to Hirst,²⁸ the energy separation between these two states is 80 meV, but as a matter of fact, this value is scattered in the energy range 0.08–0.45 eV from one author to another (Bruna *et al.*,⁵⁷ Roos *et al.*⁵⁸). Nevertheless, a disturbing fact speaking against the correlation suggested above is that no change was observed for the branching fractions while varying the center-of-mass energy up to 0.35 eV. Of course, we were not able to measure individual branching fractions for

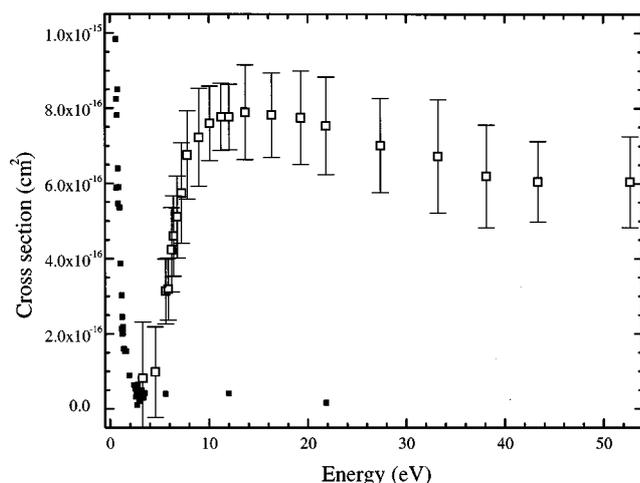
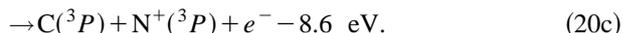
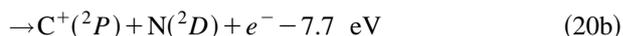
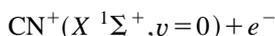


FIG. 9. The absolute dissociative excitation cross sections between 3.3 and 52.7 eV are represented by open squares (\square). The dissociative recombination cross sections are represented by closed squares (\blacksquare) for comparison. The error bars are purely statistical at the 1σ level.

some of the limits, and it cannot be excluded that the dissociative flux could be redistributed between the asymptotic limits within the measured pairs. Once again, considering all the uncertainties mentioned above, it seems to us that it is not worthwhile to pursue this discussion about the DR structures further than this until a detailed theoretical study has been performed on the CN^+ recombination reaction.

D. Presentation and discussion of the dissociative excitation cross sections

Cross sections for the dissociative excitation of the $\text{CN}^+(X^1\Sigma^+, \nu=0)$ and $a^3\Pi, \nu=0$ ions as a function of incident electron energy are displayed in Fig. 9 in the energy range 0.75–52.7 eV. We measured both the C^++N and $\text{C}+\text{N}^+$ channels at the same time since the C and N peaks were not fully resolved by the detector.¹⁴ The thresholds for the direct excitation channels of the ground state ions are



One would have to add 0.08 eV to the endothermicities given above in order to describe the direct excitation from the $\text{CN}^+(a^3\Pi, \nu=0)$ ions; in other words, the thresholds would be lowered by 0.08 eV. The interesting point to note is that the ground state $X^1\Sigma^+$ of the ion correlates with the second asymptotic limit mentioned above, whereas the $a^3\Pi$ state correlates with the first one. In investigating the neutral products from the DE process, one has to keep in mind that the so-called “asymmetric” dissociative ionization process can contribute in principle to our measurement, even if the corresponding thresholds are higher in energy. Thus, the following channels are relevant to the present measurement:

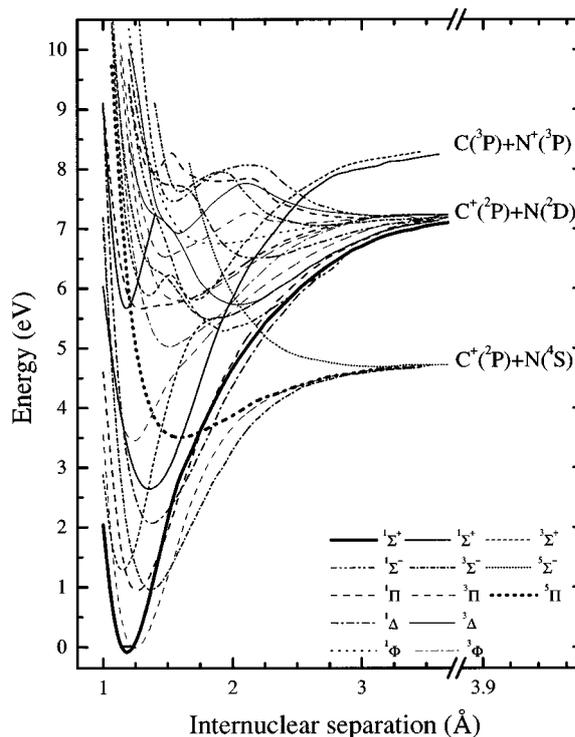
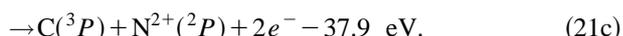
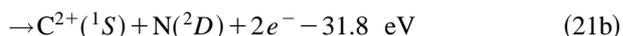
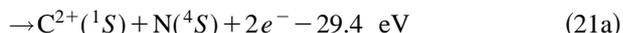
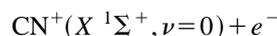
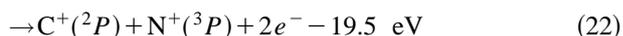
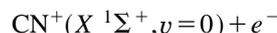


FIG. 10. Potential energy curves relevant for dissociative excitation taken from Ref. 28. The ground state potential curve of the ion is represented by the bold full drawn line. The $^5\Pi$ state we believe to be responsible for the direct excitation threshold from the ground state ion is represented by the bold dashed line. Three of the asymptotic limits are also represented.



The “asymmetric” dissociative ionization process for N_2^+ has been studied by Siari *et al.*,⁵⁹ who found that this process is a hundred of times less efficient than the “symmetric” one, at least below 100 eV. Thus we make the assumption that it is also the case here. On the other hand, it is clear that the “symmetric” process:



does not contribute to our present measurement.

We have made some attempts to identify the state responsible for the threshold of the “direct” DE process. To do so, we have used the potential curves published by Hirst²⁸ and these are displayed in Fig. 10. From the Franck–Condon region of the $X^1\Sigma^+$ ground state ion, the first state attainable by vertical transition seems to be the $^5\Pi$ state, which is represented by the bold dashed line. The energy needed for the transition is of the order of 5.1 eV, which is similar to the threshold calculated for the $\text{C}^+(^2P) + \text{N}(^4S)$ channel, i.e., 5.0 eV (and not too far from the 4.7 eV value obtained from the imaging detector analysis). On the other hand, the equivalent threshold for the $a^3\Pi$ state, which is also populated in the ion beam, seems to be somewhat larger and

would be around 5.6 eV. The dissociative state involved in that case would be of $^3\Pi$ symmetry. If one examines the graph representing the DE and DR cross sections (Fig. 9), it seems that we already have DE signals below this theoretical threshold, namely at 3.28 and 4.56 eV. It is not obvious, however, that these two points display real DE signals given the size of the statistical error bars. Another alternative would be to regard these two first points as a manifestation of the “resonant enhanced” dissociative excitation process via autoionizing resonances. This process has been highlighted in the case of D_3^+ ,⁴⁵ for which the 2D (or D_2) channel occurs at energies below threshold, and also in the case of HeH^+ .⁶⁰ The problem is that the presence of the companion DR high energy peak is not at all clear (see above) and moreover, the DR signal is clearly smaller than the DE one in the energy range 3–5 eV.

Another striking feature displayed by the DE cross sections is their exceptionally large magnitude as they plateau, their value being approximately $8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. For N_2^+ , O_2^+ , and CO^+ , values between 2 and $3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ have always been found, thus they are about three times smaller. This is not so surprising, however, if one goes back to the potential curves. There is an exceptional density of curves for CN^+ that may drive the DE process between 5.5 and 8 eV just in the energy region where the DE signal rises up so sharply. In addition to this, there might be some additional curves higher up that were not considered by Hirst,²⁸ and as a consequence are not represented in Fig. 10.

IV. CONCLUSION

The dissociative recombination of $\text{CN}^+(X^1\Sigma^+ \text{ and } a^3\Pi, \nu=0)$ is shown to be very efficient. This is not a surprise, however, if one compares the findings made for N_2^+ , O_2^+ , and CO^+ . The previous single pass work also found sizable cross sections even if the authors of that work were only able to put a lower limit on those.²² Cross sections of about $1.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$ at 1 meV and $1.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ at 1 eV are found, with an essentially $1/E$ dependence. Our thermal rate coefficient follows the temperature law $1.50 \times 10^{-6} (20/T_e)^{0.54}$.

The experimental results from the imaging detector indicate that at zero collision energy, the DR mechanism is dominated by a direct dissociation process which does not populate the ground state limit $\text{C}(^3P) + \text{N}(^4S)$. The same finding was made for the DR of N_2^{+35} and so far the only exception is for CO^+ ,¹⁴ which populates the ground state $\text{O}(^3P) + \text{C}(^3P)$ by 76%.

Cross sections for the dissociative excitation of CN^+ were also measured and their magnitude, after rising from threshold, are very large compared with what was found previously for comparable ions. This is to be expected given the availability of several dissociative, excited ion states.

It is regrettable that so little published information is available concerning the dissociative routes that could be involved in the DR of CN^+ . It is our hope that the results presented here will provide encouragement for theorists to address the dissociative recombination of this interesting ion.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to John Black for discussions of this work, especially as it relates to interstellar chemistry and to Wim van der Zande for valuable comments on the manuscript. The staff members of the Manne Siegbahn Laboratory are gratefully acknowledged for valuable help with the experiments. The work was supported in part by the Göran Gustafsson Foundation and the Swedish Natural Science Research Council. One of us (J.B.A.M.) would like to thank the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) of France which made his collaboration possible.

- ¹E. Roueff, *Bull. Soc. Fr. Phys.* **109**, 8 (1997).
- ²<http://saturn.ma.umist.ac.uk:8000/>.
- ³A. E. Douglas and G. Herzberg, *Astrophys. J.* **94**, 381 (1941).
- ⁴N. R. Erickson, R. L. Snell, R. B. Loren, L. Mundy and R. L. Plambeck, *Astrophys. J.* **245**, L83 (1981).
- ⁵H. Störtzer, J. Stutzki, and A. Sternberg, *Astron. Astrophys.* **296**, L9 (1995).
- ⁶A. Fuente and J. Martín-Pintado, *Astrophys. J.* **477**, L107 (1997).
- ⁷<http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- ⁸M. Elitzur and W. D. Watson, *Astrophys. J.* **226**, L157 (1978).
- ⁹M. Elitzur and W. D. Watson, *Astrophys. J.* **236**, 172 (1980).
- ¹⁰E. van Dishoeck and J. Black, *Astrophys. J., Suppl. Ser.* **62**, 109 (1987).
- ¹¹R. Gredel, E. van Dishoeck, and J. Black, *Astron. Astrophys.* **269**, 477 (1993).
- ¹²J. B. A. Mitchell and J. W. McGowan, *Astrophys. J.* **222**, L77 (1978).
- ¹³S. Laube, L. Lehfaoui, B. R. Rowe, and J. B. A. Mitchell, *J. Phys. B.* (submitted).
- ¹⁴S. Rosén *et al.*, *Phys. Rev. A* **57**, 4462 (1998).
- ¹⁵J. L. Fox, in *Dissociative Recombination: Theory, Experiment, and Applications*, edited by Q. R. Rowe, J. B. A. Mitchell, and Canosa (Plenum, New York, 1993), p. 219.
- ¹⁶W. F. Huebner and P. T. Giguere, *Astrophys. J.* **238**, 753 (1980).
- ¹⁷M. K. Wallis, *Planet. Space Sci.* **26**, 949 (1978).
- ¹⁸J. L. Fox, *J. Geophys. Res.* **98**, 3297 (1993).
- ¹⁹A. F. Nagy, T. E. Cravens, J. H. Yee, and A. I. F. Stewart, *Geophys. Res. Lett.* **8**, 629 (1981).
- ²⁰J. H. Yee and P. B. Hays, *J. Geophys. Res.* **85**, 1795 (1980).
- ²¹J. L. Fox, in *Dissociative Recombination: Theory, Experiment, and Applications*, edited by J. B. A. Mitchell and S. L. Guberman (World Scientific, New Jersey, 1988), p. 264.
- ²²A. Le Padellec, C. Sheehan, and J. B. A. Mitchell, *J. Phys. B* **31**, 1725 (1998).
- ²³M. Larsson, *Rep. Prog. Phys.* **58**, 1267 (1995).
- ²⁴K. O. Nielsen, *Nucl. Instrum.* **1**, 289 (1957).
- ²⁵J. N. Murrell, A. Al-Derzi, and J. Tennyson, *Mol. Phys.* **38**, 1755 (1979).
- ²⁶A. A. Wu, *Chem. Phys. Lett.* **59**, 457 (1978).
- ²⁷N. Shimakura, H. Inouye, N. Honjou, M. Sagara, and K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* **55**, 221 (1978).
- ²⁸D. M. Hirst, *Mol. Phys.* **82**, 359 (1994).
- ²⁹C. J. Reid, *J. Phys. B* **27**, 4749 (1994).
- ³⁰H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules* (Harcourt Brace Jovanovich, San Diego, 1986), p. 93.
- ³¹D. Veseth, *Chin. J. Phys.* **53**, 299 (1997).
- ³²S. Datz and M. Larsson, *Phys. Scr.* **46**, 343 (1992).
- ³³P. F. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Oxford, 1995), p. 211.
- ³⁴D. Zajfman *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 814 (1995).
- ³⁵J. R. Peterson *et al.*, *J. Chem. Phys.* **108**, 1978 (1998).
- ³⁶C. Strömholm, J. Semaniak, S. Rosen, H. Danared, S. Datz, W. J. Van der Zande, and M. Larsson, *Phys. Rev. A* **54**, 3086 (1996).
- ³⁷BERGOZ Beam Charge Monitor, 01170 Crozet, France. Model BCM-CA #041. This device was custom made for MSL. It is about 10 times more sensitive than the previous MSL device. It was calibrated against the old monitor which, in turn, was calibrated with a current in a loop to an accuracy of about 2%.
- ³⁸A. Lampert, A. Wolf, D. Habs, J. Kettner, G. Kilgus, D. Schwalm, M. S. Pindzola, and N. R. Badnell, *Phys. Rev. A* **53**, 1413 (1996).

- ³⁹D. Kilgus, D. Habs, D. Schwalm, and A. Wolf, *Phys. Rev. A* **46**, 5730 (1992).
- ⁴⁰L. H. Andersen, J. Bolko, and P. Kvistgaard, *Phys. Rev. A* **41**, 1293 (1990).
- ⁴¹A. Wolf (private communication).
- ⁴²C. Strömholm *et al.*, *Phys. Rev. A* **52**, R4320 (1995).
- ⁴³G. Sundström *et al.* *Science* **263**, 785 (1994).
- ⁴⁴S. Datz, M. Larsson, C. Strömholm, G. Sundström, V. Zengin, H. Danared, A. Källberg, and M. af Ugglas, *Phys. Rev. A* **52**, 2901 (1995).
- ⁴⁵A. Le Padellec, M. Larsson, H. Danared, A. Larson, J. R. Peterson, S. Rosén, J. Semaniak, and C. Strömholm, *Phys. Scr.* **57**, 215 (1998).
- ⁴⁶L. Vejby-Christensen Ph.D. dissertation, University of Århus Denmark, 1997.
- ⁴⁷W. van der Zande (private communication).
- ⁴⁸J. R. Mowat, H. Danared, G. Sundström, M. Carlson, L. H. Andersen, L. Vejby-Christensen, M. af Ugglas, and M. Larsson, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 50 (1995).
- ⁴⁹H. Lavendy, G. Gandara, and J. M. Robbe, *J. Mol. Spectrosc.* **106**, 395 (1984).
- ⁵⁰H. F. Schaeffer and T. G. Heil, *J. Chem. Phys.* **54**, 2573 (1971).
- ⁵¹G. P. Morley, I. R. Lambert, M. R. Ashfold, K. N. Rosser, and C. H. Western, *J. Chem. Phys.* **97**, 3157 (1992).
- ⁵²J. Berkowitz, W. A. Chupka, and T. A. Walter, *J. Phys. Chem.* **50**, 1497 (1969).
- ⁵³D. R. Bates, M. F. Guest, and R. A. Kendall, *Planet. Space Sci.* **41**, 9 (1993).
- ⁵⁴M. R. Flannery, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **149/150**, 597 (1995).
- ⁵⁵S. L. Guberman, *Phys. Rev. A* **49**, R4277 (1994).
- ⁵⁶R. J. Leroy, *Program Bound-Continuum Intensities* (University of Waterloo, Ontario, Canada, 1991).
- ⁵⁷P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff, and R. J. Buenker, *J. Chem. Phys.* **72**, 5437 (1980).
- ⁵⁸B. O. Roos, P. Linze, P. E. M. Siegbahn, and M. R. A. Bloomberg, *Chem. Phys.* **66**, 197 (1982).
- ⁵⁹A. Siari, D. S. Belic, and P. Defrance, *XX ICPEAC*, edited by F. Aumayr, G. Betz, and H. Winter (Vienna, Austria, 1997).
- ⁶⁰C. Strömholm, J. Semaniak, S. Rosén, H. Danared, S. Datz, W. van der Zande, and M. Larsson, *Phys. Rev. A* **54**, 3086 (1996).

Isotope and Electric Field Effects in Dissociative Recombination of D_3^+

M. Larsson,¹ H. Danared,² Å. Larson,³ A. Le Padellec,³ J. R. Peterson,⁴ S. Rosén,¹ J. Semaniak,³ and C. Strömholm³

¹*Department of Physics, Stockholm University, P.O. Box 6730, S-113 85 Stockholm, Sweden*

²*Manne Siegbahn Laboratory, Stockholm University, S-104 05 Stockholm, Sweden*

³*Department of Physics, Royal Institute of Technology (KTH), S-100 44 Stockholm, Sweden*

⁴*Molecular Physics Laboratory, SRI International, Menlo Park, California 94025*

(Received 10 February 1997)

The cross section for dissociative recombination of vibrationally cold D_3^+ has been measured at the ion storage ring CRYRING. The rate constant at 300 K, $\alpha = 2.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, is a factor of 4.3 smaller than the corresponding value for H_3^+ measured earlier in CRYRING. An electric field of 30 V/cm was introduced in the electron-ion interaction region. This had no measurable effect on the dissociative recombination cross section. This suggests that the cross sections measured in storage rings for H_3^+ and its isotopic variants can be directly compared with theoretical results once such results become available. [S0031-9007(97)03562-X]

PACS numbers: 34.80.Gs, 34.80.Ht

The recent detection of H_3^+ in interstellar space [1] is a major discovery which supports the premise that H_3^+ plays the pivotal role in much of the chemistry in molecular clouds. Moreover, model calculations have shown that dark molecular clouds may have bistable solutions for which the chemical abundances differ by at least an order of magnitude [2–7]. The rate constant, α , for dissociative recombination (DR) of H_3^+ is of decisive importance in this scenario. If the 300 K rate constant is larger than $3 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ or smaller than $7 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, only a single solution exists. The DR rate constant has for many years been a very controversial subject, as described in the review by Dalgarno [8], with experimental results ranging from a few times $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [9] to $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [10] published in the literature. Merged-beam experiments at the ion storage cooler ring CRYRING give an H_3^+ ($\nu = 0, 300 \text{ K}$) rate constant of $1.15 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \pm 15\%$ [11,12], where ν is the vibrational quantum number, and the most recent flowing-afterglow Langmuir probe-mass spectrometer (FALP-MS) result [13] from Rowe's group essentially agrees with this result [the FALP-MS rate constant for H_3^+ ($\nu \leq 2, 300 \text{ K}$) is $0.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \pm 30\%$ [13]].

The major problem in rationalizing a rate constant on the order of $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ has been the lack of a favorable neutral-state curve crossing of H_3^+ ($\nu = 0$) [14] to drive dissociative recombination. This argument is now fading. HeH^+ shares with H_3^+ the lack of a curve crossing; nonetheless, storage ring experiments [15–20] have shown that its DR cross section is quite large. Theoretical calculations [21–23] corroborate this and suggest that DR of HeH^+ is driven by a new mechanism: nonadiabatic radial coupling between the electron-molecular ion system and noncrossing neutral Rydberg states that are close to the inner turning point of the zeroth vibrational level of the ion. It is plausible, but not proven, that DR of H_3^+ is driven by a similar, but more complex, mechanism [24,25]. The lack of

an isotope effect implied by DR cross section data for H_3^+ [26] and D_3^+ [27] from single-pass merged-beam experiments has been used as an argument in favor of the so-called multistep mechanism [24] (“tunneling mode” recombination [25]). It has been argued [24] that the smaller reduced mass of H_3^+ and hence much higher tunneling probability, is completely compensated by the closer matching of energy levels in D_3^+ , which enhances the multistep process.

Even if the CRYRING and FALP-MS results agree quite well, and a possible mechanism has been identified, the situation is more confusing than ever. There are three experimental observations that are difficult to reconcile with the CRYRING and FALP-MS results: (i) the new FALP experiment by Smith and Spanel [28] gives $\alpha(H_3^+, 300 \text{ K}) = (0.1-0.2) \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; (ii) the FALP experiment by Gougousi *et al.* [29] indicates that the deionization of the plasma does not occur by dissociative recombination, but rather by the formation of autoionizing H_3^{**} Rydberg states, which are stabilized by collisions or electric fields; and (iii) the single-pass merged-beam experiment by Mitchell's group [30,31], which indicates that long-lived H_3^{**} Rydberg states are formed in the electron-ion interaction region. If an electric field is applied in the postinteraction region, the Rydberg states are field ionized and a too small cross section is measured [30,31]. It has been speculated [29,30] that dissociative recombination of H_3^+ in the absence of collisions and electric fields (i.e., the conditions prevailing in the interstellar space) is very slow, something which would have far-reaching consequences for interstellar chemistry.

In this Letter we address two issues that are of importance for understanding dissociative recombination of H_3^+ and its isotopic variants. First, we have investigated the isotope effect by measuring the DR cross section for D_3^+ using CRYRING. Second, we have applied an electric field in the *electron-ion interaction region* in

CRYRING in order to test whether this influences the DR cross section. Whereas electric fields have been shown to enhance dielectronic recombination of atomic ions [32], the effect of electric fields in the interaction region on dissociative recombination is not known.

The experiment was carried out at the heavy-ion storage ring CRYRING at the Manne Siegbahn Laboratory at Stockholm University [33]. The D_3^+ ions were produced in a plasma discharge source containing D_2 gas. The ions were extracted at an energy of 40 keV, mass selected, and injected into CRYRING. Immediately after injection, the beam energy was increased from 40 keV to 2.75 MeV/amu by means of a radio frequency acceleration system. Phase-space cooling of the 2.75 MeV/amu D_3^+ was applied by repeated passage of the stored ion beam through a velocity-matched electron beam, 85 cm in length and 4 cm in diameter. When the injection-cooling phase was completed after 12 s, an ion beam with small divergence, narrow momentum spread, and small cross-sectional area circulated in the ring system. The vibrational relaxation of molecules in storage rings, and the absence of repopulation mechanisms, have been most clearly demonstrated by a photodissociation experiment of CH^+ [34] and by imaging experiments of HD^+ [35], HeH^+ and its isotopic variants [19,20], and CH^+ [36].

Electron-molecular ion collisions at well-defined energies were obtained by changing the electron energy in the laboratory frame of reference from E_{cool} to E_{meas} . This leads to a difference between the average longitudinal velocities of the electron and ion beams, v_d , and a detuning energy $E_d = m_e v_d^2/2$ which is related to the laboratory electron energies through $\sqrt{E_d} = \sqrt{E_{meas}} - \sqrt{E_{cool}}$.

The friction force between the two beams leads to an acceleration of the ion beam when $E_{meas} > E_{cool}$. The remedy for this was to rapidly switch the electron cooler back and forth between E_{cool} and E_{meas} using a time structure of $\tau(E_{meas}) = 100$ ms and $\tau(E_{cool}) = 200$ ms. Neutral particles formed in the electron cooler section were separated from the ion beam by the first dipole magnet following the cooler section, and detected by an ion-implanted-silicon surface barrier detector. The stored ion beam had a $1/e$ lifetime of 10 s; during each injection cycle, the electron cooler was switched ten times to E_{meas} . The rate of dissociative recombination of D_3^+ per stored ion and unit time can be expressed as

$$R = n_e \langle v_d \sigma \rangle l / C, \quad (1)$$

where n_e is the electron density, l is the interaction length (85 cm), and C the circumference of the storage ring (51.6 m). The quantity $\langle v_d \sigma \rangle$ (in units of $cm^3 s^{-1}$) is the rate coefficient in the electron cooler. An effective cross section is obtained by dividing $\langle v_d \sigma \rangle$ by v_d . In order to correlated R with the number of counts in the neutral-particle detector, the number of ions in the ring must be determined. This was done with a current transformer which measures the magnetic field induced by the stored

ion beam. More details on the ion storage ring technique can be found in Refs. [36–38].

In Fig. 1 we compare the rate coefficient, $\langle v_d \sigma \rangle$, measured in this experiment with our corresponding results for H_3^+ [11,12] and H_2D^+ [39]. The differences between H_3^+ and D_3^+ are striking. The cross section can be divided in three regions: the low-energy region (<0.1 eV), the intermediate-energy region (0.1–3 eV), and the high-energy region (>3 eV). The two latter regions are discussed in a forthcoming publication [40].

The cross section in the low-energy region determines the thermal rate constant. This requires a deconvolution of σ from the measured $\langle v_d \sigma \rangle$, as described in [18]. The result for D_3^+ , $\alpha(T = 300 \text{ K}) = 2.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, is considerably smaller than the corresponding results for H_3^+ ($1.15 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [12]) and H_2D^+ ($6 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [41]). Mitchell *et al.* [42] initially found a sizeable isotope effect; in a later paper, however, the same group ascribed the isotope effect as due to different vibrational populations in the D_3^+ and H_3^+ beams [27]. The results claimed for vibrationally cold ions showed no isotope effect [26,27]. The present results in combination with the previous storage ring experiments on H_3^+ [11,12] and H_2D^+ [39,41] suggest that there is indeed a strong isotope effect which decreases the DR cross section as a function of increased deuterium content. The cross section for D_3^+ measured in this work is in very good agreement with the single-pass result of Mitchell and coworkers [27] for the energies where the experiments overlap (<1 eV).

In order to study field effects on dissociative recombination, a controlled electric field must be applied to the electron-ion interaction region. The electron beam is guided through the 85 cm interaction region by a magnetic field which is parallel to the beam and produced by the cooler solenoid. The stored and translationally cooled

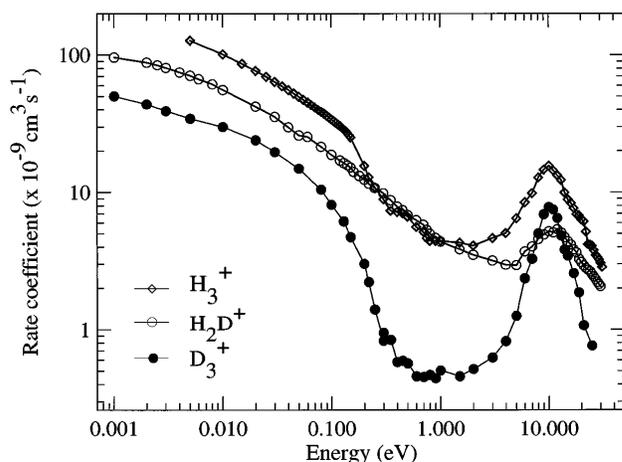


FIG. 1. The rate coefficient measured in the CRYRING electron cooler, $\langle v_d \sigma \rangle$, as a function of detuning energy. The data for D_3^+ are from the present work and the data for H_2D^+ are taken from Ref. [39]. The data below 0.2 eV for H_3^+ have been modified by folding the cross section from Ref. [12] with an electron-velocity distribution with $kT_{\perp} = 0.01$ eV.

ion beam has a small divergence, and it is merged with the electron beam at zero angle. This results in a very small $\vec{v} \times \vec{B}$ motional electric field. The space-charge potential of the electrons gives rise to an electric field across the ion beam. In the present experiment the ion beam was cooled, which lead to a small beam diameter, and the number of ions stored during the data taking phase was no more than 10^5 . The electron current was 46 mA. The electron and ion beams were aligned such that the ion beam travelled in the minimum of the space charge potential; thus the electric field across the ion beam was very small.

A precisely known electric field in the interaction region can be introduced by letting the two beams interact at a finite angle θ . Since the solenoid magnetic field is parallel to the electron beam, the ion beam will cross the magnetic field at the angle θ . The magnetic field component perpendicular to the ion beam, B_{\perp} , gives rise to a motional electric field in the interaction region. The deliberate misalignment of the electron beam was achieved by means of two pairs of correction coils available in the CRYRING electron cooler. These coils are usually used for aligning the electron beam with respect to the ion beam. They are mounted symmetrically along the solenoid of the electron cooling region (i.e., the interaction region), providing a small, almost constant B_{\perp} along the merging beams region. This technique of adding an electric field in the interaction region was introduced in an experiment at CRYRING concerning the influence of field effects in dielectronic recombination of Si^{11+} [43].

Figure 2 shows the electron cooler from above, a time-axis with its origin where the ions enter the merged-beams interaction region, and a diagram showing the electric fields experienced by the ions and neutral recombination products. The electron and ion beams were misaligned so

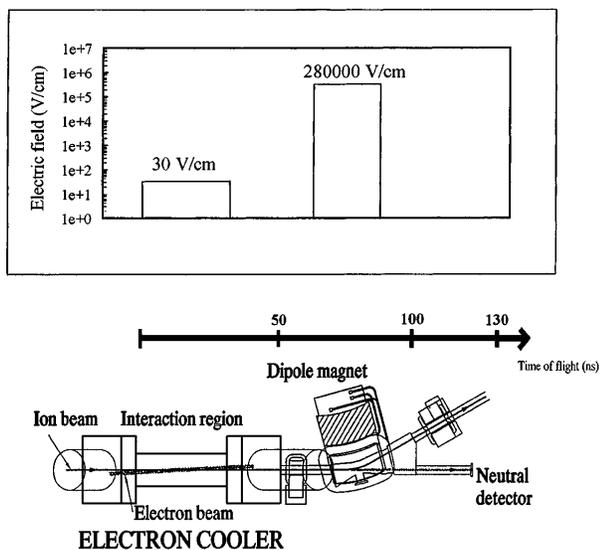


FIG. 2. The electron cooler schematically shown from above. The origin of the time scale is chosen where the ions enter the interaction region. The upper part of the figure shows the electric fields in the interaction region and the dipole magnet.

that the electric νB_{\perp} field was 30 V/cm. The misalignment was only effective during the 100 ms time slots, τ_{meas} , where data were taken.

The misalignment of the beams at a finite angle θ introduces a correction to Eq. (1). This correction has been taken into account in Fig. 3, which shows the result for an electric field of 30 V/cm in comparison with nominally 0 V/cm (it is difficult to estimate the field at $\theta = 0^\circ$; reasonable numbers are probably a few V/cm). It would seem as if the electric field slightly decreases the rate coefficient; however, if the errors in the measured points are taken into account, we cannot claim a measurable effect. More importantly, the rate coefficient does *not* increase.

The absence of a measured electric field effect can be interpreted in three different ways. The most likely explanation is that 30 V/cm is too small a field to enhance the dissociative recombination process. This implies that no corrections for field effects are needed under normal experimental conditions in a storage ring. This conclusion has been reached for the atomic process dielectronic recombination [43].

A second explanation one can conceive of is that the field effects have saturated already at “0” V/cm ($\theta = 0^\circ$) conditions. It is known from CRYRING branching ratio measurements of H_3^+ [44] and H_2D^+ [39] that *no* long-lived H_3^* (H_2D^*) Rydberg molecules arrive at the detector. Field-induced or not, the signal measured in the detector derives from dissociative recombination. Moreover, imaging data from the storage ring TARN II were best fitted assuming the D_3^+ recombination signal derived from $\text{D} + \text{D} + \text{D}$ in their lowest state [45]. This is a radically different scenario from the one proposed by Gougousi *et al.* [27], who suggest that small electric fields stabilize the formation of long-lived H_3^* Rydberg

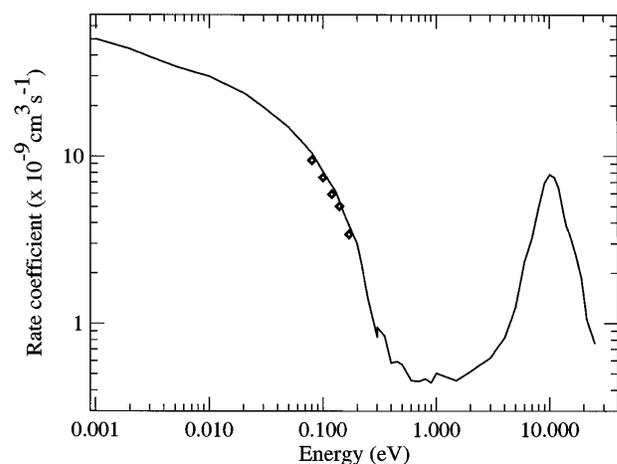


FIG. 3. The rate coefficient with (\diamond) and without ($—$) an electric field applied in the interaction region. A thin line has been chosen to represent the rate coefficient at zero electric field in order to make the slight difference visible. If the errors in the measured points are taken into account, the effect of a 30 V/cm electric field is negligible.

molecules. Whether these Rydberg molecules are formed in the CRYRING electron cooler and then subsequently field ionized by the strong motional electric field in the dipole magnet (see Fig. 2), or whether they are not formed at all, could be debated. The important point is that they do not contribute to the measured cross section since no neutral H_3 (H_2D) was detected [39,44]. Thus, the only reasonable conclusion following the saturation hypothesis is that the H_3^+ dissociative recombination process itself is extremely sensitive to electric fields. As long as there is no experimental evidence (storage ring, flowing afterglow, etc.) to support this sensitivity, it remains purely speculative.

A third possibility is that the 30 V/cm field increases the formation of D_3^* Rydberg molecules, which are then field ionized in the dipole magnet. This possibility is not contradicted by the experimental observations. On the other hand, it is of no concern for the interpretation of the "0" V/cm ($\theta = 0^\circ$) experimental results.

In conclusion, we have measured a sizeable isotope effect on the cross section for dissociative recombination of D_3^+ . The rate constant derived from the measured cross section, $\alpha(300\text{ K}) = 2.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, is a factor 4.3 smaller than the value for H_3^+ measured at CRYRING [12]. An electric field of 30 V/cm was added to the interaction region. This had not measurable effect on the cross section.

The authors are indebted to G. H. Dunn for suggesting the electric field test, and for valuable comments on the draft manuscript, J. B. A. Mitchell for providing a preprint of work that was used in this paper, and to the staff at the Manne Siegbahn Laboratory for the operation of CRYRING. This work was supported by the Göran Gustafsson Foundation, the Swedish Natural Science Research Council, and the Wnner-Gren Foundations.

[1] T.R. Geballe and T. Oka, *Nature (London)* **384**, 334 (1996).
 [2] J. Le Bourlot *et al.*, *Astron. Astrophys. J. (Lett.)* **416**, L87 (1993).
 [3] D.R. Flowers *et al.*, *Astron. Astrophys.* **282**, 225 (1994).
 [4] J. Le Bourlot, G. Pineau des Forêts, and E. Roueff, *Astron. Astrophys.* **297**, 251 (1995).
 [5] J. Le Bourlot *et al.*, *Astron. Astrophys.* **302**, 870 (1995).
 [6] J. Le Bourlot, G. Pineau des Forêts, and E. Roueff, in *Dissociative Recombination: Theory, Experiment and Applications III*, edited by D. Zajfman, J. B. A. Mitchell, D. Schwalm, and B.R. Rowe (World Scientific, Singapore, 1996), p. 11.
 [7] S. Lepp, *Nature (London)* **366**, 633 (1993).
 [8] A. Dalgarno, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **32**, 57 (1994).
 [9] M.T. Leu, M.A. Biondi, and R. Johnsen, *Phys. Rev. A* **8**, 413 (1973).
 [10] N.G. Adams and D. Smith, in *Rate Coefficients in Astrochemistry* (Kluwer, Dordrecht, 1988), p. 173.
 [11] M. Larsson *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 430 (1993).
 [12] G. Sundström *et al.*, *Science* **263**, 785 (1994).

[13] S. Laubé *et al.*, in *Dissociative Recombination: Theory, Experiment and Applications III*, edited by D. Zajfman, J. B. A. Mitchell, D. Schwalm, and B.R. Rowe (World Scientific, Singapore, 1996), p. 247.
 [14] H.H. Michels and R.H. Robbs, *Astrophys. J. (Lett.)* **286**, L27 (1984).
 [15] T. Tanabe *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 422 (1993).
 [16] T. Tanabe *et al.*, *Phys. Rev. A* **49**, R1531 (1994).
 [17] G. Sundström *et al.*, *Phys. Rev. A* **50**, R2806 (1994).
 [18] J.R. Mowat *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 50 (1995).
 [19] C. Strömholm *et al.*, *Phys. Rev. A* **54**, 3086 (1996).
 [20] J. Semaniak *et al.*, *Phys. Rev. A* **54**, R4617 (1996).
 [21] S.L. Guberman, *Phys. Rev. A* **49**, R4277 (1994).
 [22] S.L. Guberman, in *The Physics of Electronic and Atomic Collisions, XIX International Conference, Whistler, Canada, 1995*, edited by L.J. Dubé, J.B.A. Mitchell, J.W. McConkey, and C.E. Brion, *AIP Conf. Proc. Vol. 360* (American Institute of Physics, New York, 1995), p. 307.
 [23] B.K. Sarpal, J. Tennyson, and L.M. Morgan, *J. Phys. B* **27**, 5943 (1994).
 [24] D.R. Bates, M.F. Guest, and R.A. Kendall, *Planet. Space Sci.* **41**, 9 (1993).
 [25] D.R. Bates, *Adv. At. Mol. Phys.* **34**, 427 (1994).
 [26] H. Hus, F.B. Yousif, A. Sen, and J.B.A. Mitchell, *Phys. Rev. A* **38**, 658 (1988).
 [27] P. Van der Donk, F.B. Yousif, and J.B.A. Mitchell, *Phys. Rev. A* **43**, 5971 (1991).
 [28] D. Smith and P. Spanel, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **129**, 163 (1993).
 [29] T. Gougousi, R. Johnsen, and M.F. Golde, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **149/150**, 131 (1995).
 [30] F.B. Yousif, M. Rogelstad, and J.B.A. Mitchell, in *Proceedings of the Fourth US/Mexico Symposium on Atomic and Molecular Physics, San Juan del Rio, Mexico, 1994*, edited by I. Alvarez, C. Cisneros, and T.J. Morgan (World Scientific, Singapore, 1995), p. 343.
 [31] J.B.A. Mitchell, M. Rogelstad, and F.B. Yousif (unpublished).
 [32] A. Müller *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 127 (1986).
 [33] K. Abrahamsson *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **79**, 269 (1993).
 [34] T. Heupel, *et al.*, in *Book of Abstracts, The Fifth European Conference on Atomic and Molecular Physics*, edited by R.C. Thompson, *Europhysics Conference Abstracts Vol. 19A* (European Physical Society, Edinburgh, 1995), p. 286.
 [35] D. Zajfman *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 814 (1995).
 [36] Z. Amitay *et al.*, *Phys. Rev. A* **54**, 4032 (1996).
 [37] M. Larsson, *Rep. Prog. Phys.* **58**, 1267 (1995).
 [38] M. Larsson, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **149/150**, 403 (1995).
 [39] S. Datz *et al.*, *Phys. Rev. A* **52**, 2901 (1995).
 [40] A. Le Padellec *et al.*, *Phys. Scripta* (to be published).
 [41] M. Larsson *et al.*, *Astron. Astrophys.* **309**, L1 (1996).
 [42] J.B.A. Mitchell *et al.*, *J. Phys. B* **17**, 909 (1984).
 [43] T. Bartsch *et al.*, *Hyperfine Interact.* **108**, 177 (1997).
 [44] S. Datz *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 896 (1995).
 [45] T. Tanabe *et al.*, in *Dissociative Recombination: Theory, Experiment and Applications III*, edited by D. Zajfman, J. B. A. Mitchell, D. Schwalm, and B.R. Rowe (World Scientific, Singapore, 1996), p. 84.

Resonant ion-pair formation and dissociative recombination in electron collisions with ground-state HF⁺ ions

N. Djurić* and G. H. Dunn

JILA, University of Colorado and National Institute of Standards and Technology, Boulder, Colorado 80309-0440

A. Al-Khalili, A. M. Derkatch, A. Neau, S. Rosén, W. Shi, L. Viktor, W. Zong, and M. Larsson
Department of Physics, Stockholm University, Box 6730, S-113 85 Stockholm, Sweden

A. Le Padellec

LCAR UMR 5589 Université Paul Sabatier-Toulouse III 118, route de Narbonne, Bâtiment III R1, b4, 31062 Toulouse Cedex 4, France

H. Danared and M. af Ugglas

Manne Siegbahn Laboratory, Stockholm University, S-104 05 Stockholm, Sweden

(Received 22 March 2001; published 13 July 2001)

Rate coefficients and absolute cross sections for center-of-mass energies between 0.0001 and 1 eV are reported for both resonant ion-pair formation and dissociative recombination in electron collisions with HF⁺ ions. The heavy-ion storage ring CRYRING in Stockholm was used for these measurements. Notable is the fact that the dissociative recombination cross section is substantially smaller than that for most diatomic molecular ions. The recombination seems to have an underlying E^{-1} energy dependence characteristic of the *direct* process in dissociative recombination, but both cross sections show structure, which may be attributed to contributions from different *indirect* processes. The cross sections have no observable energy thresholds. The ratio of the cross section for resonant ion-pair formation to that for dissociative recombination is about 0.25 at 10^{-3} eV, with the ratio depending on the interaction energy, so the competition of the ion-pair process is much stronger than for other ions so far studied. The HF⁺ ion is unique in the fact that the electron affinity of F, the binding energy of HF⁺, and energy of the atom pair [H($n=2$) + F($^2P_{3/2}$)] are the same within the rotational-energy spread of the HF⁺ target. The resonant ion-pair formation process, $e + \text{HF}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$, has some similarities to the photon process, $h\nu + \text{HF} \rightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$, and we discuss comparisons. We deduce thermal rate coefficients from our measurements and discuss them in the context of rate coefficients for other diatomic ions available in the literature.

DOI: 10.1103/PhysRevA.64.022713

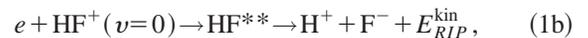
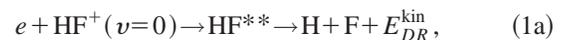
PACS number(s): 34.80.Gs, 34.80.Ht, 34.80.Kw, 34.80.Lx

I. INTRODUCTION

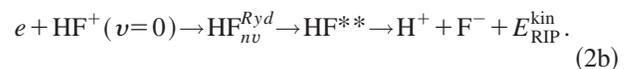
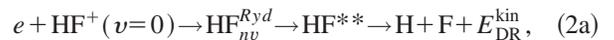
A. General

In this paper, we discuss the experimental study of two dissociative processes resulting from electron impact on vibrationally relaxed HF⁺ ions. We consider processes wherein an electron is resonantly captured by the ion, losing its kinetic energy to either electronic or vibrational excitation of the resulting neutral molecule. Dissociation of the compound state can occur rapidly and compete favorably with reionization (autoionization), and depending on what dissociative channels are followed, one may end up with neutral fragments [dissociative recombination (DR)] or ion-pair fragments [resonant ion-pair formation (RIP)] with the excess energy appearing as kinetic energy of the fragments in each case. A review paper on the dissociative recombination process with ion-storage rings was recently published [1].

For HF⁺ targets the process resulting from electronic excitation and capture (often referred to as the *direct* process) may be represented as



where E^{kin} is the kinetic-energy release. Not shown in Eq. (1) are possible internal excitation of the fragments and the existence of another RIP channel, $\text{H}^- + \text{F}^+$, which is not observed due to apparatus constraints. The process resulting from vibrational excitation and capture (often referred to as the *indirect* process) can be represented as



Here the electron is resonantly captured into a neutral Rydberg state $\text{HF}_{nv}^{\text{Ryd}}$ that converges to a bound ionic state that subsequently predissociates through the dissociative state, HF^{**}. In each case, DR and RIP involve stabilization of the same compound state HF^{**}, and one may expect some similarities between these two cross sections.

In fact, the indirect process may also take place by a combination of *both* electronic *and* vibrational excitation as the electron is captured. Typically, when this is the case, one

*Corresponding author.

Email address: nada@jilau1.colorado.edu

is referring to a “core-excited” state of the molecular ion. This has been invoked to describe DR and some observed structure for a number of ions [2–5].

DR is a key collision process in the physics of plasmas where molecular ions are present. It can alter the state of ionization of the medium and lead to the formation of products that are physically and chemically different from the primary plasma constituents. Studies of dissociative collisions of electrons with molecular ions have been dominated for decades by the examination of DR [1,6].

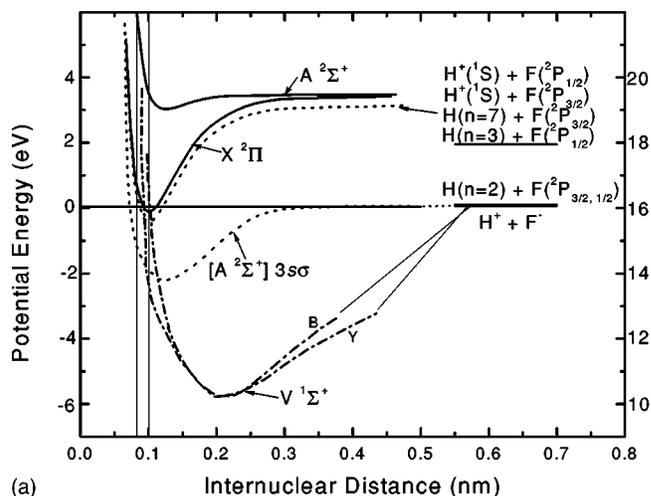
On the other hand, much less attention has been paid to the RIP process [7]. Only a few molecular ions have been previously studied: experimentally H_2^+ [8] and H_3^+ [9,10], and theoretically H_2^+ [11] and HeH^+ [12]. A recent paper [13] described the experimental study of RIP for cold diatomic molecular ions and reported partial results for HD^+ , OH^+ , and HF^+ . A subsequent paper [14] described the results for HD^+ and OH^+ in more detail and presented some theoretical calculations for HD^+ . This paper discusses the experiment and results for HF^+ in more detail.

The importance of studying DR and RIP for HF^+ is based partly in some unique physics characteristic of this molecule, and this will be discussed later. It is also founded in the abundant occurrence of HF in nature and in industry. For example, HF has been discovered to be present in various interstellar clouds along with some 118 other molecules [15]. The modeling of the clouds’ compositions involves knowledge of the reactions we study here. The molecule has also been found [16] in planetary atmospheres as well. Industrial production of HF has increased remarkably in recent years [17] due to its use in the continually developing electronic and photochemical industries. The behavior of the ion in etching plasmas is of serious interest to the electronics industry [18], and chemical lasers involving HF are of renewed interest [19] in defense issues.

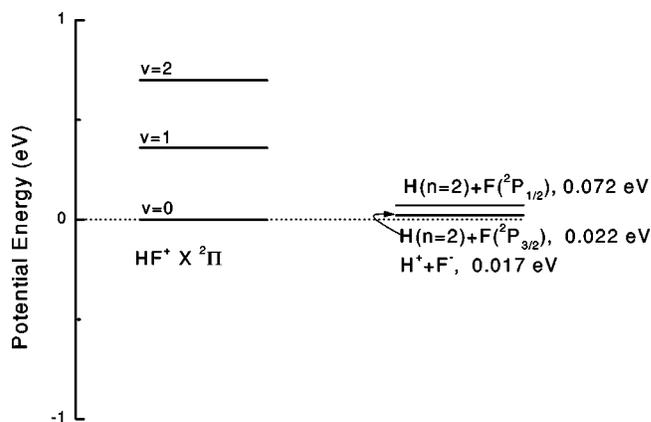
As noted above, we briefly reported DR and RIP results for HF^+ [13]; but other than this, neither experimental results nor theoretical calculations have so far been carried out for DR or RIP of HF^+ . Thus, we present here the first measurements of the rate coefficients and deduced cross sections for this member of the hydrogen-halide family.

B. The molecular system

The electronic states of HF^+ are illustrated in Fig. 1(a). Two potential-energy curves for HF^+ , the ground $X^2\Pi$ and the excited $A^2\Sigma^+$ state [20], are effectively isolated from the manifold of other states in the HF^+ molecule [not shown in Fig. 1(a)] that are almost 4 eV above. The two lowest states of HF^+ , $X^2\Pi_{3/2,1/2}$ and $A^2\Sigma^+$, both correlate to the common asymptotic limit $\text{H}^+ + \text{F}(^2P)$, a fact that makes HF^+ unique among the halogen-halide series, as well as among many diatomic molecules. This is due to the much higher ionization potential [21] of the F atom (17.423 eV) compared to that of the H atom (13.598 eV). The $A^2\Sigma^+$ state is found to correlate to the $\text{H}^+ + \text{F}(^2P_{1/2})$ limit, whereas both spin-orbit components of the $X^2\Pi$ -state correlate to the $\text{H}^+ + \text{F}(^2P_{3/2})$ limit that lies 50 meV lower in energy. The spin-orbit splitting of the ground $X^2\Pi_{3/2,1/2}$ state is on the order of



(a)



(b)

FIG. 1. (a) Potential-energy curves of the relevant HF^+ states. Bold lines: the ground $X^2\Pi$ and the first excited $A^2\Sigma^+$ state, taken from Ref. [20]. Two possible potential-energy curves for the $V^1\Sigma^+$ state (B and Y , both drawn as dot-dashed lines) are included [22,23]. Potential-energy curve of the core excited $3s\sigma$ Rydberg state converging to the $A^2\Sigma^+$ is drawn as a dotted line and is taken from Ref. [20]. The Rydberg state ($n=7$, also drawn as a dotted line) converging to the ground $X^2\Pi$ ionic state is calculated by subtracting $13.6/n^2$ from the curve of the $X^2\Pi$ state. The Franck-Condon region for excitation from the ground state of HF is shown by the double vertical lines. (b) Expanded view showing the essential coincidence in energy of (1) the ground state of HF^+ , (2) the asymptotic limit giving $\text{H}(n=2) + \text{F}(^2P_{3/2})$, and (3) the asymptotic limit giving $\text{H}^+ + \text{F}^-$, i.e., the ion pair. The $X^2\Pi_{1/2}$ state (not shown) lies about 30 meV above the $X^2\Pi_{3/2}$ level.

30 meV. The potential-energy curve for the $V^1\Sigma^+$ ion-pair state with $\text{H}^+ + \text{F}^-$ dissociation limit is especially important for both the DR and RIP processes. Unfortunately, there are discrepancies in the literature concerning the potential-energy curves for the $V^1\Sigma^+$ state, and two possible potential-energy curves [22,23] for this state are included in Fig. 1(a). Potential-energy curves for the first Rydberg state, the $3s\sigma$ state, converging to the $A^2\Sigma^+$ state, with $\text{H}(n=2) + \text{F}(^2P_{1/2})$ dissociation limit is taken from Yenchu *et al.* [23] and is included in Fig. 1(a). Only one approximate curve that converges to the $X^2\Pi$ ground-ion state is shown,

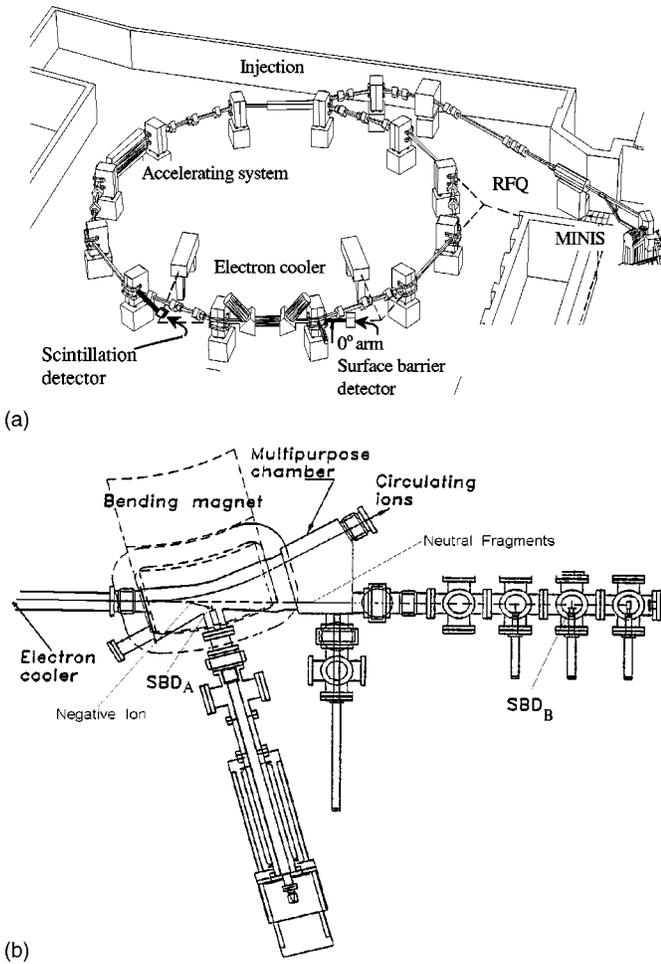


FIG. 2. (a) The CRYRING facilities in Stockholm, and (b) view of the CRYRING dipole magnet chamber with surface barrier detectors for negative ions (SBD_A inside the dipole chamber) and for neutral fragments (SBD_B in the zero arm).

and that is one that asymptotically gives hydrogen in the $n = 7$ level. Note that Fig. 1(a) does not present the separate spin-orbit components of the $X^2\Pi_{3/2,1/2}$ ground state; though not shown, the presence of both components of the Rydberg series that lie just below the HF^+ ground state certainly will affect the *indirect* dissociation process.

Figure 1(b) illustrates in more detail the essential coincidence in energy of (1) the ground state of HF^+ , (2) the asymptotic limit giving $H(n=2) + F(^2P_{3/2})$, and (3) the asymptotic limit giving $H^+ + F^-$, i.e., the ion pair. As pointed out earlier, this coincidence of energies is also a unique quality of the system under study.

II. EXPERIMENTAL METHOD

A. Overview

In these studies we used a combination of the well-known merged-beams and ion-storage-ring technologies implemented at the heavy-ion storage ring CRYRING in Stockholm. Schematic representations are shown in Figs. 2(a) and 2(b). More complete discussions of the experimental method may be found elsewhere [24]. We limit ourselves here to specifics of this experiment.

With reference to Fig. 2(a), ions are produced in a hot-filament discharge source (MINIS) containing a mixture of CF_4 and H_2 gases. After extraction from the source, the ions are mass selected, accelerated, and injected into the storage ring. In the ring the HF^+ ions are further accelerated to $E_i = 4.8$ MeV. A typical circulating current of HF^+ in our experiment was 130 nA. As the ions circulate in the ring, infrared active ions decay to their vibrational ground state before data taking is started. Relaxation is insured provided the radiative lifetimes are short compared to the storage time before data taking begins. According to theoretical calculations for the lifetime of excited vibrational levels of the $X^2\Pi$ state [25] of HF^+ the radiative lifetime for the vibrational transition from $v = 1$ to $v = 0$ is 1.6 ms. The lifetime for the electronic radiative decay of the excited $A^2\Sigma^+$ is of the order of $20 \mu s$ [25]. After looking at all available lifetime data for the ion, it is expected that full relaxation of excited vibrational and electronic states produced in the ion source will occur in much less than one second, so that by 6 s after injection when data recording is started, the ions are electronically and vibrationally relaxed.

At each turn, in one of the straight sections of the ring known as an “electron cooler” [26], the ion beam is merged with a velocity-matched electron beam, which for our 4.8 MeV HF^+ was a 3.3 mA beam of 142 eV electrons with 40 mm diameter. The electron-velocity distribution in the ion rest frame is described by a flattened Maxwellian distribution function [27] characterized by different transverse ($kT_{\perp} = 1$ meV) and longitudinal ($kT_{\parallel} = 0.1$ meV) temperatures. The purpose of the cooler is twofold: first, the electron beam is used to translationally cool the stored-ion beam; second, the electron beam serves as a target in the electron-ion collision experiments. The extent of the translational cooling with attendant reduction of the ion-beam size, depends on the charge-to-mass ratio of the ions. In this experiment the ions are relatively heavy ($M = 20$), and cooling is not very efficient. Nevertheless, the velocity spread ($\Delta v/v = 10^{-3}$) of a noncooled ion beam contributes only about 0.4 meV at an interaction energy of 1.0 meV and contributes only 0.025 eV at 1-eV interaction energy; so decent energy resolution is attainable here even without full cooling. Thus, the distribution of relative velocities between the ions and electrons is dominated by the electron-velocity distribution.

On the basis of previous experiments and the energy-resolution observed therein, we can expect an energy resolution of about 1–2 meV at 1-meV interaction energy and about 12-meV resolution at 100-meV interaction energy for a reasonably cooled, centered, and aligned ion beam. An uncertainty in this arises due to space-charge effects in the electron beam. The kinetic energy of the electrons in the beam is not uniform over the electron-beam cross section because of the electron space charge. This radial dependence of electron energy has important experimental consequences. First, an ion traveling through the electron beam at a finite angle with respect to the electron-beam axis experiences a broader energy distribution than an ion traveling parallel to that axis. Second, due to the finite ion-beam diameter, ions with different positions along the radius interact with electrons of different energies. If the ion beam were to traverse the entire

electron beam from center to edge by being tilted, the energy resolution could be degraded by about 0.4 eV in the center-of-mass (c.m.) energy frame. However, with the cooling available and careful centering of the ion beam, we are confident that this effect has been minimized. As will be seen in the data, features at about 100 meV suggest an energy resolution of no worse than 20 meV at that energy.

Following the electron cooler, the parent ions and product ions are bent by a dipole magnet, while the neutral products follow a straight line and hit a 40-mm diameter, energy-sensitive surface-barrier detector (SBD_B) located 4.5 m downstream. A 27-mm diameter SBD_A, mounted on a linear-motion feedthrough, is placed inside the dipole chamber and used to detect heavy negative-ion fragments, i.e., F⁻ [see Fig. 2(b)]. These detectors have 100% detection efficiency for the ion-beam energies used here.

Potentials between the cathode and adjoining electrodes are constant throughout the experiment, and the entire gun is raised and lowered in potential as energies are scanned. Thus, the electron current is constant throughout the experiment, and the electron-collector current is actually measured only once during the experiment.

The absolute ion current is, in principle, measured using a coil in which a current is induced as the ion beam passes through it. In practice this is difficult when using ions heavier than a few amu unless the ion currents are large. Hence it is not practical to measure the ion current directly with this method throughout the entire data cycle. Instead, an auxiliary ion-current measuring device is implemented. This consists of a scintillation detector at the end of one of the straight sections as shown in Fig. 2(a). Neutrals formed by ion collisions with background gas hit this detector and give count rates proportional to the gas density and the ion current. The count rate R_s here is related carefully to the ion current I_i when it is large enough to be measured absolutely with the coil method. Gas density in the system is constant and monitored, so the device is linear with ion current provided the count rates are within the limits set by dead times of the counting system. Thus, one has a secondary calibrated ion-current meter such that $I_i = C_s R_s$, with C_s being a constant. This can be used to measure ion current over the large dynamic range of ion currents encountered during the measurements.

B. Data protocol

After each ion injection, a few seconds are allowed for vibrational and electronic de-excitation of the ions, during which time the ions are accelerated to full beam energy. After full acceleration, the ions are cooled for 6 s using electrons with the same average velocity as the ions. The electron-cooling energy is $E_{cool} = E_i m_e / m_i$, where E_i is the energy of the ions, and m_e and m_i are the electron and ion masses, respectively. Once the beams are aligned, and the ion beam relaxed and cooled, the interactions take place over a range of relative velocities achieved by detuning the electron-gun-cathode voltage.

Within 10 ms, the electron velocity is detuned, and at that time the energy scan is begun. The center-of-mass energy is

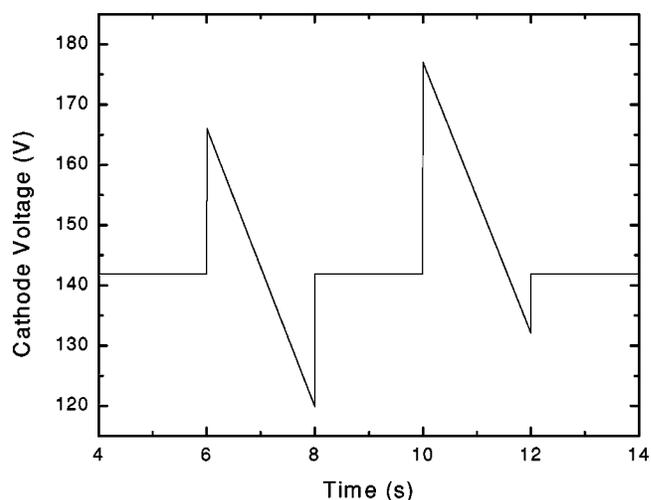


FIG. 3. Schematic view of the cathode voltage scan as a function of time during one injection cycle.

given by $E_{cm} = (\sqrt{E_d} - \sqrt{E_{cool}})^2$, where E_d is the average detuned laboratory electron energy, and E_{cool} is the laboratory electron energy when cooling occurs. As shown in Fig. 3, the cathode voltage first rises, making the electrons *faster* than the ions (the voltage is set to correspond to a c.m. energy of 1 eV), then is ramped down in about 2 s through the cooling voltage and on to its minimum (corresponding to a c.m. energy of 1 eV, electrons being *slower* than the ions) and then back, in 10 ms, to the cooling voltage for an additional 2 s. Next, the voltage ramp is changed for the DR measurements: the cathode voltage is initially set to a value corresponding to 2-eV c.m. energy, with electrons *faster* than the ions. Then within 2 s the voltage is ramped through the cooling value to a value that corresponds to 0.2-eV c.m. with electrons *slower* than the ions, and then the gun is switched back to the cooling voltage. The data cycle is finally completed by holding the electron beam at its cooling energy for 2 s more. For each ion injection cycle (lasting 14 s), two RIP and two DR spectra are obtained, with electrons being *faster* and *slower* respectively than the ions, thus providing a consistency check on the data including the availability of obtaining (finding) the zero relative energy.

Counts from the SBD's are registered in a multiscaler device with a fixed dwell time for each scaler so that as interaction energy is varied in time as shown in Fig. 3, there is a defined correspondence between scaler (channel) number and interaction energy. Since pulse heights in the SBD's are proportional to the energies of the impacting particles, discriminator levels are set so that only the particles of interest to either RIP or DR are counted. At the same time, ion current is recorded in a fashion (via scintillator) that the known current can be used in connection with the measured counts in a given scaler.

C. Data analysis

The rate of production of scattering events S between electrons of density N_e and ions of density N_i colliding at relative velocity v_r , where the cross section is σ , is given by [7]

$$\begin{aligned}
 S &= \int N_e N_i v_r \sigma dV \\
 &= \frac{I_i I_e \sigma v_r}{q e^2 v_i v_e} \frac{\int \Gamma_i \Gamma_e dV}{\int \Gamma_i dA_i \int \Gamma_e dA_e} = \frac{I_i I_e \sigma v_r}{e^2 v_i v_e} \frac{L}{A_e}, \quad (3)
 \end{aligned}$$

where use has been made of the fact that v_r and σ are constant throughout the collision volume V , that $q=1$ for these molecular ions, and the fact that the ion beam of cross sectional area A_i and diameter between 1 and 3 mm is well contained within the 40-mm diameter quite uniform electron beam of cross sectional area A_e and length L . Then, making use of the relationship that the rate coefficient is just $v_r \sigma = \alpha$, and solving for α , we have

$$\alpha = (S e^2 v_e v_i A_e) / (I_i I_e) = (S e^2 v_e v_i A_e) / (I_i I_e (C_s R_s)), \quad (4)$$

where the form of this equation used depends upon how I_i is determined.

Thus, because of the electron-velocity spread, we do not measure cross sections at very low energies. Instead, we measure the rate coefficients, α , that are the velocity-weighted cross sections averaged over the velocity distribution $f(v)$ of the electrons for a relative velocity v :

$$\alpha = \langle \sigma(v)v \rangle = \int v \sigma(v) f(v) d^3v. \quad (5)$$

We have assumed the velocity distribution of electrons is known and have used a Fourier transform based procedure described in detail elsewhere [28] to obtain the cross section at the lowest energies and have simply divided the rate coefficient by velocity at energies above 0.01 eV to get the cross sections.

Regrettably, in an oversight, the ion current in terms of R_s was not recorded during the scan period when measuring DR (see Fig. 3). Thus, the exponential decay of the ion current, which was well-established during the RIP measurements, was assumed to continue through this period of time, and the extrapolated current was used for analysis of the DR data. Because of the smooth behavior of the ion current during the RIP measurements, and based on past experience with ion-beam decay, we judge that this procedure is justified, but it adds an additional uncertainty to the DR results, discussed later.

To obtain the signal count rates, S , to be used in Eq. (4), it was necessary to subtract background count rates to the detector. The ‘‘backgrounds’’ were defined to be the apparent ‘‘signal’’ level at an energy where the signal was not changing (flat) with energy at a level determined by statistical precision. For RIP, these background rates were down to about 1 s^{-1} compared to the level of signal of several thousand per second at the lowest energy (0.1% at 0.001 eV to 40% at 0.9 eV). The ‘‘defined’’ background rates similarly determined were more substantial in the case of DR, where the ion-residual gas background cross section was larger, and

were about 380 s^{-1} compared to a few thousand per second at the lowest energy (12% at the lowest energy to 90% at 0.9 eV).

A number of corrections routinely applied to the data in the ring are applied here. First, we correct the c.m. energy, for the electron space charge [29]. Second, we correct for the so-called toroidal effect. This is necessary, since the electrons are merged with the ions using a toroidal magnet, and over some short distance the angle between the velocities is not zero, thus causing higher energies over this merging path. To correct for this effect, we used an iterative procedure [30]. Finally, when the velocity of the electrons is tuned away from the ion velocity, i.e., from cooling, the ions are dragged towards the electrons resulting in a change in the c.m. energy. This effect is strong for low c.m. energies and for light molecular ions, but is not appreciable for molecular ions as heavy as used here. Nevertheless, the c.m. energy was corrected for this effect by applying a procedure described by DeWitt *et al.* [31].

The estimated absolute uncertainty in the RIP measurements at the lowest energies is about 20% at the 1σ level. This is dominated by the uncertainty in the ion-beam current (15%), the electron density (5%), and the effective length of the electron cooler (10%). To obtain the total uncertainty, one must, of course, include the statistical uncertainty that varies from 1% at 0.001 eV to 90% at 0.9 eV. For the DR measurements, as noted earlier, the uncertainty in the ion current is estimated to be 30%, while the uncertainties in the electron density and effective length remain the same. Thus, the absolute uncertainty in the DR measurements is estimated to be 32% at the 1σ level, and the statistical uncertainty ranges between 3% at 0.001 eV to 70% at 0.9 eV. Because of the high uncertainty in the DR spectra at the highest energies, data above 1 eV are not presented even though they were recorded.

III. RESULTS

A. General

Absolute rate coefficients for DR and RIP of HF^+ over the c.m. energy range 0.0001 to 1 eV are presented in Fig. 4, and the corresponding cross sections deduced as described earlier are shown in Fig. 5. The ratio of the cross sections (RIP/DR) is shown in the lower part of the Figure, with the scale on the right. Certain features immediately stand out as one examines these figures.

(1) The DR rate coefficients (and corresponding cross sections) are significantly smaller than one normally encounters for diatomic ions when there is a crossing of the repulsive portion of a neutral curve near the ground-ionic-state potential minimum as is the case here.

(2) The general trend of both cross sections with energy is roughly E^{-1} up to 0.03 eV, but there are structural features associated with both. Beyond 0.03 eV, ignoring the features, the general trend of the DR cross section continues roughly as E^{-1} up to 1 eV, while the RIP cross section assumes a much steeper decline with energy.

(3) At low energy up to 0.1 eV, the RIP process competes strongly with DR, with the cross section ratio being about

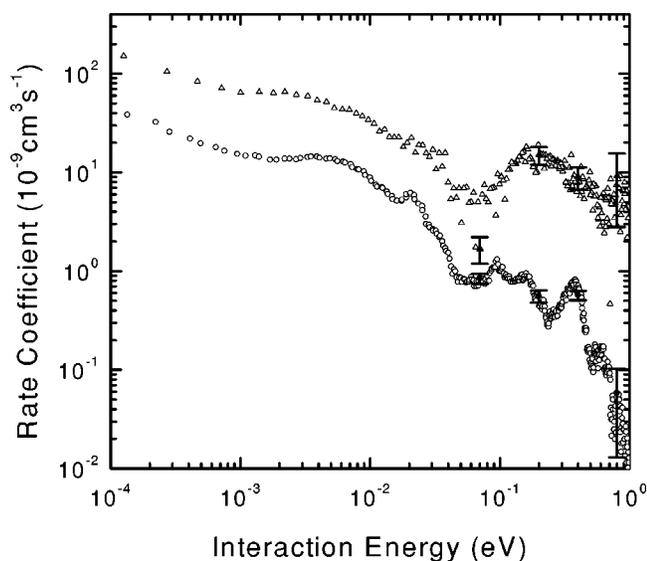


FIG. 4. Absolute rate coefficient for HF^+ as a function of interaction energy: (Δ) DR and (\circ) RIP. Statistical uncertainties are shown for selected points. At 0.001 eV the uncertainties are smaller than the points. For DR they are drawn: 30% at 0.07 eV; 20% at 0.2 eV; 25% at 0.4 eV; and 70% at 0.8 eV. For RIP they are 12%, 14%, 11%, and 80% at the same selected energies.

0.3. As energy increases beyond this, the ratio gets much smaller. Given the potential curves and asymptotic energies involved, this strong competition was somewhat expected.

(4) There is no observed positive-energy threshold for the rates/cross sections for either of the processes. This is consistent with the potential curves and energies of Figs. 1(a) and 1(b), the thermal rotational energies of the ions, and the energy resolution of the experiment.

(5) Certain of the structural features are common to both DR and RIP, while fewer features show up in the DR curves. This is due in large part to the much poorer statistical precision of the DR data. The most obvious commonalities are the broad “hump” in the cross section between about 0.002 eV and 0.02 eV and the very steep decline in the cross sections at about 0.04 eV leading to minima in the two cross sections at around 0.07 eV.

1. Dissociative recombination

The general E^{-1} trend of the DR cross section and recognition that the $V^1\Sigma^+$ state crosses through the $X^2\Pi$ state between the classical turning points of the $v=0$ vibrational level lead to the normal hypothesis that direct capture and stabilization through the $V^1\Sigma^+$ state accounts for most of the recombination. However, the small size of the cross section and the presence of structure lead to the conjecture that one or more *indirect* processes are operative and interfering with the direct process.

A striking structural feature common to both the DR and RIP curves of Figs. 4 and 5 is the steep decline of the cross section with energy starting about 0.04 eV culminating in a minimum about 0.07 eV. The observations of strong autoionization peaks at corresponding energies in photoionization experiments [22,32] leads us to adopt the hypothesis that this

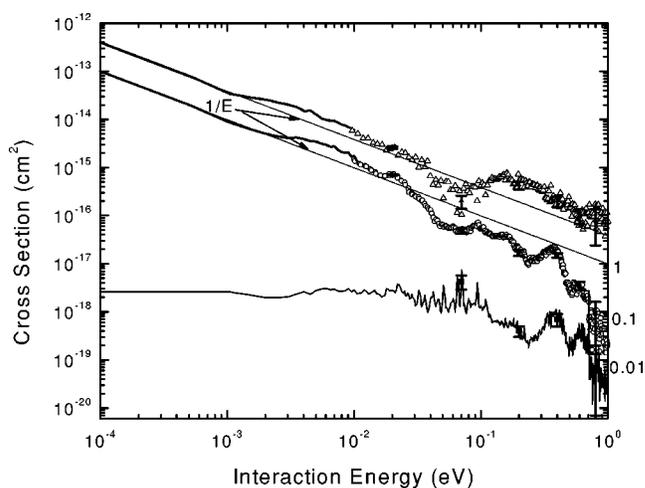


FIG. 5. Absolute cross sections for HF^+ as a function of interaction energy. Solid curves show the cross sections (DR and RIP) as derived from the measured rate coefficients using a deconvolution procedure described in [28]. Points show the cross sections derived by dividing the measured rate coefficient by the relative velocity (for $E \geq 0.01$ eV); (Δ) DR and (\circ) RIP. The statistical uncertainties are shown at 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, and 0.07 eV. Curves decaying as E^{-1} are shown to help demonstrate that dependence of the measurements. The ratio of the cross sections (RIP/DR) is shown in the lower part of the figure, with the scale on the right. Clearly, the rapid fluctuations in the ratio curve are due primarily to statistical uncertainties in the measured cross sections. The statistical uncertainties, taken as the square root of the quadrature sum of the individual statistical uncertainties are shown at 0.8, 0.4, 0.2, and 0.07 eV.

drop in the two cross sections is due to strong autoionization. We can thereby also suggest the assignment given by the authors of the photon work and say that tentatively the increased autoionization is associated with a Rydberg state of the $^2\Pi$ state of the ion with $n=7$ and $v=1$. It is interesting that also near 0.072 eV, a new final DR channel becomes energetically accessible [$\text{H}(n=2) + \text{F}(^2P_{1/2})$], which may help rationalize the fact that after a minimum at about 0.07 eV, DR rebounds to a higher value while RIP continues downward. We offer no specific interpretation nor assignment to the broad peak that DR and RIP both exhibit between 0.002 and 0.02 eV, but point it out as evidence of *indirect* capture.

2. Thermal rate coefficient

For many applications it is useful to have collision data in the form of thermal rate coefficients. At a given temperature T_e , these are evaluated by integrating the product of the cross section and velocity over a Maxwellian velocity distribution. The results for DR and RIP, for electron temperatures ranging from 10 to 1000 K, are shown in Fig. 6. At room temperature, thermal rate coefficients for DR and RIP are 1.96×10^{-8} and $4.53 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, respectively. Emphasizing again the likely role of indirect capture in the DR for HF^+ , the rate coefficient for DR at room temperature is about an order of magnitude lower than that for common diatomic ions. For NO^+ [33], CN^+ [34], CO^+ [35], and

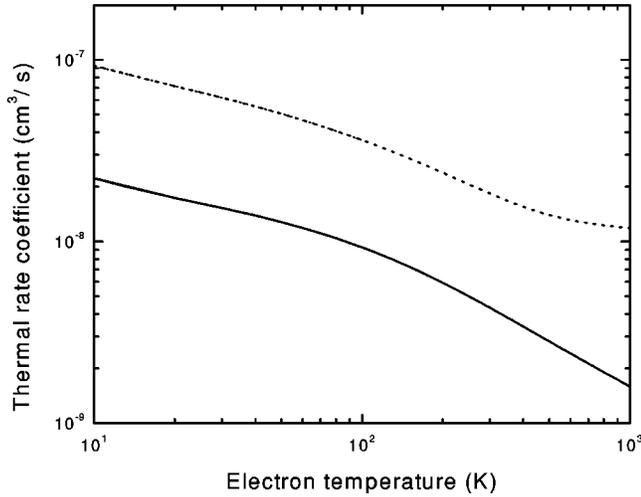


FIG. 6. Thermal rate coefficient of HF^+ ($v=0$) as a function of the electron temperature: dotted line, DR and solid line, RIP.

N_2^+ [36] the rate coefficients are 4×10^{-7} , 3.4×10^{-7} , 2.75×10^{-7} , and $1.75 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, respectively. The DR processes for all of these ions are found to be predominantly controlled by a direct mechanism, which involves curve crossing between the ground ionic and doubly excited dissociative neutral-state potential curves. It is worthwhile mentioning other cases where the DR thermal rates of the order of $10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ are obtained. Namely, for HeH^+ [24] HD^+ [37], and OH^+ [38] where different indirect mechanisms are used to explain the DR processes, thermal rates of about $3 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $6.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, and $6.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, respectively, were found.

3. Resonant ion-pair production

The additional structural features seen in the RIP cross section, not seen in the DR curves, invite further comment and interpretation. Again, it is useful that important experiments [22,23] with photons have preceded this work, and the associated interpretations can be partly adopted. In the work mentioned, ion-pair formation (we refer to this as photo-RIP) was studied by photoionization of both neutral HF and DF,

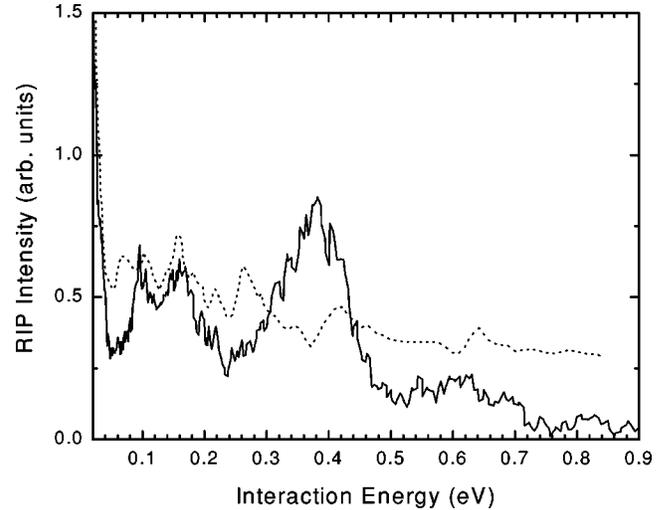


FIG. 7. Comparison of RIP and photo-RIP results. Solid line, product of the RIP cross section (from Fig. 5) multiplied by the c.m. energy plotted as a function of c.m. energy. Dotted curve is taken from the photo-RIP data for HF [23] after subtracting the ionization energy (16.046 eV) to put the two curves on the same energy scale.

and by recording the $\text{H}^+(\text{F}^-)$ formation from HF and the $\text{D}^+(\text{F}^-)$ formation from DF.

For purposes of comparison, the photo-RIP data of Yenchu *et al.* [23] (the two sets of data referred to are very similar) are plotted in Fig. 7 on the present energy scale by subtracting the ionization potential of HF (=16.046 eV) [39] from the photon energy. This figure also shows our RIP cross section multiplied by the c.m. energy. The product σE removes the E^{-1} behavior from our experimental data and allows the use of a linear scale. Related features are observed in comparing these two sets of results, especially the peaks at about 0.1 eV and 0.15 eV. However, relative strengths and exact locations of various peaks differ between the two processes. For example, the strong RIP peak near 0.38 eV and the smaller one at 0.6 eV both appear, though very weak, and slightly displaced in the photo-RIP spectra.

A summary of peaks seen in the experiments and the assignments given by the authors of photo-RIP are shown in Table I. Also included in Table I are autoionization peak po-

TABLE I. Column 1, selected peak-energy positions for F^- formation from photo-RIP of HF and column 2, their possible Rydberg state assignments taken from [23]; column 3, peak-energy positions for F^- formation from RIP of HF^+ ; column 4, selected vibrationally autoionized Rydberg levels in HF converging to the $X^2\Pi$ state, and their n and v assignments (column 5 and 6) [32].

photo-RIP peak (eV) [23]	Rydberg state assignment	RIP peak (eV)	Autoionization peak (eV) [32]	n	v
0.024	$(A^2\Sigma^+ \ v=17) \ 3s\sigma$	0.02	0.012	6	1
0.078	$(X^2\Pi_{3/2} \ v=1) \ 7d$	0.07 minimum	0.073	7	1
0.111	$(X^2\Pi_{1/2} \ v=1) \ 7d$	0.09	0.091	7	1
0.151 0.174	$(X^2\Pi_{3/2} \ v=1) \ 8d$	0.14	0.14	8	1
0.2	$(X^2\Pi_{1/2} \ v=1) \ 8d$	0.2 shoulder	0.182	8	1
0.42	$(A^2\Sigma^+, v)3p\sigma$	0.36-0.42	0.457	7	2
0.583	$(A^2\Sigma^+, v)3p\sigma$	0.6			

sitions observed in photoionization studies of HF and Rydberg states (converging to the $v=1$ and $v=2$ levels of the $X^2\Pi$ state) assignments as originally proposed by Berkowitz *et al.* [22] and later assigned by Guyon *et al.* [32].

Interpretations given by both Berkowitz *et al.* and Yenchu *et al.* [22,23] say that photo-RIP of HF does not proceed through direct excitation to the repulsive $V^1\Sigma^+$ ion-pair state, but rather by predissociation of bound Rydberg states. Berkowitz *et al.* [22] explained the involvement of intermediate Rydberg states that predissociate via the $V^1\Sigma^+$ ion-pair state rather than via direct transition from the ground state of HF to the $V^1\Sigma^+$ state by the fact that the observed width of the first photo-RIP peak is too small to correspond to the Franck-Condon overlap [see the Franck-Condon region shown between the vertical lines in Fig. 1(a)] between the ground HF state and the repulsive part of the excited $V^1\Sigma^+$ state [22]. Both groups of authors [22,23] find the first peak maximum at 16.070 eV (16.070–16.046=0.024 eV on our scale) for F^- formation, which agrees well with the position of the maximum at 0.02 eV observed in our RIP data. In the paper of Yenchu *et al.* [23], this first strong peak was assigned to high vibrational levels ($v=17,18$) of the core-excited $3s\sigma$ Rydberg state converging to the $A^2\Sigma^+$ ion-excited state [Fig. 1(a)]. Most of the structure immediately following the first peak is explained by both groups of authors [22,23] to be photoexcitation to the Rydberg states that converge to the $v=1$ and $v=2$ levels of both components of the $X^2\Pi$ ground state. As shown in Table I, some peaks are assigned by Yenchu *et al.* [23] to be due to vibrational levels of the second Rydberg state, the $3p\sigma$ state, also converging to the $A^2\Sigma^+$ ion-excited state. Clearly, the energy positions of all of the Rydberg peaks shown in Fig. 7 are not given in Table I.

Although the match between the results shown in Fig. 7 is not perfect, there is a correspondence between them. The disparity between RIP and photo-RIP intensities of the peaks at 0.4 eV and 0.6 eV has already been referred to. This discrepancy is one indication that the electron-capture process can access states that are forbidden by radiative transitions. Thus, when comparing our RIP results with the photodissociation data, one has to keep in mind a few differences between these two experimental approaches. In our experiment

the transitions are neither controlled nor driven by optical selection rules. Another difference is that the equilibrium internuclear separations are different for HF ($R_e=0.1001$ nm) and HF^+ ($R_e=0.1224$ nm), and consequently Franck-Condon regions that control the transitions are different.

IV. SUMMARY

The results on HF^+ reported here represent the first measurements of rates and cross sections for DR and RIP of a halogen halide ion. We have obtained DR rates significantly smaller than those for common diatomic molecular ions despite the crossing of the ionic $V^1\Sigma^+$ potential curve with the ground-state ion between the classical turning points of the $v=0$ vibrational level. This fact and the presence of structure in the cross section that generally decreases as E^{-1} led us to conclude that the electron capture takes place both by the normal direct process and by indirect processes that interfere. Also, contrary to the other few cases that have been investigated, resonant ion-pair formation competes strongly with DR, accounting for about 25% of the total “recombinations” at low energies. A strong complementarity has been found between RIP in HF^+ and the process of ion-pair production by photodissociation of HF, a process we have called photo-RIP. The interpretation of the photo-RIP data have been adopted in discussing many of the structures found in the RIP cross section.

The interesting energetics of HF and HF^+ and the availability of a significant amount of data on the systems should make DR and RIP likely candidates for theoretical investigation.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported in part by the Office of Fusion Energy of the U.S. Department of Energy under Contract No. DE-A102-95ER54293 with the National Institute of Standards and Technology. This work was also supported by the Swedish Natural Science Research Council, the Göran Gustafson Foundation for Research in Natural Science and Medicine, and the Swedish Foundation for International Cooperation in Research and Higher Education.

-
- [1] M. Larsson, *Adv. Ser. Phys. Chem.* **10**, 693 (2000).
 [2] S. L. Guberman, in *Dissociative Recombination: Theory, Experiment and Applications*, edited by J. B. A. Mitchell and S. L. Guberman (World Scientific, Singapore, 1989) p. 45.
 [3] Z. Amitay, D. Zajfman, P. Forck, U. Hechtfisher, B. Seidel, M. Grieser, D. Habs, R. Repnow, D. Schwalm, and A. Wolf, *Phys. Rev. A* **54**, 4032 (1996).
 [4] Z. Amitay, D. Zajfman, P. Forck, T. Heupel, M. Grieser, D. Habs, D. Schwalm, A. Wolf, and S.L. Guberman, *Phys. Rev. A* **53**, R644 (1996).
 [5] L. Carata, A.E. Orel, M. Raoult, I.F. Schneider, and A. Suzor-Weiner, *Phys. Rev. A* **62**, 052711 (2000).
 [6] See, for example, *Dissociative Recombination: Theory, Experiment and Applications IV*, edited by M. Larsson, J. B. A. Mitchell, and I. F. Schneider (World Scientific, Singapore, 2000); *Dissociative Recombination: Theory, Experiment and Applications III*, edited by D. Zajfman, J. B. A. Mitchell, D. Schwalm, and B. R. Rowe, (World Scientific, Singapore, 1996); M. Larsson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48**, 151 (1997).
 [7] G. H. Dunn and N. Djurić, in *Novel Aspects of Electron-Molecule Scattering*, edited by K. Becker (World Scientific, Singapore, 1998), pp. 241–281.
 [8] B. Peart and K.T. Dolder, *J. Phys. B* **8**, 1570 (1975).
 [9] B. Peart, R.A. Forest, and K.T. Dolder, *J. Phys. B* **12**, 3441 (1979).
 [10] F.B. Yousif, P. Van der Donk, and J.B. Mitchell, *J. Phys. B* **26**, 4249 (1993).

- [11] G.V. Dubrovski and V.D. Ob'edkov, *Theor. Exp. Chem.* **2**, 715 (1966); Vth International Conference on Physics of Electronic and Atomic Collisions, Leningrad, 1965, Abstracts of papers, p. 342.
- [12] Å. Larson and A.E. Orel, *Phys. Rev. A* **59**, 3601 (1999).
- [13] W. Zong, G.H. Dunn, N. Djurić, M. Larsson, C.H. Green, A. Al Khalili, A. Neau, A.M. Derkatch, L. Viktor, W. Chi, A. Le Padellec, S. Rosén, H. Danared, and M. af Ugglas, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 951 (1999).
- [14] Å. Larson, N. Djurić, W. Zong, C.H. Green, A.E. Orel, A. Al Khalili, A.M. Derkatch, A. Le Padellec, A. Neau, S. Rosén, W. Shi, L. Viktor, H. Danared, M. af Ugglas, M. Larsson, and G.H. Dunn, *Phys. Rev. A* **62**, 042707 (2000).
- [15] *The 118 reported interstellar and circumstellar molecules*, compiled by the National Radio Astronomy Observatory 1997. <http://www.cv.nrao.edu/~awootten/allmols.html>
- [16] http://www.nap.edu/readingroom/books/planet_sci/contents/chap4b.html
- [17] <http://members.aol.com/magnu96196/hf.html>
- [18] T. Hoshino and Y. Nishioka, *J. Chem. Phys.* **111**, 2109 (1999).
- [19] <http://xxx.lanl.gov/abs/astro-ph/9708013>
- [20] A.J. Yencha, A.J. Cormack, R.J. Donovan, A. Hopkins, and G.C. King, *J. Chem. Phys.* **32**, 2539 (1999).
- [21] *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database Number 69, edited by W.G. Mallard and P.J. Linstrom, (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 2000 (<http://webbook.nist.gov>)).
- [22] J. Berkowitz, W.A. Chupka, P.M. Guyon, J.H. Holloway, and R. Spohr, *J. Chem. Phys.* **54**, 5165 (1973).
- [23] A. Yencha, A. Hopkirk, J.B. Grover, B.-M. Cheng, H. Lefebvre-Brion, and F. Keller, *J. Chem. Phys.* **103**, 2882 (1995).
- [24] C. Strömholm, J. Semaniak, S. Rosén, H. Danared, S. Datz, W. van der Zande, and M. Larsson, *Phys. Rev. A* **54**, 3086 (1996).
- [25] H.J. Werner, P. Rosmus, W. Schätzl, and W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **80**, 831 (1984).
- [26] H. Danared, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **79**, 269 (1993).
- [27] H. Danared, G. Andler, L. Bagge, C.J. Herrlander, J. Hilke, J. Jeansson, A. Källberg, A. Nilsson, A. Paál, K.-G. Rensfelt, U. Rosengård, J. Starker, and M. af Ugglas, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3775 (1994).
- [28] J.R. Mowat, H. Danared, G. Sundström, M. Carlson, L.H. Andersen, L. Vejby-Christensen, M. af Ugglas, and M. Larsson, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 50 (1995).
- [29] D. Kilgus, D. Habs, D. Schwalm, A. Wolf, N.R. Badnell, and A. Müller, *Phys. Rev. A* **46**, 5730 (1992).
- [30] A. Lampert, A. Wolf, D. Habs, J. Kenntner, G. Kilgus, D. Schwalm, M.S. Pindzola, and N.R. Badnell, *Phys. Rev. A* **53**, 1413 (1996).
- [31] D.R. DeWitt, R. Schuch, T. Quinteros, H. Gao, W. Zong, H. Danared, M. Pajek, and N.R. Badnell, *Phys. Rev. A* **50**, 1257 (1994).
- [32] P.M. Guyon, R. Spohr, W.A. Chupka, and J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **65**, 1650 (1976).
- [33] L. Vejby-Christensen, D. Kella, H.B. Pedersen, and L.H. Andersen, *Phys. Rev. A* **57**, 3627 (1998).
- [34] A. Le Padellec, J.B.A. Mitchell, A. Al-Khalili, H. Danared, A. Källberg, Å. Larson, S. Rosén, M. af Ugglas, L. Viktor, and M. Larsson, *J. Chem. Phys.* **110**, 890 (1999).
- [35] S. Rosén, R. Peverall, M. Larsson, A. Le Padellec, J. Semaniak, Å. Larson, C. Strömholm, W.J. van der Zande, H. Danared, and G.H. Dunn, *Phys. Rev. A* **57**, 4462 (1998).
- [36] J.R. Peterson, H. Danared, G.H. Dunn, M. Larsson, A. Le Padellec, Å. Larson, R. Peverall, C. Strömholm, S. Rosén, M. af Ugglas, and W.J. van der Zande, *J. Chem. Phys.* **108**, 1978 (1998).
- [37] A. Al-Khalili, Ph.D. thesis, Stockholm University, Sweden, 2000.
- [38] S.L. Guberman, *J. Chem. Phys.* **102**, 1699 (1995).
- [39] A. Mank, D. Rodgers, and J.W. Hepburn, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 169 (1994).

Merged beam study of the associative ionization $O^- + D^+/O^+ + D^-$ and $C^+ + D^-$

E A Naji¹, T Nzeyimana¹, X Urbain¹ and A Le Padellec²

¹ Unité FYAM, Département de Physique, Université Catholique de Louvain,
Chemin du Cyclotron 2, B-1348 Louvain La Neuve, Belgium

² LCAR UMR 5589, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 118, Route de Narbonne Bât.,
IIIR1b4 31062 Toulouse Cedex 4, France

Received 8 May 2002, in final form 30 August 2002

Published 16 October 2002

Online at stacks.iop.org/JPhysB/35/4325

Abstract

Absolute total cross sections have been measured for the associative ionization (AI) reactions $O^- + D^+/O^+ + D^-$ and $C^+ + D^-$ using a merged beam set-up. These original measurements might be relevant to the understanding of several astrophysical objects. The internal excitation of the target ions is discussed, and structures appearing in the different cross section curves are related to the interplay between AI and other non-associative reaction channels, such as detachment and multiple ionization.

1. Introduction

To the best of our knowledge, the hydroxyl cation has never been reported in the interstellar medium, although its neutral counterpart has [1]. On the other hand, it has been highlighted in comets (see [2]). The interstellar and cometary photodissociation rates of OH were quite extensively derived and discussed by van Dishoeck *et al* [3, 4]. They computed, at the CI level, some of the relevant potential energy curves as well as electronic transition dipole moments. More recently, Nemukhin and Grigorenko [5] calculated *ab initio* potential curves for the ionic states of OH, a very useful piece of data indeed for the present work. With a method based on a state-averaged CASSCF orbital selection for the CI wavefunctions, they computed the states of $^2\Sigma^+$ and $^2\Pi$ symmetries, and, among them, the $C^2\Sigma^+$ and $3^2\Pi$ states of ionic character that correlate to $O^-(^2P) + H^+$. Their motivation was a better understanding of the diatomics-in-molecules (DIM) systems, in which the ion-pair states do contribute considerably to the interaction energy. Possible mechanisms for the formation of OH in the interstellar medium have been considered by various authors. We mention two references: an experimental work by Brzozowski *et al* [6], in which predissociation rates of the $OH(A^2\Sigma, v \leq 2)$ state are discussed, as well as the inverse predissociation rates leading to the hydroxyl molecule, and a theoretical work by Smith *et al* [7], who, in addition to the interactions among the lower valence states of the OH radical, discussed the formation of this radical in the interstellar medium. To complete the overview concerning the atom–atom interaction, one might stress

the work by Miller and Kelly [8], who investigated the van der Waals interactions between oxygen and nitrogen atoms. The photoionization process displays the same exit channel as the associative ionization (AI) process, the subject of this paper. Such photoionization work was reported by Stephens and McKoy [9], who studied the dynamics of the $^2\Sigma^-$ Rydberg states. Another contribution to the field of ionization came from Riesselmann *et al* [10], who carried out a measurement dealing with the electron loss cross sections for H(1s) on atomic oxygen targets.

The CH radical, together with its positively charged counterpart, the methyldyne cation CH^+ , were detected decades ago in the interstellar medium [11]. The situation concerning CH^+ in such a medium was quite perplexing for a while, since steady state chemical models completely failed to reproduce its large abundance, by at least one order of magnitude. Indeed, one of the key reaction pathways, $\text{C}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}^+ + \text{H}$, being endothermic by 0.4 eV, makes it difficult to prevail in the interstellar medium. In order to avoid this difficulty, it was recently suggested that the methyldyne cations could be formed in shock-heated regions [12, 13]. These models have encountered some difficulties as discussed in [14], where it was suggested as an alternative that turbulence could provide sufficient kinetic energy to overcome the endothermicity of the reaction. The question is then whether there exist alternative pathways, with efficiencies large enough, to produce the apparent amount of interstellar methyldyne cations. The radiative association $\text{C}^+ + \text{H}$ is mentioned by Solomon and Klemperer [15] as a possible pathway, but the rate constant quoted for this process is considerably lower than for the AI of $\text{C}^+ + \text{H}(\text{D})^-$, the subject of this paper. Of course, this latter process requires the presence of a sizeable amount of H^- , a species not highlighted in many astrophysical objects so far. Bates [16] studied theoretically the radiative association from $\text{C}^+ + \text{H}$, and found it quite inefficient. The same process, but from $\text{C} + \text{H}$, was investigated by Bain and Bardsley [17], who reported shape resonances in atom–atom collisions. The reverse process, i.e. photodissociation, was extensively studied by van Dishoeck [18].

Our paper deals with the AI process that consists, in our case, of the collision of a positively charged reactant with a negatively charged reactant to give a molecular cation and an electron. Our report will be divided as follows. A brief description of the experimental set-up will first be given, followed by a presentation of our results for the following AI reactions:



and a conclusion will finally be drawn. The introduction to our work is oriented toward the astrophysical interest, and one might wonder why only results dealing with deuterated species are presented, these being much less abundant in the interstellar medium than their hydrogenated counterparts. The reason is technical: the larger the difference in mass between the reactants, the more difficult the merging of the two interacting beams, as it relates to creation of small centre-of-mass energies, at which the process under scrutiny is the most efficient. Nevertheless, past studies have shown that isotopic effects are not strong in the AI process, and we are confident that, in turn, our results might easily be extrapolated to hydrogenated species.

2. Experimental set-up and procedure

The description of the experimental set-up can be found in recent published works [19]. In short, the whole apparatus can be divided into four sections, pumped in ultra-high vacuum. The first one includes the ion sources and the mass selectors, as well as the beam optics.

In the second section, the two ionic beams are merged and animated, whereas the third section corresponds to the interaction region. The last section includes the magnetic analyser, where the intensities of the primary beams are recorded, and the reaction products are separated from background, a cylindrical deflector guiding them towards a large channeltron type detector. The kinematics of the merged beam experiment gives the centre-of-mass energy, E_{cm} :

$$E_{cm} = \mu \left[\sqrt{\frac{q_2(A_2 - V)}{m_2}} - \sqrt{\frac{q_1(A_1 - V)}{m_1}} \right]^2 \quad (2)$$

with μ , q_1 , q_2 , A_1 , A_2 , m_1 and m_2 representing the reduced mass, charges, accelerating voltages (in the laboratory frame) and masses, respectively. Thus, a fine adjustment of the centre-of-mass energy can be achieved while changing the observation voltage V .

The number of reactions, N , that occur within a certain time, T , in a merged beam set-up is connected to the absolute cross section, σ , by [19]

$$N(T) = \sigma \frac{v_r}{q_1 q_2 v_1 v_2} F \int_0^T I_1(t) I_2(t) dt. \quad (3)$$

v_r , v_1 , v_2 , I_1 and I_2 depict the relative velocity, the laboratory velocities of the two beams and their intensities, respectively. Typical numbers for the beam intensities were 100, 40 and 35 nA for D^+ , C^+ and O^+ , respectively, and 13–40 and 30 nA for D^- and O^- , respectively. The number of molecular cations, $N(T)$, products of the AI process, is recorded in the fourth section, by means of a channeltron. Moreover, one has to account for the background contribution to the signal, that has to be evaluated for the same acquisition time, T , and deduced from the apparent signal. The form factor, F , is a critical and non-trivial parameter to establish in an absolute cross section measurement, but in the case when the two beams exhibit a sharply characterized section but also fully overlap over a known region, L , the form factor is simply expressed by

$$F = \frac{L}{S_{>}} \quad (4)$$

where $S_{>}$ denotes the section of the largest beam. In practice, one needs to strongly diaphragm the two beams before they interact, namely by only making use of the core of the two reactant beams.

The anionic beams were prepared using a duoplasmatron ion source, filled with nitrous oxide for O^- and with deuterium for D^- . The cationic beams D^+ , C^+ and O^+ were produced within an ECR ion source, located about 2.6 m upstream of the interaction region, from electron impact dissociation on deuterium and carbon monoxide, respectively. The electronic excitation of the negatively charged target ion beams is obvious, since only the ground states, $2p^5 \ ^2P_{3/2}$ for O^- and $1s^2 \ ^1S_0$ for D^- , are stable. If there is no such question for D^+ , the situation for C^+ and O^+ is far from being as simple. For C^+ , in addition to the 2P ground state, there are two relatively low excited states, the 4P and 2D , lying at 5.33 and 9.29 eV, respectively. For O^+ , there are two states immediately above the 4S ground state, namely the 2D and 2P at 3.32 and 5.02 eV, respectively. Ajello [20] has reported the emission cross sections of CO by electron impact and pointed out the so-called carbon lines, with the strongest atomic feature at 1335 Å assigned to the $C^+(^2D \rightarrow ^2P)$ transition. This clearly highlighted the presence of the $C^+(^2D)$ state. That of electronically excited O^+ cations was explicitly reported by Hamdan and Brenton [21], and independently by Reid [22], who showed that about 45% of the O^+ cations produced by electron impact on O_2 , were in the 2P and 2D metastable states. The source residence times plus the times-of-flight, thus (1.3 + 4.8) and (2.1 + 6.3) μs for C^+ and O^+ ions, respectively, have to be compared to the transition lifetimes. These are 3.5 ns and at least 6.7 ms for the $^2D \rightarrow ^2P$ and $^4P \rightarrow ^2P$ transitions in C^+ , respectively. This means that

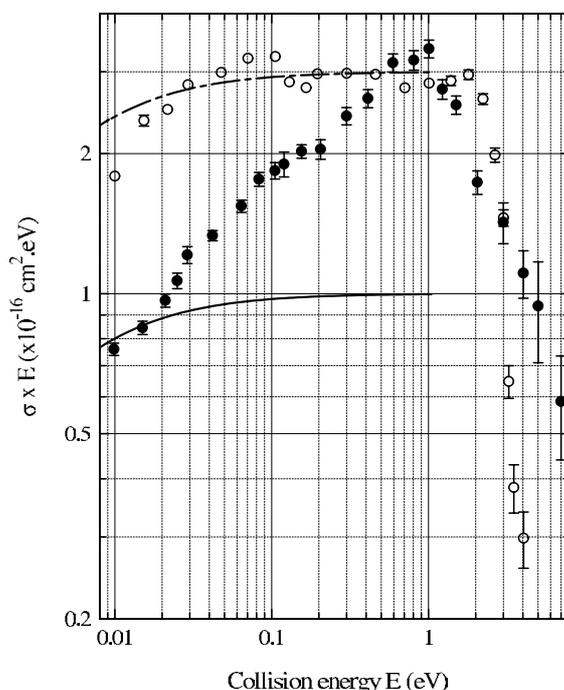


Figure 1. AI cross sections versus collision energy, in the σE representation. The error bars are at the one-sigma level. The open circles associated with the E_{cm}^{-1} dashed-dotted curve (see the discussion) are for the AI of the $O^- + D^+$ system, whereas those in the full circles and full curve are for $O^+ + D^-$.

the 2D state would have had time to decay entirely, and therefore our C^+ beam might have been comprised of a mixture of $C^+(^2P$ and $^4P)$ of unknown proportion. These lifetimes are at least 19 and 6290 s for the $^2P \rightarrow ^4S$ and $^2D \rightarrow ^4S$ transitions in O^+ , respectively, whereas that for the fully allowed $^2P \rightarrow ^2D$ transition is in the nanosecond scale. Therefore, if ever produced, the 2D and 4S O^+ states were populated, in an unknown proportion, in the interaction region.

The issue connected with the energy resolution, crucial for the reliability of the low centre-of-mass energy data, was detailed in a recent publication and will therefore not be repeated here [19].

3. Presentation and discussion of the experimental results for $O^- + D^+$ and $O^+ + D^-$

The cross sections are displayed in figure 1, where the curves σE are plotted against E , a useful representation to reveal local variations of the cross sections (see below, section 3.1). Those for the AI process from $O^- + D^+$ are displayed in open circles. They reproduce in a satisfactory way the expected E_{cm}^{-1} low energy dependence typical of a pure Coulomb interaction, as can be observed from the dashed-dotted curve below 1 eV. Due to the finite energy resolution of the apparatus, this line is not a straight line, as it should have been in a σE versus E representation for two perfectly monoenergetic interacting beams, but is distorted towards low energies (<0.1 eV). It was obtained in the following way: starting from a model cross section in E_{cm}^{-1} , typical of a pure Coulomb interaction that we know to apply to our study, we folded this model cross section with the calculated collision energy distribution in our experimental set-up. Like this, we obtained the apparent cross section curve, the dashed-dotted line (for

more details, see [19]). The equivalent cross sections for $O^+ + D^-$ are also presented in full circles, together with a full curve obtained from the same E_{cm}^{-1} model cross section. In this case, the lower energy dependence observed experimentally is remarkable in the sense that it presents significant deviation from the E_{cm}^{-1} law, thus an $E_{cm}^{-(0.72 \pm 0.01)}$ dependence. We ensured that this latter finding is not due to an experimental artefact that would have something to do with an incorrect energy scale. Cross sections are large since they reach values of 175 and 77 \AA^2 at 10 meV for $O^- + D^+$ and $O^+ + D^-$, respectively. Indeed, if one assumes a 100% efficient associative flux to populate one specific OD^+ electronic state (below, the $X^3\Sigma^-$ ground state), an upper limit to the AI cross section would be given by [23]

$$\sigma_{AI}(E_{cm}) = \frac{\pi(N_{\max} + 1)^2 \hbar^2}{2\mu E_{cm}}. \quad (5)$$

This latter expression is derived from the exact formula that gives the AI cross section as a development in partial waves of the S matrix elements [24]:

$$\sigma_{AI}(E_{cm}) = \frac{\pi}{k_{cm}^2} \sum_0^{N_{\max}} \sum_v |S^{N,v}|^2 (2N + 1) = \frac{\pi \hbar^2}{2\mu E_{cm}} \sum_0^{N_{\max}} \sum_v |S^{N,v}|^2 (2N + 1). \quad (6)$$

The simplification can be made that the partial wave elements do not depend much on the rotational degree of freedom, and therefore

$$\sum_0^{N_{\max}} \sum_v |S^{N,v}|^2 (2N + 1) = \sum_0^{N_{\max}} (2N + 1) \sum_v |S^{N,v}|^2 = \sum_0^{N_{\max}} (2N + 1) = (N_{\max} + 1)^2. \quad (7)$$

The energy dependent N_{\max} is related to the centrifugal distortion of the potential curve of a given electronic state, and corresponds to the maximum rotational quantum number that is permitted for the molecular ion by the energetics, at a given and fixed collision energy. The reduced mass of the interacting system is μ , whereas the AI centre-of-mass energy is E_{cm} . At 10 meV, suitable values for the N_{\max} parameter of the OD^+ ground state ion would be of the order of 65 and 75 for $O^- + D^+$ and $O^+ + D^-$ systems, respectively. This would give values of 1500 and 2000 \AA^2 for the AI cross sections, respectively, exactly in reverse tendency to the experimental observation.

On pure energetic grounds, few electronic states and subsequent rovibrational levels of the OD^+ ions can be populated by the AI process: the $X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$, $b^1\Sigma^+$, $A^3\Pi$ and $1^1\Pi$ states. The triplet states correlate to the $O(^3P) + D^+$ pair, whereas the singlet ones to $O(^1D) + D^+$. These bound states are among the singly charged cationic states for which the curves are displayed in dashed lines in figure 2. The positions of the neutral OD states with respect to the ionic curves, more particularly those that asymptotically correlate to the ionic pairs, are crucial to the efficiency of the AI process. The two states that do correlate to $O(^2P) + D^+$ at large internuclear distances are displayed in figure 2. These are the $C^2\Sigma^+$ and $3^2\Pi$ states, calculated at the CI/CASSCF level and taken from a paper by Nemukhin and Grigorenko [5]. The Π state displays a favourable curve crossing with the $X^3\Sigma^-$ ionic state, right at the bottom of the potential well. The $^2\Sigma^+$ state cuts the same ionic state at larger internuclear distances and therefore this favours the production of vibrationally excited $X^3\Sigma^-$ ions. It is remarkable that neither of these two states seems to intersect the curves for electronic excited states of the OD^+ molecule. Concerning the two $O^+(^4S, ^2D) + D^-(^1S)$ limits that are of some interest to the present study, four molecular states (not qualitatively characterized) do correlate to these limits, the $^4\Sigma^-$, $^2\Sigma^-$, $^2\Pi$ and $^2\Delta$ (the first one from $O^+(^4S)$ and the three others from $O^+(^2D)$).

We do not currently have a conclusive and definitive explanation for the significant deviation of the $O^+ + D^-$ channel from the E_{cm}^{-1} law at low energy. One could be tempted to

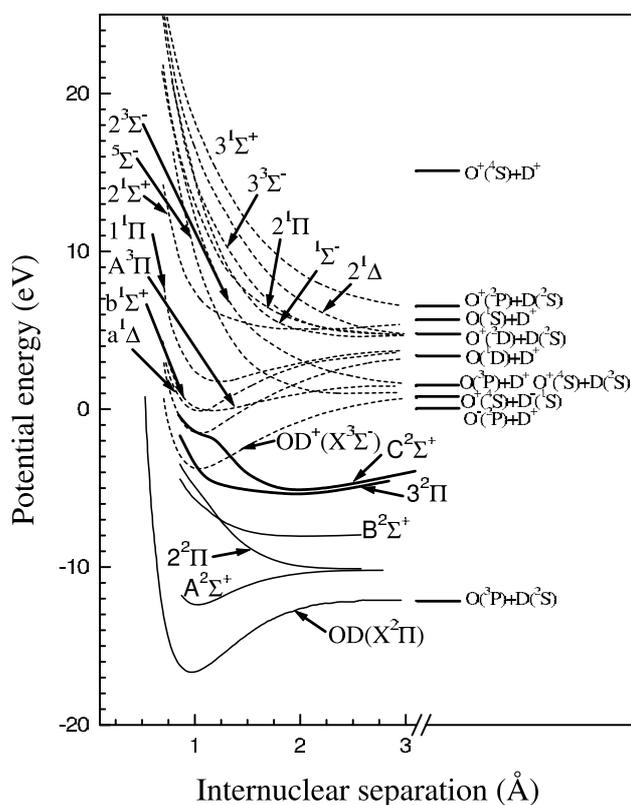
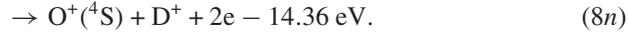
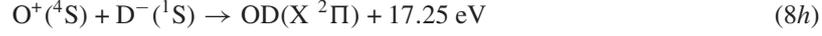
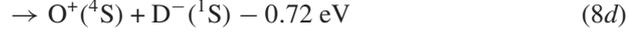
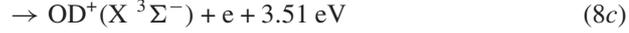
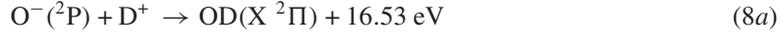


Figure 2. Potential curves relevant to the $O^- + D^+$ and $O^+ + D^-$ study with the following conventions. The full curves represent the neutral states; the two ionic states $3^2\Pi$ and $C^2\Sigma^+$, taken from [5], are more particularly noticeable in bold. The dashed curves represent the ionic states OD^+ .

associate the shallower energy dependence with the presence of a threshold at very low centre-of-mass energy that would require a change in the sign of the power dependence. Unfortunately, this cannot be the case, since the AI process for the lowest molecular state accessible, thus $X^3\Sigma^-(v=0, N=0)$, is unambiguously exothermic by 4.23 eV. We are currently working on another hypothesis that would consist of two interfering reaction channels in the autoionization region, as was already demonstrated in the case of two associating hydrogen atoms (one of them excited) [25]. In principle, this interference can be highlighted by the presence of regular oscillations in the cross section curve versus $1/v_r$, the inverse of the relative velocity, a quantity proportional to the so-called JWKB phase. Treating our data in such a way reveals half of a period of this oscillation, and this is therefore not conclusive. The only incontestable proof would consist of making use of the lighter hydrogen reactant, instead of deuterium (see above, the point made concerning the experimental difficulty). At a given cm energy, the relative velocity in the O^+/H^- system will be larger (with, therefore, a smaller JWKB phase) and we shall indeed improve our ability to observe a complete oscillation.

3.1. Channel interplay

Depending upon what is the centre-of-mass energy in the $O^- + D^+$ and $O^+ + D^-$ systems, several channels are (or become) open over the energy range under consideration (0.01–7 eV):



The mutual neutralization (MN) processes from $O^- + D^+$ and $O^+ + D^-$ are represented by reactions (8b) and (8i), respectively. These are not directly reported in the literature but the reverse processes are, in a work by Williams *et al* [26], for hydrogen species.

In order to discuss the channel interplay, we shall first consider the $O^- + D^+$ channel. Below about 200 meV, two data points (at 70.6 and 105.4 meV) depart significantly from the dashed-dotted curve which gives the E_{cm}^{-1} dependence. This additive signal is due to the increasing number of accessible rovibrational levels in OD^+ , with a subsequent cut-off at 130 meV. We suggest this cut-off to be associated with the opening up of new AI channels, like that leading to the long-lived $OD^+(b^1\Sigma^+)$ ions, which is endothermic by roughly 100 meV. The opening up of the detachment $O(^3P) + D^+ + e$ channel (8e) (and possibly the $O^+(^4S) + D(^2S) + e$ channel) does affect considerably the $O^- + D^+$ curve, with a steep fall-off above 1.7 eV. The slow predissociation of highly excited rotational states of OD^+ adds temporarily to the molecular ion yield recorded in the experiment, and hence delays the fall-off of the AI cross section to energies above the 0.25 eV centrifugal barrier. Concerning the $O^+ + D^-$ curve and above about 1 eV, there is a shallower fall-off than that observed in the other AI channel. This fact points to $O + D^+ + e$ as the main competing channel to AI. Indeed, the dissociation limit of OD^+ implies the removal of two electrons from D^- to be populated in $D^- + O^+$ collisions, while it only requires detachment in the $O^- + D^+$ case. The $O(^3P) + D^+ + e$ and $O^+(^4S) + D(^2S) + e$ (detachment) channels (8l) and (8m) contribute to this fall-off. The point made above concerning the slow predissociation of highly excited rotational states of OD^+ , that delays the fall-off of the cross section to energies above the centrifugal barrier, is still valid. Lastly, it must be stressed that the $O^+(^4S) + D^+ + 2e$ channel does not play any role, either in the $O^+ + D^-$ or in the $O^- + D^+$ curves.

4. Presentation and discussion of the experimental results for $C^+ + D^-$

The cross sections for $C^+ + D^-$ are displayed in full circles in figure 3, again in the σE representation. The energy dependence seems closer to that typical of a Coulomb interaction, in contrast to what was found for $O^+ + D^-$. Moreover, the AI cross sections are also larger than those for $O^+ + D^-$, since they reach values of 119 \AA^2 compared with 79 \AA^2 at 10 meV.

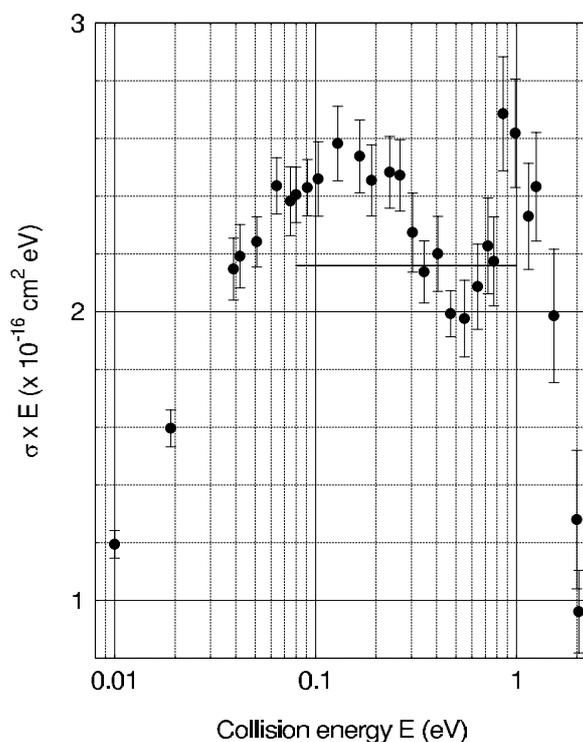


Figure 3. AI cross sections versus collision energy in the σE representation, with the error bars at the one-sigma level. The full curve represents the $E_{cm}^{-1.00}$ dependence.

An upper limit of 1666 \AA^2 for the association $C^+ + D^-$, at the same cm energy, is obtained from formula (5), using $N_{\max} = 65$. An abrupt fall-off is observed above 1.25 eV.

Several electronic states and subsequent rovibrational levels of the CD^+ ions can be populated by the AI process: the $X^1\Sigma^+$, a $^3\Pi$ and $A^1\Pi$ states, all correlating to the $C^+(^2P) + D(^2S)$ pair. We made an unsuccessful search for the CH potential curves of ionic character that are relevant to the present study. From the Wigner and Witmer correlation rules, we could identify them, since two molecular states do correlate to $C^+(^2P) + D^-(^1S)$, of $^2\Sigma^+$ and $^2\Pi$ symmetry, and two additional $^4\Sigma^-$ and $^4\Pi$ states do correlate to $C^+(^4P) + D^-(^1S)$.

4.1. Channel interplay

Depending upon what is the centre-of-mass energy in the $C^+ + D^-$ system, several channels are (or become) open over the energy range under consideration (0.01–2 eV):



To the best of our knowledge, neither the radiative association nor the MN processes from $C^+ + D^-$ (equations (9a) and (9b), respectively) has ever been reported. We can only list one work by Morgon [27], who investigated the proton affinity of the carbon anion, thus the association $C^+ + H^-$, but without placing any special emphasis on a dynamical parameter such as the cross section. Between 0.04 and 0.3 eV, the additive contribution to the AI signal with respect to the E_{cm}^{-1} dependence (in the full curve) is again due to the increasing number of accessible rovibrational levels in CD^+ with a subsequent cut-off at about 0.35 eV. There is an anomaly in the curve, with a steep rise at 0.75 eV, that we associate with the opening up of the detachment channel $C^+(^2P) + D(^2S) + e$ (equation (9d)). This interfering channel provokes the fall-off of the AI cross sections above 1 eV, 'delayed' by 0.25 eV, and can be explained by the slow predissociation of highly excited rotational states of CD^+ . We do not believe in the alternative explanation to the anomaly observed at 0.75 eV that would consist of associating this feature with the opening up of new AI channels (namely electronically excited states of CD^+). The reason is that the lowest possible state is the $b^3\Sigma^-$ state, that should contribute above 1.46 eV, and not at 0.75 eV. Last, neither the opening up of the $C^-(^4S) + D^+$ channel, nor that of the $C(^3P) + D^+ + e$ and $C^+(^2P) + D^+ + 2e$ channels, plays a significant role in the AI curve.

5. Conclusion

The AI processes for $O^- + D^+$, $O^+ + D^-$ and $C^+ + D^-$ have been studied, using a merged beam set-up. Our most important result concerns the large magnitude of the cross sections, as these reach values in the $1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ range at thermal energies. Provided the negative ions are present in the interstellar medium in sufficiently large amounts, the AI process should definitely be included in the reaction scheme. From a more fundamental point of view, there is a disturbing feature in the $O^+ + D^-$ spectrum, for which we suggest the interference of two reaction channels. We believe that we have rationalized the magnitude of the AI cross sections, as well as most of the features that appear in the cross section curves. Since we have achieved the assignment of most of the features that appear in our different AI spectra by assuming ground state ionic reactants, this could mean that we mainly dealt with internally cold reactants. We have also discussed the channels' interplay in the 'high' energy regime (several electron-volts). Lastly, it is highly regrettable that our attempt at a qualitative and quantitative interpretation of the different sets of data was limited by the lack of (reliable) molecular data.

Acknowledgments

This work was funded by the Belgian National Fund for Scientific Research (FNRS) and the Euratom–Belgian state association. One of us (ALP) would like to acknowledge this financial support that made possible his six-month visit to the Université Catholique de Louvain.

Note added in proof. We recently performed a measurement of the AI of the O^+/H^- system in the hope of highlighting a complete oscillation that would reveal an interference pattern between two reaction channels. The difficulty of this test experiment is pointed out in this paper as it relates to merging two beams with such a mass difference. Unfortunately, the statistics of these data are not good enough to draw a final conclusion concerning the possibility of the interference pattern.

References

- [1] <http://www.cv.nrao.edu/>
- [2] Huebner W F 1985 *The Photochemistry of Atmospheres* ed S Levine (Orlando, FL: Academic)

- [3] van Dishoeck E F, Langhoff S R and Dalgarno A 1983 *J. Chem. Phys.* **78** 4552
- [4] van Dishoeck E F and Dalgarno A 1983 *J. Chem. Phys.* **79** 873
- [5] Nemukhin A V and Grigorenko B L 1997 *Chem. Phys. Lett.* **276** 171
- [6] Brzozowski J, Erman P and Lyyra M 1978 *Phys. Scr.* **17** 507
- [7] Smith W H, Elmergreen B G and Brooks N H 1974 *J. Chem. Phys.* **61** 2793
- [8] Miller J H and Kelly H P 1973 *Phys. Rev. A* **8** 438
- [9] Stephens J A and McKoy V 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 7863
- [10] Riesselmann K, Anderson L W, Durand L and Anderson C J 1991 *Phys. Rev. A* **43** 5934
- [11] Douglas A E and Herzberg G 1941 *Astrophys. J.* **94** 381
- [12] Elitzur M and Watson W D 1978 *Astrophys. J.* **204** L134
- [13] van Dishoeck E and Black J 1987 *Astrophys. J. (Suppl.)* **62** 109
- [14] Gredel R, van Dishoeck E and Black J 1993 *Astron. Astrophys.* **269** 477
- [15] Solomon P M and Klemperer W 1972 *Astrophys. J.* **178** 389
- [16] Bates D R 1951 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **111** 303
- [17] Bain R A and Bardsley J N 1972 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **5** 277
- [18] van Dishoeck E 1987 *J. Chem. Phys.* **86** 196
- [19] Nzeyimana T, Naji E A, Urbain X and Le Padellec A 2002 *Eur. Phys. J. D* **19** 315
- [20] Ajello J M 1971 *J. Chem. Phys.* **55** 3158
- [21] Hamdan M and Brenton A G 1989 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22** 2289
- [22] Reid C J 1992 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25** 475
- [23] Le Padellec A *et al* 2001 *Phys. Rev. A* **64** 012702
- [24] Dulieu O, Giusti-Suzor A and Masnou-Seeuws F 1991 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24** 4391
- [25] Urbain X, Cornet A, Brouillard F and Giusti-Suzor A 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 1685
- [26] Williams I D, Geddes J and Gilbody H B 1984 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **17** 1547
- [27] Morgon N H 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 2050