



IRSAMC

— LCAR —



Arnaud Le Padellec

Maître de conférences UPS (30^{ème} section du CNU)

Habilitation à Diriger des Recherches

« Assemblage, destruction et manipulation de systèmes atomiques, moléculaires et complexes »



- étudiant en thèse : *Université Western-Ontario et Rennes 1* (93/96)
- chercheur post-doctoral : *Université de Stockholm* (96/98)
- chercheur invité : *Université de Göteborg* (98/01)
- chercheur post-doctoral : *Université de Louvain La Neuve* (99)
- chercheur post-doctoral : *Université de Stockholm* (99/00)
- maître de conférences : **Université Paul Sabatier** (depuis 00)
- chercheur responsable du projet « Ions négatifs moléculaires » (99-01)
- referee pour les revues *Journal of Physics B* et *Physical Review Letters*
- superviseur des travaux de :

A Neau : "Merged and crossed beams studies of electron-molecular ion
interactions" (98-00)



Sommaire

« Destruction et manipulation de systèmes atomiques, moléculaires et complexes »

- Détachement et dissociation par impact électronique de petits agrégats de carbone chargés négativement.
- Création de paires d'ions dans la dissociation de l'ion HD^+ par impact électronique - Interférences quantiques.
- Manipulation d'agrégats de fluorure de sodium $\text{Na}_n\text{F}_{n-p}$: expérience pompe-sonde sur la dynamique femtoseconde de Na_3F .

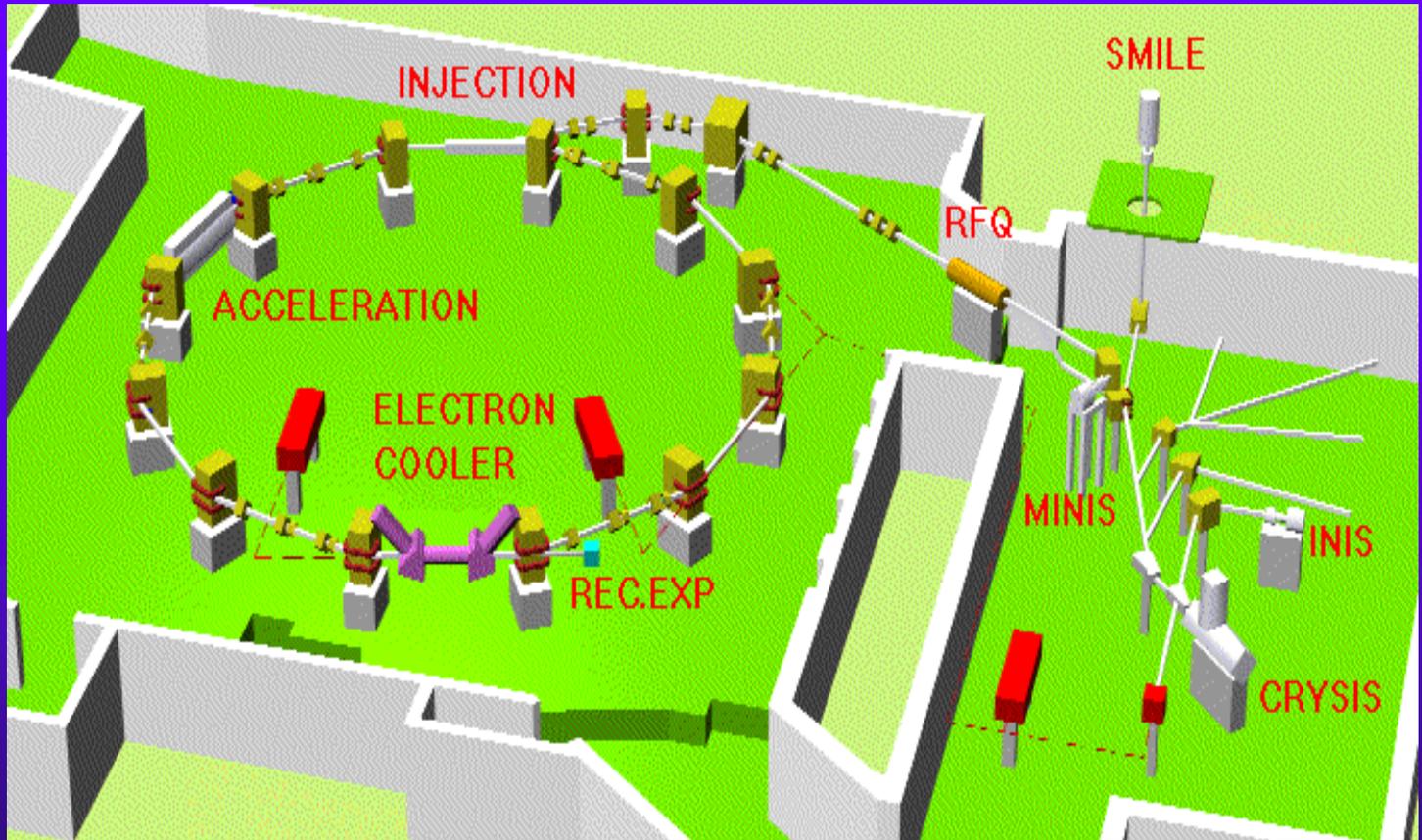
« Assemblage de systèmes moléculaires et complexes »

- Processus d'association ionisante : exemple du système $\text{N}^+ + \text{O}^-$. **Futur.**
- Collage sur agrégats sélectionnés en masse. **Projets de recherche.**



« Destruction et manipulation de systèmes atomiques, moléculaires et complexes »

Technique en faisceaux confluents (Ions / Électrons)



Anneau de stockage CRYRING (Institut M Siegbahn – Stockholm)

Anneau de stockage

◆ Refroidisseur à électrons,

2 aspects :

- produire des électrons et permettre leur mise en confluence avec des cibles ioniques, à une énergie relative donnée :

$$E_d = \mu v_d^2/2$$

- faisceau électronique très «froid» (température transverse ~ 1 meV – obtenue par décompression adiabatique dans un champ magnétique avec gradient) \Rightarrow excellente résolution en énergie, spécialement à basse énergie relative.

◆ Paramètre mesuré : coefficient de vitesse :

$$R(E_{cm}) = \langle v_{cm} \sigma(E_{cm}) \rangle = R_b \frac{C}{n_e} \frac{N}{C_{Scint}}$$



2 publications !

JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS

VOLUME 115, NUMBER 23

13 DECEMBER 2001

Electron-impact detachment and dissociation of C_4^- ions

dont une en préparation.

Détachement et dissociation par impact électronique de petits agrégats de carbone chargés négativement : C_4^-

J'étais responsable du projet.

Thésards impliqués

-A Neau

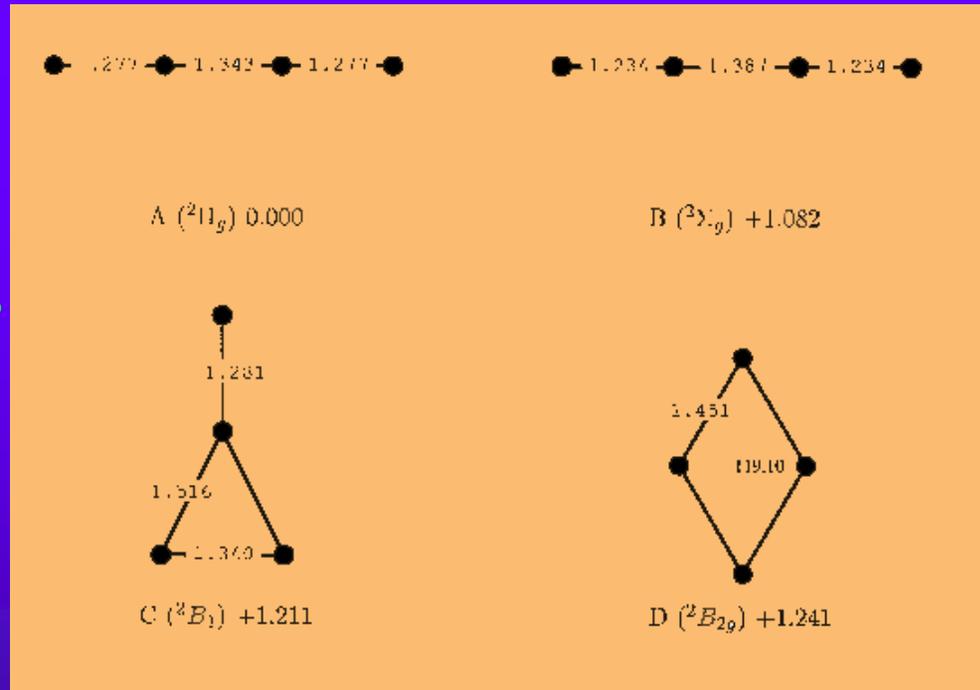
-S Rosen

-F Hellberg

-K Andersson

Collaboration avec F Rabilloud-LASIM Université de Lyon

Les cibles
 $C_4^- \dots$



... différents
isomères
(source à sputtering)

- Calcul de type CC par Watts *et al* [J. Chem. Phys., **97**, 8372, (1992)]
- Méthodes perturbatives de type Möller-Plesset par Ray et Rao [Z. Phys. D., **33**, 197, (1995)]
- Calcul du type DFT/B3LYP par Szczepanski *et al* [J. Phys. Chem., **101**, 1841, (1997)]



Z. Phys. D – Atoms, Molecules and Clusters 19, 413–418 (1991)

Atoms, Molecules
and Clusters
Zeitschrift
für Physik D
© Springer-Verlag 1991



The structure of small carbon clusters

Z. Vager¹, H. Feldman¹, D. Kella¹, E. Malkin¹, E. Miklazky¹, J. Zajfman¹, and R. Naaman²

¹ Department of Nuclear Physics, Weizmann Institute of Science, 76 100 Rehovot, Israel
² Department of Chemical Physics, Weizmann Institute of Science, 76 100 Rehovot, Israel

Received 10 September 1990; accepted in final form 15 October 1990

- Source à sputtering
- Mesures de photodétachement
- Seuil à 2,1 eV (« Rhombus » D)

⇒ Un mélange d' ions cibles C_4^- relaxés et excités



ELSEVIER



Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes 163 (1997) 141–147

On the collisional detachment of two electrons from C_4^-

V.R. Bhandari^a, C.P. Saha^a, D. Marber^{b,c}, A.K. Gupta^b

- Source à sputtering
- Mesures d'ionisation double sur une cible d'argon

⇒ Les ions cibles C_4^- principalement dans l'état fondamental A ≠

Int. J. Mass Spectr. Ion Proc., 163, 141 (1997)



- Les cibles C_4^- sont mises en confluence avec des électrons.
- Plusieurs processus peuvent avoir lieu : détachement et/ou dissociation.
- **Seules les espèces neutres ont été détectées (SBD)**
⇒ 22 canaux différents sur la gamme d'énergie relative étudiée.
- **Le détecteur est sensible en énergie** ⇒ canaux intriqués.

Comment différencie t-on ces canaux?
⇒ grille insérée devant le détecteur

Quatre observables :

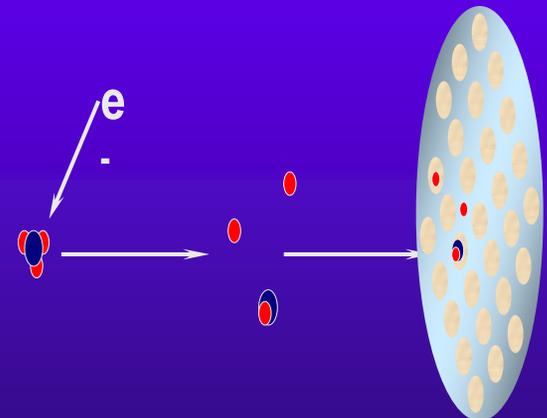
$N_{(C)}$

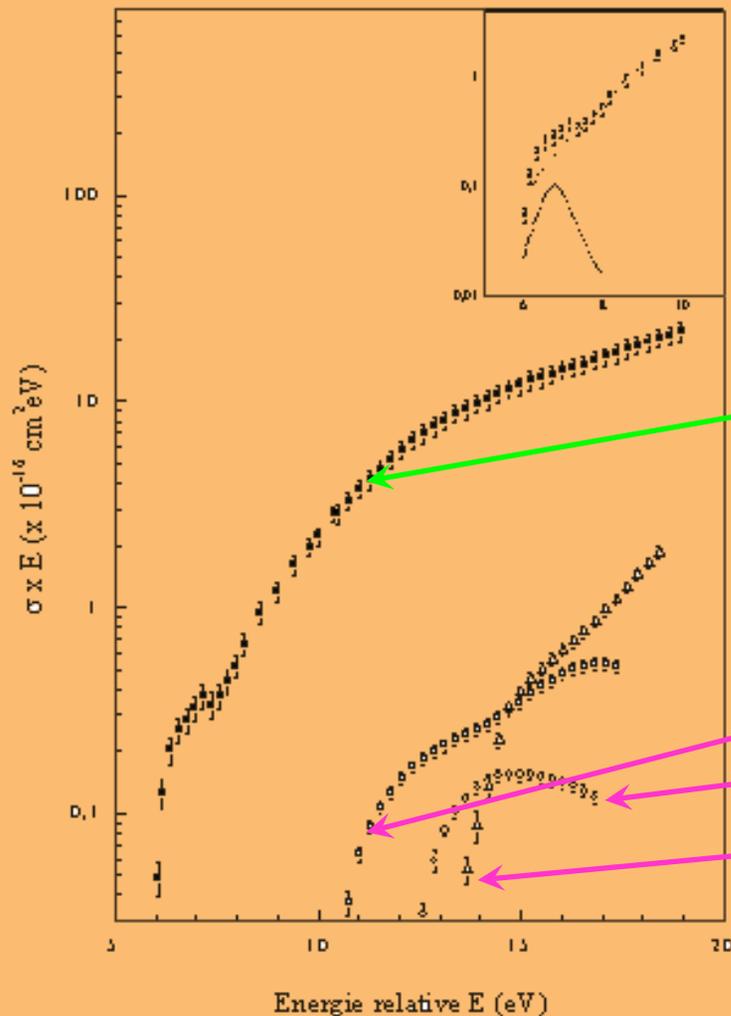
$N_{(2C)}$

$N_{(3C)}$

$N_{(4C)}$

$$= [M] N_{i=1-22}$$





Quelque soit le canal,
REPULSION COULOMBIENNE

Dianion C_4^{2-} :

Largeur 0,93 eV

Durée de vie : 0,7 fs

Détachement simple
 C_4

Détachement / Dissociation

$C_3 + C$

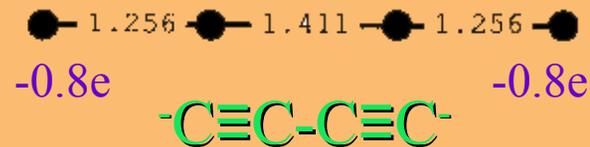
$C_2 + C_2$

$C_2 + 2C$

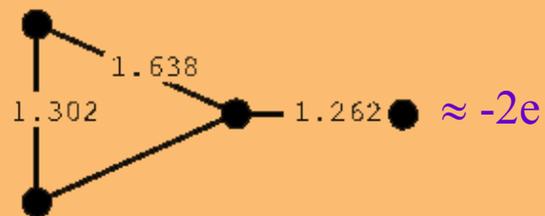
*Collaboration avec D
Hanstorp du groupe de
Physique Atomique de
l'université de Göteborg*

Géométries des isomères associées aux minima des surfaces de potentiel

A (${}^1\Sigma_g^+$) 0.000



B (1A_1) +1.947



C_4^{2-} métastables par rapport à $\text{C}_4^- + e$ (\Leftrightarrow minima locaux au-dessus des limites asymptotiques $\text{C}_4^- + e$)

Réarrangements internes plus importants...



17 October 1997

**CHEMICAL
PHYSICS
LETTERS**

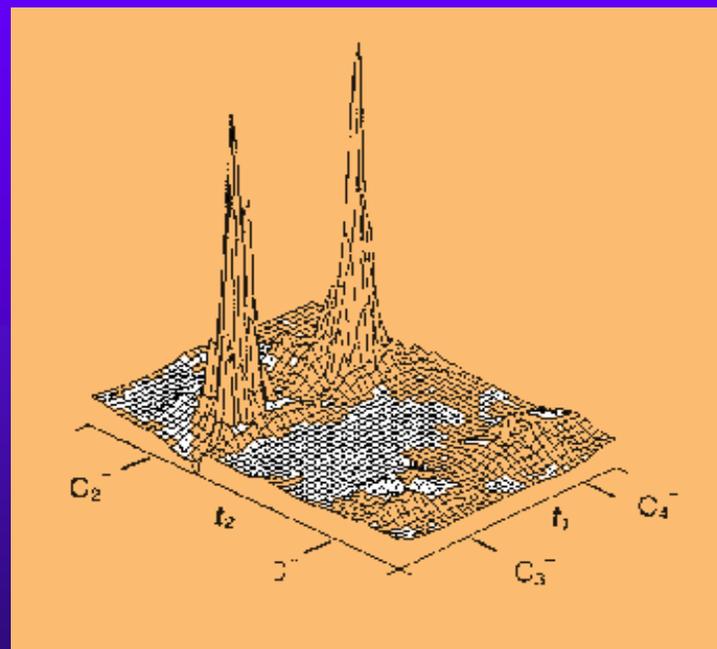
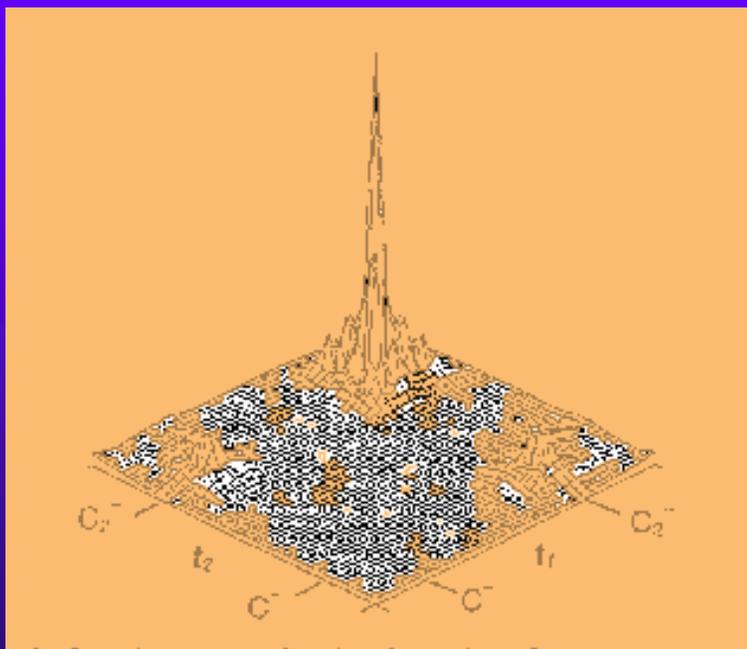
Chemical Physics Letters 277 (1997) 558–563

Search for doubly charged negative ions of small carbon clusters

D. Mathur, V.R. Bhardwaj, F.A. Rajgara, C.P. Safvan¹

Tata Institute of Fundamental Research, Homi Bhabha Road, Mumbai 400 005, India

Received 24 April 1997; in final form 29 July 1997



Étude des fragments d'espèces dianioniques (paires d'ions).
(ablation laser et détection en temps-de-vol / multi-coïncidences)

Possibles développements sur cet agrégat...

- **Résolution des nombreux canaux de dissociation ouverts lorsque l'on augmente l'énergie**

⇒ **Méthode de reconnaissance de forme des signaux de courant issus des détecteurs à barrière de surface.**



Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 197 (2002) 155–164

NIM B
Beam Interactions
with Materials & Atoms

www.elsevier.com/locate/nimb

Shape analysis of current pulses delivered by semiconductor detectors: A new tool for fragmentation studies of high velocity atomic clusters and molecules

M. Chabot ^{a,*}, S. Della Negra ^a, L. Lavergne ^a, G. Martinet ^a,
K. Wohrer-Béroff ^{b,*}, R. Sellem ^a, R. Daniel ^a, J. Le Bris ^a, G. Lalu ^a,
D. Gardès ^a, J.A. Scarpaci ^a, P. Désesquelle ^a, V. Lima ^a

- **Modélisation théorique (aspect quantitatif)**



2 publications !

VOLUME 63, NUMBER 5

PHYSICAL REVIEW LETTERS

2 AUGUST 1999

Resonant Ion Pair Formation in Electron Collisions with Ground State Molecular Ions

PHYSICAL REVIEW A, VOLUME 61, 043707

Resonant ion-pair formation in electron collisions with HD^+ and OH^+

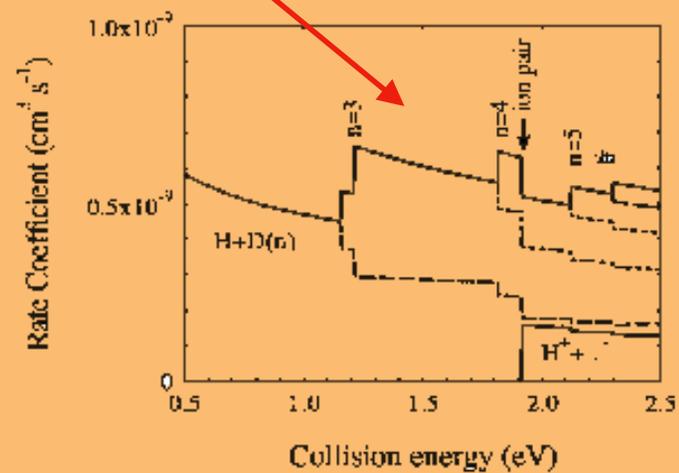
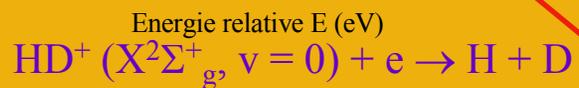
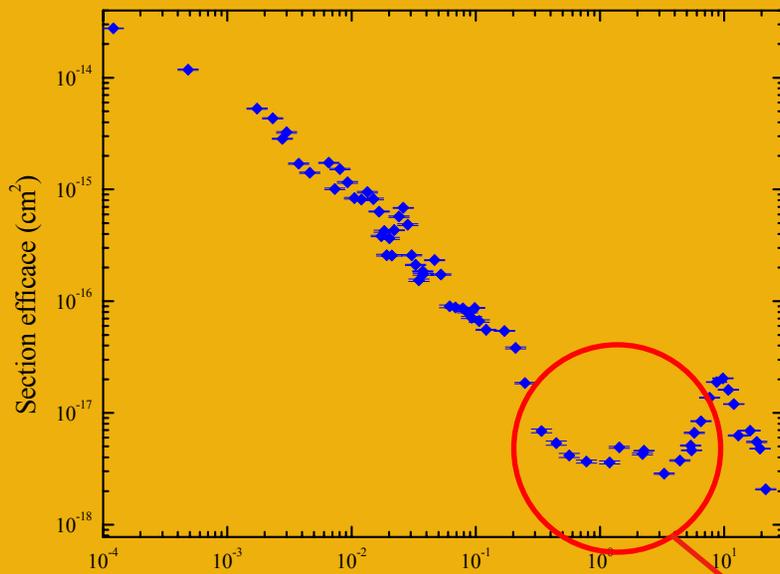
Création de paires d'ions dans la dissociation de l'ion HD^+
par impact électronique - Interférences quantiques.

Thésarde impliquée

A Neau : Merged and crossed beams studies of electron-molecular ion interactions

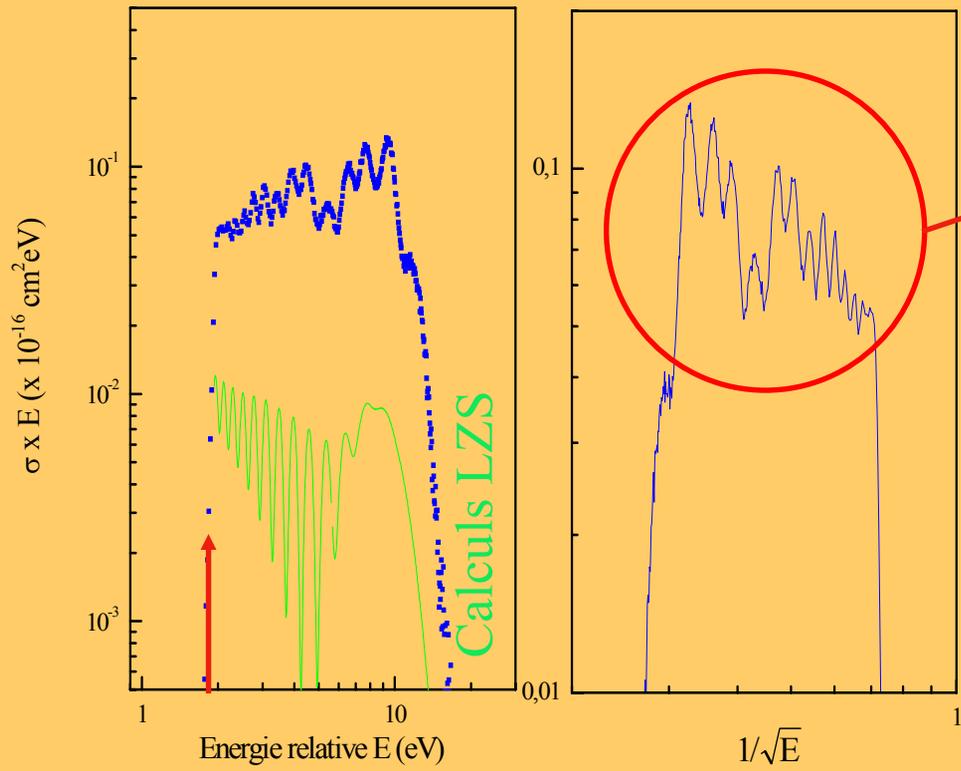
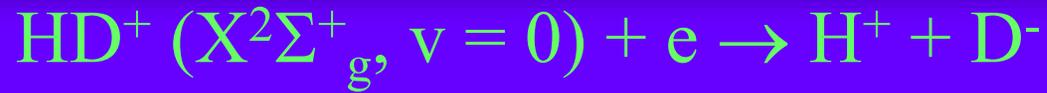


- Les cibles HD^+ sont stockées plusieurs secondes et ont le temps de se relaxer en vibration (moment dipolaire permanent).
- Les cibles HD^+ sont mises en confluence avec des électrons.





- Le processus étudié est à seuil (1,92 eV).
- Seules les espèces D^- ont été détectées (SBD).



Seuil abrupte à 1.92 eV!

$1/\sqrt{E}$: quantité proportionnelle à la phase JWKB !

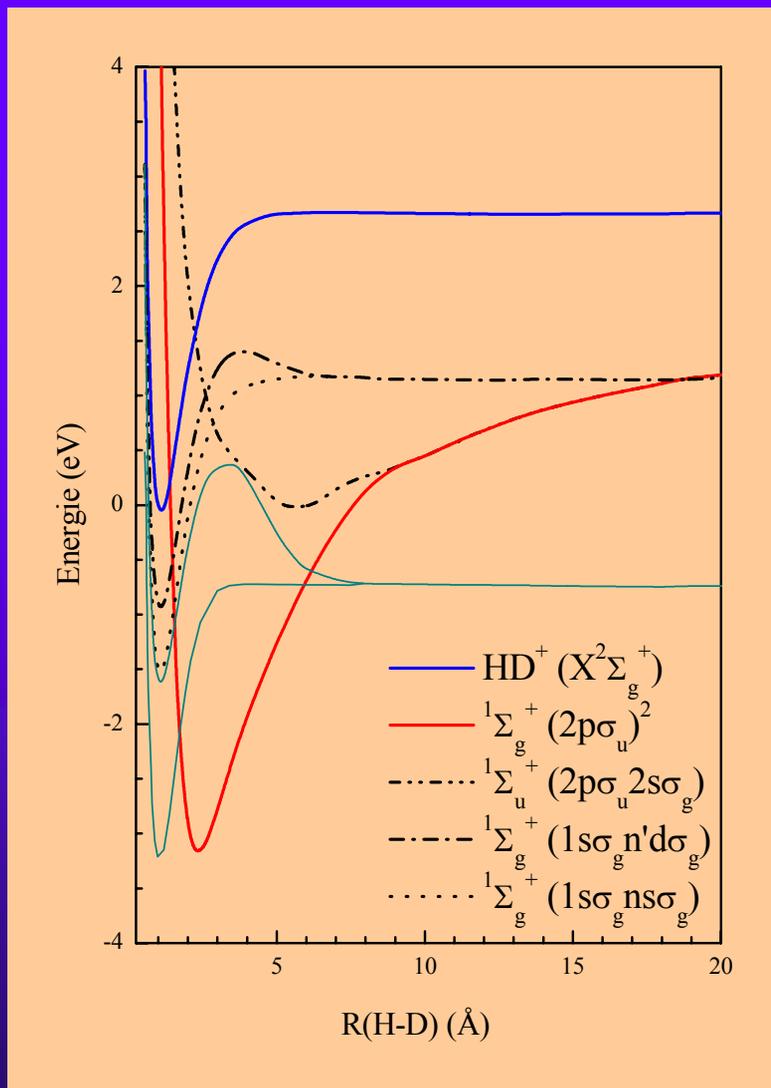
Oscillations régulières \Rightarrow phénomène d'interférences.

Collaboration avec G Dunn du groupe de Physique Atomique, Moléculaire et Optique de l'université du Colorado

Collaboration avec A Orel du groupe « Sciences appliquées » de l'université de Californie

Quasimolecular States Responsible for Quantum-Mechanical Phase Interference in Low-Energy $\text{Na}^+ - \text{Ne}$ Elastic Collisions
 M. H. Tully, S. G. Traylor, C. W. White, J. Kupper, & R. A. Manabe
 Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey 07974
 and
 S. H. Blatt
 American University, Washington, D.C. 20024
 (Received 12 March 1975)

Phys. Rev. Lett, 35, 1175 (1975)



L'état ionique $1\Sigma_g^+ (2p\sigma_u)^2$ croise 2 fois plusieurs des états de Rydberg : à faible et à grande distance internucléaire.

J. Phys. Chem. Mol. Opt. Phys. 24 (1991) L155-L159. Printed in the UK

LETTER TO THE EDITOR

The role of Rydberg states in H₂ dissociative recombination with slow electrons

J. L. Schneider, S. O. Delleuf and A. Giusi-Sironi



Manipulation d'agrégats de fluorure de sodium $\text{Na}_n\text{F}_{n-p}$:
expérience pompe-sonde sur la
dynamique femtoseconde de Na_3F .

Vue schématisée du montage RETOF

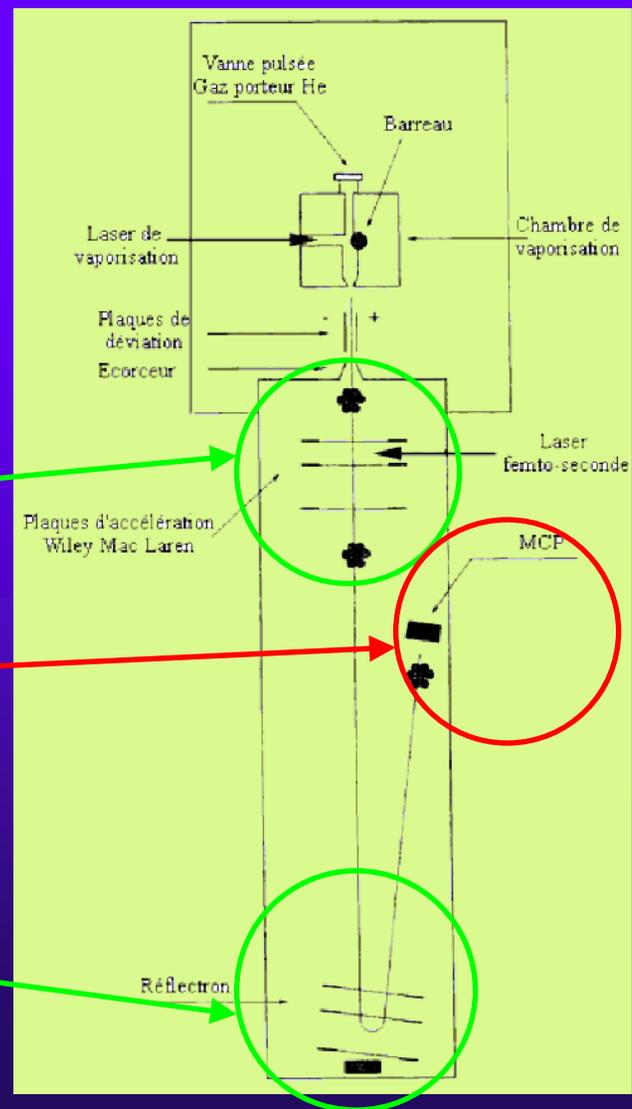
“Reflectron type time-of-flight mass spectrometer”

Agrégats de fluorure de sodium :
barreau de sodium + SF₆ (He gaz porteur)

Wiley Mac-Laren :
corriger la dispersion spatiale

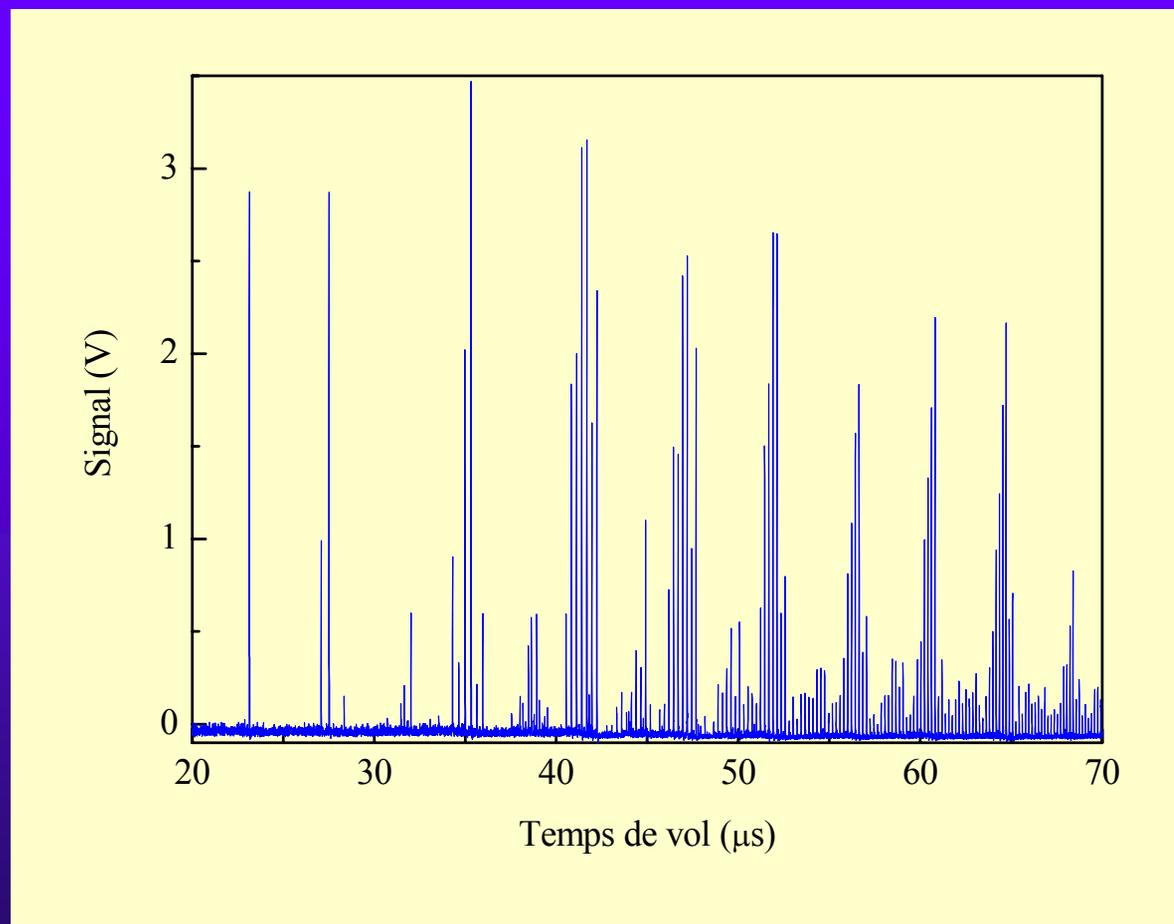
Détection

Rélectron :
corriger la dispersion en vitesse

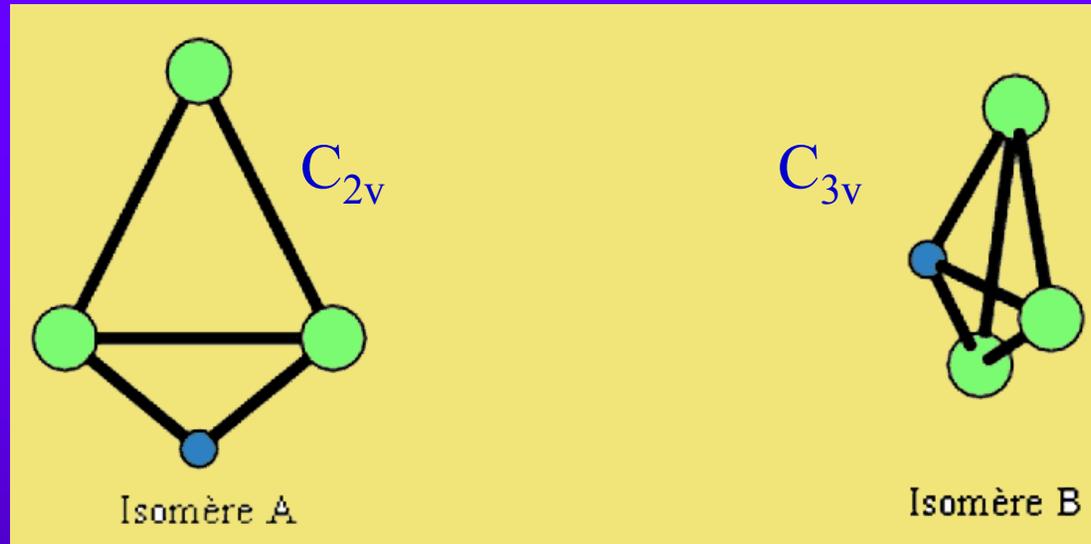




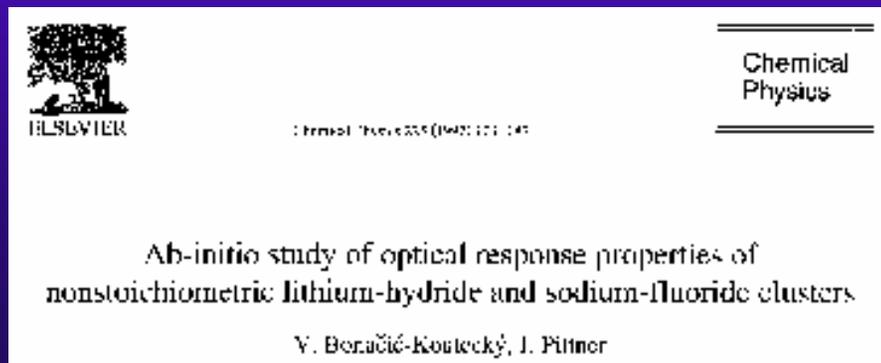
Un spectre typique...



Les cibles Na₃F...



Agrégats Na_nF_{n-p} : propriétés électroniques et structurales très intriquées

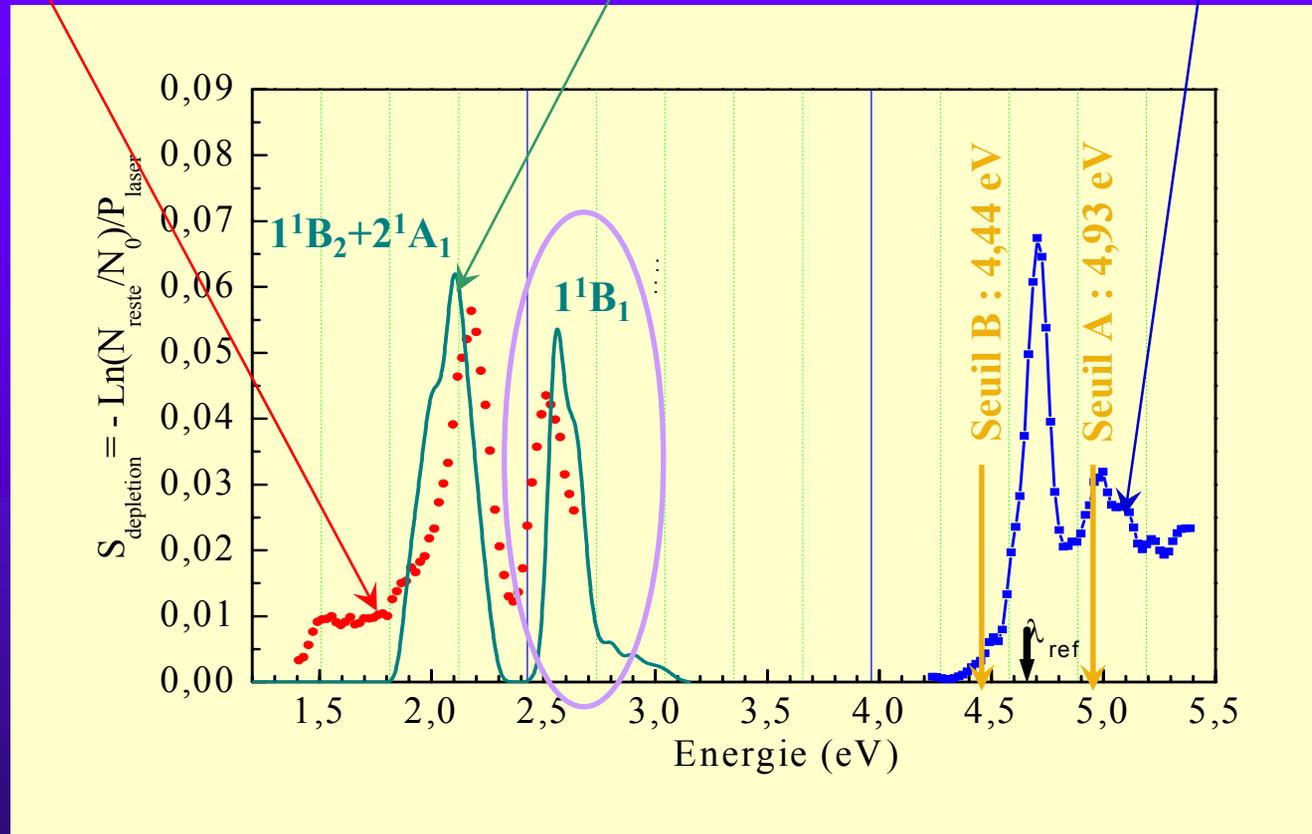


Spectroscopie nanoseconde des cibles Na_3F

Mesure en
photodépopulation

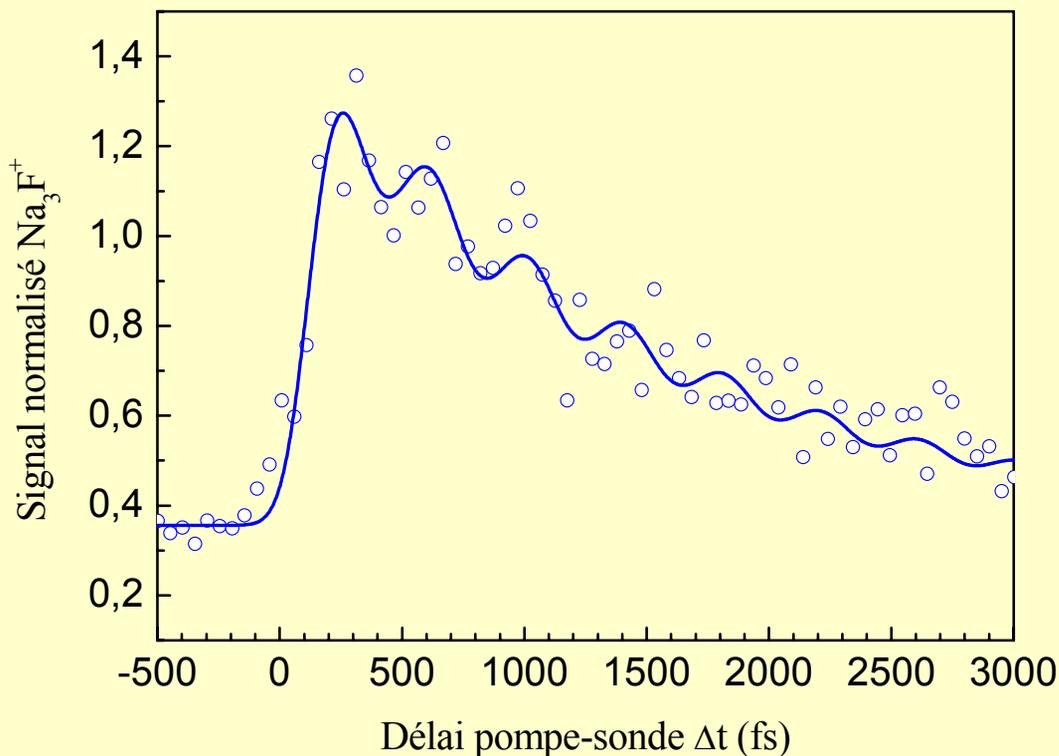
Forces d'oscillateurs pour
l'isomère A C_{2v} (modèle à 2e actifs)

Mesure du potentiel
d'ionisation (1 photon)



Collaboration avec G Durand/F Spiegelman/MC Heitz du LPQ

Spectroscopie femtoseconde des cibles Na_3F



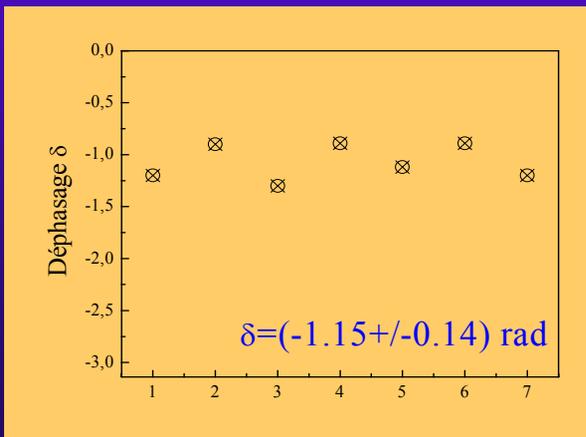
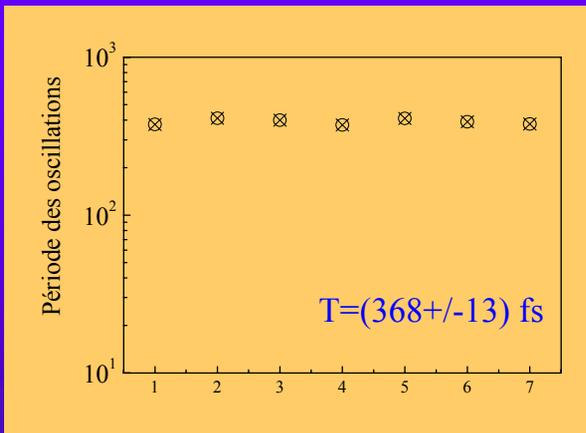
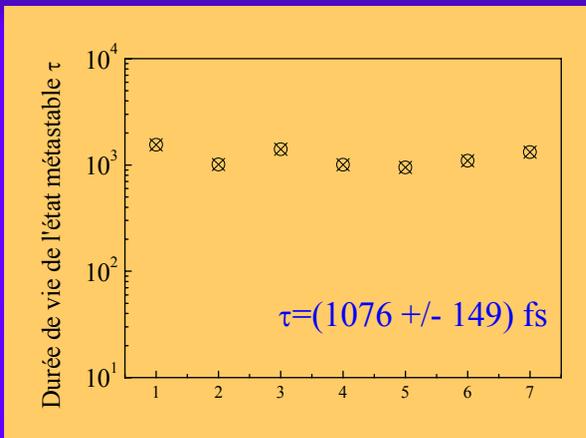
*Collaboration
avec V Blanchet*

Pulses lasers (NOPA) : 130 fs « cross correlation » et 2 μJ /pulse

Photon «pompe» : 2,43 eV (510 nm) \Rightarrow

**excitation de l'état 1^1B_1
(troisième état excité de la structure C_{2v})**

Photon «sonde» : 2,03 eV (610 nm)

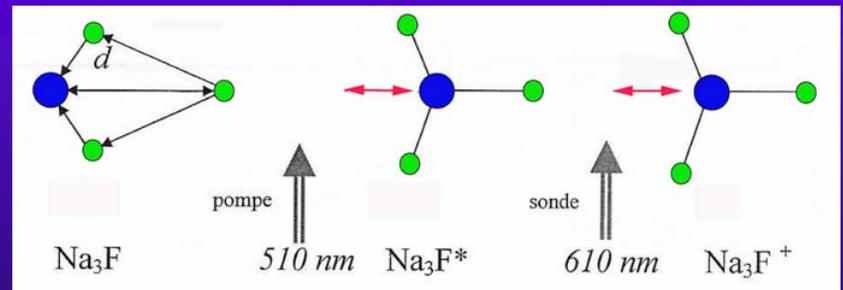


Hypothèse.

Mouvement intramoléculaire de Na_3F (1^1B_1) avant dissociation :

-une unité Na_2F (le fluor passant de part et d'autre de la ligne joignant les deux sodiums)

-un troisième sodium « spectateur ».





« Assemblage de systèmes moléculaires et complexes » - Projets de recherche



*Collaboration avec X Urbain du groupe
« Physique Atomique et Moléculaire » de
l'Université Catholique de Louvain*

Processus d'association ionisante :
exemple du système $N^+ + O^-$.

Thésards impliqués

-E.A Naji

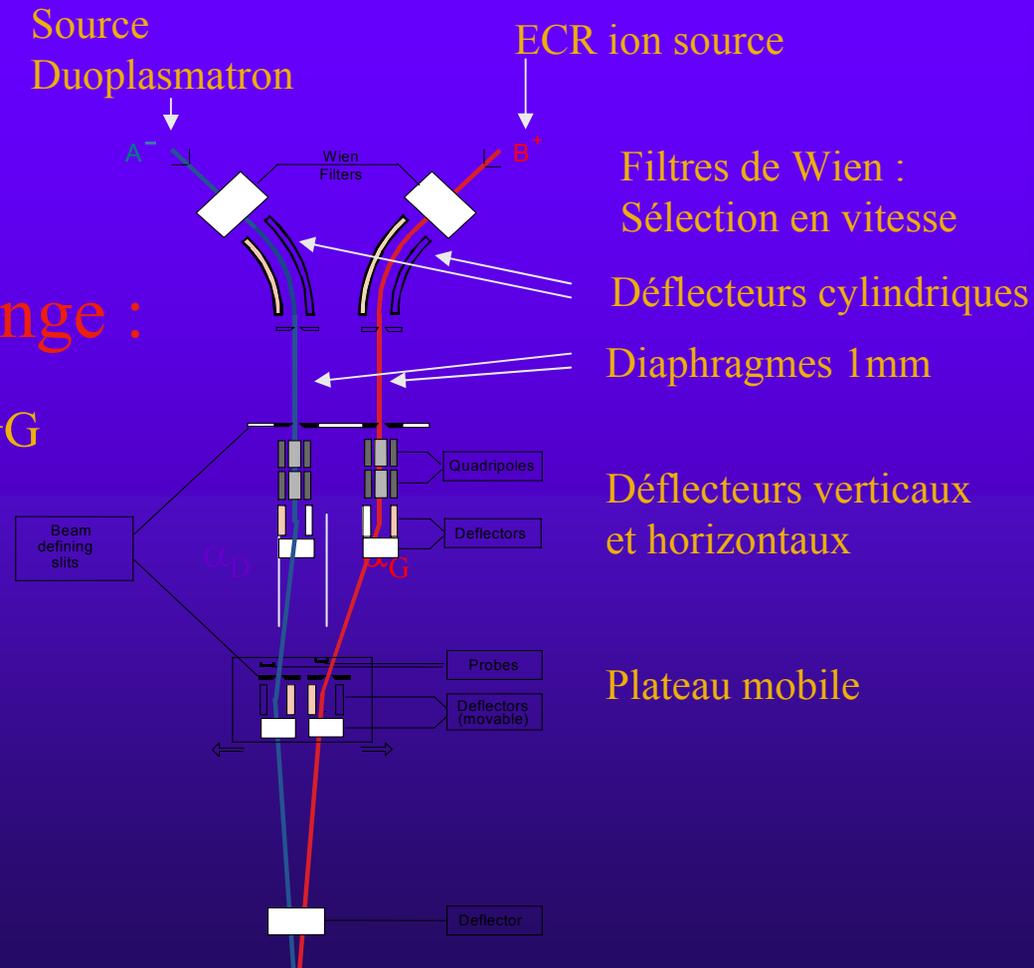
-T Nzeyimana

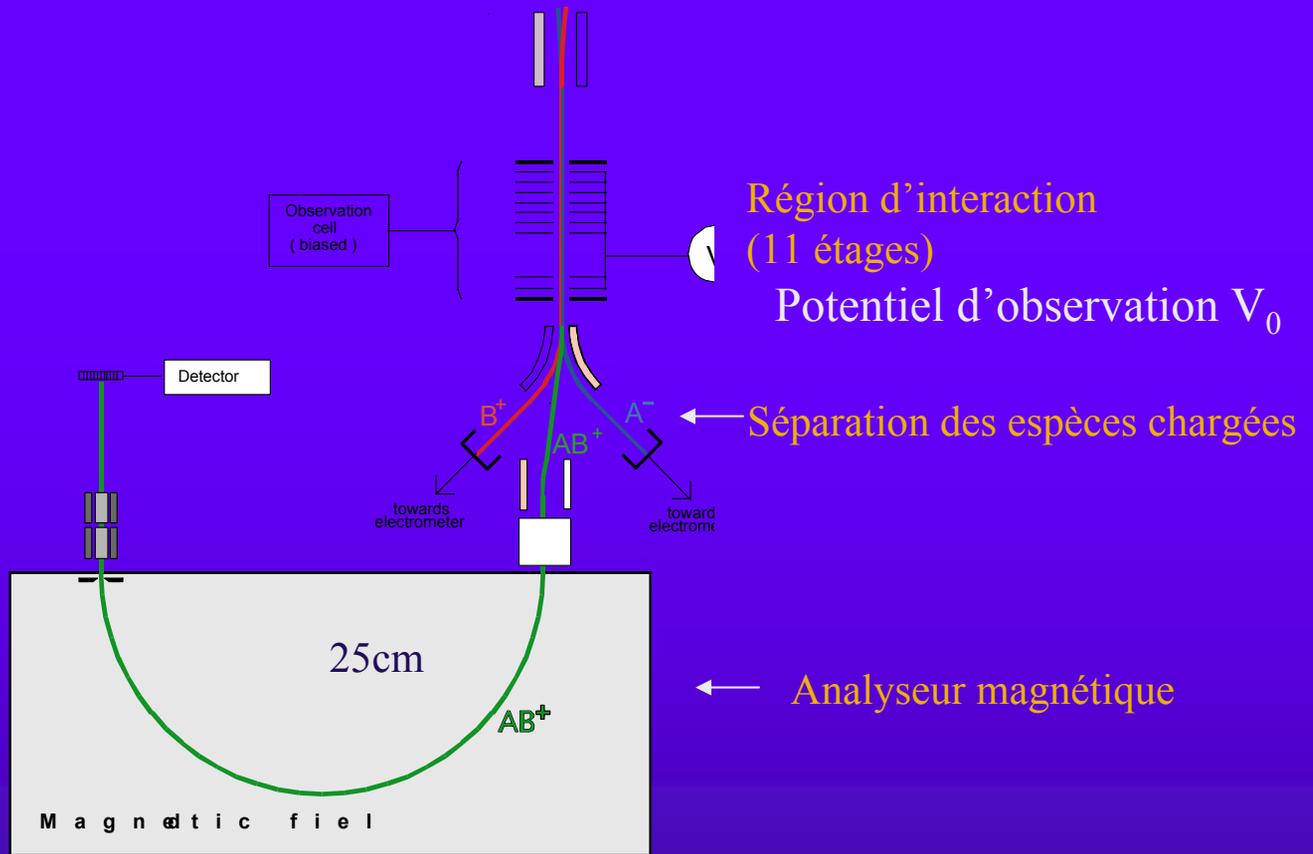
Technique en faisceaux confluents (Ions / Ions)

Machine MB2 (UCL/FYAM Louvain-La-Neuve)

Condition de mélange :

$$\alpha_G / \alpha_D = A_D / A_G$$





$$\sigma = q_1 \cdot q_2 \frac{v_1 \cdot v_2}{v_r} \frac{1}{\int_0^T I_1(t) \cdot I_2(t) \cdot dt} \frac{N(T)}{F}$$

← Vitesse relative
 ← Intégrale de courant
 ← Nombre total d'évènements

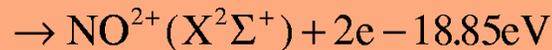
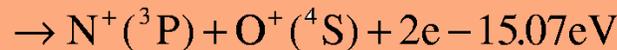
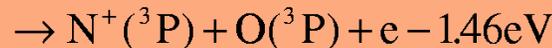
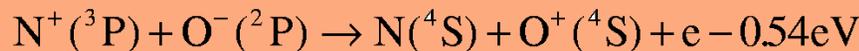
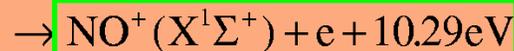
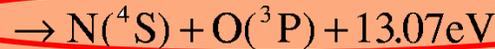


Merged beam study of the associative ionisation
(C⁺, N⁺ and O⁺) + O⁻

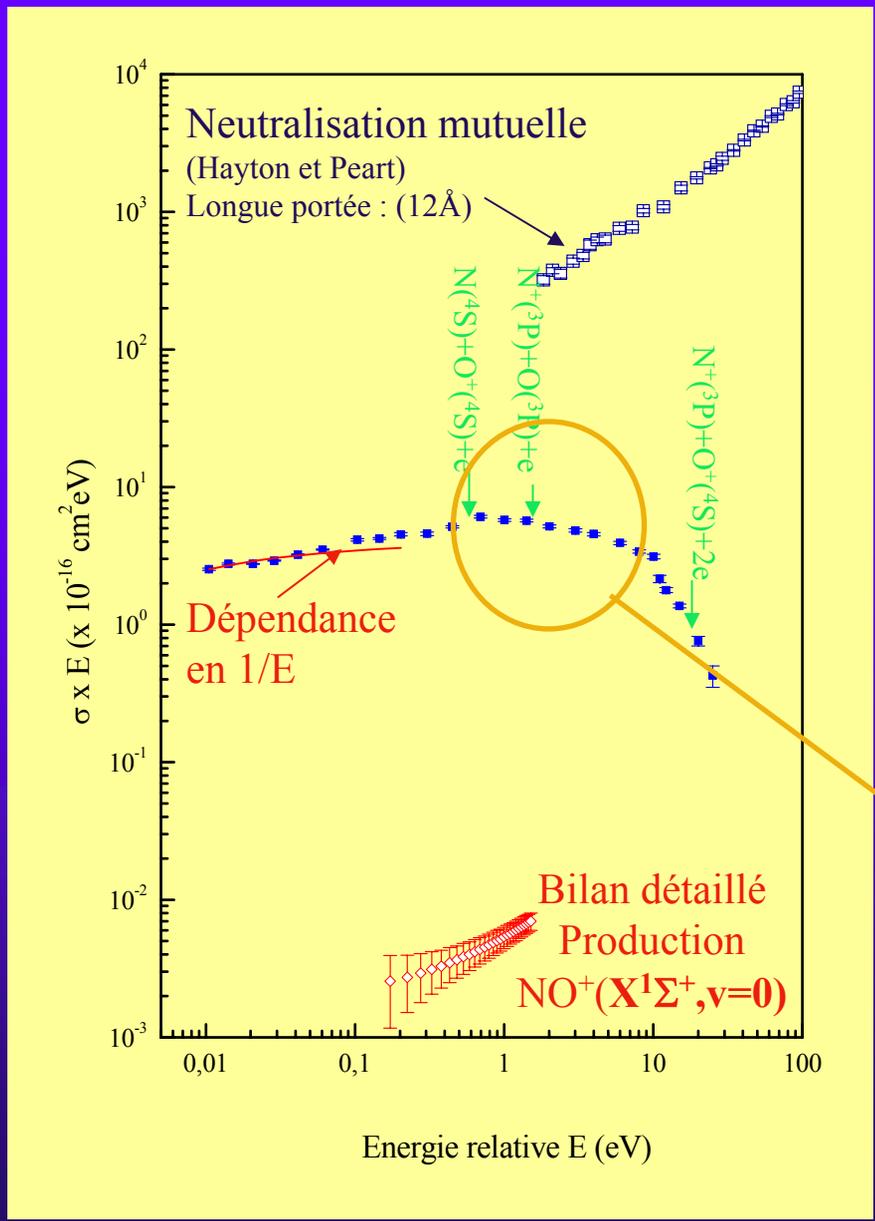
Association ionisante N⁺ + O⁻

Merged beam measurements of the mutual neutralization of
O⁻/O⁻ and N⁺/O⁻ ions

Dr A. Haydon and B. Peart



Compétition
à haute énergie



Valeur théorique supérieure :

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

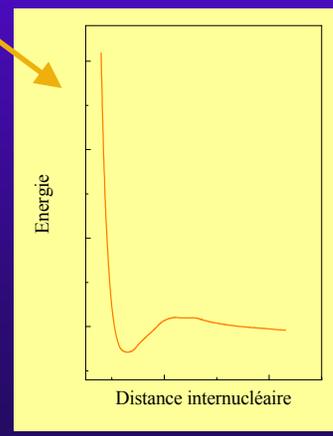
donne

$$\sigma = 4,3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ à } 10 \text{ meV} \quad (N \sim 220)$$

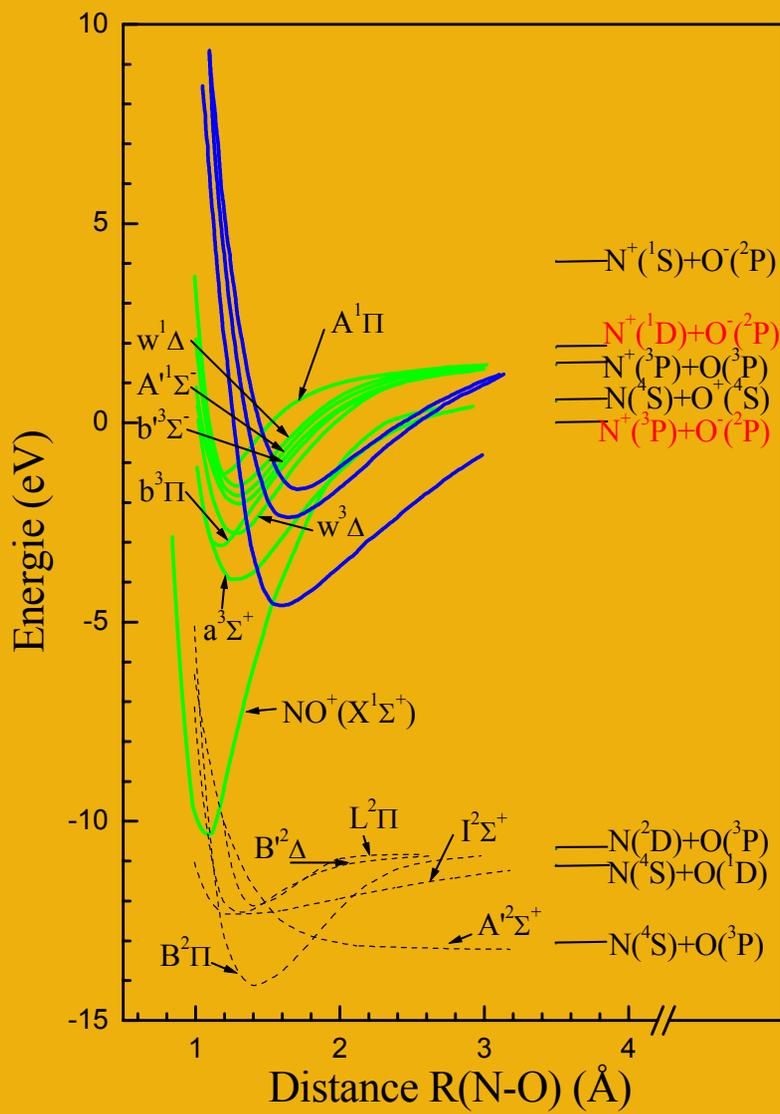
Valeur expérimentale :

$$\sigma = 2,4 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ à } 10 \text{ meV}$$

Valeur plus faible \Rightarrow états excités peuplés



Distorsion centrifuge



États moléculaires peuplés ...

$X^1\Sigma^+$, $a^3\Sigma^+$, $b^3\Pi_p$, $w^3\Delta$, $b'^3\Sigma^-$,
 $A'^1\Sigma^+$, $w^1\Delta$ et $a^1\Pi$

International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics
 Elsevier Publishing Company, Amsterdam. Printed in the Netherlands

MASS SPECTROMETRIC STUDY OF ION-PAIR PROCESSES IN DIATOMIC MOLECULES: H₂, CO, NO AND O₂

R. LOCHT AND J. MOMIGNY

Int. J. Mass Spectr. Ion Phys., 7, 121 (1971)

Règles de corrélation de Wigner et Wittmer:

-12 états pour $N^+(^3P)+O^-(^2P)$

$2^4\Sigma^+(1)$, $2^4\Sigma^-(2)$, $2^4\Pi(2)$ et $2^4\Delta(1)$

-9 états pour $N^+(^1D)+O^-(^2P)$

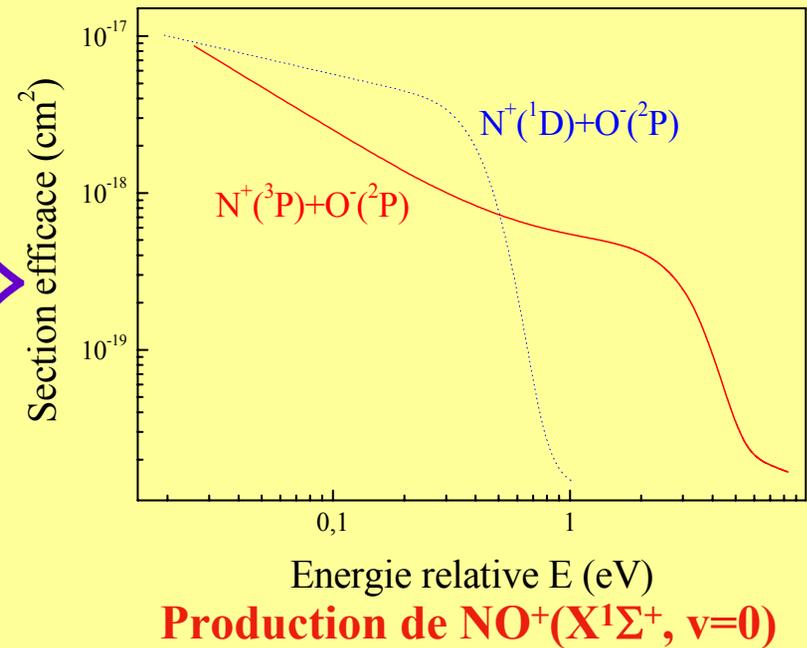
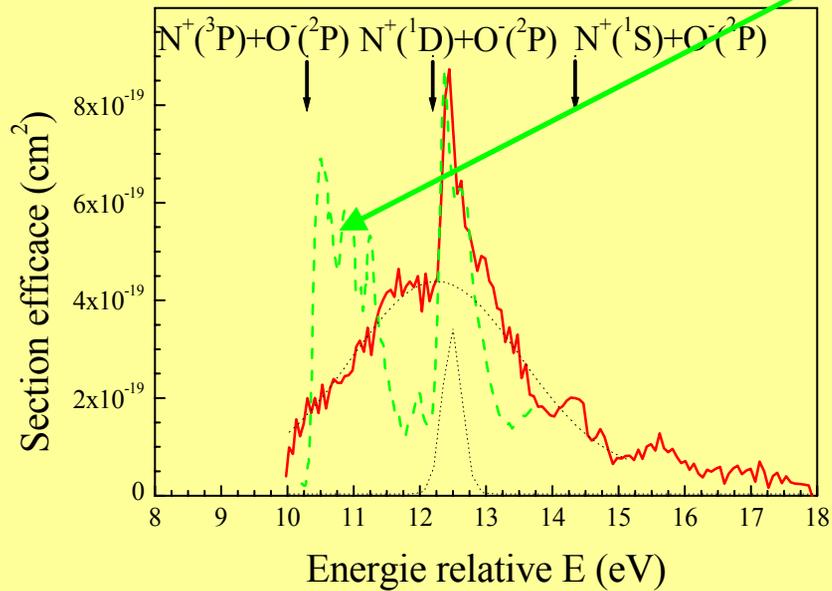
$2^2\Sigma^+(2)$, $2^2\Sigma^-(1)$, $2^2\Pi(3)$, $2^2\Delta(2)$ et $2^2\Phi(1)$

Modèle de type « Bilan détaillé »

Photoionization and photodissociation of nitric oxide in the range 9–35 eV

P. Erman, A. Karawajczyk, E. Rachlew-Källne, and C. Strömholm
Department of Physics I, Royal Institute of Technology, S-10044 Stockholm, Sweden
(Received 14 July 1994; accepted 11 November 1994)

J. Chem. Phys., 102 3064 (1995)



Possibles développements du domaine...



Projets de recherche, ici à Toulouse!
Collage sur agrégats sélectionnés en masse

EVAPORATION UNIMOLECULAIRE

◆ *Théorie très ancienne + nombreuses approximations (quantitative).*

STUDIES IN HOMOGENEOUS GAS REACTIONS II* INTRODUCTION OF QUANTUM THEORY

BY LOUIS STEVENSON KASSEL**

Introduction

In a preceding paper of this series the author¹ has presented the elements of a theory of unimolecular reactions. In this theory it is assumed that activation is by collision, that the molecules have many internal degrees of freedom, and that reaction occurs when some special degree of freedom acquires at least a critical amount of energy; as has been frequently pointed out recently, all the substances known to decompose unimolecularly in the gaseous state have complex molecules. In the former paper it was assumed that all the degrees of freedom are classical. This is of course not a very accurate representation of an actual molecule. The same theory will now be applied to a hypothetical molecule consisting of a number of quantum oscillators, all of the same frequency, or of frequencies which are commensurable. If the molecule contains oscillators of different frequencies, which are incommensurable, it is not possible for energy to be transferred directly from one to the other. Of course, if there are any classical oscillators in the molecule, they could act as a "bridge" over which the energy could pass; in the absence of classical oscillators, there would be some parts of the molecule which could contribute no energy to the critical oscillator, and these parts would have no effect on the reaction.

Just how this is to be interpreted physically is not certain. It seems likely that an oscillator will either have no effect at all, or else an effect very nearly the same as if it were of a commensurable frequency not too greatly different from its own. In either case, a sufficiently good representation could be obtained by a model in which all the frequencies were commensurable.

J. Phys. Chem., 32, 1065 (1928)

◆ *Théories plus récentes (espace de phase) + efforts numériques conséquents + modèle fiable des interactions dans l'agrégat + désaccord Théorie/Expérience.*

Absolute classical densities of states for very anharmonic systems and applications to the evaporation of rare gas clusters

Samantha Weerasinghe¹⁾ and François G. Amar
Department of Chemistry, University of Maine, Orono, Maine 04469

(Received 16 June 1992; accepted 4 December 1992)

J. Chem. Phys., 98, 4967 (1993)

Eur. Phys. J. D 9, 421-424 (1999)

THE EUROPEAN
PHYSICAL JOURNAL D
EDP Sciences
© Società Italiana di Fisica
Springer-Verlag 1999

Comparison of reactive nucleation of silver and alkali clusters in the presence of oxygen and water

C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, and I. Tignères

Laboratoire Aimé Cotton, C.N.R.S., Bâtiment 505, Campus d'Orsay, F-91405 Orsay Cedex, France

⇒ *Mesurer les quantités intervenant dans cette théorie plutôt que de les calculer:*

- *Densité d'états du parent,*
- *Densité d'états du fragment,*



VOLUME 87, NUMBER 20 PHYSICAL REVIEW LETTERS 12 NOVEMBER 2001

Caloric Curve across the Liquid-to-Gas Change for Sodium Clusters

Martin Schmidt, Thomas Hippler, Jörn Donges, Werner Kronmüller, Bernd von Issendorff, and Hellmut Haberland
Fakultät für Physik, Universität Freiburg, H. Herderstrasse 3, D-79104 Freiburg, Germany

Pierre Labastie
Laboratoire CAR (UMS CARS 5589), Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, F-31062 Toulouse cedex 4, France
(Received 27 June 2001; published 24 October 2001)

(Nanocalorimétrie)

- *Taux d'évaporation,*



Dynamics of unimolecular dissociation of sodium cluster ions

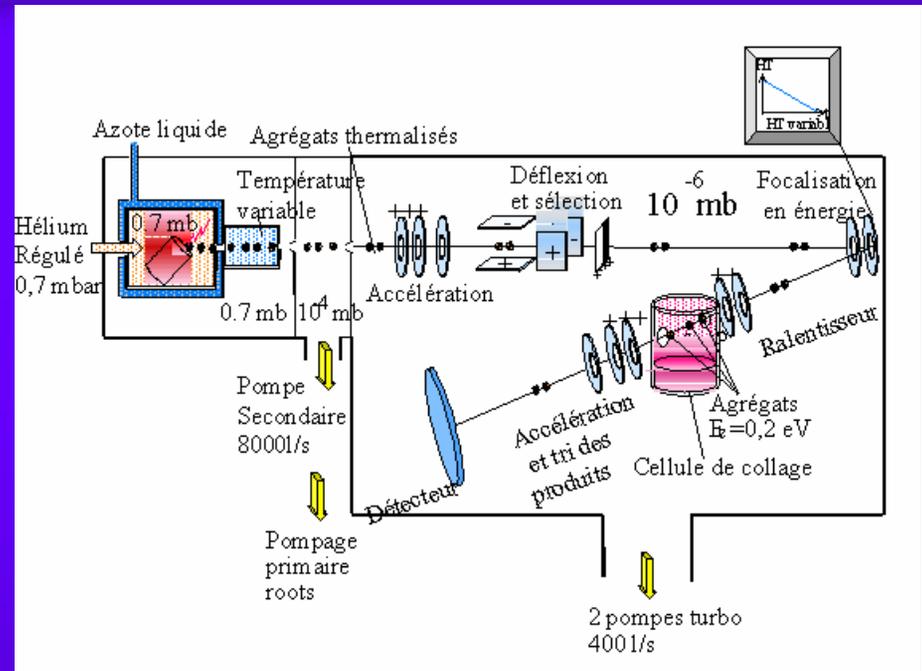
C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, and J. Weiner¹⁾
Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II, Bâtiment 505, 91405 Orsay Cedex, France
(Received 21 July 1988, accepted 17 October 1988)

- *SECTION EFFICACE DE COLLAGE.*

J. Chem. Phys., 90, 1492 (1989)

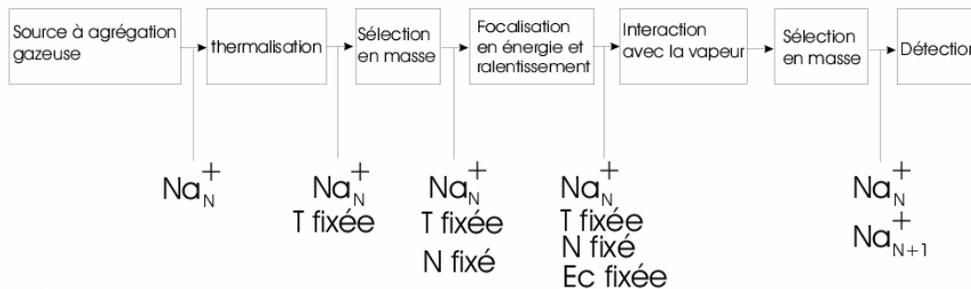


Schéma de principe

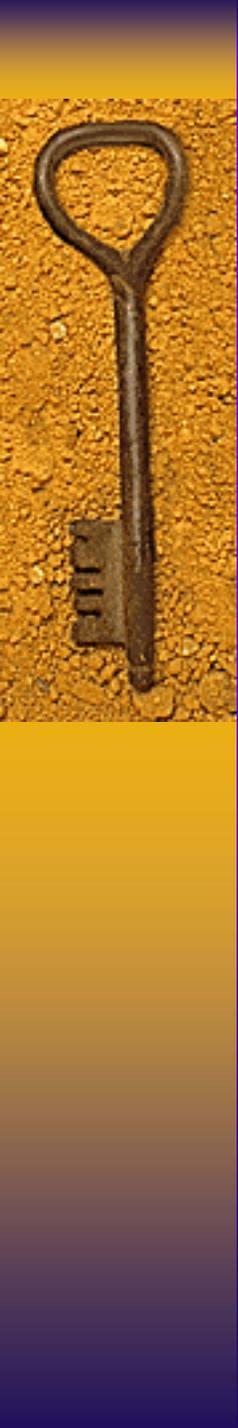


Manip collage : schéma de principe
Collage d'un atome Na sur un agrégat Na_N^+

On peut faire varier:
 N : 2...200
 T : 77 K ...500 K
 E_c : 0,5...10ev



On mesure:
le nombre de Na_{N+1}^+ Formés et leur taux d'évaporation



Remerciements

- ◆ *Prof M LARSSON et les membres de son groupe.*
- ◆ *Prof G DUNN et les membres de son groupe.*
- ◆ *Dr D HANSTORP et les membres de son équipe.*
- ◆ *Dr F SPIEGELMAN et les membres de son équipe.*
- ◆ *Dr X URBAIN et les membres de son équipe.*
- ◆ *Profs A OREL, P LABASTIE.*
- ◆ *Drs F RABILLOUD, V BLANCHET et JM L'HERMITE.*
- ◆ *ET LES MEMBRES DE MON JURY !*