

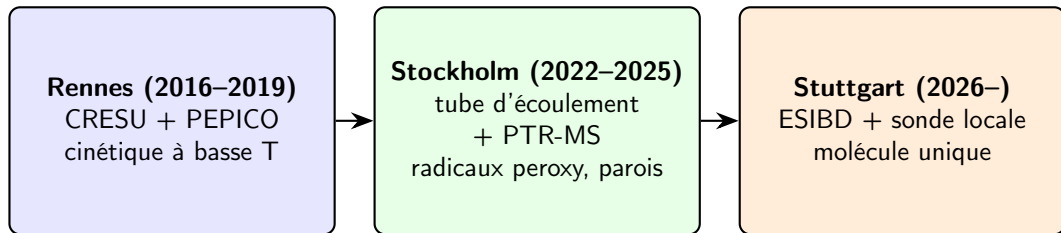
# Histoires de cinétiques et d'instruments

Olivier Durif

Max Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart

Séminaire, LPCA Dunkerque — octobre 2026

# Mon parcours de recherche en bref

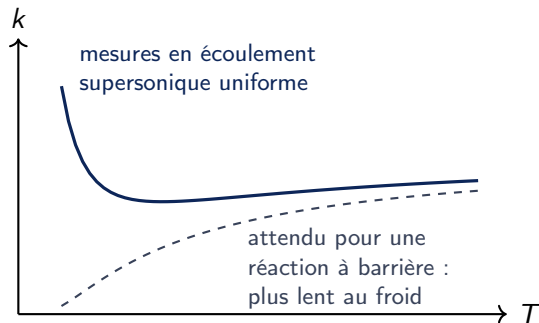


**Le liant** : développer des **instruments** pour étudier les **interactions entre molécules** en phase gazeuse et, plus récemment, **avec les surfaces**, avec le même souci de la **mesure de précision** et de l'**analyse des données**.

## Ce que vous saurez à la fin de l'heure

1. Les réactions en phase gazeuse à très basse température **ne sont pas de plus en plus rapides** : c'est un **biais expérimental historique**.
2. Une **méthode de laboratoire simple** pour la mesure cinétique à  $P$  et  $T$  **standard**, associée à un **traitement moderne des données**.
3. Avec l'**Electrospray Ion Beam Deposition (ESIBD)**, la spectrométrie de masse ne se contente plus de **peser** les biomolécules : elle les **dépose**, puis on les **regarde**.

# Un fait admis : le froid accélère les réactions

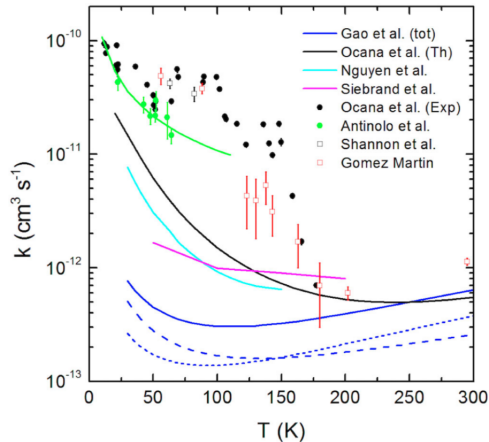
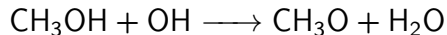


- Sous  $\sim 100$  K, la vitesse de réaction **augmente** quand  $T$  baisse pour la **très grande majorité** des systèmes publiés (99 %)
- Y compris des réactions à **barrière**, expliquées par l'effet tunnel :  $\text{C} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\sim 33 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Ces valeurs alimentent les **modèles d'astrochimie**

*B. R. Rowe, A. Canosa, D. E. Heard (éds.), Uniform Supersonic Flows in Chemical Physics, World Scientific (2022)*



# Une question posée par les astronomes



- **Les mesures** (points noirs) :  $k$  augmente quand  $T$  baisse
- **La théorie** (bleu, Gao et al.) : beaucoup plus lente

Qui a raison ?

*Balucani et al., Can astronomical observations be used to constrain crucial chemical reactions? The methoxy case. SOLIS XVIII, MNRAS 528, 6706 (2024)*

# Le verdict des observations

Coefficient **expérimental**  
(CRESU)

× **10 trop rapide**

Coefficient **théorique**  
(Gao et al., 2018)

**compatible**

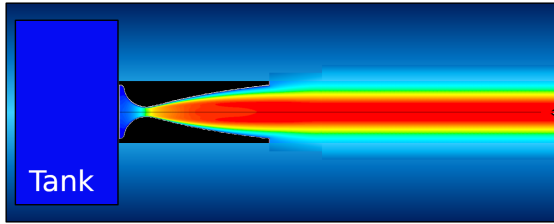
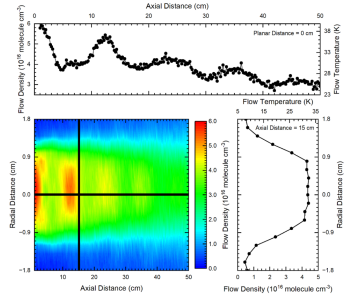
dans les enveloppes protostellaires, comparé aux observations

*“[...] those obtained using the value by AAJ2016 fail to reproduce the observations  
by about a factor of 10.”*

*Balucani et al., MNRAS 528, 6706 (2024)*

**Et si le problème venait de l'expérience et non du modèle ?**

# Le principe : un écoulement supersonique *uniforme*



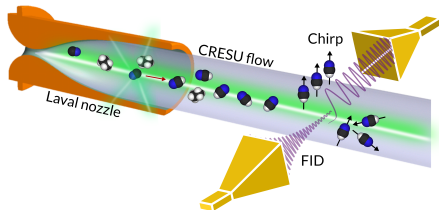
Lucas et al., J. Chem. Phys. (2024)

$$c_p T_0 = c_p T + \frac{1}{2} v^2$$

Toute la méthode repose sur une hypothèse :  $T$ ,  $n$  et  $v$  **uniformes** le long de l'écoulement.

# Deux façons de mesurer

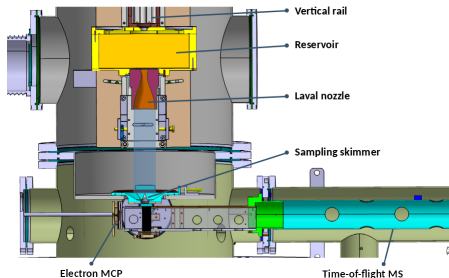
## Pulsée (temporelle)



CRESUCHIRP Team — [cresuchirp.wordpress.com](http://cresuchirp.wordpress.com)

distance fixe, laser de photolyse, 95 % de la  
littérature (PLP-LIF)

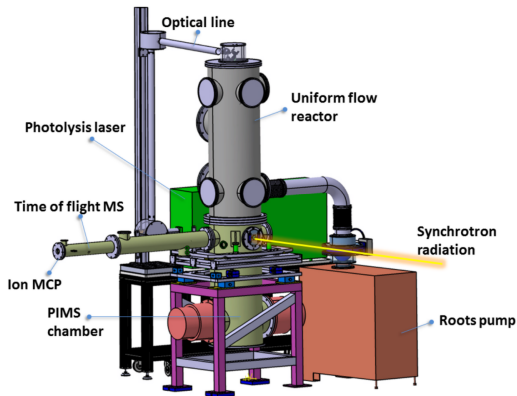
## Continue (spatiale)



Durif et al., Rev. Sci. Instrum. 92, 014102 (2021)

on varie la distance buse-écorceur : c'est ma  
thèse

# Mon instrument : CRESU + synchrotron = CRESUSOL

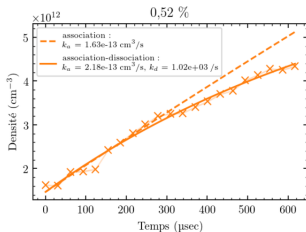
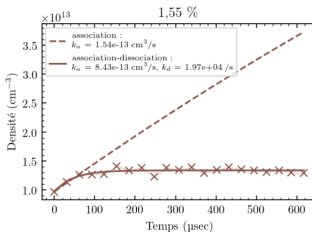


- Écoulement uniforme + spectromètre de masse à temps de vol
- Ionisation VUV accordable (synchrotron SOLEIL)
- Détection **en coïncidence** photoélectron/photoion (PEPICO)

*Durif et al., Rev. Sci. Instrum. 92, 014102 (2021)*

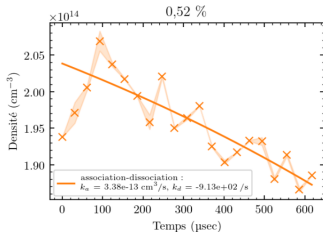
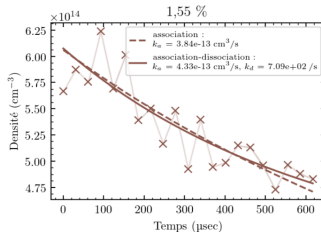
# Une première cinétique : $\text{HCOOH} + \text{HCOOH} \longrightarrow (\text{HCOOH})_2$

Dimère



$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_a (C_0 - 2[A_2])^2 - k_d [A_2]$$

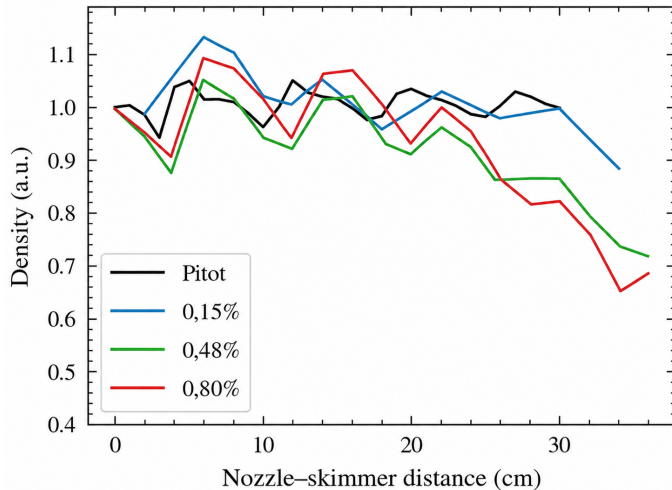
Monomère



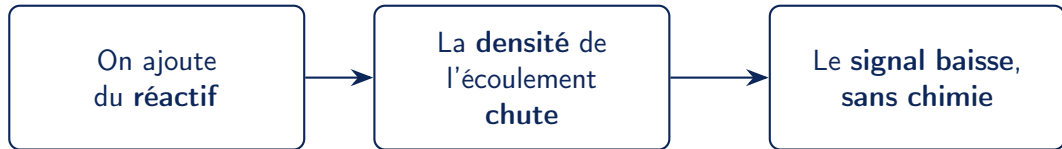
$$\frac{d[A]}{dt} = -2k_a [A]^2 + k_d (C_0 - [A])$$

Normalisation par le signal d'azote.

# Le signal de l'azote bouge



# L'hypothèse cachée

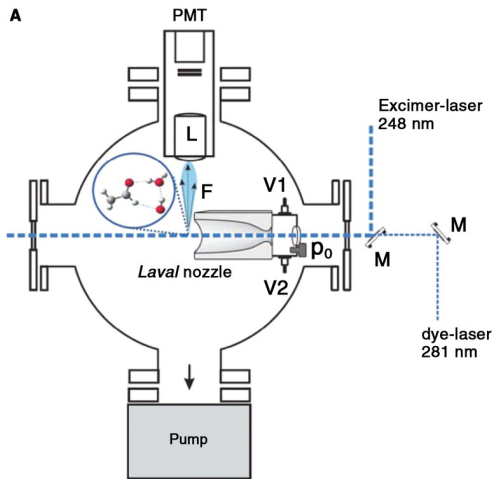
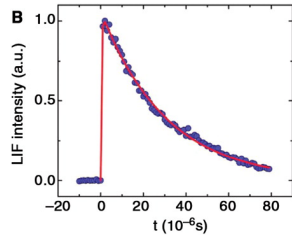
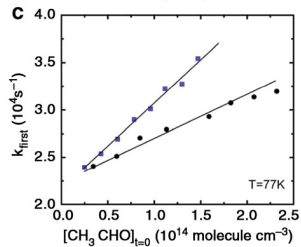


Invisible au Pitot ; visible dans le spectromètre de masse.

Durif, *Commentary Regarding the CRESU-SIS Experiment : Concerns About the Uniform Supersonic Flow Reactor*,  
ArXiv (2023)

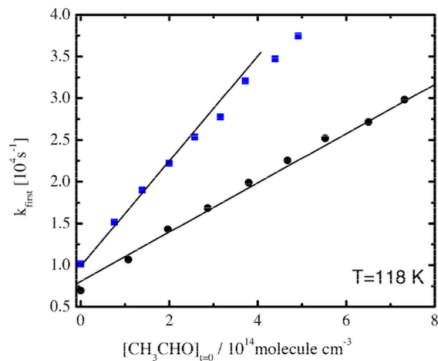
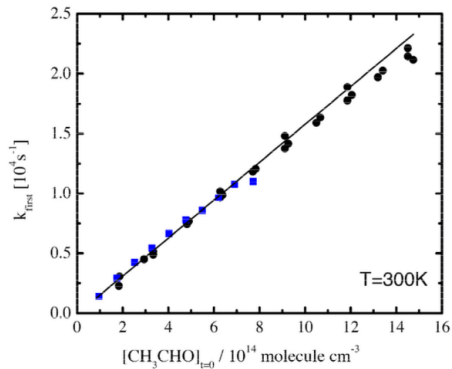


# Le principe de la mesure en PLP-LIF



Vöhringer-Martinez et al., *Science*, 2007

À basse température, une ordonnée à l'origine apparaît



■ reaction with water

● reaction without water

PLP-LIF — Vöhringer-Martinez et al., Science, 2007, Supplementary Material

# Un désaccord ancien avec ses propres fondateurs

*J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1989**, **85**(10), 1631–1641

## Mass-selected Ion–Molecule Reactions at Very Low Temperatures

The CRESUS Apparatus

**Bertrand R. Rowe, Jean-Baptiste Marquette and Christiane Rebrion**

*Laboratoire d'Aérothermique du CNRS, 4ter route des Gardes,  
92195 Meudon Cedex, France*

However, another characteristic of uniform supersonic flows has to be considered, i.e. that the diffusion is negligible. Thus, owing to collisions, a gas particle injected through

## Kinetic Study of the Reactions of Ground State Atomic Carbon and Oxygen with Nitrogen Dioxide over the 50–296 K Temperature Range

Kevin M. Hickson\* and Jean-Christophe Loison



Cite This: *J. Phys. Chem. A* 2024, 128, 10598–10608



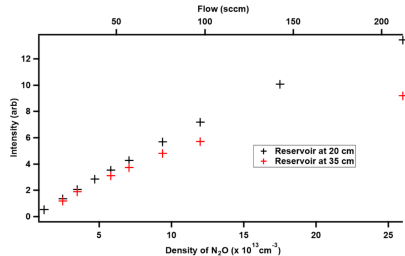
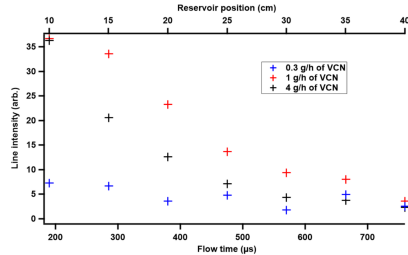
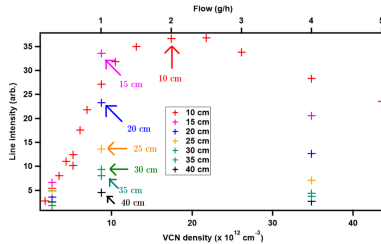
Read Online

It can be seen from Figure 1 that when NO<sub>2</sub> is absent from the reactor, as shown by the red data points in Figure 1, the C fluorescence signal decays at a nonnegligible rate. In this case, C atoms are lost through several secondary processes such as diffusion out of the observation zone (but still within the supersonic flow) with a first-order rate constant  $k_{\text{diff}}$  and

*Aujourd'hui : l'ordonnée est énorme et soustraite*

Diffusion = milieu **non homogène** = critère d'uniformité non rempli.

# CHIRP Pulse : le signal baisse avec la position du réservoir

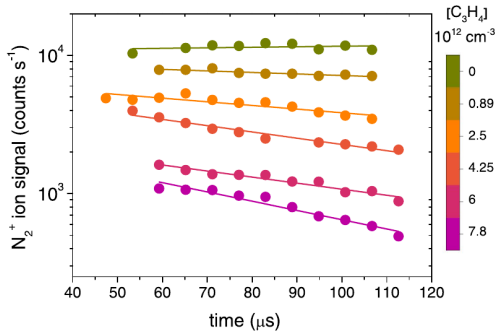
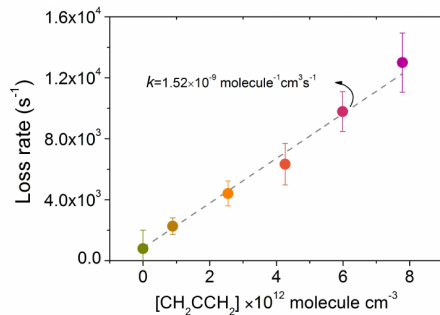


Compatible avec une **chute de densité** quand la position du réservoir augmente.

Tuyère Ar 30 K

Guillaume, manuscrit de thèse (2021),  
fig. 18 et 19

# Un autre spectromètre de masse : le quadripôle



Mortada et al., *ACS Earth Space Chem.* (2022)

Durif, 2023, ArXiv : “Why is the initial concentration of  $[N_2^+]_0$  inversely proportional to the  $[C_3H_4]$  rather than constant?”

## Peigne de fréquences : $T$ spectroscopique $\neq T$ Pitot

| Mesure spectroscopique       | $T$ spectroscopique | $T$ Pitot |
|------------------------------|---------------------|-----------|
| Peigne de fréquences optique | <b>49,5(1) K</b>    | 32(3) K   |
| LIF, CH                      | <b>40(2) K</b>      | 32 K      |

*"It is therefore unclear why there is a discrepancy between the molecular rotational temperature of a stable species within the USF and the Pitot impact pressure measurements."*

Lucas, Guillaume, Heard, Lehman, *J. Chem. Phys.* 161, 094203 (2024)

# Ce que j'affirme, ce que je prédis

## J'affirme

- La **densité chute** quand la fraction de réactif augmente
- Le Pitot ne la diagnostique pas (lignes de courant supposées parallèles)
- Les pentes sont **biaisées à la hausse** : l'accélération à basse  $T$  est un **biais expérimental historique**

## Je prédis

- Les produits ne seront **jamais** observés dans les proportions attendues d'après la disparition des réactifs
- Un diagnostic **indépendant  $P/T$  du Pitot** (spectroscopique, jauge de Pirani en temps réel) **montrera l'effet en gaz réel**
- Les coefficients de vitesse à 10–100 K sont **largement surestimés** ; les modèles numériques et les observations astrophysiques le démontreront encore à l'avenir



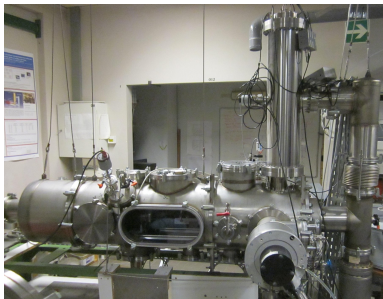
Max Planck, Berlin, 1933

*“Une nouvelle vérité scientifique ne s'impose pas en convainquant ses adversaires et en les amenant à reconnaître leur erreur, mais parce que ses adversaires finissent par disparaître et que la génération montante est, d'emblée, familiarisée avec elle.”*

*“Eine neue wissenschaftliche Wahrheit pflegt sich nicht in der Weise durchzusetzen, daß ihre Gegner überzeugt werden und sich als belehrt erklären, sondern vielmehr dadurch, daß ihre Gegner allmählich aussterben und daß die heranwachsende Generation von vornherein mit der Wahrheit vertraut gemacht ist.”*

Max Planck, *Wissenschaftliche Selbstbiographie*, Leipzig : Barth, 1948, p. 22





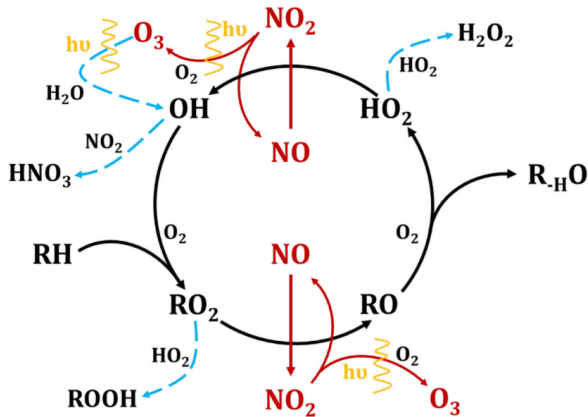
**Rennes : CRESU**  
écoulement supersonique  
uniforme, 10–200 K

10 K  $\rightarrow$  293 K



**Stockholm : laboratoire EPHEMERAL (KTH)**  
PTR-MS et tube d'écoulement  
température ambiante

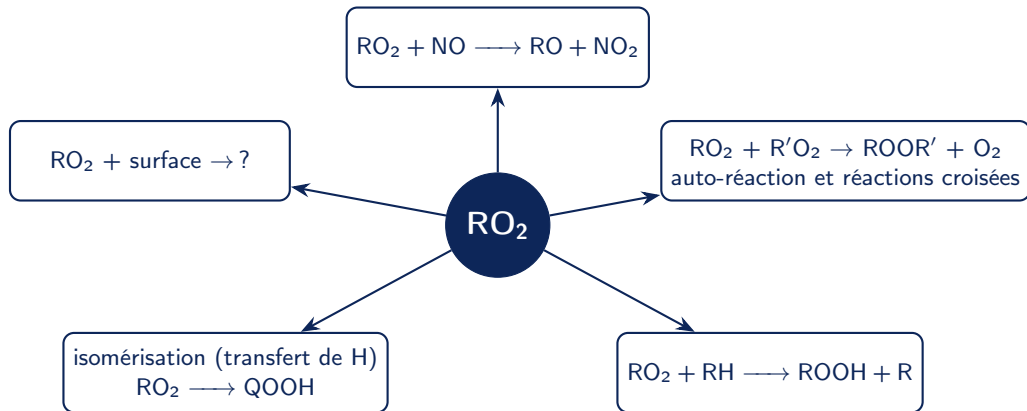
# Les radicaux peroxy, pivot de la chimie de l'atmosphère



d'après Fowler et al., 1999

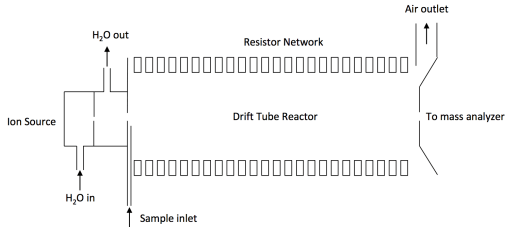
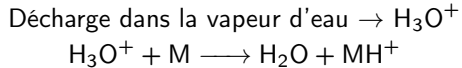
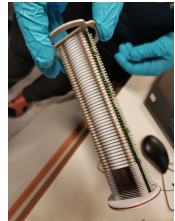
Qu'est-ce qui contrôle la réactivité de RO<sub>2</sub> ?

# Où partent les radicaux peroxy ?



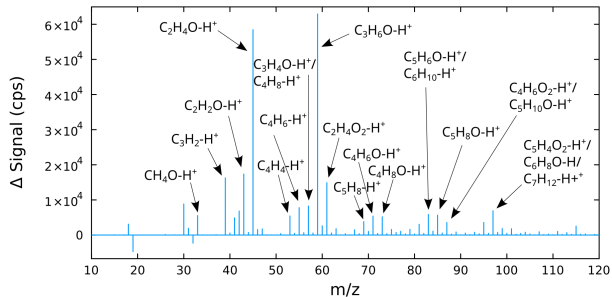
Projet ERC EPHEMERAL (B. Nozière), KTH

# PTR-MS : ionisation chimique et tube de dérive



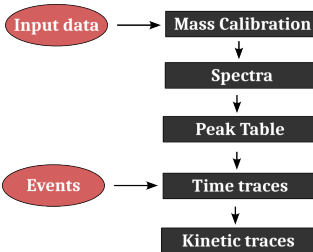
*PTR-MS en 500 mots, voir Durif, Nature Reviews Physics (2026)*

# Un spectre de masse typique, et son traitement



julia

MassSpec.jl



MassSpec.jl :

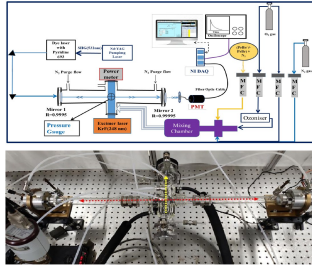
<https://gitlab.com/odurif/MassSpec.jl>

# Quel réacteur pour étudier la chimie de l'atmosphère ?



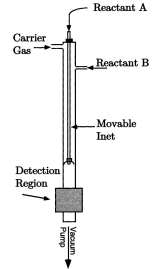
**Chambre de simulation**

Eurochamp website, EUPHORE (Espagne)



**Cellule de photolyse**

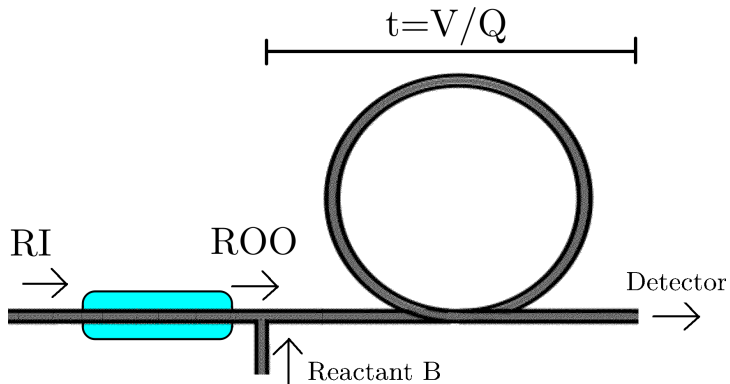
Rajakumar's lab website (Inde)



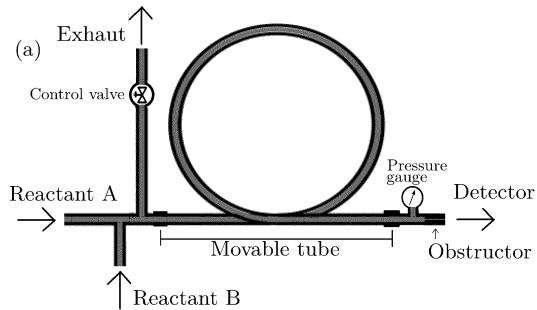
**Tube d'écoulement**

injecteur mobile

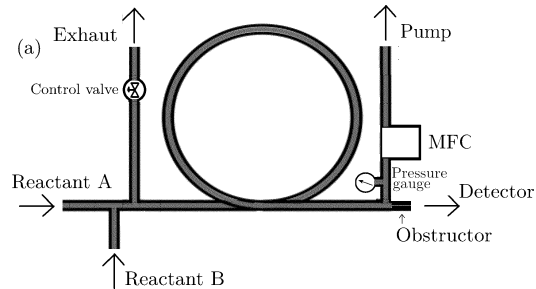
## Pour les radicaux peroxy



## Deux variantes : changer la longueur ou le débit



**Longueur du tube variable**

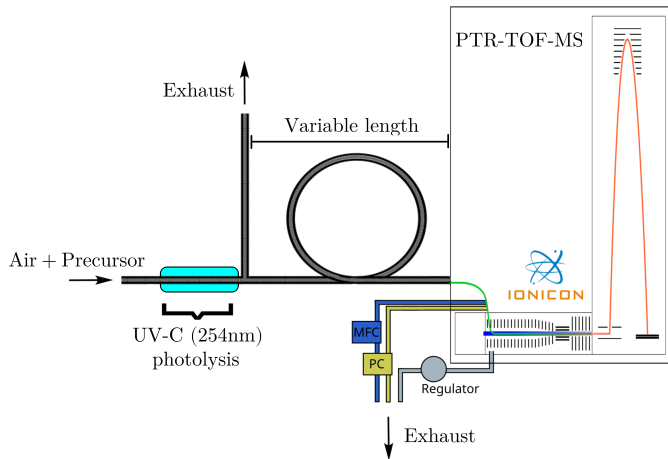


**Débit variable (sans pièce mobile)**

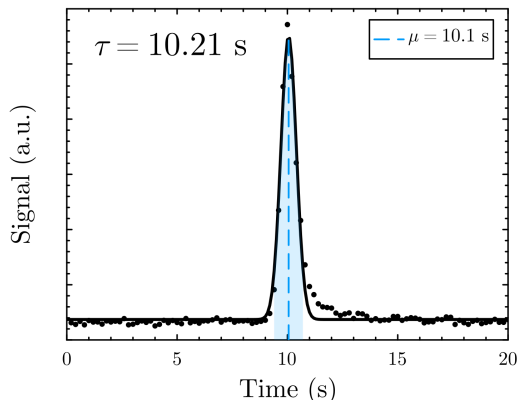
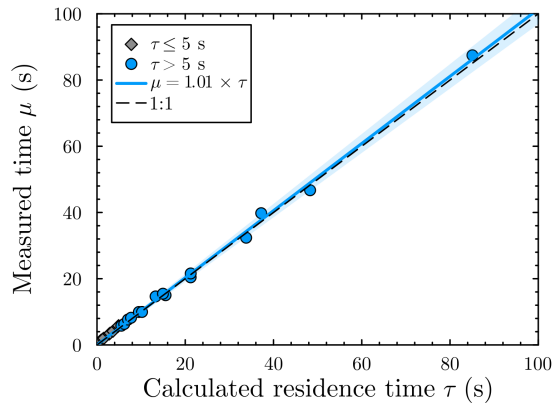
Durif, Nozière, 2026, ArXiv



# Le couplage avec un PTR-TOF-MS



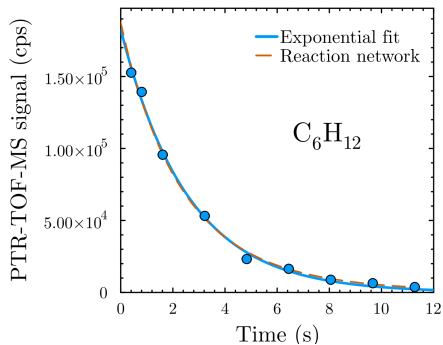
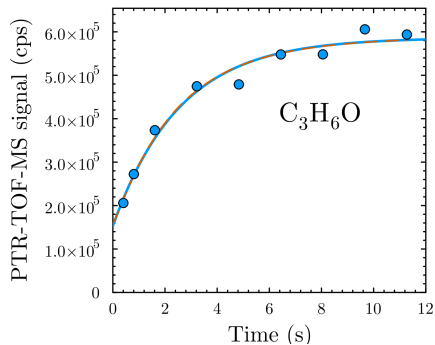
# Caractérisation physique



Résolution temporelle  $t/\Delta t \approx 10$

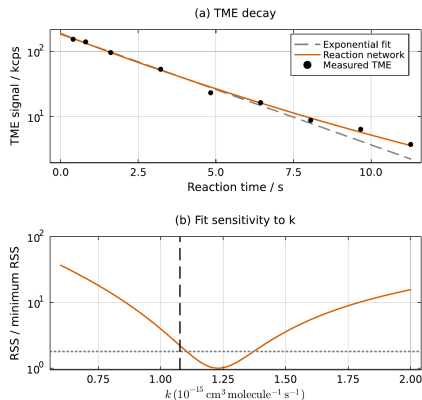
Durif, Nozière, 2026, ArXiv

# Caractérisation chimique : $O_3 + TME$



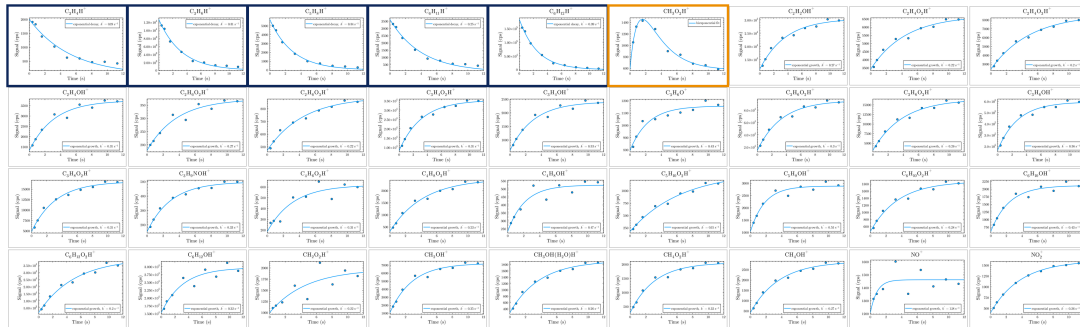
$$k' = 0,390(15) \text{ s}^{-1} \Rightarrow k_{\text{app}} = 2,1(5) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

# Pourquoi un réseau réactionnel ?



Réseau de 44 réactions,  $k$  et l'amplitude seuls ajustés :  $k = 1,23(20) \times 10^{-15}$   
IUPAC  $1,08 \times 10^{-15}$  (pointillé noir, référence)

# Un seul jeu de données, une trentaine de cinétiques



**5 réactifs** qui décroissent    **1 intermédiaire** :  $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}^+$     **29 produits** qui croissent

Traité automatiquement avec MassSpec.jl — Durif, Nozière, 2026, ArXiv

# Catalyst.jl : un solveur moderne

$$\begin{aligned} d[\text{CH}_3\text{O}_2]/dt = & -k_1 [\text{CH}_3\text{O}_2]^2 - k_2 [\text{CH}_3\text{O}_2]^2 - k_9 [\text{CH}_3\text{O}_2][\text{HO}_2] \\ & - k_{10} [\text{CH}_3\text{O}_2][\text{HO}_2] - k_{11} [\text{CH}_3\text{O}_2][\text{NO}] - k_{12} [\text{CH}_3\text{O}_2][\text{NO}] \\ & - k_{13} [\text{CH}_3\text{O}_2][\text{NO}_2] - k_{14} [\text{CH}_3\text{O}_2][\text{OH}] - k_{15} [\text{CH}_3\text{O}_2][\text{OH}] \\ & - k_{16} [\text{CH}_3\text{O}_2][\text{OH}] - k_{17} [\text{CH}_3\text{O}_2][\text{OH}] - k_{18} [\text{CH}_3\text{O}_2] \\ & - k_{\text{O}_3} [\text{CH}_3\text{O}_2][\text{O}_3] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d[\text{CH}_3\text{O}]/dt = & k_1 [\text{CH}_3\text{O}_2]^2 - k_5 [\text{CH}_3\text{O}][\text{HO}_2] - k_6 [\text{CH}_3\text{O}][\text{NO}_2] \\ & - k_7 [\text{CH}_3\text{O}][\text{NO}] - k_8 [\text{CH}_3\text{O}][\text{O}_2] + k_{11} [\text{CH}_3\text{O}_2][\text{NO}] \\ & + k_{15} [\text{CH}_3\text{O}_2][\text{OH}] + k_{\text{O}_3} [\text{CH}_3\text{O}_2][\text{O}_3] \end{aligned}$$

$$d[\text{O}_2]/dt = \frac{1}{2} k_1 [\text{CH}_3\text{O}_2]^2 + \frac{1}{2} k_2 [\text{CH}_3\text{O}_2]^2 + \frac{1}{2} k_3 [\text{HO}_2]^2 \\ - k_8 [\text{CH}_3\text{O}][\text{O}_2] + k_9 [\text{CH}_3\text{O}_2][\text{HO}_2] + k_{10} [\text{CH}_3\text{O}_2][\text{HO}_2] \\ + k_{16} [\text{CH}_3\text{O}_2][\text{OH}] + 2 k_{\text{O}_3} [\text{CH}_3\text{O}_2][\text{O}_3]$$

$$d[\text{CH}_2\text{O}]/dt = \frac{1}{2} k_2 [\text{CH}_3\text{O}_2]^2 + k_6 [\text{CH}_3\text{O}][\text{NO}_2] + k_8 [\text{CH}_3\text{O}][\text{O}_2] + k_9 [\text{CH}_3\text{O}_2][\text{HO}_2]$$

$$d[\text{CH}_3\text{OH}]/dt = \frac{1}{2} k_2 [\text{CH}_3\text{O}_2]^2 + k_{16} [\text{CH}_3\text{O}_2][\text{OH}]$$

$$\begin{aligned} d[\text{HO}_2]/dt = & -k_3 [\text{HO}_2]^2 - k_5 [\text{CH}_3\text{O}][\text{HO}_2] + k_8 [\text{CH}_3\text{O}][\text{O}_2] \\ & - k_9 [\text{CH}_3\text{O}_2][\text{HO}_2] - k_{10} [\text{CH}_3\text{O}_2][\text{HO}_2] + k_{15} [\text{CH}_3\text{O}_2][\text{OH}] \\ & - k_{19} [\text{HO}_2][\text{NO}] - k_{20} [\text{HO}_2][\text{OH}] - k_{21} [\text{HO}_2] \end{aligned}$$

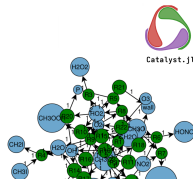
$$d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = \frac{1}{2} k_3 [\text{HO}_2]^2$$

$$d[\text{CH}_3\text{I}]/dt = -k_4 [\text{CH}_3\text{I}][\text{OH}]$$

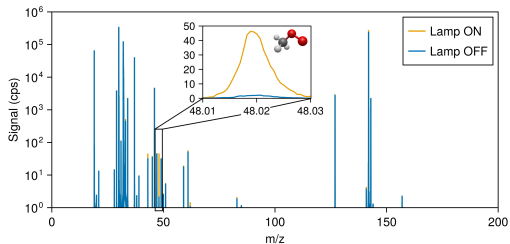
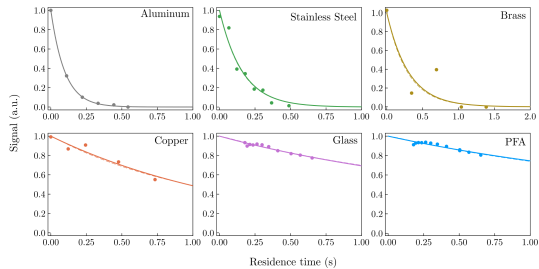
$$\begin{aligned} d[\text{OH}]/dt = & -k_4 [\text{CH}_3\text{I}][\text{OH}] - k_{14} [\text{CH}_3\text{O}_2][\text{OH}] - k_{15} [\text{CH}_3\text{O}_2][\text{OH}] \\ & - k_{16} [\text{CH}_3\text{O}_2][\text{OH}] - k_{17} [\text{CH}_3\text{O}_2][\text{OH}] + k_{19} [\text{HO}_2][\text{NO}] \\ & - k_{20} [\text{HO}_2][\text{OH}] \end{aligned}$$

$$d[\text{CH}_2\text{I}]/dt = k_4 [\text{CH}_3\text{I}][\text{OH}]$$

Le futur de la chimie atmosphérique est à la **mesure directe** et à l'ajustement « **intelligent** » de réseaux réactionnels sur la donnée des instruments.

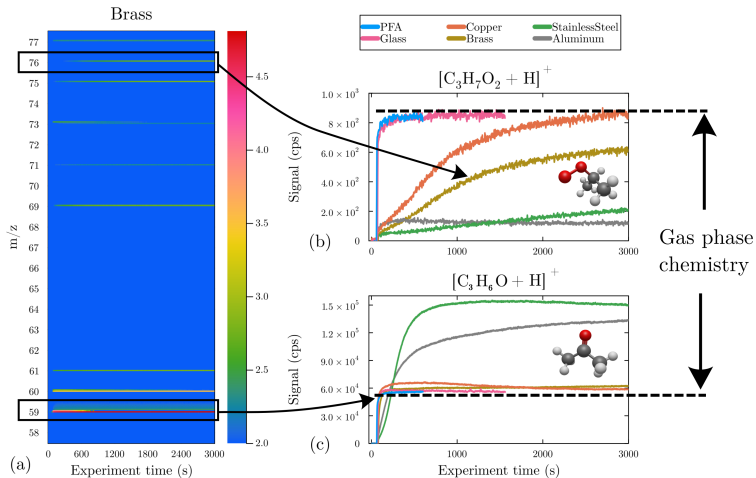


# Voir le radical, et quel matériau pour le réacteur ?



Durif et al., JACS Au, 2024

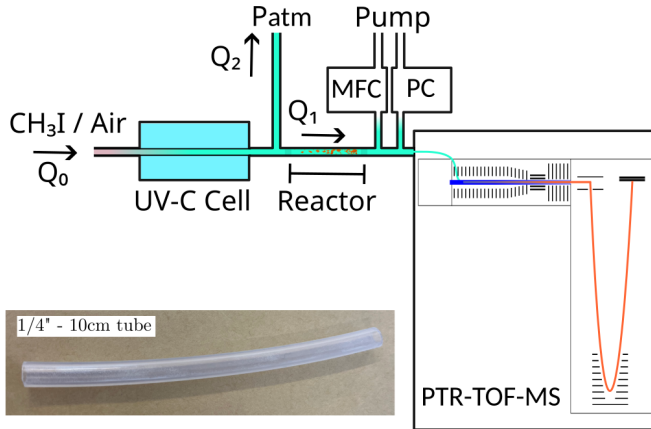
# Les métaux consomment les radicaux



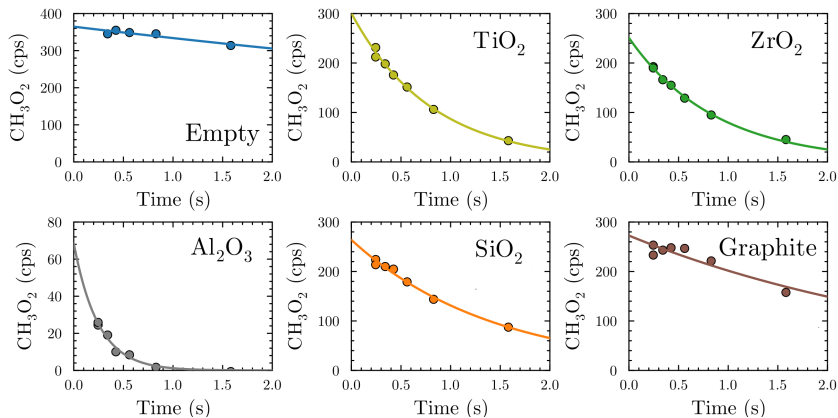
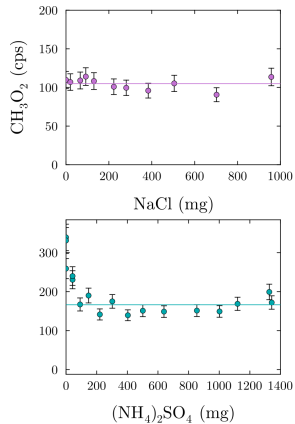
Durif, Piel, Wisthaler, Nozière, JACS Au 4, 1875 (2024)



# Un montage polyvalent pour mesurer le captage sur des surfaces



# Captage sur des surfaces



Durif, Cork, Nozière (to be published, 2026)

- Un spectromètre détectant **sans ambiguïté**  $\text{CH}_3\text{O}_2$  à une sensibilité de l'ordre du ppb
- Un tube simple de 1/4 de pouce, sans problème de mélange des gaz, facile à construire et à utiliser, robuste, peu coûteux, précis
- Une approche de tube d'écoulement **polyvalente** : applicable aux réactions en phase gazeuse, mais aussi au captage gaz-liquide et gaz-surface
- Fort captage de  $\text{RO}_2$  par les **métaux** et les oxydes métalliques
- Le PFA, le verre et les sels secs sont **inertes** vis-à-vis de  $\text{RO}_2$
- Auto-réaction de  $\text{CH}_3\text{O}_2$  **lente**
- Dans les environnements pauvres en  $\text{NO}_x$  (air propre, forêts), la chimie de  $\text{RO}_2$  pourrait passer des voies dominées par  $\text{NO}$  à des processus de surface (aérosols, eau)
- Un cadre complet pour le traitement des données PTR-MS et l'analyse cinétique : `MassSpec.jl`

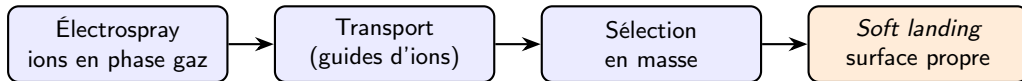
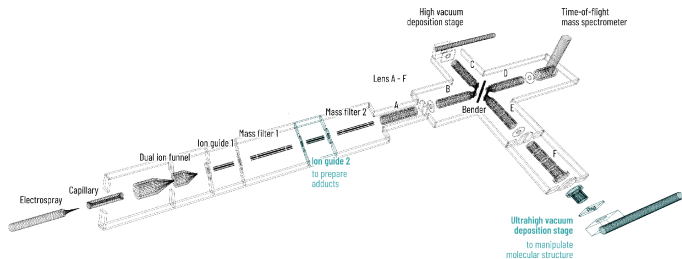
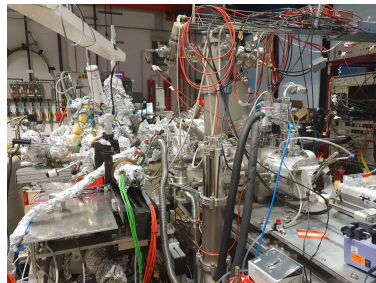
## L'eau change radicalement la réactivité de $\text{ROO}^\bullet$

- Les modèles actuels ne peuvent pas expliquer cet effet.
- PERCA : le problème est géré par un expédient peu satisfaisant, des « pertes aux parois dépendantes de l'humidité relative ».

## Proposition :

Détection directe des complexes  $\text{ROO}^\bullet\text{-H}_2\text{O}$   
en couplant ce réacteur à écoulement à l' $i^2$ PEPICO de SOLEIL.

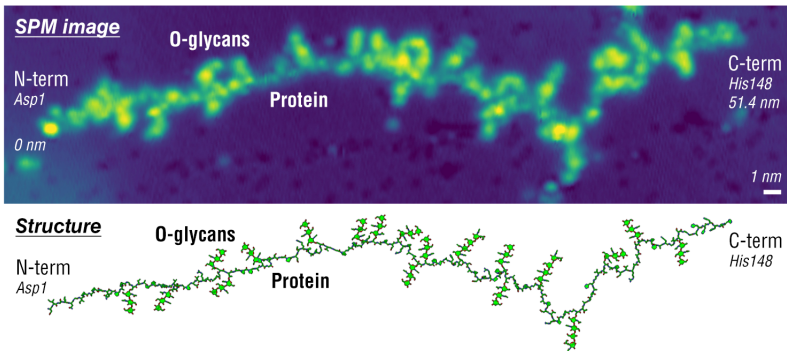
# L'ESIBD, et mon rôle : l'instrument



Introduction à l'ESIBD : Wu et al., ACS In Focus (2025)

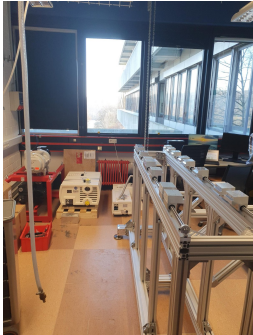
# Ce que ce type d'instrument permet de voir

## Project Virgil: Automating *Image-to-Structure* Analysis



Anggara et al., *Science* 382, 219 (2023) — Project Virgil, [anggara.science](https://anggara.science)

# Six mois de construction



**Mars 2026**  
le châssis et les pompes



**Septembre 2026**  
premier signal : la caractérisation commence

# Remerciements

## Rennes

**Sébastien D. Le Picard,**  
**Ludovic Biennier,**  
Ian R. Sims, André Canosa,  
Abdessamad Benidar,  
Jérémy Bourgalais,  
Michael Capron,  
Jonathan Courbe, Jean-  
François Gil, Lucile Rutkowski,  
Jonathan Thiévin,  
Gustavo A. Garcia,  
Laurent Nahon,  
Mitchio Okumura,  
Joey P. Messinger,  
Mack Mavuni, Raghdé Bejjani,  
Eszter Dudas

## Stockholm

**KTH :** **Barbara Nozière,**  
Lauren Cork, Juana Salas,  
Rafael Carvalho Couto,  
Pratip Chakraborty,  
Twana Cheragwandi,  
Anders Fredriksen,  
Martin van Horn  
**Oslo :** Armin Wisthaler,  
Felix Piel  
**Lille-Douai :**  
Sébastien Dusanter,  
Clara Strunz  
**Tribologie :** Ulf Olofsson,  
Karine Elihn, Sarah S. Steimer,  
Lucas Bard, Anil Patel,  
Sneha Aggarwal, Micol Introna,  
Ana Teresa Juárez-Facio,  
Minghui Tu

## Stuttgart (MPI-FKF)

**Kelvin Anggara, Klaus Kern,**  
Claudia Leticia Gomez Flores,  
Jimin Ham, Myriam Wadsack,  
Rebecca Forth,  
Shengpeng Huang  
Dhaneesh Kumar Gopalakrishnan

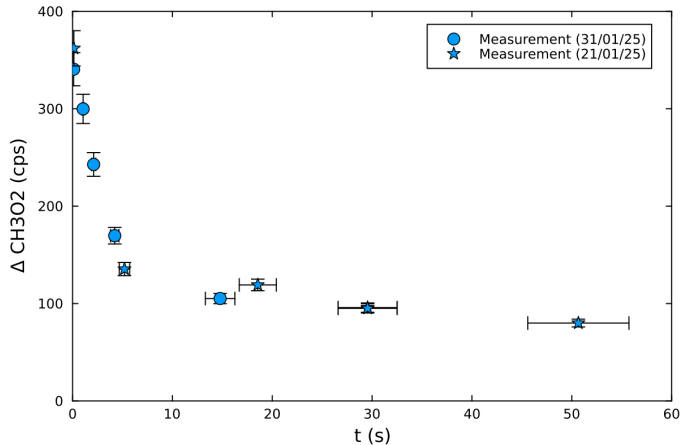






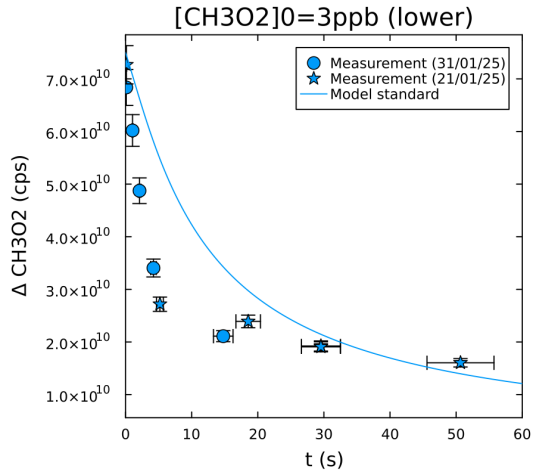
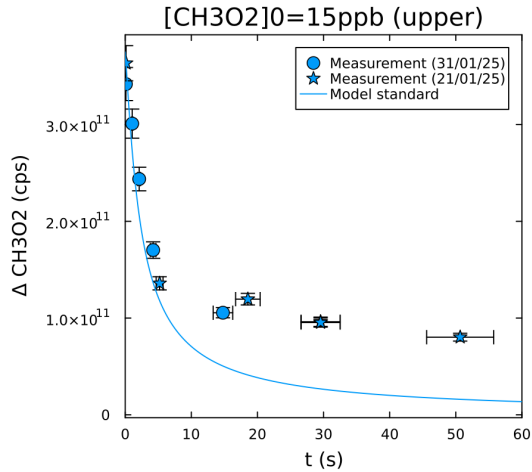
# Le mystère de $\text{CH}_3\text{O}_2$

Auto-réaction : de fortes divergences. Qu'est-ce qui est vraiment fiable ?



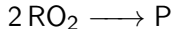
- $[\text{CH}_3\text{I}] = 2,1 \text{ ppm}$
- Titrage :  $[\text{NO}_2] = 30 \text{ ppb}$   
avec un grand excès de NO  
⇒ on suppose 15 ppb de  $[\text{CH}_3\text{O}_2]_0$  (probablement une borne haute)

# Le mystère de $\text{CH}_3\text{O}_2$



# Ajuster un système

## Auto-réaction seule

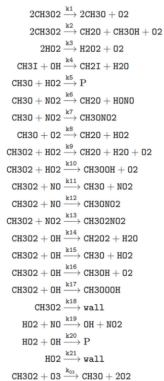


$$\frac{d[\text{RO}_2]}{dt} = -2 k [\text{RO}_2]^2$$

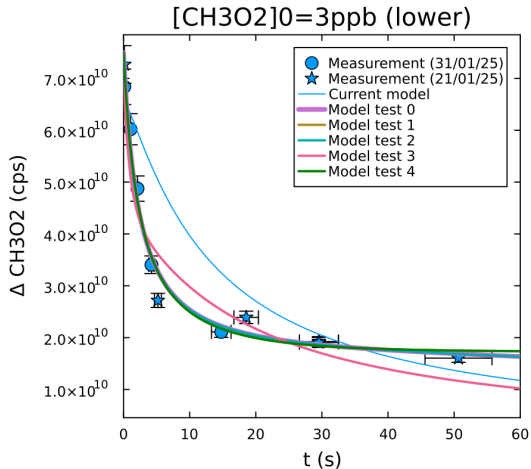
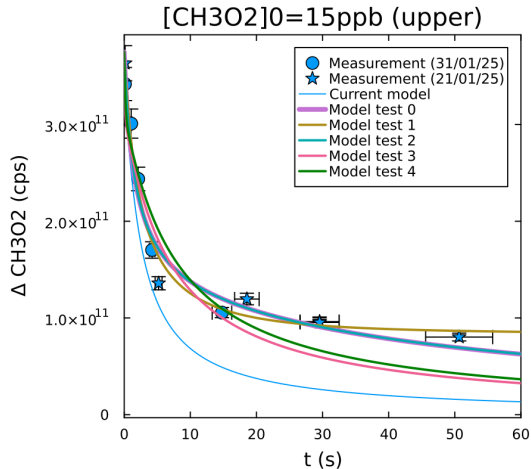
Solution analytique :

$$[\text{RO}_2](t) = \frac{1}{\frac{1}{[\text{RO}_2]_0} + 2 k t}$$

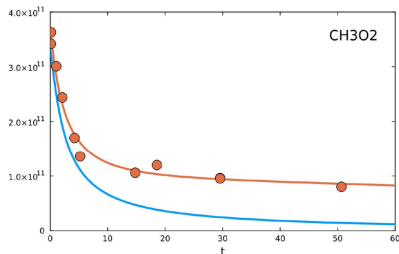
## Tout un système chimique



# Le mystère de $\text{CH}_3\text{O}_2$



# Mon résultat pour l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{O}_2$



| Réaction                                                                                          | Valeur initiale        | Valeur ajustée         |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------|
| $2 \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$                      | $2,20 \times 10^{-13}$ | $7,90 \times 10^{-15}$ |
| $2 \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$ | $1,10 \times 10^{-13}$ | $3,83 \times 10^{-15}$ |
| $2 \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$                      | $1,75 \times 10^{-14}$ | $6,18 \times 10^{-16}$ |
| $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$          | $5,20 \times 10^{-12}$ |                        |
| $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$              | $2,00 \times 10^{-15}$ |                        |
| $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{I} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{I}$                  | $2,00 \times 10^{-12}$ | $8,07 \times 10^{-13}$ |
| $\text{CH}_3\text{O}_2\text{I} + \text{I} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{I}_2$     | $1,50 \times 10^{-11}$ | $1,22 \times 10^{-13}$ |
| $2 \text{HO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$                                 | $1,60 \times 10^{-12}$ |                        |
| $\text{HO}_2 + \text{I} \longrightarrow \text{HO}_2\text{I}$                                      | $2,00 \times 10^{-11}$ |                        |
| $\text{HO}_2\text{I} + \text{I} \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{I}_2$                         | $1,50 \times 10^{-10}$ |                        |
| $\text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{parois}$                                             | $3,00 \times 10^{-3}$  | 0                      |
| $\text{HO}_2 \longrightarrow \text{parois}$                                                       | $3,00 \times 10^{-3}$  |                        |
| $2 \text{I} \longrightarrow \text{I}_2$                                                           | $1,00 \times 10^{-15}$ |                        |

$\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$  ( $\text{s}^{-1}$  pour les parois)

vert : valeur IUPAC    orange : littérature, hors IUPAC    bleu : paramètre ajusté

**La constante d'auto-réaction de  $\text{CH}_3\text{O}_2$  est inférieure d'un ordre de grandeur à la valeur de l'IUPAC**

Note : Onel et al. (2022) rapportent une auto-réaction de  $\text{CH}_3\text{O}_2$  plus lente de 30 % que la recommandation IUPAC (instrument FAGE).