

Mesure de la cinétique et des rapports de branchement des réactions bimoléculaires par spectrométrie de masse à temps de vol et photoionisation, une approche universelle

Olivier Durif

GFCP, 7 juin 2019, Rennes



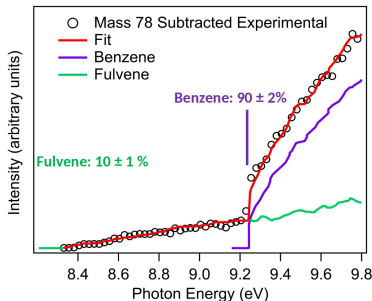
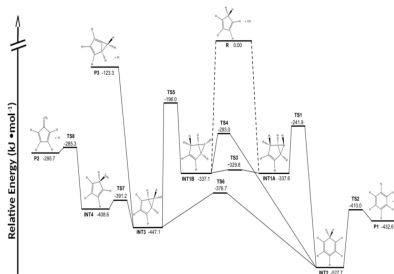
Introduction

Pourquoi la spectrométrie de masse à temps de vol par photo-ionisation pour faire de la cinétique chimique en phase gazeuse est très intéressante ? Quelles sont les potentialités ?

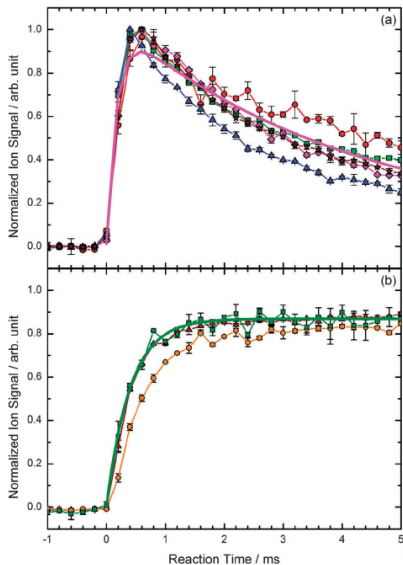
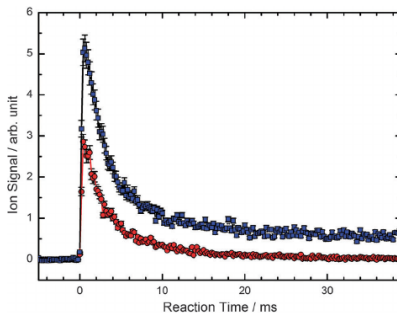
- ▷ Technique universelle, sensible, selective et multiplexée
- ▷ Très productif sur les lignes VUV en synchrotron
- ▷ Suivi des réactants, produits, intermédiaires, les réactions bimoléculaires

Exemple de cinétique chimique en MPIMS

- 1 Une idée : $\text{CH} + \text{CPD} \rightarrow \text{Benzène}$
- 2 Préparation (synthèse du CPD, choix du précurseur bromoforme)
- 3 Mesure multiplexée en synchrotron (IE, m/z , cinétique, pression, température, concentration)
- 4 Analyse (rapport de branchement, cinétique, caractérisation des mécanismes réactionnels)

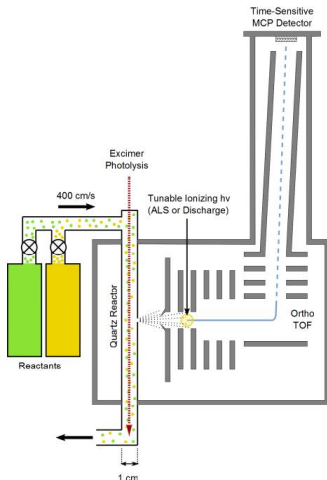
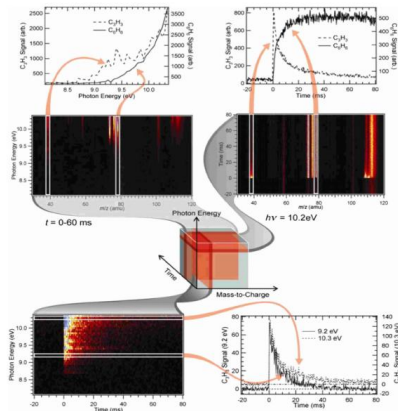


Et la trace cinétique



Flow tube studies of the C(3P) reactions with ethylene and propylene, Capron & al. (2015)

Le spectromètre de masse à cinétique chimique à l'ALS

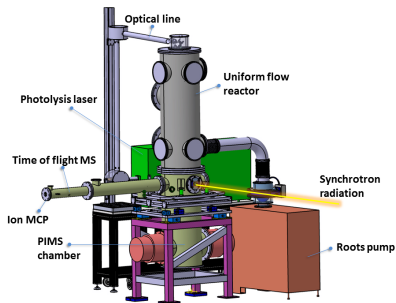
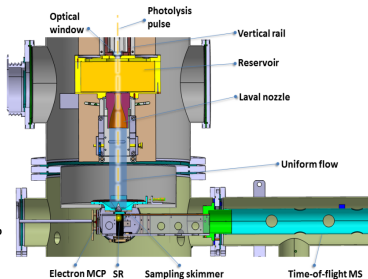
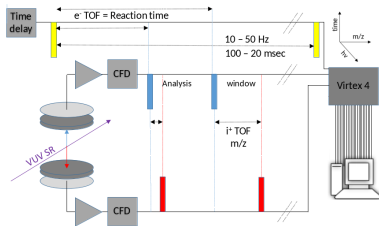
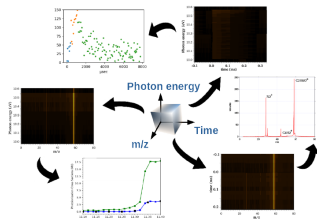


The multiplexed chemical kinetic photoionization mass spectrometer: A new approach to isomer-resolved chemical kinetics, Osborn & al. (2008)

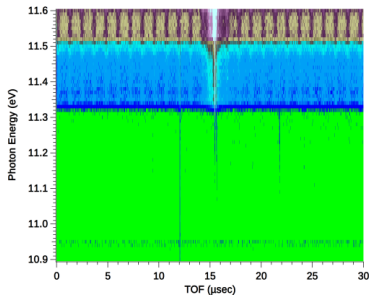
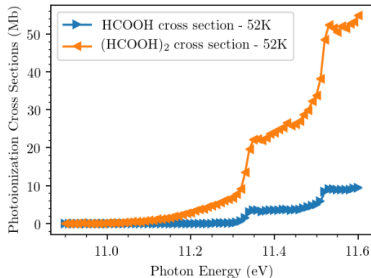
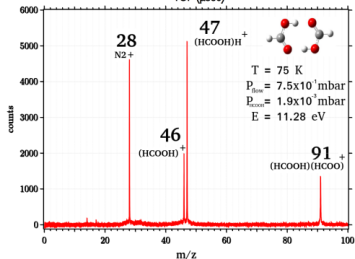
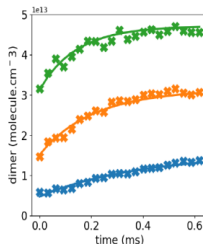
MPIMS : forces et limitations

- Approche universelle
- Détermination des rapports de branchement et de la cinétique chimique
- Très bon rapport S/N et rapport $m/\Delta m$
- Pas d'info d'ordre spectroscopique et discrimination des isomères uniquement par le PIE
- Robuste, un instrument de référence dans le domaine de la combustion et de la cinétique chimique

L'instrument CRESUSOL



Exemple de cinétique : agrégation de l'acide formique

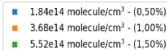


$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_1[A]^2 - \alpha[A][A_2]$$

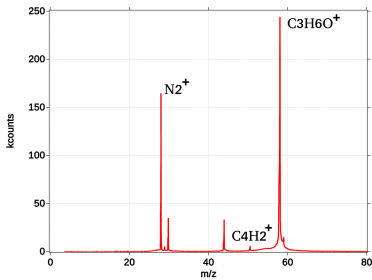
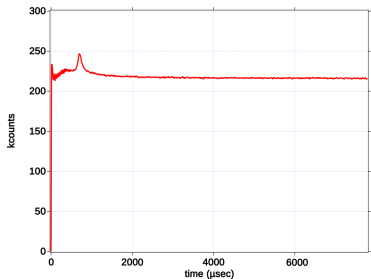
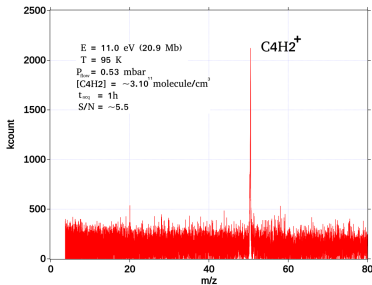
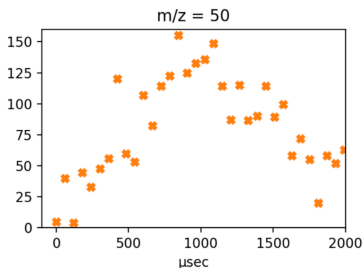
Bimolecular rate coefficients :

$$k_1 = (1.2 \pm 0.4) \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$$

$$\alpha = 9.7 \times k_1$$



Exemple de cinétique : réaction entre C_2H et C_2H_2



CRESUSOL : forces et limitations

- Approche universelle
- Détermination des rapports de branchement et de la cinétique chimique
- Rapport S/N moyen à cause des fausses coïncidences
- Collection des électrons et possibilités d'évolution vers la collecte d'information spectroscopique type VMI et TPEPICO
- Temps cinétique limité pour des systèmes réactifs avec laser à excimère (0,5 ms pour 50Hz $\rightarrow$ 2,5 % d'efficacité)

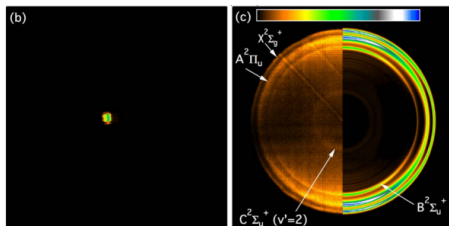
Perspective pour les mesures de cinétique chimique en spectrométrie de masse, les i^2 PEPICO

Qu'est ce qui se fait de mieux et les perspectives pour la spectrométrie de masse par ionisation synchrotron ?

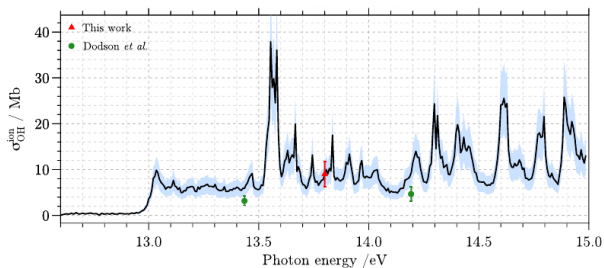
Les i²PEPICO dans le monde



L'apport des i²PEPICO à la cinétique chimique

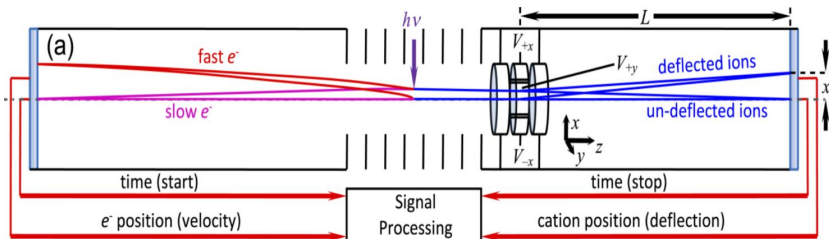
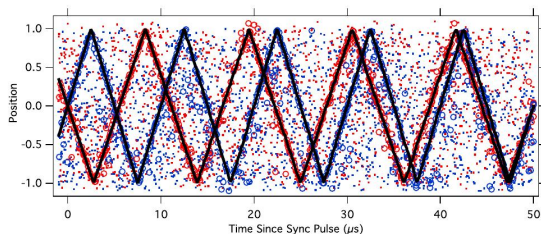
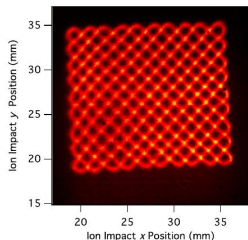


DELICIOUS III: A multipurpose double imaging particle coincidence spectrometer
gas phase vacuum ultraviolet photodynamics studies, G. A. Garcia & al. (2013)



Quantifying the photoionization cross section of the hydroxyl radical, O. J. Harper & al. (2019)

Amélioration du rapport signal/bruit en i^2 PEPICO



Breaking through the false coincidence barrier in electron-ion coincidence experiments,
Osborn & al., 2016

i²PEPICO : forces et limitations

- Pourrait devenir un outil puissant pour l'étude résolue dans le temps des réactions chimiques en phase gazeuse à branchement multiples
- TPEPICO : analyse en masse et en énergie cinétique (discrimination des isomères, des conformères, même énergie d'ionisation)
- Très bon rapport S/N (via technique de Osborn)
- Meilleure signature moléculaire via le moment angulaire que via le spectre de photoionisation

Conclusion

L'avenir de la spectrométrie de masse appliquée à la cinétique chimique de réactions bimoléculaires c'est i^2 PEPICO mais peut-on sortir les i^2 PEPICO des synchrotrons ?

