

# Un nouvel instrument pour étudier la cinétique et les rapports de branchement des collisions réactives entre espèces neutres dans les écoulements supersoniques uniformes

Olivier Durif

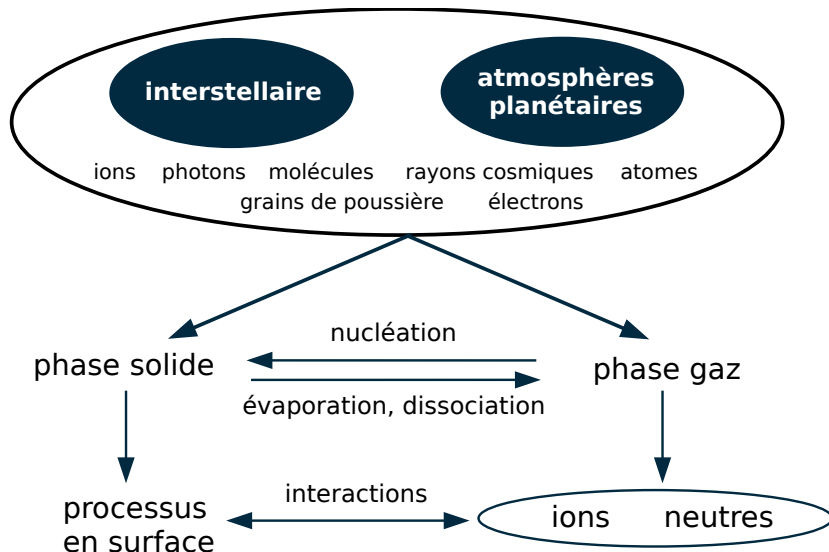
Département de Physique Moléculaire  
Institut Physique de Rennes

14 novembre 2019

Sous la direction de Sébastien Le Picard et Ludovic Biennier

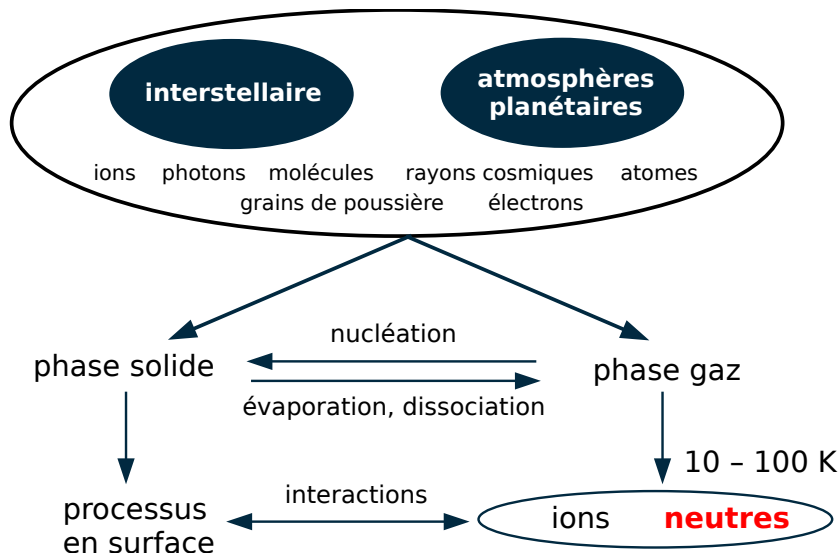


# La physico-chimie des milieux astrophysiques





# La physico-chimie des milieux astrophysiques



Principaux processus en phase gazeuse des molécules neutres :

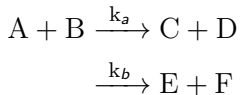
- Réactions chimiques  $A + B \longrightarrow \text{produits}$
- Nucléation homogène  $A_i + A_j \longrightarrow A_{i+j}$
- Transfert d'énergie  $A + B^* \longrightarrow A^* + B$
- Association radiative  $A + B \longrightarrow AB + h\nu$
- Photo-dissociation  $AB + h\nu \longrightarrow A + B$
- ...

Principaux processus en phase gazeuse des molécules neutres :

- Réactions chimiques  $A + B \longrightarrow \text{produits}$
- Nucléation homogène  $A_i + A_j \longrightarrow A_{i+j}$
- Transfert d'énergie  $A + B^* \longrightarrow A^* + B$
- Association radiative  $A + B \longrightarrow AB + h\nu$
- Photo-dissociation  $AB + h\nu \longrightarrow A + B$
- ...

# Réaction bimoléculaire

Pour une réaction à deux corps :



Coefficient cinétique :

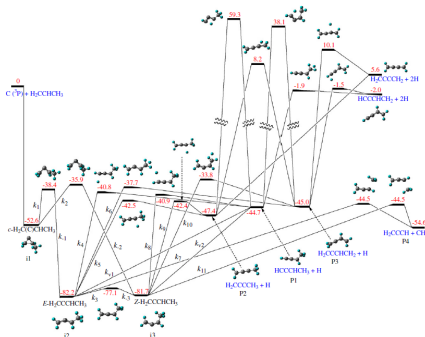
$$k = k_a + k_b$$

Le rapport de branchement :

$$BR_{(a)} = \frac{k_a}{k_a + k_b}$$

- ▷ Coefficient de vitesse et les rapports de branchement sont température-dépendants
- ▷ Extrapolation difficile des coefficients de vitesse de la température ambiante aux basses températures

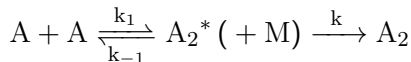
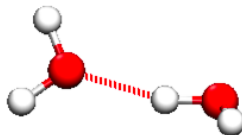
PES (Chin et al., Icarus 2013)



# Les premières étapes de la nucléation homogène

Dimère d'eau

Réaction à trois corps :



- ▷ Liaison intermoléculaire faible ou modérée
- ▷ Coefficient cinétique température-dépendant et pression-dépendant
- ▷ À l'équilibre en phase gaz : association-dissociation permanente
- ▷ Beaucoup d'études structurales mais peu d'études cinétique et dynamique

- ▷ La cinétique de nombreuses collisions réactives reste mal connue, en particulier à basse température
- ▷ Le rapport de branchement des réactions chimiques à basse température est très peu exploré
- ▷ L'étude de ces processus fournit à la fois des données pour l'astrochimie et des informations sur les mécanismes réactionnels
- ▷ Il n'existe pas d'instrument universel pour déterminer les coefficients cinétiques et les rapports de branchement des collisions réactives à basse température

## Finalité

Un instrument pour pallier l'absence d'expérience universelle pour la physico-chimie des neutres en phase gazeuse à basses températures

## Finalité

Un instrument pour pallier l'absence d'expérience universelle pour la physico-chimie des neutres en phase gazeuse à basses températures

L'approche est la suivante :

- Écoulement supersonique uniforme (CRESU)  
↔ basse température, sans parois
- Spectrométrie de masse en coïncidences (PEPICO)  
↔ détection sensible et analytique
- Rayonnement synchrotron dans l'ultraviolet du vide (VUV)  
↔ sélection en énergie des photons

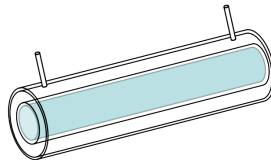


- ① État de l'art
- ② Écoulements supersoniques uniformes (ESU)
- ③ Détection en coïncidences photoions-photoélectrons (PEPICO)
- ④ Instrument CRESUSOL
- ⑤ Premiers résultats : dimérisation de l'acide formique
- ⑥ Conclusion

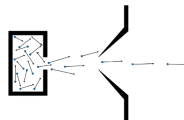
- ❶ État de l'art
- ❷ Écoulements supersoniques uniformes (ESU)
- ❸ Détection en coïncidences photoions-photoélectrons (PEPICO)
- ❹ Instrument CRESUSOL
- ❺ Premiers résultats : dimérisation de l'acide formique
- ❻ Conclusion

# Méthodes de refroidissement pour les espèces neutres

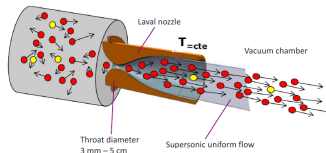
- Les cellules cryogéniques



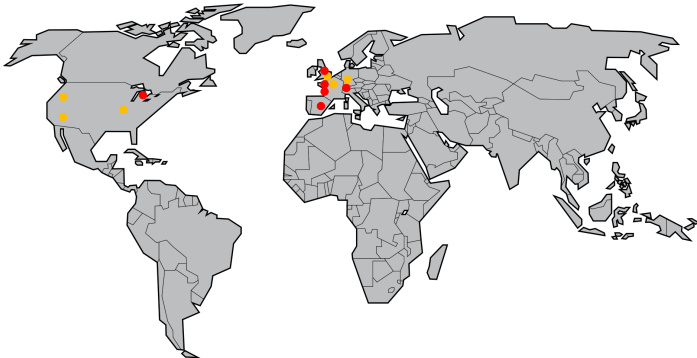
- Les faisceaux moléculaires



- Les écoulements supersoniques uniformes



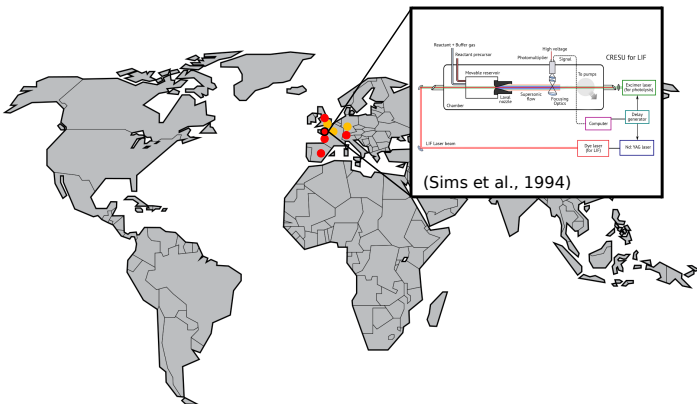
# Études cinétiques neutre-neutre en écoulements supersoniques



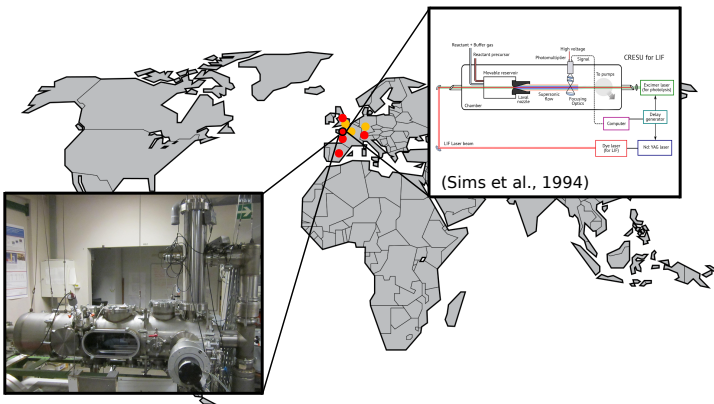
# Études cinétiques neutre-neutre en écoulements supersoniques



# Études cinétiques neutre-neutre en écoulements supersoniques



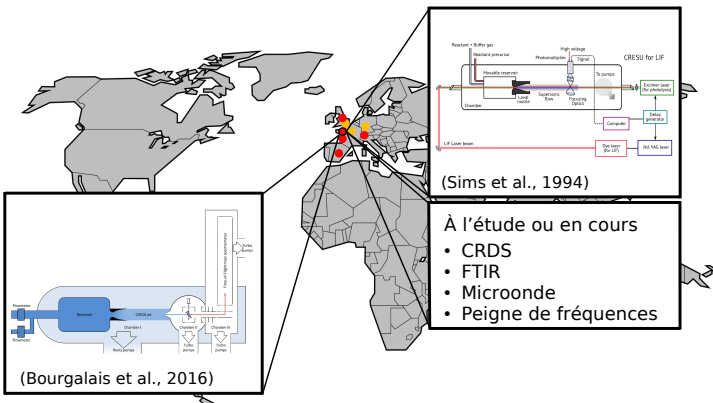
# Études cinétiques neutre-neutre en écoulements supersoniques



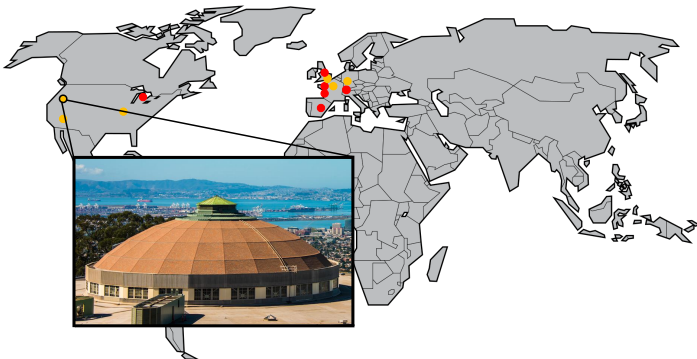
## 10 / 34



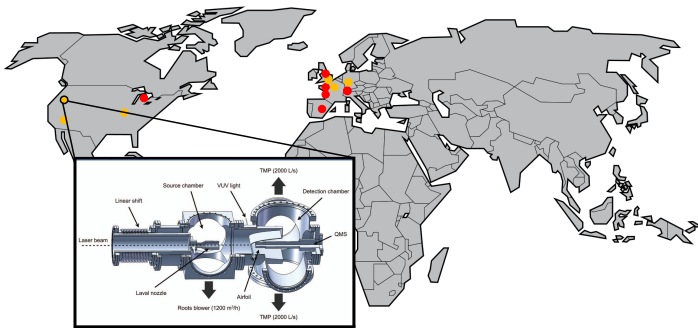
# Études cinétiques neutre-neutre en écoulements supersoniques



# Études cinétiques neutre-neutre en écoulements supersoniques

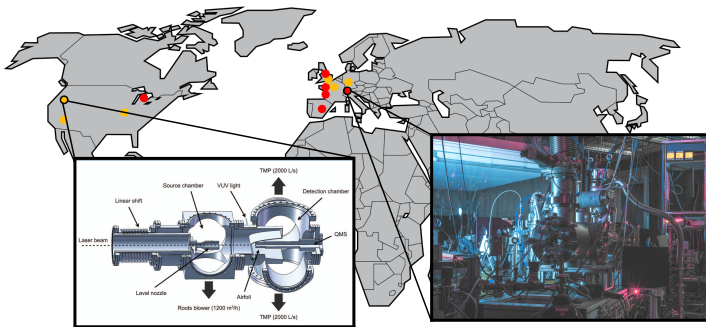


# Études cinétiques neutre-neutre en écoulements supersoniques



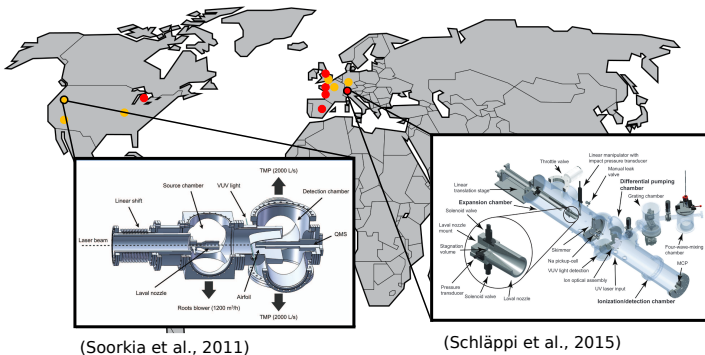
(Soorkia et al., 2011)

# Études cinétiques neutre-neutre en écoulements supersoniques



(Soorkia et al., 2011)

# Études cinétiques neutre-neutre en écoulements supersoniques



# État des lieux

- Pas d'instrument analytique pour étudier la cinétique et les rapports de branchement en écoulement supersonique uniforme
- Seulement deux instruments pour l'étude cinétique des premières étapes de la nucléation homogène à basse température :
  - Un instrument à l'IPR (Bourgalais et al., 2016)
  - Un instrument à l'EPFZ (Lippe et al., 2018)

Système étudié : nucléation de l'eau

Résultats dans la littérature de 2 à 3 ordres de grandeur d'écart

Causes :

- des instruments lourds à mettre en oeuvre
- des données difficiles à analyser

# Instrument pionnier

## Intérêts :

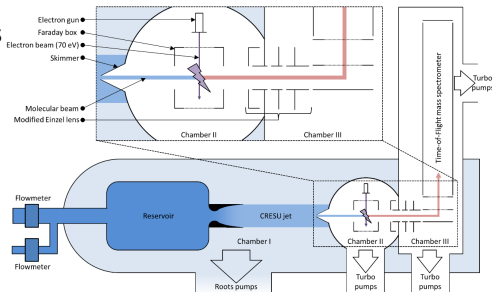
- Températures jusqu'à quelques kelvin
- Spectromètre de masse couplé un écoulement supersonique uniforme

## Difficultés :

- Pompage différentiel
- Canon à électrons

## Principales limitations :

- Ionisation des agrégats par impact électronique
- Pas d'études de produits de réaction radical-neutre
- Pas de résolution en énergie



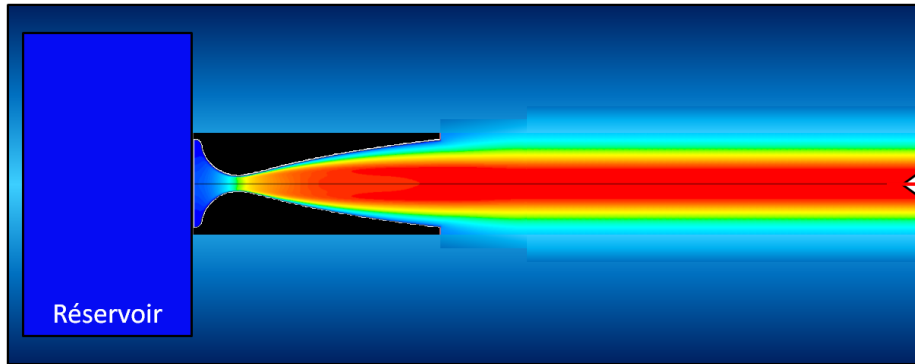
L'instrument CRESU-C à l'IPR

- ① État de l'art
- ② **Écoulements supersoniques uniformes (ESU)**
- ③ Détection en coïncidences photoions-photoélectrons (PEPICO)
- ④ Instrument CRESUSOL
- ⑤ Premiers résultats : dimérisation de l'acide formique
- ⑥ Conclusion



# Écoulement supersonique uniforme

Illustration du nombre de Mach de l'écoulement



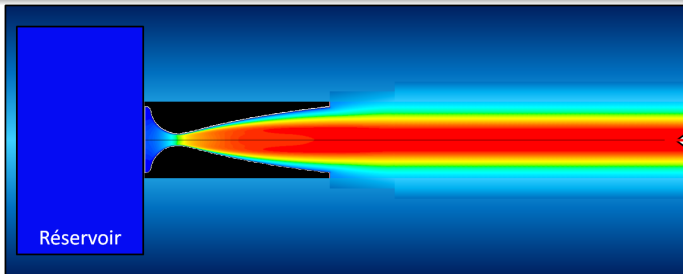
Conservation de l'enthalpie totale

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

densité  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$   
température 10 – 100 K  
uniformité  $\sim 30 \text{ cm} \leftrightarrow \sim 500 \mu\text{s}$

# Tuyère de Laval

Comment faire des écoulements supersoniques uniformes ?

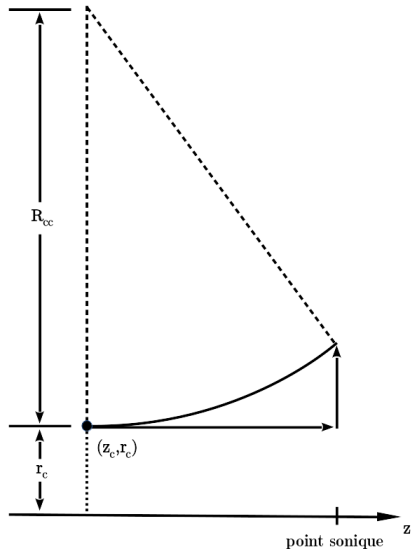


- calcul direct : Simulation par équations de Navier-Stokes (CFD)
- calcul inverse : Résolution bidimensionnelle d'un profil par la méthode des caractéristiques

Approche CRESU : méthode d'Owen avec correction des couches limites par méthode intégrale de Michel (Dupeyrat et al., 1985)

# Profilage des tuyères

- Caractérisation de l'écoulement au voisinage du col par une analyse perturbative



# Profilage des tuyères

- Caractérisation de l'écoulement au voisinage du col par une analyse perturbative
- Détermination du débit au col



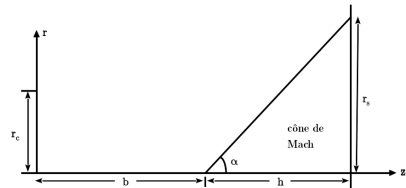
# Profilage des tuyères

- Caractérisation de l'écoulement au voisinage du col par une analyse perturbative
- Détermination du débit au col
- Détermination du rayon de sortie en fixant le nombre de Mach



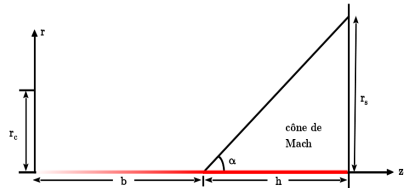
# Profilage des tuyères

- Caractérisation de l'écoulement au voisinage du col par une analyse perturbative
- Détermination du débit au col
- Détermination du rayon de sortie en fixant le nombre de Mach
- Choix d'une longueur de la tuyère



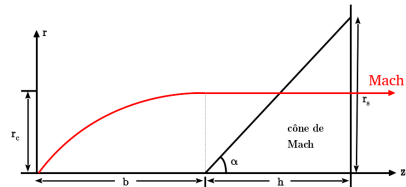
# Profilage des tuyères

- Caractérisation de l'écoulement au voisinage du col par une analyse perturbative
- Détermination du débit au col
- Détermination du rayon de sortie en fixant le nombre de Mach
- Choix d'une longueur de la tuyère
- Détermination de la distribution du Mach le long de l'axe de la tuyère



# Profilage des tuyères

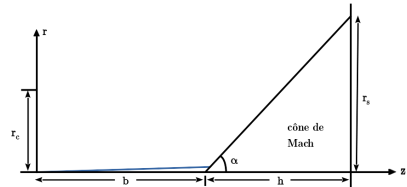
- Caractérisation de l'écoulement au voisinage du col par une analyse perturbative
- Détermination du débit au col
- Détermination du rayon de sortie en fixant le nombre de Mach
- Choix d'une longueur de la tuyère
- Détermination de la distribution du Mach le long de l'axe de la tuyère





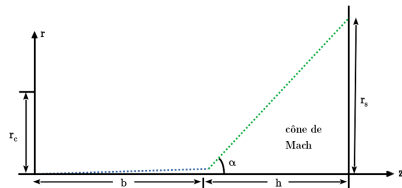
# Profilage des tuyères

- Caractérisation de l'écoulement au voisinage du col par une analyse perturbative
- Détermination du débit au col
- Détermination du rayon de sortie en fixant le nombre de Mach
- Choix d'une longueur de la tuyère
- Détermination de la distribution du Mach le long de l'axe de la tuyère
- Détermination de la première ligne de courant prise la plus proche de l'axe



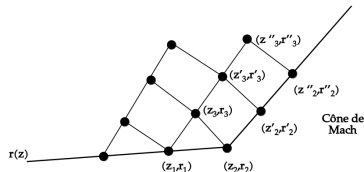
# Profilage des tuyères

- Caractérisation de l'écoulement au voisinage du col par une analyse perturbative
- Détermination du débit au col
- Détermination du rayon de sortie en fixant le nombre de Mach
- Choix d'une longueur de la tuyère
- Détermination de la distribution du Mach le long de l'axe de la tuyère
- Détermination de la première ligne de courant prise la plus proche de l'axe
- Détermination de la paroi isentropique de la tuyère par la méthode des caractéristiques



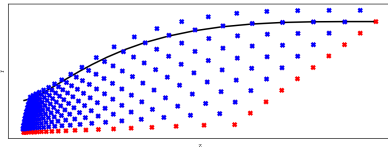
# Profilage des tuyères

- Caractérisation de l'écoulement au voisinage du col par une analyse perturbative
- Détermination du débit au col
- Détermination du rayon de sortie en fixant le nombre de Mach
- Choix d'une longueur de la tuyère
- Détermination de la distribution du Mach le long de l'axe de la tuyère
- Détermination de la première ligne de courant prise la plus proche de l'axe
- Détermination de la paroi isentropique de la tuyère par la méthode des caractéristiques



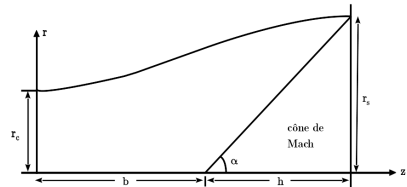
# Profilage des tuyères

- Caractérisation de l'écoulement au voisinage du col par une analyse perturbative
- Détermination du débit au col
- Détermination du rayon de sortie en fixant le nombre de Mach
- Choix d'une longueur de la tuyère
- Détermination de la distribution du Mach le long de l'axe de la tuyère
- Détermination de la première ligne de courant prise la plus proche de l'axe
- Détermination de la paroi isentropique de la tuyère par la méthode des caractéristiques



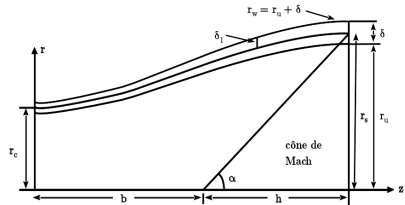
# Profilage des tuyères

- Caractérisation de l'écoulement au voisinage du col par une analyse perturbative
- Détermination du débit au col
- Détermination du rayon de sortie en fixant le nombre de Mach
- Choix d'une longueur de la tuyère
- Détermination de la distribution du Mach le long de l'axe de la tuyère
- Détermination de la première ligne de courant prise la plus proche de l'axe
- Détermination de la paroi isentropique de la tuyère par la méthode des caractéristiques



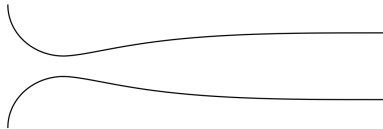
# Profilage des tuyères

- Caractérisation de l'écoulement au voisinage du col par une analyse perturbative
- Détermination du débit au col
- Détermination du rayon de sortie en fixant le nombre de Mach
- Choix d'une longueur de la tuyère
- Détermination de la distribution du Mach le long de l'axe de la tuyère
- Détermination de la première ligne de courant prise la plus proche de l'axe
- Détermination de la paroi isentropique de la tuyère par la méthode des caractéristiques
- Prise en compte d'une correction des couches limites suivant la viscosité et la pression de l'écoulement



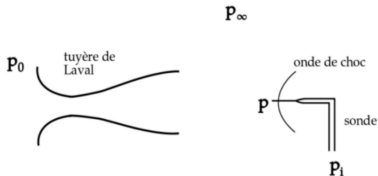
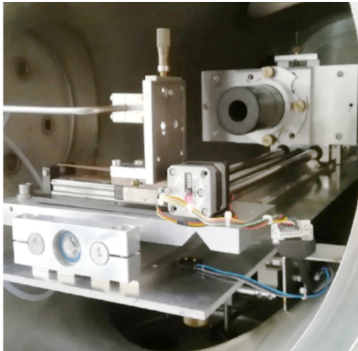
# Profilage des tuyères

- Caractérisation de l'écoulement au voisinage du col par une analyse perturbative
- Détermination du débit au col
- Détermination du rayon de sortie en fixant le nombre de Mach
- Choix d'une longueur de la tuyère
- Détermination de la distribution du Mach le long de l'axe de la tuyère
- Détermination de la première ligne de courant prise la plus proche de l'axe
- Détermination de la paroi isentropique de la tuyère par la méthode des caractéristiques
- Prise en compte d'une correction des couches limites suivant la viscosité et la pression de l'écoulement
- Ajout d'un convergent et mise à l'échelle de la tuyère

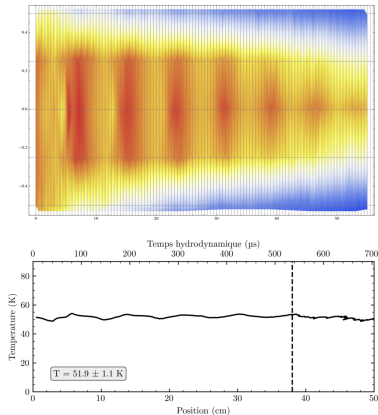


# Caractérisation de l'écoulement

## Dispositif Pitot



## Cartographie de l'écoulement



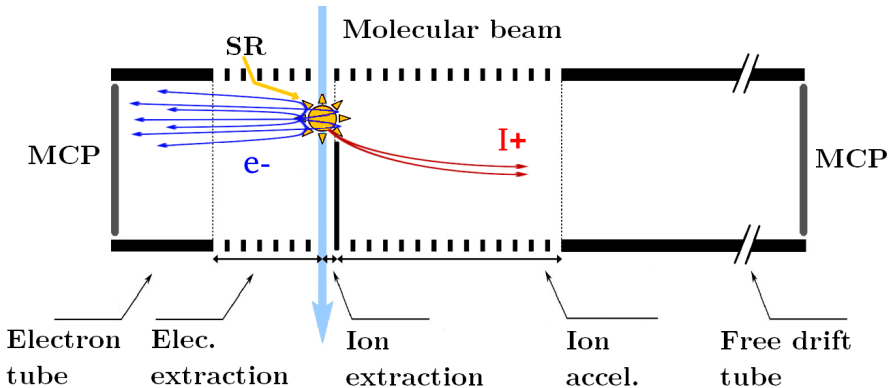
Variante de la formule de Rayleigh

$$\frac{P_i}{P_0} = \left( \frac{(\gamma+1)M^2}{(\gamma-1)M^2+2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \left( \frac{\gamma+1}{2\gamma M^2 - (\gamma-1)} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

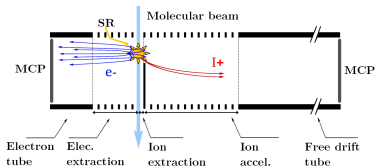


- ① État de l'art
- ② Écoulements supersoniques uniformes (ESU)
- ③ **Détection en coïncidences photoions-photoélectrons (PEPICO)**
- ④ Instrument CRESUSOL
- ⑤ Premiers résultats : dimérisation de l'acide formique
- ⑥ Conclusion

# Principe de détection : PEPICO



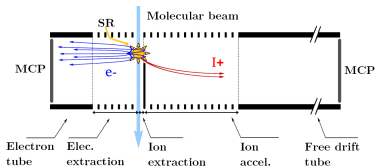
# Principe de détection : PEPICO



▷ Sensibilité dans  
l'écoulement CRESU  
 $\sim 10^{12} \text{cm}^{-3}$

▷ Résolution  $m/\Delta m \sim 800$

# Principe de détection : PEPICO



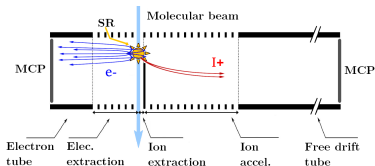
▷ Sensibilité dans  
l'écoulement CRESU  
 $\sim 10^{12} \text{cm}^{-3}$

▷ Résolution  $m/\Delta m \sim 800$

## Source de photoionisation : rayonnement synchrotron VUV

- ▷ Grande brillance et section de faisceau très fine
- ▷ L'accordabilité permet :
  - Photoionisation au seuil pour minimiser la fragmentation
  - Discrimination des isomères par spectres de photoionisation

# Principe de détection : PEPICO



▷ Sensibilité dans  
l'écoulement CRESU  
 $\sim 10^{12} \text{cm}^{-3}$

▷ Résolution  $m/\Delta m \sim 800$

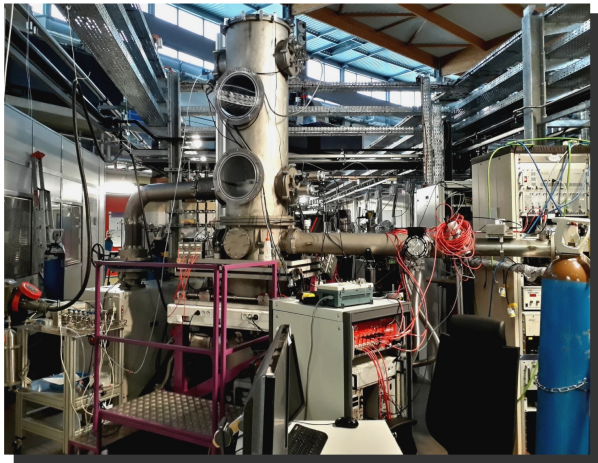
## Source de photoionisation : rayonnement synchrotron VUV

- ▷ Grande brillance et section de faisceau très fine
- ▷ L'accordabilité permet :
  - Photoionisation au seuil pour minimiser la fragmentation
  - Discrimination des isomères par spectres de photoionisation

Mais le synchrotron n'est pas facilement accessible ...

- ① État de l'art
- ② Écoulements supersoniques uniformes (ESU)
- ③ Détection en coïncidences photoions-photoélectrons (PEPICO)
- ④ **Instrument CRESUSOL**
- ⑤ Premiers résultats : dimérisation de l'acide formique
- ⑥ Conclusion

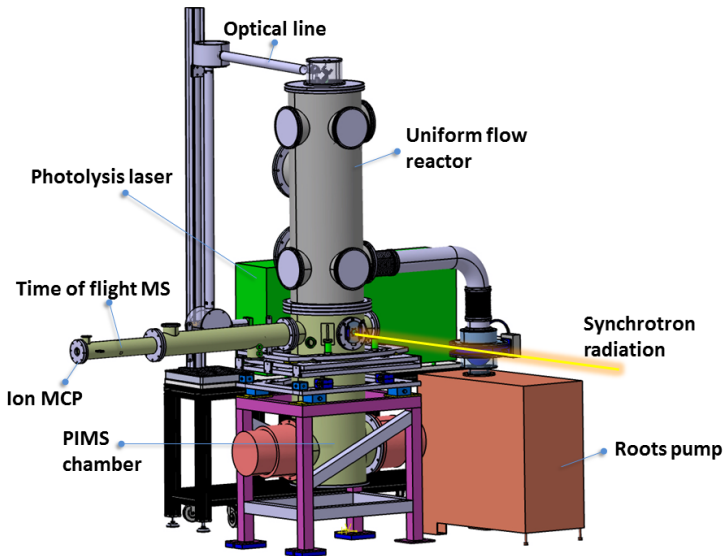
# CRESU + SOLEIL = CRESUSOL



Synchrotron SOLEIL

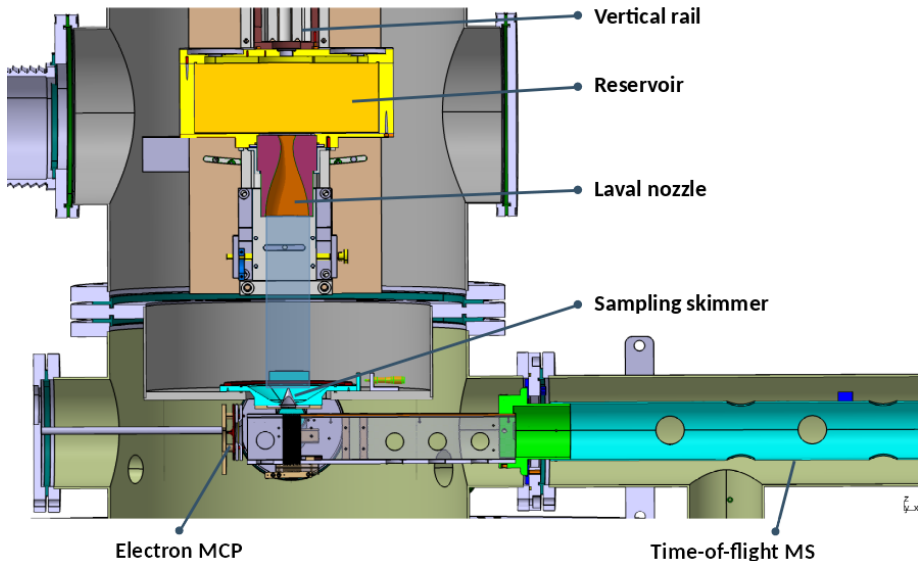
CRESUSOL sur la ligne DESIRS (VUV) à SOLEIL

# L'instrument CRESUSOL

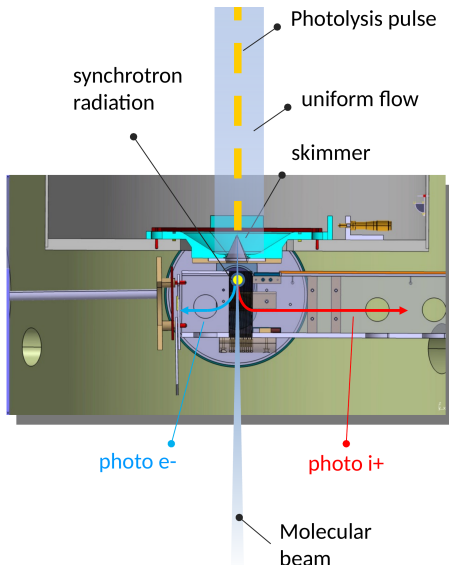




# L'instrument CRESUSOL



# L'instrument CRESUSOL



# Principe d'acquisition

Deux configurations possibles pour la mesure temporelle :

- ① Agrégats moléculaires : acquisition en continu ions/electrons avec résolution temporelle par le déplacement de la tuyère
- ② Réactions chimiques : comptage interne déclenché par le laser à excimère

# Principe d'acquisition

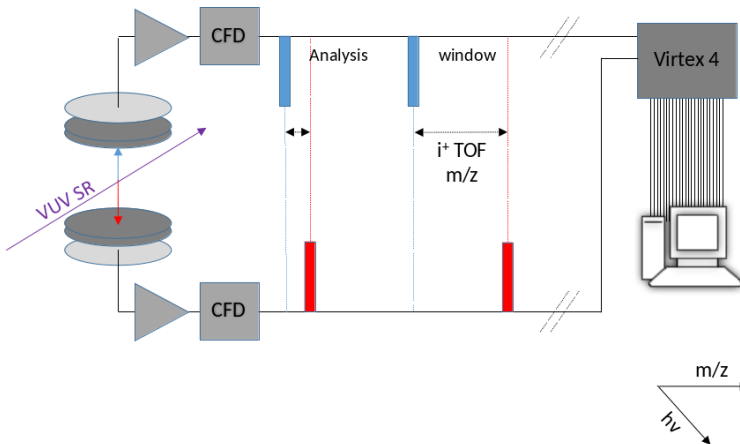


Schéma multistart-multistop

# Principe d'acquisition

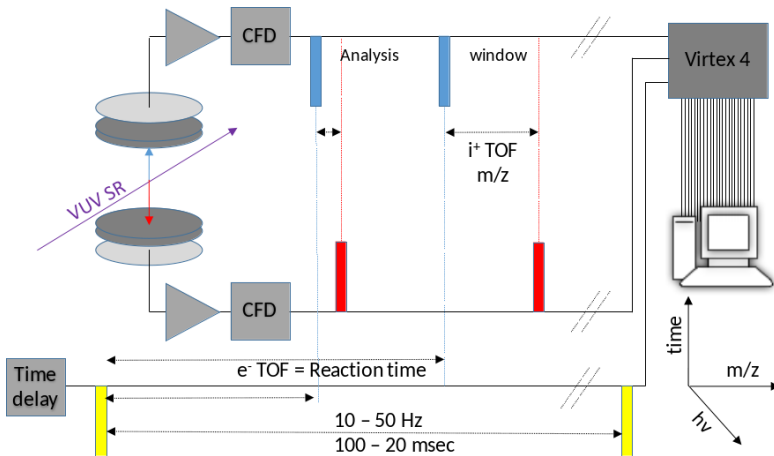
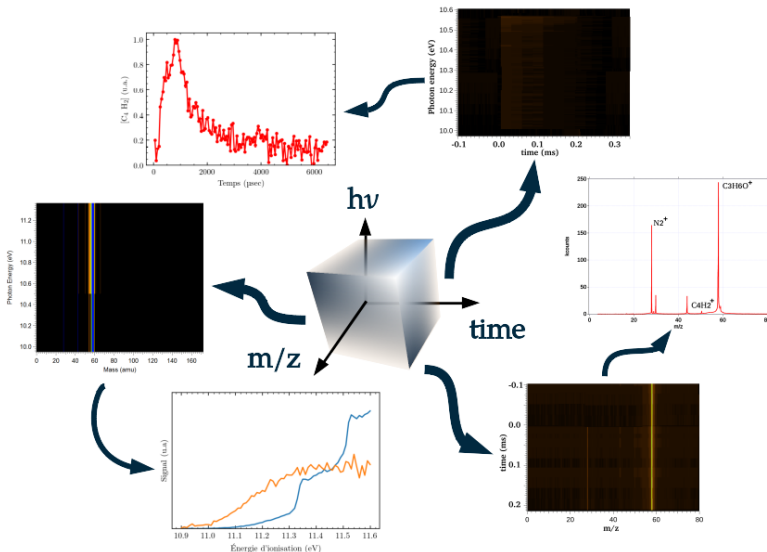


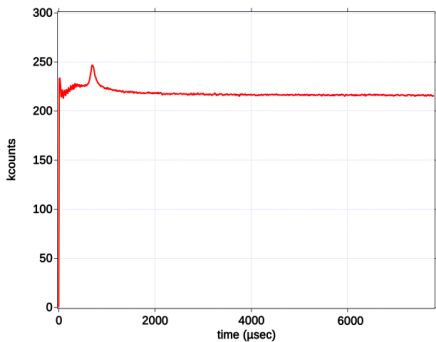
Schéma multistart-multistop avec horodatage des électrons

# Signal multiplexé

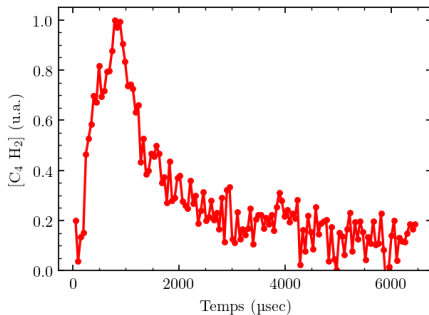
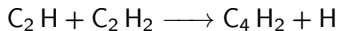


# Évolution temporelle d'un produit de réaction

Signal des électrons

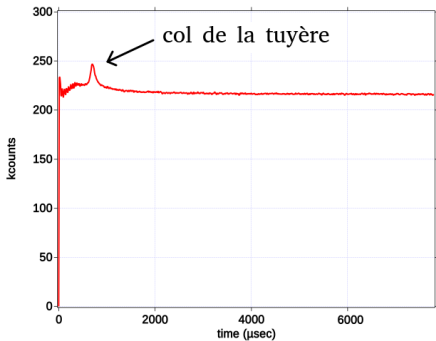


Évolution du signal de  $C_4H_2$  le long de l'écoulement

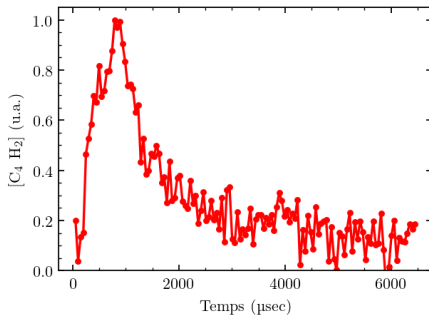
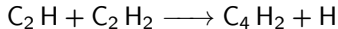


# Évolution temporelle d'un produit de réaction

Signal des électrons



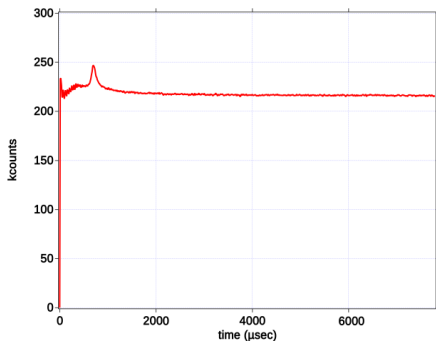
Évolution du signal de  $C_4H_2$  le long de l'écoulement



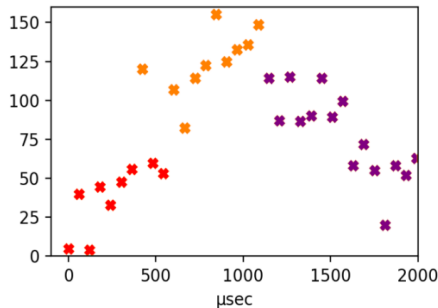
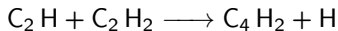


# Évolution temporelle d'un produit de réaction

Signal des électrons



$m/z = 50$

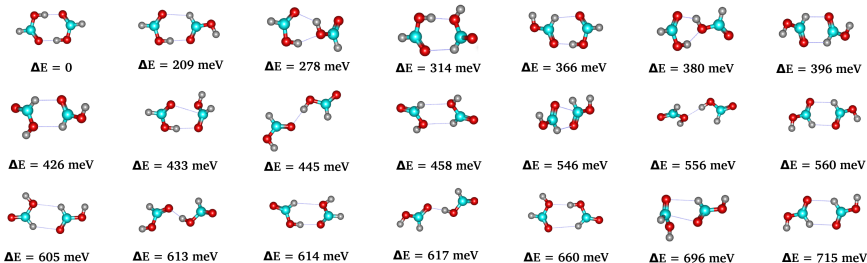


- ① État de l'art
- ② Écoulements supersoniques uniformes (ESU)
- ③ Détection en coïncidences photoions-photoélectrons (PEPICO)
- ④ Instrument CRESUSOL
- ⑤ **Premiers résultats : dimérisation de l'acide formique**
- ⑥ Conclusion

# Acide formique

## Pourquoi l'acide formique ?

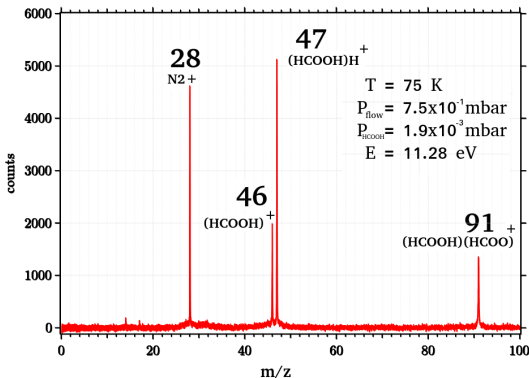
- Intêret astrophysique du monomère :
  - Détecté dans l'espace (1971)
  - Détecté dans un disque protoplanétaire (2018)
- Double liaison hydrogène
- Un nombre significatif d'études dans la littérature



Conformations du dimère de l'acide formique (Farfan et al., 2017)

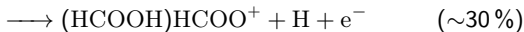
# Photoionisation de l'acide formique

Spectre de masse du monomère et du dimère



Photoionisation du monomère :  $HCOOH + h\nu_{11.28 \text{ eV}} \longrightarrow (HCOOH)^+ + e^-$

Photoionisation du dimère :



# Détermination des sections effiaces

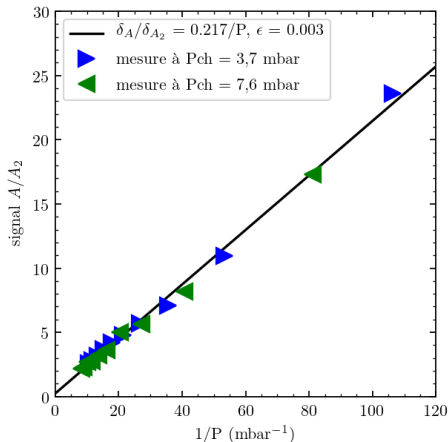
mesures à température ambiante

$$K_P = \frac{P_A^2}{P_{A_2}}$$

$$K_P = 3,61 \pm 0,45 \text{ mbar}$$

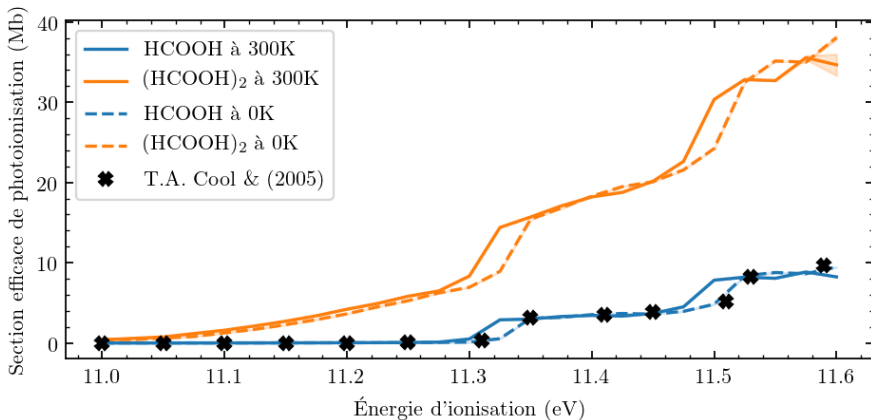
(VANDER AUWERA et al., 2007)

$$\frac{\sigma_{A_2}}{\sigma_A} = \frac{K_P}{a} \Rightarrow \frac{\sigma_{A_2}}{\sigma_A} = 16,6 \pm 2,1 \text{ à } 11,30 \text{ eV}$$



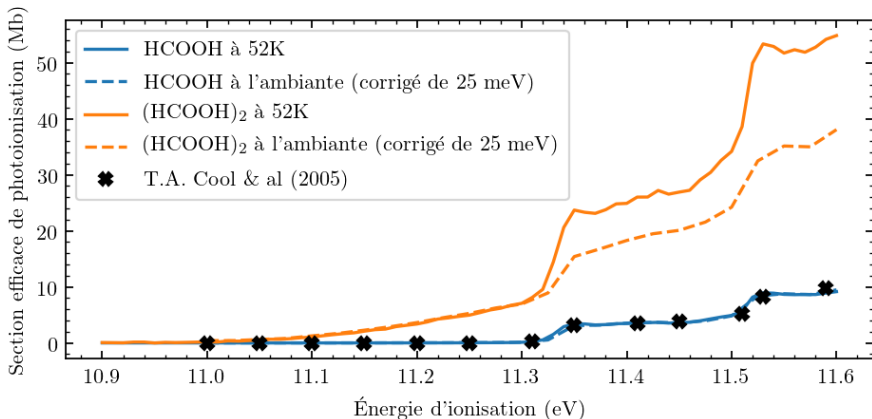
# Section efficace de photoionisation

## Spectre de photoionisation à température ambiante

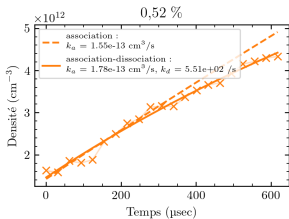
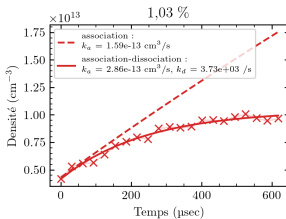
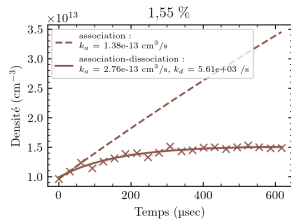


# Section efficace de photoionisation

## Spectre de photoionisation en écoulement supersonique

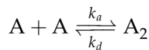


# 1ère campagne de mesures (décembre 2017)



- Forte saturation du signal du dimère
- Atteinte de l'équilibre ?
- Augmentation de la température ?

cinétique association-dissociation



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



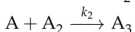
# Le terme de dissociation

cinétique association-dissociation



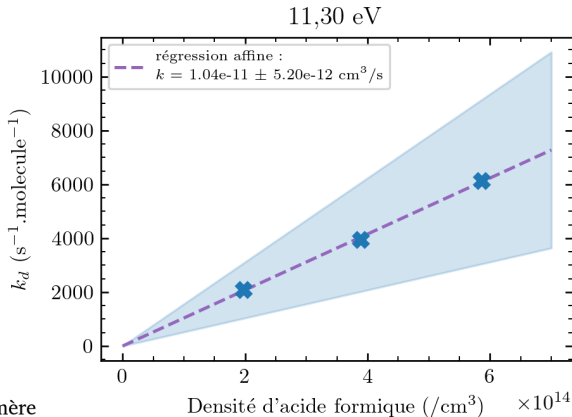
$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_a[A]^2 - k_d[A_2]$$

en imaginant la formation  
de trimères

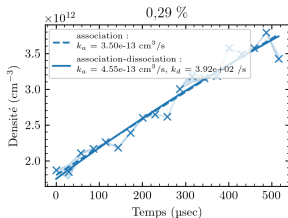
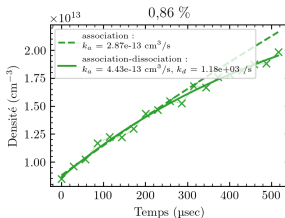
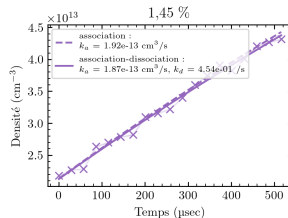


$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_a[A]^2 - k_2[A][A_2]$$

problème : pas d'évidence du trimère

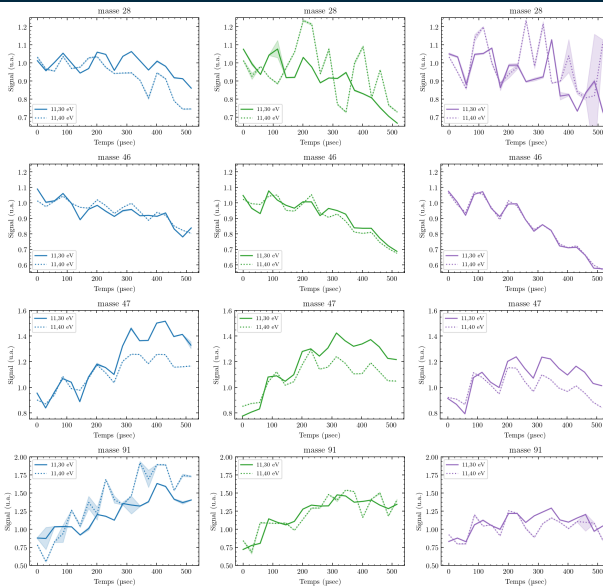


# 2ème campagne de mesures (juin 2019)



- Pas de saturation prononcée
- L'association simple reproduit bien les données

# Évolution temporelle en fonction de l'énergie des photons



# Discussion

Plusieurs effets à prendre en compte :

- Trimère photodissocié ?
- Réchauffement de l'écoulement ?
- Quel impact sur la section efficace de photoionisation ?
- Variation de l'énergie interne du dimère ?

# Coefficient bimoléculaire apparent

Ordre de grandeur du coefficient de vitesse :

$$k = (4,0 \pm 1,5) \times 10^{-13} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$$

À  $T = 52 \text{ K}$  et  $P = 0,26 \text{ mbar}$

Sources d'incertitudes :

- le rapport des sections efficaces de photoionisation
- la bonne compréhension des mécanismes en jeu

- ① État de l'art
- ② Écoulements supersoniques uniformes (ESU)
- ③ Détection en coïncidences photoions-photoélectrons (PEPICO)
- ④ Instrument CRESUSOL
- ⑤ Premiers résultats : dimérisation de l'acide formique
- ⑥ Conclusion

# Conclusion

## État des lieux :

- Un défi expérimental de déplacer un réacteur CRESU en synchrotron
- Un appareil permettant des études de cinétique de nucléation homogène
- Une sensibilité de détection insuffisante pour des études de cinétique de réaction radical-neutre

## Pistes :

- Pour les études à Rennes : pulser l'extraction des ions
- Pour les études en synchrotron : sélectionner les ions en énergie
  - augmentation du rapport signal/bruit
  - informations supplémentaires

# Les gens impliqués dans le projet

- Abdessamad Benidar (IPR)
- Ludovic Biennier (IPR)
- André Canosa (IPR)
- Jonathan Courbe (IPR)
- Michael Capron (post-doc, IPR)
- Gustavo Garcia (SOLEIL)
- Jean-François Gil (SOLEIL)
- Joseph Messinger (Caltech)
- Laurent Nahon (SOLEIL)
- Mitchio Okumura (Caltech)
- Sébastien Le Picard (SOLEIL)
- Lucile Rutkowski (IPR)
- Ian Sims (IPR)
- Jonathan Thiévin (IPR)
- Mohamed Zefizef (IPR)
- Pôle de réalisation mécanique :  
Didier Biet, Alexandre Dapp,  
Ewen Gallou, Guy Pécheul
- Les administratifs