

# Etudes expérimentales de réactions d'ions excités sur le dispositif CERISES

Roland Thissen<sup>1,2</sup>, Claire Romanzin<sup>1,2</sup>, A. Mhoudini<sup>1,2</sup>, Christian Alcaraz<sup>1,2</sup>

Randja Bouzidene<sup>1</sup>, Anni Xiang<sup>1</sup>, Dingyi Wang<sup>1</sup> (stagiaires L2-L3-M1)  
Sébastien Thomas<sup>1,3</sup>, Joël Lemaire<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie Physique (Orsay)

<sup>2</sup> Synchrotron SOLEIL (St Aubin)

<sup>3</sup> CSNSM (Orsay)



# Processus étudiés

Réactions bimoléculaires d'ions excités



- Réactivité de  $A^{+*}$  ou  $A^-$  vs  $E_{\text{Int}}$  et  $E_{\text{Coll}}$

Réactions unimoléculaires d'ions excités



- Fragmentation de  $AB^{+*}$  vs  $E_{\text{Int}}$

Préparation: Photoionisation / Attachement dissociatif / Photodétachement



- Spectroscopie des cations

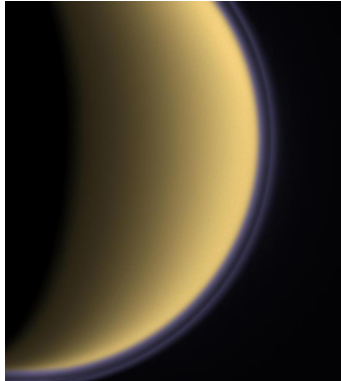


- Attachement dissociatif



- Photodétachement
- Photodissociation

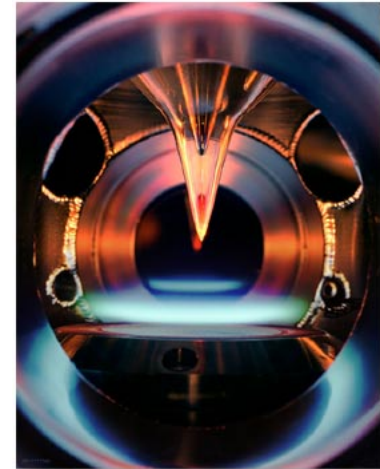
# Buts



Titan (© NASA)



Nébuleuse d'Orion  
(© NASA/ESA)



Flamme sondée  
par photoionisation  
avec le RS  
T. Cool et al

- Dynamique réactionnelle
- Spectroscopie & Thermochimie
- Données pour la modélisation de milieux complexes:
  - ✧ Ionosphères Planétaires, MI
  - ✧ Plasmas, Flammes

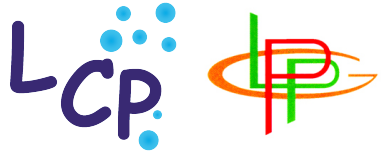


Northern Lights over Lapland, © Plasma Technology (BMBF, Allemagne)



Diagnostic Laser dans les plasmas  
© Plasma Technology (BMBF, Allemagne)

# Collaborations



Joël Lemaire, Essyllt Louarn, & Stéphane Pasquiers *et al*  
LCP & LPGP (Orsay, France)

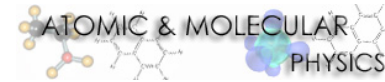
Séverine Boyé-Péronne *et al* & Pierre Desesquelles *et al*  
ISMO & CSNSM (Orsay, France)



Gustavo Garcia & Barbara Cunha de Miranda  
SOLEIL (L'Orme des Merisiers) & LIDYL CEA (Saclay, France)



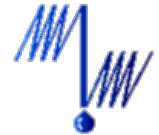
Daniela Ascenzi, Andrea Cernuto  
Dept. of Physics (Trento, Italie)



Wolf Geppert, Fredrik Linden  
Dept. of Phys. & Stockholm University Astrobiology Center (Stockholm, Suède)



Ilya Zymak, Jan Zabka, Miroslav Polasek  
Institute J. Heyrovsky of Physical Chemistry (Prague, Rep. Tchèque)



Véronique Vuitton  
IPAG (Grenoble, France)



Jean-Claude Guillemin & Sébastien Le Picard *et al*  
ENSC Rennes & IPR - U. Rennes 1 (Rennes, France)



Jean-Christophe Loison  
ISM - U. Bordeaux 1 (Bordeaux, France)

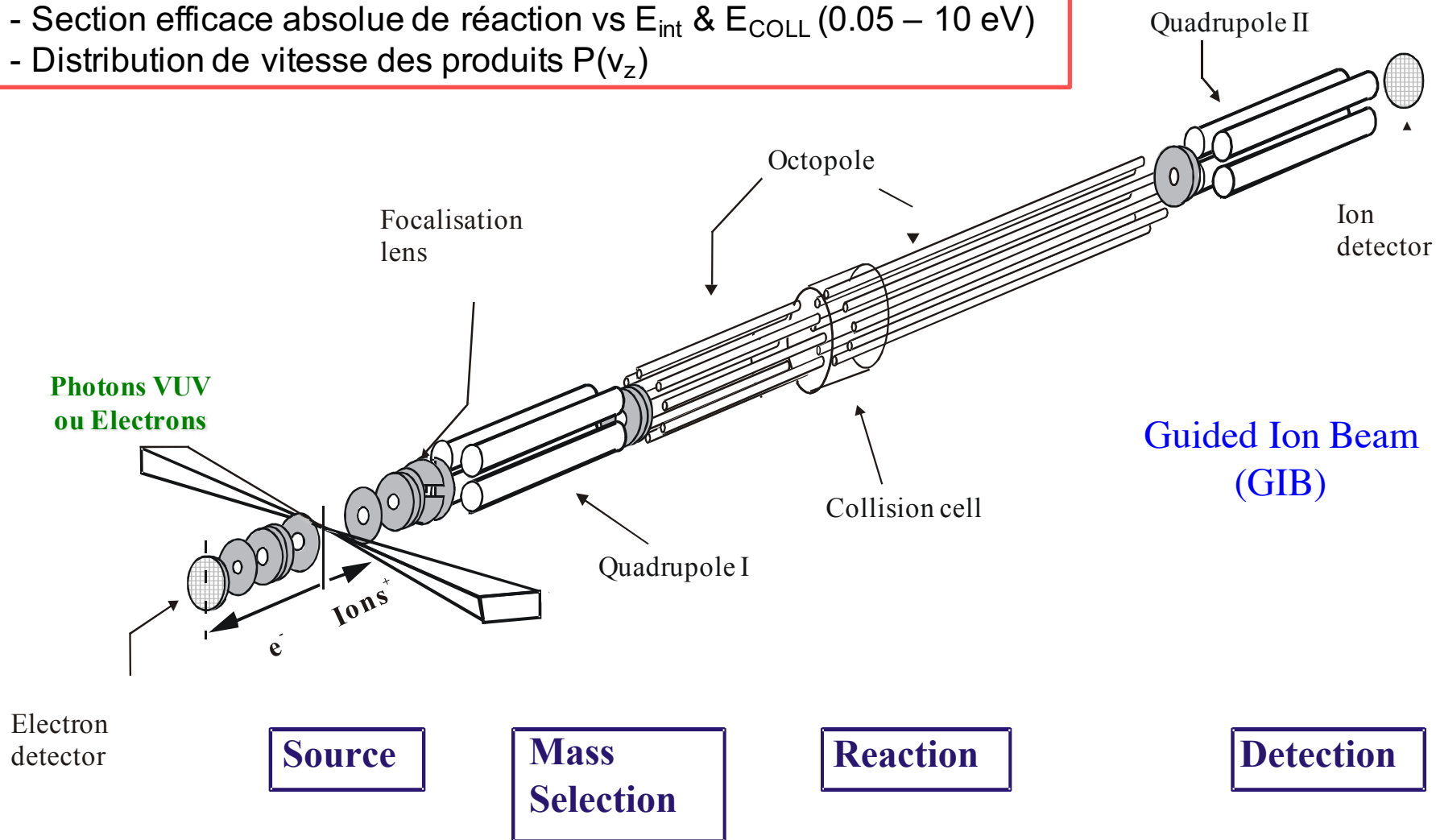


# Systemes récents étudiés

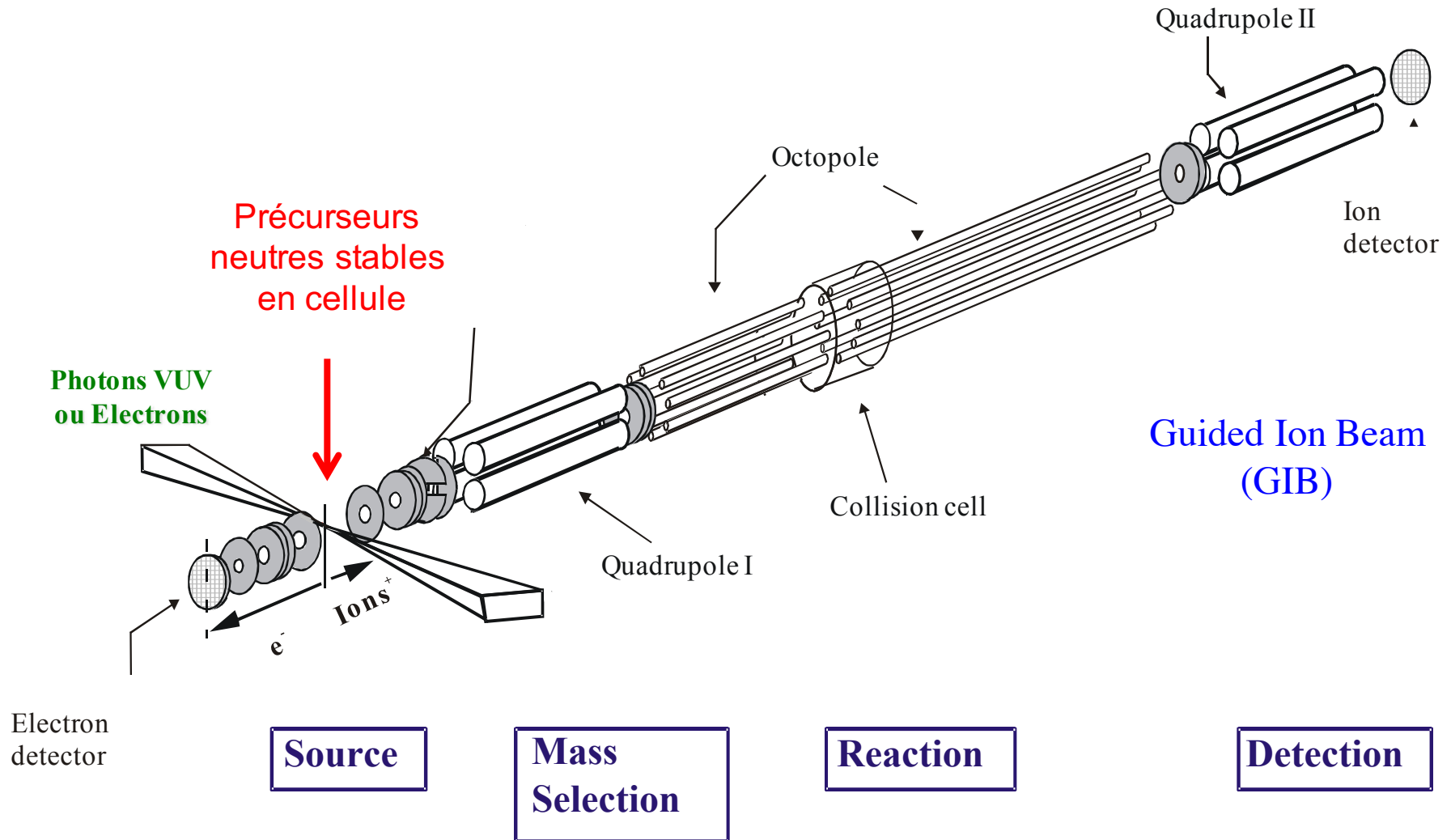
- Réactions de  $O^+(^4S, ^2D, ^2P)$ ,  $N^+(^3P, ^1D)$ ,  $O_2^+(X^2\Pi_g, a^4\Pi_u, v)$ ,  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v)$ , ...  
B. K. Cunha de Miranda *et al*, *J. Phys. Chem. A* **119**, 6082 (2015)  
Cations parents préparés par photoionisation ou photoionisation dissociative de  $O_2$  ou  $N_2$   
 $O^+(^4S, ^2D, ^2P) + CH_4 \rightarrow$  transferts de charge ( $O + CH_4^+$  et  $O + CH_3^+ + H$ ), peu de produits  $C_cH_hO_o^+$  incorporant O
- Réactions de  $CH_3^+(^1A'_1, ^3E'', v)$   
A. Cernuto *et al*, *J. Chem. Phys.* **147**, 154302 (2017)  
A. Lopes, Thèse, Université Paris-Saclay (2017)  
Cations parents  $CH_3^+$  préparés par photoionisation des radicaux  $CH_3\cdot$  produits *in situ* par pyrolyse de  $CH_3NO_2$   
 $CH_3^+ + C_xH_y$  ( $x=1-4$ ),  $CH_3OH$ ,  $HCOOH \rightarrow$  apparition de nouveaux produits avec l'apport de  $E_{VIB}$ ,  $E_{ELEC}$  ou  $E_{COLL}$
- Réactions d'ions isomères ( $C_cH_hO_oN_n^+$ )  
M. Polasek *et al*, *J. Phys. Chem. A* **120**, 5041 (2016)  
Cations parents isomères préparés par photoionisation ou photoionisation dissociative de précurseurs:  
 $CH_3CN^+$  ou  $CH_2CNH^+$  à partir de  $CH_3(CH_2)_2CN$  et  $CH_3CN$   
 $CH_2CN^+$  et  $c-C_2H_2N^+$  à partir de  $CH_3CN$ ,  $ICH_2CN$  et  $CH_2CN\cdot$
- Réactions d'anions de cyanopolyynes:  $CN^-$ ,  $C_3N^-$   
C. Romanzin *et al*, *Icarus* **268**, 242 (2016)  
C.F. Linden *et al*, *J. Phys. Chem. A* **120**, 5337 (2016)  
Anions parents  $CN^-$  et  $C_3N^-$  préparés par attachement dissociatif sur  $BrCN$  et  $BrC_3N$   
 $C_3N^- + C_2H_2 \rightarrow$  apparition de produits ( $C_2H^-$ ,  $CN^-$ ,  $C_3N^-$ ) seulement au dessus de seuils en  $E_{COLL}$
- Photoionisation de cyanopolyynes ( $HC_3N$ ,  $C_4N_2$ ,  $CH_3C_3N$ ) et d'HCs ( $CH_x\cdot$ ,  $C_2H\cdot$ ,  $C_3H_x\cdot$ )  
N. Lamarre *et al*, *Mol. Phys.* **113**, 3946 (2015) et *J. Mol. Spec.* **315**, 206 (2015)  
A. Desrier *et al*, *J. Chem. Phys.* **145**, 234310 (2016)  
G. Garcia *et al*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 8707 (2018)  
B. Gans *et al*, *J. Chem. Phys.* **146**, 011101 (2017) et *J. Chem. Phys.* **144**, 204307 (2016)

# Réactivité bimoléculaire sur le dispositif CERISES

- Techniques de guide d'ions et filtre de masse (RF)
- Ions parents sélectionnés par photoionisation
- Section efficace absolue de réaction vs  $E_{\text{int}}$  &  $E_{\text{COLL}}$  (0.05 – 10 eV)
- Distribution de vitesse des produits  $P(v_z)$

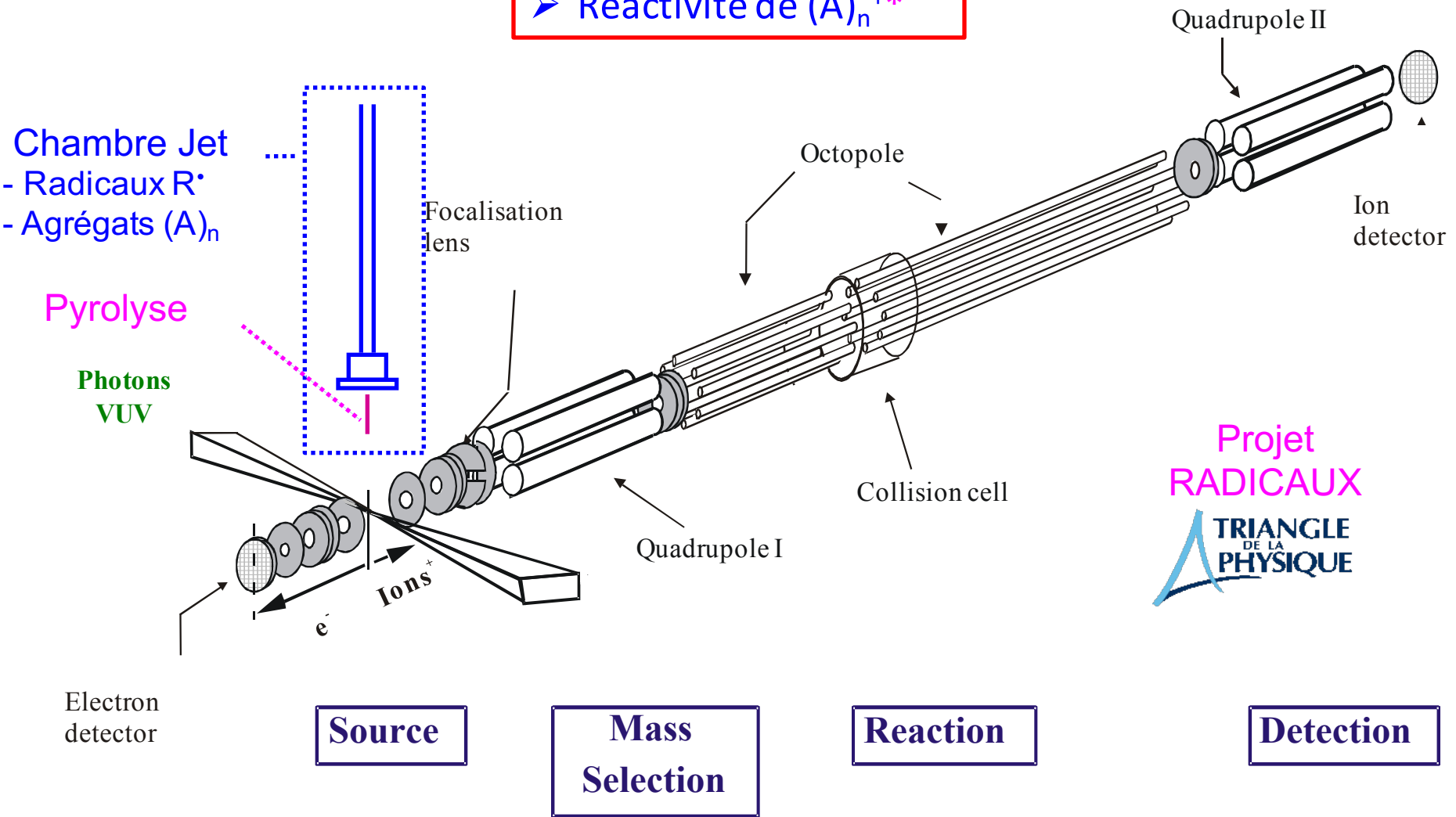


# CERISES en configuration « Standard »

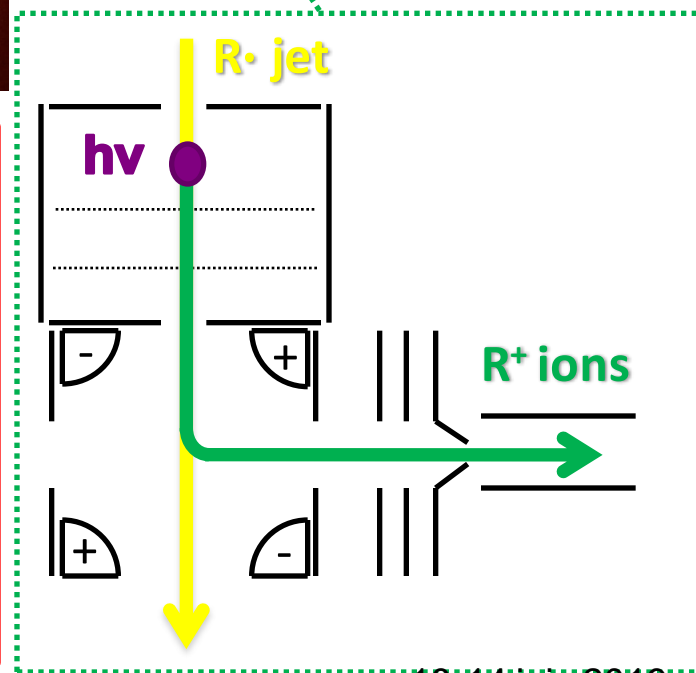
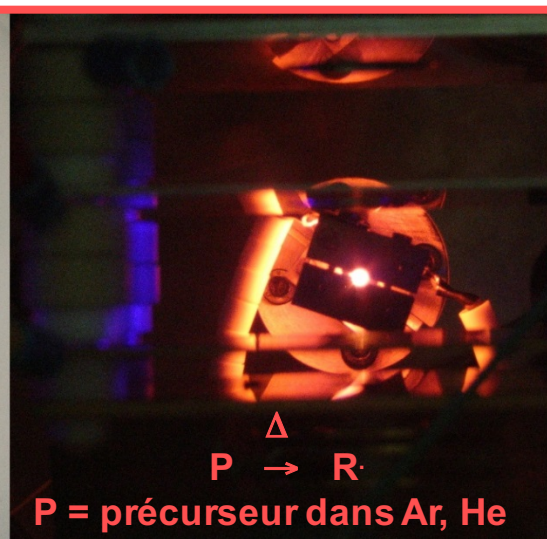
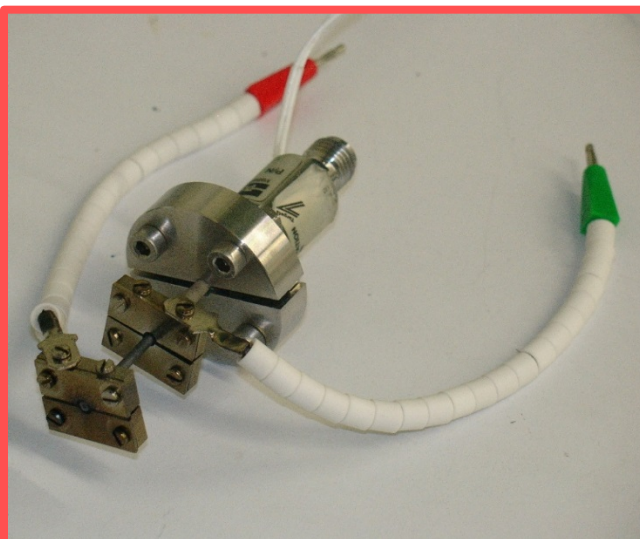
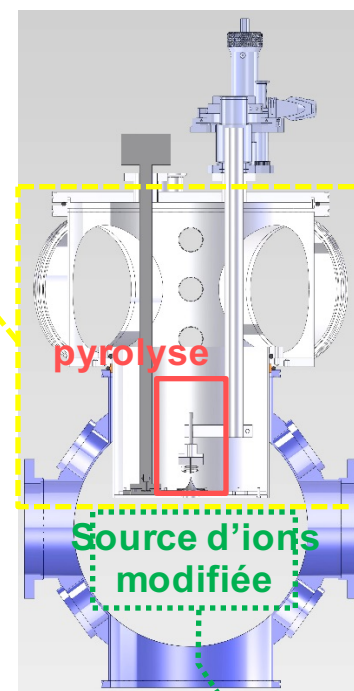
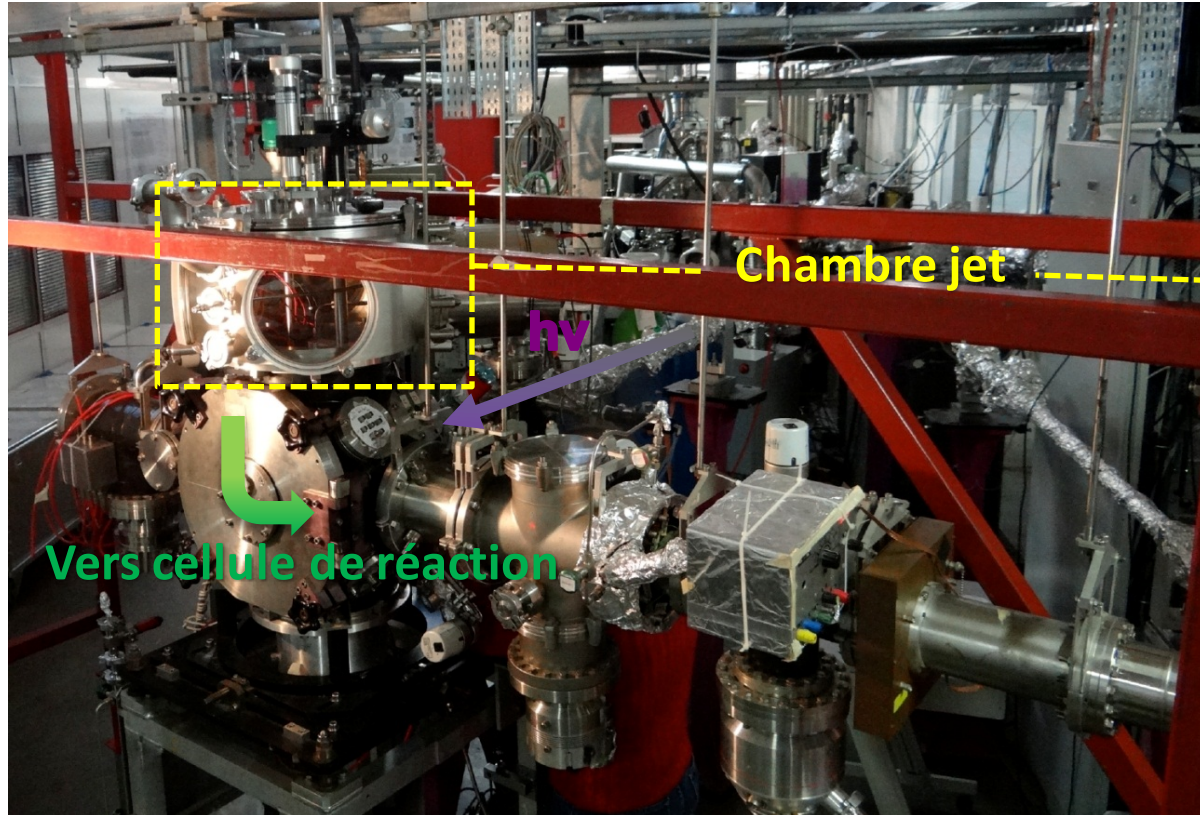


# CERISES en configuration « Jet »

- Réactivité de  $R^{+*}$
- Réactivité de  $(A)_n^{+*}$







# Ligne de lumière VUV DESIRS à SOLEIL



L. Nahon  
G. Garcia  
N. De Oliveira  
J.-F. Gil



2 appels à  
projets / an

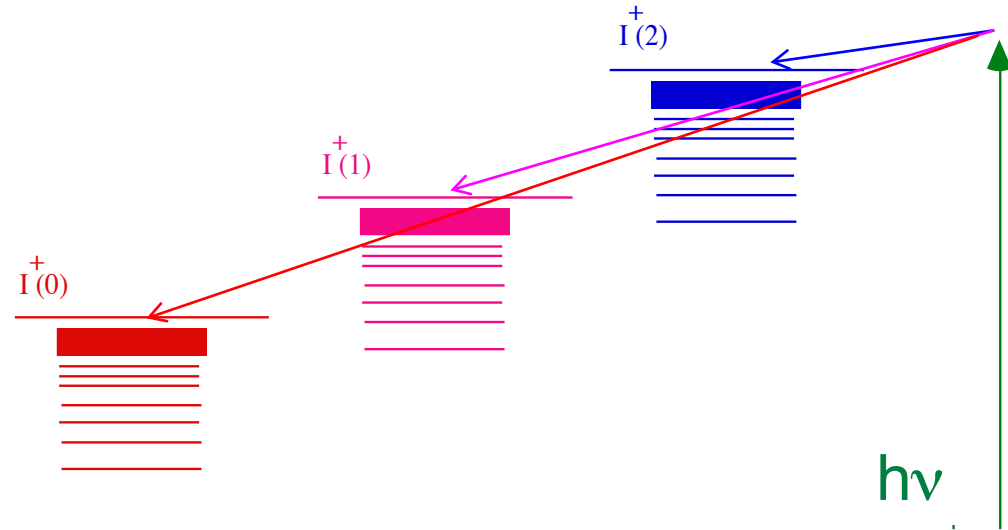
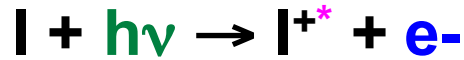
Energie de Photon : 5-40 eV  
Résolution:  $E/\Delta E$  jusqu'à 200.000  
 $10^{10}$  -  $10^{12}$  photons/sec dans  $E/\Delta E = 50000$   
Polarisation Variable  
Filtre à Gaz (suppression des harmoniques)  
2 Branches + 1 FT-VUV

"DESIRS: a state-of-the-art VUV beamline featuring high resolution and variable polarization for spectroscopy and dichroism at SOLEIL"

L. Nahon, N. de Oliveira, G. A. Garcia, J.-F. Gil, B. Pilette, O. Marcouille, B. Lagarde, and F. Polack

*Journal of Synchrotron Radiation* **19**, 508-520 (2012)

# Variation de l'excitation de l'ion parent avec $h\nu$

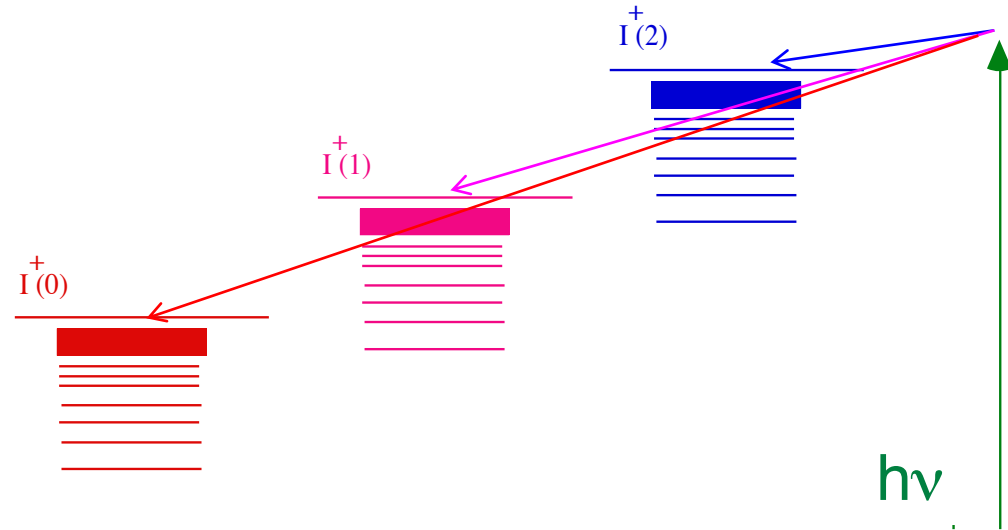
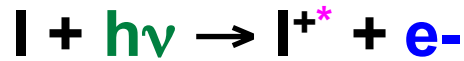


$$h\nu - IP(I) = E_c(e^-) + E_i(I^+)$$

## Méthode 1:

- Variation de  $h\nu$
- Distribution d'excitation des ions parents varie
- Réactivité effective mesurée (reaction monitoring)

# Mesure de l'excitation de l'ion parent par PEPICO (Photoelectron-Photoion Coincidence)



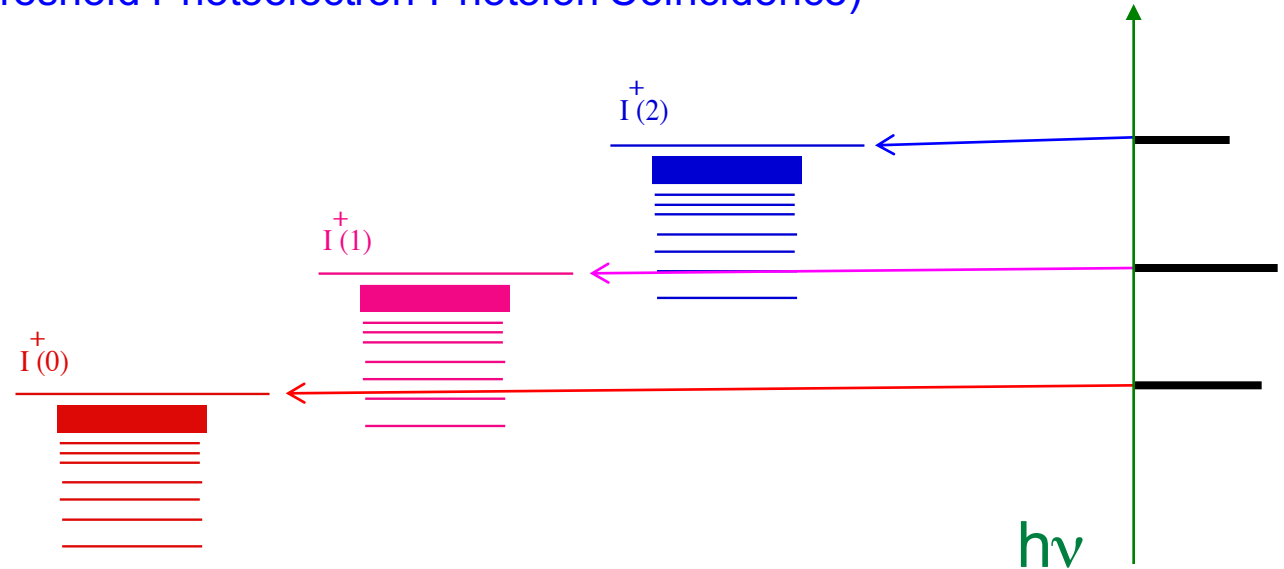
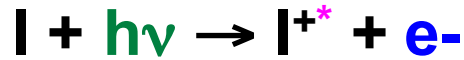
$$h\nu - IP(I) = E_c(e^-) + E_i(I^+)$$

Méthode 2: (pour chaque  $h\nu$ )

- Mesure de la distribution d'énergie cinétique des électrons  $P(E_c(e^-))$
- Déduction de la distribution d'excitation des ions parents  $P(E_i(i^+))$

# Sélection de l'excitation de l'ion par TPEPICO

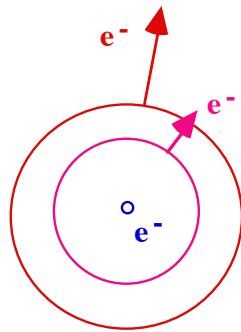
(Threshold Photoelectron-Photoion Coincidence)



Méthode 3:

$$h\nu - IP(I) = E_c(e^-) + E_i(I^+)$$

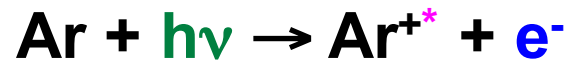
$E_i(I^+) \approx h\nu - IP(I)$  en coïncidence avec des  $e^-$  de seuil



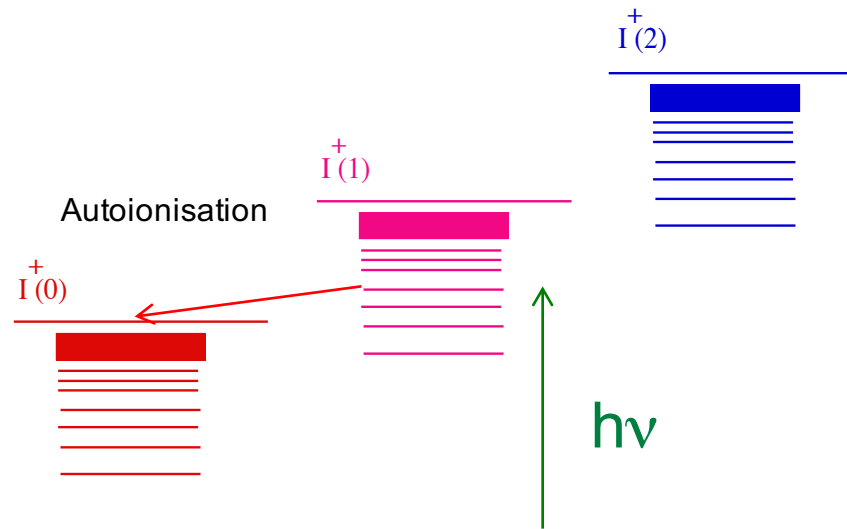
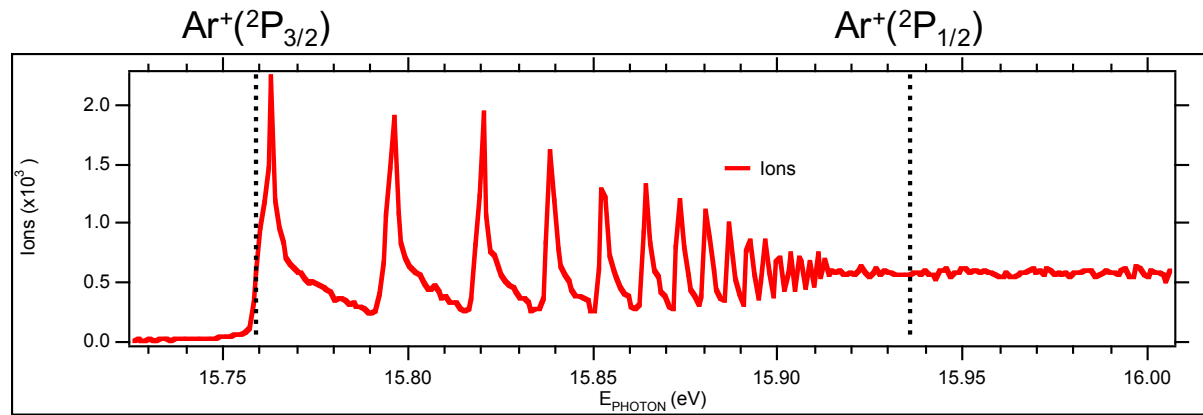
Discrimination des électrons rapides:

- Géométrique
- Temporelle
- Velocity Map Imaging (VMI)

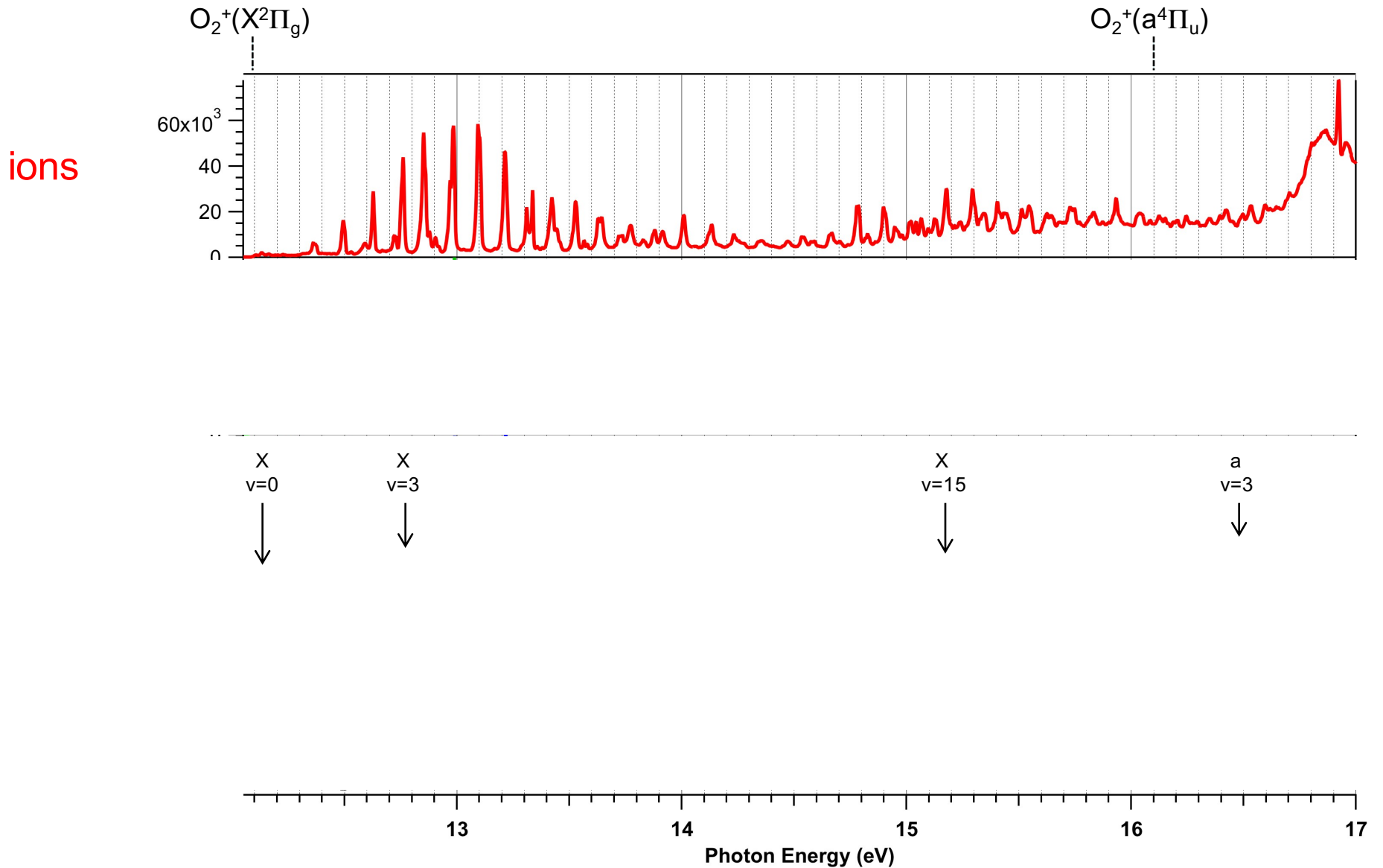
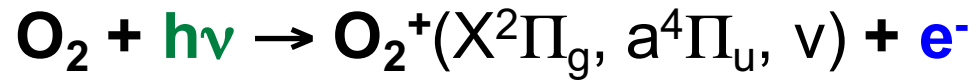
# Photoionisation de Ar



ions



# Photoionisation de O<sub>2</sub>

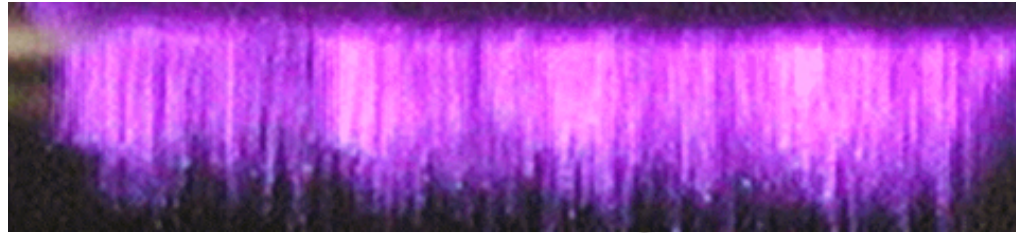


La réaction  $\text{O}_2^+(\text{X}^2\Pi_g, \text{a}^4\Pi_u, \nu) + \text{C}_3\text{H}_6$



# Dégradations de COVs et HCs dans des plasmas froids (décharges pulsées) de N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O à haute pression (> 0.1 bar)

N. Blin-Simiand, L. Magne, P. Tardiveau, B. Bournonville, P. Jeanney, M. Fleury, S. Pasquiers  
Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas (LPGP, Orsay)



Reactions ← Plasmas  
Filamentary air plasma in a dielectric barrier discharge



More diffuse in a very high voltage corona

# Analyse par Spectrométrie de Masse

Stéphane Pasquiers *et al*

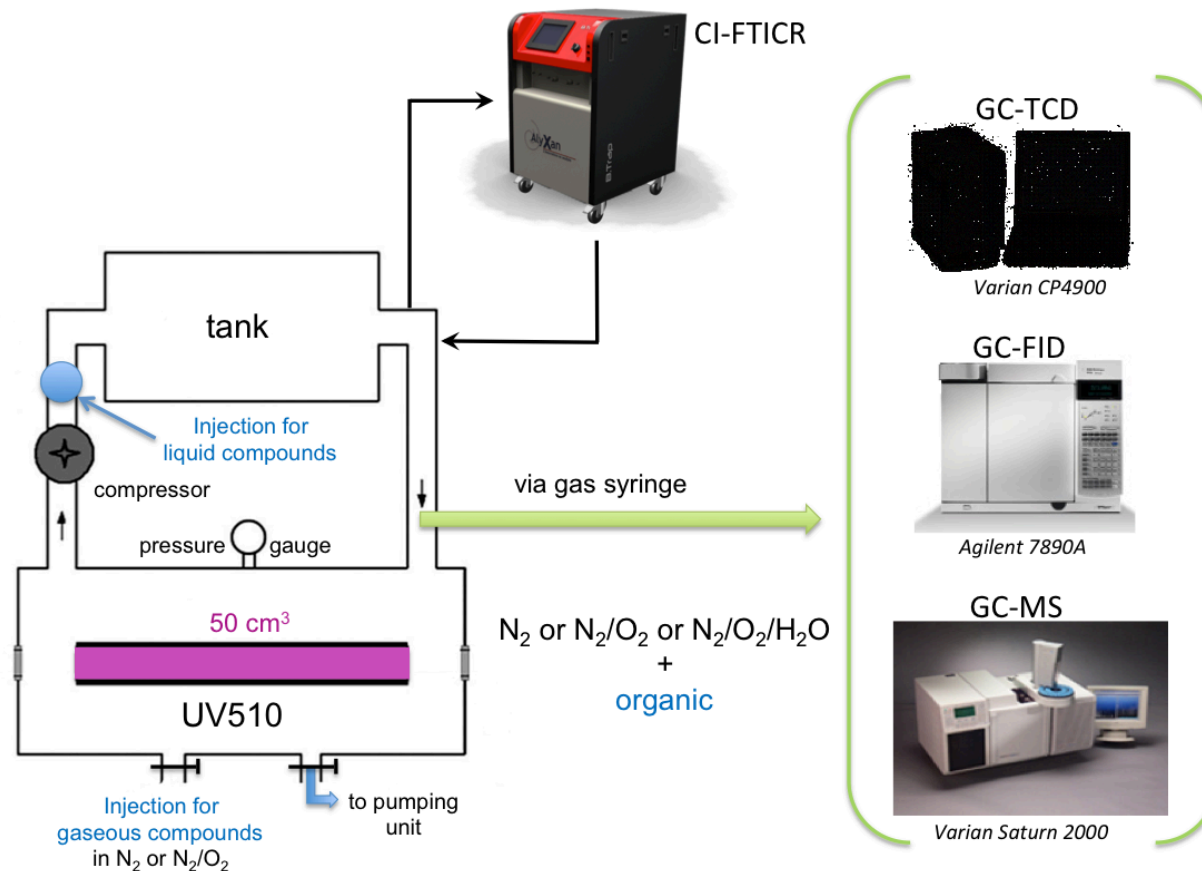
Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas (LPGP, Orsay)

Joël Lemaire, Michel Héninger, Hélène Mestdagh, Essyllt Louarn

Laboratoire de Chimie Physique (LCP, Orsay)

Sébastien Thomas, Pierre Desesquelles

Centre de Sciences Nucléaires et Sciences de la Matière (CSNSM, Orsay)

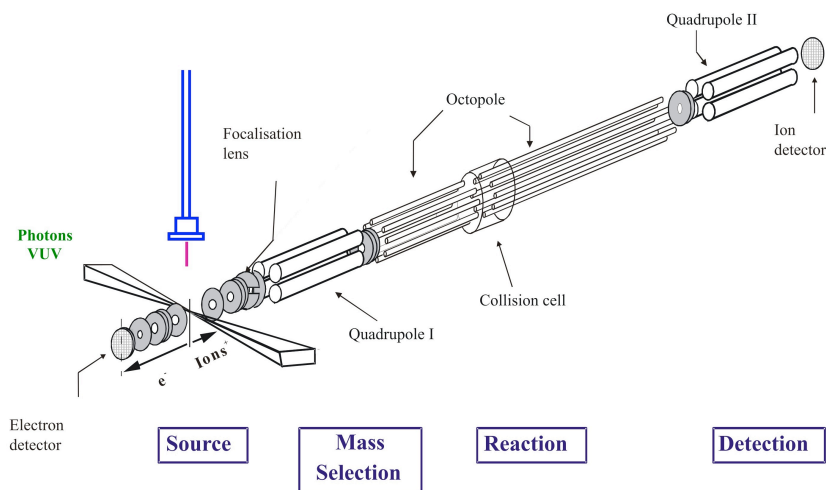


# Réactivité élémentaire

- Réactivité des neutres O, OH, N<sub>2</sub><sup>\*</sup>, ...
- Réactivité des cations O<sub>2</sub><sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>4</sub><sup>+</sup>, N<sub>4</sub><sup>+</sup>, (O<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, (N<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, ... et de leur formes excitées avec COVs (H<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) et HCs (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

Roland Thissen, Claire Romanzin, Christian Alcaraz (LCP 1)

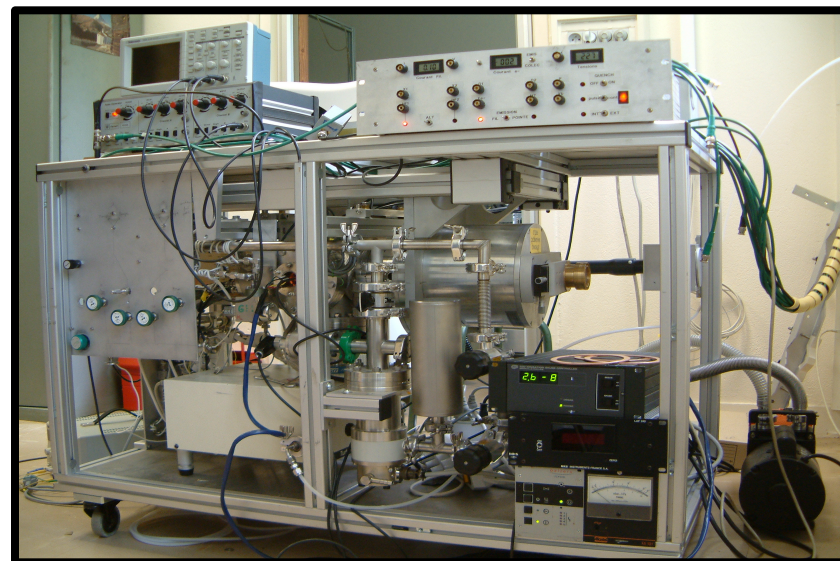
Joël Lemaire, Michel Héninger, Hélène Mestdagh, Essyllt Louarn (LCP 2)



**CERISES (LCP1) :**

Guided Ion Beam tandem mass-spectrometer

$\sigma$  vs  $E_{CM}$  &  $E_{INT}$



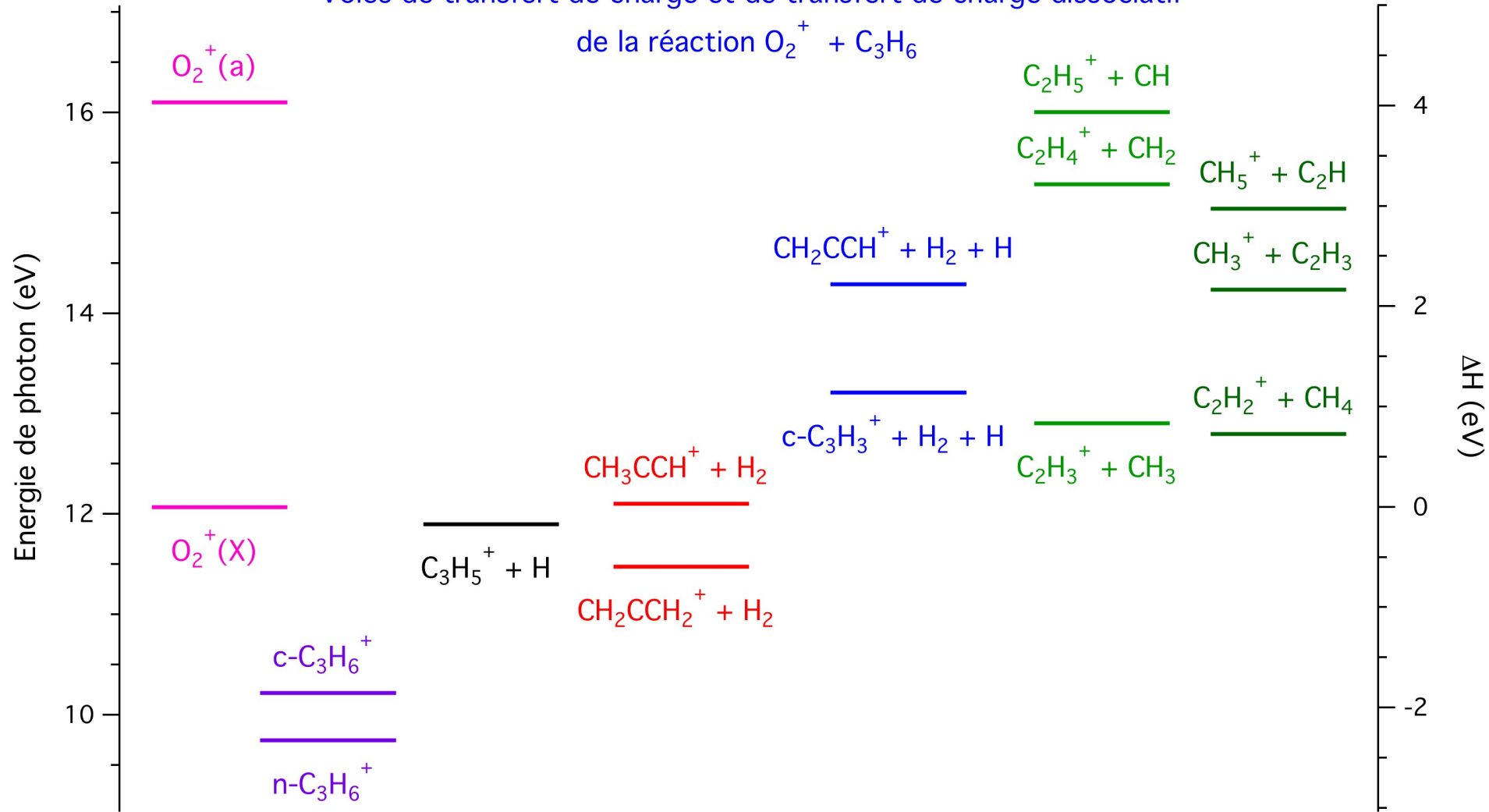
**MICRA (LCP2)**

a Mobile FT-ICR Analyzer

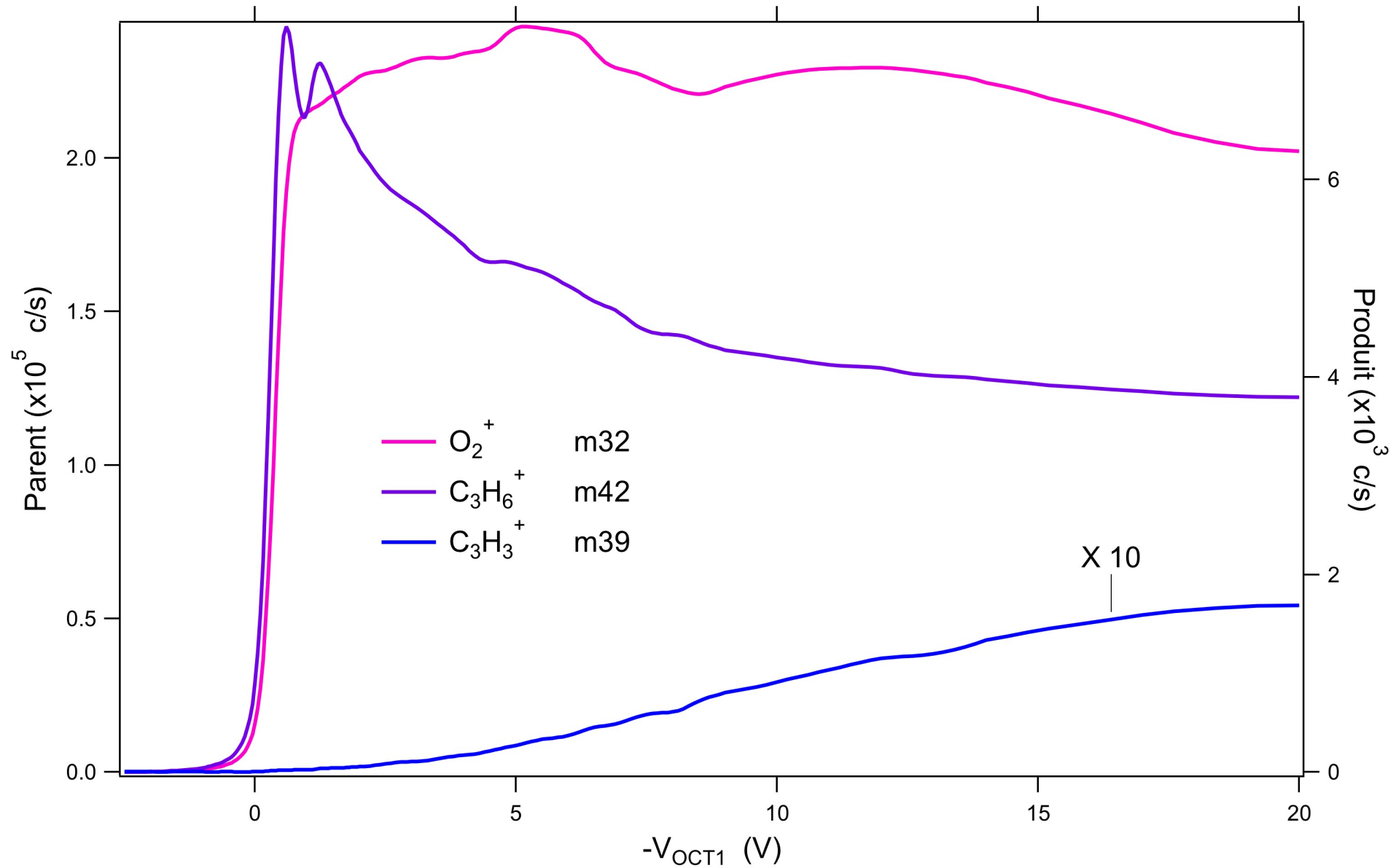
k @ 300 K

# La réaction $O_2^+(X^2\Pi_g, a^4\Pi_u, v) + C_3H_6$

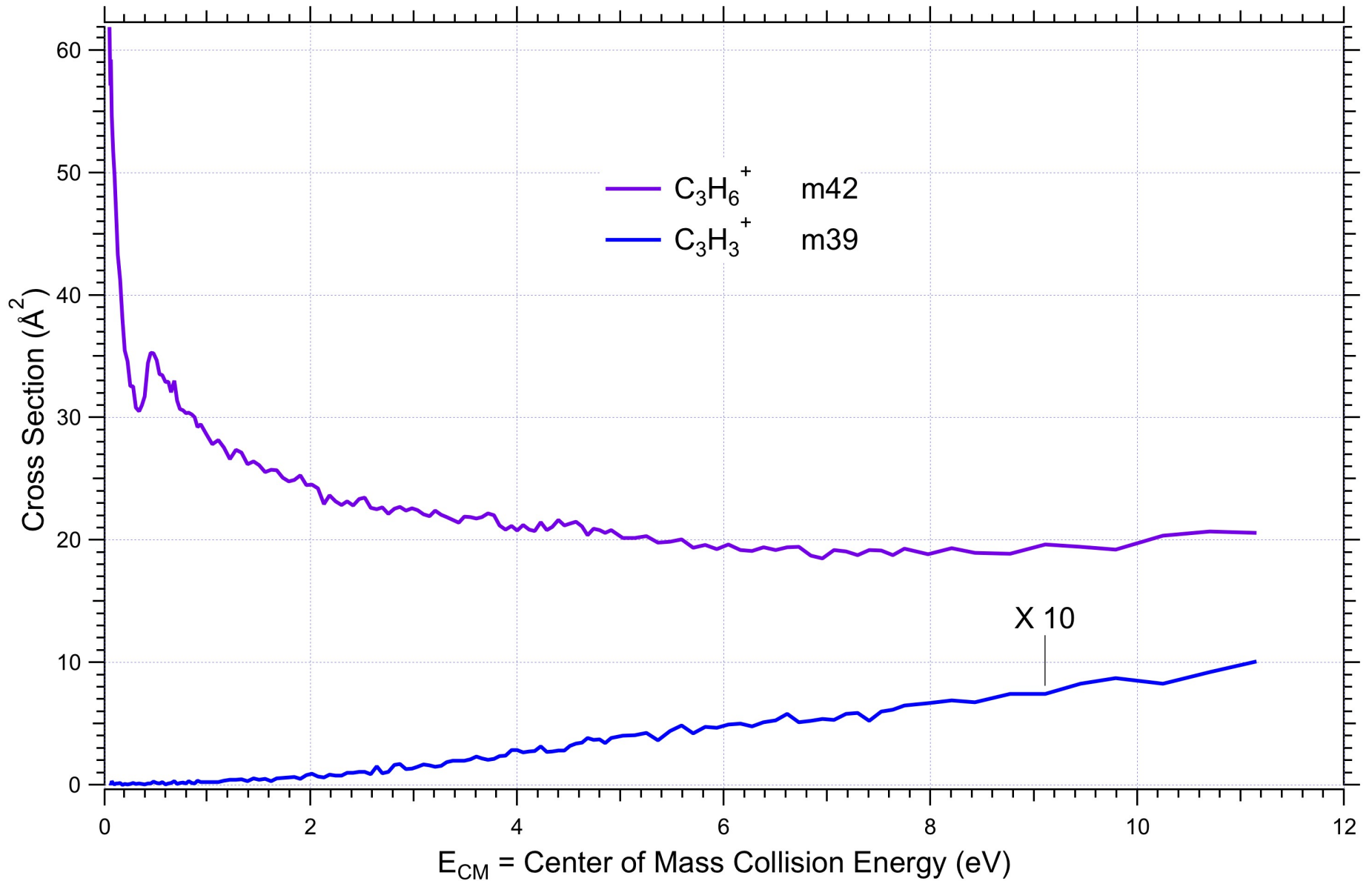
Voies de transfert de charge et de transfert de charge dissociatif  
de la réaction  $O_2^+ + C_3H_6$



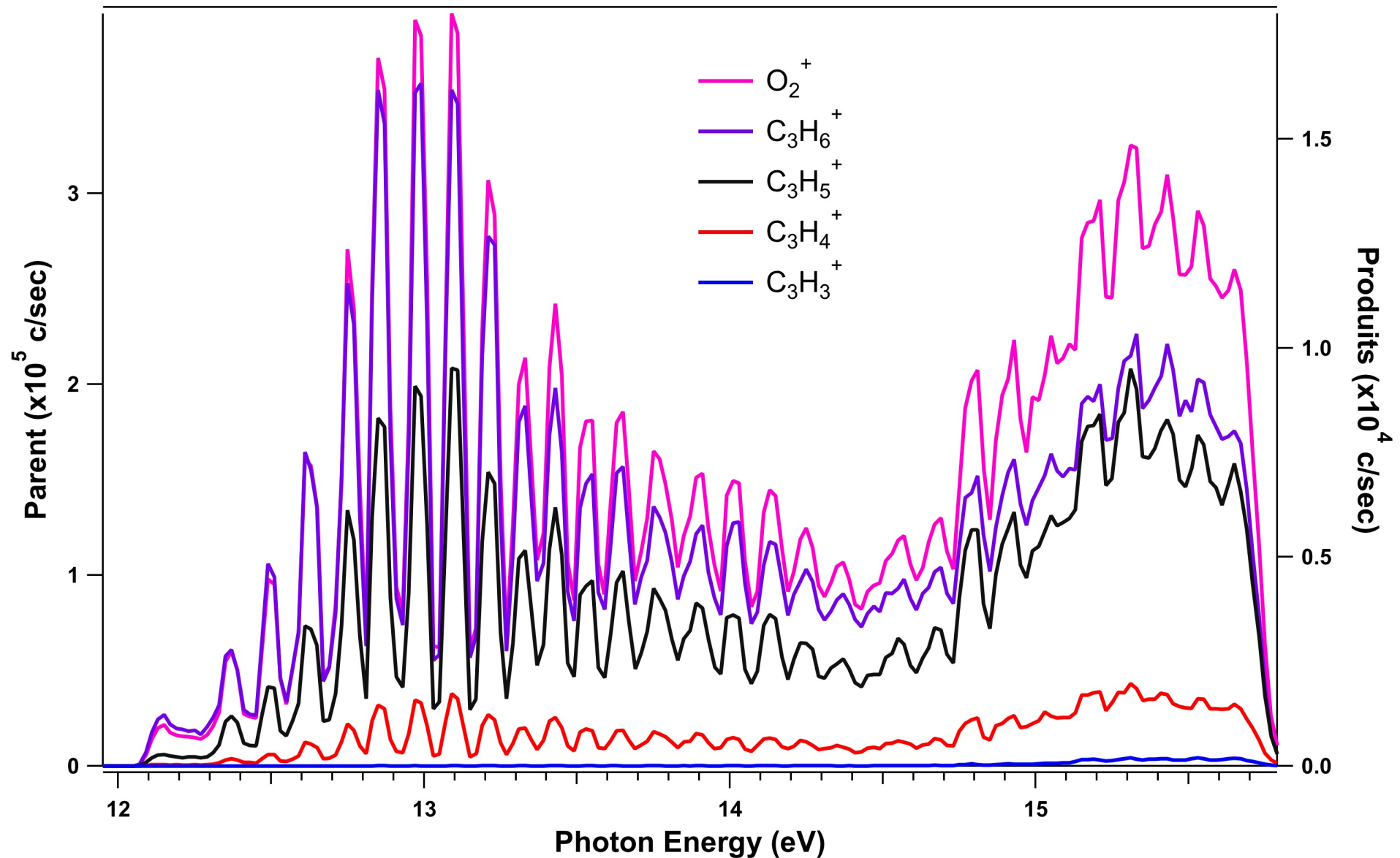
# Dépendances avec $E_{CM}$



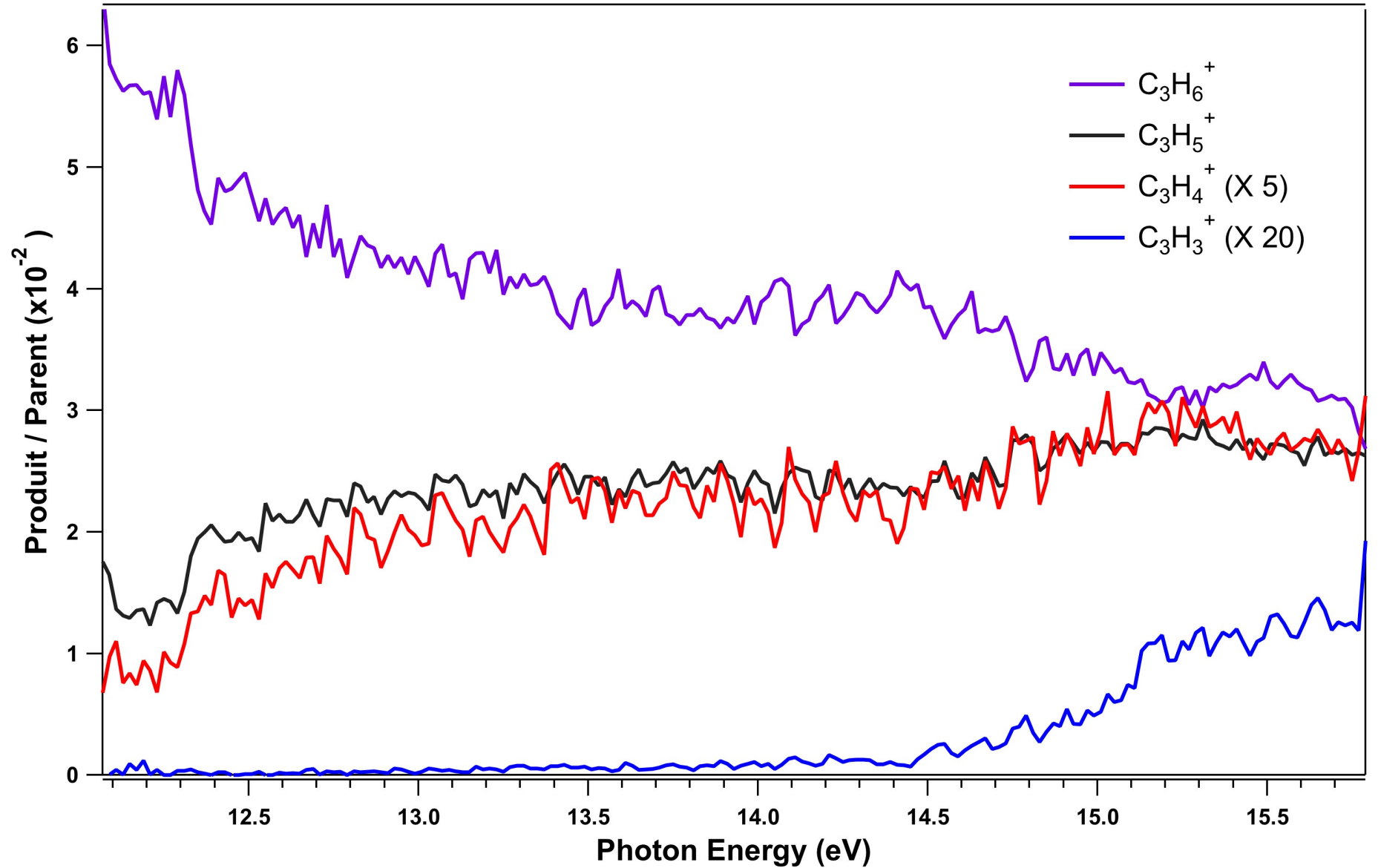
# Dépendances avec $E_{CM}$



# Dépendances avec $h\nu$

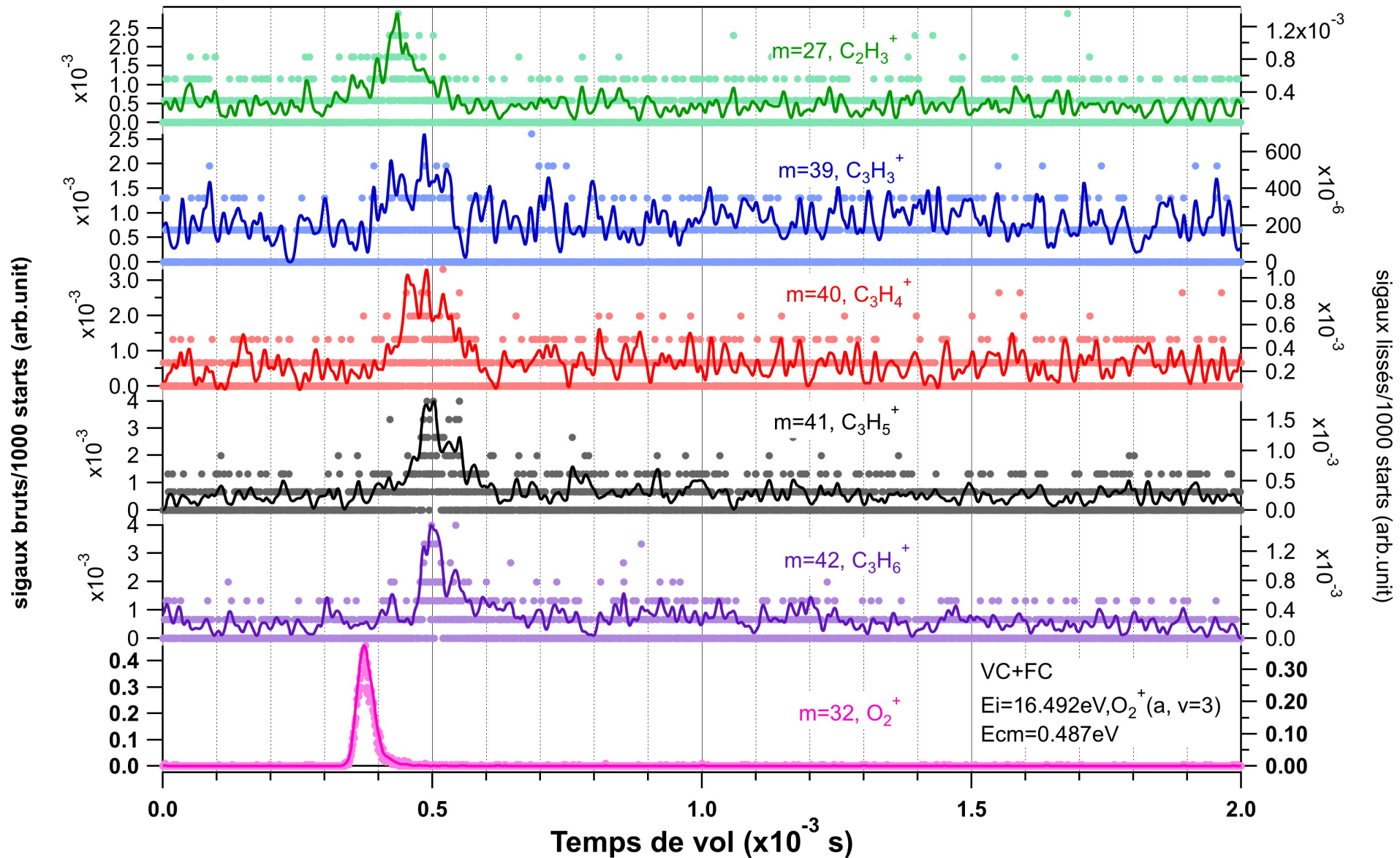


# Dépendances avec $h\nu$

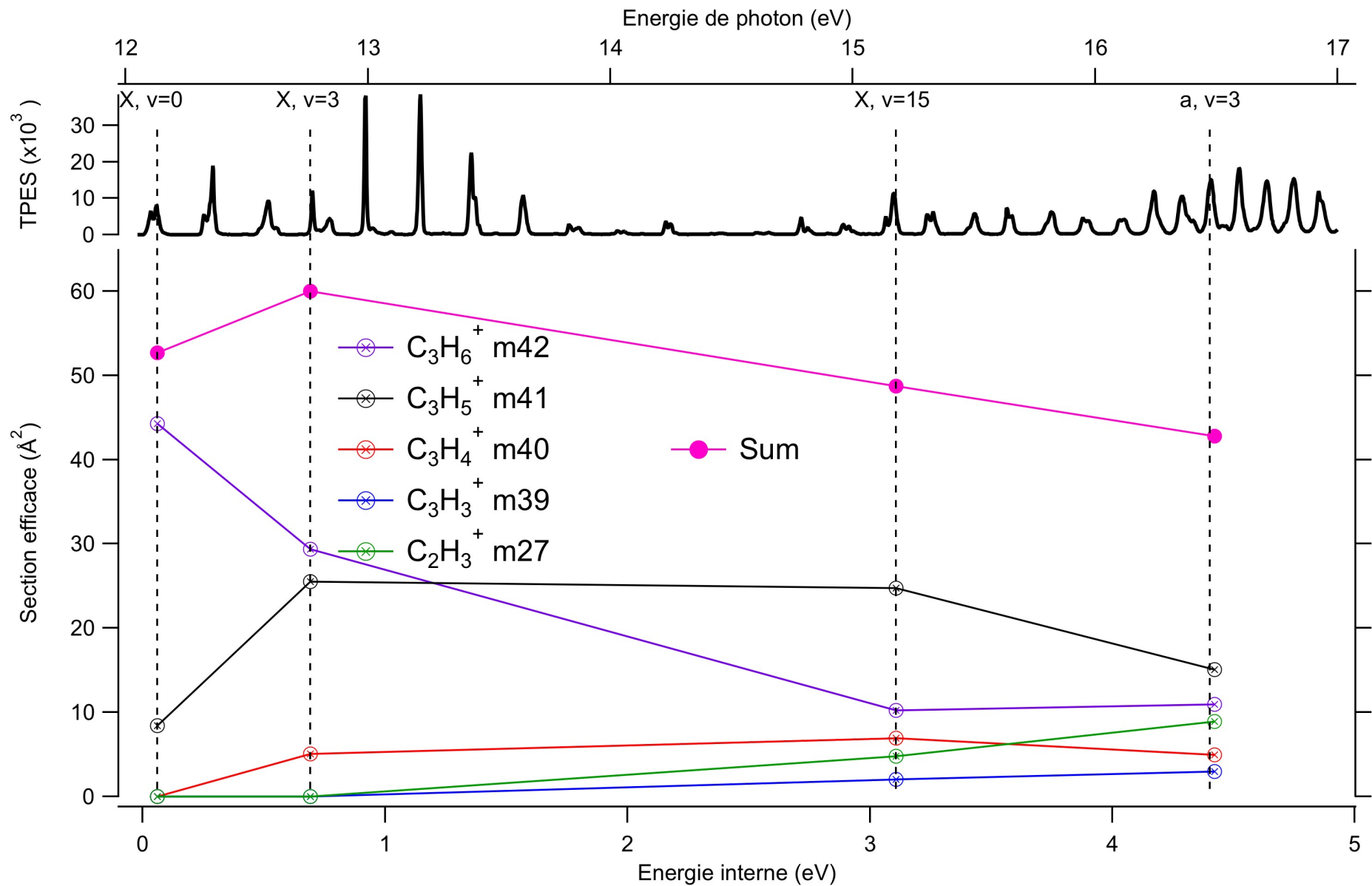




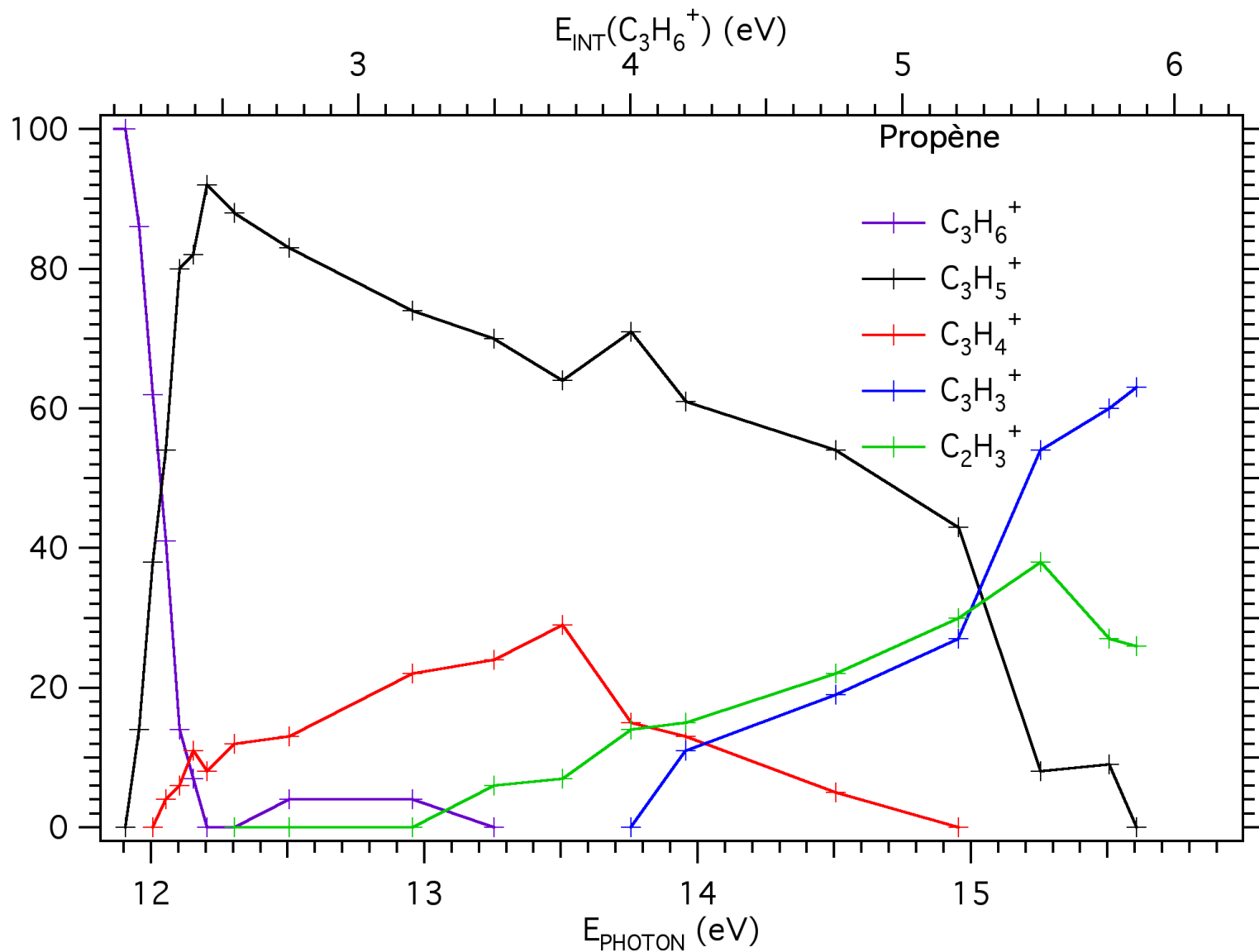
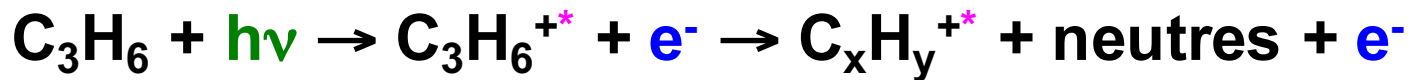
# $O_2^+(X^2\Pi_g, a^4\Pi_u, v) + C_3H_6$ en coïncidence



# Sections efficaces $O_2^+(X^2\Pi_g, a^4\Pi_u, v) + C_3H_6$ en coïncidence



# Photoionisation dissociative de $C_3H_6$ en coïncidence



# Conclusions & Perspectives

- Réactions  $O_2^+(X^2\Pi_g, a^4\Pi_u, v) + C_3H_6$ 
  - Expériences complétées récemment ( $E_{CM} + \text{grand}$ )
  - Analyses: Sections efficaces et Distributions de vitesse des produits
  - Modélisation des transferts de charge dissociatif (comparaison avec photoionisation dissociative)
- Réactions de  $O_2^+(X^2\Pi_g, a^4\Pi_u, v)$  et  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v)$  avec autres COVs et HCs
- Réactions de  $(O_2)_2^+$ ,  $(N_2)_2^+$
- Réactions de  $O_4^+$ ,  $N_4^+$
- Réactions des cations de radicaux ( $CH_3^+$ ,  $C_2H_5^+$ , ...)
- Réactions d'ions isomères

# Remerciements



## LPGP – Orsay

S. Pasquiers,  
N. Blin-Simiand, L. Magne



## CSNSM – Orsay

P. Desesquelles



## LCP – Orsay

F. Da Costa, H. Bauduin,  
G. Perilhous (mécanique)  
R. Herren, J.-R. Bazouin (électronique)  
A. Mhoudini, B. Rieul (instrumentation)  
K. Umaipalan, M. Zounnon (Stages IUT)



## SOLEIL/DESIRS

J-F. Gil  
G. Garcia  
N. de Oliveira  
L. Nahon  
B. Kanoute (électronique)  
S. Morand (vide)



## Financements



...