

ERC Advanced Grant CRESUCHIRP – Sujet de Thèse 1

Titre : CRESUCHIRP - Ultrasensitive Chirped-Pulse Fourier Transform mm-Wave Detection of Transient Species in Uniform Supersonic Flows for Reaction Kinetics Studies under Extreme Conditions

Sujet de thèse: La technique CRESU (Cinétique de Réaction en Ecoulement Supersonique Uniforme), combinée à des méthodes de photochimie par laser, a été utilisée avec beaucoup de succès pour effectuer des recherches en cinétique chimique en phase gazeuse à basse température, particulièrement intéressant pour l'astrochimie et les atmosphères planétaires froides, ainsi que pour la combustion et la chimie atmosphérique.¹⁻⁶ Récemment, nous avons participé à une collaboration avec Arthur Suits (U. Missouri) et Bob Field (MIT) pour développer une nouvelle combinaison de la technique révolutionnaire de spectroscopie rotationnelle par impulsions chirpées en fréquence⁷ inventée par Brooks Pate et ses collègues avec un nouveau CRESU pulsé, que nous avons appelé *Chirped Pulse in Uniform Flow* (CPUF).⁸⁻¹⁰

Récemment, le Conseil Européen de la Recherche (ERC) a décerné une bourse avancée (Advanced Grant) à Ian Sims avec ses collaborateurs pour le projet CRESUCHIRP. Dans ce projet, nous visons à exploiter la qualité exceptionnelle des écoulements CRESU à Rennes pour construire un nouvel instrument CPUF et l'utiliser pour la détermination quantitative des rapports de branchement des produits de réactions chimiques élémentaires sur une large plage de températures (données qui manquent souvent pour des modèles d'environnements chimiques en phase gazeuse), ainsi que la détection d'intermédiaires réactifs et pour tester les prédictions de la théorie. Des applications dans les domaines de la combustion et de la chimie atmosphérique sont également envisagées.

Le candidat retenu travaillera en étroite collaboration avec Ian Sims et l'équipe CRESUCHIRP à l'IPR ainsi qu'avec un certain nombre d'experts externes de renommée internationale. Le projet est entièrement financé par l'ERC ainsi que par la région de Bretagne et Rennes Métropole, et de nouveaux espaces de laboratoire et de bureaux dédiés viennent d'être créés. L'axe astrophysique du laboratoire de Rennes¹¹ est connu internationalement pour ses études expérimentales de processus élémentaires d'intérêt pour l'astrophysique, la chimie atmosphérique et la combustion,¹⁻⁶ et offre un excellent environnement pour la formation doctorale.

Le poste est disponible à partir de septembre / octobre 2017 pour une période de trois ans. Un salaire compétitif sera proposé (environ 1650 € net / mois). Les candidats devraient posséder un master (M2) en physique ou (physique) chimie. Une expérience de recherche expérimentale (surtout l'utilisation de lasers, de spectroscopie, de techniques sous vide et de l'électronique ultra-rapide) serait avantageuse. Les candidatures, comprenant un CV détaillé (avec indication de notes et de mentions) et les noms et les coordonnées de trois referees potentiels, doivent être adressées au Prof. Ian Sims (ian.sims@univ-rennes1.fr).

Mots-clés: Chirped Pulse Fourier Transform Microwave Spectroscopy (CPFTMW), CRESU, Low Temperature Reaction Kinetics, Product Branching Ratios, Elementary Reactions, Molecular Astrophysics, Experimental Astrochemistry, Chemical Physics, Gas-Phase Physical Chemistry

Bibliographie

1. H. Sabbah, L. Biennier, I. R. Sims, Y. Georgievskii, S. J. Klippenstein, and I. W. M. Smith, Understanding reactivity at very low temperatures: The reactions of oxygen atoms with alkenes, *Science* 317, 102 (2007).
2. S. D. Le Picard, M. Tizniti, A. Canosa, I. R. Sims, and I. W. M. Smith, The Thermodynamics of the Elusive HO₃ Radical, *Science* 328, 1258 (2010).
3. C. Berteloite, M. Lara, A. Bergeat, S. D. Le Picard, F. Dayou, K. M. Hickson, A. Canosa, C. Naulin, J. M. Launay, I. R. Sims, and M. Costes, Kinetics and Dynamics of the S(¹D₂) + H₂ → SH + H Reaction at Very Low Temperatures and Collision Energies, *Phys. Rev. Lett.* 105, 203201 (2010).
4. H. Sabbah, L. Biennier, S. J. Klippenstein, I. R. Sims, and B. R. Rowe, Exploring the Role of PAHs in the Formation of Soot: Pyrene Dimerization, *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 2962 (2010).
5. M. Tizniti, S. D. Le Picard, F. Lique, C. Berteloite, A. Canosa, M. H. Alexander, and I. R. Sims, Measurement of the rate of the F + H₂ reaction at very low temperatures, *Nature Chemistry* 6, 141 (2014).
6. J. Bourgalais, V. Roussel, M. Capron, A. Benidar, A. W. Jasper, S. J. Klippenstein, L. Biennier, and S. D. Le Picard, Low Temperature Kinetics of the First Steps of Water Cluster Formation, *Phys. Rev. Lett.* 116, 5, 113401 (2016).
7. G. G. Brown, B. C. Dian, K. O. Douglass, S. M. Geyer, S. T. Shipman, and B. H. Pate, A broadband Fourier transform microwave spectrometer based on chirped pulse excitation, *Rev. Sci. Instrum.* 79, 053103 (2008).
8. J. M. Oldham, C. Abeysekera, B. Joalland, L. N. Zack, K. Prozument, I. R. Sims, G. B. Park, R. W. Field, and A. G. Suits, A chirped-pulse Fourier-transform microwave/pulsed uniform flow spectrometer. I. The low-temperature flow system, *J. Chem. Phys.* 141, 7, 154202 (2014).
9. C. Abeysekera, L. N. Zack, G. B. Park, B. Joalland, J. M. Oldham, K. Prozument, N. M. Ariyasingha, I. R. Sims, R. W. Field, and A. G. Suits, A chirped-pulse Fourier-transform microwave/pulsed uniform flow spectrometer. II. Performance and applications for reaction dynamics, *J. Chem. Phys.* 141, 214203 (2014).
10. C. Abeysekera, B. Joalland, N. Ariyasingha, L. N. Zack, I. R. Sims, R. W. Field, and A. G. Suits, Product Branching in the Low Temperature Reaction of CN with Propyne by Chirped-Pulse Microwave Spectroscopy in a Uniform Supersonic Flow, *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 1599 (2015).
11. <https://ipr.univ-rennes1.fr/astrolab>