Spécialité : OPTIQUE / Interaction laser-matière

Laboratoire : /LIDYL/DICO

Preuve de concept du dosage in operando de H2O2 par photolyse éclair

Responsable de stage : BALDACCHINO Gérard
gerard.baldacchino@cea.fr
Tel : +33 1 69 08 57 02

Stage pouvant se prolonger en thèse : Oui
Durée du stage : 5 mois

Résumé:
Le stage permettra d'adapter le processus de photolyse éclair de H2O2 à sa mesure in operando sous rayonnement ionisant. Pour la preuve de concept, il faudra déterminer le meilleur système chimique et le protocole pour analyser la teneur d'H2O2 formé au cours de la radiolyse de l'eau avec des ions lourds.

Sujet :
En chimie sous rayonnement, la formation de H2O2 lors de la radiolyse de l'eau avec des faisceaux d'ions (protons, alpha, ...) est mal connue. En effet, l'analyse de H2O2 se fait uniquement par une analyse post-mortem; c'est à dire, lorsque l'échantillon irradié est analysé au laboratoire, quelques minutes après. H2O2 est relativement stable, mais 1/il disparait par réaction pendant la radiolyse s'il n'est pas protégé des attaques du radical hydroxyle ou de l'électron hydraté; 2/il disparaît au contact de particules métalliques même présentes en impureté. Les mesures de formation de H2O2 sous faisceau de particule ionisante sont donc très complexes et souvent sujettes à controverse.
Comme H2O2 a la propriété d'être facilement photolysé avec une excitation laser dans l'UVA-B en donnant 2 radicaux hydroxyle, on peut utiliser la technique de photolyse éclair nanoseconde et la réactivité d'espèces comme Br-, Cl- ou même O2 pour mesurer la concentration de H2O2 au cours du temps, pendant que l'échantillon est irradié (in operando) : cela constitue une expérience à 3 faisceaux.
Le stage consistera donc à utiliser l'installation laser du LIDYL/DICO dédiée à la photolyse éclair nanoseconde et de tester/comparer différents systèmes chimiques pour paramétrer au mieux une expérience qui se fera in fine sous faisceau d'ions pulsé. Avant cela, l'expérience sera simulée avec un code déterministe de manière à tenir compte du processus complexe de la radiolyse de l'eau.

Proof of Concept of in operando H2O2 analysis using flash photolysis

Abstract:
The internship will make it possible to adapt the process of flash photolysis of H2O2 to its measurement in operando under ionizing radiation. For the proof of concept, it will be necessary to determine the best chemical system and the

protocol to analyze the concentration of H2O2 formed during the radiolysis of water with heavy ions.

Subject :

In radiation chemistry, the formation of H2O2 during the radiolysis of water with ion beams (protons, alpha, etc.) is poorly understood. Indeed, the analysis of H2O2 is only done by post-mortem analysis; meaning, when the irradiated sample is analyzed in the laboratory, a few minutes later. H2O2 is relatively stable, but 1/it disappears by reaction during radiolysis if it is not protected from attacks by the hydroxyl radical or the hydrated electron; 2/it disappears on contact with metallic particles/surface, even those present as impurities. Measurements of H2O2 formation under an ionizing particle beam are therefore very complex and often subject to controversy.

As H2O2 has the property of being easily photolyzed with laser excitation in UVA-B giving 2 hydroxyl radicals, we can use the nanosecond flash photolysis technique and the reactivity of species like Br-, Cl- or even O2 to measure the concentration of H2O2 over time, while the sample is being irradiated (in operando): this constitutes a 3-beam experiment.

The internship will therefore consist of using the LIDYL/DICO laser installation dedicated to nanosecond flash photolysis and testing/comparing different chemical systems to best configure an experiment which will ultimately be carried out under a pulsed ion beam. Before that, the experiment will be simulated with a deterministic code in order to take into account the complex process of water radiolysis.