



HAL
open science

Etudes expérimentales des fractionnements isotopiques indépendants de la masse dans la réaction de formation de l'ozone en phase plasma

Lambert Baraut

► **To cite this version:**

Lambert Baraut. Etudes expérimentales des fractionnements isotopiques indépendants de la masse dans la réaction de formation de l'ozone en phase plasma. Géochimie. Museum national d'histoire naturelle - MNHN PARIS, 2019. Français. NNT : 2019MNHN0002 . tel-02508590v1

HAL Id: tel-02508590

<https://theses.hal.science/tel-02508590v1>

Submitted on 15 Mar 2020 (v1), last revised 15 May 2020 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



MUSÉUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE
École Doctorale Sciences de la Nature et de l'Homme - ED 227



N° attribué par la bibliothèque

Année 2019

|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DU MUSEUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE

Spécialité : Cosmochimie

Présentée et soutenue publiquement par

Lambert BARAUT-GUINET

le 14 Mars 2019

**Études expérimentales des fractionnements isotopiques indépendants
de la masse dans la réaction de formation de l'ozone en phase plasma**

Sous la co-direction de

Monsieur ROBERT François, Directeur de Recherche CNRS au Muséum National d'Histoire Naturelle et
Monsieur CARTIGNY Pierre, Directeur de Recherche CNRS à l'Institut de Physique du Globe de Paris

JURY

Mme Maud ROTGER	Professeure (Université de Reims)	Rapportrice
M. Joël SAVARINO	Directeur de Recherche (Université de Grenoble - IGE)	Rapporteur
Mme Amaëlle LANDAIS	Directrice de Recherche (LSCE)	Examinatrice
M. Christof JANSSEN	Chargé de Recherche (LERMA - Sorbonne Université)	Examinateur
M. François ROBERT	Directeur de Recherche (IMPMC - Sorbonne Université)	Directeur de thèse
M. Pierre CARTIGNY	Directeur de Recherche (IPGP)	Directeur de thèse

Table des matières

Remerciements	3
Introduction générale	7
Lexique & Terminologie	13
I De la géochimie à la théorie isotopique	15
1 Définitions, concepts et théories de la géochimie isotopique	17
1.1 Définitions et concepts	17
1.2 Concepts et notations usuelles en géochimie isotopique	19
1.2.1 Composition isotopique et notation δ	19
1.2.2 Coefficient d'échange isotopique, notation α	20
1.2.3 Système tri-isotopique et notation θ	21
1.2.4 Fractionnements anormaux et Δ	21
1.2.5 Diagrammes tri-isotopiques et lecture graphique	22
1.3 Développement de la théorie du fractionnement isotopique	24
1.3.1 Caractéristiques physiques des espèces substituées isotopiquement	25
1.3.1.1 Oscillateur harmonique et énergies potentielles	25
1.3.1.2 Anharmonicité et Potentiel de Morse	29
1.3.1.3 Effets de la substitution isotopique	31
1.3.2 Fractionnement isotopique à l'équilibre thermodynamique	33
1.3.2.1 Équilibre thermodynamique d'une réaction chimique	33

1.3.2.2	Formalisation de la fonction de partition Q	34
1.3.2.3	Fonctions de partition partielles	35
1.3.2.4	Expression des rapports de fonctions de partitions	37
1.3.2.5	Théorème de Teller-Redlich	38
1.3.2.6	Expression du facteur de fractionnement isotopique	39
1.3.3	Fractionnement isotopique cinétique	40
1.3.3.1	Formalisme cinétique des réactions hors équilibre	41
1.3.3.2	Modèle cinétique des gaz	44
1.3.3.3	Distillation de Rayleigh	46
1.3.4	Bilan de masse et mélange isotopique	49
1.4	Application à un système tri-isotopique	51
1.4.1	Système isotopique de l'oxygène	51
1.4.2	Grandeurs et notations issues de la théorie	53
1.4.3	Notations empiriques	55
1.4.4	Un léger panorama des compositions isotopiques de l'oxygène	56
1.4.4.1	Hydrologie et isotopes	57
1.4.4.2	Oxygène atmosphérique	58
1.4.4.3	Terre solide	59
1.4.5	Les premières mesures isotopiques anormales	59

II Objet et technique d'étude, matériels et méthodes **63**

2 Ozone, isotopes et fractionnements anormaux **65**

2.1	Anomalies isotopiques et fractionnements indépendants de la masse	66
2.1.1	Les mesures atmosphériques	67
2.1.2	Les premières expériences et mesures en laboratoire	69
2.2	L'ozone, molécule témoin fractionnements anormaux	71
2.2.1	Caractéristiques physiques et chimique de la molécule d'ozone	71
2.2.1.1	Propriétés physicochimiques	73
2.2.1.2	Isotopes de l'oxygène dans l'ozone	73
2.2.2	L'ozone comme molécule atmosphérique	74
2.3	Les modèles actuels - divergences de domaines	79

2.3.1	Les modèles nébulaires et le self-shielding.	79
2.3.2	De l'expérimental à l'hypothèse de symétrie	82
2.3.3	L'apport de la chimie théorique et de la physique statistique	86
3	Chimie en phase plasma et étude de la géochimie de haute énergie	91
3.1	Introduction à la chimie en phase plasma	92
3.1.1	La phase plasma, état ubiquiste de la matière	92
3.1.2	Degré d'ionisation	93
3.1.3	Températures des plasmas	94
3.1.4	Modélisation dans les plasmas	95
3.2	Chimie de l'oxygène et isotopie en phase plasma	96
3.2.1	La chimie induite par le plasma, entre complexité et diversité	96
3.2.1.1	Chimie classique des phases plasmas	96
3.2.1.2	Réactivité et description théorique des interactions chimiques en phase plasma	99
3.2.2	Chimie de l'oxygène dans un plasma de décharge	105
4	Protocoles expérimentaux et mesures isotopiques	111
4.1	Description des plasmas standards	112
4.1.1	Source Micro-Onde - <i>MW-MicroWave</i>	113
4.1.2	Source de Décharge à Électrode - <i>ED - Electric Discharge</i>	113
4.2	Protocoles expérimentaux et montages adaptés	114
4.2.1	Nébulotron et décharge micro-onde	114
4.2.2	Ampoule à décharge statique	116
4.2.2.1	Décharge statique Micro-Onde	117
4.2.2.2	Décharge statique Haute-Fréquence	117
4.2.3	Système à décharge dynamique Haute-Fréquence	118
4.2.4	Cryoséparation et condensation de l'ozone produit	119
4.2.5	Mesures isotopiques	120
4.3	Limites expérimentales	122
4.3.1	Effets de parois	122
4.3.2	Problématique du vide	123
4.3.3	Fragilité du matériau	124

III	Résultats, discussions et interprétations	127
5	Expérimentations et résultats	129
5.1	Comparaison des dispositifs statiques/dynamiques et des sources d'énergies . . .	129
5.2	Influence de la pression	135
5.3	Conclusion partielle	145
6	Modélisation	151
6.1	Modélisation des compositions isotopiques	153
6.1.1	Calcul de α_{MD}	154
6.1.1.1	Cinétiques et bilans chimiques	155
6.1.1.2	Calcul de K_{eq} pour la réaction d'échange $O + O_2$	158
6.1.2	Estimation du η	162
6.1.3	Modélisation du α total	165
6.1.4	Distillation de Rayleigh et calcul des compositions isotopiques au cours de la réaction de formation de l'ozone	167
6.2	Application du modèle aux données expérimentales	170
6.2.1	Expérience témoin, #6	170
6.2.2	Valeurs des pentes théoriques, comparaisons avec les θ expérimentaux .	174
6.2.3	Variations de α et distillation de Rayleigh	175
6.2.4	Compositions isotopiques théoriques de l'ozone	178
7	Synthèse et interprétations	181
7.1	Influence des caractéristiques de O_3^*	182
7.2	Influence de la pression et de la température	185
7.3	Limites et perspectives expérimentales	191
	Résumé et conclusion générale	195
	Approche et perspective globale	197
	Outils	197
	Résultats majeurs	197

Annexe	201
Les débuts de la géochimie isotopique, de l'atomisme à l'histoire de la Terre	203
La physique de l'atome et l'isotopie	205
Lavoisier et la révolution chimique	206
La renaissance de l'atomisme	208
Le triomphe de la chimie appliquée	212
La conférence de Karlsruhe	213
La classification périodique	215
Les bouleversements de la technologie	216
Le projet Manhattan, mondialisation de l'ingénierie isotopique	220
L'après guerre et le développement de la géochimie	223
Bibliographie	227
Liste des figures	241
Liste des tableaux	247

"A book is made from a tree. It is an assemblage of flat, flexible parts (still called "leaves") imprinted with dark pigmented squiggles. One glance at it and you hear the voice of another person, perhaps someone dead for thousands of years. Across the millennia, the author is speaking, clearly and silently, inside your head, directly to you. Writing is perhaps the greatest of human inventions, binding together people, citizens of distant epochs, who never knew one another. Books break the shackles of time — proof that humans can work magic."

Carl Sagan

Remerciements

Quelle tâche complexe que de trouver qui remercier lorsque l'on arrive à la fin d'une aventure comme celle d'une thèse. Comme dans le sport, une réussite n'est jamais qu'individuelle, et il me paraît indispensable de remercier toutes les personnes sans qui je n'en serais certainement pas arrivé là.

Commençons, antéchronologiquement.

Tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement les membres du jury, Mesdames Maud Rotger et Amaëlle Landais et Messieurs Joël Savarino et Christof Janssen. Merci à vous pour avoir accepté d'évaluer mon travail, et avoir été présents pour la dernière étape, la soutenance.

Merci à mes directeurs de thèse, Pierre et François. Merci pour votre présence, votre accompagnement, et surtout pour votre complémentarité, qui m'a permis de m'appuyer sur l'un ou l'autre de vous dans les moments complexes. Et il y en a eu !

François, qui aurait cru que tout commencerait avec une conversation autour du vin, un jour de printemps il y a plus de sept ans ? Merci d'avoir vu en moi des choses que j'ignorais, et que j'ignore sûrement encore. Vous avez été et resterez mon mentor, et je suis fier d'avoir pu apprendre de vous.

Pierre, merci pour tes conseils plein d'expériences, sur la recherche mais pas que. Pour les soirées gâchées à souffler le verre et réparer mes conneries, pour les bières impromptues à la fin de journées trop longues. Pour ton bureau et ton esprit ouvert à toutes les discussions, et pour avoir su garder (un minimum) de confiance en moi sur la fin !

Merci aux membres des équipes de Cosmochimie de l'IMPMC, de Géochimie des Isotopes Stables de l'IPGP de m'avoir accueilli, à tour de rôle, et malgré le bordélisme de mes expériences et bureaux successifs. Alors un grand merci à Magali, Vincent, Isabelle, Gérard, Guillaume, Cyril, Pierre, Pierre, Pierre, . . . et Pierre (il y en a peut être un ou deux de trop !) pour nos discussions et vos encouragements. Vos sourires lors de mes rares apparitions à l'IPGP ces deux dernières années ont plus aidés que vous ne l'imaginez.

J'en profite pour remercier au passage mes employeurs successifs de ces deux dernières années. Même s'ils ne liront certainement pas ce passage, ils m'ont permis de continuer à travailler sur mon manuscrit et d'arriver au bout du voyage !

Merci à Parkours, à Hadrien et Paul qui m'ont mis le pied à l'étrier.

Merci aux personnes d'Hachette Livre, à Emmanuelle, Anne-Emmanuelle, Alexandre, Garance, Philippe, Sylvie, Estelle et tous les autres. Merci à toi, Flo, pour ta fraîcheur et ta bonne humeur absolument constante, et pour nous rappeler qu'être bientôt trentenaire tient plus de la bénédiction que de la malédiction.

Merci également aux membres de l'équipe Grands Comptes de GAC, Rossella, Marion, Stéphanie, Nat, Germain, Thibaud, Florian, Jerome, Arnaud et tous ceux que j'aurais pu oublier. Merci de m'avoir accompagné et encouragé, désolé d'être parti si vite, avant d'avoir pu vraiment vous connaître.

Pour finir, un grand grand merci à mes collègues de l'école Boule, tant pour leurs conseils en terme d'éducation que pour les moments plus cools (et je ne parle pas que des grèves !), et à mes élèves, si patients et si tolérants sur la fin !

Presque au bout !

Au contraire de l'imaginaire commun qui persiste, le doctorant, en tant qu'apprenti chercheur, ne passe pas (que) son temps en blouse blanche dans un laboratoire vitré. Même si on peut nous croiser par moment dans un tel endroit, il était parfois plus simple de nous trouver à la terrasse d'un bar, au soleil, une bière à la main ! Et si ces moments ont parfois donné lieu aux fins de soirées les plus chaotiques, ils ont aussi été parmi les meilleurs moments partagés de ces dernières années.

Merci donc à Pichou, Popo et Dartoux pour ces sept années d'amitié, de fraternité, tout à commencé avec vous au final ! Merci à Pierre Karim Cadeau, pour tout. La liste serait trop longue ; à David, pour ta présence et ta gentillesse, si indispensables dans les moments durs ; à Amo, pour les discussions plus ou moins sérieuses, et pour avoir été là, envers et contre tout ; à Julia, pour le nombre incalculable de fin de soirées évoquées ci-avant ; à Elsa et Laeti, pour être restées dans ma vie, alors que franchement, j'aurais compris le contraire ; à Malo et Amandine, pour vos rires et vos bouderies de fin de thèse ; et à tous les autres. Il me faudrait certainement dix pages de plus pour lister toutes les personnes auxquelles je pense au moment de faire ce bilan !

Et parce qu'il n'y a pas que les études dans la vie, un grand grand bisou sur la fesse gauche à tous les membres du XV du Lion, pour m'avoir tant appris sur l'humain. Le rugby est une école de la vie, et elle apprend encore plus de choses quand on le partage avec des gens aussi passionnant et passionnés. Merci à JP, le meilleur des coaches qui a transformé une équipe de chatons en féroces lions. Merci à Jérémy, Jordan, Fanfan, Gaffié, Guenzi, Pineau, et tous les autres, vous m'avez offert deux bulles d'air par semaine pendant ces trois dernières années. Je n'oublierais pas !

Et enfin, parce qu'il faut rendre à César, ce qui appartient à César, merci à ma famille, sans qui, biologiquement mais pas que, je ne serais pas qui je suis. Merci à mes parents, pour avoir gardé le cap, m'avoir transmis leur passion des choses, leur curiosité et (un peu de) leur rigueur. Vous êtes et resterez des exemples pour moi. Merci à Mathilde, pour avoir été un roc dans la tempête. Parfois, il vaut mieux s'accrocher à de mauvaises raisons pour continuer plutôt que d'abandonner. Essayer d'être un exemple pour toi m'a retenu plus d'une fois de lâcher prise. Merci à mes grands parents, ceux qui restent et ceux qui sont partis, pour m'avoir accueilli, encouragé, challengé. Je me sens fier d'être un peu de chacun de vous. Et il est très probable que je n'en serais pas là sans votre aide et votre expérience. Un grand merci à ma grand-mère et à Mino, sans votre accueil si chaleureux, je n'aurais sans doute ni commencé, ni terminé cette thèse !

Merci à Alban, Paul, pour avoir été une part si importante de ma vie depuis si longtemps qu'il me faut compter sur mes doigts pour le savoir. Et un immense merci à Ronan, pour ton amitié et ta présence depuis plus de vingt ans. Qu'elle est loin, l'époque où nos ambitions se limitaient à posséder le plus gros stock de billes possible ! Regarde où nous en sommes, je suis

fier de nous, et fier de t'avoir pour frère !

Et enfin, merci à toi Morgane. Pour ton amour, ta confiance, ton caractère acéré et le monde auquel tu m'as ouvert. Nous partons pour de nouvelles aventures, et franchement, j'ai toute confiance en nous pour devenir d'encore meilleures personnes, dans et hors de la recherche.

Merci à tou.te.s !

Introduction générale

Depuis la découverte des isotopes stables et de leurs propriétés presque mais pas tout à fait identiques, ces derniers sont utilisés dans de nombreux domaines, géologie, climatologie, médecine, chimie, détection des fraudes ou physiologie animale et végétale par exemple. Leurs différences de masse dues à leur nombre variable de neutrons leur confèrent en effet des propriétés physico-chimiques légèrement différentes, aboutissant à des variations faibles mais mesurables en fonction des processus et des conditions, notamment la température. De part l'abondance et l'ubiquité de l'élément oxygène dans les réservoirs naturels, actuels et passés, l'étude de ses isotopes est d'un intérêt tout particulier. Dans un premier temps, ces isotopes ont été utilisés pour caractériser et comprendre les interactions entre eau et roches, le cycle de l'eau ou l'évolution des températures océaniques (Urey 1948). Dans les systèmes à l'équilibre thermodynamique, où dans des réactions à sens unique bien contraintes, la répartition des isotopes, ou fractionnement isotopique, peut être calculée et prédite par la théorie (Urey 1947, Bigeleisen & Mayer 1947). On peut d'ailleurs expliquer, sur des échantillons naturels (météorite), la relation entre les variations en ^{18}O et en ^{17}O qui peut être prédite à partir de la masse des isotopes de l'oxygène (d'où le nom de fractionnement de masse).

Trois décennies plus tard, un certain nombre de mesures (Clayton et al. 1973) et systèmes expérimentaux (Thiemens & Heidenreich 1983, Heidenreich & Thiemens 1986) illustrent des variations isotopiques de l'oxygène en désaccord avec la théorie du fractionnement isotopique. Les premières mesures anormales, obtenues sur des inclusions réfractaires de météorites, questionnent la communauté sur les mécanismes physiques et chimiques dans les premiers temps du Système Solaire. Les hypothèses d'alors sont nucléosynthétiques et supposent un apport d'oxygène ^{16}O extérieur. Cette hypothèse est aujourd'hui abandonnée (Clayton 2002). Quelques années plus tard, les mesures d'anomalies du même type dans les molécules d'ozone stratosphériques (Mauersberger 1981, 1987) et dans des expériences de formation d'ozone en laboratoire (Thiemens & Heidenreich 1983) montrent que des mécanismes réactionnels peuvent engendrer de telles anomalies.

La molécule d'ozone (O_3) est d'une importance particulière pour le système Terre. Sa présence dans la stratosphère (10 - 50 kilomètres d'altitude) protège la surface des radiations ultra-violettes solaires, et produit un gradient thermique positif grâce à l'absorption de ces rayons énergétiques. L'ozone joue également un rôle très important dans les cycles chimiques atmosphériques, particulièrement en tant qu'agent oxydant, ce qui lui permet de transférer ses

signatures isotopiques à d'autres espèces chimiques oxygénées (NO_x, ClO_x, ...). C'est d'ailleurs sa composition isotopique qui a permis de clarifier ces différents chemins réactionnels.

A cause de son importance comme composant atmosphérique et de ses signatures isotopiques anormales, la molécule d'ozone s'est très vite imposée comme sujet témoin pour l'étude des fractionnements isotopiques indépendants de la masse.

Depuis les premières mesures expérimentales, de nombreuses hypothèses ont été proposées pour expliquer ces anomalies, appelées depuis fractionnements isotopiques indépendants de la masse, par opposition aux processus de fractionnements dépendants de la masse, décrits par la théorie d'Urey (1947) et de Bigeleisen & Mayer (1947). De très nombreux développements théoriques ont émaillé la période comprise entre 1983 et 1999 (voir Thiemens (2006) pour une revue exhaustive des modèles et théories). Le rôle de la symétrie moléculaire (Heidenreich & Thiemens 1986, Marcus 2004, Thiemens 2006) et l'hypothèse de dissociation photochimique sélective (Self-Shielding) (Thiemens & Heidenreich 1983, Clayton 2002, 2003, Lyons & Young 2005) sont, jusqu'au début des années 2000, les deux modèles majeurs.

Le paramètre quantifiant les fractionnements indépendants de la masse (noté η par Marcus (2004)), est considéré successivement comme dépendant de la symétrie moléculaire (Gao & Marcus 2002, Gao et al. 2002), de la différence d'énergie de point zéro (ΔZPE - Janssen et al. (2001)), et du temps de vie du complexe métastable (Schinke et al. 2006, Reinhardt & Robert 2013).

La très grande majorité de ces hypothèses théoriques parviennent, jusqu'à une certaine limite, à reproduire les données expérimentales pour la grande majorité des voies réactionnelles de l'ozone sans pour autant rallier la communauté. Un certain nombre de limites théoriques et expérimentales subsistent encore. Les différents réservoirs où ont été observées des anomalies isotopiques (solides primitifs du Système Solaire, molécules oxygénées atmosphériques...) ont évolué et ont subi de multiples processus très différents. Les modèles et hypothèses actuels ne permettent pas de rendre compte d'un mécanisme unique à l'origine des diverses anomalies observées.

De plus, si les influences respectives de la température, de la pression et des espèces chimiques sont relativement contraintes et permettent de prédire au premier ordre les variations isotopiques de l'ozone, aucun modèle réellement quantitatif ne se démarque pour les expliquer précisément.

L'objectif de ce travail est de mieux comprendre l'influence des dispositifs expérimentaux sur les fractionnements isotopiques anormaux. L'ozone est formé dans des ampoules à décharge par irradiation micro-onde ou par décharge à haute fréquence, à différentes pressions et avec des dynamiques différentes. Aussitôt produit, l'ozone est condensé sur les parois des dispositifs de décharge. Une fois la décharge éteinte, les compositions isotopique en oxygène de l'oxygène résiduel du réservoir ou de l'ozone produit sont mesurées relativement à celle du réservoir avant la décharge.

La comparaison des compositions isotopiques enregistrées par le gaz résiduel nous permettra de mieux appréhender les impacts respectifs de la dynamique du système, de la pression et de la nature de la décharge plasma.

Ce manuscrit s'articule selon sept chapitres répartis en trois parties.

Le premier chapitre présentera exhaustivement l'origine physico-chimique des fractionnements isotopiques dépendants de la masse (Urey 1947, Bigeleisen & Mayer 1947). Ces fractionnements isotopiques, et les effets quantiques qui en sont à l'origine, sont aujourd'hui bien compris, même si les variations fines de certains de ces fractionnements restent discutés (Bao et al. 2016). La molécule d'ozone O_3 , ses caractéristiques physiques, chimiques et isotopiques sont présentées dans le chapitre 2, ainsi que les différentes mesures effectuées depuis une quarantaine d'années sur des échantillons naturels et expérimentaux. Ce chapitre se clôture sur une description approfondie des modèles et hypothèses actuelles quant à la nature des anomalies isotopiques. Dans le chapitre 3, nous abordons la nature spécifique des réactions en phase plasma, en mettant l'accent sur les spécificités de la chimie de l'oxygène dans les décharges et des difficultés d'études rencontrées pour modéliser et décrire ces systèmes réactionnels. Le chapitre 4 présente les techniques de production, de séparation et d'analyse isotopique des produits de la réaction de formation de l'ozone dans les plasmas, en concluant sur quelques limites expérimentales rencontrées au cours de ce travail. Les résultats des expériences menées durant ce travail sont donnés dans le chapitre 5, et une tentative de modélisation d'une partie de ces données est décrite dans le chapitre 6. Le septième et dernier chapitre propose une discussion ouverte sur les travaux entrepris dans ce manuscrit.

En annexe, le lecteur intéressé par les étapes successives ayant amené à la découverte des isotopes stables et de leurs incroyables applications trouvera une description chronologique et

détaillée de cette histoire.

Lexique & Terminologie

Liste des termes et relations mathématiques importants utilisés dans cette étude.

Allotropie : faculté de certains corps simples et espèces chimiques d'exister sous plusieurs formes cristallines ou moléculaires différentes dans un même état thermodynamique (solide, liquide ou gazeux). Le carbone amorphe, le graphite, le diamant, le fullerène et la nanomousse sont des allotropes du carbone. Ces espèces chimiques sont composées uniquement de carbone, seul l'agencement des atomes change. Le dioxygène O_2 et l'ozone O_3 sont des formes allotropiques de l'oxygène.

Cryoséparation : Procédé de séparation chimique utilisant les variations de pression de vapeur saturante (voir définition du terme plus bas) pour condenser ou vaporiser les espèces chimiques à conserver ou à éliminer.

Équilibre chimique : état d'équilibre d'une réaction chimique réversible, où les effets des réactions directe (\rightarrow) et inverse (\leftarrow) se compensent totalement. Défini par une constante d'équilibre K_{eq} , l'équilibre d'une réaction est dépendant de la température.

Fonction de partition : grandeur fondamentale qui décrit les propriétés physiques et chimiques statistiques d'un système à l'équilibre thermodynamique. Dans le cas d'une espèce chimique, elle décrit les différentes contributions aux caractéristiques énergétiques de cette espèce (électronique, rotationnelle, vibrationnelle et translationnelle).

Isotope : noyaux atomiques possédant le même nombre de charge (protons) mais un nombre de neutrons différents.

Isotopologues : espèces chimiques différant l'une de l'autre uniquement par la présence d'un ou plusieurs isotopes différents, tout en conservant la même structure atomique. Les molécules d'ozone $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ et $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ sont deux isotopologues de l'ozone.

Isotopomères : espèces chimiques ayant la même composition isotopique mais dont la position des isotopes est différente : $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ et $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ sont deux isotopomères de l'ozone.

Pression de vapeur saturante : pression à laquelle les phases gazeuses et condensée (liquide ou solide) d'une espèce chimique sont en équilibre à une température donnée. Une espèce ayant une pression de vapeur saturante basse à température ambiante a tendance à être sous forme condensée. À l'inverse, une espèce avec une pression de vapeur saturante élevée sera dite "volatile".

Substitution isotopique : synonyme de réaction d'échange isotopique. C'est le fait de modifier par réaction chimique la composition isotopique d'une espèce chimique.

Surface d'énergie potentielle : surface modélisée représentant l'énergie potentielle d'une réaction chimique. Utilisée en mécanique quantique et statistique, elle permet de décrire le comportement d'une réaction chimique dans l'espace.

Notations et formulations

$$\bullet R_{\text{échantillon}}^j = \left(\frac{[j\text{X}]}{[i\text{X}]} \right)_{\text{échantillon}}$$

$$\bullet \alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B}$$

$$\bullet \delta^j X_{\text{échantillon}} = \frac{R_{\text{échantillon}}^j}{R_{\text{standard}}^j} - 1$$

$$\bullet \theta_{j-k} = \frac{\ln^j \alpha_{A-B}}{\ln^k \alpha_{A-B}} = \frac{\delta_A^j - \delta_B^j}{\delta_A^k - \delta_B^k} = \frac{\delta^j}{\delta^k}$$

$$\bullet \delta'^j X_{\text{échantillon}} = \ln(\delta^j X_{\text{échantillon}} + 1);$$

$$\bullet \Delta^j O = \delta^j O - \theta_{j-k} \times \delta^k O.$$

Première partie

De la géochimie à la théorie isotopique

Définitions, concepts et théories de la géochimie isotopique

1.1 Définitions et concepts

Un **élément chimique** est défini comme la plus petite entité chimique capable de réactivité. Cette définition, dépassée depuis les avancées du début du siècle en physique des particules et en physique quantique, est néanmoins suffisante pour décrire les travaux présentés dans ce rapport.

Pour le lecteur curieux, une description exhaustive des étapes historiques de la découverte des différentes caractéristiques de l'atome et des éléments chimiques est disponible en annexe de ce manuscrit.

Un **élément chimique** se caractérise par des propriétés chimiques **uniques**. Sa structure est simple, un noyau, électroniquement positif, regroupe l'essentiel de la masse de l'atome, avec autour un nuage d'électrons, chargé négativement.

Le noyau est constitué de protons, particules élémentaires positives, et de neutrons, neutres qui stabilisent le noyau et jouent sur la masse atomique de l'élément.

Par convention, un élément est décrit par la notation A_ZX où X est le symbole de l'élément chimique, A le nombre de masse (protons + neutrons) et Z la charge élémentaire (nombre de protons).

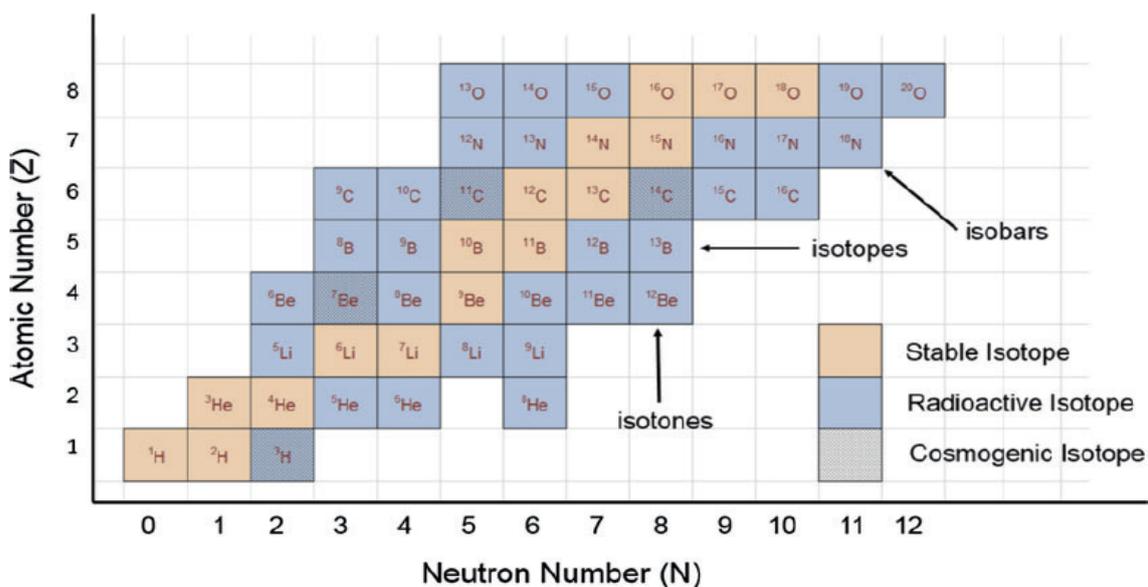


FIGURE 1.1 – Représentation partielle des isotopes des éléments légers. Les isotopes stables sont représentés en orange, tandis que les radioactifs sont en bleu et les cosmogéniques en gris. Issu de White (2018).

Si le nombre de charges (i.e. le nombre de protons dans le noyau) définit l'identité de l'atome, son nombre de neutrons et d'électrons peut varier.

De nombreux éléments chimiques de la classification existent en un certain nombre de versions différentes, qui varient par leur nombre de neutrons. Parmi ces versions différentes, ces isotopes, un certain nombre sont dits **stables** par opposition aux isotopes dits **radioactifs**, pour lesquels une présentation graphique est donnée dans le rapport de l'IUPAC Audi et al. (2003) et dans la figure 1.1.

Leur nature stable¹ nous permet de les utiliser comme traceurs des transformations du système. En effet, les isotopes n'ont pas les mêmes propriétés et leur comportement est prédit par la théorie du fractionnement isotopique. Cette théorie, dont nous donnerons le formalisme complet dans la suite de ce chapitre, exprime le lien direct entre la différence de masse des isotopes et leur répartition lors de transformations physiques ou chimiques.

1. i.e. dont la concentration dans un système clos ne varie pas au cours du temps.

1.2 Concepts et notations usuelles en géochimie isotopique

Il est important ici de noter la différence entre isotopes dit *stables*, et les isotopes impliqués dans les processus de désintégration radioactive (certains isotopes fils qui peuvent notamment être stables). Le terme isotope utilisé dans ce manuscrit réfère aux isotopes stables uniquement.

Ces isotopes ne se désintègrent pas, ceux qui nous intéressent ici sont issus de la nucléosynthèse², et les variations d'abondance rencontrées résultent de réactions et de processus physico-chimiques.

1.2.1 Composition isotopique et notation δ

En géochimie isotopique, la composition isotopique d'un corps chimique est exprimée par rapport à un standard international par convention, notamment parce que la mesure isotopique elle-même se fait de manière relative et non absolue.

On exprime le **rapport isotopique** de l'échantillon mesuré :

$$R_{\text{échantillon}}^j = \left(\frac{[j\text{X}]}{[i\text{X}]} \right)_{\text{échantillon}}, \quad (1.1)$$

où par convention le nombre d'isotope ^jX minoritaire dans l'échantillon est rapporté au nombre de ^iX majoritaire.

La notation δ , popularisée par **Craig (1957)**, exprime l'écart relatif du rapport isotopique entre l'échantillon et un standard de référence :

$$\delta^j\text{X}_{\text{échantillon}} = \frac{[j\text{X}/i\text{X}]_{\text{échantillon}}}{[j\text{X}/i\text{X}]_{\text{standard}}} - 1 = \frac{R_{\text{échantillon}}^j}{R_{\text{standard}}^j} - 1. \quad (1.2)$$

Par convention, on multiplie la valeur obtenue de δ par mille, l'exprimant en *pour mille*, ou

2. La nucléosynthèse est la phase de synthèse de noyaux atomiques par les différentes réactions nucléaires s'étant produites soit juste après le Big-Bang (nucléosynthèse primordiale), soit durant les différentes phases de la vie d'une étoile (nucléosynthèse stellaire).

‰, par rapport au standard de référence³.

Cette convention d'écriture de la notation δ change parfois. Actuellement, il est d'usage de ne plus écrire le facteur $\times 1000$ tout en continuant de considérer les valeurs de δ exprimées en pour mille.

1.2.2 Coefficient d'échange isotopique, notation α

Pour décrire exhaustivement les variations de compositions isotopiques entre différents composants, il faut introduire la notion de *facteur de fractionnement isotopique*.

Lorsque deux composés chimiques ou phases thermodynamiques A et B sont de compositions isotopiques différentes, on exprime le facteur de fractionnement isotopique α de la manière suivante :

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B}, \quad (1.3)$$

où R_A et R_B sont les rapports isotopiques des deux composés.

Est parfois également utilisée la notation Δ pour décrire les différences de composition isotopiques entre composés :

$$\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B, \quad (1.4)$$

cette notation peut être reliée au facteur de fractionnement isotopique, en utilisant l'approximation établissant que pour $x \approx 1$, $\ln x \approx x - 1$:

$$\Delta = (\alpha - 1) \times 10^3 \quad \text{ou} \quad \Delta \approx 10^3 \times \ln \alpha \quad (1.5)$$

3. Dans quelques situations, on préférera à la notation δ la notation ϵ , qui s'exprime exactement de la même manière, sauf qu'à la place de l'exprimer en ‰, on simplifie la lecture de la valeur en multipliant le rapport isotopique normalisé par un facteur 10000 : le $\times 1000$ est remplacé par $\times 10000$ (noté ‰‰).

1.2.3 Système tri-isotopique et notation θ

Certains éléments chimiques possèdent un nombre important d'isotopes stables. La théorie du fractionnement isotopique telle que nous la décrirons dans la partie suivante permet d'exprimer les variations des répartitions des isotopes d'un même système isotopique les uns par rapport aux autres.

L'expression générique de ce facteur de covariation isotopique, dans un système à trois isotopes i , j et k (avec i l'isotope majoritaire, j et k les isotopes minoritaires) est la suivante :

$$\theta_{j-k} = \frac{\ln^j \alpha_{A-B}}{\ln^k \alpha_{A-B}} = \frac{\delta_A^j - \delta_B^j}{\delta_A^k - \delta_B^k} = \frac{\delta^j}{\delta^k}, \quad (1.6)$$

où le facteur θ (parfois noté β (Young et al. (2002))) correspond au facteur de covariation entre les compositions isotopiques mesurées dans un système à trois isotopes, en considérant la composition isotopique du composé B comme standard ($\delta_B = 0$).

1.2.4 Fractionnements anormaux et Δ

De nombreuses mesures pour plusieurs systèmes isotopiques ont mis à jour un certain nombre d'anomalies isotopiques (c'est à dire de composition ne respectant pas la théorie thermodynamique du fractionnement isotopique décrite à la section suivante).

Pour décrire ces anomalies, nous utilisons la notation Δ pour caractériser l'amplitude de la déviation d'une composition isotopique par rapport à la théorie :

$$\Delta^j O = \delta^j O - \theta_{j-k} \times \delta^k O, \quad (1.7)$$

qui est une simplification de la relation :

$$\Delta^j O = \delta^j O + \left[\left(\frac{\delta^k O}{1000} + 1 \right)^{\theta_{j-k}} - 1 \right] \times 1000. \quad (1.8)$$

Dans la section suivante, nous introduirons chacune de ces notations dans le contexte qui sont les leurs à la lumière de la théorie du fractionnement isotopique telle qu'elle fait référence de nos jours.

La distinction entre les deux notations Δ doit être claire pour le lecteur. Dans ce manuscrit, et dans la grande majorité de la littérature concernant les fractionnements isotopiques anormaux, c'est la définition donnée par les expressions 1.7 et 1.8 qui est utilisée.

La notation du paragraphe 1.2.2 est plus souvent utilisée dans les domaines de la biologie ou des descriptions nettes de fractionnements isotopiques normaux entre deux ou plusieurs composants.

Ici, nous entendons donc par $\Delta^{17}\text{O}$ la déviation de la composition isotopique en ^{17}O par rapport à la "norme" déterminée par le coefficient de fractionnement isotopique θ , que nous décrirons plus avant dans ce chapitre.

1.2.5 Diagrammes tri-isotopiques et lecture graphique

Comme décrit dans Audi et al. (2003), l'oxygène possède un nombre élevé d'isotopes, dont trois sont stables.

Isotope	Symbole	Masse (u.m.a.)	Spin	Abondance Système Solaire (%)
Oxygène 16	^{16}O	15.9949146	0+	99.757
Oxygène 17	^{17}O	16.9991315	5/2+	0.038
Oxygène 18	^{18}O	17.9991604	0+	0.205

TABLE 1.1 – Caractéristiques des isotopes de l'oxygène. Abondances issues de Meija et al. (2016)

En utilisant ces trois isotopes et les deux compositions isotopiques issues des notations évoquées ci dessus, il est possible de représenter les valeurs dans un espace tri-isotopique, ou espace $\delta^{17}\text{O}$ - $\delta^{18}\text{O}$.

Comme décrit dans le paragraphe 1.2.1, on exprime les compositions isotopiques d'un composé relatives à un standard comme :

$$\delta^{17}\text{O}_{\text{composé}} = \frac{[^{17}\text{O}/^{16}\text{O}]_{\text{composé}}}{[^{17}\text{O}/^{16}\text{O}]_{\text{standard}}} - 1, \quad (1.9)$$

et

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{composé}} = \frac{[^{18}\text{O}/^{16}\text{O}]_{\text{composé}}}{[^{18}\text{O}/^{16}\text{O}]_{\text{standard}}} - 1. \quad (1.10)$$

Ce qui nous permet de représenter ces compositions sur un diagramme appelé **tri-isotopique** facilitant leur lecture. Par convention, on utilise le $\delta^{18}\text{O}$ en abscisse et le $\delta^{17}\text{O}$ en ordonnée.

Il est important de noter dans ce paragraphe que chacune des différentes notations introduites précédemment ont un sens graphique qui clarifie leur définition.

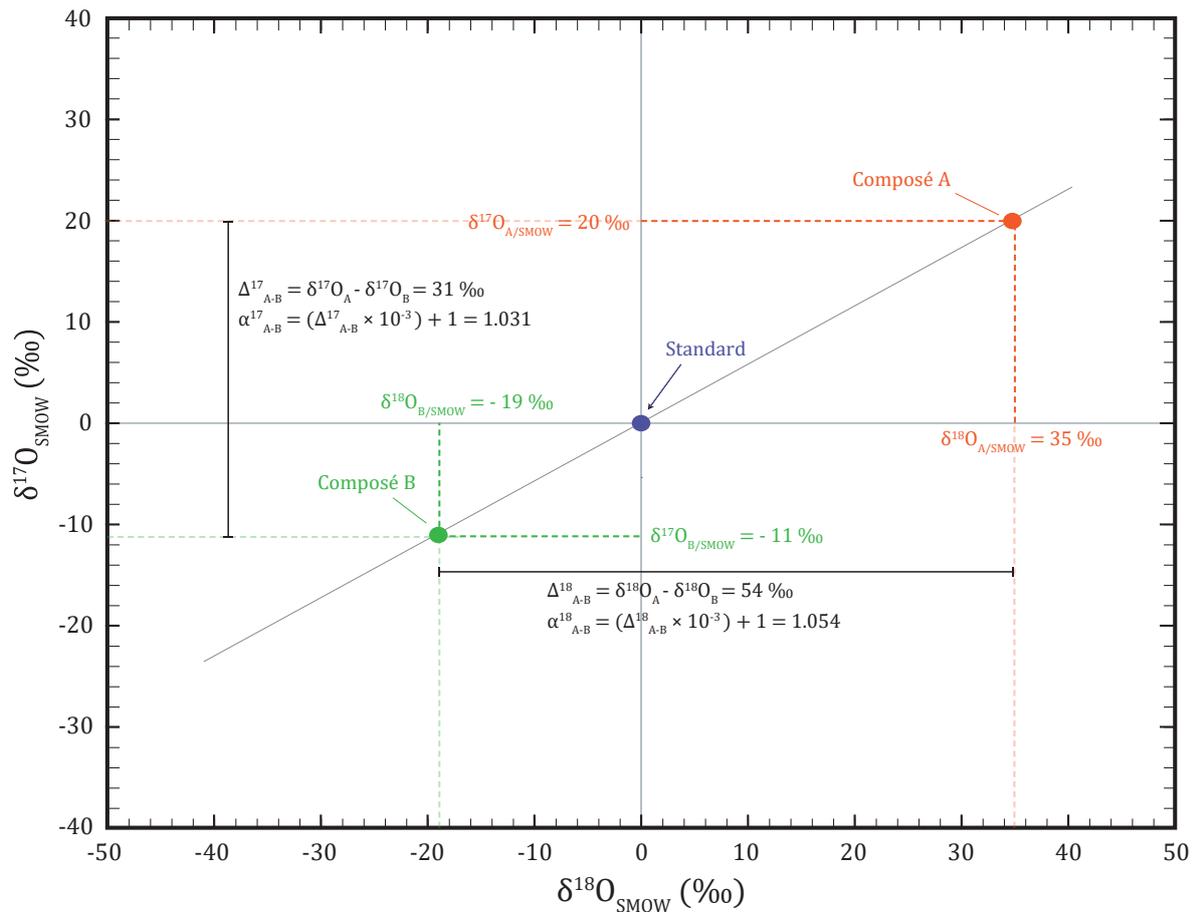


FIGURE 1.2 – Représentation graphique des compositions isotopiques de deux composés A et B et des notations δ , Δ et α de leurs compositions isotopique respectives.

Dans la figure 1.2 sont données les compositions isotopiques de deux espèces, ou de deux réservoirs chimiques A et B, relativement à un standard. Dans un espace δ - δ de l'oxygène comme utilisé ici, on représente le $\delta^{17}\text{O}$ en fonction du $\delta^{18}\text{O}$. Sont également représentées les valeurs des Δ_{A-B} qui sont les différences de compositions isotopiques entre les deux composés, et dont on tire les valeurs des facteurs de fractionnement isotopique α .

La représentation des compositions isotopiques de réservoirs ou de composés fractionnés les uns par rapport aux autres par le même processus a l'apparence d'une droite. Cette droite, qui est en fait une parabole dont la courbe est invisible à de faibles valeurs de fractionnements isotopiques, devient évidente lorsque les processus fractionnent avec une forte amplitude. L'utilisation de la notation δ décrite à la section 1.4.2 permet de s'affranchir de cette parabole et linéarise les représentations de fractionnements isotopiques.

1.3 Développement de la théorie du fractionnement isotopique

Les premiers travaux sur les caractéristiques physico-chimiques des composés moléculaires lors de leur changement de phase ont amené Lindemann (1919) et Lindemann & Aston (1919) à mettre en évidence les premières variations entre isotopologues ⁴.

C'est Francis Aston (1920a,b,c) qui, grâce à un spectrographe de masse mesure très précisément la masse atomique des éléments et en déduit la présence ou non d'isotopes stables dans les composés. Il donne notamment une masse très précise de l'hydrogène (1.008) avec une erreur inférieure à 0.006 % (la valeur actuelle étant de 1.00794 u.m.a.). Il déduit de cette valeur, qui devrait valoir très exactement 1, la possibilité que l'hydrogène ait plusieurs isotopes stables de très faible abondance.

A partir de ces observations, l'identification des isotopes des éléments légers va s'accélérer. Giauque & Johnston (1929a,c) découvrent les isotopes 17 et 18 de l'oxygène, Birge & Menzel (1931) calculent les abondances relatives des isotopes de l'oxygène et fixent l'abondance de l'isotope ^2H à 1 atome d'hydrogène sur 4500.

4. Terme défini dans le lexique page 7.

En 1932, Urey (1932) isole par distillation une forte concentration d'²H et montre que les pressions de vapeur saturante de H₂ et HD sont très différentes, comme l'avaient prédit Lindemann (1919) et Lindemann & Aston (1919).

Les échanges isotopiques entre deux molécules sont théorisés relativement rapidement : Urey & Rittenberg (1933) prédisent l'échange isotopique entre H₂, HD et DCl, mais il faudra attendre l'après-guerre pour voir émerger une théorie généralisée du fractionnement isotopique Urey (1947), Bigeleisen & Mayer (1947).

Ces deux papiers sont littéralement la base théorique sur laquelle s'appuie toute la géochimie isotopique depuis les années 1950. Ils sont fondamentaux, et la description de la théorie qu'ils donnent est indispensable.

1.3.1 Caractéristiques physiques des espèces substituées isotopiquement

Pour bien comprendre la théorie expliquant la répartition des isotopes lors d'une réaction chimique ou lors d'un changement physique, il est important de connaître les caractéristiques sous-jacentes d'une liaison chimique.

1.3.1.1 Oscillateur harmonique et énergies potentielles

Pour décrire le comportement des atomes liés par une liaison chimique, il est nécessaire de le décrire physiquement.

La loi de Hooke assimile les deux masses atomiques vibrant le long de la liaison à une masse simple reliée à un ressort, et oscillant autour de sa position d'équilibre (figure 1.3).

On considère, selon cette loi, le barycentre de la liaison chimique comme le centre de gravité d'un corps unique de masse :

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}, \quad (1.11)$$

avec m_1 et m_2 les masses respectives des deux atomes.

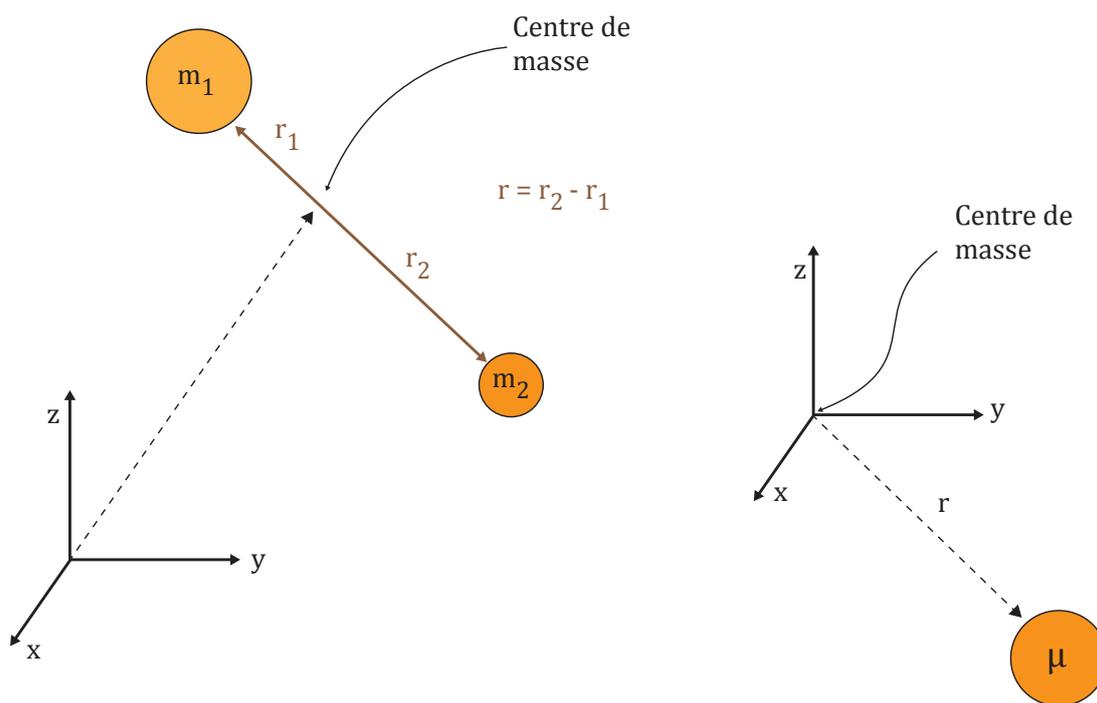


FIGURE 1.3 – A gauche : la représentation classique d’une liaison chimique. A droite : diagramme dans un repère orthonormé représentant les deux systèmes. A gauche le système avec deux atomes, à droite celui avec la masse simple selon la loi de Hooke.

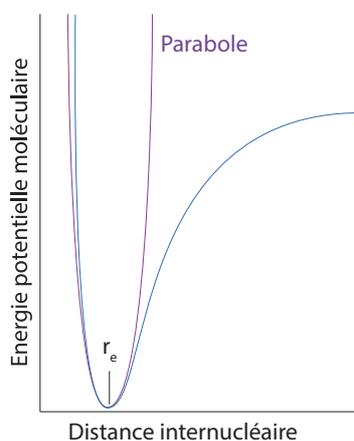


FIGURE 1.4 – Une courbe d’énergie potentielle moléculaire, en bleu sur la figure, peut être approchée en la considérant comme une parabole à proximité du puits de potentiel (en violet). La distance r_e est la distance moyenne à laquelle la masse réduite du système oscille en suivant les courbes d’énergies potentielles.

Les deux représentations ont physiquement le même comportement. Dans la figure 1.3, nous pouvons voir que le vecteur \vec{r} correspond à l’axe inter-atomique, la longueur de la liaison et

son orientation dans l'espace l'orientation de l'axe inter-atomique. Des changements dans l'une ou l'autre des caractéristiques se manifestent de la même manière dans l'une ou l'autre des représentations.

On considère que la liaison chimique ainsi représentée se comporte comme un ressort, avec les deux atomes liés vibrant le long de l'axe inter-atomique.

On peut, pour décrire simplement le comportement physique de l'oscillateur harmonique, utiliser la figure 1.4. Proche du puits de potentiel r_e , l'énergie potentielle V peut être assimilée à une parabole. On peut donc écrire :

$$V \approx \frac{1}{2} \cdot k \cdot x^2 \quad \text{avec} \quad x = R - R_e, \quad (1.12)$$

avec k la constante de force du ressort et x la distance à la position d'équilibre de la masse (que l'on peut exprimer $r - r - e$).

L'équation de Schrödinger pour la description quantique du mouvement relatif de deux atomes de masse m_1 et m_2 avec une énergie potentielle parabolique prend la forme :

$$E\Psi = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\Psi, \quad (1.13)$$

avec \hbar la constante de Planck réduite⁵ et ψ la fonction d'onde du système quantique de la liaison chimique.

Les énergies permises par la résolution de cette équation de Schrödinger sont celles pour lesquelles $\Psi = 0$ quand $x = \pm\infty$:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad \text{avec} \quad \omega = \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \quad \text{et} \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (1.14)$$

avec v le nombre quantique donnant le niveau d'énergie de vibration, et ω la fréquence

5. $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ avec h la constante de Planck. On appelle également \hbar la constante de Dirac.

fondamentale de vibration du système donnée (en $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$).

La séparation entre deux niveaux d'énergie est donc :

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \hbar\omega, \quad (1.15)$$

et est la même quelle que soit la valeur du nombre quantique ν , ce qui forme un "escalier" uniforme d'énergie (voir figure 1.5) d'espacement $\hbar\omega$:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (1.16)$$

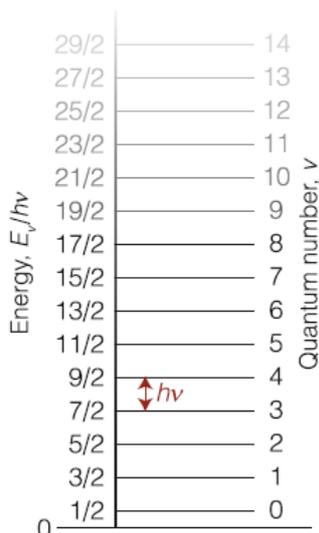


FIGURE 1.5 – Fonction d'énergie potentielle d'une liaison chimique et les premiers niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique.

La plus petite valeurs possible pour ν étant 0, l'oscillateur harmonique a une énergie E_0 , appelée énergie de point zéro, ou *Zero-Point Energy (ZPE)* :

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega. \quad (1.17)$$

Contrairement au point de vue de la physique classique, la vision quantique de l'énergie de la liaison est que sa position ne pouvant pas être totalement connue, son moment et son énergie cinétique ne peuvent pas être complètement nuls. C'est à dire que la liaison vibre constamment,

même à une température nulle ($T = 0$ K).

Le terme vibrationnel de la molécule, c'est à dire les énergies de ses états vibrationnels exprimées en nombre d'onde, est noté $G(v)$, avec

$$E_v = hcG(v) \quad \text{avec} \quad G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu} \quad \text{et} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \quad (1.18)$$

1.3.1.2 Anharmonicité et Potentiel de Morse

La représentation d'une liaison chimique par un oscillateur harmonique est une approximation tout à fait pertinente autour de la distance de liaison moyenne (c'est-à-dire à des énergies proches de la ZPE). Mais lorsque l'on s'éloigne de cette distance de stabilité de la liaison, le terme vibrationnel $G(v)$ est de plus en plus approximatif.

Cette représentation a en effet deux principales limites :

- Du fait de l'espacement régulier entre les niveaux d'énergie potentielle, toutes les transitions se produisent à la même fréquence (ce qui provoquerait par exemple la formation d'une simple raie dans un spectre d'absorption), ce qui est contredit par les observations expérimentales ;
- L'oscillateur harmonique ne prédit pas de dissociation de la liaison, quelle que soit l'énergie introduite dans le système.

Pour compenser ces deux problèmes, la solution est d'introduire des termes anharmoniques au modèle de l'oscillateur harmonique. Ces ajouts, en prenant l'énergie du potentiel de Morse comme :

$$V = hcD_e \left(1 - e^{-\beta(R-R_e)}\right)^2 \quad \text{avec} \quad \beta = \sqrt{\frac{\mu\omega^2}{2hcD_e}}, \quad (1.19)$$

avec D_e la profondeur du puits de potentiel (voir figures 1.4 et 1.6).

On peut donc résoudre l'équation de Schrödinger pour le potentiel de Morse et les niveaux d'énergie permis deviennent :

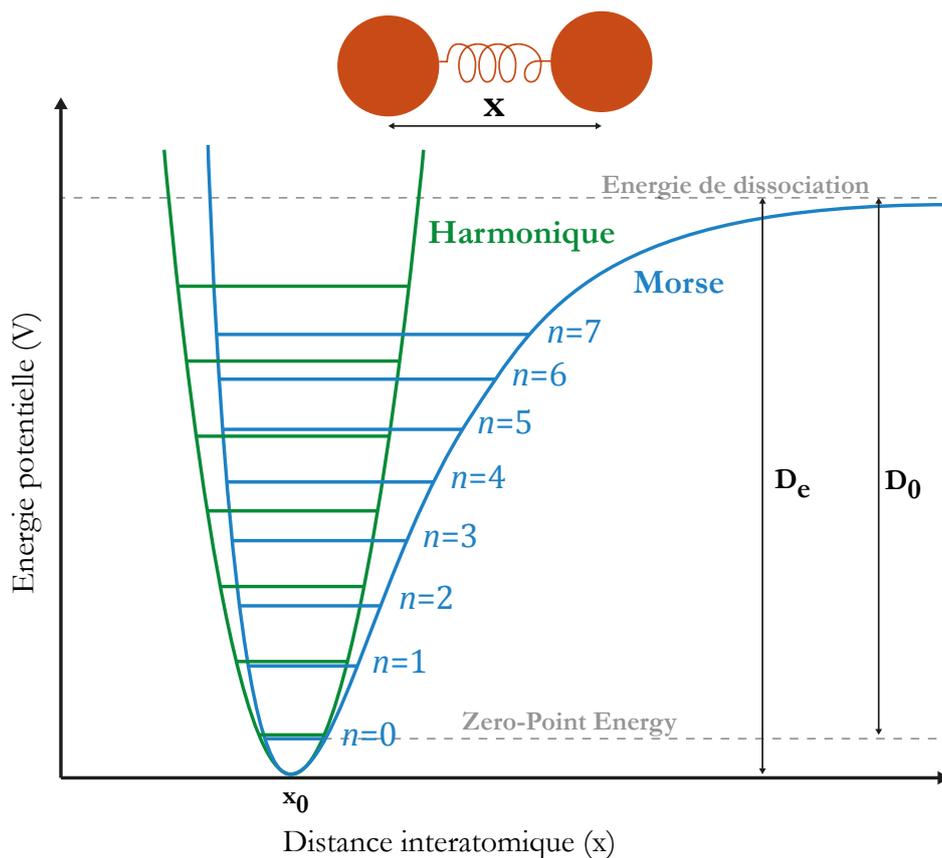


FIGURE 1.6 – Représentation schématique de l'énergie potentielle de l'oscillateur harmonique (en vert) et du potentiel de Morse (en bleu) avec les premiers niveaux d'énergie ($n = 0, 1, \dots, 7$).

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu} - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x_e \tilde{\nu} \quad \text{avec} \quad x_e = \frac{a^2 \hbar}{2\mu\omega} = \frac{\tilde{\nu}}{4D_e}, \quad (1.20)$$

avec x_e la constante d'anharmonicité de Morse. Le second terme de l'expression de $G(v)$ se soustrait au premier lorsque le terme quantique v augmente, rapprochant les niveaux d'énergie les uns des autres.

Les nombres d'onde des transitions entre les niveaux d'énergies $\Delta v = +1$ deviennent donc :

$$\Delta G_{v+1/2} = \tilde{\nu} - 2(v+1)x_e \tilde{\nu} + \dots \quad (1.21)$$

Enfin, pour déterminer la valeur de l'énergie de dissociation D_0 qui représente la somme de tous les niveaux d'énergie cumulés, on utilise la représentation de Birge-Sponer, qui somme les intervalles successifs $\Delta G_{v+1/2}$ de la ZPE à la limite de dissociation :

$$D_0 = \Delta G_{v+1/2} + \Delta G_{v+3/2} + \dots = \sum_v \Delta G_{v+1/2} \quad (1.22)$$

1.3.1.3 Effets de la substitution isotopique

En utilisant les formulations données dans le paragraphe précédent, il est possible de calculer les caractéristiques vibrationnelles de molécules substituées isotopiquement ⁶.

Nous prendrons ici l'exemple le plus simple : la molécule H₂ dont les trois isotopologues stables seront considérés : H₂, HD et D₂.

Les valeurs calculées sont présentées dans le tableau 1.2 et représentées dans la figure 1.7.

	Espèce chimique		
	H ₂	HD	D ₂
$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	4401.21	3813.1	3115.5
$x_e \tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	121.33	91.65	61.82
D_0 (kJ.mol ⁻¹)	432.07	435.51	439.61
μ (.10 ⁻²⁷ kg)	0.8367	1.1154	1.6722
k (N.m ⁻¹)	573	573	573
ω (.10 ¹⁴ s ⁻¹)	8.2751	7.1674	8.8537
E_0 (kJ.mol ⁻¹)	26.276	22.759	18.5872
$G(v = 1)$ (cm ⁻¹)	6328.82	5513.44	4534.46
$G(v = 2)$ (cm ⁻¹)	10244.71	8959.94	7402.38
E_1 (kJ.mol ⁻¹)	75.71	65.59	54.24
E_2 (kJ.mol ⁻¹)	122.55	107.18	88.55
$\nu_{1 \rightarrow 0}$ (cm ⁻¹)	4370.88	3790.19	3100.05
$\nu_{2 \rightarrow 1}$ (cm ⁻¹)	3915.89	3446.50	2868.22

TABLE 1.2 – Calcul des grandeurs vibrationnelles des isotopologues de H₂, les valeurs des termes $\tilde{\nu}$, $x_e \tilde{\nu}$ et D_0 sont issues des tables de [Huber & Herzberg \(1979\)](#). Les autres données du tableau sont issues des calculs décrits dans le paragraphe précédent.

On remarque que les énergies nécessaires à la dissociation des trois molécules sont très différentes, et c'est donc la structure globale de la liaison qui s'en trouve modifiée : l'énergie de dissociation de la liaison D-D est de 439.61 kJ.mol⁻¹, donc plus forte que celle la liaison H-H qui vaut 432.07 kJ.mol⁻¹.

6. Terme définit dans le lexique page 7.

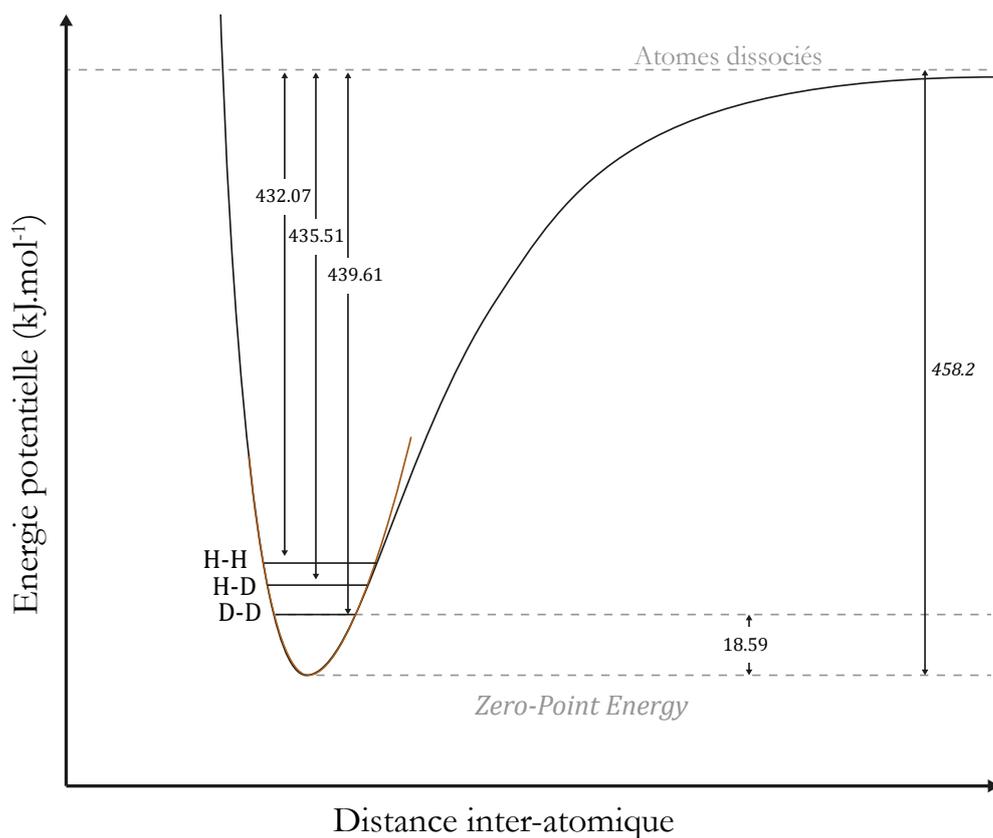


FIGURE 1.7 – Diagramme des niveaux d'énergie pour la molécule d'hydrogène. Les fréquences de vibrations fondamentales issues de [Huber & Herzberg \(1979\)](#) valent 4401 cm^{-1} pour H_2 , 3812 cm^{-1} pour HD et 3116 cm^{-1} pour D_2 .

Ce sont ces énergies de liaison (i.e. de dissociation) très légèrement différentes qui vont donner à différentes molécules substituées isotopiquement des comportements différents lors de changements de phase ou de réactions chimiques.

Mais une liaison chimique, et *a fortiori* une molécule, ne possèdent pas seulement une énergie issue de ses vibrations. Elles peuvent également accumuler ou relâcher de l'énergie grâce à leurs mouvements de rotation (énergie rotationnelle), de translation (énergie translationnelle) ou plus largement par la modification de la répartition de leurs électrons dans leur nuage électronique (énergie électronique).

1.3.2 Fractionnement isotopique à l'équilibre thermodynamique

Lors d'une réaction chimique à l'équilibre thermodynamique ⁷, il est possible de dresser une description exhaustive du mécanisme de fractionnement isotopique.

1.3.2.1 Équilibre thermodynamique d'une réaction chimique

Si l'on considère une réaction chimique typique entre deux composés :



où A et B sont deux molécules qui ont en commun un élément chimique X , dont iX et jX sont les isotopes léger et lourd, respectivement. On note avec $*$ la molécule, A ou B porteuse de l'isotope lourd jX .

Dans le cas d'une réaction à l'équilibre thermodynamique, nous pouvons écrire la constante de réaction, K , comme le rapport des activités chimiques des produits sur les réactifs :

$$K = \frac{[A^*]^a [B]^b}{[A]^a [B^*]^b}, \quad (1.24)$$

ou en exprimant via les fonctions de partitions :

$$K = \frac{(Q_{A^*}/Q_A)^a}{(Q_{B^*}/Q_B)^b}, \quad (1.25)$$

où chaque fonction de partition moléculaire (ou atomique) ⁸ Q_x est une grandeur thermodynamique qui représente les différentes contributions énergétiques vibrationnelles, rotationnelles et translationnelles caractéristiques du composé x .

7. Voir **Équilibre chimique** dans le lexique page 7.

8. Terme définit dans le lexique page 7.

1.3.2.2 Formalisation de la fonction de partition Q

Chaque composé chimique possède en effet des caractéristiques intrinsèques qui définissent ses différents niveaux d'énergies.

Distribution de Boltzmann

Les caractéristiques d'une liaison, et donc d'une molécule diatomique, qui représentent le type de molécule étalon à partir duquel les descriptions physiques de la liaison chimique sont faites, déterminent son comportement dans les réactions chimiques.

L'application de la théorie des gaz à un très grand nombre de molécules implique que les caractéristiques décrites soient données sous la forme d'une distribution probabiliste, donnant des informations sur la répartition du caractère donné sur toute la population moléculaire : la distribution de Boltzmann (à une pression de 1 bar et à une température de 25 °C, la densité moléculaire est d'environ 24×10^{18} molécules.cm⁻³).

Cette description statistique du comportement des espèces chimiques dans un gaz respecte une loi de probabilité de type loi normale, et permet notamment de donner la répartition dans un gaz, à une température donnée, des niveaux d'énergies occupés par des atomes ou des molécules. Dans la relation ci-dessous, la distribution de Boltzmann des énergies internes moléculaires nous permet de donner le rapport des densités de molécules n_i ayant une énergie interne E_i sur la densité des molécules au niveau fondamental n_0 en fonction de la température.

$$\frac{n_i}{n_0} = g_i \cdot e^{-E_i/k_B T} . \quad (1.26)$$

Ce qui permet aussi de calculer l'énergie moyenne du gaz en sommant toutes les contributions des niveaux d'énergie sur le nombre de molécules à ce niveau d'énergie dans la distribution de Boltzmann :

$$\bar{E} = \frac{\sum_i n_i E_i}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i g_i \cdot E_i \cdot e^{-E_i/k_B T}}{\sum_i g_i \cdot e^{-E_i/k_B T}} . \quad (1.27)$$

Le dénominateur est appelé fonction de partition Q , sa description donne la contribution de chacune des énergies d'une molécule sur toute la distribution de Boltzmann.

On regroupe et quantifie ces caractéristiques sous quatre catégories, ou contributions à la fonction de partition principale, les fonctions de partitions partielles électroniques, vibrationnelle q_v , translationnelle q_t et rotationnelle q_r . Dans ce travail, nous négligerons les contributions électroniques, de part le fait qu'aux températures considérées, la très grande majorité des atomes et molécules sont dans leur état électronique fondamental. On peut exprimer Q_X comme le produit des trois fonctions partielles restantes du composé X :

$$Q_X = q_v^X \cdot q_t^X \cdot q_r^X, \quad (1.28)$$

La constante d'équilibre K de la réaction d'échange isotopique devient donc :

$$K = \left(\frac{q_v^{A^*} q_t^{A^*} q_r^{A^*}}{q_v^A q_t^A q_r^A} \right)^a \cdot \left(\frac{q_v^B q_t^B q_r^B}{q_v^{B^*} q_t^{B^*} q_r^{B^*}} \right)^b. \quad (1.29)$$

En regroupant les contributions partielles entre elles, nous pouvons également exprimer la constante d'équilibre comme la succession des différents rapports de fonctions de partitions partielles :

$$K = C_v \cdot C_t \cdot C_r, \quad (1.30)$$

avec

$$C_v = \left(\frac{q_v^{A^*}}{q_v^A} \right)^a \cdot \left(\frac{q_v^B}{q_v^{B^*}} \right)^b, \quad C_t = \left(\frac{q_t^{A^*}}{q_t^A} \right)^a \cdot \left(\frac{q_t^B}{q_t^{B^*}} \right)^b, \quad C_r = \left(\frac{q_r^{A^*}}{q_r^A} \right)^a \cdot \left(\frac{q_r^B}{q_r^{B^*}} \right)^b. \quad (1.31)$$

1.3.2.3 Fonctions de partition partielles

On exprime les différents termes contributifs de la fonction de partition totale comme :

- Le terme vibrationnel q_v , qui ne concerne que les molécules, et est extrait de l'expression des niveaux d'énergies vibrationnelles autorisés lorsqu'on traite la liaison chimique comme

un oscillateur harmonique (voir paragraphe précédent). Les niveaux d'énergie autorisés sont :

$$E_v = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad (1.32)$$

et en sommant tous les termes possibles pour une molécule de forme simple, diatomique, on obtient la forme simplifiée :

$$q_v = \frac{e^{-h\nu/2k_B T}}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} = \frac{e^{-U/2}}{1 - e^{-U}} \quad U = -h\nu/k_B T, \quad (1.33)$$

ou plus généralement, pour une molécule non linéaire polyatomique de i atomes ayant des modes vibrationnels l , on donne :

$$q_v = \prod_l \frac{e^{-U/2}}{1 - e^{-U}}, \quad (1.34)$$

avec $n = 6$ pour les molécules non linéaires et 5 pour les molécules linéaires ;

- Le terme translationnel, pour atomes et molécules :

$$q_t = \left[\frac{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k_B \cdot T}{h^2} \right]^{3/2}; \quad (1.35)$$

- Le terme rotationnel, qui diffère selon la symétrie de la molécule. Pour les molécules symétriques, les états énergétiques rotationnels autorisés valent :

$$E_r = \frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2 I} \quad (1.36)$$

où j est le nombre quantique de rotation et I le moment d'inertie de la molécule.

Pour une molécule diatomique, $I = \mu r^2$ où μ est la masse réduite (voir paragraphe précédent et relation 1.11) et r est la distance inter-atomique. A partir des valeurs autorisées de j , on établit :

$$q_r = \sum (2j+1) e^{E_r/kT}, \quad (1.37)$$

et en simplifiant et en intégrant cette expression, on obtient pour une molécule diatomique :

$$q_r = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2}, \quad (1.38)$$

où σ est le nombre de symétries de la molécule et est égal au nombre d'orientations possibles de la molécule dans l'espace : $\sigma = 1$ pour les molécules diatomiques hétéronucléaires (CO où $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$) et $\sigma = 2$ pour les molécules diatomiques homonucléaires comme $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ ou triatomiques symétriques comme $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$.

Pour les molécules assymétriques non linéaires, la fonction de partition q_r est donnée par :

$$q_r = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_A I_B I_C)^{1/2} (k_B T)^{3/2}}{\sigma h^3}, \quad (1.39)$$

où I_A , I_B et I_C sont les moments d'inertie principaux de la molécule.

1.3.2.4 Expression des rapports de fonctions de partitions

Le rapport des fonctions de partitions **translationnelles** prend la forme :

$$\frac{q_t^{A^*}}{q_t^A} = \left(\frac{m_{A^*}}{m_A} \right)^{3/2}. \quad (1.40)$$

Pour le rapport des fonctions de partitions **rotationnelles** :

$$\frac{q_r^{A^*}}{q_r^A} = \prod_A \frac{I_A}{\sigma_A} = \frac{I_{A^*} \sigma_A}{\sigma_{A^*} I_A}. \quad (1.41)$$

La contribution **vibrationnelle**, enfin, est donnée par la relation 1.32 :

$$q_v^A = \prod_j \frac{e^{-U_j/2}}{1 - e^{-U_j}} \quad (1.42)$$

où la série est un produit sur toutes les fréquences de vibrations j autorisées par le calcul du potentiel de Morse de la molécule A . Pour les molécules linéaires (comme CO_2) $j = 3n - 5$ où n est le nombre d'atomes de la molécule. Pour les autres molécules, il existe $j = 3n - 6$ fréquences de vibrations différentes.

La contribution $q_v^{A^*}/q_v^A$ à la constante d'équilibre vaut donc :

$$\frac{q_v^{A^*}}{q_v^A} = \prod_j \frac{e^{-U_j/2}}{1 - e^{-U_j}} = \frac{e^{-U_{j^*}/2}}{1 - e^{-U_{j^*}}} \cdot \frac{1 - e^{-U_j}}{e^{-U_j/2}} \quad (1.43)$$

1.3.2.5 Théorème de Teller-Redlich

Le rapport des fonctions de partitions des espèces substituées $a^i X$ et $a^j X$, que l'on recherche dans l'expression 1.25, devient donc :

$$\frac{Q_{A^*}}{Q_A} = \frac{q_t^{A^*}}{q_t^A} \cdot \frac{q_r^{A^*}}{q_r^A} \cdot \frac{q_v^{A^*}}{q_v^A} = \left(\frac{m_{A^*}}{m_A}\right)^{3/2} \cdot \frac{I_{A^*}\sigma_A}{\sigma_{A^*}I_A} \cdot \frac{e^{-U_{j^*}/2}}{e^{-U_j/2}} \cdot \frac{1 - e^{-U_j}}{1 - e^{-U_{j^*}}} \quad (1.44)$$

Cette relation peut être simplifiée grâce au théorème spectroscopique de Teller-Redlich (Urey (1947), Schauble (2004) et Angus et al. (1936) pour plus de détails sur la dérivation et les origines de cette expression.) qui relie les fréquences de vibrations, les moments d'inerties et les masses moléculaires d'espèces substituées isotopiquement par rapport à l'espèce échangée, considérée comme atomiquement pure a dans la relation suivante) :



Pour la molécule A , son isotopologue A^* possédant un isotope lourd de l'élément a , la relation de Teller-Redlich qui donne le rapport de leurs fréquences de vibration en fonction de leur masse est :

$$\frac{\nu_{A^*}}{\nu_A} = \sqrt{\frac{(m_a/m_{a^*})^3}{(m_A/m_{A^*})^3 \cdot (I_A/I_{A^*})^2}} \quad (1.46)$$

En insérant cette expression dans la relation 1.44 avec la définition de U donnée par la relation ??, on peut exprimer β_A comme le facteur de fractionnement isotopique théorique entre l'espèce moléculaire A et une hypothétique espèce chimique monoatomique de la même espèce que l'isotope dont nous cherchons à décrire l'échange (nous pourrions aussi bien le noter α_{A-a} dans le cas présent) :

$$\beta_A = \alpha_{A-a} = \frac{\sigma_A}{\sigma_{A^*}} f^A = \prod_j \frac{U_{j^*}}{U_j} \cdot \frac{e^{-U_{j^*}/2}}{e^{-U_j/2}} \cdot \frac{1 - e^{-U_j}}{1 - e^{-U_{j^*}}} \quad (1.47)$$

On peut exprimer de la même manière le facteur de fractionnement entre l'espèce B et l'espèce b atomique :

$$\beta_B = \frac{\sigma_B}{\sigma_{B^*}} f^B = \prod_j \frac{U_{j^*}}{U_j} \cdot \frac{e^{-U_{j^*}/2}}{e^{-U_j/2}} \cdot \frac{1 - e^{-U_j}}{1 - e^{-U_{j^*}}} \quad (1.48)$$

1.3.2.6 Expression du facteur de fractionnement isotopique

Dans le cas, comme dans celui que nous avons pris au début de cette démonstration, d'une réaction d'échange isotopique entre une espèce A et une espèce B ; ou l'atome échangé est considéré le même du point de vue des molécules A et B , alors on peut exprimer le facteur de fractionnement isotopique entre A et B comme :

$$\alpha_{A-B} = \frac{\sigma_A \cdot \sigma_{B^*}}{\sigma_{A^*} \cdot \sigma_B} \cdot \frac{f^A}{f^B} = \frac{\beta_A}{\beta_B} \quad (1.49)$$

Comme souligné par Urey (1947), Bigeleisen & Mayer (1947), le rôle de la température sur l'équilibre isotopique d'une réaction chimique est très important, ce que démontre les relations ?? et 1.47 :

- A basse température (i.e. U très élevée), le terme en $(1 - e^{-U})$ tend vers 1. La relation 1.47 se simplifie, et :

$$\beta_A = \prod_j \frac{U_{j^*}}{U_j} \cdot \frac{e^{-U_{j^*}/2}}{e^{-U_j/2}} \quad (1.50)$$

- A haute température, (i.e. $h\nu/k_B T \gg 2\pi$ Weston (1999)), il est possible de simplifier la relation 1.47, en combinant deux développements mathématiques Bigeleisen & Mayer (1947) :

$$\beta_A = 1 + \sum_j \frac{\Delta(U_j^2)}{24} \quad \text{et} \quad \Delta \sum_i \nu_i^2 = \frac{m_{a^*} - m_a}{m_{a^*} \times m_a} \cdot \frac{1}{4\pi^2} A, \quad (1.51)$$

avec m_a et m_{a^*} les masses respectives des isotopes a et a^* échangés au cours de la réaction. Cette expression nous permet de donner

$$\beta_A \approx 1 + \frac{h}{96\pi^2 k_B T} \frac{m_{A^*} - m_A}{m_{A^*}} A. \quad (1.52)$$

Cette relation (1.52) montre bien le rapport étroit entre la différence de masse des isotopes d'un système isotopique relativement à leur masse normalisée :

$$\alpha \equiv \frac{\Delta m}{m}, \quad (1.53)$$

signifiant globalement, que plus la différence de masse entre les isotopes est grande relativement à la masse de l'élément chimique considéré, plus le fractionnement isotopique (exprimé ici par α) sera grand en intensité (c'est à dire de plus en plus différent de 1).

On obtient, grâce aux relations 1.49 et 1.52 et à l'approximation $\ln(1 + \epsilon) \approx \epsilon$:

$$\ln \alpha_{A-B} \approx \left(\frac{1}{m_a} - \frac{1}{m_{a^*}} \right) \frac{h}{96\pi^2 k_B T} (A_A - A_B), \quad (1.54)$$

où A_A et A_B sont les constantes issues de la somme des forces de liaison pour les substances A et B.

Il est important de préciser ici que les mesures expérimentales réalisées depuis ces développements théoriques montrent une grande concordance avec les approximations de haute température proposées par [Matsuhisa et al. \(1978\)](#), [Weston \(1999\)](#), [Young et al. \(2002\)](#). Les estimations sont en accord pour des gammes de températures très grandes, parfois bien en dessous de la limite donnée dite de *haute température*. Malgré quelques légères déviations dans des conditions proches des limites de l'approximation, la constante d'équilibre θ à haute température reste la meilleure référence pour discuter des processus de fractionnements isotopiques.

1.3.3 Fractionnement isotopique cinétique

Au delà des processus à l'équilibre il existe aussi des processus dits *cinétiques* qui sont aussi associés à des effets isotopiques, dus aux légères différences dans les taux des réactions

impliquant des espèces substituées.

Dans le cas d'une réaction telle que :



où les taux de réaction k_A et k_B correspondent à la réaction dans le sens de la gauche vers la droite (formation des composés A^* et B) et dans le sens inverse (formation de B^* et A), respectivement.

L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque les réactifs réagissent entre eux au même rythme que les produits, et où les quantités des différentes espèces ne varient plus dans le temps. Dans cette situation d'équilibre, la description du comportement isotopique est telle que décrite dans la partie précédente, où

$$\alpha_{eq} \equiv \frac{[A^*]^a [B]^b}{[A]^a [B^*]^b}. \quad (1.55)$$

Les processus chimiques hors de ces états d'équilibres sont fréquents. On les retrouve dans la majorité des réactions biochimiques, dont les sens de réactions et les cinétiques sont influencées par de nombreuses enzymes ou catalyseurs. Dans les phases gazeuses, on trouve également les processus de diffusion, dont la source est à chercher dans les différences de vitesse des molécules dont l'énergie cinétique moyenne est normalisée le long d'une distribution de Boltzmann. Enfin, ces processus se retrouvent également dans le formalisme de la distillation de Rayleigh, qui décrit les comportements isotopiques des réactifs et des produits dans des réactions dont le caractère est volontairement (par retrait de produits par exemple) ou non, placé hors équilibre thermodynamique.

1.3.3.1 Formalisme cinétique des réactions hors équilibre

La description des réactions chimiques hors équilibre avec la théorie de l'état de transition nous informe que les réactions chimiques suivent une courbe d'énergie potentielle définie, et qu'une barrière énergétique sépare les régions de l'espace correspondant aux réactifs et aux

produits (voir figure 1.8).

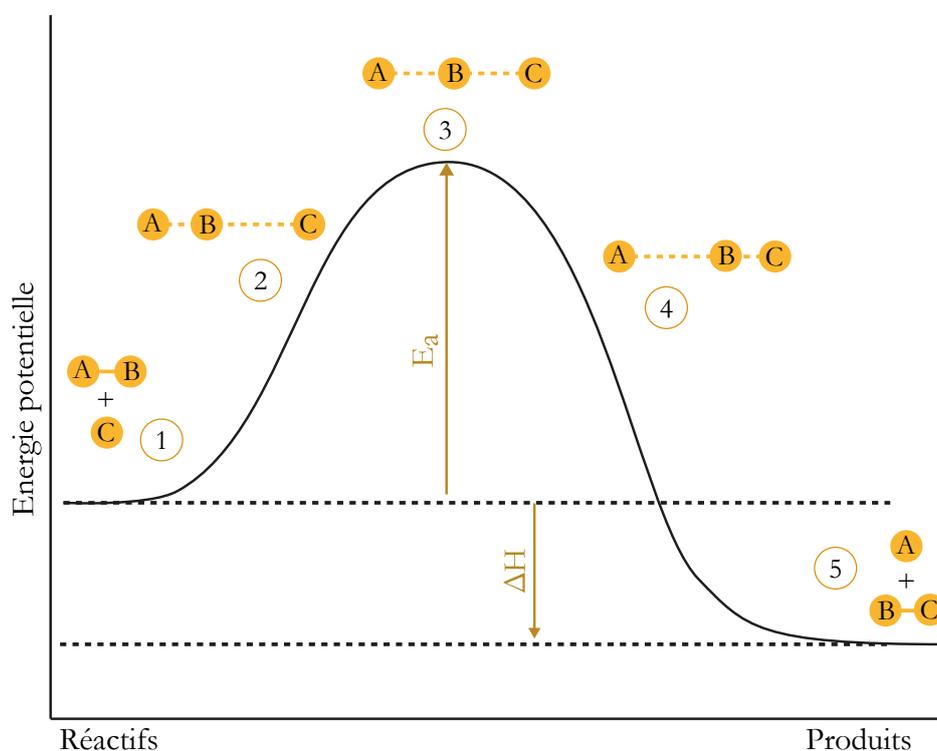


FIGURE 1.8 – Représentation d’une réaction chimique et de sa courbe d’énergie potentielle. On remarque la barrière énergétique correspondant ici à la formation d’un complexe intermédiaire métastable (étape 3) avec l’énergie d’activation E_a . Les étapes 1 et 5 correspondent aux deux extrémités de la réaction, lorsque les molécules (AB ou BC) ne sont plus en interaction avec les atomes (C et A selon le côté). ΔH correspond à la différence d’enthalpie de formation des composés de part et d’autre de la barrière énergétique, et correspond de fait à l’enthalpie de la réaction $AB + C \rightleftharpoons A + BC$.

L’état de transition est représenté dans la figure 1.8 en haut de la barrière énergétique (numéro 3). La réaction dans le sens exposé dans la figure (des réactifs vers les produits) se fait à une vitesse, à un taux de réaction qui dépend de la température, mais également et surtout de l’amplitude de la barrière énergétique, appelée énergie d’activation de la réaction (notée E_a).

La substitution isotopique d’un composé réactif modifie légèrement cette énergie d’activation de la réaction, et donc son taux de réaction (noté k_1 ou k_2 dans l’expression de la réaction au dessus).

On peut définir pour une réaction donnée impliquant un transfert d’un isotope lourd ⁽²⁾ une constante de vitesse de réaction k_2 :



et la réaction identique, mais sans isotope lourd impliqué, le label (1) de l'équation suivante marquant l'isotope léger majoritaire :



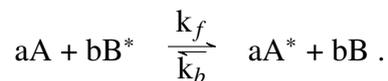
Les différences entre les énergies d'activation de ces deux réactions vont modifier légèrement leur taux de réaction, et on a donc le facteur de fractionnement isotopique entre A et B :

$$\alpha_{cin} = \frac{k_2}{k_1}, \quad (1.58)$$

soit le rapport des vitesses de réactions de la réaction de transfert isotopique relativement à la réaction sans transfert.

Comme démontré par Bigeleisen (1949) et décrit exhaustivement par Casciotti (2009), Young et al. (2002) et Mariotti et al. (1981), ces facteurs de fractionnements isotopiques cinétiques, ont des valeurs qui sont proches de celles des facteurs de fractionnement à l'équilibre, bien que souvent légèrement inférieures.

Cette manière de décrire le fractionnement isotopique s'applique à des réactions se produisant dans les deux sens (relation 1.23) mais à des taux de réaction différents (tels que calculés au dessus) :



Dans cette situation, le facteur de fractionnement isotopique est donné par le rapport des facteurs de fractionnements isotopiques des réactions *forward* et *backward*⁹ donnés par la relation 1.58 :

9. Littéralement *forward* : vers l'avant, c'est à dire vers la formation de A* et B, et *backward*, vers l'arrière, la réaction en sens inverse, avec la formation de A et de B*.

$$\alpha_{cin}^{A/B} = \frac{\alpha_f}{\alpha_b} = \frac{\frac{k_{f2}}{k_{f1}}}{\frac{k_{b2}}{k_{b1}}} . \quad (1.59)$$

Application à une réaction hors équilibre

On a par exemple, dans le cas de la réaction hors équilibre où un atome de carbone est échangé (pouvant être ^{12}C ou ^{13}C) :



des valeurs de rapports de taux de réactions pour les réactions :

$$k_f = \frac{k_{f,12}}{k_{f,13}} = 1.013 \quad (1.60)$$

$$k_b = \frac{k_{b,12}}{k_{b,13}} = 1.022 \quad (1.61)$$

et donc une valeur de α pour la réaction entière :

$$^{13}\alpha_{\text{HCO}_3/\text{CO}_2} = \frac{k_f}{k_b} = 1.00897 \quad (1.62)$$

On a donc, hors équilibre, la formation de HCO_3^- enrichi en ^{13}C .

1.3.3.2 Modèle cinétique des gaz

Si l'on considère des espèces gazeuses dans un environnement clos, il est possible de décrire leur comportement global grâce à l'expression des distributions de Maxwell-Boltzmann.

Cette description, connue également comme le modèle cinétique des gaz, part du principe que la seule contribution à l'énergie des espèces gazeuses vient de l'énergie cinétique des molécules. Pour décrire correctement la dynamique des interactions moléculaires dans un gaz, quelques hypothèses préalables sont nécessaires :

- Le gaz est constitué de molécules de masse m dont le mouvement est aléatoire ;
- La taille des molécules est négligeable, dans le sens où leur diamètre est très inférieur à la

distance qu'elles parcourent entre deux collisions ;

- Les molécules interagissent seulement par de très rares et très brèves collisions élastiques, c'est à dire des collisions où l'énergie cinétique totale des molécules est conservée.

Par extension, on considère que les énergies moyennes des molécules d'un gaz sont toutes identiques, et que, puisque nous considérons seulement leur énergie cinétique, toutes les molécules ont la même énergie cinétique. Ce qui nous permet d'exprimer, pour deux molécules gazeuses substituées isotopiquement a et b , leur énergie cinétique respective :

$$KE = \frac{1}{2}m_a v_a^2 = \frac{1}{2}m_b v_b^2 \quad (1.63)$$

Sachant que ces molécules sont substituées et ont de fait des masses m_a et m_b différentes, la vitesse de l'isotopologue le plus léger sera plus importante que celle de l'isotopologue lourd.

On peut exprimer le rapport des coefficients de diffusion comme le rapport des racines des masses (puisque D_0 le coefficient de diffusion est proportionnel à la vitesse v et inversement proportionnel à la masse réduite du composé). On obtient donc, telle que simplifiée par [Young et al. \(2002\)](#), la relation :

$$\alpha_{\text{diff}} = \frac{D_a}{D_b} = \left(\frac{\mu_a}{\mu_b} \right)^{1/2} \quad (1.64)$$

Application à la diffusion du CO₂ dans l'air.

Pour les molécules de CO₂ diffusant dans l'air ($m_{\text{air}} = 28.92$ u.m.a.) on obtient des valeurs de masses réduites $\mu_{^{12}\text{CO}_2} = 0.0573$ et $\mu_{^{13}\text{CO}_2} = 0.0568$.

On a donc la valeur du facteur de fractionnement isotopique par diffusion valant le rapport des coefficients de diffusion :

$$\alpha_{\text{diff}} = \frac{D_{^{12}\text{CO}_2}}{D_{^{13}\text{CO}_2}} = \left(\frac{\mu_{^{12}\text{CO}_2}}{\mu_{^{13}\text{CO}_2}} \right)^{1/2} = \left(\frac{0.0573}{0.0568} \right)^{1/2} = 1.0044 \quad (1.65)$$

Par simple mécanisme de diffusion dans l'air, on observe donc un fractionnement isoto-

pique d'environ 4.4 ‰ .

1.3.3.3 Distillation de Rayleigh

Le processus de distillation ou de fractionnement dit de *Rayleigh* est un processus important dans les systèmes naturels. Il s'agit en fait de la combinaison d'un processus de fractionnement isotopique d'équilibre ou cinétique (avec un facteur de fractionnement α constant au cours du processus) lorsqu'un des produits ou des réactifs est progressivement retiré du système réactif ou du réservoir où la réaction se produit.

Ce mécanisme est observé notamment lors de changement d'état physique (condensation, cristallisation, dégazage volcanique par exemple) ou lors de distillation par retrait d'un des produits d'une réaction chimique.

Nous appliquerons ces équations à un système simple d'équilibre vapeur-liquide, ou plus simplement à un processus de condensation.

Soient $R_l = (A^*/A)_l$ et $R_v = (A^*/A)_v$ les rapports isotopiques de A de la phase liquide et de la phase vapeur, respectivement, et α le coefficient de fractionnement isotopique liquide-vapeur, respectant la relation :

$$R_l = \alpha R_v . \quad (1.66)$$

Dans le cas d'une distillation de Rayleigh, on considère qu'à chaque instant, la quantité de vapeur condensée sous forme liquide est retirée du système, ne permettant pas une équilibration thermodynamique entre les deux phases.

Il est donc possible d'exprimer la perte en isotopes de la phase vapeur par incrément de temps en fonction de sa composition, maintenant dans le même temps le bilan de masse du système (tous les atomes composant la phase liquide sont perdus dans la phase vapeur à chaque moment de la condensation) :

$$dR_v = \alpha R_v, \quad (1.67)$$

ou, en exprimant cette relation avec les rapports isotopiques :

$$\frac{dA^*}{dA} = \alpha \left(\frac{A^*}{A} \right)_v, \quad (1.68)$$

ce qui peut également s'exprimer :

$$\frac{dA^*}{A^*} - \frac{dA}{A} = (\alpha - 1) \left(\frac{dA}{A} \right)_v, \quad (1.69)$$

relation que l'on peut simplifier en introduisant le terme f qui représente la fraction de matériel originel retiré du système. f varie donc toujours de 1 à 0 et on l'exprime comme le ratio des atomes restant dans le système à un moment donné relativement à ceux présents au début de la réaction (indice i) :

$$f = \frac{A^* + A}{A_i^* + A_i}. \quad (1.70)$$

En général, l'abondance de l'isotope minoritaire A^* fait que nous pouvons admettre que :

$$f \cong \frac{A}{A_i}, \quad (1.71)$$

ce qui nous amène à :

$$d \ln f \cong d \ln A - d \ln A_i = d \ln A, \quad (1.72)$$

puisque $d \ln A_i = 0$.

Il est également remarquable que la partie gauche de la relation 1.69 est égale à $d \ln R$ où $R = A^*/A$ du réservoir restant, ici la vapeur.

On obtient donc :

$$d \ln R = (\alpha - 1) d \ln f, \quad (1.73)$$

qui est la relation fondamentale du développement de la distillation de Rayleigh.

α étant constant, il est aisé d'intégrer la relation 1.73, qui nous donne la seconde relation de Rayleigh :

$$\left(\frac{R}{R_i} \right) = f^{\alpha-1}, \quad (1.74)$$

d'où il est simple d'extraire les valeurs des compositions isotopiques avec les écritures que l'on connaît (données dans la partie initiale de ce chapitre) dans n'importe quel cas spécifique, ici la condensation d'une phase vapeur. On a donc pour la phase liquide :

$$\left(\frac{1000 + \delta_l}{1000 + \delta_{l,i}} \right) = f^{\alpha_{l-v}-1}, \quad (1.75)$$

et pour la phase vapeur :

$$\left(\frac{1000 + \delta_v}{1000 + \delta_{v,i}} \right) = f^{\alpha_{l-v}-1}, \quad (1.76)$$

avec :

$$\alpha_{l-v} = \left(\frac{1000 + \delta_v}{1000 + \delta_{v,i}} \right), \quad (1.77)$$

ou encore :

$$\delta_l = 1000(f^{\alpha-1} - 1). \quad (1.78)$$

Ces multiples relations nous permettent notamment de prédire le comportement isotopique

des différents réservoirs au cours de la transformation physique (ici la condensation).

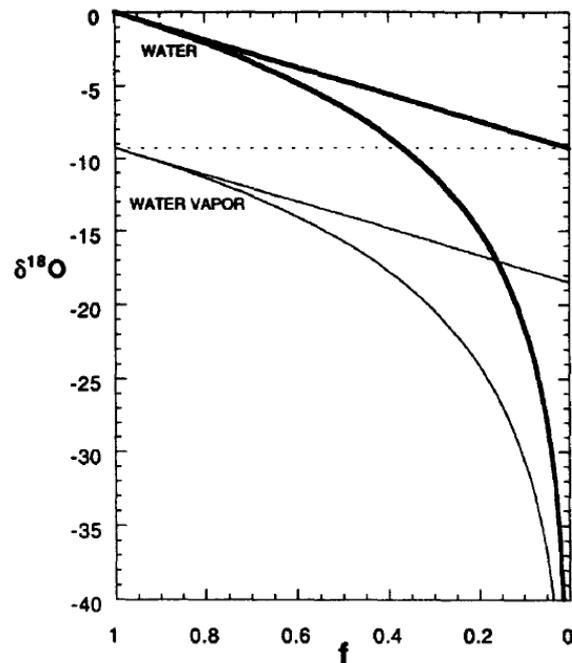


FIGURE 1.9 – Représentation graphique des valeurs en $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau liquide (ligne épaisse) et vapeur (ligne fine) en fonction de la fraction résiduelle de vapeur f en système ouvert et fermé. Les tendances en système fermé sont presque linéaires, alors qu'en système ouvert (distillation de Rayleigh) elles sont très incurvées et prédisent une valeur très faible pour $f = 1$. Les pointillés représentent la valeur en $\delta^{18}\text{O}$ de la vapeur d'eau initiale. Figure issue de Criss (1999).

En appliquant les relations précédentes au système isotopique de l'oxygène pour une distillation de Rayleigh lors de la condensation de vapeur d'eau, on obtient la relation suivante, dont la représentation graphique est donnée dans la figure 1.9.

$$\delta^{18}\text{O} = 1000(f^{\alpha_{l-v}^{18/16}} - 1) \quad (1.79)$$

1.3.4 Bilan de masse et mélange isotopique

Le cas du mélange isotopique est relativement simple. Dans le cas d'un réservoir qui est formé d'un mélange de pôles de compositions isotopiques connues, sa composition propre sera proportionnelle à la contribution relative de chacun de ces derniers.

Cette explication est plus explicite lorsqu'elle est illustrée par un graphique :

Si l'on considère les pôles de compositions isotopiques données (admettons δ^i pour le pôle i

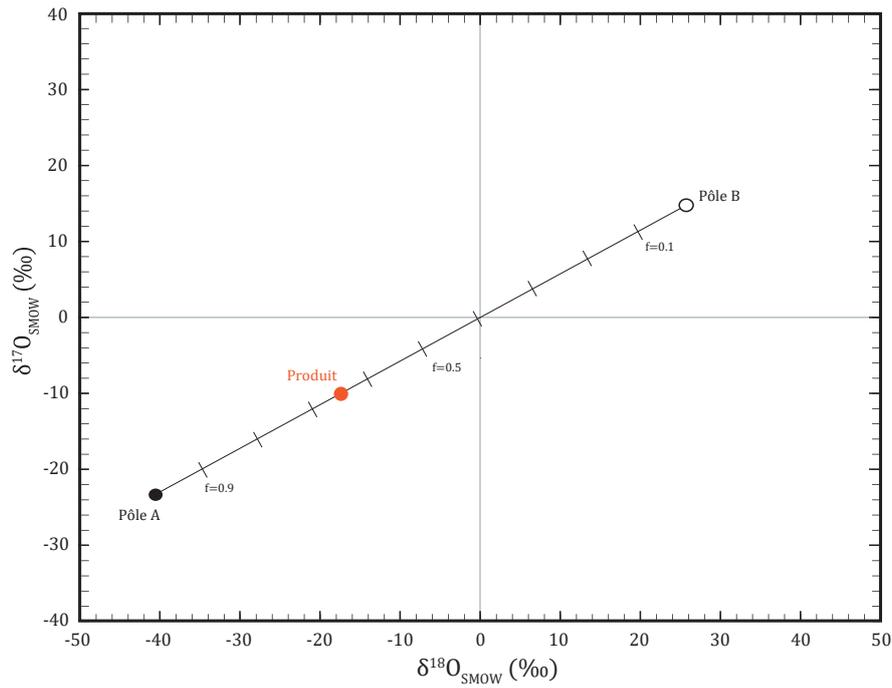


FIGURE 1.10 – Représentation graphique du processus de mélange isotopique entre deux pôles A et B de composition isotopique établie. La composition isotopique du produit du mélange est fonction des compositions isotopiques des pôles d’origine et de la contribution de chacun de ces deux pôles.

de contributions relatives f_i), alors la composition isotopique du réservoir r résultant du mélange aura la valeur :

$$\delta^r = \sum_i \delta^i \cdot f_i, \quad (1.80)$$

avec :

$$\sum_i f_i = 1. \quad (1.81)$$

Dans le cas de la figure donnée ci dessus, les pôles A et B ont des compositions isotopiques fixes, $\delta^{17}\text{O}_A = -23 \text{ ‰}$; $\delta^{18}\text{O}_A = -41 \text{ ‰}$ et $\delta^{17}\text{O}_B = 14.5 \text{ ‰}$; $\delta^{18}\text{O}_B = 26 \text{ ‰}$.

La composition isotopique du produit P du mélange des deux pôles est donnée par la relation :

$$\delta^P = f_A \cdot \delta^A + (1 - f_A) \cdot \delta^B, \quad (1.82)$$

en considérant la relation 1.81 définissant $f_B = 1 - f_A$.

On obtient donc pour une contribution relative du pôle A de 0.65 (et donc 0.35 pour le pôle B), une composition isotopique pour le produit P de

$$\delta^{17}\text{O}^P = -23 \cdot 0.65 + 0.35 \cdot 14.5 = -9.875\text{‰} \quad (1.83)$$

$$\delta^{18}\text{O}^P = -41 \cdot 0.65 + 0.35 \cdot 26 = -17.55\text{‰} \quad (1.84)$$

Cette relation, résultat du bilan de masse de la réaction, est l'application analytique du *décompte* de tous les isotopes présents dans le mélange, relativement à la contribution de chacun des pôles.

1.4 Application à un système tri-isotopique

Dans cette section, qui clôturera ce chapitre, nous prendrons en exemple une réaction impliquant un système isotopique triple, afin d'en donner une description exhaustive et de mettre dans le contexte les multiples processus vu précédemment.

Étant donné le champ de recherche dans lequel s'inscrit cette thèse, nous avons choisi de présenter ici le système isotopique de l'oxygène.

1.4.1 Système isotopique de l'oxygène

L'oxygène possède trois isotopes stables (tableau 1.1), dont les caractéristiques sont données dans le tableau 1.3.

Chimiquement, ces trois isotopes sont très semblables étant donné que la réactivité chimique

Symbole atomique	O
Numéro atomique	8
Masse (u.m.a)	15.999
Isotopes et abondances	^{16}O , 99.757%; ^{17}O , 0.038%; ^{18}O , 0.205%
Point de fusion (1 atm)	-218.79 °C
Point d'ébullition	-182.96 °C
Valences communes	2, 1, -1, -2
Rayon ionique	136 - 140 pm
Electronégativité	3.44
Première énergie d'ionisation	1313.9 kJ/mol
Abondance chondritique (CI)	46 wt%
Abondance BSE	44 wt%
Abondance crustale	47 wt%
Abondance dans l'eau de mer	89 wt%
Abondance dans le noyau	0.005-0.05 wt%

TABLE 1.3 – Caractéristiques physiques et chimiques de l'oxygène.

est surtout soumise au comportement du nuage électronique (ici le même pour les trois isotopes). Mais leur origine et leurs caractéristiques physiques sont complètement différentes.

L'étude des compositions isotopiques en oxygène des réservoirs et roches terrestres ou extraterrestres est pléthorique, et le lecteur est invité à consulter la riche bibliographie sur le sujet pour approfondir sa connaissance de la systématique isotopique de l'oxygène dans les météorites (Clayton (1993), Thiemens et al. (2012), Wasson (2000)) ou dans les espèces atmosphériques (Bao (2015), Brenninkmeijer et al. (2003), Thiemens (2003, 2006), Thiemens et al. (2001, 2012)).

A compter de cette section, les notations des différentes espèces substituées isotopiquement changent pour s'adapter au système isotopique de l'oxygène. Les indices des masses, fréquences de vibrations ou vitesses reporteront aux isotopes de l'oxygène (i.e. m_{17} est donc la masse de l'isotope 17 de l'oxygène, ν_{18} la fréquence de vibration de la liaison comportant un isotope 18 de l'oxygène).

1.4.2 Grandeurs et notations issues de la théorie

Comme démontré dans la section 1.3.2, en utilisant les notations introduites à la section 1.1, il est possible de décrire le comportement d'un couple d'isotopes selon les expressions suivantes :

$$\delta \equiv (R_{\text{échantillon}}/R_{\text{standard}}) - 1, \quad (1.85)$$

ou comme utilisé par [Hulston & Thode \(1965\)](#) puis par [Miller \(2002\)](#), [Ono et al. \(2006\)](#) et [Young et al. \(2002\)](#) :

$$\delta' \equiv \ln(R_{\text{échantillon}}/R_{\text{standard}}), \quad (1.86)$$

qui permet une simplification des calculs dans de très nombreuses situations, en linéarisant l'expression des α .

On a donc de fait :

$$\delta' = \ln(\delta + 1). \quad (1.87)$$

Comme démontré dans la partie précédente, le calcul des rapports de fonctions de partitions réduites a introduit le terme β qui correspond au facteur de fractionnement isotopique entre un composé moléculaire et un composé fictif purement atomique. On donnera donc les grandeurs $^{17}\beta$ et $^{18}\beta$ d'un composé donné, respectivement pour les rapports des molécules portant les isotopes 17 et 18 de l'oxygène.

On peut dès lors introduire les notations κ et θ , dérivées des démonstrations réalisées dans les paragraphes précédents :

$$\kappa \equiv \frac{\ln^{17}\beta}{\ln^{18}\beta}, \quad (1.88)$$

qui est fonction de la température et de la masse des isotopes ([Cao & Liu \(2011\)](#)).

On a également la notation θ , introduite dans le paragraphe 1.1, et qui ici prendra la forme :

$$\theta \equiv \frac{\ln^{17} \alpha}{\ln^{18} \alpha}. \quad (1.89)$$

Si l'on intègre à cette relation l'expression 1.54 qui donne l'expression de α selon l'hypothèse de haute température :

$$\ln \alpha_{A-B} \approx \left(\frac{1}{m_a} - \frac{1}{m_{a^*}} \right) \frac{h}{96\pi^2 k_B T} (A_A - A_B), \quad (1.54)$$

on obtient l'expression de θ_{eq} en fonction des masses uniquement (à partir des relations 1.89 et 1.54 :

$$\theta_{eq} = \frac{\frac{1}{m_{16}} - \frac{1}{m_{17}}}{\frac{1}{m_{16}} - \frac{1}{m_{18}}} \quad (1.90)$$

Ce résultat permet en effet de déterminer directement le coefficient θ de covariation des compositions isotopiques de l'oxygène dans un système à l'équilibre thermodynamique.

En prenant les masses des isotopes de l'oxygène telles que données dans le tableau 1.1, on obtient, telle que la donnent [Matsuhisa et al. \(1978\)](#) pour le système de l'oxygène, une valeur de θ_{eq} à haute température qui vaut ¹⁰ :

$$\theta_{eq} = 0.5305 \quad (1.91)$$

Nous donnons ici les expressions des différents facteur de covariation θ pour un système cinétique, qui prend donc en compte la masse des molécules et non plus seulement des isotopes concernés par la réaction d'échange :

10. Cette valeur est la valeur établie historiquement pour donner le fractionnement isotopique à l'équilibre de composés oxygénés. Des valeurs différentes ont été estimées *a posteriori* de ces études théoriques ([Rumble et al. \(2007\)](#), [Cao & Liu \(2011\)](#) notamment).

$$\theta_{cin} = \frac{\ln\left(\frac{M_{16}}{M_{17}}\right)}{\ln\left(\frac{M_{16}}{M_{18}}\right)} \quad (1.92)$$

où M_{16} , M_{17} et M_{18} sont respectivement les masses des molécules portant les isotopes 16, 17 et 18 de l'oxygène.

L'application numérique nous donne une valeur de θ_{cin} :

$$\theta_{cin} = 0.5086 \quad (1.93)$$

Les différents processus dépendants de la masse produisent donc des θ légèrement différents, mais avec des valeurs toutes proches de 0.5. Cette valeur est en fait la conséquence des rapports des différences relatives de masse des isotopes (1 u.m.a. de différence entre ^{17}O et ^{16}O et 2 u.m.a. entre ^{18}O et ^{16}O), soit un facteur de covariation d'environ 1/2.

1.4.3 Notations empiriques

Comme dans tout domaine scientifique, si une partie non négligeable du bagage scientifique vient des théories et des formalismes mathématiques, c'est l'observation naturelle des phénomènes qui provoque l'émulsion scientifique et amène les chercheurs à décrire théoriquement les processus.

La géochimie isotopique ne fait pas défaut à cette règle, et de la même manière que les notations θ introduites juste au dessus permettent de prédire la covariation des compositions isotopiques en oxygène 17 et 18, les observations réalisées sur ces mêmes systèmes étaient arrivées à la même observation.

Pour décrire cette covariation, qui s'exprime graphiquement par une droite lorsque les valeurs des compositions isotopiques ne sont pas trop éloignées (voir figure 1.11 ¹¹), nous introduirons

11. En effet, l'utilisation des notations δ telle que définies dans la section 1.2.1 dans un espace δ - δ donne, dans le cas d'un fractionnement isotopique entre deux composés de composition très éloignées, une représentation graphique de type parabolique. C'est la raison pour laquelle nous utiliserons dans ce manuscrit la notation présentée

la grandeur S , qui représente la valeur de la pente dans un diagramme tri-isotopique.

Cette grandeur est exprimée dans la relation suivante (issue de Barkan & Luz (2007), Blunier et al. (2002), Luz & Barkan (2010)) :

$$S(\lambda) = \frac{\alpha^{17} - 1}{\alpha^{18} - 1} \quad (1.94)$$

1.4.4 Un léger panorama des compositions isotopiques de l'oxygène

Comme nous l'avons démontré dans le chapitre précédent, la distribution dans un système des isotopes de l'oxygène (voir tableau 1.1) suit en toute logique les lois de la thermodynamique et on a globalement, pour tout réservoir chimique ou géologique :

$$\delta^{17}\text{O} = \theta \times \delta^{18}\text{O} \quad (1.95)$$

avec θ variant selon la nature du processus à l'origine du réservoir dont nous regardons la composition isotopique (à l'équilibre, hors équilibre, de diffusion...).

Graphiquement, cette corrélation entre les compositions isotopiques en oxygène 17 et 18 se traduit par une droite de pente $S \approx \theta \approx 0.5$.

Cette relation de fractionnement isotopique qui respecte la théorie du fractionnement isotopique se vérifie assez bien lorsque l'on regarde les compositions isotopiques de réservoirs géologiques terrestres (voir figure 1.11).

Nous donnons en exemple dans la figure 1.11 plusieurs types de roches dont les compositions en isotopes de l'oxygène ont été mesurées, des roches sédimentaires de types variées (Levin et al. (2014)) aux roches archéennes (Rumble et al. (2013)). Leur composition, données par les notations $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$, sont presque parfaitement alignées sur la droite de pente $S = 0.53$ typique des fractionnements isotopiques à l'équilibre à haute température.

Au-delà de cette remarquable corrélation qui a accompagné la mise en place de la théorie vue à la section 1.4.2 (équation 1.88) qui linéarise ce phénomène.

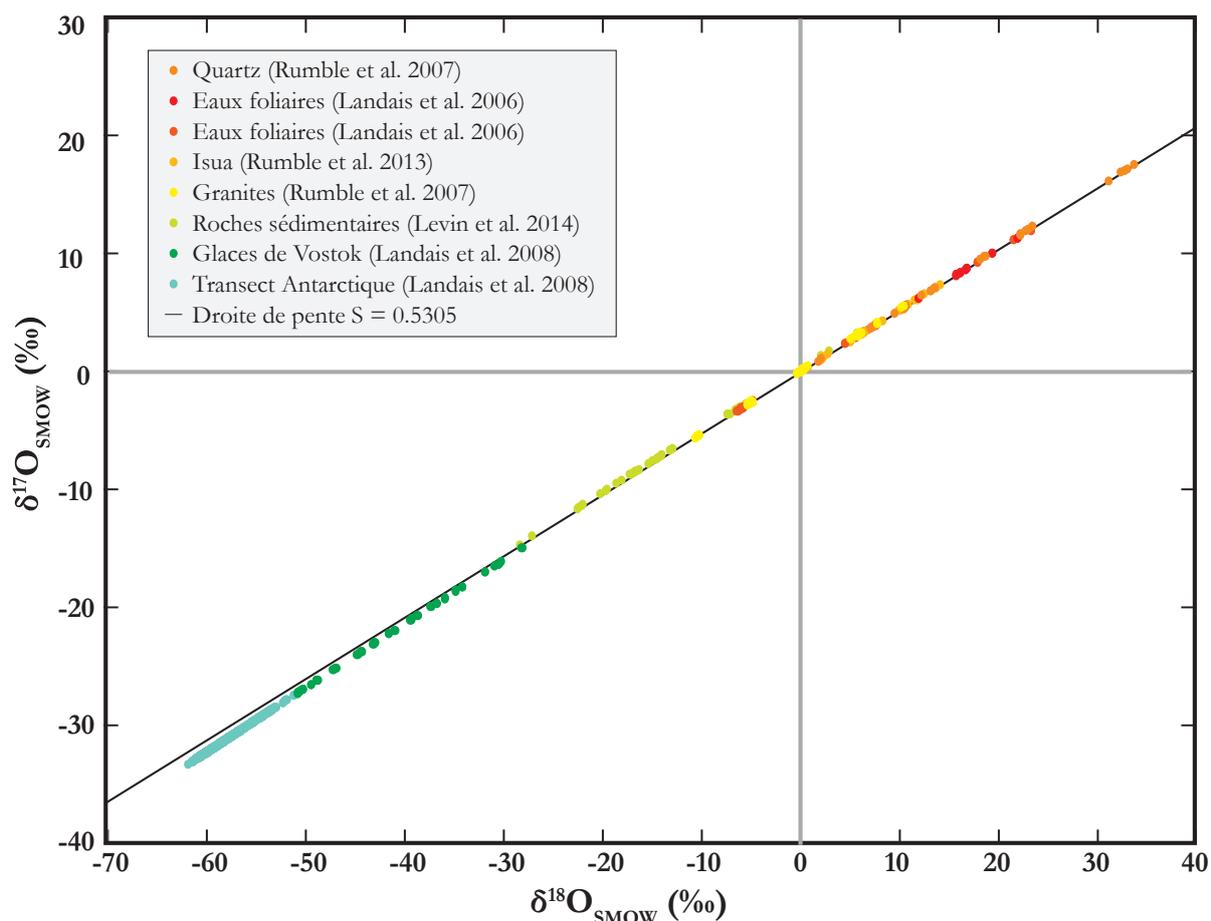


FIGURE 1.11 – Compilation des signatures isotopiques de réservoirs géologiques et biologiques terrestres. Données issues de Rumble et al. (2007, 2013), Levin et al. (2014), Landais et al. (2006, 2008). On remarque que les compositions isotopiques s’alignent presque parfaitement sur une droite de pente $S = 0.53$.

au chapitre précédent, un certain nombre de réservoirs d’intérêt particulier pour notre exposé méritent une courte description.

1.4.4.1 Hydrologie et isotopes

La composition isotopique en oxygène de l’eau de mer est considérée depuis plusieurs décennies comme la référence (le standard) à partir duquel sont exprimées toutes les compositions isotopiques de l’oxygène dans la communauté. On a donc, par définition $\delta^{17,18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 0 \text{ ‰}$, bien qu’il y ait de très légères variations en $\delta^{18}\text{O}$ avec des valeurs oscillants entre $\pm 1 \text{ ‰}$ qui sont dues à des processus d’évaporation ou de mélange avec les eaux météoriques.

Ces dernières, d’ailleurs, sont des eaux issues à terme de l’évaporation de l’eau de mer

et de leur précipitation. Elles montrent des compositions isotopiques appauvries en isotope lourds ($\delta^{17,18}\text{O} < 0$) en conséquence de la distillation de Rayleigh qu'elles subissent lors de leur évaporation.

1.4.4.2 Oxygène atmosphérique

Comme résumé dans le papier de [Luz et al. \(2011\)](#), l'oxygène atmosphérique O_2 a une composition isotopique assez constante avec un $\delta^{18}\text{O} = 23.5 \text{‰}$ relativement à l'eau de mer, qui est le standard international utilisé pour la mesure isotopique.

On considère cet enrichissement isotopique comme la conséquence d'un effet isotopique connu comme l'effet Dole ([Dole 1935](#)). Si les dynamiques chimiques de l'oxygène atmosphérique sont très intimement liées à celles de l'eau océanique, un processus vient perturber cet équilibre : la photosynthèse. Cette déviation par rapport à un équilibre avec l'eau de mer serait en partie due à l'influence de la biologie, qui incorporerait préférentiellement les isotopes légers de l'oxygène, laissant les lourds (17 et 18) dans le réservoir atmosphérique ([Lane & Dole \(1956\)](#)).

La composition en oxygène 17 du O_2 atmosphérique est également soumise à l'effet Dole, bien qu'une seconde contribution ait été attribuée aux processus en jeu dans la stratosphère (voir paragraphe sur les cycles de Chapman (section 2.2.2), et [Young et al. \(2014\)](#)) et à des processus de respiration et d'évaporation.

Les différents processus en jeu dans le cycle de l'oxygène atmosphérique rendent sa description complexe, et nous n'entrerons pas ici dans les détails. Néanmoins, il est important de souligner que les contributions à la mise en place d'un réservoir atmosphérique appauvri en isotopes lourds sont multiples, et que les influences des contributions terrestres et océaniques de l'effet Dole sont différentes [Bender et al. \(1994\)](#).

Il est également admis que la composition isotopique en oxygène de l'atmosphère considérée comme un réservoir global a varié au cours des temps géologiques. Ces mesures, réalisées sur des molécules de O_2 piégées dans des carottes glaciaires, ont permis de suivre l'évolution de l'atmosphère au cours de l'histoire de la Terre. Les différences entre les compositions isotopiques de l'oxygène atmosphérique et de l'oxygène de l'eau de mer livrent de précieux indices quant aux réponses de la biomasse aux changements climatiques.

Parmi les contributions aux compositions isotopiques hors équilibre de l'oxygène atmosphérique, il est nécessaire de considérer les influences de la haute atmosphère. Pour de multiples raisons, ces influences seront celles qui nous intéresseront dans ce manuscrit.

La chimie de la haute atmosphère étant très différente de celle de la basse atmosphère, il est important de caractériser et de comprendre les différents cycles chimiques en cause dans la production, le maintien et la transmission de compositions isotopiques atypiques.

Nous reviendrons sur les mécanismes chimiques de la stratosphère dans la partie suivante, où nous détaillerons plus exhaustivement le cycle de l'ozone et des espèces oxydantes dans l'atmosphère.

1.4.4.3 Terre solide

Donner la composition isotopique globale de la Terre solide est un vrai défi. De part la grande variété des réservoirs géologiques, de leurs modes de formation, et à cause des inconnues qui résident encore aujourd'hui quant aux compositions chimiques des couches profondes de notre planète, il est complexe de donner une valeur se voulant globale.

En analysant des roches du manteau supérieur, [Mattey et al. \(1994\)](#) ont estimé la composition isotopique en oxygène de la Terre interne à $\delta^{18}\text{O} \approx 5.5 \text{‰}$ et à $\delta^{17}\text{O} = 3.01 \text{‰}$.

Les différents réservoirs de la Terre solide ont des signatures légèrement différentes suivant leur origine. On distingue les roches sédimentaires ($\delta^{18}\text{O} = 5\text{-}40 \text{‰}$ et $\delta^{17}\text{O} = 3 \text{ à } 20 \text{‰}$), les roches basaltiques ($\delta^{18}\text{O} = 3 \text{ à } 6 \text{‰}$ et $\delta^{17}\text{O} = 0 \text{ à } 2 \text{‰}$), les roches granitiques ($\delta^{18}\text{O} = -5 \text{ à } 15 \text{‰}$ et $\delta^{17}\text{O} = -10 \text{ à } 0 \text{‰}$), les roches métamorphiques ($\delta^{18}\text{O} = 1 \text{ à } 24 \text{‰}$ et $\delta^{17}\text{O} = -3 \text{ à } 9 \text{‰}$).

1.4.5 Les premières mesures isotopiques anormales

Les compositions données dans le paragraphe ci dessus, pour les différents réservoirs terrestres semblent toutes respecter la théorie du fractionnement isotopiques, avec des valeurs de S proches des valeurs théoriques de θ_{eq} ou θ_{cin} pour l'oxygène.

Avant les premières mesures d'anomalies isotopiques, les compositions isotopiques en oxy-

gène 17 étaient extrapolées des compositions en oxygène 18, grâce aux relations calculées par les cofacteurs de variations θ et donc par la relation connue :

$$\delta^{17}\text{O} = 0.52 \times \delta^{18}\text{O}. \quad (1.96)$$

Mais, à la fin des années 1960, deux événements importants eurent lieu dans la communauté des géochimistes s'intéressant à la répartition des isotopes dans les systèmes naturels.

Le retour d'échantillons lunaires par les missions Apollo et la chute en 1969 d'une météorite de grande taille au Mexique ont lancé un nouveau champ de recherche pour les géochimistes : l'étude de matériaux extra-terrestres.

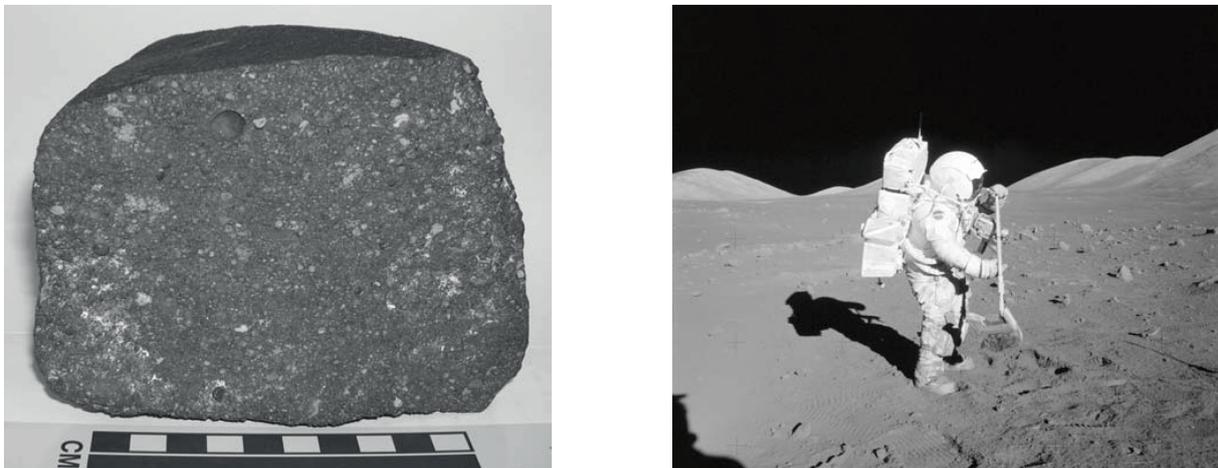


FIGURE 1.12 – À droite, un morceau de la météorite Allende tombée dans l'état de Chihuahua au Mexique, le 8 février 1968. On peut remarquer les différents types d'inclusions dans la roche, chondres circulaires et inclusions blanches riches en calcium et aluminium (CAIs). À gauche, un prélèvement d'échantillon lunaire par un astronaute Apollo.

En analysant des inclusions réfractaires de la météorite Allende, Clayton et al. (1973) ont mesuré des compositions isotopiques très atypiques. Ces dernières ne respectent pas la théorie du fractionnement isotopique mise en place en 1947. La valeur de la pente donnée par les compositions isotopiques de ces inclusions s'écarte significativement de la valeur prédite par la théorie ($S \approx 0.5305$) et tend vers une valeur unitaire ($S \approx 0.94$, voir figure 1.13).

Cette mesure, qui est fondamentale dans l'histoire de la géochimie, remet en cause la théorie thermodynamique du fractionnement isotopique. Elle montre pour la première fois un matériel géologique dont la composition est "anormale". Donnée comme contradictoire avec la théorie issue des dépendances en masse des isotopes, ces fractionnements sont appelés **indépendants**

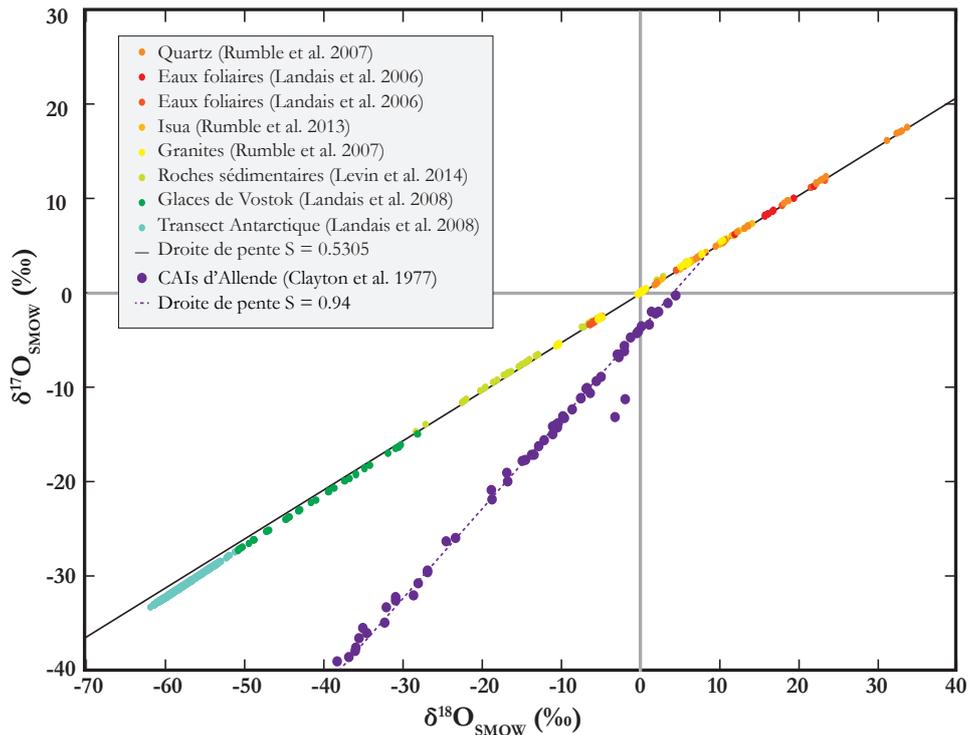


FIGURE 1.13 – Représentation dans un diagramme tri-isotopique des données acquises par Clayton et al. (1973, 1977). On remarque que les compositions isotopiques des roches et eaux terrestres, ainsi que celles des sols lunaires s’alignent bien sur la droite prédite par la théorie du fractionnement isotopique pour les isotopes de l’oxygène, alors que les compositions des minéraux anhydres des chondrites carbonées s’alignent sur une droite de pente différente (ici mesurée à environ 1.).

de la masse ou MIF pour Mass-Independent Fractionation.

Malgré le fait que ces appellations de fractionnements *normaux* et *anormaux* soit d’une conception parfaitement géocentriques et limitantes, nous les conserverons par souci de clarté dans ce manuscrit.

Pour conclure cette partie démonstrative, qui donne un aperçu assez exhaustif de la richesse de la théorie du fractionnement isotopique, il nous paraît indispensable de bien préciser quelques points.

En premier lieu, comme le soulignent Bao et al. (2016), chaque processus physico-chimique (diffusion, changement de phase) et chaque système moléculaire (réaction chimique, transformation de nature cinétique, biologique et métabolique) impliquent une relation entre les fractionnements isotopiques en oxygène 17 et 18 différentes.

Ces différences sont visibles au vu de la très grande variété de valeurs possibles de θ_{eq} ,

θ_{cin} et S . Le lecteur pourra se référer à la très complète revue de [Bao et al. \(2016\)](#) pour s'en convaincre.

Il est tout de même nécessaire de mettre en évidence que ces valeurs de covariations sont très proches les unes des autres, et que les effets isotopiques conséquents aux différents processus isotopiques dépendants de la masse restent relativement faibles comparés aux anomalies dont nous parlerons dans ce manuscrit.

Deuxième partie

Objet et technique d'étude, matériels et méthodes

Ozone, isotopes et fractionnements anormaux

Nous avons décrit dans le chapitre précédent les mécanismes à l'origine des processus de fractionnements isotopiques entre réservoirs et/ou lors de réactions chimiques.

Ces processus, qui modifient la composition isotopique des espèces chimiques présentes, sont directement provoqués par les modifications physiques que la substitution isotopique provoque sur les liaisons chimiques.

Comme nous l'avons décrit plus haut, ces variations de compositions isotopiques sont mesurables et quantifiables à l'aide de notations relatives (δ , Δ) dont les intensités peuvent être prédites par la théorie du fractionnement isotopique. À partir de la thermodynamique les facteurs de fractionnements isotopiques α et leurs coefficients de covariations θ peuvent être calculés.

Mais comme souvent dans les domaines des sciences naturelles, la théorie n'arrive qu'après l'observation naturelle, dont elle essaie de décrire les tendances.

Les phénomènes observés en géochimie isotopique ne font pas défaut à cette règle, et même si les débuts de la théorie du fractionnement isotopique ont émergés avant les premières grandes campagnes de mesures des compositions isotopiques de l'oxygène, ce sont ces dernières qui ont permis d'affiner et de contredire le formalisme physique d'Urey (1947) et de Bigeleisen & Mayer (1947).

Nous allons dresser dans ce second chapitre un panorama des connaissances actuelles sur le système isotopique de l'oxygène, que ce soit lors de mesures d'échantillons naturels ou expérimentaux, en mettant l'accent sur l'étude de la *molécule témoin* des dynamiques

isotopiques de l'oxygène : l'ozone.

Cette molécule, qui est une des formes allotropiques, est également un réservoir géochimique et atmosphérique hors-norme en terme isotopique dans le sens où ses compositions isotopiques ne respectent pas la théorie du fractionnement isotopique.

Son étude, expérimentale autant que pratique, permet depuis plusieurs décennies d'avancer dans la compréhension des mécanismes intrinsèques des processus de fractionnement isotopique.

Nous terminerons cette partie introductive par une explication exhaustive des différentes théories et hypothèses d'origine de ces anomalies isotopiques. Ces modèles, qui se développent, se contredisent ou se complètent depuis presque quarante ans, cherchent à comprendre précisément l'origine physico-chimique de ces "anomalies isotopiques" pour réunir dans une seule théorie du fractionnement isotopique les processus dépendants et indépendants de la masse.

2.1 Anomalies isotopiques et fractionnements indépendants de la masse

Initialement, et juste après leurs première mesures d'anomalies isotopiques, [Clayton et al. \(1973\)](#) proposent l'idée que les signatures isotopiques appauvries en isotope lourds qu'ils mesurent dans les composants primitifs du système solaire (les CAIs) pourraient avoir été formées à la suite de deux scénarios possibles de types nucléaires :

- l'ajout ou le retrait d'une grande quantité d' ^{16}O pur ;
- la modification de manière équivalente de la quantité de ^{17}O et de ^{18}O (avec une abondance 5 fois supérieure d' ^{18}O).

Ils émettent l'hypothèse que l'un de ces deux scénarios pouvait être plausible dans le cas de l'explosion d'une supernova à proximité du Système Solaire en formation, apportant une grande quantité d'oxygène de composition isotopique pure en ^{16}O .

Il est en effet reconnu que les processus en jeu lors des explosions de supernovæ peuvent

produire de l' ^{16}O pur. Cependant, ces processus *fabriquent* également d'autres nucléons, comme l'isotope 24 du magnésium, ^{24}Mg et l'isotope 28 du silicium, ^{28}Si , créant dans le même temps des anomalies isotopiques dans les systèmes de ces éléments.

Malheureusement, jusqu'à aujourd'hui, aucune anomalie isotopique impliquant un apport de ^{24}Mg et de ^{28}Si pur n'a été détectée, provoquant l'abandon de cette première hypothèse d'explication des fractionnements isotopiques indépendants de la masse.

Néanmoins, cette idée de processus nucléaire avait l'avantage de baser le raisonnement sur le fait qu'il est particulièrement improbable de générer des fractionnements isotopiques en contradiction avec la physique et la thermodynamique connues à l'époque. Il était donc impossible, en considérant la théorie du fractionnement isotopique comme totalement dépendante de la masse, d'envisager des processus physiques ou chimiques comme générateurs d'anomalies.

2.1.1 Les mesures atmosphériques

Une dizaine d'année plus tard, des anomalies isotopiques du même type que celles détectées dans les météorites par Clayton et al. (1973) ont été mesurées par Mauersberger (1981, 1987) sur des échantillons d'ozone stratosphérique.

Dans un premier temps, Mauersberger (1981) mesura un enrichissement de l'ozone en ^{18}O d'environ 400 ‰ à une altitude de 32 km. Quelques années plus tard, Mauersberger (1987) précisa ses mesures en les accompagnant de données sur les compositions en ^{17}O . Ces dernières montrèrent des valeurs d'enrichissement en ^{17}O similaires à celles de ^{18}O (environ 410 ‰ pour $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$ à 41.5 km d'altitude).

Trois ans plus tard, Schueler et al. (1990) confirment ces observations en mesurant les compositions isotopiques de six échantillons d'ozone prélevés entre 26 et 35 km d'altitude, avec des enrichissements de 83 à 112 ‰ en ^{17}O , et de 91 à 161 ‰ en ^{18}O .

Krankowsky et al. (2000, 2007) complétèrent plus tard les données disponibles, et proposèrent une relation entre les enrichissements en isotope lourds de l'ozone (de 70 à 110 ‰ dans leur étude) et les conditions de pression et de température atmosphériques.

Ces mesures atmosphériques, réalisées spécifiquement à haute altitude, ne concernent que l'ozone stratosphérique, où la chimie est basée sur les interactions rayonnement-matière, et plus particulièrement la photochimie.

Le cycle de l'ozone, décrit dans la suite de ce chapitre, mettra en lumière les différentes influences que peuvent exercer les conditions de pression et de température sur les dynamiques de formation et de destruction de la molécule d'ozone, ainsi que ses relations avec les autres cycles chimiques et notamment les autres molécules oxygénées.

Le lecteur trouvera une description tout à fait exhaustive des développements expérimentaux et des différentes mesures stratosphériques réalisées par Mauersberger (1981, 1987), Schueler et al. (1990), Mauersberger et al. (1993), Krankowsky et al. (2000) dans le chapitre consacré aux fractionnements isotopiques de l'ozone du *Handbook of Stable Isotope* (Johnston & Thiemens 2004).

Les mesures dans les années suivantes des compositions isotopiques de l'ozone troposphérique (Krankowsky et al. (1995) et Johnston & Thiemens (1997)), du CO₂ (Thiemens et al. 1991, 1995, Lämmerzahl et al. 2002), des nitrates (Michalski et al. 2002), du CO (Huff & Thiemens 1998) et des sulfates atmosphériques (Savarino et al. 2000, Lee et al. 2001, Lee & Thiemens 2001) ont prouvé l'ubiquité des anomalies isotopiques sur Terre.

La mesure de compositions isotopiques en oxygène anormale sur Terre change deux choses dans l'approche de ces fractionnements isotopiques indépendants de la masse. Premièrement, le fait d'observer ces anomalies sur Terre montre que l'origine des signatures anormales n'est pas limitée aux matériaux extraterrestres, et que la compréhension de l'origine de ces fractionnements peut servir non seulement à comprendre la formation de notre Système Solaire, mais également à préciser et changer ce que nous savons de notre planète, et *a minima* des dynamiques de son atmosphère. Deuxièmement, et c'est plus particulièrement ce qui nous a intéressé dans nos travaux, si l'ozone atmosphérique montre des compositions isotopiques anormales, alors, quelque part dans ce cycle, réside le processus à l'origine des fractionnements isotopiques indépendants de la masse ¹.

1. L'usage du singulier ici peut être considéré comme abusif, considérant le fait que nous ignorons presque tout des processus physico-chimiques très précis en jeu dans la "fabrication" d'anomalies isotopiques. Ces processus pourraient tout à fait être pluriels, et notre observation des anomalies qu'ils produisent la "somme" de ces derniers. Néanmoins, et dans un souci de clarté, nous continuerons dans ce manuscrit à utiliser le singulier pour parler **du** processus à l'origine des fractionnements isotopiques indépendants de la masse.

2.1.2 Les premières expériences et mesures en laboratoire

Conjointement aux découvertes décrites ci-avant, et suivant la dynamique initiée par les premières mesures d'anomalies isotopiques atmosphériques, de nombreux travaux tentèrent de reproduire expérimentalement les processus à l'origine de ces fractionnements isotopiques indépendants de la masse.

Quelques années après les mesures atmosphériques de [Mauersberger \(1981\)](#), [Thiemens & Heidenreich \(1983\)](#) réalisèrent la première anomalie isotopique de l'oxygène en laboratoire en créant de l'ozone à partir de dioxygène avec une décharge électrique.

L'ozone formé, ainsi que l'oxygène résiduel n'ayant pas été consommé par la réaction $O_2 + O \leftrightarrow O_3$, montrent des signatures isotopiques correspondant, dans leur tendance, aux mesures réalisées par [Clayton et al. \(1973\)](#) dans les CAIs de la chondrite Allende (voir figure 2.1 et la pente S proche de 1).

Ces premières expériences, qui viennent ajouter une nouvelle contradiction à l'idée de [Clayton et al. \(1973\)](#) d'une origine nucléaire, sont initiatrices de très nombreuses questions et hypothèses.

A partir de cette période, les avancées conjointes des mesures expérimentales et naturelles ont nourri les très nombreux modèles d'explication de l'origine des anomalies isotopiques (voir section 2.3 pour une description exhaustive des modèles).

[Morton et al. \(1990\)](#), les premiers, ont tenté de comprendre expérimentalement les rôles respectifs de la température et de la pression sur les fractionnements isotopiques de l'ozone. Auparavant, [Bains-Sahota & Thiemens \(1987\)](#) ont, en utilisant une technique de décharge différente, essayé de mettre en évidence le rôle de la pression sur la formation d'ozone.

Dans le régime des basses pressions, qui intéresse particulièrement la communauté pour sa comparaison aisée avec les systèmes atmosphériques dans lesquels ont été observées des anomalies naturelles, [Morton et al. \(1990\)](#) et [Janssen et al. \(2003\)](#) montrent que les signatures isotopiques de l'ozone évoluent avec la température, s'enrichissant progressivement lorsque cette dernière augmente. A une pression d'environ 50 Torr ([Morton et al. 1990](#)), et 45 Torr ([Janssen et al. 2003](#)), les valeurs de $\delta^{17}O$ et $\delta^{18}O$ évoluent de 36 et 26 ‰ à 130 K, à 117 et 146

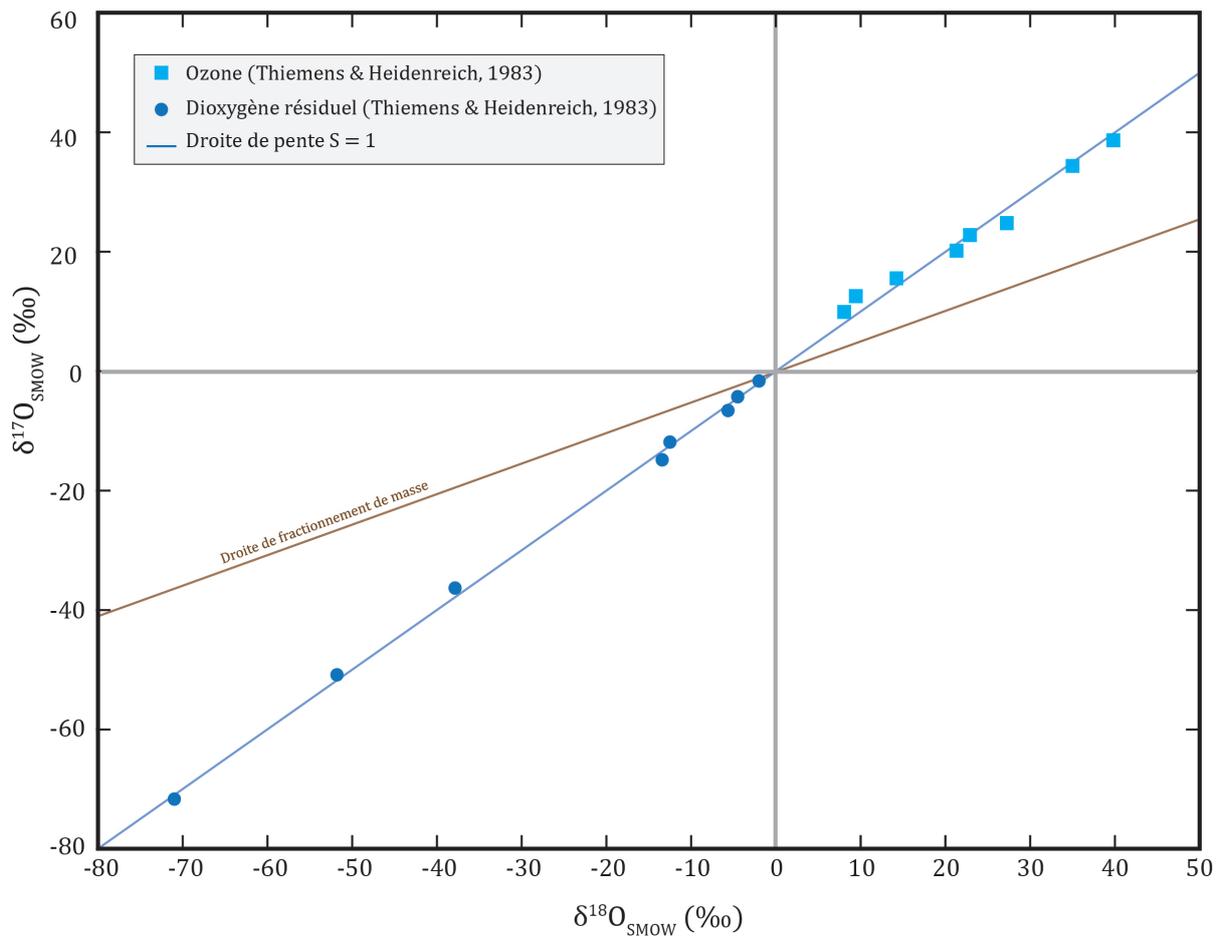


FIGURE 2.1 – Données obtenues par expérimentation en 1983 par [Thiemens & Heidenreich](#), [Heidenreich & Thiemens](#). L'origine de l'espace $\delta^{17}\text{O}$ - $\delta^{18}\text{O}$ est ici l'oxygène moléculaire initial de la réaction. Ainsi les compositions isotopiques sont exprimées relativement à la composition initiale du gaz, qui fait office de standard local.

‰ à 361 K, respectivement.

De nombreuses autres expériences ont été réalisées pour comprendre l'influence de la répartition des isotopes dans la molécule d'ozone. Comme nous le verrons dans la section 2.2 traitant de la molécule d'ozone, des effets de symétrie peuvent modifier les propriétés physico-chimiques de la molécule, impliquant des fractionnements isotopiques différents. Considérée comme l'une des hypothèses les plus prometteuses quand à l'origine des anomalies isotopiques, de nombreux montages ont été imaginés pour tenter de la confirmer expérimentalement. [Mauersberger et al. \(1993\)](#) réalisèrent notamment la réaction de formation de l'ozone avec un gaz de départ enrichi en isotopes lourds. Ils mirent notamment en évidence un enrichissement accru de la molécule d'ozone formée des trois isotopes de l'oxygène ($^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$) par rapport aux molécules

"simplement" asymétriques ($^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ ou $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$).

Une pause s'impose à ce stade du développement que nous tentons de faire des différentes recherches réalisées depuis trente ans sur les fractionnements isotopiques de l'ozone. Deux points notamment méritent d'être mis en évidence :

- Le lecteur averti remarquera la distinction qui est faite entre influence de la pression et de la température. Bien que dans un modèle thermodynamique classique, ces deux variables intensives soient presque indissociables, leurs influences respectives ont été traitées distinctement, bien que souvent par les mêmes auteurs ([Morton et al. \(1990\)](#) par exemple).
- De très nombreuses expériences ont été réalisées depuis la découverte de [Thiemens & Heidenreich \(1983\)](#) des premières anomalies isotopiques expérimentales. Toutes ces expériences ont un point commun : les systèmes expérimentaux reposent sur un apport d'énergie extérieur (rayonnement UV, micro-onde, décharge électrique) provoquant les dissociations et les collisions nécessaires pour générer ou accélérer les réactions chimiques. Cependant, ces systèmes énergétiques ont des propriétés et des énergies très variées. Nous discuterons dans ce chapitre des données obtenues *via* ces différents systèmes, tout en gardant en tête qu'elles ne sont comparables que dans la mesure où l'on considère ces systèmes expérimentaux équivalents.

2.2 L'ozone, molécule témoin fractionnements anormaux

2.2.1 Caractéristiques physiques et chimique de la molécule d'ozone

C'est au milieu du XIX^e siècle que l'ozone est découverte en tant que composé chimique. Un professeur de chimie de l'université de Bâle, [Christian Schönbein \(1799-1869\)](#) identifie suite à une expérience d'électrolyse de l'eau la formation d'un composé dont l'odeur forte est similaire à celle produite par un arc électrique entre deux électrodes. Cette odeur est d'ailleurs connue jusqu'à cette époque comme l'*odeur de l'électricité* ([Rubin 2001](#)).

Cette odeur l'amène à nommer la molécule responsable οζειν, *ozein* qui signifie "odeur" en

grec ancien, qui deviendra *ozone* en français.

En 1865, des recherches sur la densité de l'ozone amènent [Jacques-Louis Sauret \(1827 - 1890\)](#), médecin français, à découvrir la formule chimique de l'ozone : O_3 ([Sauret 1865](#)).

En 1878, [Marie-Alfred Cornu \(1841-1902\)](#) découvre en faisant des mesures spectroscopiques de la lumière solaire que cette dernière semble rencontrer une certaine rupture en intensité dans les ultraviolets. Il en conclut qu'un constituant atmosphérique fait écran à certaines radiations entre leur entrée dans l'atmosphère et leur arrivée au sol ([Cornu 1878](#)).

Seulement deux ans plus tard, [Walter Noel Hartley \(1845-1913\)](#) explique ces ruptures dans le spectre solaire par la présence de bandes d'absorption très intenses dans le spectre de l'ozone ([Hartley 1881](#)), voir figure 2.2.

L'importance de la rupture dans le spectre solaire laisse penser à Hartley que la concentration en ozone dans les hautes couches de l'atmosphère est bien plus importante qu'au niveau du sol. C'est la découverte de la couche d'ozone stratosphérique.

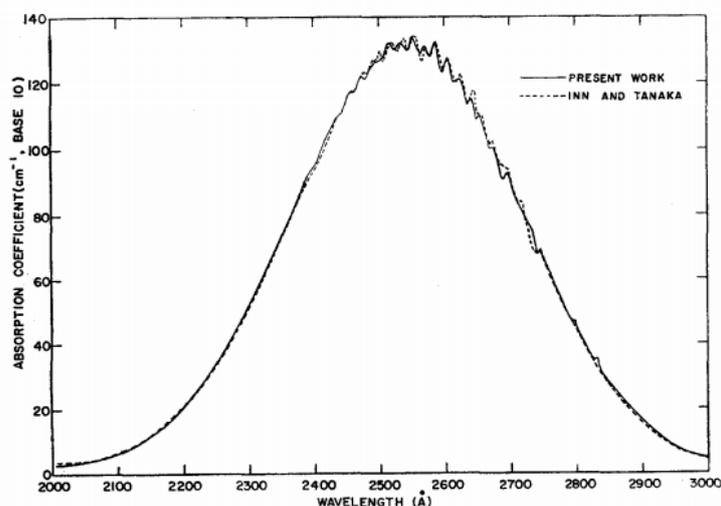


FIGURE 2.2 – Coefficients d'absorption dans la bande d'Hartley de l'ozone (2000-3000 Å), issu de [Griggs \(1968\)](#).

Les mesures postérieures des caractéristiques spectroscopiques de l'ozone amèneront [Charles Fabry \(1867-1945\)](#) et [Henri Buisson \(1873-1944\)](#) à estimer quantitativement l'épaisseur de cette couche d'ozone. En mesurant l'absorption en laboratoire de l'ozone à différentes longueurs d'ondes, ils montrèrent que la quantité totale d'ozone présente dans l'atmosphère était équivalente à une couche d'ozone pure d'environ 3 mm d'épaisseur [Fabry & Buisson \(1921\)](#).

2.2.1.1 Propriétés physicochimiques

L'ozone est un composé allotrope ² de l'oxygène, de formule chimique O₃. C'est une molécule triatomique contenant trois atomes d'oxygène situés chacun aux sommets d'un triangle ouvert avec un angle de liaison de 117.47 °et une distance inter-atomique de 1.272 Å. C'est un gaz bleu pâle avec un point d'ébullition à 161 K, en dessous duquel c'est un liquide bleu foncé, et un point de fusion à 80 K, en dessous duquel c'est un solide sombre.

Sa structure chimique particulière lui donne des propriétés de résonance, et ses états mésomériques sont en équilibre constant. La molécule est instable, et son énergie de dissociation est de 106.6 kJ.mol⁻¹ (Haynes 2012).

Étant peu stable, l'ozone se décompose facilement en oxygène moléculaire et atomique, ce qui en fait un agent oxydant très fort, et potentiellement toxique pour le vivant (Rubin 2001). Il est également utilisé comme stérilisant dans le milieu médical ou de l'agroalimentaire.

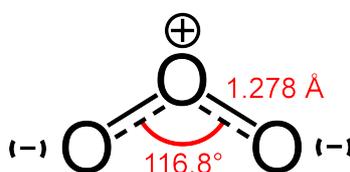


FIGURE 2.3 – Représentation structurale de la molécule d'ozone O₃ déterminée par spectroscopie microonde (Greenwood & Earnshaw 1997). Image générée par ChemDraw.

2.2.1.2 Isotopes de l'oxygène dans l'ozone

Il existe 27 variations isotopiques de la molécule d'ozone, ou isotopologues qui sont données dans le tableau 2.1.

Bien entendu, étant donné les abondances relatives des trois isotopes stables de l'oxygène, les isotopologues et isotopomères de masse supérieure ou égale à 51 sont extrêmement rares.

2. Terme définit dans le lexique page 7, voire **Allotropie**.

Masses moléculaires	Isotopologues et Isotopomères ³
⁴⁸ O ₃	¹⁶ O ¹⁶ O ¹⁶ O
⁴⁹ O ₃	¹⁷ O ¹⁶ O ¹⁶ O, ¹⁶ O ¹⁷ O ¹⁶ O
⁵⁰ O ₃	¹⁶ O ¹⁶ O ¹⁸ O, ¹⁶ O ¹⁸ O ¹⁶ O, ¹⁶ O ¹⁷ O ¹⁷ O, ¹⁷ O ¹⁶ O ¹⁷ O
⁵¹ O ₃	¹⁷ O ¹⁷ O ¹⁷ O, ¹⁶ O ¹⁷ O ¹⁸ O, ¹⁸ O ¹⁶ O ¹⁷ O, ¹⁷ O ¹⁸ O ¹⁶ O
⁵² O ₃	¹⁶ O ¹⁸ O ¹⁸ O, ¹⁸ O ¹⁶ O ¹⁸ O, ¹⁸ O ¹⁷ O ¹⁷ O, ¹⁷ O ¹⁸ O ¹⁷ O
⁵³ O ₃	¹⁷ O ¹⁸ O ¹⁸ O, ¹⁸ O ¹⁷ O ¹⁸ O
⁵⁴ O ₃	¹⁸ O ¹⁸ O ¹⁸ O

TABLE 2.1 – Isotopologues et isotopomères de O₃.

2.2.2 L’ozone comme molécule atmosphérique

Parmi les molécules oxygénées atmosphérique, l’ozone est d’une importance toute particulière pour l’étude de la chimie et de l’histoire de notre atmosphère. Bien que sa concentration soit relativement faible (environ 10 ppm à 25 km ⁴), elle forme une couche protectrice isolant les couches subjacentes d’une partie importante du rayonnement ultraviolet solaire. Il influe par la même occasion le bilan énergétique et radiatif de notre planète, et sa photolyse par les mêmes rayonnements ultraviolets initie de nombreux cycles chimiques.

La très grande majorité de l’ozone atmosphérique est observée dans la couche stratosphérique connue sous le nom de couche d’ozone, entre 20 et 30 kilomètres d’altitude. Sa concentration varie en fonction des processus de formation, de destruction et de transports locaux, qui varient eux mêmes en fonction de la latitude, de la longitude et de l’altitude.

Dans la troposphère (0-18 km d’altitude), son temps de résidence est estimé à environ 23 jours (Stevenson et al. 2006, Young et al. 2013), alors que dans la basse stratosphère, où le flux radiatif est beaucoup plus important, son temps de vie est de seulement 20 minutes (Dessler 2000).

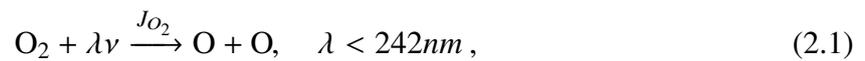
Étant relativement réactif et s’équilibrant facilement avec les autres espèces composant notre atmosphère, il intègre rapidement les cycles chimiques des différentes espèces oxydées citées ci-dessus (NO₃, SO₄ ou O₃).

Au tout début des années 1940, le mathématicien Sydney Chapman (1888 - 1970) finalise le cycle chimique de l’ozone (Chapman (1930)). Il part du principe que dans l’atmosphère,

4. ppm : partie par million

les réactions produisant de l'ozone compensent très exactement celles le consommant. Cette approximation, appelée "de l'état stationnaire", est à la base de nombreuses théories en chimie de l'atmosphère.

Dans un premier temps, le dioxygène O_2 produit à la surface de notre planète par la photosynthèse ou les métabolismes de respirations oxygéniques est dissocié par le rayonnement solaire :



avec $\lambda\nu$ l'énergie d'un photon d'énergie donnée de longueur d'onde λ et J_{O_2} le taux de photolyse de l'oxygène moléculaire ⁵.

Une fois les oxygènes atomiques (O) produits par la photolyse du dioxygène, ils peuvent réagir avec d'autres molécules de dioxygène présentes dans leur environnement selon la réaction :

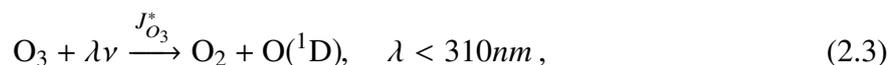


où le troisième corps M est une molécule présente dans le milieu, en l'occurrence ici N_2 ou O_2 . Cette réaction est très rapide et exothermique (elle "produit" de la chaleur) ce qui explique en partie le gradient thermique positif observé dans la stratosphère terrestre.

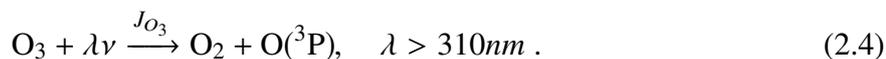
Mais la molécule d'ozone ainsi formée ne reste pas longtemps sous sa forme initiale dans l'atmosphère, son temps de vie est relativement court (1 à 2 mois). De part ses énergies de liaisons assez faibles comparées à celle de O_2 (respectivement 364 kJ/mol et 498 kJ/mol), la molécule d'ozone est plus facilement photolysée que celle d' O_2 .

Selon les règles d'exclusion de spin, l'oxygène radicalaire (O) produit par dissociation de O_3 ne peut prendre que deux formes : $O(^1D)$ et $O(^3P)$ qui sont respectivement l'état fondamental de l'atome d'oxygène et son premier état excité. Il est possible, selon l'énergie d'un photon incident, d'exprimer la dissociation selon les deux réactions :

5. Bien que cette notation ne soit pas d'un intérêt premier dans ce manuscrit, la comparaison photochimie-chimie en phase plasma faite au chapitre 4 nécessite ce formalisme.



et :



Dans le cas où $\lambda < 310\text{nm}$, le radical $\text{O}({}^1\text{D})$ peut se désactiver au contact d'une molécule présente dans le milieu ambiant. C'est ce que l'on appelle une réaction de *quenching* :



où M peut être dans le cas de l'atmosphère terrestre, N_2 ou O_2 , sont très rapides et assurent un retour rapide de l'oxygène radicalaire excité à son état fondamental.

Pour boucler le cycle de formation/destruction de l'ozone, Chapman ajoute deux réactions de dissociation de la molécule O_3 :



et :



qui redonnent respectivement au réservoir initial une quantité non négligeable de dioxygène O_2 et d'oxygène radicalaire $\text{O}({}^3\text{P})$ et $\text{O}({}^1\text{D})$, alimentant ainsi la réaction 2.2.

Il est accepté de considérer que $J_{\text{O}_3}^{\text{tot}} = J_{\text{O}_3} + J_{\text{O}_3}^*$ de part le fait que les radicaux $\text{O}({}^1\text{D})$ produit par J_{O_3} sont presque instantanément désactivés en $\text{O}({}^3\text{P})$ - sauf si entrant dans la réaction 2.2.

La représentation simplifiée ⁶ du cycle de Chapman donnée en figure 2.4 donne un aperçu

6. Seules les réactions principales : 2.1, 2.2, 2.6 et 2.7 sont représentées dans cette figure.

clair de la notion de cycle chimique et des différentes influences du rayonnement lumineux sur son équilibre.

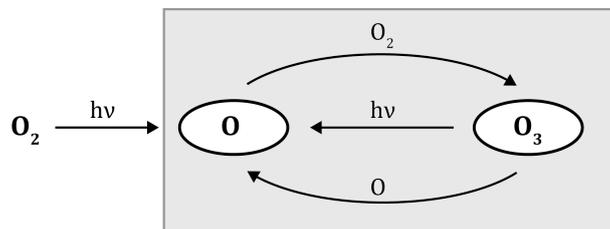
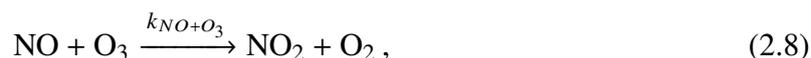


FIGURE 2.4 – Cycle de Chapman simplifié de la formation de l'ozone.

Une des particularités notables du modèle proposé par Chapman est l'étroite dépendance entre la production d'ozone et le flux lumineux reçu à la surface de notre planète. D'après ses conclusions, la production et la destruction de l'ozone grâce et par les réactions 2.1, 2.3 et 2.4 sont nulles durant la nuit, particulièrement aux pôles, où la nuit polaire peut durer plusieurs mois.

Dans les années 1950 et 1960, des mesures *in-situ* plus fines des concentrations en ozone de la colonne d'air révélèrent que les flux estimés par Chapman surestimaient systématiquement les abondances en ozone dans la colonne d'air.

Dans son modèle proposé en 1930, Chapman dresse un bilan chimique des sources et des puits d'ozone dans la stratosphère, sans tenir compte des espèces environnantes qui pourraient interagir avec ce dernier. C'est de cette manière qu'une décennie plus tard, [Paul Crutzen \(né en 1933\)](#) et [Harold Johnston \(1920-2012\)](#) mettent en évidence l'importance de réactions impliquant des oxydes d'azote dans la destruction de l'ozone stratosphérique [[Crutzen \(1970\)](#), [Johnston & Johnston \(1971\)](#)] :



La réaction 2.9 étant beaucoup plus lente que 2.8, c'est elle qui définit la cinétique du cycle

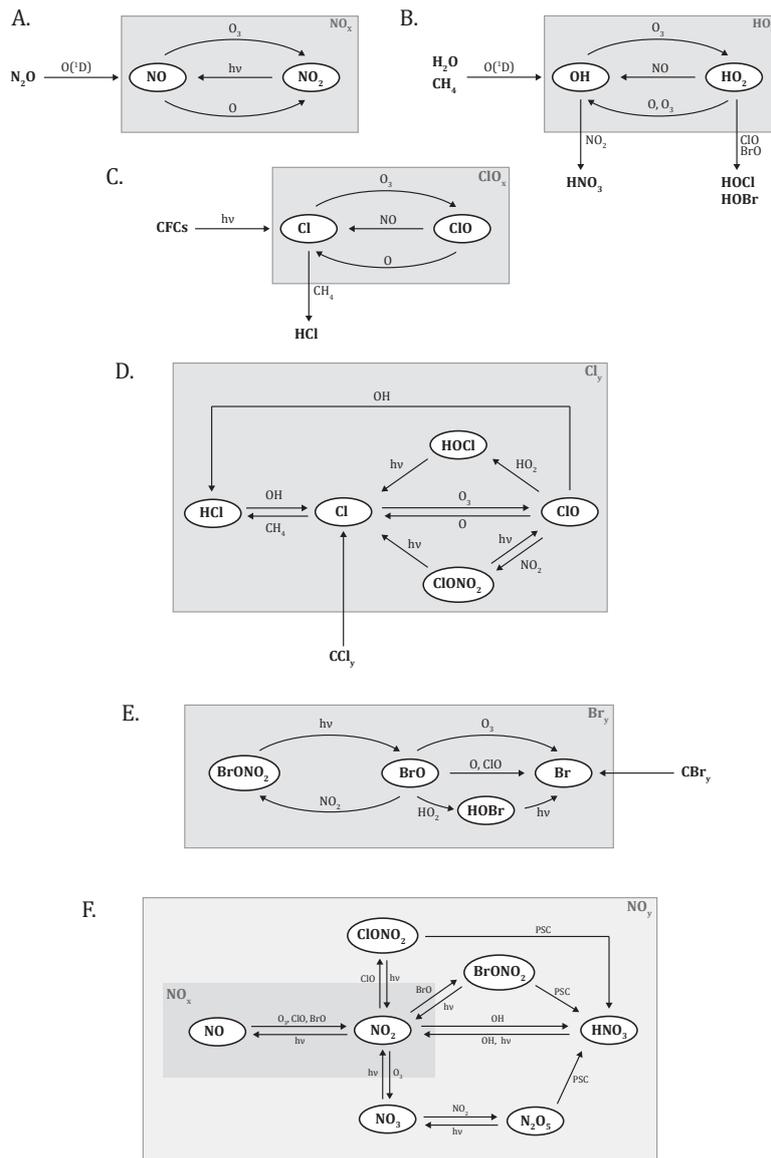


FIGURE 2.5 – Représentations des différents cycles catalytiques des espèces oxygénées dans l’atmosphère.

global. Cet enchaînement de réaction destructive d’ozone entre en compétition avec la réaction de photolyse de NO_2 :



qui fournit au cycle de formation de l’ozone les radicaux oxygène nécessaires à la réaction 2.2 et donc à la génération d’ozone. C’est un exemple de cycle chimique parallèle à celui de l’ozone.

D’une manière non exhaustive, il est possible d’ajouter aux nitrates (NO_x) les hydroxydes

(HO_x), les halogènes (ClO_x et Cl_y) et les bromines (Br_y) comme espèces secondaires entrant de manière importante dans le bilan chimique du cycle de formation et de destruction de l'ozone. La figure 2.5 montre une version simplifiée de ces différents cycles et des influences qu'ils sont susceptibles d'avoir sur la formation et/ou la consommation d'ozone stratosphérique.

2.3 Les modèles actuels - divergences de domaines

Comme nous l'avons montré dans les sections et paragraphes précédents, deux grandes catégories de réservoirs géochimiques montrent des signatures isotopiques anormales : les CAIs, premiers solides formés dans l'histoire du Système Solaire, et un certain nombre de molécules atmosphériques, dont l'ozone stratosphérique est la plus importante.

Les premières mesures ayant été réalisées sur des CAIs, les modèles initiaux se sont concentrés sur la description d'un mécanisme dans le Système Solaire primitif, installant la question comme un problème de cosmochimie. Plus tard, les multiples mesures atmosphériques ont amené la communauté à tenter de trouver une explication physique compatible avec les conditions terrestres.

A l'heure actuelle, aucun modèle ne permet de lier les deux contextes et de donner une explication complète à la présence de ces signatures isotopiques *anormales*.

Dans cette section, nous présenterons donc les deux modèles historiques qui proposent une solution à ce problème : le self-shielding et l'hypothèse de symétrie. Dans un dernier paragraphe, nous détaillerons également le développement des modèles théoriques de physique statistique qui ont fait suite aux travaux sur l'influence de la symétrie au début des années 2000.

2.3.1 Les modèles nébulaires et le self-shielding.

Une fois leurs mesures expérimentales montrant des anomalies isotopiques effectuées, [Thiemens & Heidenreich \(1983\)](#) et [Heidenreich & Thiemens \(1983\)](#) proposent comme origine de ces anomalies un mécanisme physico-chimique, intrinsèque à la réaction chimique de formation de l'ozone. Ce mécanisme, qu'ils appellent le **self-shielding**, ou auto-écranage, fait appel à des

notions relativement simples de photochimie et de statistique (figure 2.6).

Considérant le fait que les énergies de liaison des molécules substituées isotopiquement sont différentes, et que les molécules non substituées sont très majoritaires, le modèle du self shielding prédit qu'à une certaine distance d'une source d'énergie lumineuse, les radiations ayant la capacité de dissocier ces molécules non substituées sont toutes captées par ces dernières. Ne subsistent dans le milieu que les radiations pouvant dissocier les molécules substituées, plus rares. Cette limite franchie, il serait possible d'observer dans le gaz une surpopulation de "débris" de molécules substituées. Ces débris, si incorporés par un autre processus à un matériau solide, donneraient des compositions isotopiques *anormales* comparativement à celle mesurées à l'intérieur de la limite proposée ci-dessus.

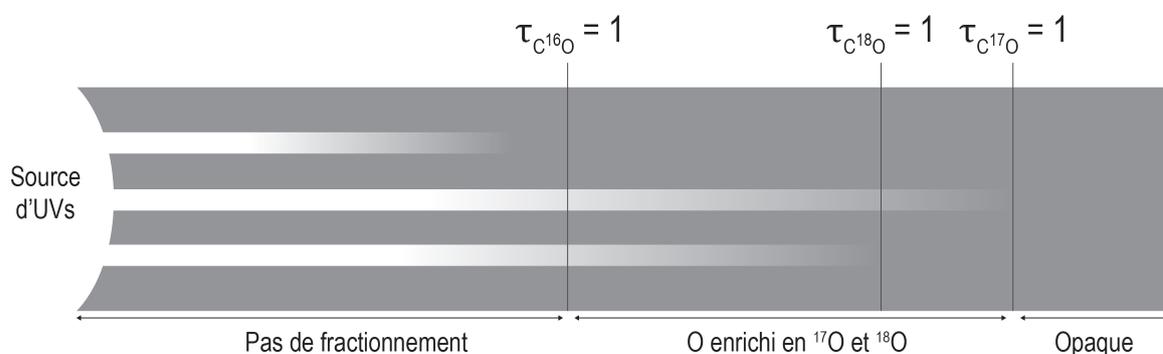


FIGURE 2.6 – Représentation schématique du Self-Shielding issue de [Young et al. \(2008\)](#). Les épaisseurs optiques pour chacune des trois longueurs d'onde de dissociations principales d'ultra-violets, notée τ , dépendent des absorptions spécifiques des isotopologues du CO. Elles sont dépendantes des sections efficaces d'absorption σ et de la densité de la colonne de gaz. Les molécules de CO qui sont dissociées entre les limites d'opacité $\tau_{C^{16}O}$ et $\tau_{C^{17}O}$ produisent un gaz oxygéné enrichi en isotopes lourds de l'oxygène. Au delà de $\tau_{C^{17}O}$, le gaz devient opaque aux longueurs d'onde de dissociation de CO.

En 1985, [Navon & Wasserburg](#) infirment théoriquement cette idée du self-shielding pour la molécule de dioxygène, en montrant que les cinétiques des réactions d'échange isotopique entre O et O₂ sont trop rapides pour que le matériel enrichi en isotope lourd au delà de la limite d'écrantage reste longtemps en possession du genre d'anomalies isotopiques attendues par le modèle de [Thiemens & Heidenreich \(1983\)](#), [Heidenreich & Thiemens \(1983\)](#).

Néanmoins, si cette idée d'écrantage photochimique ne permet pas d'expliquer les anomalies isotopiques dans les CAIs via la molécule d'O₂, ce modèle reste possible pour la molécule de CO.

Le modèle, proposé plusieurs décennies après par Clayton (2002), est repris par Lyons & Young (2003) qui considèrent possible le phénomène dans les régions du disque protosolaire proche de l'étoile.

De cette reprise initiale vont naître deux modèles distincts : Yurimoto & Kuramoto (2004) proposent un écrantage optique dans le nuage moléculaire avant même la formation du disque, tandis que Lyons & Young (2005) proposent plutôt un processus à la surface du disque.

Dans les deux cas, l'autoécrantage mène, dans une région donnée, à la formation d'un réservoir de gaz dont les compositions isotopiques $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$ sont semblables. Ce réservoir de gaz formé des produits de la photodissociation du CO aurait été piégé dans la glace d'eau (Young & Lyons 2003, Yurimoto & Kuramoto 2004, Lyons & Young 2005).

Plusieurs études appuient cette idée de self-shielding dans le Système Solaire en formation. Les mesures de la mission *Genesis* notamment, ont montré que le Soleil avait une composition isotopiques en oxygène enrichie en ^{16}O (respectivement appauvrie en isotope lourds ^{17}O et ^{18}O) comparativement aux roches considérées comme s'étant formées aux tous premiers temps du Système Solaire (McKeegan et al. 2008).

Ces roches les plus appauvries en ^{16}O étant des roches primitivement hydratées, Sakamoto et al. (2007) supposent que l'eau aux premiers moments du Système Solaire était très enrichie en isotope lourds ce qui est concordant avec l'hypothèse d'un self-shielding du CO (Lyons & Young 2005).

Très récemment, Smith et al. (2018) ont mesuré les abondances relatives des isotopologues du CO dans l'environnement circumstellaire de deux jeunes protoétoiles (VV CrA et Reipurth 50). Dans l'un des cas (Reipurth 50), ils observent des compositions isotopiques enrichies en isotopes lourds dans le disque, relativement au milieu interstellaire environnant, et les compositions isotopiques qu'ils mesurent sont compatibles avec le modèle du self-shielding.

Si cette mesure unique ne permet pas de confirmer le modèle, elle met néanmoins en lumière le bien-fondé de l'hypothèse du self-shielding et de la photodissociation sélective du CO dans les nuages et/ou disques protosolaires.

2.3.2 De l'expérimental à l'hypothèse de symétrie

Pour parer à l'impossibilité cinétique du self-shielding pour expliquer les anomalies de l'ozone, [Heidenreich & Thiemens \(1986\)](#) proposent une autre explication, la symétrie moléculaire.

L'étape intermédiaire de la réaction de formation de l'ozone est la formation d'un complexe intermédiaire instable, O_3^* , dont la stabilisation en molécule d'ozone O_3 est dépendante de sa collision avec un troisième corps. O_3^* étant instable, son temps de vie ⁷ est directement impliqué dans la formation de la molécule d'ozone.

[Heidenreich & Thiemens \(1986\)](#) proposent justement que la symétrie du complexe formé a une influence sur le temps de vie du complexe, et donc sur sa capacité à se stabiliser en ozone, et à conserver la signature isotopique de la réaction.

Les complexes intermédiaires symétriques (par exemple $[^{16}O^{16}O^{16}O]^*$ ou $[^{16}O^{17}O^{16}O]^*$ de symétrie C_{2v}) posséderaient un nombre d'états énergétiques rotationnels moitié moins important que les composés asymétriques, comme $[^{17}O^{16}O^{16}O]^*$ de symétrie C_s ([Herzberg 1954](#)), ces derniers ayant en conséquence des temps de vie plus longs que les complexes C_{2v} .

Cette hypothèse, de laquelle semblent découler les très nombreux modèles proposés depuis, émet pour la première fois l'idée que le mécanisme à l'origine des anomalies isotopiques réside dans la nature même de la réaction de formation de l'ozone, et plus particulièrement dans les caractéristiques du complexe intermédiaire O_3^* .

Les travaux qui suivirent cette première hypothèse émise par [Heidenreich & Thiemens \(1986\)](#) commencèrent à décrire théoriquement les caractéristiques des complexes intermédiaires. Toujours en considérant les complexes asymétriques comme contenant un plus grand nombre d'états quantiques possibles que les complexes symétriques, [Hathorn & Marcus \(1999\)](#) décrivent les termes de couplages énergétiques des complexes et leurs modes de résonances. Ces calculs prédisent, par extension, des valeurs de fractionnements isotopiques anormales.

[Mauersberger et al. \(1993\)](#) mesurent expérimentalement les taux de formation des différents isotopologues de l'ozone. Ils s'aperçoivent notamment que l'abondance prévu des isotopologues

7. Entendre temps de vie comme la durée au bout duquel la probabilité que le complexe se dissocie est de 0.5. Cette définition est sensiblement similaire à celle de la demi-vie d'un composé radioactif.

$^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ et $^{17}\text{O}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ est plus faible que les abondances relatives des trois isotopes le laissaient présager. Ils remarquent également que l'isotopologue présentant le fractionnement isotopique le plus important est $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$. Enfin, leurs résultats montrent que les abondances des autres isotopologues valent environ les deux tiers de celle de $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$. Ces observations confirment l'idée selon laquelle le positionnement des isotopes dans la molécule, et donc la symétrie, joue un rôle important sur l'intensité des fractionnement isotopiques lors de la réaction de formation de l'ozone.

Anderson et al. (1997) mesurent les taux de réaction de quatre voies de formation de l'ozone :

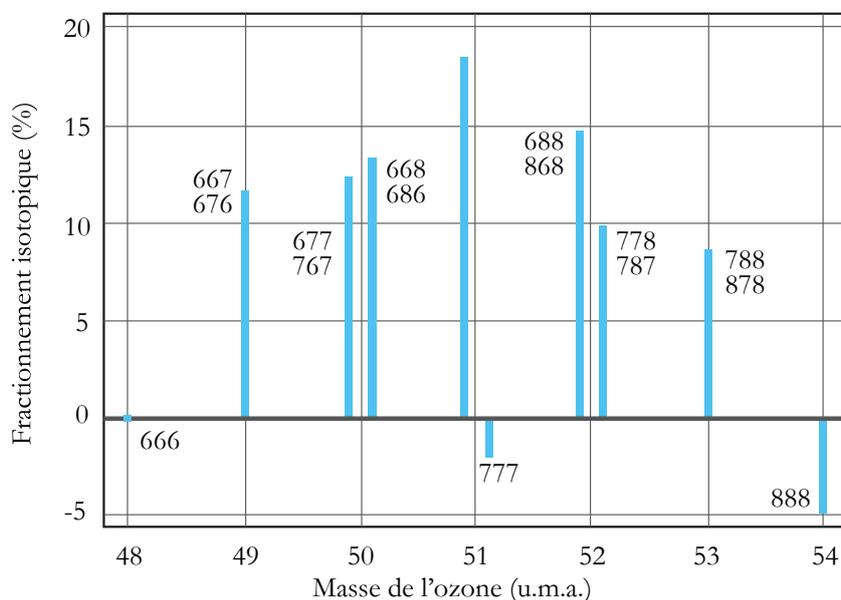
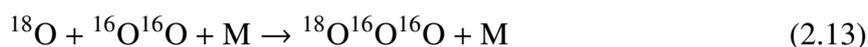
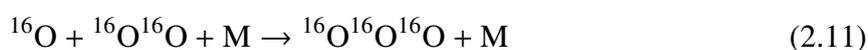


FIGURE 2.7 – Enrichissements isotopiques des différents isotopologues et isotopomères de l'ozone. Les nombres 6, 7 et 8 signifient ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O . Issue de Mauersberger et al. (1999)

et concluent que la symétrie seule ne peut être à l'origine des anomalies isotopiques mesurées sur l'ozone, naturel ou expérimental. Ils mesurent en effet des taux de réactions globalement

similaires pour les voies réactionnelles 3.11, 3.13 et 3.14, alors que celui de la voie 3.12 est 50 % plus élevé que ne le prédit la théorie de l'origine de symétrie (Anderson et al. 1997).

Depuis les études de Mauersberger et al. (1999), d'autres études ont mesuré les différents taux de réaction des voies de formation de l'ozone. Nous donnons ces derniers dans le tableau 2.2.

Masse	Réaction	Taux de réaction relatif
48	$^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O} \rightarrow ^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	1.00
49	$^{17}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O} \rightarrow ^{17}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	1.03
50	$^{16}\text{O} + ^{17}\text{O}^{17}\text{O} \rightarrow ^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$	1.23
	$^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}^{18}\text{O} \rightarrow ^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	1.45
	$\rightarrow ^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	1.08
	$^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	0.92
	$\rightarrow ^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	0.006
51	$^{17}\text{O} + ^{17}\text{O}^{17}\text{O} \rightarrow ^{17}\text{O}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$	1.02
52	$^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}^{18}\text{O} \rightarrow ^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	1.50
	$\rightarrow ^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	0.029
	$^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{18}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	1.04
	$\rightarrow ^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	0.92
	$^{18}\text{O} + ^{17}\text{O}^{17}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$	1.03
53	$^{17}\text{O} + ^{18}\text{O}^{18}\text{O} \rightarrow ^{17}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	1.31
54	$^{18}\text{O} + ^{18}\text{O}^{18}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	1.03

TABLE 2.2 – Taux de réaction des différentes voies réactionnelles mesurés expérimentalement par Anderson et al. (1997), Mauersberger et al. (1999), Janssen et al. (1999) relatifs à la voie majoritaire ($^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O} \rightarrow ^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$). Les résultats ont été obtenus dans un mélange de gaz O_2 / N_2 à 200 Torr et à température ambiante. Certaines molécules d'ozone peuvent être formées par différentes collisions $\text{O} + ^{32}\text{O}_2$, dont les contributions connues sont données.

Ces résultats obtenus pour les différentes voies réactionnelles sont à mettre en parallèle avec les propriétés intrinsèques des collisions qui leur servent de voies réactionnelles.

Janssen et al. (2001) observent que la différence de *Zero-Point Energy* entre les voies de formation de l'ozone (figure 2.7) est corrélée linéairement aux taux de réaction relatifs des isotopologues asymétriques de l'ozone (voir figure 2.8). Les composés symétriques cependant, sont produits à des taux 20% inférieurs à ceux prédits par cette corrélation. Dans le cas de réactions d'échanges isotopiques endothermiques, le complexe métastable O_3^* formé aurait un temps de vie supérieur à celui formé par des réactions exothermiques, et donc une probabilité

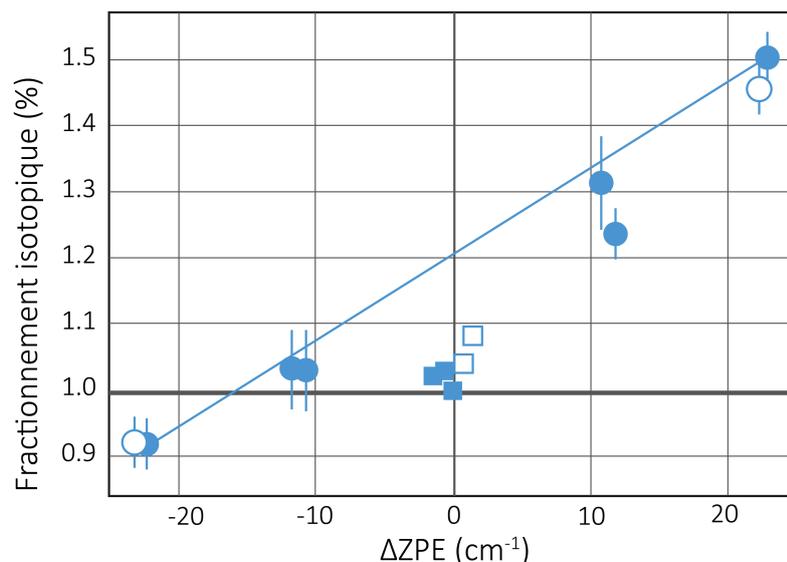


FIGURE 2.8 – Taux de réaction relatifs en fonction de la différence de ZPE des molécules d’oxygène des réactions d’échanges isotopiques considérées comme voies réactionnelles. Les cercles représentent les échanges isotopiques exo- et endothermiques. Les carrés illustrent les collisions énergétiquement neutres. Les symboles pleins sont les réactions impliquant des molécules diatomiques homonucléaires, alors que les symboles vides les réactions hétéronucléaires. Figure issue de [Janssen et al. \(2001\)](#).

de stabilisation en O₃ plus élevée. En conséquence de quoi la formation d’ozone serait plus favorisée dans le cas de réaction endothermique.

De nombreuses études se sont également intéressées à l’influence de la température et de la pression sur ces taux de réaction ([Guenther et al. 1999](#), [Janssen et al. 2003](#)). Ils remarquent notamment que les taux de réaction des collisions entre une molécule O₂ lourde (enrichie en ¹⁷O ou ¹⁸O) et un atome léger (¹⁶O) diminuent lorsque la pression augmente, alors que les taux de réaction des collisions entre un atome lourd et une molécule légère restent inchangés. Dans le même temps, les taux de réaction faibles (avec une valeur de 0.92 notamment, voir le tableau 2.2) diminuent lorsque la température augmente alors que les autres taux de réaction ne varient pas.

De ces études a émergé l’idée que l’environnement direct des molécules et des atomes d’oxygène menant à la formation de l’ozone impacte les taux de réaction. C’est à partir de cette idée que [Guenther et al. \(2000\)](#) et [Feilberg et al. \(2013\)](#) étudièrent les effets de différentes espèces gazeuses (Ar, Kr, Xe, O₂, CO₂ ...) sur les fractionnements isotopiques de l’ozone. Seul l’hexafluorure de soufre SF₆ a semblé montrer une incidence importante sur les taux de réaction

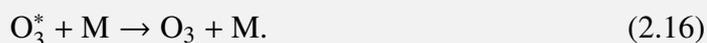
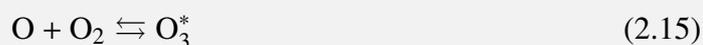
de formation, vraisemblablement à cause de la grande quantité d'énergie que la molécule est capable de transférer lors des collisions moléculaires.

2.3.3 L'apport de la chimie théorique et de la physique statistique

Comme l'ont montré les études présentées au paragraphe précédent sur les différentes voies menant à la formation de la molécule d'ozone, l'effet isotopique global est très vraisemblablement produit par les différences entre les taux de réaction de ces différentes voies réactionnelles combinées aux réactions d'échanges isotopiques entre les espèces oxygénées impliquées dans le cycle de l'ozone.

Courts rappels sur la réaction de formation de l'ozone

La réaction de formation de l'ozone, que nous redonnons ici, est en réalité la combinaison de deux processus :



La première réaction, qui est une collision $\text{O} + \text{O}_2$, forme un complexe intermédiaire, O_3^* . Cet intermédiaire, qui est métastable, c'est à dire thermodynamiquement instable, peut soit :

- se stabiliser en molécule d'ozone O_3 , en se "débarrassant" de son surplus énergétique au profit d'un troisième corps, appelé ici M (réaction 2.16), ou
- se dissocier, redonnant $\text{O}_2 + \text{O}$ (réaction de droite à gauche 2.15).

Le complexe O_3^* a, de part sa nature instable, un temps de vie τ , qui correspond à la durée de temps au bout de laquelle la moitié d'une population donnée de ce complexe se dissocie en $\text{O} + \text{O}_2$.

Donc plus ce temps de vie est long, plus la probabilité pour le complexe d'entrer en collision avec un troisième corps et de se stabiliser sous forme d'ozone est grande. A

l'inverse, plus son temps de vie est faible, plus sa probabilité de se dissocier est grande. Très rapidement donc, la communauté s'est intéressée aux facteurs influençant ce temps de vie, et à la répartition des différents complexes aux temps de vie différents.

Les premières études de cette réaction ont été proposées par [Gross & Billing \(1997\)](#) et [Yamashita et al. \(1992\)](#) avant même les mesures des premiers taux de réaction. Ces études, qui ne prenaient pas en compte les différences de ZPE des molécules d'O₂ précurseurs de la formation d'ozone, ne montrèrent pas d'effet isotopiques importants.

Plus tard, [Charlo & Clary \(2002\)](#) évaluèrent l'influence du transfert d'énergie dans les collisions entre O₃^{*} et M sur le fractionnement isotopique, mais leur étude était limitée par une approximation des niveaux d'énergie et des degrés de liberté de la molécule d'ozone. Ils calculèrent notamment les taux de réaction des voies ¹⁸O + ¹⁶O¹⁶O et ¹⁶O + ¹⁸O¹⁶O et les trouvèrent similaires, ce qui est en contradiction avec les mesures expérimentales menées par [Mauersberger et al. \(1999\)](#) et [Janssen et al. \(1999\)](#).

Durant la même période, [Hathorn & Marcus \(1999, 2000\)](#), [Gao & Marcus \(2001, 2002\)](#), [Gao et al. \(2002\)](#) développent un traitement théorique de la réaction d'ozone basée sur la théorie RRKM (Rice-Ransperger-Kassel-Marcus) de la réactivité chimique. Cette théorie permet notamment d'estimer les taux de réaction d'une voie réactionnelle à partir de caractéristiques simples de la surface d'énergie potentielle⁸ des réactifs et produits.

Ils calculèrent donc les quinze taux de réaction connus auparavant grâce à l'expérimentation (voir tableau 2.2), prédirent les autres et dérivèrent de leurs modèles les dépendances en température. En plus des paramètres de calculs indispensables à la description des surfaces d'énergies potentielles, [Gao & Marcus](#) introduisent deux paramètres ajustables, ΔE et η.

ΔE correspond à l'énergie moyenne transférée par la collision entre O₃^{*} et M qui permet la stabilisation en O₃. Sa valeur est fixée par [Gao & Marcus \(2002\)](#), [Gao et al. \(2002\)](#) à une valeur de 210 cm⁻¹. η décrit la différence statistique de comportement entre les complexes symétriques et asymétriques et est fixé dans le modèle à une valeur de 1.18. Les valeurs de ces deux paramètres ont été arrêtées pour que les calculs du modèle correspondent aux données acquises par [Janssen et al. \(2001\)](#) pour les voies réactionnelles 2.12 et 2.13 (voir paragraphe précédent).

8. Terme définit dans le lexique page 7.

Ce modèle montre deux choses : premièrement que la différence de taux de réaction des voies de formation de l’ozone est dépendante des *Zero-Point Energy* et que les variations de ces dernières entre les voies réactionnelles sont à l’origine de fractionnements dépendants de la masse. Secondement, une sélectivité symétrique (incarnée par le paramètre η) serait à l’origine des processus indépendants de la masse.

Cette conclusion, qui pour Gao & Marcus (2002) prouve l’importance de ces effets de symétrie dans la genèse d’anomalies isotopiques, souffre tout de même d’une limite importante : ce sont les paramètres ajustables et empiriques qui expliquent l’effet isotopique. Le modèle ne parvient donc à reproduire les résultats expérimentaux et à en prédire de nouveaux qu’à la condition que ces paramètres aient été ajustés en fonction de ces mêmes données. Ce modèle est donc important pour calculer les taux de réaction et les influences de certains paramètres des surfaces d’énergies potentielles sur les fractionnements isotopiques théoriques de l’ozone, mais ne permet pas l’établissement d’une explication plausible à l’origine des fractionnements isotopiques indépendants de la masse.

De plus, le traitement statistique des énergies et des comportements des complexes O_3^* dans la théorie RRKM ne permet pas de décrire exhaustivement les dynamiques moléculaires lors des collisions.

Babikov, Kendrick, Walker, Pack, Fleurat-Lessard & Schinke (2003a), Babikov, Kendrick, Walker, Schinke & Pack (2003), Babikov, Kendrick, Walker, Pack, Fleurat-Lessard & Schinke (2003b) ont utilisé, quelques mois plus tard, les outils de la chimie quantique pour comprendre le comportement du complexe intermédiaire O_3^* dans les voies réactionnelles menant à la formation de l’ozone. Ils ont calculé le spectre de résonance de plusieurs isotopologues de l’ozone à basse énergie pour estimer les temps de vie des complexes métastables qui ont mené à leur formation.

Ils montrent notamment que la collision $^{16}O + ^{16}O^{18}O$ donne lieu à la formation d’un complexe $[^{16}O^{16}O^{18}O]^*$ dont les niveaux de résonance sont éloignés, lui conférant un temps de vie τ élevé. Au contraire, la collision $^{18}O + ^{16}O^{16}O$, qui aboutit à la formation du même complexe, possède des niveaux de résonance plus proches, et un temps de vie beaucoup plus court. Sa probabilité de se stabiliser sous la forme d’ozone est donc plus faible que pour la voie citée au dessus.

Ces résultats, qu’ils résumant par la figure 2.9, confirment l’importance de la différence de

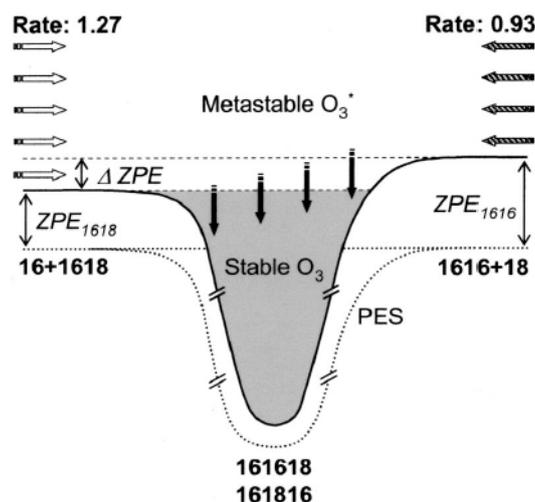


FIGURE 2.9 – Représentation schématique du processus de recombinaison formant l’isotopologue $[^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}]^*$ du complexe métastable. Les surfaces d’énergies potentielles (en pointillés), les *Zero-Point Energy* pour les deux voies réactionnelles, et la ΔZPE sont montrées (mais non à l’échelle). Les molécules stables sont formées dans le puits de potentiel (partie ombrée) comme le résultat de la stabilisation du complexe métastable par collision au dessus du puits (partie blanche). Le processus de stabilisation est montré schématiquement par les flèches noires. Le complexe métastable peut se former via deux voies collisionnelles, $^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (à gauche) ou $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ (à droite). Les taux de réaction mesurés expérimentalement sont donnés au-dessus. Figure issue de Babikov, Kendrick, Walker, Schinke & Pack (2003).

ZPE entre les voies réactionnelles pour la description du processus de fractionnement indépendant de la masse.

A ce stade des travaux, il est consensuel que l’origine des fractionnements isotopiques observés dans l’ozone trouvent leur origine dans le comportement du complexe métastable O_3^* . Les discussions théoriques en cours concernent principalement la propriété de ce complexe qui serait en cause dans ces variations de taux de réaction (Janssen et al. 2001, Fleurat-Lessard et al. 2003).

Dans ces différentes études, le complexe O_3^* est traité comme une espèce chimique indépendante, et ses étapes de formation et de stabilisation/dissociation étudiées séparément.

Plus récemment, l’étude et les traitements fins des surfaces d’énergies potentielles (Schinke & Fleurat-Lessard 2004, Jiang & Babikov 2009, Dawes et al. 2013), le calcul des taux de recombinaison de l’ozone (Ivanov & Babikov 2012, 2013, Teplukhin & Babikov 2016, 2018b), l’étude des réactions d’échange isotopique (Van Wyngarden et al. 2014, Rao et al. 2015a,b) et des collisions $\text{O} + \text{O}_2$ (Fleurat-Lessard et al. 2003, Guillon & Honvault 2017, Guillon et al. 2018)

ou encore les répartitions des temps de vie des complexes O_3^* (Schinke et al. 2003, Reinhardt & Robert 2013, 2018) permettent d'affiner les modèles de dynamiques moléculaires et de mieux comprendre le comportement du complexe O_3^* .

Les études expérimentales, qui permettent d'alimenter les différentes hypothèses quand à l'origine des fractionnements isotopiques indépendants de la masse, sont le socle de travail à partir duquel il est possible d'établir, de confirmer ou d'infirmer des modèles numériques.

Néanmoins, ces données expérimentales qui apportent des informations cruciales à l'élaboration d'une théorie globale du fractionnement isotopique, souffrent elles aussi d'un certain nombre de limites qui leur sont propres :

- La variabilité des dispositifs expérimentaux utilisés pour produire de l'ozone isotopiquement *anormal* rend presque impossible la caractérisation énergétique des systèmes réactionnels. La nature de la chimie du gaz est tellement dépendante de l'apport énergétique qui lui est apporté par la source que la méconnaissance physique de ces sources maintient sur l'étude de ces réactions un voile opaque qui limite les interprétations que l'on peut en faire ;
- Les échelles d'études auxquelles les expérimentations sont faites sont sources de confusion. L'étude macroscopique d'un bain de O_2 dans lequel est formé de l'ozone sera nécessairement différente de l'étude très spécifique d'une voie réactionnelle de formation d'un isotopologue asymétrique de l'ozone ;
- La diversité de la communauté scientifique concernée par ce problème des fractionnements isotopiques indépendants de la masse pose aussi un problème quant aux différentes questions et implications des données expérimentales ou modélisées.

Chimie en phase plasma et étude de la géochimie de haute énergie

A l'état naturel (voir partie sur le cycle de Chapman, 2.2.2), le cycle de formation de l'ozone commence par la dissociation d'une molécule de O_2 en $O(^3P)$ et $O(^1D)$ via l'absorption d'un photon de longueur d'onde $\lambda < 310$ nm.

En laboratoire, pour permettre aux collisions $O + O_2$ de produire la molécule O_3 , il faut apporter de l'énergie au gaz. Historiquement, deux méthodes sont utilisées (voir chapitre précédent) :

- Photochimie : où l'énergie est apportée au gaz via des photons de longueur d'onde et d'énergie précisément choisies pour dissocier ou exciter les espèces chimiques présentes dans le gaz ;
- Plasma : où l'énergie est apportée aux espèces chimiques par les électrons très énergétiques produits par le plasma. Plusieurs méthodes de plasma existent pour apporter cette énergie aux électrons, et par leur biais, au gaz.

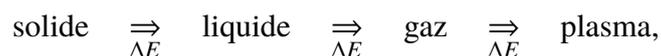
Durant ce travail de thèse, nous avons choisi d'utiliser exclusivement une méthode en phase plasma. Pour la simple raison que le spectre énergétique électronique produit par un plasma est de nature continue, les énergies des électrons étant réparties selon une distribution de Boltzmann, l'analogie photochimique à cette méthode serait l'utilisation d'un spectre lumineux continu en énergie. L'utilisation d'un tel dispositif en photochimie

est proscrit, tant par la nature elle-même de l'expérience, dont les parois bloqueraient certaines longueurs d'ondes, que par sécurité vis à vis de l'expérimentateur.

Nous décrirons donc dans ce chapitre la nature d'un plasma, les différentes spécificités de la chimie qui s'y déroulent, ainsi que les approximations auxquelles la complexité de cet état de la matière nous a contraints.

3.1 Introduction à la chimie en phase plasma

On considère en général un plasma comme un état de la matière ou cette dernière est partiellement ou totalement ionisée. Il fait suite aux états successifs solide, liquide et gazeux :



un plasma est en fait un gaz ionisé par un apport important d'énergie ΔE .

Il est considéré comme le 4^{ème} état de la matière, et est en fait l'état thermodynamique le plus important en proportion de notre univers (environ 99% de la matière observable est dans un état plasma). Le milieu interstellaire, les étoiles, les vents stellaires et les parties superficielles des atmosphères planétaires sont tous des plasmas.

3.1.1 La phase plasma, état ubiquiste de la matière

Les plasmas peuvent exister dans une large gamme de conditions physico-chimiques, pressions, températures et densités électroniques (voir figure 3.1)

Plus spécifiquement, un plasma est décrit comme un milieu électriquement neutre à l'échelle macroscopique mais dont les particules (molécules, atomes, ...) sont chargées positivement ou négativement. Même si une description d'ensemble le fait ressembler à un état gazeux, un plasma possède un certain nombre de caractéristiques propres. La présence de particules chargées induit une sensibilité du plasma aux champs électriques ou magnétiques. Ces particules chargées ne sont pas liées aux autres atomes, particules ou ions par des liaisons chimiques, mais interagissent

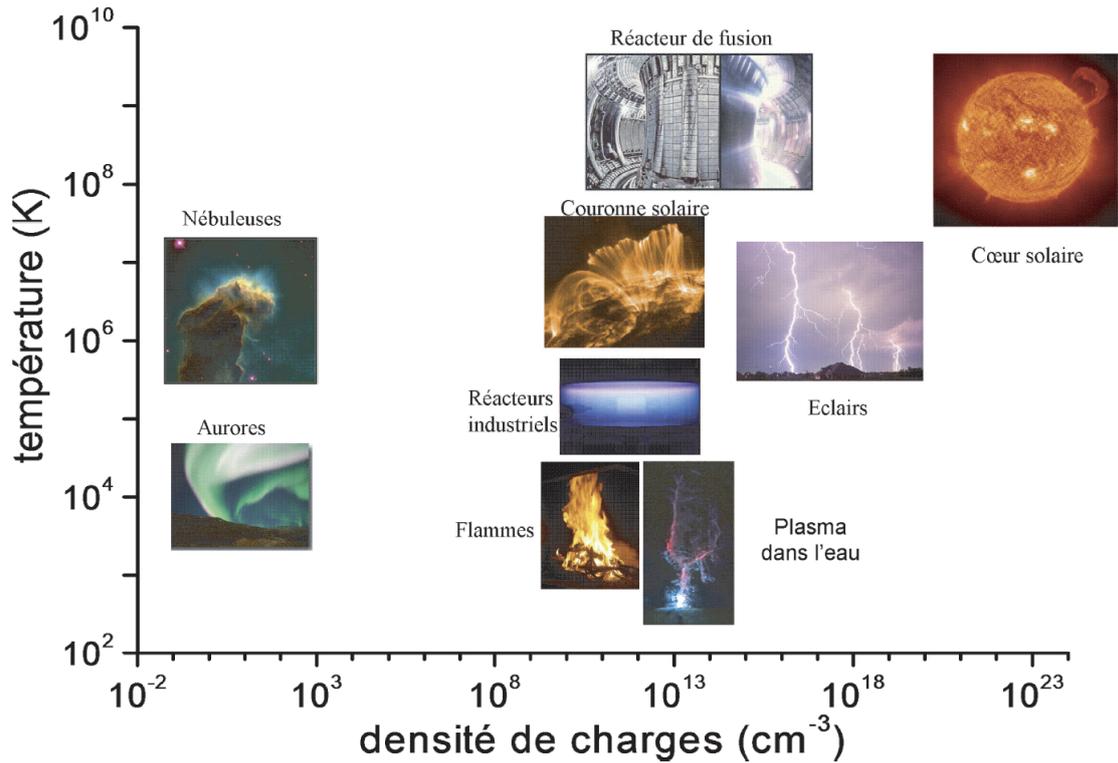


FIGURE 3.1 – Répartition de plasmas de laboratoire et naturels dans les gammes de températures et de densités électroniques.

étroitement entre elles à cause de leurs charges électriques relatives et des champs auxquels elles sont soumises.

3.1.2 Degré d'ionisation

La première caractéristique physique d'un plasma est son degré d'ionisation. On définit α comme la proportion de particules chargées par rapport à la totalité des particules présentes dans le plasma :

$$\alpha \equiv \frac{n_e}{n_e + n_n} \approx \frac{n_e}{n_n} \ll 1, \quad (3.1)$$

où n_e et n_n sont respectivement la densité électronique (ou ionique) et la densité moléculaire (exprimée en particules par cm^3) dans le plasma. Dans le cas des plasmas de décharge à basse pression (quelques mbar en pression et à température ambiante), le degré d'ionisation est faible, il varie entre 10^{-8} et 10^{-2} , correspondant donc à des valeurs de n_e variant entre 10^8 et 10^4

particules.cm⁻³ et à une valeur de n_n d'environ 10^{16} particules.cm⁻³

3.1.3 Températures des plasmas

Il est d'usage dans le monde des plasmas de distinguer deux types de températures, la température du gaz (qui a globalement le même sens que dans le langage courant, c'est à dire une mesure physique de l'agitation moléculaire), et la température électronique, qui est elle une expression thermique de l'énergie des électrons. Les deux températures sont en général données en Kelvin (K) ou en électron-volt (eV ; avec $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ et donc $\text{eV}/k_b = 11\,604 \text{ K}$).

Selon la théorie cinétique des gaz, toutes les espèces dans un plasma à l'équilibre thermique présentent des énergies qui respectent la fonction de distribution cinétique de Maxwell. Dans les plasmas dits *froids*, la différence de masse énorme entre électrons et particules lourdes (ions et espèces moléculaires) ne permet pas une distribution homogène des énergies, et donc des températures. Les électrons ont une température (T_e) beaucoup plus élevée que des ions et des espèces moléculaires (T_g , voir figure 3.2).

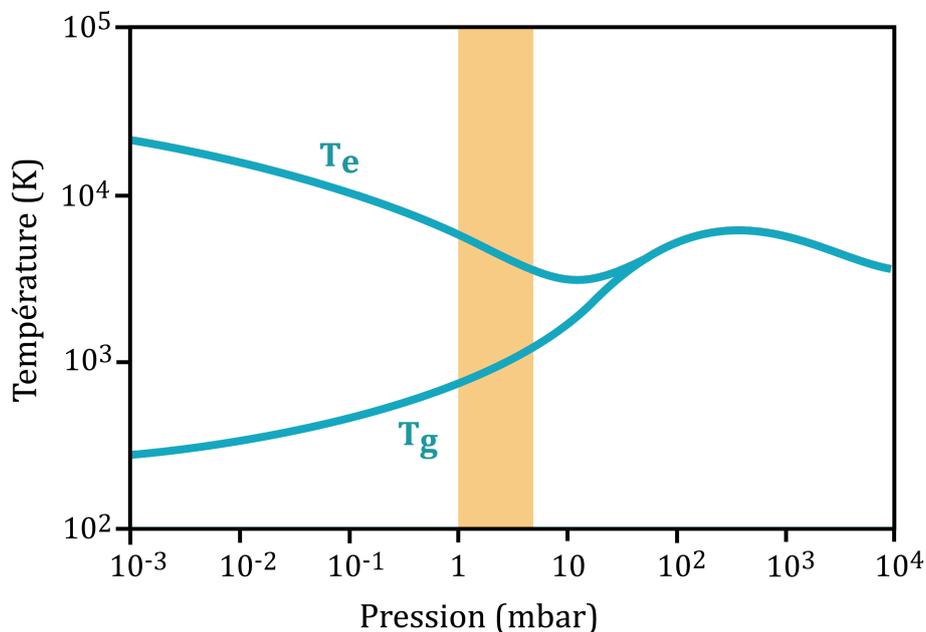


FIGURE 3.2 – Températures électroniques (T_e) et température du gaz (T_g) en fonction de la pression dans un plasma d'Argon. L'aire orange représente la gamme de pression des plasmas utilisés durant les travaux de cette thèse.

Comme on peut le voir dans la figure 3.2, la différence entre température électronique et température du gaz s'estompe à haute pression. En effet, à plus forte pression, malgré le faible transfert d'énergie lors des collisions électrons-particules lourdes, le nombre de ces collisions augmente avec la pression, les températures deviennent donc très proches et le plasma est dit à *l'équilibre thermodynamique* (vers 10^2 mbar).

On considère également similaires les températures des ions T_i et des espèces moléculaires neutres T_n :

$$T_g \equiv T_i \approx T_n \text{ et pour les plasmas hors équilibre, à basse pression : } \frac{T_i}{T_e} \ll 1 .$$

La température très élevée des électrons aux pressions rencontrées lors de nos expériences (autour de 10^4 K) permet la mise en place d'une chimie qui serait inexistante dans un milieu simplement gazeux (où la température T_g reste dans le même ordre de grandeur que la température ambiante). C'est sur cette chimie très réactive que repose cette étude.

3.1.4 Modélisation dans les plasmas

De par sa nature complexe, comprendre ce qui se passe réellement entre les différents composants d'un plasma est très difficile. Il faut à la fois décrire le comportement *traditionnel* des espèces chimiques, via la théorie cinétique des gaz, et le comportement des électrons grâce à l'électromagnétisme. Il existe trois manières de modéliser un plasma :

- la modélisation particulaire, où l'on tente de suivre le comportement de chaque particule du plasma au cours du temps. Cette approche est précise du point de vue microscopique, mais la représentation macroscopique du plasma requiert de moyenner les propriétés de toutes les particules et de résoudre les équations de Maxwell pour une densité finie de particules, ce qui rend toute simulation approximative,
- la modélisation cinétique, où le simulateur adopte un point de vue probabiliste, se concentre sur la résolution des fonctions de distributions de chacun des trois types de particules (électrons, ions, molécules). Chacune de ces fonctions de distribution est couplée et leur résolution numérique est d'une grande complexité,

-
- enfin, dans l'approche fluide, le plasma est traité comme un fluide chargé réactif, et sa modélisation passe par la résolution conjointe des équations de Maxwell et de la dynamique des fluides adaptée aux plasmas. Cette approche est intermédiaire et permet une description du système à une échelle mésoscopique (entre micro- et macroscopique).

Nous n'avons pas, durant ce travail, effectué de réelle modélisation de nos systèmes de plasma. Contrairement expérimentalement un plasma est en effet très complexe, et aucune des approches actuelles ne permet d'inclure les isotopes. Un certain nombre de grandeurs physiques nécessaires à l'établissement des équations caractéristiques du plasma sont inaccessibles dans nos laboratoires.

3.2 Chimie de l'oxygène et isotopie en phase plasma

3.2.1 La chimie induite par le plasma, entre complexité et diversité

Notre objectif principal étant de générer dans des réactions chimiques en phase plasma des répartitions anormales des isotopes de l'oxygène et d'en comprendre l'origine, il est nécessaire de nous intéresser à la nature de la chimie en place à l'intérieur du plasma.

3.2.1.1 Chimie classique des phases plasmas

Un plasma est composé d'une multitude d'espèces chimiques, atomes, molécules, ions, électrons... Toutes ces particules interagissent entre elles, majoritairement par le biais de collisions.

Il existe un grand nombre d'interactions possibles entre particules dans un plasma, qu'on peut subdiviser en deux grands groupes : **collision élastique** et **inélastique**.

Lorsque deux entités chimiques entrent en collision, elles peuvent entrer en contact puis repartir de leur côté sans échanger la moindre énergie ou sans modifier leur état interne. C'est la collision élastique. L'énergie cinétique totale du système est conservée.

Lorsqu'au contraire, la collision donne lieu à un échange d'énergie, de particule, ou à un changement interne d'une ou des deux particules, c'est une collision inélastique.

Il existe de nombreuses sortes de collisions inélastiques, à partir desquelles il est possible de générer un très grand nombre d'espèces chimiques (voir figure 3.3).

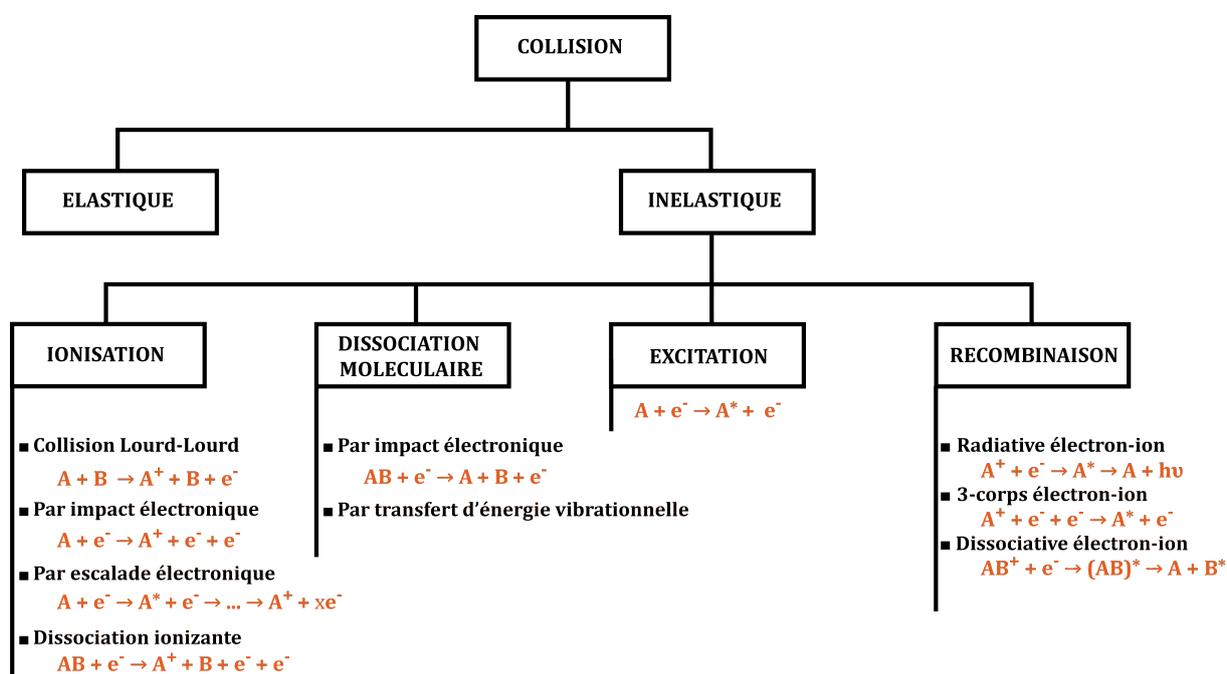


FIGURE 3.3 – Diagramme représentatif des différents types de collisions dans un plasma.

Processus d'ionisation : pour enclencher l'ionisation d'un atome ou d'une molécule A, il est nécessaire de lui apporter une quantité d'énergie dont la valeur minimum correspond à la *première énergie d'ionisation*. L'électron produit par l'ionisation du composé A est éjecté et possède une énergie propre qui dépend de celle apportée par la particule incidente.

- Ionisation par collision "lourd-lourd" : la particule incidente est un atome ou une molécule B pouvant être un ion ou une espèce excitée qui va transmettre une énergie excédentaire à la cible et l'ioniser.
- Ionisation directe par impact électronique : c'est un électron qui vient percuter A. Cet électron est assez énergétique pour provoquer l'ionisation en une seule étape.
- Ionisation par escalade électronique : il est possible d'ioniser un composé chimique A par étape, en lui apportant, via une série de collisions, une quantité suffisante d'énergie.
- Ionisation par dissociation : dans certaines situations où l'énergie d'un électron est très élevée, il est possible d'ioniser et de dissocier dans le même temps une molécule.

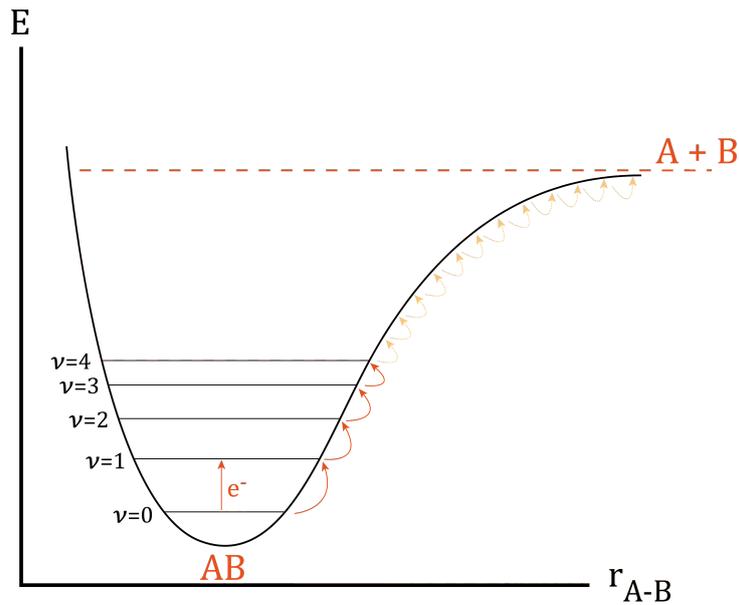


FIGURE 3.4 – Potentiel de Morse d’une molécule diatomique (AB). En abscisse la distance inter-atomique et en ordonnée l’énergie de la liaison. On remarque que les transferts d’énergies vibrationnelles d’état ν en état ν peuvent se terminer par une dissociation (A + B)

Processus de dissociation moléculaire : certaines collisions donnent lieu directement à la rupture d’une liaison chimique, sans processus d’ionisation. Ces dissociations participent à la diversité et à la complexité chimique des plasmas.

- Dissociation par impact électronique : de la même manière que l’ionisation par dissociation, c’est un électron qui vient frapper la molécule et rompt la liaison avant d’être éjecté du système.
- Dissociation par transfert d’énergie vibrationnelle : lors de collisions entre une molécule et une particule porteuse d’énergie, un transfert d’énergie vibrationnelle peut s’effectuer. Ces transferts, souvent de faible amplitude énergétique, permettent néanmoins d’exciter la molécule cible. Et de collisions en collisions, il est possible d’atteindre le seuil de dissociation. Voir figure 3.4.

Processus d’excitation : lors d’une collision avec un électron, les états énergétiques d’un atome ou d’une molécule à l’état fondamental peuvent être modifiés. Selon que ces états sont électroniques (de haute énergie), vibrationnels (de moyenne énergie) ou rotationnels (de basse

énergie), l'atome ou la molécule peut se retrouver pour un temps donné dans un état excité. Ce sont en général ces espèces par lesquelles transitent la majeure partie de l'énergie dans un plasma.

Processus de recombinaison : lorsqu'un ion positif capture un électron dans un plasma, il peut se recombiner et former un atome ou une molécule neutre. Ces processus sont en général exothermiques, c'est à dire qu'ils émettent de la chaleur.

- Recombinaison radiative : la recombinaison provoque la formation d'un intermédiaire excité (A^*) dont la désexcitation émet un photon ($h\nu$).
- Recombinaison par un troisième corps : il y a transfert de l'excès d'énergie libérée par la recombinaison à un atome ou à une molécule voisine sans collision directe avec celui ou celle-ci.
- Recombinaison dissociative : un ion moléculaire est excité par une collision avec un électron et sa désexcitation provoque la rupture de la liaison chimique.

3.2.1.2 Réactivité et description théorique des interactions chimiques en phase plasma

Afin de décrire correctement la chimie d'un plasma, il est nécessaire d'introduire un certain nombre d'équations fondamentales. Nous nous limiterons dans ce travail aux grandeurs et relations essentielles physiques et chimiques afin de déterminer et comparer la cinétique de certaines réactions, et d'être capable de rendre compte au premier ordre des abondances finales des espèces moléculaires. Nous négligerons donc dans notre approche l'aspect électromagnétique et toute considération quantique qui opacifieraient non seulement notre compréhension globale, mais apporteraient une précision théorique incompatible avec l'expérimentation. En somme, trop de précision dans la théorie ne saurait être vérifiée par l'expérience et apparaîtrait donc superflue.

En considérant dans un premier temps dans notre plasma deux espèces chimiques, A et B, qui entrent en collision selon le schéma suivant, avec des vitesses propres v_A et v_B :



Si l'on considère un volume fini de réaction, contenant n_A particules de type A et n_B particules de type B, alors le nombre de particules A entrant en collision avec des particules B est proportionnel au flux relatif de particules A, $n_A v_{AB}$ avec v_{AB} la vitesse relative de A par rapport à B ($v_{AB} = |\vec{v}_A - \vec{v}_B|$), et à la densité des particules de type B, n_B . Le coefficient de proportionnalité, est appelé **section efficace totale** σ_{AB} de la réaction A-B :

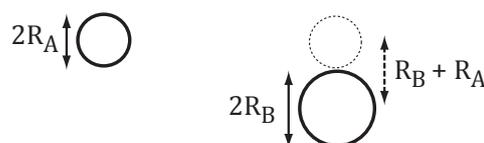
$$\frac{dn_A}{dt} = \sigma_{AB} n_B n_A v_{AB} . \quad (3.3)$$

On peut, à partir de cette relation entre section efficace et vitesse relative, exprimer la quantité

$$K_{AB} = \sigma_{AB} v_{AB} , \quad (3.4)$$

connue sous le nom de **taux de collision**.

Déterminer les sections efficaces de collision est un travail à part entière, mais il est possible d'en obtenir une bonne approximation en utilisant l'approximation dite des sphères dures. C'est à dire en considérant chaque particule comme une sphère de rayon R occupant dans un espace à deux dimension une surface égale à πR^2 . Une collision ne peut avoir lieu entre les particules A et B que si la distance entre leur deux "centres", appelée paramètre d'impact, n'excède pas $R_A + R_B$.



On peut donc écrire la *section efficace* pour la collision σ_{AB} comme

$$\sigma_{AB} = \pi(R_A + R_B)^2 \quad [\text{sphères dures}] . \quad (3.5)$$

Étant donné que les dimensions atomiques et moléculaires sont souvent de l'ordre de l'angström ($1 \text{ \AA} \equiv 10^{-10} \text{ m}$), les sections efficaces sont de l'ordre de grandeurs de quelques 10^{-19} - 10^{-20} m^2 .

Une fois définis ces deux paramètres, *taux de collision* et *section efficace totale*, il est possible d'estimer la quantité de collisions entre A et B dans un temps donné, la **fréquence de collision** ν_{AB} et la distance que peut parcourir une particule A avant d'entrer en collision avec une particule B, le **libre parcours moyen** λ_{AB} selon les relations

$$\nu_{AB} = n_B \sigma_{AB} v_{AB} , \quad (3.6)$$

$$\lambda_{AB} = \frac{1}{n_B \sigma_{AB}} . \quad (3.7)$$

Dans le cas de notre mélange de A et B dans un plasma, nous sommes à présent capables d'estimer une quantité de collisions (K_{AB}), la fréquence à laquelle elles se produisent (ν_{AB}) et la distance moyenne que parcourt une particule avant une collision (λ_{AB}). Pour cela, il nous faut juste connaître les densités particulières de A (n_A) et de B (n_B), la section efficace de leur collision (σ_{AB}) et surtout leurs vitesses (\vec{v}_A et \vec{v}_B).

Dans un gaz, les vitesses des particules varient mais sont distribuées selon une loi de probabilités appelée **fonction de distribution**. La détermination des grandeurs précédentes qui dépendent de la vitesse des particules est déduite de la fonction de distribution des vitesses.

Dans un système à l'équilibre thermodynamique (ce qui n'est pas notre cas dans les plasmas froids, mais nous ferons l'approximation), la loi de distribution des vitesses suit, à la température T :

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} . 4\pi v^2 . e^{-\frac{m\vec{v}^2}{2k_B T}} , \quad (3.8)$$

avec nécessairement, la normalisation de la fonction $f(\vec{v})$ dans l'espace ($\int_{\mathbb{R}^3}$) égale à 1 :

$$\int_{\mathbb{R}^3} f(\vec{v}) d\vec{v} = 1 . \quad (3.9)$$

Il est possible, en intégrant cette fonction de distribution dans l'espace, de définir la vitesse moyenne comme :

$$\vec{V} \text{ (vitesse moyenne)} = \langle \vec{v} \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \vec{v} f(\vec{v}) d\vec{v} , \quad (3.10)$$

à partir de quoi on peut définir l'énergie cinétique moyenne du système :

$$E_C = \langle \frac{1}{2} m \vec{v}^2 \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{2} m \vec{v}^2 f(\vec{v}) d\vec{v} , \quad (3.11)$$

et la température cinétique du système :

$$T_C = \frac{m}{3k_B} \langle (\vec{v} - \vec{V})^2 \rangle = \frac{m}{3k_B} \int_{\mathbb{R}^3} (\vec{V} - \vec{v})^2 f(\vec{v}) d\vec{v} . \quad (3.12)$$

Dans le cas de l'équilibre thermodynamique, la distribution des vitesses prévoit que :

$$\vec{V} = 0, \quad T_C = T \text{ et } \langle E_C \rangle = \frac{3}{2} k_B T . \quad (3.13)$$

Ces valeurs ne sont valables qu'aux conditions de l'équilibre thermodynamique. Et il est important de ne pas confondre la vitesse moyenne \vec{V} et la vitesse thermique, issue de l'agitation. \vec{V} décrit un état général et normalise toutes les vitesses dans l'espace, elle exprime une vitesse dirigée dans le sens d'écoulement du fluide (nulle dans le cas d'un système à l'équilibre).

La vitesse thermique, ou quadratique v_q , est issue de l'expression de l'énergie cinétique E_C :

$$v_q = \sqrt{\langle \vec{v}_q^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} . \quad (3.14)$$

A titre d'exemple, dans la figure 3.5 sont représentées les distributions des vitesses de CO₂,

O₂ et O atomique.

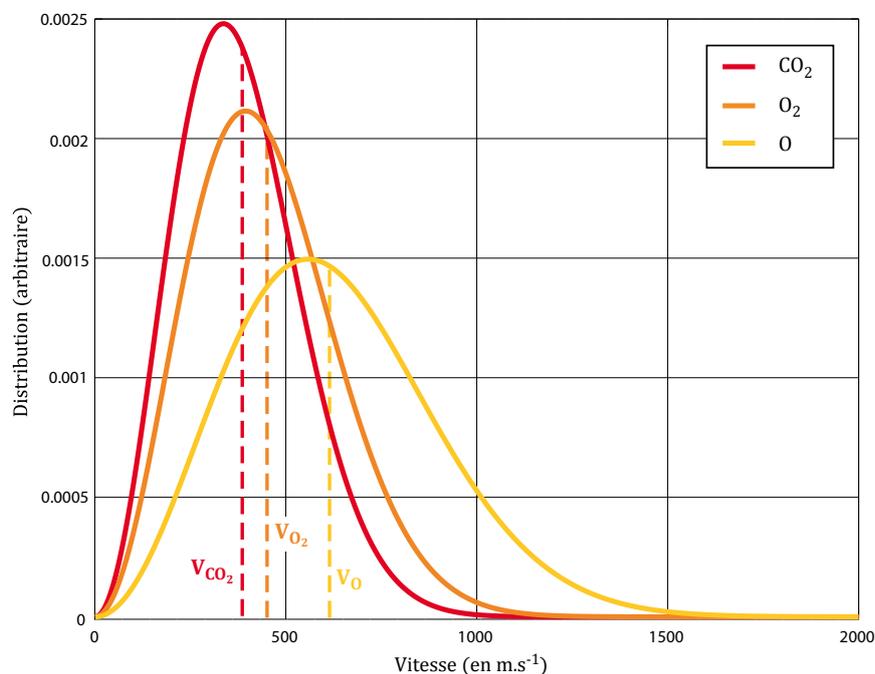


FIGURE 3.5 – Fonction de distribution des vitesses de CO₂, O₂ et O et vitesses moyennes.

En intégrant par partie la fonction de distribution des vitesses selon les équations 3.10, 3.11 et 3.12, on obtient pour CO₂, O₂ et O les valeurs suivantes :

	CO ₂	O ₂	O
V (m.s ⁻¹)	379.99	445.47	602.18
E _C (eV)	0.0477	0.0477	0.0446
T _C (K)	2570.99	3533.10	6391.67

TABLE 3.1 – Vitesses, énergies et températures cinétiques de CO₂, ³²O₂ et O.

On remarque que toutes les molécules ont la même valeur d'énergie cinétique moyenne, comme prévu par la théorie de la cinétique des gaz, mais que leurs vitesses et leurs températures cinétiques sont très différentes.

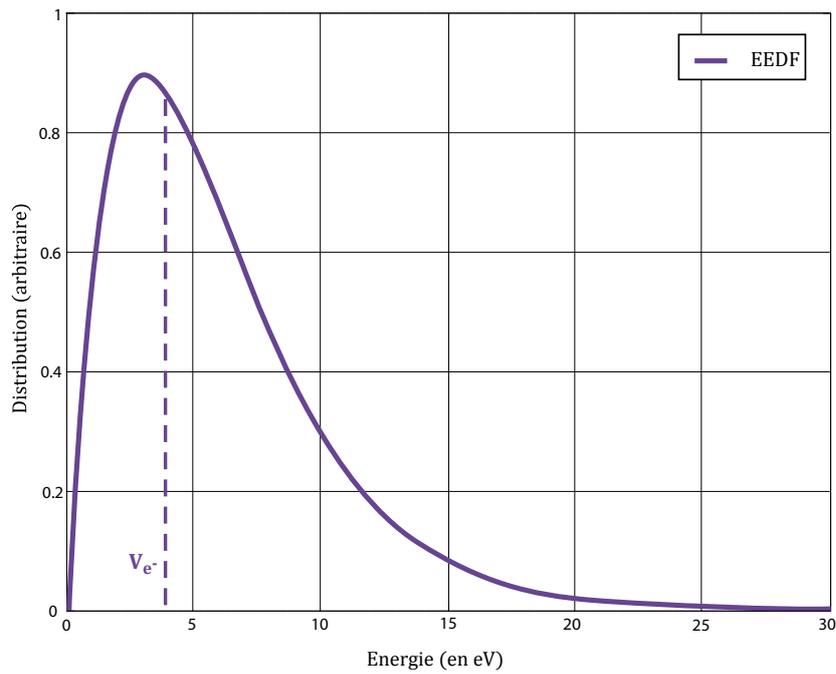


FIGURE 3.6 – Fonction de distribution des énergies des électrons avec comme paramètre énergétique la probabilité maximale d'énergie fixée à 3 eV.

Étant donné que l'on s'intéressera tout particulièrement aux collisions électrons-molécules, la fonction de distribution des vitesses pour les électrons, ou plus précisément leur fonction de distribution en énergie (*Electronic Energy Distribution Function, ou EEDF*) est déterminée en intégrant de la même manière que pour les molécules, l'énergie moyenne :

$$E_{\text{électrons}} = 3.82 \text{ eV} \approx 4.97 \times 10^{-19} \text{ J}, \quad (3.15)$$

ce qui correspond, selon la formule issue de l'intégration de 3.8 par 3.10 :

$$\vec{V}_{\text{électrons}} = \sqrt{\frac{8k_B T_e}{\pi m_e}}, \quad (3.16)$$

à une valeur de vitesse moyenne des électrons de :

$$\vec{V}_{\text{électrons}} = 1.045 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}, \quad (3.17)$$

ce qui est, comme prévu dans le cadre d'un plasma froid hors équilibre, une vitesse bien plus élevée que celle des espèces moléculaires (aux alentours de quelques centaines de $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).

3.2.2 Chimie de l'oxygène dans un plasma de décharge

Comme nous avons pu le voir, l'analyse théorique et la modélisation des processus chimiques dans les plasmas peut s'avérer très complexe. L'estimation au premier ordre des sections efficaces totale ou des vitesses relatives ne suffit pas à appréhender la diversité des processus chimiques et la multitude de réactions chimiques pouvant se produire dans l'enceinte du plasma.

En particulier dans le cadre de ce travail, un certain nombre de réactions chimiques impliquant les réactions à trois corps présentent un intérêt fondamental dans l'étude des processus de fractionnements isotopiques indépendants de la masse.

Nous reprenons le cycle de formation de l'ozone en ajoutant maintenant les énergies requises ϵ (apportées par les électrons (Thiemens & Heidenreich 1983)) ou par des photons ultraviolets pour réaliser les dissociations :



Il est également détruit rapidement par les réaction suivantes :



Nous donnons dans le tableau 3.2 les résultats des calculs simplifiés exposés au paragraphe précédent pour les espèces chimiques qui nous ont particulièrement intéressées durant nos travaux : l'oxygène moléculaire O_2 , et atomique O et les électrons.

	O₂	O	e⁻
Vitesse moyenne (m.s ⁻¹)	445.47	602.18	1.045 × 10 ⁶
Rayon sphère dure (m)	2.2325 × 10 ⁻¹⁰	4.8 × 10 ⁻¹¹	2.8179 × 10 ⁻¹⁵
Énergie cinétique (eV)	0.0477	0.0446	3.82
Densité (molécules.m ⁻³)	7.244 × 10 ²² . P(Pa)/T(K)		1 × 10 ¹⁷

TABLE 3.2 – Caractéristiques physiques simples des espèces chimiques d'un plasma d'oxygène.

Pour chacune des collisions (électron-³²O₂, électron-O et ³²O₂-O), il est possible de calculer la **section efficace totale** :

$$\sigma_{e-O_2} = 1.5659 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \approx 16 \text{ \AA}^2 \quad [\text{sphères dures}] , \quad (3.23)$$

$$\sigma_{e-O} = 7.2391 \times 10^{-21} \text{ m}^2 \approx 0.7 \text{ \AA}^2 \quad [\text{sphères dures}] , \quad (3.24)$$

$$\sigma_{O-O_2} = 2.3115 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \approx 23 \text{ \AA}^2 \quad [\text{sphères dures}] , \quad (3.25)$$

et donc les **fréquences totales de collision** :

$$\nu_{e-O_2} = 1.9749 \times 10^{10} \text{ collisions.m}^{-3} , \quad (3.26)$$

$$\nu_{e-O} = 9.1280 \times 10^8 \text{ collisions.m}^{-3} , \quad (3.27)$$

$$\nu_{O-O_2} = 4.3735 \times 10^6 \text{ collisions.m}^{-3} , \quad (3.28)$$

et, dans l'hypothèse où toutes les collisions seraient réactives et consommeraient les deux réactifs, les **taux de réaction** sont :

$$k_{e-O_2} = 3.0925 \times 10^{-9} \text{ m}^3.\text{s}^{-1} , \quad (3.29)$$

$$k_{e-O} = 6.6079 \times 10^{-12} \text{ m}^3.\text{s}^{-1} , \quad (3.30)$$

$$k_{O-O_2} = 1.0109 \times 10^{-12} \text{ m}^3.\text{s}^{-1} . \quad (3.31)$$

Au premier ordre, on peut déduire de ces taux de réactions hypothétiques que les réactions les plus influentes seront nécessairement celles impliquant des collisions électrons-O₂.

Pour décrire le plasma de manière exhaustive, il serait nécessaire de considérer toutes les interactions possibles entre les molécules présentes dans le gaz et les électrons.

Une majorité de ces réactions a été traitée dans la littérature. La table 3.3 donne une liste non exhaustive des réactions ayant lieu au sein d'un plasma classique de dioxygène (issues de Lee et al. (1994)). Sont également donnés les taux de réactions théoriques de ces voies réactionnelles (Eliasson & Kogelschatz (1986), Vialle et al. (1991) et Laher et al. (1988) pour les réactions classiques, Phelps & Fridman (1990) et Zipf (1963) pour les réactions de diffusion). La figure 3.7 dresse une vision graphique des différentes interactions à prendre en charge pour comprendre la dynamique chimique des réactions dans le plasma.

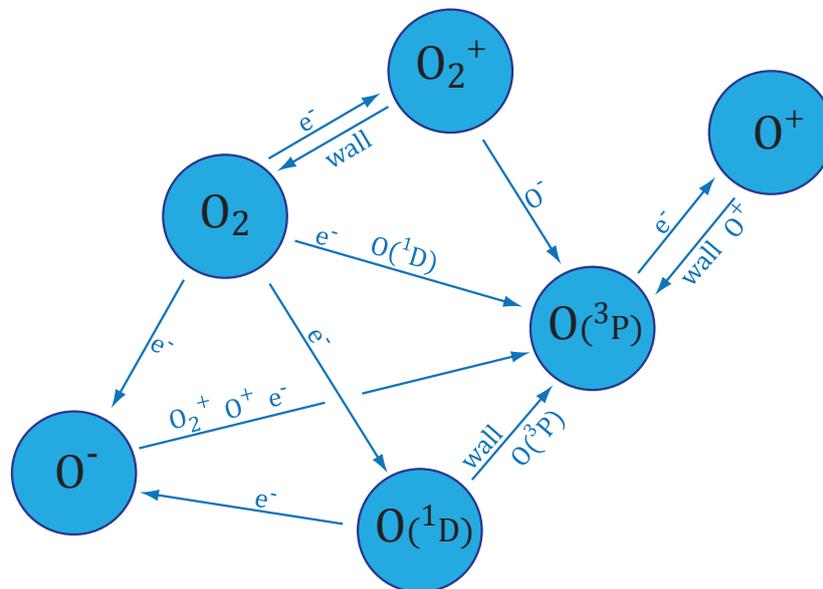


FIGURE 3.7 – Schéma des réactions chimiques dans un plasma simple d'O₂. La flèche partant d'une espèce exprime une réaction chimique impliquant cette espèce avec celle annotée sur la flèche pour produire l'espèce indiquée par la flèche.

Label	Reaction	Taux de reaction	Estimation à $T_e = 3$ eV
R1	$e^- + O_2 \rightarrow O_2^+ + 2e^-$	$k_1 = 9.0 \times 10^{-10} (T_e)^2 e^{(-12.6/T_e)} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$k_1 = 1.21 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
R2	$e^- + O_2 \rightarrow O(^3P) + O(^1D) + e^-$	$k_2 = 5.0 \times 10^{-8} e^{(-8.4/T_e)} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$k_2 = 3.04 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
R3	$e^- + O_2 \rightarrow O(^3P) + O^-$	$k_3 = 4.6 \times 10^{-11} e^{(\frac{2.91}{T_e} - \frac{12.6}{T_e^2} + \frac{6.92}{T_e^3})} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$k_3 = 3.87 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
R4	$e^- + O(^3P) \rightarrow O^+ + 2e^-$	$k_4 = 9.0 \times 10^{-9} (T_e)^{0.7} e^{(-13.6/T_e)} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$k_4 = 1.81 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
R5	$e^- + O^- \rightarrow O(^3P) + 2e^-$	$k_5 = 1.73 \times 10^{-7} e^{(\frac{-5.56}{T_e} + \frac{7.3}{T_e^2} - \frac{3.48}{T_e^3})} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$k_5 = 5.36 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
R6	$e^- + O_2 \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$	$k_6 = 4.23 \times 10^{-9} e^{(-5.56/T_e)} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$k_6 = 6.63 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
R7	$e^- + O(^3P) \rightarrow O(^1D) + e^-$	$k_7 = 4.47 \times 10^{-9} e^{(-2.286/T_e)} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$k_7 = 2.09 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
R8	$e^- + O(^1D) \rightarrow O^+ + 2e^-$	$k_8 = 9.0 \times 10^{-9} (T_e)^{0.7} e^{(-11.6/T_e)} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$k_8 = 4.06 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
R9	$O^- + O_2^+ \rightarrow O(^3P) + O_2$	$k_9 = 1.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$k_9 = 1.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
R10	$O^- + O^+ \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$	$k_{10} = 2.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$k_{10} = 2.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
R11	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^3P) + O_2$	$k_{11} = 4.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$k_{11} = 4.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
R12	$O(^1D) + O(^3P) \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$	$k_{12} = 8.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$k_{12} = 8.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
R13	$O(^1D) \xrightarrow{\text{wall}} O(^3P)$	$k_{13} = D_{e,f} / \Delta^2 \text{ s}^{-1}$	•
R14	$O^+ \xrightarrow{\text{wall}} O(^3P)$	$k_{14} = 212.3(T_e)^{0.5} (76.9h_L + 659.4h_R) \text{ s}^{-1}$	•
R15	$O_2^+ \xrightarrow{\text{wall}} O_2$	$k_{15} = 149.9(T_e)^{0.5} (76.9h_L + 659.4h_R) \text{ s}^{-1}$	•

TABLE 3.3 – Expressions et estimation des différents taux de réactions à $T_e = 3$ eV pour les réactions R1 à R12. Références : Lee et al. (1994), Eliasson & Kogelschatz (1986), Vialle et al. (1991), Phelps & Fridman (1990) et Zipf (1963).

L'intégration de toutes ces réactions dans un modèle cinétique du plasma d'oxygène nous permettrait de comprendre finement les interactions entre les espèces et les potentiels chemins réactionnels qu'emprunteraient les isotopes de l'oxygène lors des différents processus de fractionnement isotopiques, dépendants et indépendants de la masse.

Protocoles expérimentaux et mesures isotopiques

Ce dernier chapitre de cette seconde partie s'attachera à présenter d'une manière la plus fidèle possible la chronologie et les différentes spécificités de nos montages expérimentaux.

Il est important de souligner ici, que les dispositifs expérimentaux utilisés pour l'acquisition de nos données ont été réalisés après de nombreux échecs et de nombreuses tentatives improductives.

Comme nous l'avons présenté dans la conclusion du précédent chapitre, nombreuses sont les techniques possibles pour générer dans une phase plasma les réactions du cycle de l'ozone. Nous avons décidé d'en explorer deux, à l'aide d'une combinaison de sources d'énergie et de systèmes dynamiques afin de comprendre les différences dans les processus à l'intérieur de la phase gazeuse et sur les parois.

Ces deux techniques dont nous parlerons ici (décharge à haute fréquence et micro-onde) ont des modes d'applications et des distributions énergétiques très différentes. Leurs impacts sur les espèces chimiques dans le gaz vont être également modifiés, et avec eux la chimie elle-même du gaz telle que nous l'avons décrite dans le chapitre 3.

4.1 Description des plasmas standards

La formation d'un plasma est soumise à deux grandes conditions. Il faut dans un premier temps déterminer et isoler chimiquement une (ou plusieurs) molécule(s) *cible(s)* susceptible(s) de donner lieu à la formation d'une phase plasma. Et dans un second temps apporter à ce(s) molécule(s) assez d'énergie pour *activer* et *conserver* cette phase plasma.

Les systèmes expérimentaux sont en général du type suivant, et sont constitués de trois composants : les espèces chimiques d'intérêt sur lesquelles ces études isotopiques sont susceptibles d'être intéressantes, les sources d'énergie adéquates et les types d'enceintes les plus appropriées à ce type d'étude.

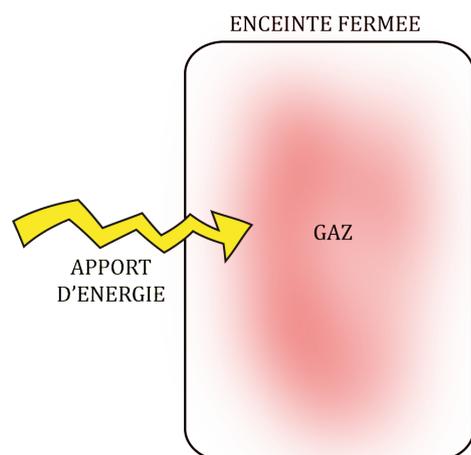


FIGURE 4.1 – Schéma simplifié d'une enceinte à plasma, avec la source d'énergie qui provoque la formation et l'entretien du plasma.

Les sources d'énergies utilisées pour déclencher et entretenir un plasma sont très nombreuses. Adaptées au type de plasma recherché, elles se différencient autant par leur nature elle-même que par l'intensité, ou la fréquence de l'énergie qu'elles vont influencer au gaz.

Les deux principales sources utilisées dans ces expérimentations sont de deux natures très différentes. La première est une source externe de décharge à micro-onde tandis que la seconde est une source interne électrique via une (ou deux) électrode(s) métallique(s).

4.1.1 Source Micro-Onde - *MW-MicroWave*

La source utilisée durant ces expérimentations est une source à micro-onde **GMS200 Solid state MicroWave Generator** fabriquée par Opthos Instruments (figure 4.2). Le générateur transmet, via un câble coaxial, une impulsion micro-onde à une cavité qui concentre les ondes autour de l'enceinte contenant le gaz.



FIGURE 4.2 – GMS200 MW Generator

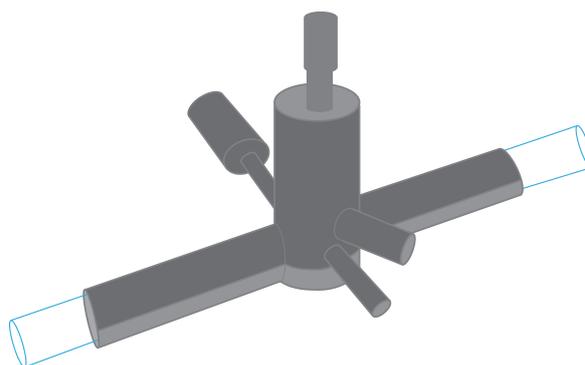


FIGURE 4.3 – Cavité McCarroll

Cette cavité peut avoir plusieurs formes. Celle utilisée dans la majeure partie de nos travaux est la cavité McCarroll (McCarroll (1970) et figure 4.3) dans laquelle les micro-ondes sont confinées grâce à la géométrie cylindrique des "bras" de la cellule.

Les micro-ondes amenées jusqu'au gaz excitent et accélèrent les électrons libres du gaz. Ces derniers, une fois leur énergie cinétique assez importante, entrent en collision avec les espèces neutres du gaz et peuvent les dissocier, libérant ainsi un autre électron. Une fois enclenchée, cette chaîne réactionnelle appelée *avalanche électronique* s'amplifie et provoque la formation du plasma.

Lorsque l'apport d'énergie via les micro-ondes est stoppé, les électrons perdent leur excédent énergétique et le gaz retrouve son état initial.

4.1.2 Source de Décharge à Électrode - *ED - Electric Discharge*

Un second moyen d'apporter de l'énergie aux électrons présents dans le gaz est d'introduire directement dans l'enceinte de réaction une électrode à laquelle est imposée un courant

électrique.

Il est possible de placer deux électrodes dans le gaz, séparées par quelques millimètres, la première étant considérée comme la cathode et l'autre comme l'anode. Il est également possible de n'en mettre qu'une seule, auquel cas la surface de l'enceinte de réaction fait office d'anode.

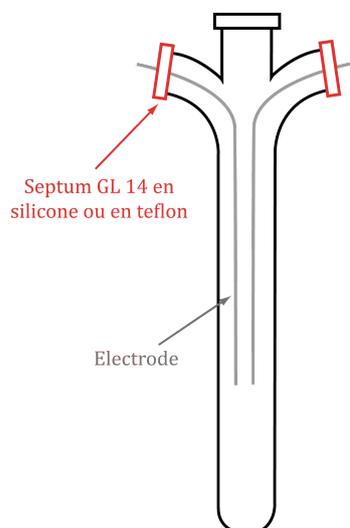


FIGURE 4.4 – Schéma simplifié de l'enceinte à décharge électrique. Grâce aux deux sorties à septum imperméable au vide, il est possible de choisir de placer une ou deux électrodes dans le système.

4.2 Protocoles expérimentaux et montages adaptés

Cette section a pour objectif de décrire succinctement le montage permettant la réaction de formation de l'ozone par décharge plasma dans une enceinte fermée. Pour cela, nous avons développé dans un premier temps une ligne à vide permettant à la fois le transfert et le stockage d'un gaz d'O₂ ultra pur et la réaction de décharge.

4.2.1 Nébulotron et décharge micro-onde

La version initiale du montage, qui est donnée ici à titre informatif (figure 4.5) était conçue autour d'un ballon permettant la réalisation de la décharge micro-onde dans un tube lié au réservoir sphérique.

Deux jauges de pression, une jauge TPR 260 Pfeiffer Vacuum et une jauge Piezo-électrique capacitive (Baratron), permettent de mesurer la pression dans les différents compartiments de la ligne.

Neuf vannes à membrane VIM/VAR 316L UHP sont montées sur la ligne afin de pouvoir isoler différentes portions du dispositif expérimental.

L'alimentation en gaz provient d'une bouteille de gaz de très grande pureté (99.99% $^{32}\text{O}_2$) sur la gauche de la ligne, l'accès aux pompages primaires et secondaires sortant sur la droite.

Un piège à tamis moléculaire est également greffé sur la partie basse à droite du segment contenant le ballon à réaction.

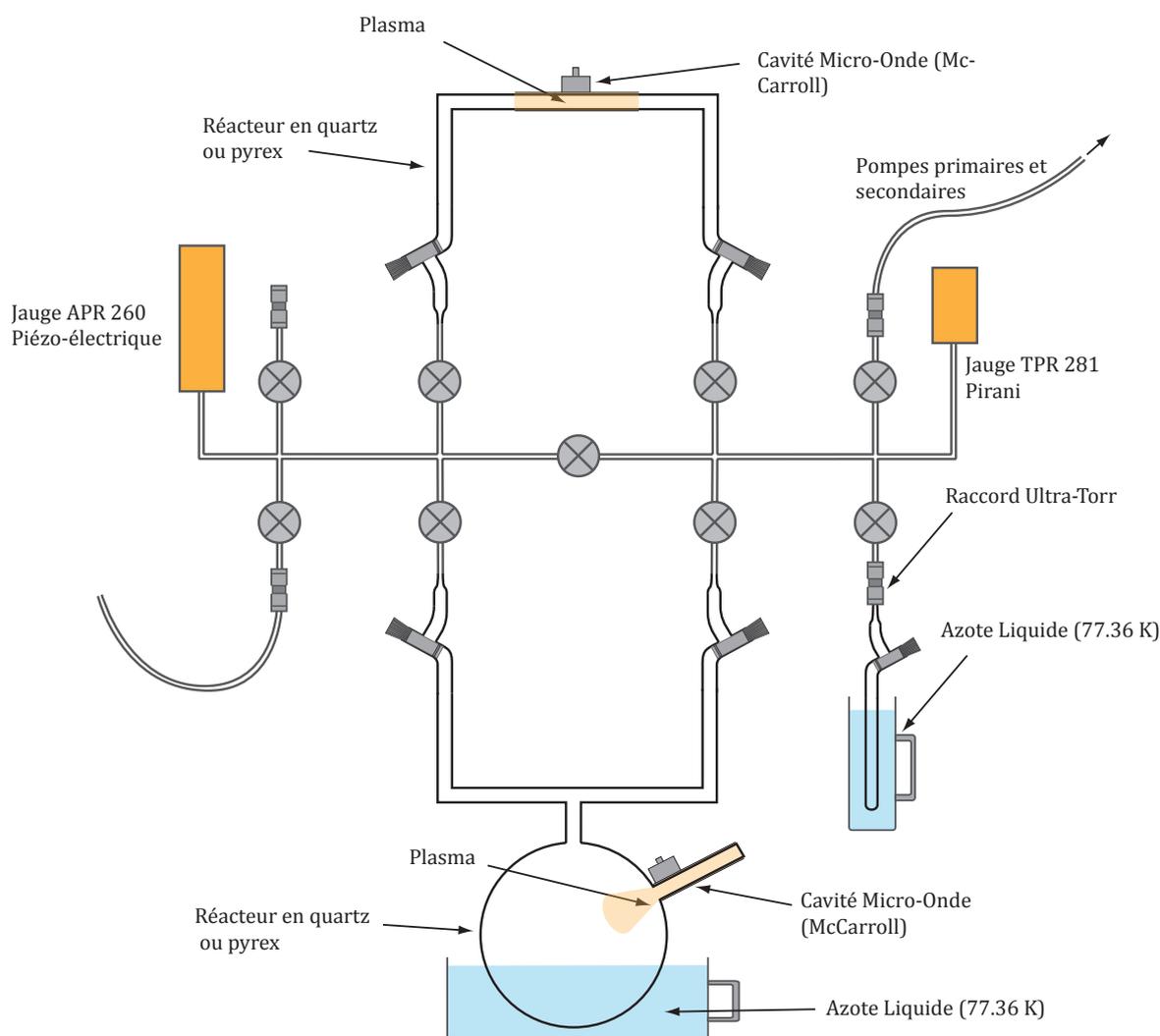


FIGURE 4.5 – Représentation schématique du premier nébulotron utilisé durant ces travaux de thèse.

La décharge micro-onde est réalisée grâce à une cavité micro-onde (dans le cas décrit ici une cavité McCarroll, voir figure 4.3) qui permet d'allumer le plasma et de l'entretenir.

Enfin, ce segment lui-même, relié par des vannes et des raccords verre-métal, peut être

immergé en grande partie dans de l'azote liquide pour condenser l'azote produit par la réaction sur ses parois, et ne laisser dans le gaz que le dioxygène O_2 dont nous suivons la composition isotopique au cours de la réaction.

4.2.2 Ampoule à décharge statique

Parce que la nature du Nébulotron conçu initialement ne nous permettait pas la flexibilité qu'exigeaient nos expériences, nous avons développé pour poursuivre nos investigations une ampoule à décharge amovible, venant se brancher directement sur la ligne de la figure 4.5 en lieu et place du piège à tamis moléculaire.

En plus d'être mobile, ce réacteur nous permet d'effectuer les deux types de décharges dont nous souhaitons étudier les effets sur la réaction de formation de l'ozone. Les évolutions successives de ces ampoules sont décrites dans la figure 4.6.

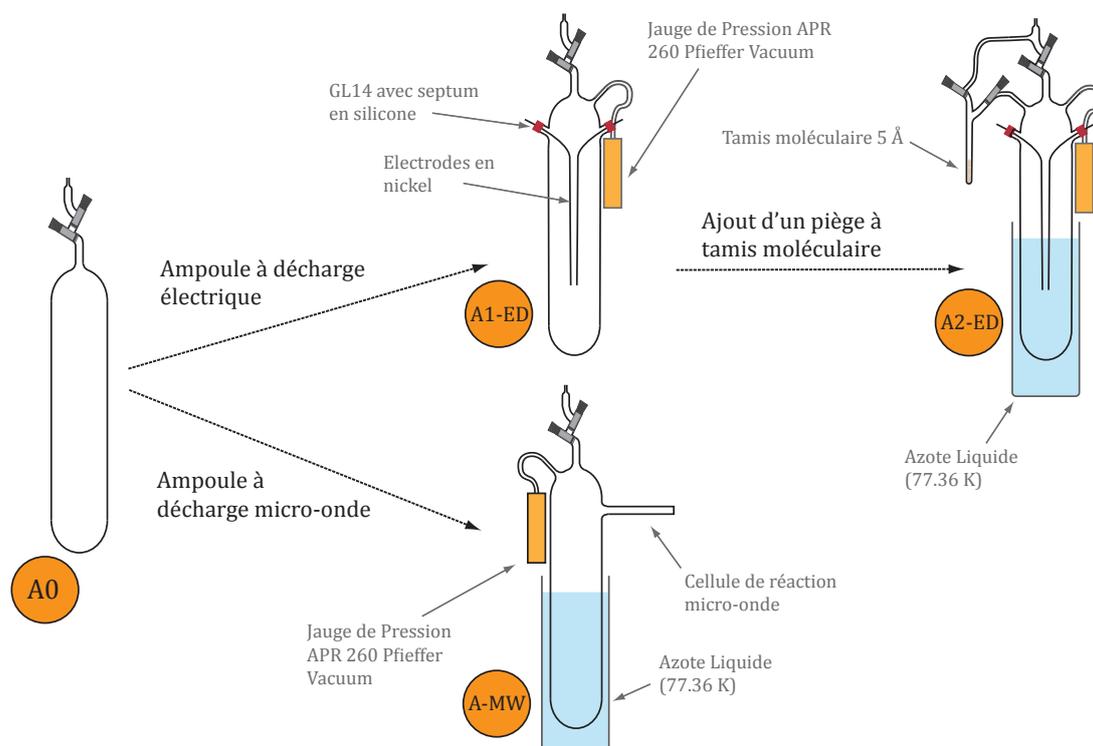


FIGURE 4.6 – Succession d'ampoules pour les expérimentations de décharges plasmas

L'ampoule A0, d'une contenance d'environ 3700 cm^3 et fabriquée avec une aliquote de tête de 20 cm^3 , a été dérivée en deux versions :

-
- L'**Ampoule à Micro-Ondes - A-MW** est une ampoule A0 à laquelle a été greffée une cellule de réaction du type nébulotron, de longueur 10 cm, afin de pouvoir y monter une cellule McCarroll amputée d'un bras pour y générer un plasma. Un bras terminé par une bride verre-métal CF40 sur laquelle est fixée une jauge piézoélectrique APR260 de Pfeiffer Vacuum qui permet de suivre l'évolution de la pression (et donc de la réaction) au cours du temps ;
 - La **première Ampoule à Décharge Électrique - A1-ED** est une ampoule AO à laquelle ont été greffés deux raccords GL14 avec des septums en silicone au travers desquels passent deux électrodes en nickel grâce auxquelles le plasma sera généré. Il est possible de retirer une des deux électrodes en changeant juste le septum concerné. De la même manière que pour l'ampoule A-MW, une seconde jauge de pression APR260 a été ajoutée ;
 - La **seconde Ampoule à Décharge Electrique - A2-ED** est une évolution de la précédente, suite à l'ajout postérieur d'un piège à tamis moléculaire co-dépendant à l'ampoule elle-même. Ce piège nous permet notamment d'isoler un gaz avant de l'introduire dans l'ampoule, aussi bien que d'échantillonner exclusivement une partie de la phase gazeuse post-réaction en système fermé.

4.2.2.1 Décharge statique Micro-Onde

Le dispositif utilisé ici est strictement de la même origine que celui de la décharge HF en système statique, à ceci près que la décharge se fait à travers le verre, via une extension de l'ampoule permettant l'utilisation de la cavité McCarroll (voir figure 4.3).

Selon le même protocole, une aliquote de dioxygène est prélevée à différentes étapes de la réaction pour mesurer sa composition isotopique, la jauge de pression permettant de suivre l'avancement de la réaction.

4.2.2.2 Décharge statique Haute-Fréquence

Le fait que ce dispositif soit fermé sur lui même nous permet de suivre et quantifier précisément l'avancement de la réaction de fabrication de l'ozone.

Ce dernier, toujours piégé par cryoséparation ¹ sur les parois du réservoir, n'est plus mesuré. Les mesures isotopiques suivent au contraire l'évolution isotopique du réservoir de dioxygène, dont la composition varie avec les quantités d'ozone produites.

A la fin de l'expérience, de plusieurs minutes à plusieurs heures, selon le degré d'avancement recherché de la réaction, une aliquote de O₂ est prélevée grâce au dispositif de prélèvement greffé à l'ampoule, et directement injecté dans le spectromètre de masse DI-IR-MS (*Dual-Inlet Isotope Ratio Mass-Spectrometer*).

4.2.3 Système à décharge dynamique Haute-Fréquence

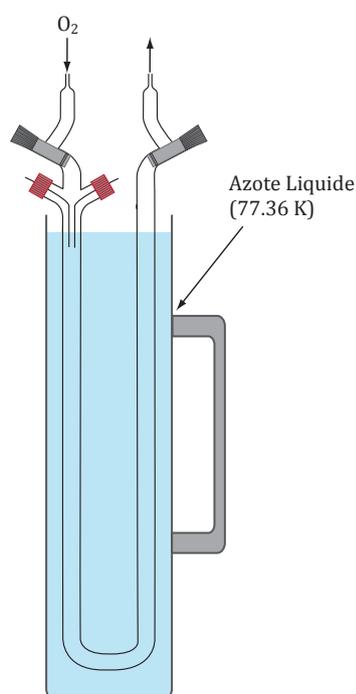


FIGURE 4.7 – Système expérimental pour décharges électriques en dynamique.

Enfin, le dernier système expérimental utilisé pour nos études sur le cycle de l'ozone se compose d'un simple tube en "U" auquel ont été ajoutées deux entrées pour les électrodes en nickel (voir figure 4.8). Il est possible de réaliser des expériences de décharge électrique dans un état dynamique, c'est à dire que le gaz circule dans le tube, passe entre les électrodes et est entraîné par un pompage primaire qui stabilise le flux d'O₂. Le passage dans la partie immergée du système assure une condensation rapide de l'O₃ formé.

Le volume de ce réacteur est de 60 cm³ et le flux d'O₂ est de quelques mL.min⁻¹.

1. Terme définit dans le lexique page 7.

Les mesures sur le système dynamique sont réalisées à l'aide d'un dispositif à décharge haute fréquence. Les électrodes, placées de part et d'autre du cylindre, sont considérées immobiles par rapport au flux de O₂ qui traverse le tube en U (voir figure 4.7). Ce tube est plongé dans l'azote liquide à hauteur des électrodes, afin de piéger l'ozone à froid.

La décharge haute fréquence est réalisée grâce à un générateur haute fréquence et un pointeur Tesla est appliqué sur une des électrodes, l'autre électrode étant reliée à la terre.

Une fois la décharge appliquée pendant une période suffisante (8 et 9 minutes pour ces expériences) pour observer la présence d'ozone condensé sur les parois du tube, les vannes d'arrivée du O₂ sont fermées et le vide est fait dans le dispositif ($\approx 10^{-9}$ bar).

Une fois le gaz pompé, ne reste dans le dispositif que l'ozone produit et condensé sur les parois. L'azote liquide est alors retiré, ce qui permet à l'ozone de se vaporiser. Cet ozone sous forme gazeuse est condensé dans un tube à échantillon contenant du tamis moléculaire 3 Å refroidi à la température de l'azote liquide, qui au moment de sa libération induit la dissociation quantitative de l'ozone en dioxygène.

4.2.4 Cryoséparation et condensation de l'ozone produit

L'O₃ produit par la réaction est isolé afin de minimiser sa redissociation et son recyclage dans le système. Le produit et le réactif peuvent être aisément séparés par cryo-séparation à 77.36 K - température de l'azote liquide. A cette température, les pressions de vapeurs saturantes de O₂ et O₃ étant sensiblement différentes, respectivement de 206.9 et 6.12×10^{-2} mbar (voir figure 4.8 où sont représentées les pressions de vapeur saturantes calculées à partir des coefficients de l'équation d'Antoine pour les changements de phases, données issues de [Brower & Thodos \(1968\)](#) pour O₂ et de [Stull \(1947\)](#) pour O₃). Les coefficients calculés à partir des données de [Stull \(1947\)](#) n'étant expérimentalement validés qu'à partir de 92.8 K, les données présentées ici sont extrapolées). Cette différence de plusieurs ordres de grandeur permet une séparation efficace et qualitative (O₃ est piégé quantitativement alors qu'O₂ reste dans le gaz).

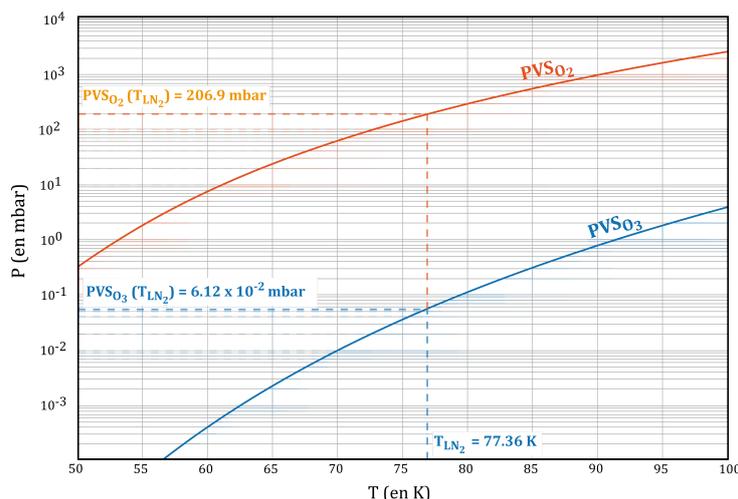


FIGURE 4.8 – Pressions de Vapeur Saturantes (PVS) de O₂ et O₃ entre 50 et 100 K. Calculs à partir des données de [Brower & Thodos \(1968\)](#) et [Stull \(1947\)](#)

4.2.5 Mesures isotopiques

Les différentes mesures isotopiques ont été réalisées sur un spectromètre de masse à ratio isotopique ThermoFischer Delta V DI-IR-MS.

La sensibilité analytique de l'appareil est d'environ ± 0.04 et ± 0.08 ‰ pour $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{17}\text{O}$ respectivement et la résolution de masse du spectromètre de masse est d'environ 150 ($\Delta m/m$).

Préalablement à chaque expérience, et avant de commencer le suivi en pression de la réaction, une fraction du gaz (quelques ‰) est prélevée de l'ampoule pour remplir le réservoir référence du spectromètre de masse. Cet échantillon de gaz de départ, qui servira ensuite de référence, est utilisé pour réaliser les blancs et tests zéro avant chaque expérience. Nous donnons dans le tableau 4.1 et la figure 4.9 les valeurs mesurées pour chacun de ces blancs.

Dans le cas de l'ampoule à décharge statique, la décharge est interrompue juste avant la mesure isotopique. La pression est relevée pour le suivi cinétique de la réaction. L'aliquoteur (le volume réduit présent entre les vannes supérieures de l'ampoule) est vidé par un pompage secondaire important (le vide atteint à cette étape est d'environ 10^{-6} mbar. La vanne joignant le réservoir principal de l'ampoule et l'aliquoteur est ensuite ouverte, et le gaz laissé à équilibrer pendant une minute. Une fois ce laps de temps écoulé, la vanne est refermée, et l'ampoule est branchée sur un des réservoirs du spectromètre de masse. Le vide fait dans la partie échantillon

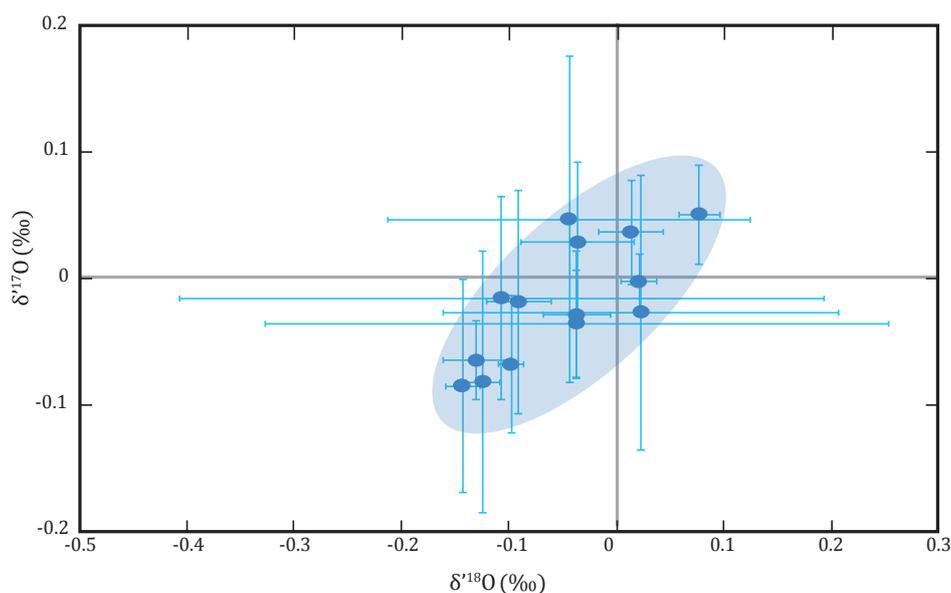


FIGURE 4.9 – Compositions isotopiques des gaz références mesurées avant chaque expérience.

Éch.	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^{17}\text{O}$ (‰)
A.0	-0.04 ± 0.05	0.03 ± 0.06
B.0	-0.04 ± 0.17	0.05 ± 0.13
C.0	0.02 ± 0.02	0.00 ± 0.02
D.0	0.01 ± 0.03	0.04 ± 0.04
E.0	-0.04 ± 0.04	-0.04 ± 0.29
F.0	0.08 ± 0.02	0.05 ± 0.04
G.0	-0.13 ± 0.03	-0.06 ± 0.03
1.0	-0.14 ± 0.02	-0.08 ± 0.08
2.0	-0.14 ± 0.02	-0.08 ± 0.08
3.0	-0.14 ± 0.02	-0.08 ± 0.08
4.0	-0.12 ± 0.02	-0.08 ± 0.10
5.0	-0.04 ± 0.03	-0.03 ± 0.05
6.0	-0.11 ± 0.30	-0.02 ± 0.08
7.0	-0.09 ± 0.03	-0.02 ± 0.09
8.0	-0.10 ± 0.01	-0.07 ± 0.05

TABLE 4.1 – Mesures isotopiques des blancs réalisées préalablement à chacune des expériences de décharge. Les labels des échantillons font références aux expériences, les labels A à G correspondant aux expériences de comparaisons entre systèmes expérimentaux (voir section 1 du chapitre suivant), les labels 1 à 8 correspondant, quant à eux, aux expériences réalisées à pression variable pour les décharges à haute fréquence statiques à une électrode.

du spectromètre, l'aliquoteur est ouvert et le gaz qu'il contient diffuse et s'équilibre pendant trente secondes dans la partie échantillon du spectromètre. L'analyse isotopique est ensuite lancée, avec huit cycles de comptage par échantillon afin de compenser les possibles dérives de l'appareil.

En ce qui concerne le montage en dynamique, dans lequel le dioxygène flue sans discontinuer tout au long de l'expérience, le prélèvement du gaz référence est réalisé directement sur le gaz à l'entrée de la ligne. Par définition, et puisque le gaz réactif est renouvelé au cours de la réaction, nous considérons sa composition isotopique constante. Une seule mesure isotopique est donc possible, celle de l'ozone produit. Une fois la réaction interrompue, la vanne d'entrée de l'O₂ est coupée et le reste du gaz présent dans le réservoir est pompé jusqu'à un vide secondaire suffisant (environ 10⁻⁶ mbar). Une fois fait, la seconde vanne est fermée et le réservoir, dans lequel ne subsiste que l'ozone condensé sur les parois, isolé. Le réacteur est retiré de l'azote liquide puis laissé à réchauffer jusqu'à température ambiante pendant dix minutes. En piégeant l'ozone ainsi désorbé sur du tamis moléculaire refroidi à l'azote liquide puis réchauffé à 375 K grâce à un four en céramique, on réalise la redissociation du composé en dioxygène, ce qui permet la mesure isotopique. Le tube à piégeage est ensuite branché sur la partie échantillon du spectromètre de masse, ouvert puis laissé à équilibrer pendant trente secondes, avant la mesure isotopique.

4.3 Limites expérimentales

Comme tout système expérimental, chacun des réacteurs décrits ci-dessus présente un certain nombre d'avantages et d'inconvénients. Il est nécessaire de bien caractériser chacune des limites expérimentales imposées par les systèmes expérimentaux eux-mêmes afin de comprendre, et si possible d'anticiper, les différentes corrections à appliquer.

4.3.1 Effets de parois

Le premier problème rencontré lors de nos expérimentations est l'omniprésence des effets consécutifs à la proximité des parois de verre. Plus la distance entre le centre de formation du plasma et les parois est courte, plus ces effets devraient être visibles.

Tout spécialement lorsque l'objet d'étude se trouve être l'oxygène, qui est un composant majeur du verre boro-silicaté utilisé pour ces expériences (70 à 54% en masse d'O), les effets d'adsorption-désorption doivent être considérés.

Comme l'ont très bien décrit [Marinov, Guaitella, Booth & Rousseau \(2013\)](#), [Marinov, Guerra, Guaitella, Booth & Rousseau \(2013\)](#) et [Marinov et al. \(2014\)](#), les effets isotopiques aux parois peuvent être considérés comme non négligeables à basse pression. Comme Daniil Marinov l'expose dans ses travaux de doctorat ([Marinov 2012](#)), la succession de décharge plasma dans des gaz enrichis en isotopes lourds met en évidence une rétention de ces derniers sur les parois. Ils observent, a posteriori, des anomalies isotopiques dues uniquement à des composés enrichis en oxygène 18 adsorbés puis désorbés des surfaces du réacteur (voir figure 4.10).

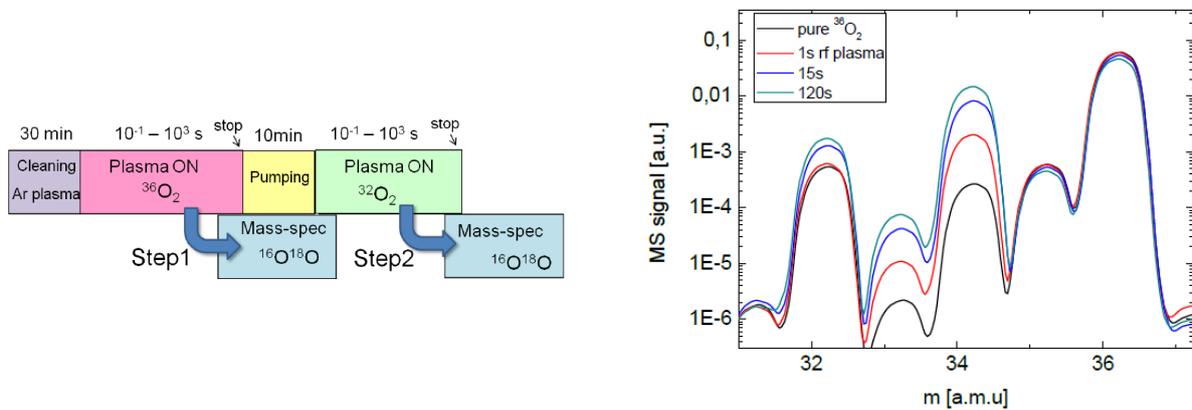


FIGURE 4.10 – Système expérimental mis en place par Daniil Marinov durant ses expérimentations sur les effets de parois dans des décharges radio-fréquence. Le protocole est conçu de manière à ce qu'après une première décharge dans du $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$, le réacteur est nettoyé de toute trace de gaz pendant une dizaine de minute avant de subir une seconde décharge dans du O_2 à composition naturelle. Les scans de masse réalisés sur le $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ après la première décharge et sur les O_2 après une seconde décharge sont présentés dans le figuré de droite. On observe un enrichissement en isotope lourd de l' O_2 non négligeable de l' O_2 après la seconde décharge, signe que du ^{18}O en grande quantité s'est retrouvé adsorbé sur les parois et s'est désorbé lors de la seconde décharge.

4.3.2 Problématique du vide

Outre les problèmes liés aux effets de parois, le plus gros challenge des expérimentations en phase gazeuse sur des composés oxygénés est de maintenir un vide secondaire suffisant pour s'affranchir de toute contamination atmosphérique.

Dans des montages simples, les développements des techniques du vide permettent d'assurer un vide flirtant avec les limites expérimentales actuelles (10^{-9} - 10^{-10} bar). Mais les montages nécessaires aux expériences en phase plasma, avec toutes les contraintes de matériau et de géométrie que cela comporte, sont plus susceptibles aux fuites en tout genre.

Une très grande partie de ces travaux de thèse ont été consacrés à l'élaboration et aux multiples modifications d'un réacteur et d'une ligne supportant un vide suffisant pour nos expériences.

Les principales causes de contamination et de fuite identifiées sont les suivantes :

- Soudures en verre pour les rajouts d'électrodes et/ou de jonctions pour mesure de la pression dans le réacteur ;
- Vannes de Young pouvant fuir en transmission ;
- Septums et férules pour électrodes, dont l'étanchéité est assurée dans un premier temps par la compression d'un matériau souple puis par l'utilisation de téflon ruban ;
- Génération de dépôts solides lors de décharges en présence de composés carbonés, organiques ou autres. Ces dépôts, probablement de graphite, ont un double effet potentiel. En tant que surface ils peuvent catalyser un certain nombre de réactions de surface parasitant nos systèmes réactionnels. Ils peuvent également, lors de décharge à haute température, réagir directement avec l'oxygène très oxydant et former des composés plus complexes ;
- La présence combinée de ces composés solides et d'espèces gazeuses issues de fuites antérieures peut donner lieu à la formation de composés organiques complexes et difficile à extraire du réacteur.

4.3.3 Fragilité du matériau

Étant donné la flexibilité nécessaire au développement de ce type d'expérimentation, la quasi totalité du système expérimental est fabriqué en verre. Ce qui est, en terme de développement, un énorme avantage, est aussi un inconvénient majeur étant donné le risque de casse et le temps inhérent à la moindre réparation ou modification.

Cette caractéristique a peut-être été le facteur numéro un de retard durant ces travaux

expérimentaux, passant par des phases d'immobilisation de la ligne à vide allant jusqu'à plusieurs semaines consécutives.

Ceci étant dit, le verre nous a aussi permis de modifier les chambre à décharge de manière totalement libre, notre seule limite étant notre imagination, et la maîtrise technique des souffleurs de verre.

Dans ce chapitre, nous avons décrit simplement les montages expérimentaux et systèmes de mesure utilisés durant nos expérimentations.

Ces systèmes, bien qu'ils permettent via la formation de plasma la genèse de fractionnements isotopiques indépendants de la masse, ne sont pas irréprochables. Le comportement des parois de verre notamment, donc l'influence sur la chimie globale du réservoir est l'une des limites expérimentales principale.

C'est notamment à cause de ces effets de parois peu connus que le développement de nos expériences à été un travail de longue haleine, nécessitant une flexibilité et une adaptabilité rendue possible par le travail des formidables souffleurs de verre de l'Université Paris Diderot.

Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, les deux types de sources, ainsi que les différents régimes dynamiques produiront des signatures isotopiques différentes, ce qui nous permettra notamment de discuter de l'impact des dissemblances entre les dispositifs expérimentaux.

Troisième partie

Résultats, discussions et interprétations

Expérimentations et résultats

Nous présentons dans ce chapitre les résultats des différentes expériences réalisées durant cette thèse. En premier lieu, nous décrirons le contexte dans lequel chacune des expérimentations a eu lieu, avant de nous attacher à décrire exhaustivement les résultats, et les différentes caractéristiques des signatures isotopiques obtenues lors de ces expériences.

Comme décrit dans le chapitre précédent, deux approches différentes ont été utilisées :

- les premières expériences permettent de mieux discuter des effets conjoints de la nature de la source énergétique et du régime dynamique du plasma sur les processus de fractionnements isotopiques, tandis que
- les secondes vont permettre de discuter du rôle de la pression sur les fractionnements isotopiques. Avec une emphase sur le suivi temporel de l'évolution isotopique de l'oxygène résiduel, nos expériences montrent des effets isotopiques atypiques, jamais décrits jusque là.

5.1 Comparaison des dispositifs statiques/dynamiques et des sources d'énergies

Les résultats obtenus via les sept expériences A à G sont donnés dans le tableau 5.1 et représentés graphiquement dans la figure 5.2.

Les **expériences A & B**, pour lesquelles ont été mesurées les compositions isotopiques de l'ozone produit par la décharge et condensé sur les parois, montrent des valeurs de compositions isotopiques très élevées. Les valeurs de $\delta'^{17}\text{O}$ varient de 80.97 à 94.52 ‰, et les valeurs de $\delta'^{18}\text{O}$ de 94.11 à 116.22 ‰. On observe pour toutes les expériences des anomalies isotopiques ($\Delta'^{17}\text{O}$) comprises entre 32.03 (échantillon A.1) et 38.15 ‰ (A.3). Aucune corrélation n'est observée entre les temps de réaction (8, 9 ou 10 minutes) et les valeurs des compositions isotopiques mesurées.

La tendance mise en évidence entre les différents points mesurés dépend peu de la considération où non du point du O_2 initial (figure 5.1) puisque les valeurs restent similaires dans la barre d'erreur.

Si l'on considère ce point initial, la relation entre $\delta'^{17}\text{O}$ et $\delta'^{18}\text{O}$ est donnée par :

$$\delta'^{17}\text{O} = 0.84 (\pm 0.08) \times \delta'^{18}\text{O} + 0.82 (\pm 9.20) . \quad (5.1)$$

Dans le cas contraire, la relation est la suivante :

$$\delta'^{17}\text{O} = 0.57 (\pm 0.43) \times \delta'^{18}\text{O} + 29.28 (\pm 46.75) . \quad (5.2)$$

Les **expériences C à E**, où nous avons mesuré les compositions isotopiques des réservoirs résiduels d' O_2 pendant une décharge Micro-Onde, montrent un appauvrissement en ^{17}O et ^{18}O . Les valeurs de $\delta'^{18}\text{O}$ s'échelonnent de -15.12 à -53.94 ‰ et les valeurs de $\delta'^{17}\text{O}$ de -10.96 à -39.83 ‰. Les durées de décharge totale vont de 90 (expérience C) à 260 minutes (expérience E). Pour chacune des décharges, quatre points de mesure ont été réalisés, incluant le point origine. On observe dans chacune des expériences un appauvrissement progressif du réservoir d' O_2 résiduel, concomitant à la baisse de la pression, et donc à l'avancement de la réaction. De la même manière que le réservoir est de plus en plus appauvri en ^{17}O et ^{18}O , les anomalies isotopiques ($\Delta'^{17}\text{O}$) sont de plus en plus importantes. Les valeurs de $\Delta'^{17}\text{O}$ vont de -3.10 à -11.78 ‰, respectivement pour le premier point mesuré dans l'expérience C (C.1) au bout de 30 minutes et pour le dernier point de l'expérience E (E.3) mesuré à 260 minutes.

1. Nous utiliserons cette notation (relation 1.88) en lieu et place du $\delta'^{17}\text{O}$ décrit au paragraphe 1.2.1 pour les raisons qui sont expliquées dans le paragraphe 1.4.2, afin de linéariser les relations $\delta'^{17}\text{O}$ - $\delta'^{18}\text{O}$ dans un espace δ - δ .

Éch.	Espèce	t (min.)	P(Torr)	f _{O₂}	δ' ¹⁸ O (‰)	δ' ¹⁷ O (‰)	Δ' ¹⁷ O (‰)
Décharge Tesla Dynamique - <i>Flow Tesla Discharge (FTD)</i>							
A.0	O ₂	-	47.8	-	-0.04 ± 0.05	0.03 ± 0.06	0.05 ± 0.12
A.1	O ₃	8	-	-	94.11 ± 0.02	80.97 ± 0.06	32.03 ± 0.08
A.2	O ₃	9	-	-	104.28 ± 0.06	90.52 ± 0.06	36.30 ± 0.12
A.3	O ₃	10	-	-	107.56 ± 0.06	94.07 ± 0.08	38.15 ± 0.11
B.0	O ₂	-	51.0	-	-0.04 ± 0.17	0.05 ± 0.13	0.07 ± 0.30
B.1	O ₃	8	-	-	116.22 ± 0.06	94.52 ± 0.05	34.08 ± 0.11
B.2	O ₃	9	-	-	113.78 ± 0.18	91.73 ± 0.13	32.57 ± 0.32
B.3	O ₃	10	-	-	109.50 ± 0.18	93.91 ± 0.28	36.97 ± 0.46
Décharge Micro-Onde Statique - <i>Static MicroWave Discharge (SMD)</i>							
C.0	O ₂	-	4.09	1	-0.02 ± 0.02	-0.002 ± 0.02	-0.01 ± 0.04
C.1	O ₂	30	3.79	0.93	-15.12 ± 0.03	-10.96 ± 0.08	-3.10 ± 0.12
C.2	O ₂	60	3.05	0.75	-33.03 ± 0.06	-23.50 ± 0.18	-6.33 ± 0.24
C.3	O ₂	90	2.93	0.72	-46.46 ± 0.06	-32.90 ± 0.13	-8.74 ± 0.19
D.0	O ₂	-	3.72	1	-0.01 ± 0.03	0.04 ± 0.04	0.03 ± 0.07
D.1	O ₂	45	3.56	0.96	-17.46 ± 0.04	-12.82 ± 0.09	-3.75 ± 0.13
D.2	O ₂	90	3.73	1.00	-31.25 ± 0.04	-23.08 ± 0.05	-6.83 ± 0.09
D.3	O ₂	135	3.83	1.03	-41.30 ± 0.03	-30.43 ± 0.05	-8.96 ± 0.07
E.0	O ₂	-	3.64	1	-0.04 ± 0.04	-0.04 ± 0.3	-0.02 ± 0.33
E.1	O ₂	105	3.38	0.93	-26.00 ± 0.04	-19.53 ± 0.14	-6.01 ± 0.18
E.2	O ₂	200	3.14	0.86	-45.51 ± 0.05	-33.99 ± 0.07	-10.32 ± 0.11
E.3	O ₂	260	3.12	0.86	-53.94 ± 0.02	-39.83 ± 0.04	-11.78 ± 0.06
Décharge Tesla Statique - <i>Static Tesla Discharge (STD)</i>							
F.0	O ₂	-	100.51	1	0.08 ± 0.02	0.05 ± 0.04	0.01 ± 0.06
F.1	O ₂	60	92.93	0.92	-2.43 ± 0.03	-1.57 ± 0.08	-0.31 ± 0.07
F.2	O ₂	130	92.29	0.92	-4.04 ± 0.06	-2.71 ± 0.06	-0.61 ± 0.11
F.3	O ₂	192	92.28	0.92	-6.68 ± 0.03	-4.82 ± 0.12	-1.34 ± 0.15
F.4	O ₂	278	91.76	0.91	-6.55 ± 0.08	-5.25 ± 0.11	-1.84 ± 0.19
G.0	O ₂	-	126.21	1	-0.13 ± 0.03	-0.06 ± 0.03	0.003 ± 0.06
G.1	O ₂	60	122.82	0.97	-2.38 ± 0.01	-1.54 ± 0.06	-0.31 ± 0.08
G.2	O ₂	115	121.38	0.96	-3.06 ± 0.04	-2.16 ± 0.11	-0.57 ± 0.15
G.3	O ₂	188	120.96	0.96	-5.28 ± 0.02	-3.93 ± 0.10	-1.18 ± 0.12

TABLE 5.1 – Résultats des expériences réalisées sur les différents systèmes expérimentaux statiques et dynamiques et avec des sources décharges ou micro-ondes.

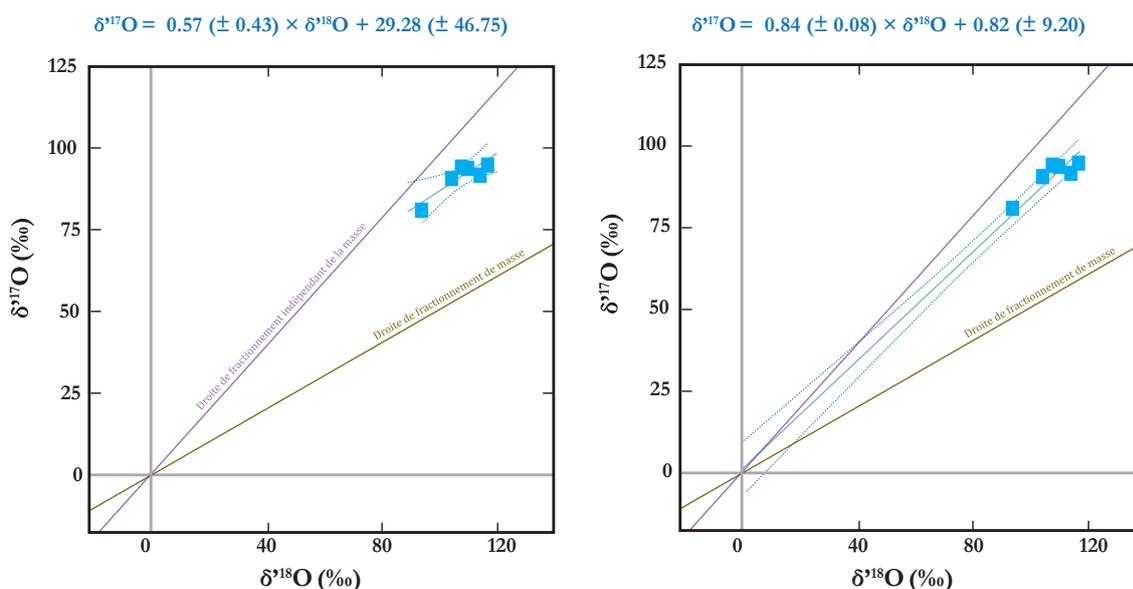


FIGURE 5.1 – Représentation graphique des données acquises avec le dispositif à décharge dynamique. Comparaison des deux régressions linéaires, suivant si le point origine est pris en compte (figure de droite) ou non (figure de gauche). Les barres d’erreur à 2σ sont incluses dans les points.

Éch.	Esp.	t(min.)	f _{O₂}	$\delta'_{O_2}^{18}O$ (‰)	$\delta'_{O_2}^{17}O$ (‰)	$\delta'_{O_{3,th}}^{18}O$ (‰)	$\delta'_{O_{3,th}}^{17}O$ (‰)
-	0	³² O ₂	-	-0.04	0.03		
Décharge Tesla Statique - Static Tesla Discharge (STD)							
F.1	³² O ₂	60	0.924	-2.43	-1.57	30.83	19.95
F.2	³² O ₂	130	0.918	-4.04	-2.71	46.31	31.03
F.3	³² O ₂	192	0.918	-6.68	-4.82	76.06	54.74
F.4	³² O ₂	278	0.913	-6.55	-5.25	69.74	55.75
G.1	³² O ₂	60	0.973	-2.38	-1.54	81.77	53.73
G.2	³² O ₂	115	0.962	-3.06	-2.16	73.75	52.70
G.3	³² O ₂	188	0.958	-5.28	-3.93	119.14	89.27
				$\delta'_{O_3}^{18}O$ (‰)	$\delta'_{O_3}^{17}O$ (‰)	Erreurs Calculs	
G.4	⁴⁸ O ₃	188	0.958	117.79	95.73	1.13 %	7.23 %

TABLE 5.2 – Compositions isotopiques en oxygène de l’ozone lors de décharges haute-fréquence en statique déduites à partir des bilans de masse de la réaction. On remarque que les $\delta'_{O_{3,th}}^{18}O$ montrent un enrichissement élevé de l’ozone en isotopes lourds, bien que la cinétique de la réaction soit beaucoup plus lente que dans le cas de la décharge en système ouvert et dynamique. On notera également que la composition isotopique de l’ozone mesuré dans le cas de l’expérience G (échantillon G.4) montre bien une signature isotopique cohérente avec celle déduite du calcul.

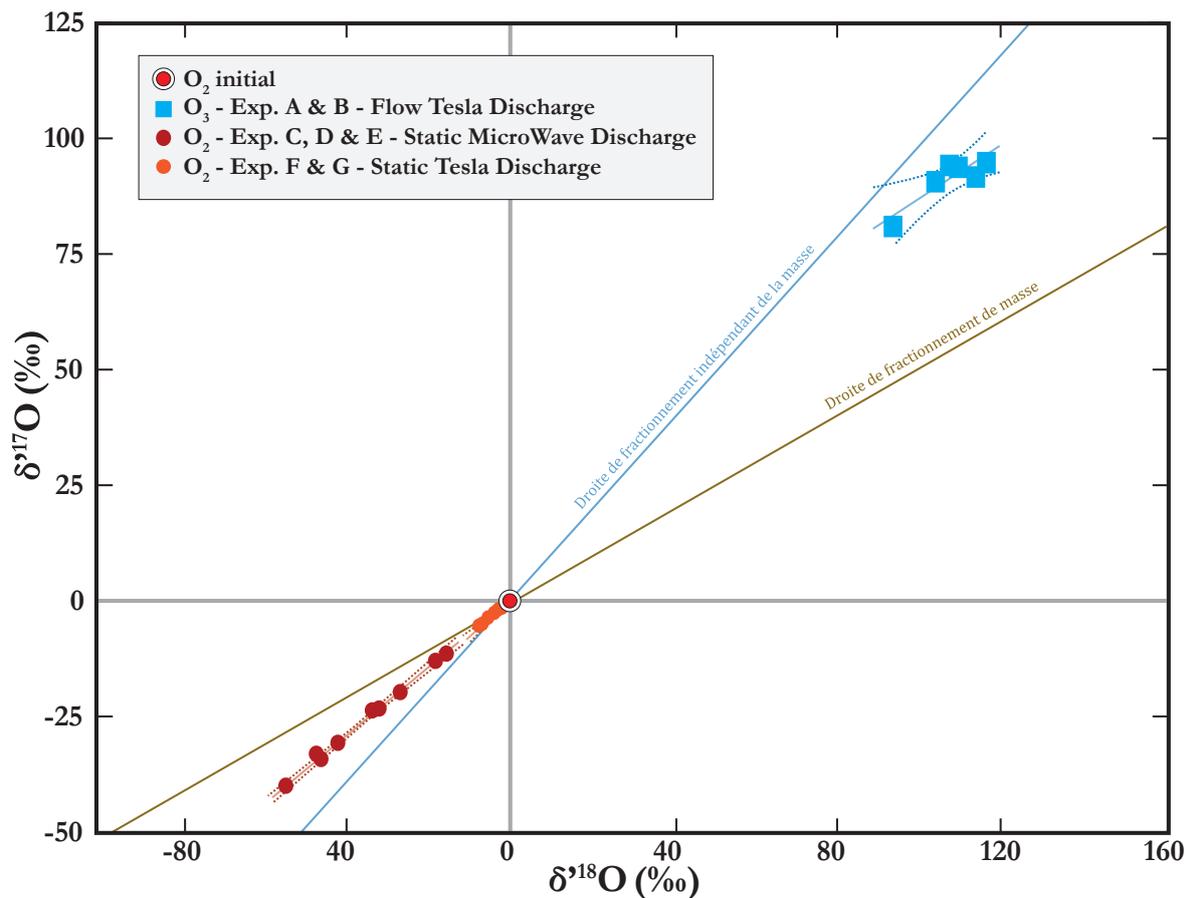


FIGURE 5.2 – Compositions isotopiques du dioxygène et de l’ozone issus des sept expériences décrites ci-dessus, regroupées par système expérimentaux. Les droites de tendances sont représentées pour chacune des séries d’expériences, avec leur intervalle de confiance à 95% sans considérer le point origine dans la régression. Les barres d’erreur à 2σ sont incluses dans les points.

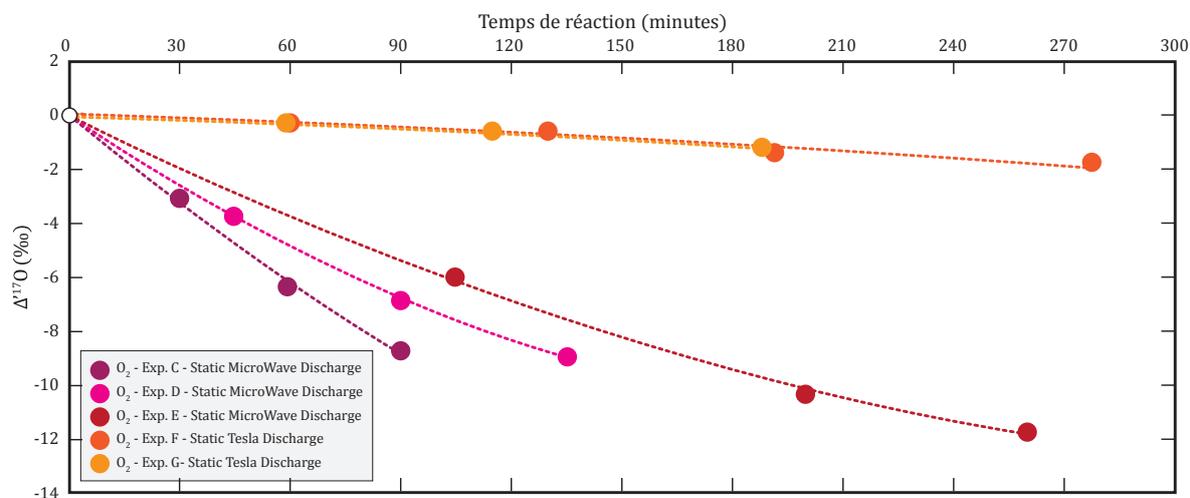


FIGURE 5.3 – Fractionnement isotopique indépendant de la masse en fonction du temps de réaction pour les décharges statiques. Les barres d’erreur à 2σ sont incluses dans les points.

On voit sur la figure 5.3 les valeurs de $\Delta^{17}\text{O}$ diminuer au cours du temps de décharge, et ce à des rythmes différents suivant les réactions.

Les données acquises de ces trois expériences s'alignent sur une pente de relation :

$$\delta^{17}\text{O} = 0.73 (\pm 0.04) \times \delta^{18}\text{O} - 0.02 (\pm 1.39) . \quad (5.3)$$

Les **expériences F et G**, où nous avons mesuré les compositions isotopiques des réservoirs résiduels d' O_2 pendant les décharges à haute fréquence avec deux électrodes, montrent un appauvrissement en ^{17}O et ^{18}O . Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^{17}\text{O}$ sont moins faibles que celles mises en évidence par les expériences précédentes. Les $\delta^{18}\text{O}$ varient de -1.54 à -5.25 ‰, tandis que les $\delta^{17}\text{O}$ varient de -0.31 à -1.84 ‰.

Les durées des décharges totales vont de 188 à 278 minutes respectivement pour les décharges F et G. Pour l'expérience F, cinq points de mesures ont été réalisés, en considérant le point initial, et quatre pour l'expérience G.

On observe que les cinétiques des deux décharges sont très similaires, avec un taux de formation de l'ozone faible (la pression dans le réservoir ne diminue que très lentement - voir tableau 5.1, on estime le taux de réaction à environ $6 \cdot 10^{12}$ molécules. s^{-1}) et une diminution des valeurs du $\Delta^{17}\text{O}$ au même rythme pour les deux décharges, bien que leurs pressions de départ soient relativement éloignées (environ 25 % de plus de gaz dans la décharge G).

La pente donnée par les données acquises de ces deux décharges donne la relation :

$$\delta^{17}\text{O} = 0.83 (\pm 0.11) \times \delta^{18}\text{O} + 0.44 (\pm 0.51) . \quad (5.4)$$

Dans le cas de la décharge G, une mesure des compositions isotopiques de l'ozone formé au bout des 188 minutes de réaction a été réalisée. Ces dernières, qui ont des valeurs de $\delta^{18}\text{O} = 117.79$ ‰ et de $\delta^{17}\text{O} = 95.73$ ‰ prédites, ne sont différentes que de respectivement 1.13 % et 7.23 % des valeurs estimées par bilan de masse à partir des données de la mesure G.3 (pour le détail des valeurs de l'évolution isotopique de l'ozone théorique, voir le tableau 5.2).

Les trois systèmes expérimentaux à décharge produisent des résultats semblables aux erreurs

près. En considérant les intervalles de régression à 95% de certitude, les trois droites ont des coefficients similaires. On donne les corrélations suivantes en faisant le choix de conserver la tendance passant par l'origine pour les trois séries d'expériences :

$$\text{Exp. A \& B} \quad \delta'^{17}\text{O} = 0.84 (\pm 0.08) \times \delta'^{18}\text{O} + 0.82 (\pm 9.20), \quad (5.5)$$

$$\text{Exp. C, D \& E} \quad \delta'^{17}\text{O} = 0.73 (\pm 0.04) \times \delta'^{18}\text{O} - 0.02 (\pm 1.40), \quad (5.6)$$

$$\text{Exp F \& G} \quad \delta'^{17}\text{O} = 0.82(\pm 0.11) \times \delta'^{18}\text{O} + 0.44(\pm 0.51). \quad (5.7)$$

Les trois tendances que nous observons sont très proches de celles observées dans des expériences différentes par [Bains-Sahota & Thiemens \(1987\)](#), [Thiemens & Jackson \(1987\)](#) et [Janssen & Tuzson \(2010\)](#) où les compositions isotopiques de l'ozone sont mesurées. Les données de ces expériences sont données dans la figure 5.4. On remarque que les pentes ont des valeurs identiques aux erreurs près, et montrent des tendances similaires aux données acquises durant ce travail de thèse (5.5, 5.6 et 5.7) autour d'une valeur de $0.76 (\pm 0.05)$ - toutes données confondues.

Il faut souligner le fait que les résultats des expériences présentées ici correspondent à la mesure isotopique de l'ozone, d'où le fait que les droites aient des interceptions positives avec la droite ($\delta^{18}\text{O} = 0$). Les droites correspondant aux mesures de l'oxygène résiduel seraient symétriques à ces droites par rapport au point origine, et donc correspondante à nos données issues des expériences C à G.

5.2 Influence de la pression

Les résultats obtenus via les décharges Haute-Fréquence à une électrode réalisées à la suite des études sur les systèmes variables sont donnés dans le tableau 5.3 et dans la figure 5.4.

Nous décrirons dans un premier temps l'apparence globale des données acquises avant de nous intéresser particulièrement à chacune des décharges réalisées.

Globalement, les compositions isotopiques en oxygène du réservoir d' O_2 résiduel, durant la réaction de formation de l'ozone par décharge, sont très variables. Nous redonnons ici la réaction

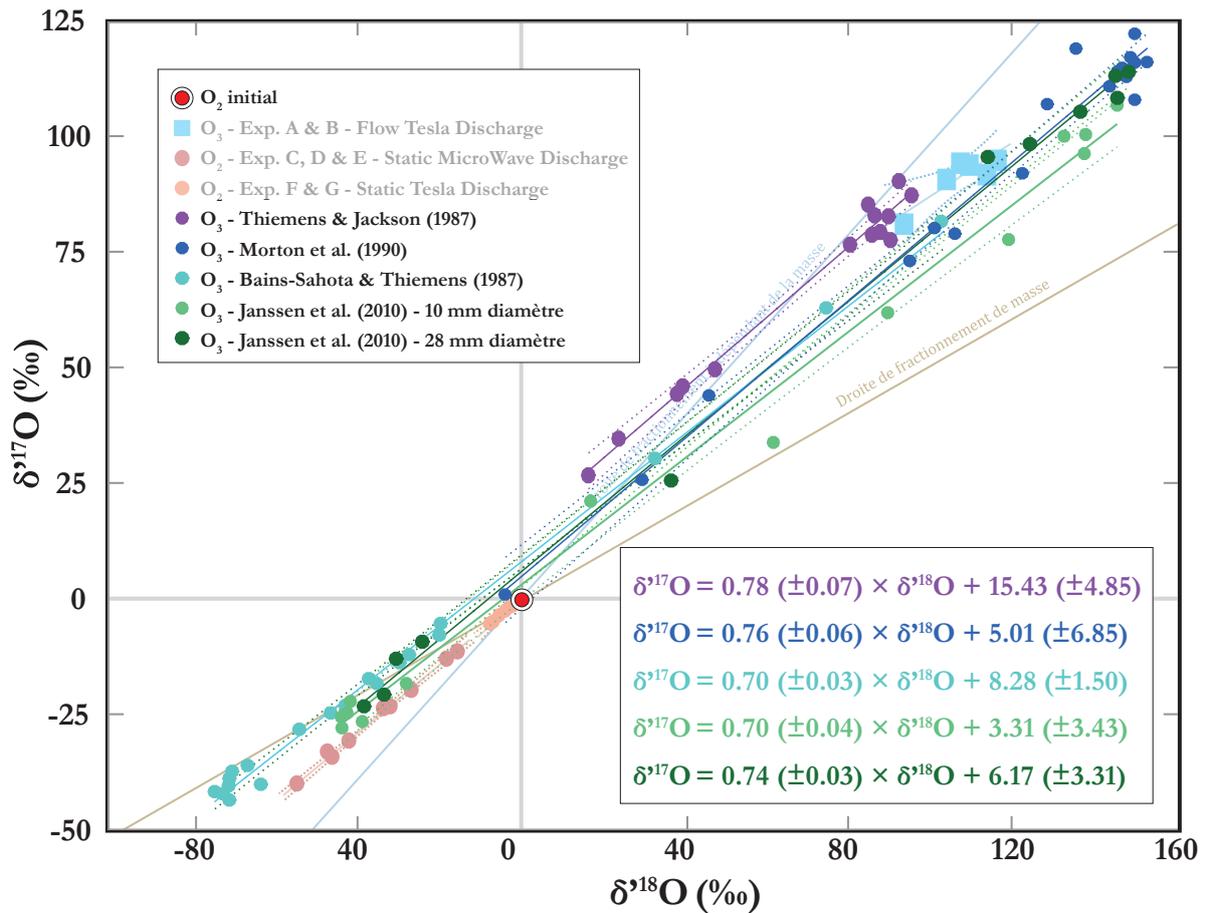


FIGURE 5.4 – Comparaison des résultats acquis durant nos travaux avec ceux de la littérature proche (Bains-Sahota & Thiemens 1987, Thiemens & Jackson 1987, Morton et al. 1990, Janssen & Tuzson 2010). On remarque une tendance globale pour les points mesurés sur l’ozone, et ceux mesurés sur l’oxygène résiduel. Les droites ne sont pas confondues mais symétriques par rapport à l’origine - qui correspond au dioxygène de départ des expériences.

Éch.	t (min.)	P_m (Torr)	f_{O_2}	$\delta'^{18}O$ (‰)	$\delta'^{17}O$ (‰)
#1.0	0	4.04	1	-0.01 ± 0.02	-0.08 ± 0.02
#1.1	15	4.99*	1.23	6.46 ± 0.05	2.73 ± 0.11
#1.2	30	2.79	0.69	21.66 ± 0.05	10.15 ± 0.21
#2.0	0	7.82	1	-0.14 ± 0.05	-0.08 ± 0.08
#2.1	24	4.88	0.62	2.25 ± 0.04	-2.32 ± 0.05
#2.2	37	3.05	0.39	4.42 ± 0.09	-1.29 ± 0.16
#3.0	0	7.75	1	-0.14 ± 0.02	-0.08 ± 0.08
#3.1	22	4.37	0.56	-0.64 ± 0.04	-4.81 ± 0.07
#3.2	37	2.28	0.29	8.14 ± 0.05	-1.48 ± 0.14
#3.3	48	1.83	0.24	18.24 ± 0.09	3.71 ± 0.09
#4.0	0	8.59	1	-0.12 ± 0.02	-0.08 ± 0.10
#4.1	27	4.73	0.55	-2.08 ± 0.03	-5.29 ± 0.08
#4.2	47	3.51	0.41	4.66 ± 0.04	-3.00 ± 0.06
#5.0	0	13.54	1	-0.04 ± 0.03	-0.03 ± 0.05
#5.1	22	9.39	0.69	-6.82 ± 0.01	-7.99 ± 0.05
#5.2	35	7.68	0.57	-6.84 ± 0.03	-9.56 ± 0.04
#5.3	51	5.27	0.39	-4.33 ± 0.03	-9.88 ± 0.05
#6.0	0	19.89	1	-0.11 ± 0.30	-0.02 ± 0.08
#6.1	19	15.45	0.78	-8.30 ± 0.03	-8.55 ± 0.08
#6.2	44	9.70	0.49	-13.78 ± 0.03	-16.58 ± 0.03
#6.3	68	7.17	0.36	-10.18 ± 0.04	-15.71 ± 0.08
#6.4	80	5.24	0.26	-5.77 ± 0.03	-13.98 ± 0.13
#6.5	97	4.13	0.21	5.88 ± 0.04	-7.60 ± 0.07
#7.0	0	22.62	1	-0.09 ± 0.03	-0.02 ± 0.09
#7.1	19	17.27	0.76	-8.79 ± 0.04	-8.97 ± 0.06
#7.2	44	11.94	0.53	-16.91 ± 0.02	-18.98 ± 0.06
#7.3	70	7.90	0.35	-19.71 ± 0.03	-24.75 ± 0.04
#7.4	80	6.89	0.30	-18.45 ± 0.02	-24.90 ± 0.10
#7.5	87	6.63	0.29	-16.50 ± 0.02	-24.71 ± 0.07
#7.6	95	6.25	0.28	-15.47 ± 0.01	-25.51 ± 0.07
#7.7	117	3.53	0.16	-5.44 ± 0.03	-21.72 ± 0.02
#8.0	0	28.17	1	-0.10 ± 0.01	-0.07 ± 0.05
#8.1	28	19.72	0.70	-11.75 ± 0.04	-11.92 ± 0.10
#8.2	57	13.78	0.49	-19.82 ± 0.04	-21.79 ± 0.06
#8.3	73	10.13	0.36	-22.95 ± 0.01	-27.04 ± 0.15

TABLE 5.3 – Résultats des expériences de décharge Haute-Fréquence à pression variable. Les pressions données sont les pressions de début et de fin de la décharge. Les pressions ont été normalisées à la pression initiale pour refléter au minimum l'impact des prélèvements pour les mesures. La pression de la mesure m vaut $P_m = \left(1 - \frac{P_i - P_f}{P_i}\right) \times P_{m-1}$, avec P_i et P_f les pressions initiales et finales de chaque étape de la décharge. * : cette mesure de pression est anormale, et peut être due à un sursaut, problème fréquent, de la jauge lors de la décharge.

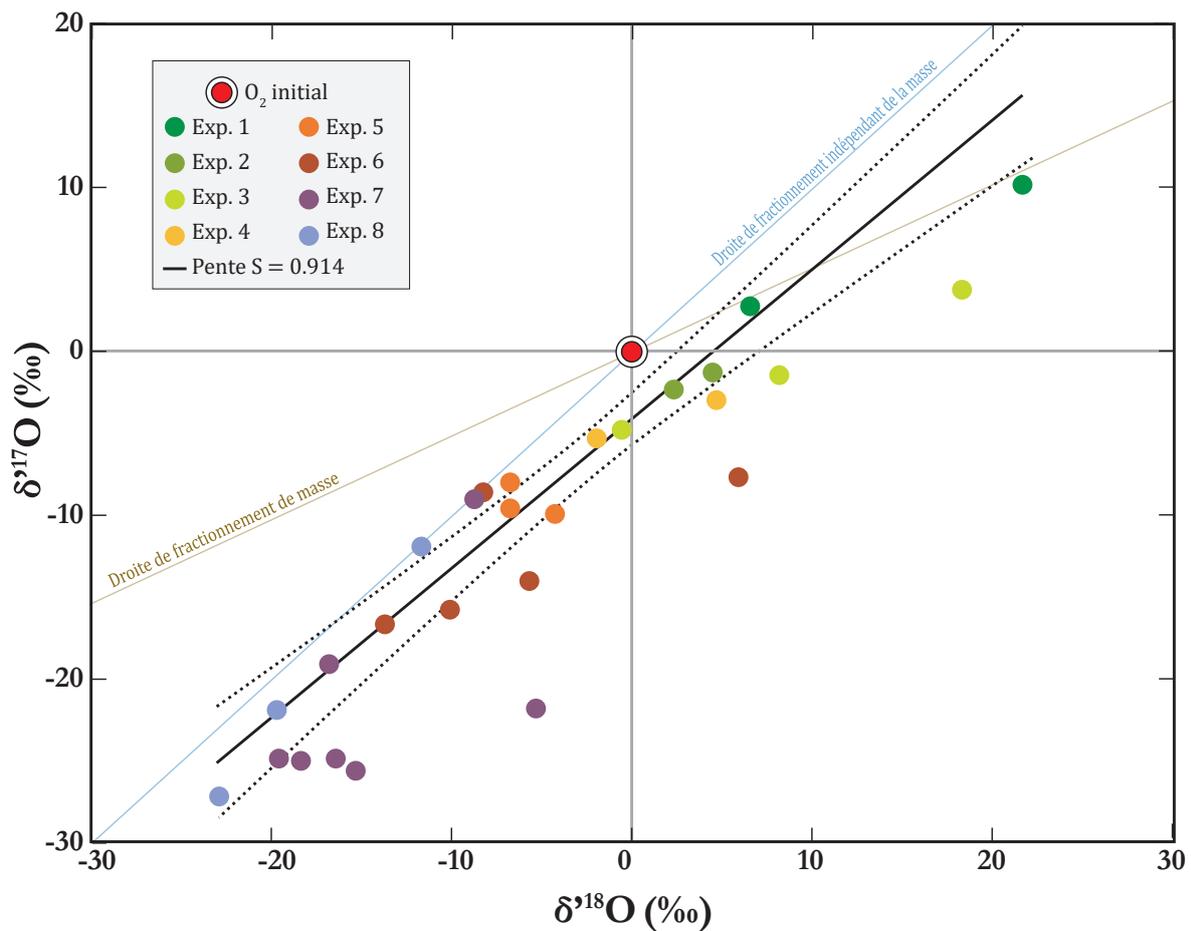


FIGURE 5.5 – Mesures réalisées sur les huit expériences à pression variable. Sont données les droites de fractionnement de masse et de fractionnement indépendant de la masse ainsi que la droite de régression des données prises dans leur ensemble. Les barres d'erreur à 2σ sont incluses dans les points.

simple :



La droite de corrélation globale a l'équation :

$$\delta'^{17}\text{O} = 0.91 (\pm 0.16) \times \delta'^{18}\text{O} - 4.17 (\pm 1.66) , \quad (5.9)$$

qui en plus d'être très variable ($R^2 = 0.7865$), ne rend pas compte de la variabilité interne à chaque décharge. Cependant, elle reproduit globalement les tendances observées au cours des expériences précédentes (A à G, section 5.1), avec une pente de valeur intermédiaire entre 0.5 et 1 et une ordonnée à l'origine non nulle, négative, comme cela est le cas également dans les mesures de la littératures (voir pages précédentes et [Bains-Sahota & Thiemens \(1987\)](#), [Thiemens & Jackson \(1987\)](#), [Morton et al. \(1990\)](#) et [Janssen & Tuzson \(2010\)](#)).

Les valeurs des compositions isotopiques sont très variables. La majorité est appauvrie en ^{17}O , avec des valeurs de $\delta'^{17}\text{O}$ allant de 10.15 à -27.04 ‰ . Les valeurs de $\delta'^{18}\text{O}$ sont plus variables, avec des extrêmes à 21.66 ‰ et -22.95 ‰ .

On remarque sur la figure 5.5 que les amplitudes des fractionnements isotopiques semblent varier différemment d'une décharge à une autre.

L'**expérience #1** réalisée à basse pression (4.04 Torr au départ de la décharge) et pendant une durée courte (30 minutes) a permis deux mesures, excluant le point d'origine ². Les valeurs des compositions isotopiques de l' O_2 résiduel sont positives, le réservoir est enrichi en ^{17}O et ^{18}O , indiquant la formation d'ozone appauvri. Les compositions isotopiques s'alignent sur une droite d'équation (en considérant le point d'origine) :

$$\delta'^{17}\text{O} = 0.47 \times \delta'^{18}\text{O} - 0.14 \quad R^2 = 0.9992 , \quad (5.10)$$

2. Dans la description des données acquises durant ces huit expériences, nous ne parlerons pas des points d'origine, qui sont par défaut considérées comme très proches de zéro. Pour une vision détaillée de ces mesures initiales, voir la partie les concernant dans le chapitre 4, section 4.2.5.

avec des valeurs pour le point #1.1 de $\delta^{17}\text{O} = 2.73 \text{ ‰}$ et $\delta^{18}\text{O} = 6.46 \text{ ‰}$; et pour le point #1.2, des valeurs de $\delta^{17}\text{O} = 10.15 \text{ ‰}$ et $\delta^{18}\text{O} = 21.66 \text{ ‰}$. Ces compositions isotopiques sont typiques d'un processus de fractionnement dépendant de la masse (dont le coefficient de *co*-fractionnement isotopique θ vaut 0.5305 à l'équilibre thermodynamique pour la réaction d'échange isotopique entre O_3 et O_2). Cette relation sera traitée en détail dans le chapitre suivant dans la section discussion.

La valeur de θ^3 utilisée pour calculer les anomalies est celle de l'approximation de haute température de la réaction d'échange isotopique de l'oxygène : $\theta_{eq} = 0.5305$. Quelques études, (Cao & Liu 2011, Sharp et al. 2016) mettent en garde contre l'utilisation de ces valeurs de θ de haute température, argumentant sur le fait que dans certains systèmes (H_2O - SiO_2) par exemple, cette approximation peut générer à basse température des anomalies isotopiques de plusieurs dixièmes de pour mille (-0.15 ‰ à 25°C) par exemple, voir Sharp et al. (2016)). Si cette amplitude est considérable dans certains champs de recherche, comme la géothermométrie, elle est dérisoire comparée aux anomalies que nous observons ici.

Les valeurs d'anomalies isotopiques $\Delta^{17}\text{O}$ sont très proches de 0 pour les mesures de cette première expérience, respectivement -0.70 ‰ et -1.34 ‰ pour les points #1.1 et #1.2.

La **décharge #2** commence à une pression initiale plus élevée (7.82 Torr) et a duré également plus de temps (37 minutes), ce qui a permis deux mesures. L' O_2 résiduel est cette fois ci appauvri en ^{17}O mais enrichi en ^{18}O (l'ozone formé est donc enrichi en ^{17}O et appauvri en ^{18}O). Aucune corrélation n'est à indiquer pour cette expérience. Les valeurs en $\delta^{18}\text{O}$ ont des valeurs de 2.25 et 4.42 ‰, et en $\delta^{17}\text{O}$ de -2.32 et -1.29 ‰, respectivement pour les points #2.1 et #2.2.

Les anomalies isotopiques mesurées sont plus importantes, avec des valeurs en $\Delta^{17}\text{O}$ de -3.51 et -3.64 ‰.

L'**expérience #3** est réalisée à une pression de 7.75 Torr pendant une durée légèrement plus longue que la décharge précédente, ce qui a permis l'acquisition d'un point de mesure supplémentaire (#3.3). Les trois points de mesures ont des comportements incohérents entre eux. La première mesure, réalisée à 22 minutes de décharge ($f_{\text{O}_2} \approx 0.6$), montre un réservoir d' O_2 résiduel appauvri en ^{17}O et ^{18}O avec des valeurs de compositions isotopiques de $\delta^{18}\text{O}$

3. Voir chapitre 1 pour la définition du fractionnement isotopique et les grandeurs utilisées pour décrire les fractionnements isotopiques.

= -0.64 ‰ et $\delta'^{17}\text{O} = -4.81$ ‰ . La seconde mesure, 15 minutes plus tard, et à un stade d'avancement de la réaction bien plus conséquent ($f_{\text{O}_2} \approx 0.3$), montre que le O_2 est à ce moment appauvri en ^{17}O mais enrichi en ^{18}O ($\delta'^{18}\text{O} = 8.14$ ‰ et $\delta'^{17}\text{O} = -1.48$ ‰). La dernière mesure, réalisée elle au bout de 48 minutes de décharge, montre que le réservoir est enrichi à la fois en ^{17}O et en ^{18}O , avec des valeurs de $\delta'^{18}\text{O} = 18.24$ ‰ et $\delta'^{17}\text{O} = 3.71$ ‰ .

Les anomalies isotopiques enregistrées par le réservoir sont de plus grande amplitude que celles provoquées par la décharge #2, avec des valeurs de $\Delta'^{17}\text{O}$ de -4.47, -5.80 et -5.97 ‰ respectivement pour les mesures #3.1, #3.2 et #3.3.

Les compositions isotopiques évoluent rapidement avec l'avancement de la réaction (figure 5.6 et 5.7) avec une baisse suivie d'une croissance lorsque la réaction avance. Cette observation sera reproduite pour les décharges suivantes réalisées à pression croissante.

Les trois points de mesure dessinent la tendance suivante :

$$\delta'^{17}\text{O} = 0.45 (\pm 0.48) \times \delta'^{18}\text{O} - 4.73 (\pm 5.50) \quad R^2 = 0.9992. \quad (5.11)$$

L'**expérience #4** montre un comportement isotopique très semblable à l'expérience 3, réalisée sur une durée de 47 minutes et à une pression initiale légèrement supérieure (8.59 Torr).

Les valeurs des compositions isotopiques de la première mesure ($\delta'^{18}\text{O} = -2.08$ ‰ et $\delta'^{17}\text{O} = -5.29$ ‰) et de la seconde ($\delta'^{18}\text{O} = 4.66$ ‰ et $\delta'^{17}\text{O} = -3.00$ ‰).

Les anomalies isotopiques enregistrées dans le réservoir sont du même ordre de grandeur que celles de l'expérience précédente, avec des valeurs de $\Delta'^{17}\text{O}$ de -4.19 et -5.48 ‰, respectivement.

Les compositions isotopiques du réservoir mesurées par deux fois montrent donc une évolution similaire à l'expérience #3, passant d'un appauvrissement en ^{17}O et ^{18}O du réservoir d' O_2 à un enrichissement progressif.

Le nombre de points n'est pas suffisant, comme à l'expérience #2, pour en extraire une tendance. On remarquera néanmoins que le comportement semble similaire à celui de l'expérience #3. Le virage isotopique est observé à des pressions d'environ 10-12 Torr, ce qui correspond à

une fraction consommée d'O₂ de 20 à 30 %.

L'**expérience #5** a été réalisée à une pression initiale de 13.54 Torr pendant une durée de 61 minutes. Trois mesures ont été effectuées sur l'O₂ résiduel. Les compositions isotopiques mesurées indiquent un appauvrissement en ¹⁷O et ¹⁸O du réservoir d'oxygène, avec des valeurs de $\delta'^{18}\text{O} = -6.82 \text{ ‰}$ et $\delta'^{17}\text{O} = -7.99 \text{ ‰}$ pour la première mesure réalisée au bout de 22 minutes ; $\delta'^{18}\text{O} = -6.84 \text{ ‰}$ et $\delta'^{17}\text{O} = -9.56 \text{ ‰}$ pour la deuxième mesure treize minutes plus tard, et $\delta'^{18}\text{O} = -4.33 \text{ ‰}$ et $\delta'^{17}\text{O} = -9.88 \text{ ‰}$ pour la dernière mesure au bout des 51 minutes.

Les anomalies isotopiques observées pour les trois points ont les valeurs en $\Delta'^{17}\text{O}$ de -4.37, -5.93 et -7.58 ‰, respectivement pour les mesures #5.1, #5.2 et #5.3.

Comme pour les expériences #2 et #4, il n'est pas possible de décrire les variations isotopiques par une droite. Mais il est visible qu'un virage isotopique se produit dans le O₂ résiduel.

L'**expérience #6**, sur laquelle nous nous pencherons plus avant dans le chapitre suivant, est réalisée à une pression initiale de 19.89 Torr et pendant une durée de 97 minutes. La composition isotopique du réservoir lors de la première mesure (à 19 minutes de décharge - #6.1) montre un appauvrissement en ¹⁷O et en ¹⁸O du O₂ résiduel, avec des valeurs de $\delta'^{18}\text{O} = -8.30 \text{ ‰}$ et $\delta'^{17}\text{O} = -8.55 \text{ ‰}$ presque égales. L'anomalie isotopique enregistrée dans le réservoir à ce stade de la décharge vaut $\Delta'^{17}\text{O} = -4.15 \text{ ‰}$.

La seconde mesure, réalisée à 44 minutes de réaction, montre un accroissement de l'appauvrissement du réservoir : $\delta'^{18}\text{O} = -13.78 \text{ ‰}$ et $\delta'^{17}\text{O} = -16.58 \text{ ‰}$, avec une anomalie isotopique qui croît à une valeur de $\Delta'^{17}\text{O} = -9.27 \text{ ‰}$.

La troisième mesure, 24 minutes plus tard (68 minutes de décharge), enregistre dans le réservoir un changement abrupt dans la dynamique d'appauvrissement du réservoir d'oxygène. A ce stade de la réaction, le O₂ résiduel est enrichi en ¹⁷O et ¹⁸O par rapport à la mesure précédente : $\delta'^{18}\text{O} = -10.18 \text{ ‰}$ et $\delta'^{17}\text{O} = -15.71 \text{ ‰}$, même s'il reste très appauvri par rapport au départ de la réaction. L'anomalie isotopique enregistrée à ce moment a encore crû, atteignant une valeur de $\Delta'^{17}\text{O} = -10.31 \text{ ‰}$.

Les deux mesures suivantes (#6.4 et #6.5) montrent une poursuite de l'enrichissement en ¹⁷O et ¹⁸O du réservoir d'oxygène. Les valeurs des compositions isotopiques passent à $\delta'^{18}\text{O} = -5.77 \text{ ‰}$ et $\delta'^{17}\text{O} = -13.98 \text{ ‰}$ (point #6.4) puis $\delta'^{18}\text{O} = +5.88 \text{ ‰}$ et $\delta'^{17}\text{O} = -7.60 \text{ ‰}$ (point

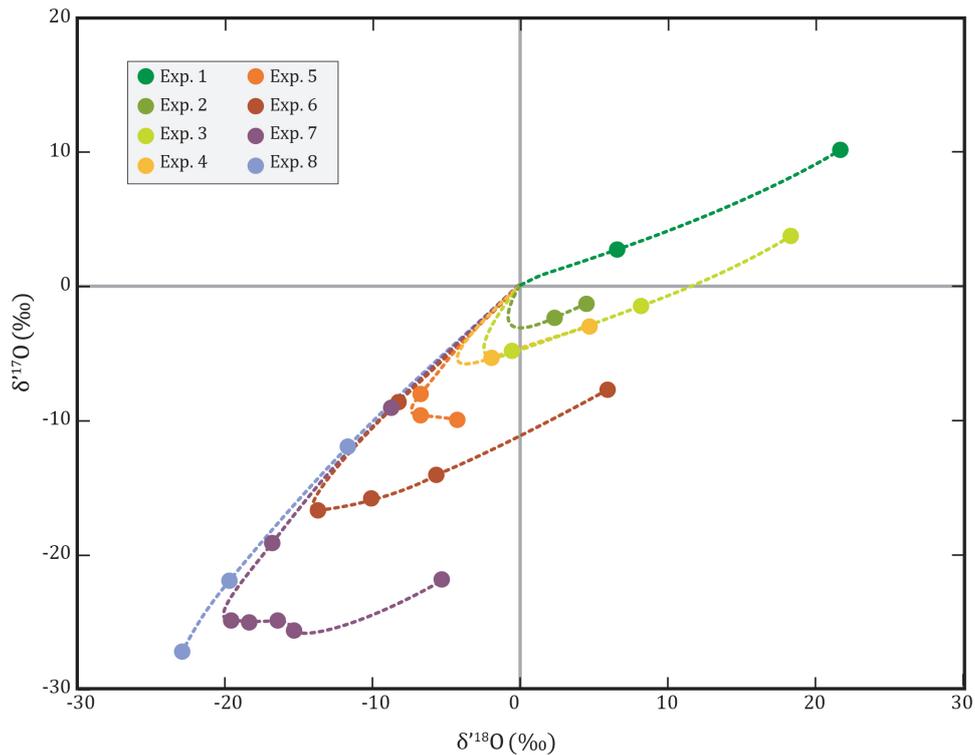


FIGURE 5.6 – Données expérimentales liées par expérience. Les courbes ne sont pas calculées, mais représentées empiriquement pour donner une idée des tendances et des comportements isotopiques du réservoir résiduel. Les barres d'erreur à 2σ sont incluses dans les points.

#6.5). Les anomalies isotopiques enregistrées se stabilisent, avec des valeurs de $\Delta^{17}\text{O} = -10.91$ ‰ et $\Delta^{18}\text{O} = -10.72$ ‰, respectivement pour les points #6.4 et #6.5.

Les points 6.2 à 6.5 dessinent une droite d'équation :

$$\delta^{17}\text{O} = 0.47 (\pm 0.18) \times \delta^{18}\text{O} - 10.60 (\pm 1.74) \quad R^2 = 0.9836. \quad (5.12)$$

très proche de celle de l'équation 3 en terme de pente. On observe notamment le virage isotopique à une pression dans l'ampoule d'environ 12 Torr, ce qui correspond à une fraction consommée d' O_2 de 40 %.

L'**expérience #7** est réalisée à une pression initiale de 22.62 Torr pour une durée de 117 minutes. Sept points de mesure ont été effectués au cours de cette décharge. Les premiers points (#7.1 et #7.2) enregistrent un appauvrissement équivalent du réservoir d'oxygène en ^{17}O et ^{18}O ,

avec des valeurs respectives de $\delta'^{18}\text{O} = -8.79 \text{ ‰}$ et $\delta'^{17}\text{O} = -8.97 \text{ ‰}$ (7.1) et $\delta'^{18}\text{O} = -16.91 \text{ ‰}$ et $\delta'^{17}\text{O} = -18.98 \text{ ‰}$ (7.2). Les anomalies isotopiques croissent et passent de $\Delta'^{17}\text{O} = -4.31 \text{ ‰}$ à $\Delta'^{17}\text{O} = -10.00 \text{ ‰}$.

Les points suivants (#7.3 à #7.6) montrent un enrichissement graduel en ^{18}O tout en conservant un $\delta'^{17}\text{O}$ quasi-constant entre -24.75 et -25.51 ‰ . Les valeurs de $\delta'^{18}\text{O}$ valent, pour les points #7.3 à #7.6, -19.71 , -18.45 , -16.50 et -15.47 ‰ , en conséquence de quoi les valeurs d'anomalies isotopiques croissent, passant de -14.30 ‰ pour le point #7.3 à -17.30 ‰ pour le point #7.6.

Le dernier point de mesure, #7.7, réalisé au bout de 117 minutes, montre que le réservoir a une composition finale appauvrie en ^{17}O et ^{18}O par rapport au réservoir originel : $\delta'^{18}\text{O} = -5.44 \text{ ‰}$ et $\delta'^{17}\text{O} = -21.72 \text{ ‰}$ mais tout de même très enrichi en ^{18}O par rapport à son état aux moments des mesures précédentes, particulièrement au bout de 70 minutes (point #7.3).

La pente dessinée par les points mesurés après le virage isotopique est difficilement estimable, notamment à cause de la densité et de la variabilité des points dans le temps. On observe dans tous les cas ce virage isotopique à des pressions d'environ 7-8 Torr, soit à une fraction consommée d'oxygène de 70 à 80 %.

La dernière expérience, **la décharge #8**, est réalisée durant 73 minutes à une pression initiale de 28.17 Torr. Les trois points de mesure réalisés à 28, 57 et 73 minutes montrent que le réservoir résiduel d'oxygène s'appauvrit en ^{17}O et ^{18}O d'une manière presque équivalente tout au long de la réaction.

Les compositions isotopiques de l'oxygène au bout de 28 minutes sont de $\delta'^{18}\text{O} = -11.75 \text{ ‰}$ et $\delta'^{17}\text{O} = -11.92 \text{ ‰}$. Au bout de 57 minutes de $\delta'^{18}\text{O} = -19.82 \text{ ‰}$ et $\delta'^{17}\text{O} = -21.79 \text{ ‰}$, et au bout de 73 minutes de $\delta'^{18}\text{O} = -22.95 \text{ ‰}$ et $\delta'^{17}\text{O} = -27.04 \text{ ‰}$. On remarque tout de même que plus la réaction avance, plus le réservoir semble continuer à s'appauvrir en ^{17}O tout en s'enrichissant en ^{18}O .

Dans cette expérience, nous n'observons pas de virage isotopique. La droite dessinée par les points est :

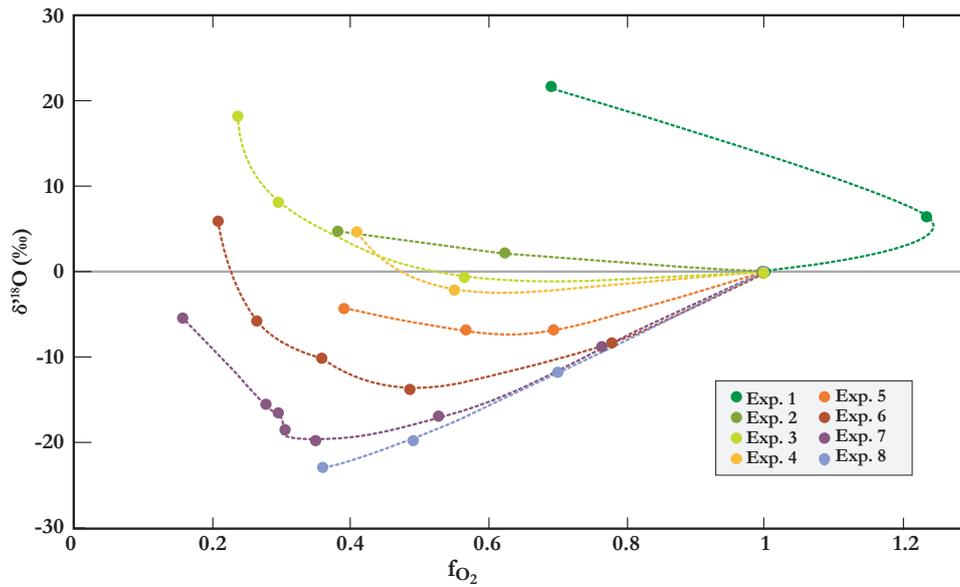


FIGURE 5.7 – Représentation de la variation de la composition isotopique en ^{18}O en fonction de l'avancement de la réaction. On remarque les virages isotopiques lorsque les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ stagnent puis remontent. Les barres d'erreur verticales à 2σ sont incluses dans les points, l'erreur sur le calcul de la fraction résiduelle est indéterminée.

$$\delta'^{17}\text{O} = 1.16 (\pm 0.29) \times \delta'^{18}\text{O} - 0.65 (\pm 4.66) \quad R^2 = 0.9898. \quad (5.13)$$

Les **variations isotopiques en fonction de la pression et de l'avancement** sont données dans les figures 5.6 et 5.7. On remarque la baisse progressive des valeurs de $\delta'^{18}\text{O}$ au début de la réaction, le "virage" isotopique observé sur la figure 5.5 et les valeurs remonter lorsque la réaction avance.

5.3 Conclusion partielle

Par de nombreux aspects, nos expériences sont différentes de celles réalisées dans la littérature, bien qu'elles partagent des points communs avec chacune d'entre elles (géométrie, source, gamme de pression). Pour information, nous donnons ci-dessous une liste non exhaustive des paramètres variables selon les expériences reportées dans la littérature.

- la nature des parois :

-
- en Pyrex [ces travaux ou Heidenreich & Thiemens (1986), Janssen & Tuzson (2010), Marinov (2012)];
 - en acier inoxydable (Thiemens & Jackson 1987, Morton et al. 1990);
 - en quartz (Bains-Sahota & Thiemens 1987).
 - la géométrie du réservoir :
 - cylindrique (Heidenreich & Thiemens 1986, Thiemens & Jackson 1987, 1988, 1990, Bains-Sahota & Thiemens 1987, Janssen & Tuzson 2010, Lopaev et al. 2011b, Marinov 2012, Marinov, Guaitella, Booth & Rousseau 2013);
 - sphérique (Morton et al. 1990).
 - la distance aux parois (i.e. le diamètre du réservoir) :
 - distance très courte - ≤ 5 mm (Lopaev et al. 2011a,b);
 - distance courte - ≥ 5 mm et ≤ 20 mm (Marinov 2012);
 - distance moyenne - ≥ 20 mm (Marinov, Guaitella, Booth & Rousseau 2013);
 - grande distance - ≥ 5 cm (Morton et al. 1989, Mauersberger et al. 1993).
 - nature dynamique du système :
 - avec un flux constant d'oxygène moléculaire (Bains-Sahota & Thiemens 1987, Marinov, Guaitella, Booth & Rousseau 2013);
 - avec un réservoir d'oxygène fermé (Heidenreich & Thiemens 1986, Thiemens & Jackson 1987, Morton et al. 1990, Mauersberger et al. 1993).
 - la nature de la source d'énergie comme déclencheur de la décharge :
 - photochimie (Thiemens & Jackson 1987, Morton et al. 1990);
 - décharge haute-fréquence (Morton et al. 1990, Mauersberger et al. 1993);
 - décharge micro-onde (Bains-Sahota & Thiemens 1987, Baraut-Guinet et al. 2016).
 - nature de la réaction chimique :
 - formation d'ozone dans un réservoir d'O₂ pur (Thiemens & Jackson 1987, Morton et al. 1990, Mauersberger et al. 1993);
 - formation d'ozone dans un mélange;
 - photolyse de l'ozone (Morton et al. 1990);
 - recyclage photolytique (Früchtl et al. 2015).
-

Les variations isotopiques que nous observons, qui sont donc dépendantes de la pression, ont été observées auparavant dans de multiples études (Bains-Sahota & Thiemens (1987), Thiemens & Jackson (1987, 1988, 1990), Morton et al. (1990), Guenther et al. (1999), Janssen & Tuzson (2010)).

Bains-Sahota & Thiemens (1987) observent, lors d'expériences réalisées en décharges micro-onde avec un flux d'oxygène moléculaire constant pour chaque mesure, des variations de compositions isotopiques de l'ozone allant d'environ -75 à 100 ‰ en $\delta^{18}\text{O}$ et de -45 à 82 ‰ en $\delta^{17}\text{O}$. Leurs données s'alignent sur une droite de pente $S = 0.71$, donnant une corrélation du type :

$$\delta^{17}\text{O} = 0.71 \times \delta^{18}\text{O} + 8.9, \quad (5.14)$$

avec une pente de valeur intermédiaire entre les pentes typiques des fractionnements de masse et des fractionnements indépendants de la masse.

Thiemens & Jackson (1987) observent les mêmes tendances, avec une pente de 0.79 et une ordonnée à l'origine de + 15.3 ‰. Leurs résultats montrent une diminution très importante des valeurs des $\delta^{17,18}\text{O}$ de l'ozone formé lorsque la pression diminue en dessous de 6 Torr. Au delà, les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ de l'ozone sont constantes à environ 90 ‰, alors qu'en-dessous, les valeurs chutent jusqu'à environ 15 ‰. Ils confirment l'année suivante la présence potentielle de deux processus différents, aux pressions extrêmes (entendre minimales et maximales - Thiemens & Jackson (1988)). Ils réalisent la photolyse de l'ozone à des pressions allant de 2.1 à 760 Torr, et identifient de la même manière qu'avec la décharge électrique utilisée précédemment les pôles isotopiques probables de l'ozone : le premier fractionné isotopiquement de manière indépendante de la masse à des valeurs de $\delta^{17}\text{O} \approx \delta^{18}\text{O} \approx 85\text{-}90$ ‰, et le second fractionné isotopiquement de manière dépendante de la masse à des compositions d'environ $\delta^{17}\text{O} \approx -27.5$ ‰ et $\delta^{18}\text{O} \approx -55$ ‰.

Morton et al. (1990) testent le modèle de processus aux parois en réalisant des décharges dans des tubes de diamètres variés. Ils confirment les observations réalisées précédemment par Mark Thiemens et son équipe à San Diego, à savoir qu'il existe une gamme de pressions dans laquelle le système chimique de l'ozone enregistre des signatures isotopiques indépendantes de

la masse (avec une pente globale $S = 0.76$, voir figure 5.4). En deçà de sa limite basse (une dizaine Torr) un effet de paroi modifierait le fractionnement isotopique et ferait baisser les valeurs des compositions isotopiques de l'ozone, qui passeraient de valeurs maximales à 80 Torr de $\delta^{18}\text{O} \approx 146 \text{ ‰}$ et $\delta^{17}\text{O} \approx 115 \text{ ‰}$ à des valeurs à 1 Torr de $\delta^{18}\text{O} \approx 4 \text{ ‰}$ et $\delta^{17}\text{O} \approx 1 \text{ ‰}$.

Notre interprétation de ce changement de régime isotopique à basse pression est contredite par l'hypothèse formulée par Morton et al. (1990) grâce aux mesures réalisées à des pressions très élevées. De Cobos et al. (1983) montrent que le régime de basse pression, nécessaire à la modélisation cinétique de nos systèmes chimiques, s'arrête à une pression de 8 atmosphères, alors que la limite de début du régime de haute pression commencerait à 400 atm. Morton et al. (1990) estiment que cette différence de pression (de 2 ordres de grandeurs) devrait provoquer une chute de la composition isotopique bien plus régulière que celle observée durant leurs expériences. La chute soudaine des valeurs de δ à environ 0.5 atmosphère est incompatible, selon eux, avec l'idée d'une influence du taux de vie du complexe métastable sur le fractionnement isotopique indépendant de la masse.

Guenther et al. (1999) étudient le changement de composition isotopique de l'ozone lors de décharge réalisées à des pression variables. Pour la première fois est formalisée l'idée d'un mélange isotopique. Janssen & Tuzson (2010) utilisent la même idée pour décrire exhaustivement le comportement isotopique de l'ozone formé par décharge comme le résultat de mécanismes indépendants et de compositions isotopiques déterminables à partir du mélange de deux pôles de compositions fixées.

Les résultats obtenus à la suite des premières expériences (série A à G) illustrent un processus isotopique atypique, de part les pentes des droites intermédiaires entre les tendances dépendantes (≈ 0.5) et indépendantes (≈ 1) de la masse, et les ordonnées à l'origine non nulles, suggérant un bilan de masse incomplet.

Les interprétations qui sont faites de ces observations suggèrent la présence d'effets aux parois des réacteurs, ainsi qu'un mélange entre deux pôles d'ozone formés par des processus différents, l'un dépendant, l'autre indépendant de la masse.

Janssen & Tuzson (2010), dont les expériences sont très proches des nôtres, proposent pour expliquer leurs observations (pente de 0.70-0.74 dans un espace δ - δ et variations sigmoïdes en fonction de la pression) la formation d'ozone lors de réactions hétérogènes aux parois à basse

pression. Cette hypothèse semble incompatible avec les observations de Morton et al. (1990) dans des réservoirs en métal n'étant pas du tout composés d'oxygène disponible pour réagir.

Comme nous le discuterons plus avant dans le manuscrit, cette hypothèse, qui reproduit avec succès nombre de données de la littérature, ne prévoit pas les observations réalisées dans le second groupe d'expérience mené durant ce travail.

En effet, les résultats de nos expériences #1 à #8 tendent à infirmer l'idée d'un mélange entre plusieurs pôles d'ozone de compositions isotopiques fixes. Comme démontré dans le chapitre premier, un mélange isotopique entre deux pôles se traduit dans un espace δ - δ par une droite entre les deux extrêmes (pôles purs), ce qui n'est pas le cas ici.

Ces observations, d'une modification de la pente de fractionnement **pendant** la réaction, ne sont, à notre connaissance, décrites nulle part dans la littérature. De très nombreuses expériences historiques ont été menées à des pressions variées (Bains-Sahota & Thiemens 1987, Thiemens & Jackson 1987, Janssen & Tuzson 2010) mais trop rarement en suivant les compositions isotopiques en cours de réaction, ce qui pourrait expliquer l'absence de données de ce genre dans la littérature.

Nous formulons deux autres hypothèses pour expliquer cette absence :

- les rendements de réactions sont relativement faibles (voir tableau 5.1) dans les premières expérimentations, comparativement aux secondes (voir tableau 5.3), ce qui pourrait expliquer l'absence de virage isotopique qui se produit à des avancements plus élevés (voir figure 5.7).
- le dispositif expérimental utilisé dans les expériences 1 à 8 présente des caractéristiques très spécifiques ayant permis la mise en place de processus isotopiques et chimiques différents des dispositifs utilisés par Bains-Sahota & Thiemens (1987), Thiemens & Jackson (1987) et Janssen & Tuzson (2010).

Nous aborderons dans le chapitre suivant une tentative de modélisation que nous avons réalisée, avant de nous intéresser dans le dernier chapitre aux discussions et perspectives qu'ont générés nos résultats, expérimentaux et théoriques.

Modélisation

Comme illustré au chapitre précédent, les résultats obtenus par nos expérimentations montrent des tendances inhabituelles en termes de compositions isotopiques. Ces variations de pentes, variant en fonction de la pression de gaz dans le réservoir au fur et à mesure que l'oxygène est consommé par la réaction de formation de l'ozone, semblent en contradiction avec la plupart des modèles proposés jusqu'ici.

L'hypothèse de self-shielding proposée en premier lieu par [Thiemens & Heidenreich \(1983\)](#), [Heidenreich & Thiemens \(1983\)](#) a rapidement été infirmée par [Navon & Wasserburg \(1985\)](#). En estimant les cinétiques de réactions d'échange isotopique de l'oxygène dans la nébuleuse solaire, ils concluent que ces dernières sont trop rapides pour générer des transferts d'anomalies et des réactions de stabilisation des complexes métastables portant des anomalies isotopiques.

L'idée d'un impact de la symétrie comme origine des enrichissements isotopiques observés sur l'ozone reste encore d'actualité, même si les mesures et calculs des taux de formation de l'ozone suivant différentes voies réactionnelles ont rapidement montré que la symétrie ne pouvait être le seul facteur en jeu ([Anderson et al. 1997](#)).

Le modèle développé par [Hathorn & Marcus \(1999, 2000, 2001\)](#), [Gao & Marcus \(2007\)](#) - reposant sur la théorie cinétique RRKM (voir chapitre 2) - permet de décrire de manière exhaustive le comportement des atomes et molécules d'oxygène dans la réaction de formation de l'ozone et permet de calculer les taux de réaction et de formation des différents isotopologues de l'ozone. Dans ce modèle, un paramètre ajustable, η , permet de prédire les anomalies isotopiques.

Gao & Marcus (2002), Gao et al. (2002) interprètent ce facteur η comme fonction de la symétrie, bien que les taux de formation des isotopologues de l'ozone soient en contradiction avec cette origine seule.

Du côté théorique, les travaux de Babikov, Kendrick, Walker, Pack, Fleurat-Lessard & Schinke (2003a), Babikov, Kendrick, Walker, Schinke & Pack (2003), Babikov, Kendrick, Walker, Pack, Fleurat-Lessard & Schinke (2003b), Ivanov & Babikov (2012, 2013) tentent de décrire le plus fidèlement possible les surfaces d'énergies potentielles des différentes voies de réactions de formation de l'ozone et les effets des temps de vie des complexes. Leurs travaux sont basés sur l'hypothèse que les calculs classiques des collisions $O + O_2$ sont incapables de reproduire les anomalies isotopiques pour les différentes voies de formation de l'ozone (Gross & Billing 1997, Baker & Gellene 2002). Ces travaux réussissent, malgré leur très grande complexité, à reproduire certains effets isotopiques, du moins en ordre de grandeur. Mais les compétences et les capacités de calcul requièrent des simplifications, reproduire ces modèles est difficile et les tester expérimentalement encore plus ardu.

Les travaux de Janssen & Tuzson (2010) montrent expérimentalement des variations similaires à celles obtenues dans des décharges à faible rendement (expériences A à G) et dans des systèmes expérimentaux divers et variés. Ils proposent à partir de leurs données deux hypothèses. Premièrement, l'ozone se formerait à deux endroits différents, dans le gaz, avec un enrichissement équivalent en ^{17}O et en ^{18}O (c'est à dire un fractionnement isotopique indépendant de la masse), et aux parois des réservoirs de réactions, avec un enrichissement en ^{17}O deux fois moins important qu'en ^{18}O (fractionnement dépendant de la masse). Les molécules d'ozone piégées pendant la réaction seraient donc le résultat de l'une ou de l'autre voie de formation, et la composition isotopique globale de l'ozone le résultat d'un mélange entre deux pôles.

Dans un deuxième temps, Janssen & Tuzson (2010) considèrent la formation d'ozone aux parois comme un processus totalement dépendant de la masse, en opposition avec le processus dans le gaz, lui totalement indépendant de la masse. Sans préciser la nature physique du mécanisme indépendant de la masse, ils estiment que l'apport des réactions aux parois augmente lorsque la pression diminue, modifiant la signature isotopique de l'ozone produit, présentant de moins en moins d'anomalies isotopiques.

Nos observations semblent montrer une dépendance à la pression, non seulement sur le

processus présumé dépendant de la masse (sur ce point, nous sommes en accord avec [Janssen & Tuzson \(2010\)](#)), mais également sur le processus indépendant de la masse.

Au premier ordre, le virage isotopique que nous observons dans chacune de nos expériences ne se produit pas à la même pression suivant les décharges, ce qui devrait visiblement être le cas si les effets de parois devaient avoir un effet directement dépendant de la pression.

En 2013, [Reinhardt & Robert](#) proposent une description statistique du paramètre η comptant pour la contribution indépendante de la masse du facteur de fractionnement isotopique au facteur de fractionnement isotopique global α , avec α_{MD} le facteur de fractionnement dépendant de la masse :

$$\alpha = \alpha_{MD} \times \eta . \quad (6.1)$$

Le facteur de fractionnement dépendant de la masse α_{MD} peut être calculé à partir des relations données dans le chapitre 1 sur la théorie du fractionnement isotopique, si l'on considère les réactions d'échange isotopique comme étant à l'équilibre thermodynamique.

Le facteur η , quant à lui, reste aujourd'hui peu contraint. En utilisant le modèle proposé par [Reinhardt & Robert \(2013, 2018\)](#), il est possible d'en donner une approximation physique.

Cette approximation nous permet de proposer une nouvelle interprétation du mécanisme à l'origine des anomalies isotopiques en oxygène de l'ozone, et doit être discutée à l'aune des observations passées et mise en perspective des modèles et théories précédentes.

6.1 Modélisation des compositions isotopiques

Pour proposer une explication physique à nos observations, nous allons successivement recalculer :

- la valeur du facteur de fractionnement dépendant de la masse α_{MD} pour les réactions d'échange isotopique ayant lieu dans le réservoir ;
- les valeurs du paramètre η , qui sont, nous allons le voir, étroitement liées aux caractéris-

tiques physiques des complexes métastables O_3^* ;

- les valeurs du facteur de fractionnement global α , considérant les contributions respectives de α_{MD} et de η tout au long de nos expériences.

Le lecteur aura ici compris, que si le facteur de fractionnement dépendant de la masse est considéré comme constant au long des réactions de formation de l’ozone, le facteur η va varier, et ce faisant, modifier le facteur de fractionnement global, modifiant lui même la dynamique isotopique de la réaction.

6.1.1 Calcul de α_{MD}

Dans un gaz composé initialement de O_2 auquel on applique une décharge (haute fréquence ou micro-onde), les électrons accélérés par la décharge vont entrer en collision et dissocier les molécules de dioxygène. Ces dissociations, qui produisent, lorsque les électrons sont assez énergétiques, un mélange de $O(^1D)$ très réactif et de $O(^3P)$, vont initier les réactions de formation de l’ozone.

La collision entre un atome d’oxygène O et une molécule de dioxygène O_2 peut former le complexe métastable O_3^* , lui même pouvant se stabiliser sous forme d’ozone O_3 au contact d’un troisième corps M , ou se redissocier sous la forme $O + O_2$. On donne la forme suivante aux réactions :



De ces équations, nous allons extraire les cinétiques de chacune des espèces présentes dans le système afin d’établir clairement les relations entre concentrations et réactions d’échanges isotopiques. Ces relations mises en place, la composition isotopique de l’ozone formée, et donc de l’oxygène résiduel devient fonction de la constante de réaction d’échange isotopique entre O et O_2 , ce qui nous permet de lier la chimie dans le plasma à la théorie du fractionnement isotopique.

Enfin, la description statistique des temps de vie du complexe intermédiaire O_3^* permet de calculer les compositions isotopiques de l'oxygène résiduel dans notre système grâce à la modélisation d'une distillation de Rayleigh (système ouvert dans le sens où la condensation de l'ozone sur les parois pendant la réaction qui ne permet plus d'échange entre O_2 résiduel et l'ozone produit).

6.1.1.1 Cinétiques et bilans chimiques

Ces calculs cinétiques sont issus des travaux de *Kaye & Strobel (1983)* et *Kaye (1986)*.

Pour décrire exhaustivement un système réactif comme celui donné aux réactions 6.2 et 6.3, il nous faut lister les réactions possibles impliquant les espèces chimiques et leurs isotopologues ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O , $^{32}O_2$, $^{33}O_2$, $^{34}O_2$, $^{48}O_3$, $^{49}O_3$ et $^{50}O_3$:

$^{32}O_2 + e^- \rightarrow ^{16}O + ^{16}O$	J_{1a}	R1a
$^{33}O_2 + e^- \rightarrow ^{16}O + ^{17}O$	J_{1b}	R1b
$^{34}O_2 + e^- \rightarrow ^{16}O + ^{18}O$	J_{1c}	R1c
$^{16}O + ^{32}O_2 + M \rightarrow ^{48}O_3 + M$	k_{2a}	R2a
$^{16}O + ^{33}O_2 + M \rightarrow ^{49}O_3 + M$	k_{2b}	R2b
$^{17}O + ^{32}O_2 + M \rightarrow ^{49}O_3 + M$	k_{2c}	R2c
$^{16}O + ^{34}O_2 + M \rightarrow ^{50}O_3 + M$	k_{2d}	R2d
$^{18}O + ^{32}O_2 + M \rightarrow ^{50}O_3 + M$	k_{2e}	R2e
$^{17}O + ^{32}O_2 \rightleftharpoons ^{16}O + ^{33}O_2$	$k_{3a,f}/k_{3a,b}$	R3a
$^{18}O + ^{32}O_2 \rightleftharpoons ^{16}O + ^{34}O_2$	$k_{3b,f}/k_{3b,b}$	R3b

TABLE 6.1 – Réactions considérées dans notre modèle cinétique, leurs taux de réaction et leur label.

Comme le lecteur le constate dans le tableau 6.1, aucune réaction n'impliquant le complexe métastable de l'ozone O_3^* n'entre dans les bilans cinétiques réalisés ici. L'hypothèse de l'état stationnaire est maintenue, et nous considérons que du point de vue cinétique, les complexes formés sont considérés comme inclus soit dans les réactions d'échanges isotopiques (R3) soit dans les réactions de formation de l'ozone (R2) :

$$\frac{d[O_3^*]}{dt} = 0. \quad (6.4)$$

Pour chacune des espèces atomiques, nous établissons les cinétiques suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{d[^{16}\text{O}]}{dt} &= 2J_{1a}[^{32}\text{O}_2] + J_{1b}[^{33}\text{O}_2] + J_{1c}[^{34}\text{O}_2] \\ &+ k_{3a,b}[^{32}\text{O}_2][^{17}\text{O}] - k_{3a,f}[^{33}\text{O}_2][^{16}\text{O}] + k_{3b,b}[^{32}\text{O}_2][^{18}\text{O}] \\ &- k_{3b,f}[^{34}\text{O}_2][^{16}\text{O}] - [\text{M}][^{16}\text{O}]k_{2a} \left([^{32}\text{O}_2] + a_2[^{33}\text{O}_2] + a_2[^{34}\text{O}_2] \right), \end{aligned} \quad (6.5)$$

$$\frac{d[^{17}\text{O}]}{dt} = J_{1b}[^{33}\text{O}_2] + k_{3a,f}[^{33}\text{O}_2][^{16}\text{O}] - [^{17}\text{O}][^{32}\text{O}_2] (b_1 k_{2a}[\text{M}] + k_{3a,b}), \quad (6.6)$$

$$\frac{d[^{18}\text{O}]}{dt} = J_{1c}[^{34}\text{O}_2] + k_{3b,f}[^{34}\text{O}_2][^{16}\text{O}] - [^{18}\text{O}][^{32}\text{O}_2] (b_2 k_{2a}[\text{M}] + k_{3b,b}), \quad (6.7)$$

avec les coefficients a et b représentant les rapports des taux de réactions des différentes voies réactionnelles de formation de l'ozone (réaction R2) relativement à la voie R2a. Ils sont définis comme :

$$\begin{aligned} a_1 &= k_{2b}/k_{2a} & a_2 &= k_{2d}/k_{2a}, \\ b_1 &= k_{2c}/k_{2a} & b_2 &= k_{2e}/k_{2a}. \end{aligned} \quad (6.8)$$

On peut écrire de la même manière pour l'ozone O_3 les bilans suivants :

$$\frac{d[^{48}\text{O}_3]}{dt} = k_{2a}[\text{M}][^{32}\text{O}_2][^{16}\text{O}], \quad (6.9)$$

$$\frac{d[^{49}\text{O}_3]}{dt} = k_{2a}[\text{M}] \left(a_1[^{33}\text{O}_2][^{16}\text{O}] + b_1[^{32}\text{O}_2][^{17}\text{O}] \right), \quad (6.10)$$

$$\frac{d[^{50}\text{O}_3]}{dt} = k_{2a}[\text{M}] \left(a_2[^{34}\text{O}_2][^{16}\text{O}] + b_2[^{32}\text{O}_2][^{18}\text{O}] \right). \quad (6.11)$$

Étant donné la condensation rapide de l'ozone (Janssen & Tuzson 2010, Janssen et al. 2011) lors de ces réactions, nous considérons les rapports isotopiques de l'ozone comme les rapports des taux de production, c'est à dire que :

$$[^{49}\text{O}_3]/[^{48}\text{O}_3] = \frac{d[^{49}\text{O}_3]/dt}{d[^{48}\text{O}_3]/dt} = \frac{a_1[^{33}\text{O}_2][^{16}\text{O}] + b_1[^{32}\text{O}_2][^{17}\text{O}]}{[^{32}\text{O}_2][^{16}\text{O}]}, \quad (6.12)$$

$$[^{50}\text{O}_3]/[^{48}\text{O}_3] = \frac{d[^{50}\text{O}_3]/dt}{d[^{48}\text{O}_3]/dt} = \frac{a_2[^{34}\text{O}_2][^{16}\text{O}] + b_2[^{32}\text{O}_2][^{18}\text{O}]}{[^{32}\text{O}_2][^{16}\text{O}]}, \quad (6.13)$$

en posant les rapports d'abondances de O_2 comme tels :

$$\gamma_{17} = [^{33}\text{O}_2]/[^{32}\text{O}_2],$$

$$\gamma_{18} = [^{34}\text{O}_2]/[^{32}\text{O}_2].$$

on obtient les rapports isotopiques de l'ozone :

$$[^{49}\text{O}_3]/[^{48}\text{O}_3] = a_1\gamma_{17} + b_1 \frac{[^{17}\text{O}]}{[^{16}\text{O}]}, \quad (6.14)$$

$$[^{50}\text{O}_3]/[^{48}\text{O}_3] = a_2\gamma_{18} + b_2 \frac{[^{18}\text{O}]}{[^{16}\text{O}]}. \quad (6.15)$$

La disparition de la concentration en troisième corps $[\text{M}]$ entre les deux étapes précédentes suppose que l'impact de ces atomes ou molécules sur les cinétiques de réactions est nul. Cette idée, qui est appuyée par l'étude de [Guenther et al. \(2000\)](#), pose tout de même la question de l'influence de la pression sur les réactions de formation de l'ozone ([Thiemens & Jackson 1990](#), [Hippler et al. 1990](#), [Lopaev et al. 2011a,b](#), [Janssen & Tuzson 2010](#)).

[Jaffe & Klein \(1966\)](#), [Kaye \(1986\)](#), [Kaye & Strobel \(1983\)](#) donnent les constantes des réactions R3a et R2c, soient $k_{3a,f} = 6.61 \times 10^{-12} \cdot e^{-554/T} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_{2c} = 6.2 \times 10^{-34} \cdot [\text{M}] \cdot (T/300)^{-2}$. A des pressions inférieures à 100 Torr, la densité moléculaire du gaz est inférieure à $1.27 \times 10^{17} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$. On a donc $k_{3f} \gg k_{2a}[\text{M}]$. Les rapports des voies de réactions (coefficients a et b) sont donc très proches de 1. Les mêmes comparaisons s'appliquent aux taux de réactions $k_{3a,b}$, $k_{3b,f}$ et $k_{3b,b}$, respectivement avec les réactions correspondantes de formation d'ozone.

Nous tirons de ces valeurs le constat qu'il est possible de considérer que les réactions d'échanges isotopiques sont très rapides par rapport aux réactions de formation de l'ozone (au moins par cinq ordres de grandeurs à 100 Torr), et qu'il est possible de les considérer à l'équilibre

thermodynamique.

Dans la réaction R3a (respectivement pour la réaction R3b), les constantes d'équilibres sont données par les rapports :

$$K_{eq}^{17} = \frac{k_{3a,f}}{k_{3a,b}} = \frac{[^{16}\text{O}][^{33}\text{O}_2]}{[^{17}\text{O}][^{32}\text{O}_2]} = \frac{[^{16}\text{O}]}{[^{17}\text{O}]} \cdot \gamma_{17}, \quad (6.16)$$

$$K_{eq}^{18} = \frac{k_{3b,f}}{k_{3b,b}} = \frac{[^{16}\text{O}][^{34}\text{O}_2]}{[^{18}\text{O}][^{32}\text{O}_2]} = \frac{[^{16}\text{O}]}{[^{18}\text{O}]} \cdot \gamma_{18}, \quad (6.17)$$

on a donc :

$$[^{49}\text{O}_3]/[^{48}\text{O}_3] = \gamma_{17}(1 + 1/K_{eq}^{17}), \quad (6.18)$$

$$[^{50}\text{O}_3]/[^{48}\text{O}_3] = \gamma_{18}(1 + 1/K_{eq}^{18}). \quad (6.19)$$

6.1.1.2 Calcul de K_{eq} pour la réaction d'échange $\text{O} + \text{O}_2$

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, c'est à partir des rapports des contributions vibrationnelles, translationnelles et rotationnelles à la fonction de partition des composés de la réaction que nous pouvons calculer la constante de réaction, et donc le facteur de fractionnement isotopique.

Nous donnons ici les contributions à la fonction de partition de la réaction R3b de l'échange d'un isotope ^{18}O . La démarche et les expressions sont les mêmes pour la réaction R3a et l'échange d'un ^{17}O .

$${}^{18}\text{O}C_t = \frac{\left[\frac{2 \cdot \pi \cdot m_{^{16}\text{O}} \cdot k_b \cdot T}{h^2} \right]^{3/2} \cdot \left[\frac{2 \cdot \pi \cdot m_{^{34}\text{O}_2} \cdot k_b \cdot T}{h^2} \right]^{3/2}}{\left[\frac{2 \cdot \pi \cdot m_{^{18}\text{O}} \cdot k_b \cdot T}{h^2} \right]^{3/2} \cdot \left[\frac{2 \cdot \pi \cdot m_{^{32}\text{O}_2} \cdot k_b \cdot T}{h^2} \right]^{3/2}} = 0.918, \quad (6.20)$$

$${}^{18}\text{O}C_v = \frac{\left[1 - e^{-\frac{h \cdot c \cdot \nu_{34}\text{O}_2}{k_b \cdot T}}\right]^{-1}}{\left[1 - e^{-\frac{h \cdot c \cdot \nu_{32}\text{O}_2}{k_b \cdot T}}\right]^{-1}} = e^{\frac{-h \cdot c (\nu_{34}\text{O}_2 - \nu_{32}\text{O}_2)}{2 \cdot k_b \cdot T}} = 1.111, \quad (6.21)$$

$${}^{18}\text{O}C_r = \frac{\frac{T}{\Theta_r({}^{34}\text{O}_2) \cdot \sigma_{34}\text{O}_2}}{\frac{T}{\Theta_r({}^{32}\text{O}_2) \cdot \sigma_{32}\text{O}_2}} = \frac{2 \cdot 2080}{1965} = 2.118, \quad (6.22)$$

où t , v et r dénotent pour translationnel, vibrationnel et rotationnel. Il est possible de tirer la constante K_{eq} d'équilibre de la réaction R3b.

Les paramètres de calcul de ces contributions aux rapports des fonctions de partitions sont une source non négligeable d'erreurs potentielles sur le calcul de K_{eq} . Les valeurs des différentes caractéristiques spectroscopiques (Θ_r , σ_X , ν_X) des atomes O et des molécules d' O_2 et d' O_3 impliquées dans les réactions sont régulièrement mesurées avec des précisions de plus en plus grandes, et restent légèrement variables. Les valeurs utilisées ici sont issues du serveur NIST NIST <http://cccbdb.nist.gov/> se référant à l'ouvrage [Huber & Herzberg \(1979\)](#).

Pour une température considérée pour nos expériences à 200 K (moyenne entre la température du bain d'azote liquide, et donc des parois, et la température ambiante de la pièce), les valeurs des constantes de réactions d'échanges isotopiques entre O et O_2 sont :

Constante d'équilibre	Calcul de Janssen & Tuzson (2010)	Fonctions de partition
K_{eq}^{18}	2.278	2.277
K_{eq}^{17}	2.142	2.133

TABLE 6.2 – Calcul des constantes d'équilibre de la réaction d'échange isotopique $\text{O} + \text{O}_2$ selon l'approximation de [Janssen & Tuzson \(2010\)](#) et selon nos calculs des fonctions de partition à une température de 200 K.

La valeur de γ étant égale au double de l'abondance naturelle de l'isotope minoritaire

relativement à l'isotope majoritaire : f_{17} et f_{18} ¹, nous pouvons à présent calculer les rapports isotopiques à l'équilibre de l'ozone produit par les réactions données dans le tableau 6.1.

Avec donc :

$$\gamma_{17} = 2 \cdot f_{17} , \quad (6.23)$$

$$\gamma_{18} = 2 \cdot f_{18} , \quad (6.24)$$

et en considérant l'abondance statistique des isotopologues monosubstitués de l'ozone comme valant trois fois l'abondance isotopique (Kaye & Strobel 1983), on déduit les rapports isotopiques valant :

$$[^{49}\text{O}_3]/[^{48}\text{O}_3] = 2f_{17}(1 + 1/K_{eq}^{17}) = 0.001122047 , \quad (6.25)$$

$$[^{50}\text{O}_3]/[^{48}\text{O}_3] = 2f_{18}(1 + 1/K_{eq}^{18}) = 0.005929438 , \quad (6.26)$$

et les coefficients de fractionnement isotopique à l'équilibre de la réaction d'échange isotopique entre O_3 et O_2 étant (à une température de 200 K toujours) :

$$\alpha_{\text{O}_3-\text{O}_2}^{17} = \frac{2}{3}(1 + 1/K_{eq}^{17}) = 0.9779 , \quad (6.27)$$

$$\alpha_{\text{O}_3-\text{O}_2}^{18} = \frac{2}{3}(1 + 1/K_{eq}^{18}) = 0.9593 , \quad (6.28)$$

et un coefficient de corrélation égal à

$$\theta_{eq} = \frac{\ln \alpha_{\text{O}_3-\text{O}_2}^{17}}{\ln \alpha_{\text{O}_3-\text{O}_2}^{18}} = 0.506 . \quad (6.29)$$

1. Les valeurs de ces abondances, données dans le tableau 1.1, sont $f_{17} = 0.00038$ et $f_{18} = 0.00205$.

La composition isotopique de l’ozone formé à partir d’un réservoir d’O₂ de composition isotopique fixée à l’origine, comme dans le cas de nos expériences, sera donc la suivante :

$$\delta^{17}\text{O}_{\text{O}_3} = -20.73\text{‰} , \quad (6.30)$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_3} = -40.54\text{‰} . \quad (6.31)$$

De manière plus générale, il est possible d’utiliser les relations 6.20, 6.21 et 6.22 pour exprimer K_{eq} en fonction de la température (Janssen & Tuzson 2010) :

$$K_{eq}^{18} = 1.9457 \cdot e^{31.779/T} \times \left(1 - 9.733 \cdot 10^{-6} \cdot T + 2.031 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \right) , \quad (6.32)$$

$$K_{eq}^{17} = 1.9714 \cdot e^{16.744/T} \times \left(1 - 5.140 \cdot 10^{-6} \cdot T + 1.059 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \right) . \quad (6.33)$$

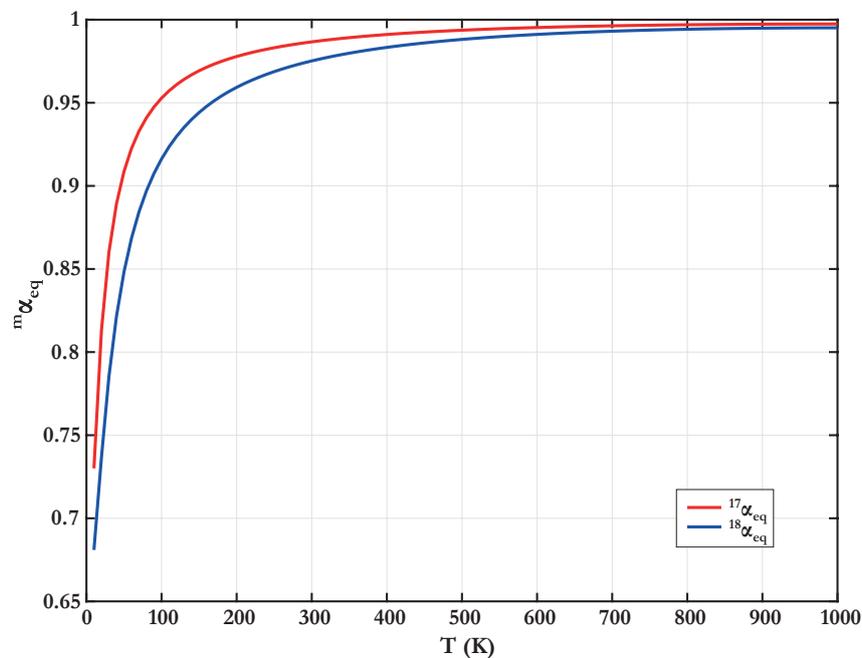


FIGURE 6.1 – Calcul des valeurs de α_{eq}^{17} et α_{eq}^{18} entre l’ozone formé et l’O₂ du réservoir en fonction de la température.

6.1.2 Estimation du η

Le modèle à l'origine de la formulation physique du paramètre η est à retrouver dans les papiers de [Reinhardt & Robert \(2013, 2018\)](#). La formulation précise conclut à la nature du facteur de fractionnement isotopique indépendant de la masse η en le décrivant comme le rapport du (1) temps de vie moyen des complexes métastables formant une molécule d'ozone dans **toutes** les collisions $O + O_2$ donnant O_3 sur (2) le temps de vie moyen des complexes métastables formant une molécule d'ozone dans les collisions **indistinguables**.

On appelle indistinguables les collisions dans lesquelles il est impossible de connaître les interactions entre l'atome d'oxygène et la molécule d' O_2 par non distinguabilité des isotopes de l'oxygène impliqués (voir [Reinhardt & Robert \(2013\)](#) pour plus de détails).

Le calcul de ces temps de vie a été estimé par [Reinhardt & Robert \(2013\)](#), en utilisant les surfaces d'énergie potentielle du système $O-O_2$ à trois atomes calculées par [Schinke et al. \(2003\)](#), [Schinke & Fleurat-Lessard \(2004, 2005\)](#). L'idée est de regarder numériquement, le comportement des noyaux atomiques lors des collisions, en calculant les bilans énergétiques du système du point de vue rotationnel et vibrationnel.

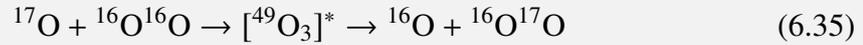
Pour les différents types de collisions, distinguables et indistinguables, la formation de la molécule d'ozone et les temps de vie statistiques des complexes métastables ont été calculés. On obtient la relation suivante, en considérant un temps de vie minimum τ_{min} en deçà duquel le complexe ne peut plus se stabiliser, mais se dissocie inévitablement :

$$\eta(\tau_{min}) = \frac{\bar{\tau}(\tau_{min})}{\bar{\tau}_I(\tau_{min})} \quad (6.34)$$

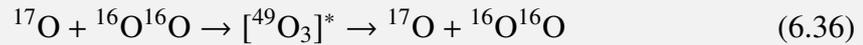
Un point s'impose ici pour définir les termes que nous utiliserons plus loin dans la démonstration. Pour avoir la description exhaustive du modèle d'indistinguabilité, le lecteur est invité à regarder l'article écrit par [Reinhardt & Robert \(2013\)](#).

Les calculs de collisions réalisés par [Reinhardt & Robert \(2013\)](#) montrent une différence probabiliste dans la répartition des collisions suivant la nature des isotopes impliqués et la géométrie de la collision.

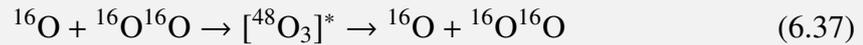
Sont appelées **distinguable**s les événements collisionnels desquels il est possible de dire s'il y a eu réaction (échange isotopique) ou non (collision élastique). La collision $^{17}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ est une collision distinguable, pouvant être réactive :



ou non réactive :



Par opposition, les collisions **indistinguable**s sont celles dont il est impossible de décrire la nature (réactive ou non). La collision $^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ est par nature indistinguable. La réaction globale :



ne nous permet pas de savoir si échange il y a, ou non.

Chacune de ces réactions peut, par le biais des complexes métastables $[^{49}\text{O}_3]^*$ ou $[^{48}\text{O}_3]^*$, donner lieu à la formation d'une molécule d'ozone. Ces complexes ont un temps de vie individuel τ .

Une fois ce temps achevé, le complexe se dissocie, redonnant un atome et une molécule d'oxygène. Selon la nature du complexe, sa dissociation peut donner lieu ou non à un échange isotopique au regard de la collision de départ (réaction 6.35 ou 6.36, selon).

La répartition des temps de vie de chacun des types de complexe issus de chacune des catégories de collision (indistinguable, distinguable réactive ou distinguable non réactive) permet de donner la probabilité de piocher dans un réservoir donné un complexe métastable ayant un temps de vie donné **et** donnant une molécule d'ozone parmi toutes les collisions du même type. On appelle ces probabilités P_R , P_{NR} et P_I , respectivement pour les collisions réactives, non réactives, et indistinguables.

Ces probabilités, normalisées par la fraction de chacun des types de collisions distinguables (X_R et X_{NR}), donnent la probabilité de piocher un complexe d'une catégorie donnée donnant ozone.

L'intégration sur la distribution de Boltzmann des temps de vie de tous les complexes

d'une catégorie de collision donne leurs temps de vie moyen $\bar{\tau}_R$ et $\bar{\tau}_{NR}$.

La proportion sur tous les temps de vie des complexes donnant ozone est la somme des contributions des collisions réactives et non réactives. Pour les collisions indistinguables, il est impossible d'établir les valeurs des probabilités de pioche des complexes, la valeur précise de P_I est donc inconnue.

La comparaison des distributions distinguables et indistinguables donne, après plusieurs simplifications détaillées dans Reinhardt & Robert (2013), le rapport du temps de vie moyen des complexes donnant ozone dans les collisions distinguables sur le temps de vie moyen des complexes donnant ozone dans les collisions indistinguables.

Le temps de vie moyen étant fortement dépendant du temps de vie minimum des complexes, le rapport de ces temps de vie moyen est fonction de ces temps de vie minimum. Reinhardt & Robert (2013) exprime ainsi le facteur de fractionnement isotopique indépendant de la masse comme ce rapport entre les valeurs des temps de vie moyen $\bar{\tau}$ selon la nature des collisions, pour un τ_{min} donné :

$$\eta(\tau_{min}) = \frac{\bar{\tau}(\tau_{min})}{\bar{\tau}_I(\tau_{min})}. \quad (6.38)$$

Les données fournies par Reinhardt & Robert (2013) nous permettent de tracer empiriquement la courbe donnant η en fonction de τ (figure 6.2). On remarque que les valeurs de η , qui tendent vers 1 quand τ tend vers $+\infty$, peuvent être reproduite très fidèlement par deux courbes de type gaussienne et exponentielle, de part et d'autre d'une valeur τ_m fixée à environ 35 ps, respectivement :

$$\eta(\tau < \tau_m) = a_1 \cdot e^{-\left(\frac{\tau-b_1}{c_1}\right)^2} + a_2 \cdot e^{-\left(\frac{\tau-b_2}{c_2}\right)^2} + a_3 \cdot e^{-\left(\frac{\tau-b_3}{c_3}\right)^2} \quad (6.39)$$

$$\eta(\tau > \tau_m) = a_1 \cdot e^{b_1 \cdot \tau} + a_2 \cdot e^{b_2 \cdot \tau} \quad (6.40)$$

avec les valeurs de coefficients suivants, pour η_{17} et η_{18} , données dans le tableau 6.3.

La figure 6.2, qui décrit les variations de η en fonction du temps de vie moyen des complexes

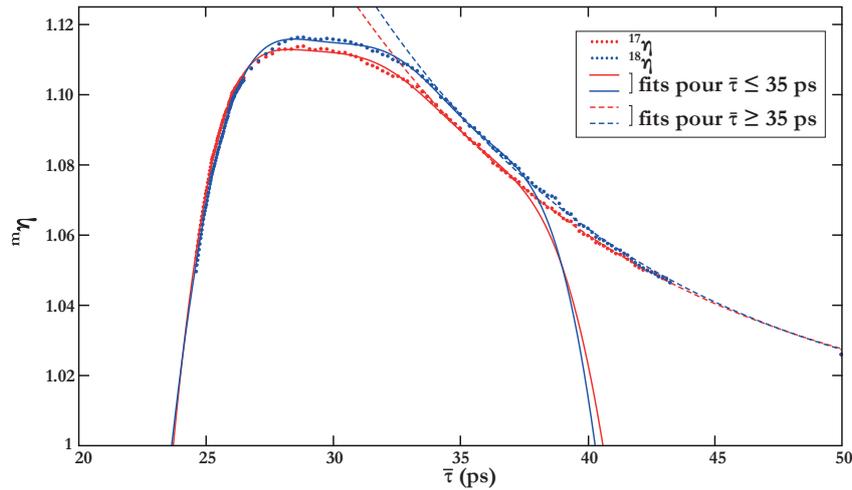


FIGURE 6.2 – Variations de η en fonction du temps de vie $\bar{\tau}$ pour les deux isotopologues de l’ozone $^{49}\text{O}_3$ et $^{50}\text{O}_3$ avec toutes les voies réactionnelles calculées et normalisées. Les points et les cercles ouverts représentent les données calculées par Reinhardt & Robert (2013) pour η_{17} et η_{18} , respectivement. Les courbes représentent les approximations par les fonctions données précédemment.

donnant ozone $\bar{\tau}$ pour chacun des deux isotopes de l’oxygène, est lue de la manière suivante. Lorsque la valeur de η est proche de 1, sa contribution au facteur de fractionnement isotopique global est nulle par rapport à la contribution du facteur de fractionnement dépendant de la masse α_{MD} : l’ozone formé enregistre une signature isotopique dépendante de la masse ($\delta^{17}\text{O} \approx \theta_{eq} \times \delta^{18}\text{O}$). À l’inverse, lorsque les valeurs de η s’éloignent de 1, et sont donc grandes en comparaison des valeurs de α_{MD} (pour rappel $\alpha_{MD}^{17} = 0.9876$ et $\alpha_{MD}^{18} = 0.9753$), l’ozone formé enregistre des signatures isotopiques indépendantes de la masse, dont le facteur de covariation dépend des contributions relatives des deux facteurs de fractionnement.

6.1.3 Modélisation du α total

Ayant fixé la valeur du paramètre η pour chaque temps de vie moyen des complexes métastables donnant ozone, nous pouvons calculer pour chaque situation la valeur du facteur de fractionnement isotopique global α pour la réaction comme le produit de η et de α_{eq} (relation 6.1).

De cette approximation modélisée de la valeur du facteur de fractionnement indépendant de la masse η , il est possible de tirer la valeur du coefficient total de fractionnement isotopique α comptant les deux contributions (figure 6.3).

Coefficient	$\eta_{17} = f(\tau < \tau_m)$	$\eta_{18} = f(\tau < \tau_m)$
a_1	0.6823	1.053
b_1	23.3	25.83
c_1	5.476	8.764
a_2	0.902	0.9291
b_2	40.53	39.74
c_2	7.751	7.329
a_3	0.8214	0.1698
b_3	30.52	32.72
c_3	6.933	4.37
R^2	0.9983	0.9982
Coefficient	$\eta_{17} = f(\tau > \tau_m)$	$\eta_{18} = f(\tau > \tau_m)$
a_1	1.645	1.94
b_1	-0.08431	-0.08739
a_2	1.005	1.004
b_2	$-3.783 \cdot 10^{-5}$	$-3.058 \cdot 10^{-5}$
R^2	0.9996	0.9990

TABLE 6.3 – Paramètres empiriques de corrélation gaussienne pour la relation $\eta = f(\tau)$ estimés à partir des données de Reinhardt & Robert (2013). Le R^2 est donné à titre indicatif.

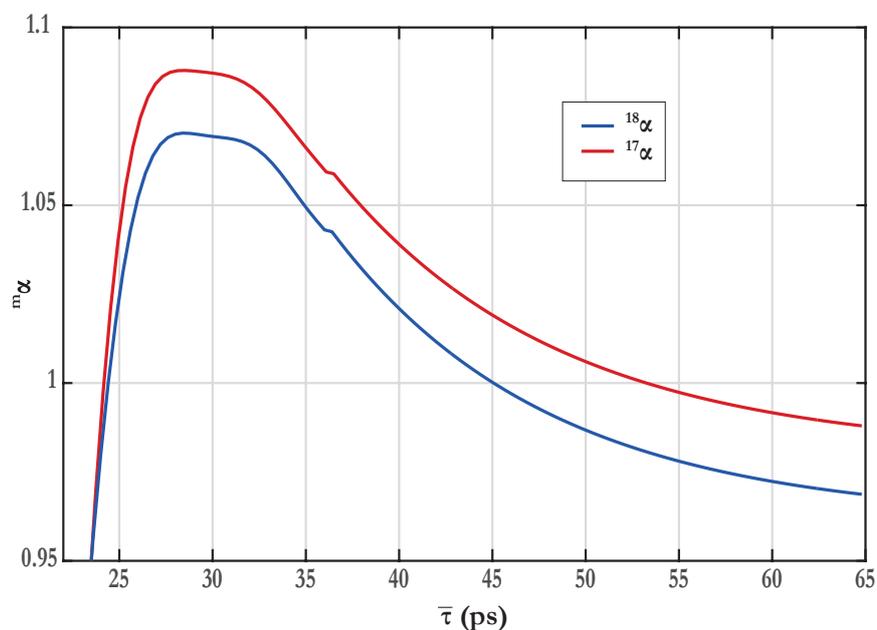


FIGURE 6.3 – Calcul des valeurs de α^{17}_{eq} et α^{18}_{eq} entre l’ozone formé et l’ O_2 du réservoir en fonction de $\bar{\tau}$, à $T = 200$ K.

6.1.4 Distillation de Rayleigh et calcul des compositions isotopiques au cours de la réaction de formation de l'ozone

Dans le cas de réactions en enceinte fermée, où le produit de la réaction est retiré du réservoir et ne peut donc plus réagir, le mécanisme de la distillation de Rayleigh s'applique.

Comme nous l'avons détaillé au chapitre 1, le rapport isotopique de la fraction résiduelle lors d'une distillation de Rayleigh suit la relation :

$$R_t^m(\text{O}_2) = R_0^m(\text{O}_2) \cdot f^{\alpha_t^m - 1}, \quad (6.41)$$

avec R_t^m le rapport isotopique de l'isotope m au temps t , R_0^m le rapport du même isotope au temps 0 de la réaction (c'est à dire l'abondance naturelle de l'isotope m sur l' ^{16}O), f la fraction résiduelle de O_2 (variant donc de 1 à 0), et α_t^m le facteur de fractionnement isotopique au temps t .

Il est important de souligner que α_t^m n'est pas constant au cours du temps. Le calcul est donc itératif et pour chaque itération, la valeur de α_t^m est calculée à partir des caractéristiques du système expérimental suivant les calculs dont nous avons fait le développement dans les paragraphes précédents (voir figure 6.3).

Les coudes que l'on peut observer sur les courbes de la figure 6.3 autour de $\bar{\tau} = 36$ ps sont dus au changement de courbe dans la modélisation empirique de η en fonction de $\bar{\tau}$ (voir figure 6.2).

Les deux facteurs influant directement sur les contributions dépendantes en masse (α_{eq}) et indépendantes de la masse (η) sont la température et le temps de vie moyen des complexes O_3^* donnant ozone ($\bar{\tau}$) à chaque itération du calcul. La température est supposée fixe au cours de la décharge.

Les compositions isotopiques $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$ de O_2 sont calculées à partir des rapports isotopiques R_t^{17} et R_t^{18} par la relation suivante :

$$\delta^m\text{O} = \left(\frac{R_t^m}{R_0^m} - 1 \right) \times 1000. \quad (6.42)$$

On obtient alors des courbes du même type que celles obtenues expérimentalement, à ceci près qu'il est tout de même nécessaire de fixer les paramètres ajustables τ et T (nous commenterons ces hypothèses par ailleurs).

Nous donnons ci-après les représentations graphiques des courbes représentatives des compositions isotopiques suivant le temps de vie initial, et suivant la température.

La courbe du haut de la figure 6.4 donne les variations des compositions isotopiques du O_2 résiduel pour des temps de vie initiaux $\bar{\tau}$ variant de 25 à 60 ps, pour une température fixée à 200 K. On voit sur la figure que le virage isotopique est bien reproduit pour des temps de vie initiaux supérieurs à 27.5 ps. Lorsque le temps de vie moyen initial augmente, on remarque que les compositions isotopiques suivent de moins en moins longtemps une pente de valeur proche de 1 avant de balancer et revenir sur une pente intermédiaire plus proche des tendances dépendantes de la masse (environ 0.5). Aux valeurs hautes de $\bar{\tau}$, le fractionnement est dépendant de la masse.

Pour illustrer néanmoins l'influence de la température sur les variations isotopiques de l'oxygène résiduel, la courbe du bas de la figure 6.4 illustre les variations des compositions isotopiques pour des températures variant de 50 à 1000 K à un temps de vie initial fixé, $\bar{\tau} = 30$ ps. On remarque que de la même manière que quand nous faisons varier $\bar{\tau}$, la variation de température a un impact non négligeable sur les compositions isotopiques du réservoir d' O_2 . Aux températures les plus élevées, le fractionnement isotopique en ^{17}O diminue alors que celui en ^{18}O est de plus en plus positif.

Fixer le paramètre ajustable $\bar{\tau}$ à la pression initiale d'une expérience revient à trouver, pour les expériences réalisées durant cette étude, les valeurs du couple $(\bar{\tau}, T)$ avec T fixe permettant la meilleure estimation de nos données.

La nature des variations de $\bar{\tau}$ avec les variables intensives du système (pression et surtout température) est peu contrainte et c'est un point qui mériterait d'être précisé pour mieux appréhender les rôles respectifs de $\bar{\tau}$ et T .

De manière formelle, le taux de dissociation du complexe une fois formé, réaction inverse de celle de la formation du même complexe, est égal à l'inverse de son temps de vie. Suivant l'approximation de basse pression, le taux de formation de l'ozone est directement lié au temps

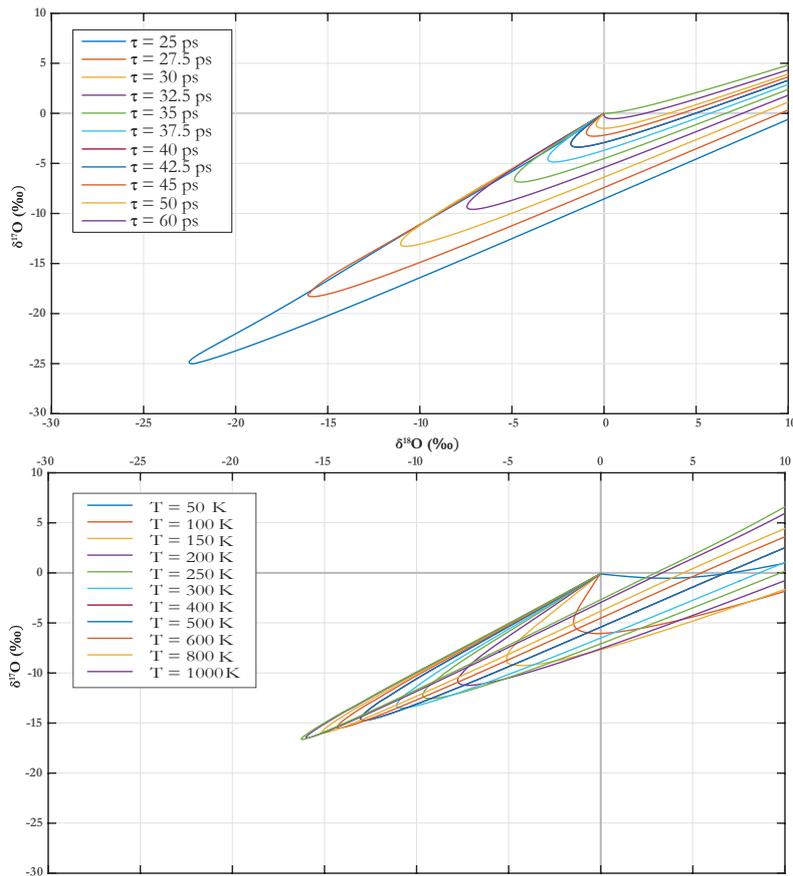


FIGURE 6.4 – Représentation dans un espace δ - δ des variations des compositions isotopiques de l' O_2 résiduel lorsque le temps de vie initial $\bar{\tau}$ varie (en haut) entre 25 et 75 ps avec $T = 200$ K fixe, et lorsque la température T varie (en bas) entre 80 et 1000 K avec $\bar{\tau} = 30$ ps.

de vie du complexe et aux concentrations atomique et moléculaire dans le gaz, c'est à dire à la pression) (De Cobos & Troe 1984).

Nous faisons l'hypothèse que ce $\bar{\tau}$ est inversement proportionnel à la densité moléculaire ($\eta \equiv P^{-1}$), et donc à la pression. Cette hypothèse prend son sens lorsque l'on considère que pour que le complexe métastable O_3^* se stabilise en molécule d'ozone, il doit perdre son excédent énergétique lors d'une collision inélastique avec un troisième corps (M). La présence d'un plus grand nombre de molécules de gaz à haute pression a nécessairement un effet sur le temps de vie moyen des complexes donnant ozone, en facilitant leur stabilisation. Au contraire, à basse pression, la diminution du nombre de molécules à proximité du complexe lors de sa formation diminue la probabilité de stabilisation, et donc la formation d'ozone ayant une signature isotopique indépendante de la masse.

6.2 Application du modèle aux données expérimentales

6.2.1 Expérience témoin, #6

Pour fixer la relation entre τ et P dans notre modèle, nous avons utilisé les données acquises lors de l'expérience 6, dont nous redonnons ici les valeurs (tableau 6.4).

Éch.	t (min.)	P_m (Torr)	f_{O_2}	$\bar{\tau}$ (ps)	$\delta^{18}O$ (‰)	$\delta^{17}O$ (‰)
6.0	0	19.89	1	27.9	-0.11 ± 0.30	-0.02 ± 0.08
6.1	19	15.45	0.78	30.2	-8.30 ± 0.03	-8.55 ± 0.08
6.2	44	9.70	0.49	34.1	-13.78 ± 0.03	-16.58 ± 0.03
6.3	68	7.17	0.36	38.0	-10.18 ± 0.04	-15.71 ± 0.08
6.4	80	5.24	0.26	41.4	-5.77 ± 0.03	-13.98 ± 0.13
6.5	97	4.13	0.21	48.1	5.88 ± 0.04	-7.60 ± 0.07

TABLE 6.4 – Résultats de l'expérience #6 de décharge Haute-Fréquence. Les pressions données sont les pressions de début et de fin de la décharge.

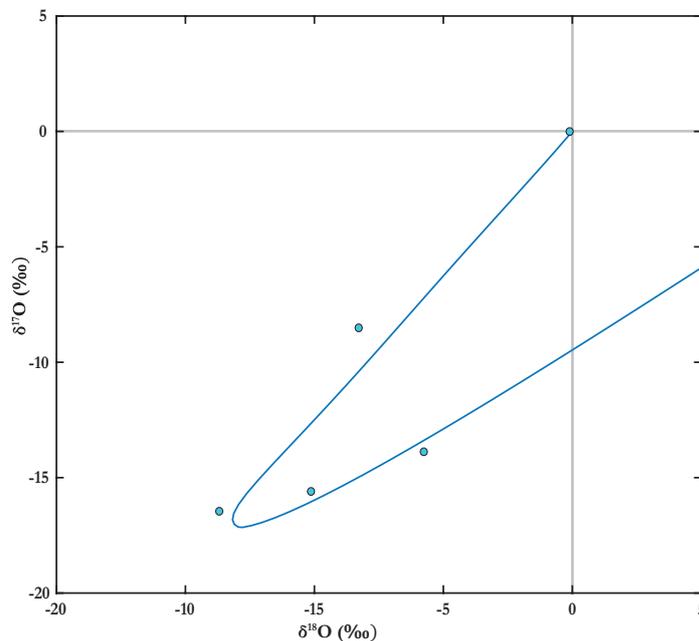


FIGURE 6.5 – Résultats expérimentaux de l'expérience #6 (ronds) et modélisation avec une température de 200 K et un temps de vie initial de $\bar{\tau} = 26.9$ ps.

La détermination *ad hoc* du temps de vie moyen initial des complexes dans le cas de l'expérience #6 nous permet de fixer une première valeur de la corrélation entre $\bar{\tau}$ et P : à 19.89 Torr, $\bar{\tau} \approx 26.9$ ps.

Cette valeur reste totalement arbitraire, et ne correspond qu'au potentiel système expérimental à une température supposée fixe (ici 200 K, voir figure 6.5 et 6.6).

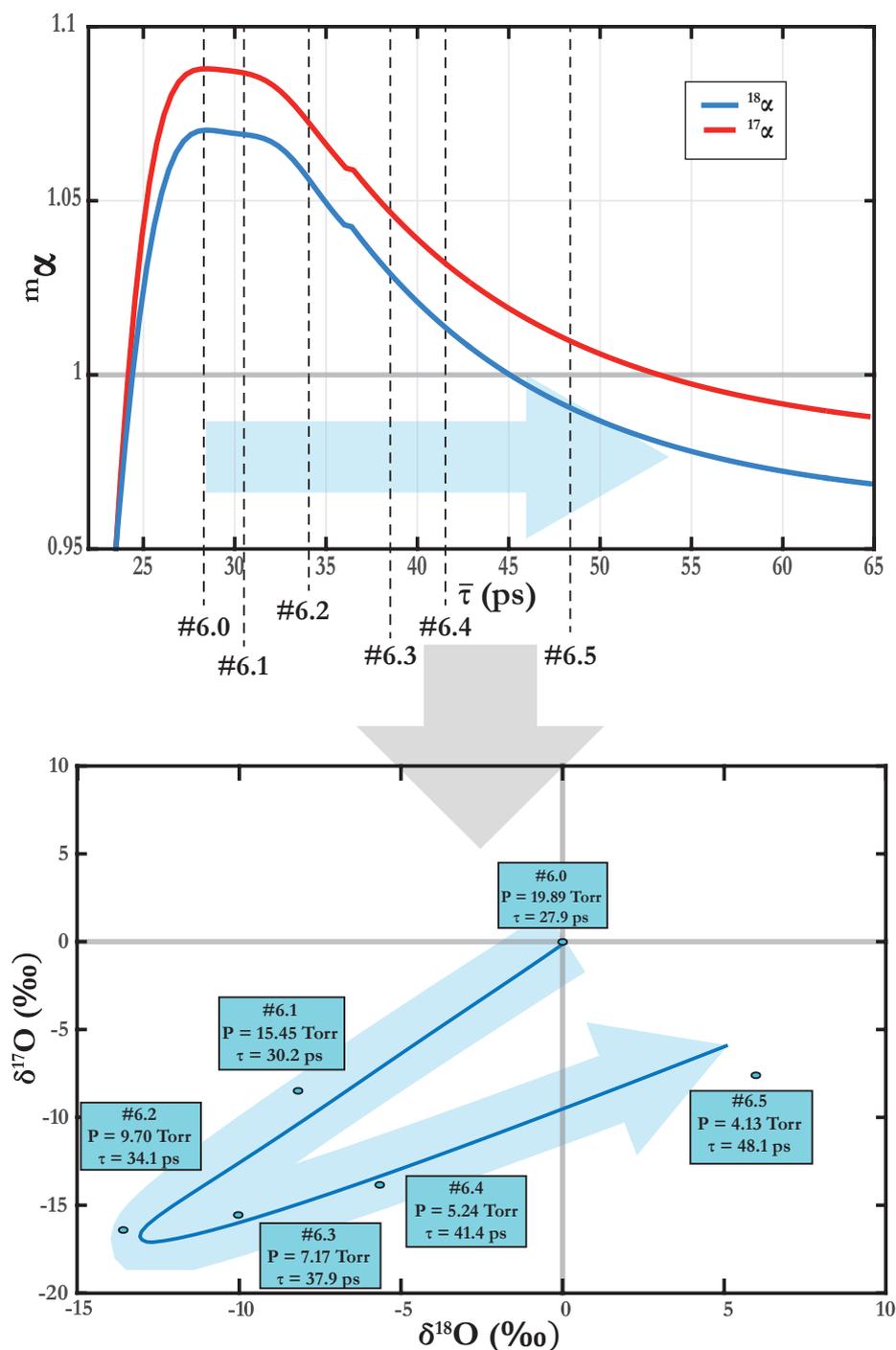


FIGURE 6.6 – Représentation schématique des travaux de modélisation réalisés sur les données expérimentales de la décharge #6. En haut, la courbe de $m_\alpha = f(\bar{\tau})$ donnant l'évolution du facteur de fractionnement isotopique en fonction du temps de vie. En bas, les données expérimentales permettent de fixer le temps de vie moyen des complexes donnant ozone initial (ici 26.9 ps) et de lire les temps de vie moyen aux points de mesures à des pressions plus basses. Sont replacées dans la courbe du haut les valeurs de $\bar{\tau}$ déduites de la relation avec la pression.

Néanmoins, il est possible d'extraire de ce modèle les vecteurs correspondants à l'évolution du temps de vie avec la pression dans le réservoir. Par définition, dans notre modèle, la variation de pression est liée à l'avancement de la réaction (valeur de la fraction résiduelle f) et la variation du temps de vie directement liée à celle de la pression par une relation du type $d\tau = dP$ à chaque itération. Nous présentons dans la figure 6.6 une représentation résumée de nos résultats sur l'expérience #6 avec les différentes étapes de fixation des temps de vie moyens suivant les moments de mesures expérimentales.

En exprimant les valeurs de $\bar{\tau}$ de notre modèle en fonction de la pression aux différentes mesures, on obtient une relation du type :

$$\bar{\tau} = 76.63 \cdot P^{-0.3511} . \quad (6.43)$$

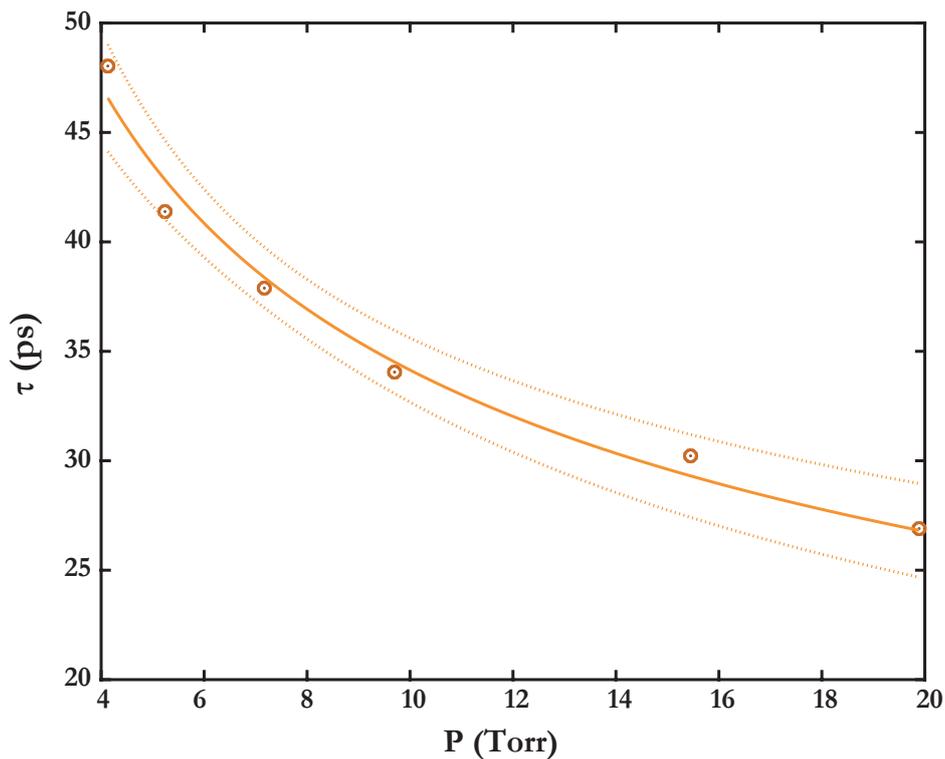


FIGURE 6.7 – Relation entre $\bar{\tau}$ et P. Les points représentent les résultats du modèle pour l'expérience #6, la courbe pleine est la corrélation donnée à l'équation 6.43 et les courbes en pointillés les intervalles de confiance à 95%.

Lorsque le temps de vie initial des complexes donnant ozone est fixé à des valeurs extrêmes, c'est à dire soit proches de la valeur minimale de τ prévue par le calcul de [Peter Reinhardt](#) ≈ 21 ps, soit à des valeurs très grandes, typiquement supérieures à 100 ps, on observe les

comportements typiques des deux expériences diamétralement opposées en pression (# 8 et # 1, respectivement).

De fait, lorsque τ tend vers l'infini, la contribution de η à la valeur du facteur de fractionnement isotopique global α devient négligeable devant le coefficient à l'équilibre α_{eq} , car η tend vers 1, comme discuté dans le paragraphe 6.1.4.

Au contraire, la valeur de α_{eq} étant très proche de 1, lorsque η s'en éloigne (à des τ plus proches de la valeur limite de 21 ps), c'est la contribution de η qui est dominante, et l'effet isotopique observé est sensiblement celui d'un mécanisme indépendant de la masse.

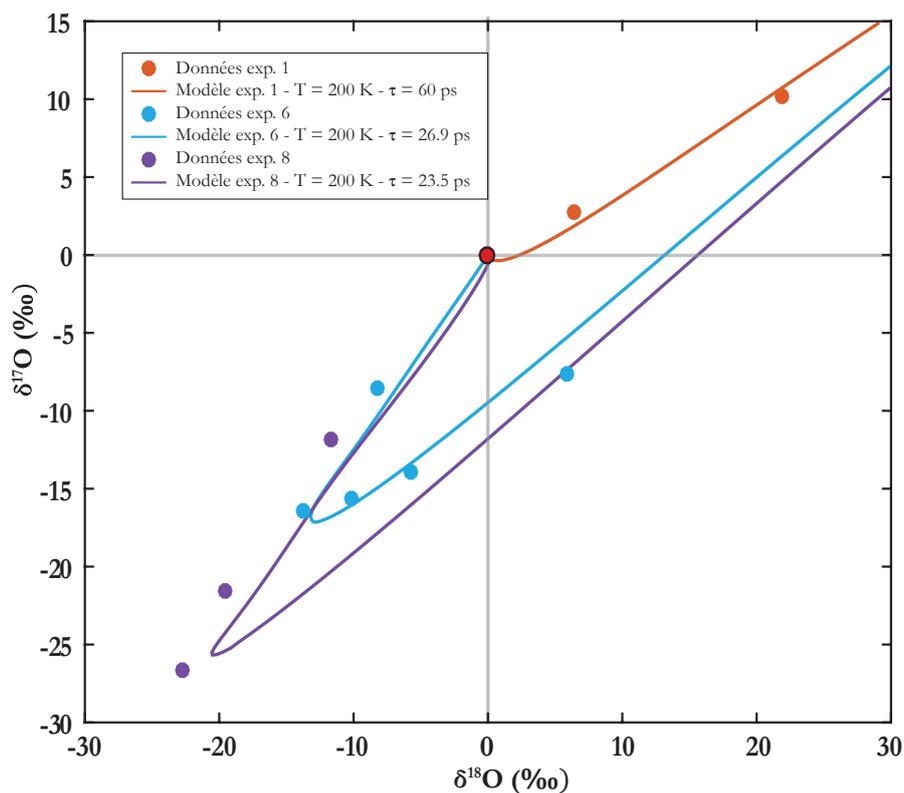


FIGURE 6.8 – Compositions isotopiques de l'oxygène résiduel pour les expériences #1, #6 et #8. Valeurs expérimentales (symboles) et modélisées (courbes).

Les valeurs de $\bar{\tau}$ utilisées pour tracer la figure 6.8 ont été fixées grâce à la relation 6.43.

6.2.2 Valeurs des pentes théoriques, comparaisons avec les θ expérimentaux

Comme nous l'avons vu depuis le début de ce manuscrit, les valeurs S des pentes observées expérimentalement pour le système de l'ozone varient d'une étude à l'autre entre les valeurs extrêmes des processus identifiés comme indépendants de la masse (pente $S \approx 1$, Thiemens & Heidenreich (1983)) et dépendants de la masse (pente $S \approx 0.5$, Urey (1947), Bigeleisen & Mayer (1947)).

Nos premières expériences, présentées en partie 5.2.1, montraient des pentes de valeurs intermédiaires pour les systèmes expérimentaux en décharge statique ($S = 0.740$ et $S = 0.818$ pour les décharges micro-ondes et haute fréquence, respectivement).

Les pentes varient entre des valeurs de $S = 1.115$ pour la partie pré-virage isotopique du modèle de l'expérience #8 ($P_i = 28.17$ Torr) et de $S = 0.5324$ pour une modélisation à un temps de vie initial $\bar{\tau} = 80$ ps, représentatif de l'expérience #1 ($P_i = 4.04$ Torr).

Dans les parties post-virage des modélisations intermédiaires, pour des τ variant de 24.5 à 80 ps, les pentes pré-virage diminuent progressivement, tandis que les pentes post-virage isotopique augmentent légèrement, pour se stabiliser autour d'une valeur $S \approx 0.75$ (tableau 6.5).

La figure 6.9 montre les différentes parties des courbes pour des temps de vie τ de 25, 27.5, 30, 40 et 80 ps, et leurs droites caractéristiques. Par soucis de clarté, ont été retiré les cinq points modélisés de part et d'autre du virage isotopique, placés à la valeur minimale de $\delta^{17}\text{O}$ de chacune des courbes.

Les valeurs des différentes pentes sont récapitulées dans le tableau ci-après.

Temporellement, à des pressions supérieures à une dizaine de Torr (i.e. à un $\tau < 45$ ps), les premières signatures isotopiques s'alignent sur une droite de pente S proche de 1, voir légèrement supérieure. Une fois atteint un seuil donné (typiquement des valeurs de τ suffisamment grandes pour que ce processus indépendant de la masse devienne négligeable devant le second processus), on observe un virage isotopique, et les signatures isotopiques s'alignent alors sur des droites de pentes inférieures à l'unité, tendant, quand τ tend vers ses valeurs maximales, vers une droite typique des fractionnements isotopiques dépendants de la masse.

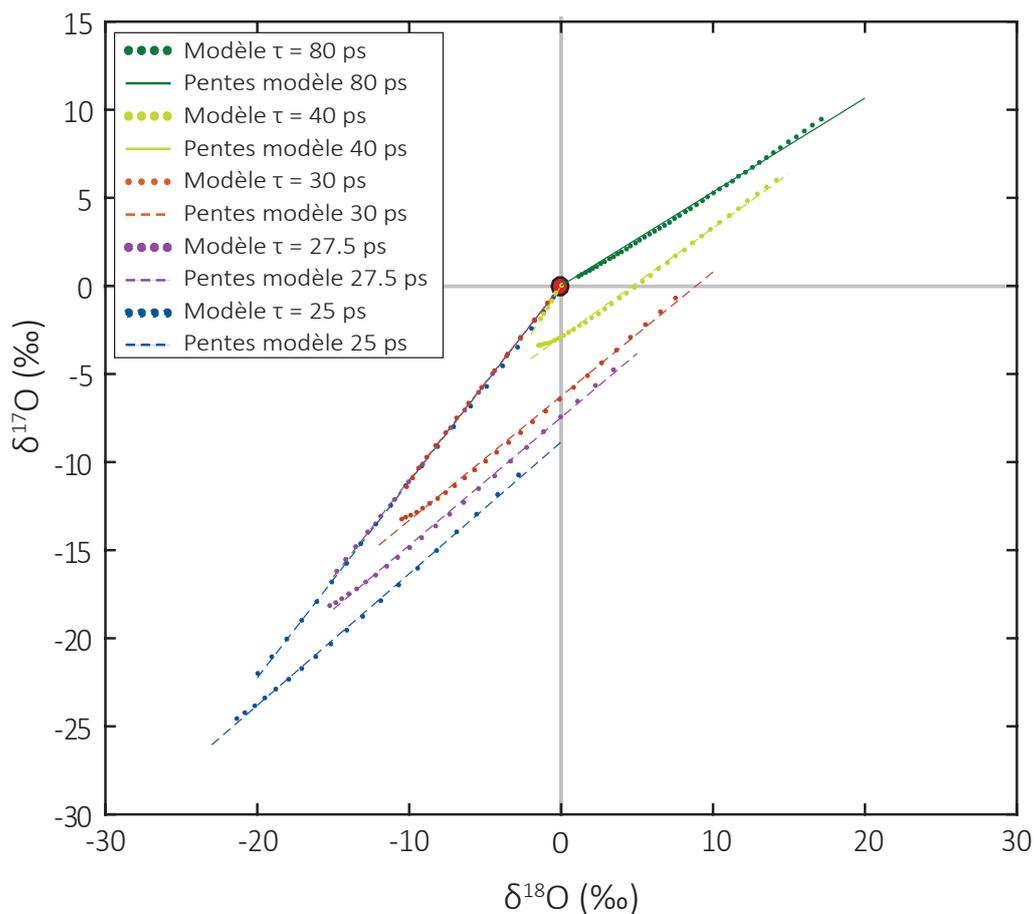


FIGURE 6.9 – Modélisation des compositions isotopiques dans un espace δ/δ et calcul des pentes théoriques par régression linéaire.

6.2.3 Variations de α et distillation de Rayleigh

La principale conclusion de nos travaux est que, dans le cas de la réaction de formation de l’ozone dans un système à pression variable (le réservoir de réactif n’est pas infini) d’où est retiré le produit (l’ozone formé par condensation), le facteur de fractionnement isotopique de la réaction varie en fonction de la pression.

Nous résumons notre conclusion de la manière suivante :

τ initial	pré- ou post-virage	S	R ²
80	post-	0.5324	0.9961
40	pré-	1.389	0.9983
	post-	0.6181	0.9972
30	pré-	1.106	0.9997
	post-	0.7048	0.9982
27.5	pré-	1.102	0.9998
	post-	0.7257	0.9986
25	pré-	1.112	0.9995
	post-	0.747	0.9992

TABLE 6.5 – Modélisation des pentes des courbes isotopiques dans l’espace δ - δ pour des τ variables, avant et après le virage isotopique.

$$\tau = f(P), \quad (6.44)$$

$$\eta = f(\tau), \quad (6.45)$$

$$\alpha_{eq} = f(T), \quad (6.46)$$

$$\alpha_t = \alpha_{eq} \times \eta. \quad (6.47)$$

On a donc, de manière intensive :

$$\alpha_t = f(P, T). \quad (6.48)$$

Pour vérifier que la modélisation proposée au chapitre précédent respecte bien la théorie de la distillation de Rayleigh, nous avons réalisé le même calcul à la seule différence que dans la relation 6.47 le coefficient de fractionnement utilisé est α_{eq} et non α_t , et qu’il est fixé constant à une température donnée.

On voit sur la figure 6.10 pour un $\alpha_t = \alpha_{eq}$ à température fixée que notre calcul itératif respecte bien les lois théoriques de la distillation de Rayleigh données dans le chapitre 1 (redonnées ici à titre informatif, avec les indices R : réactif; P_c : Produit cumulé et P_i : Produit instantané) :

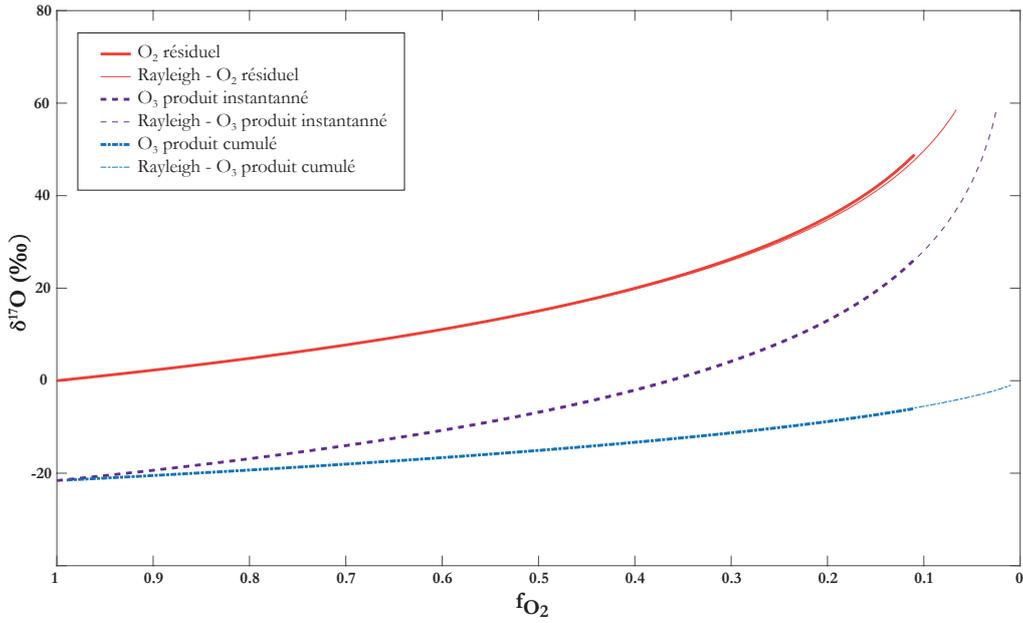


FIGURE 6.10 – Modélisation des compositions isotopiques $\delta^{17}\text{O}$ selon le modèle de la distillation de Rayleigh avec un α constant issu de la modélisation présentée au chapitre 6 (en noir) et issu des lois théoriques de Rayleigh (en bleu) pour une température de 200 K.

$$\delta_{\text{R}} = (\alpha_t - 1) \cdot \ln f \quad (6.49)$$

$$\delta_{\text{Pc}} = -(\alpha_t - 1) \cdot \frac{f \ln f}{1 - f} \quad (6.50)$$

$$\delta_{\text{Pi}} = \delta_{\text{R}} + (\alpha_t - 1). \quad (6.51)$$

En appliquant cette fois le modèle de distillation avec le α variant en fonction de η , on obtient dans le même espace que la figure 6.10, les variations isotopiques présentées dans la figure 6.11 pour les différentes fractions de notre réservoir, en fonction de l'avancement de la réaction.

On remarque sur cette représentation (figure 6.11 la même tendance observée dans l'espace δ - δ avec une diminution du $\delta^{17}\text{O}$ de la fraction résiduelle en début de réaction (f entre 1 et 0.8) puis une augmentation.

Comme pour tout processus de distillation, les compositions isotopiques présentées dans la figure 6.11 bouclent le bilan de masse :

$$f_{\text{O}_2} \cdot \delta^m \text{O}_{\text{O}_2} + (1 - f_{\text{O}_2}) \cdot \delta^m \text{O}_{\text{O}_3, \text{cumulé}} = 0 ; \quad (6.52)$$

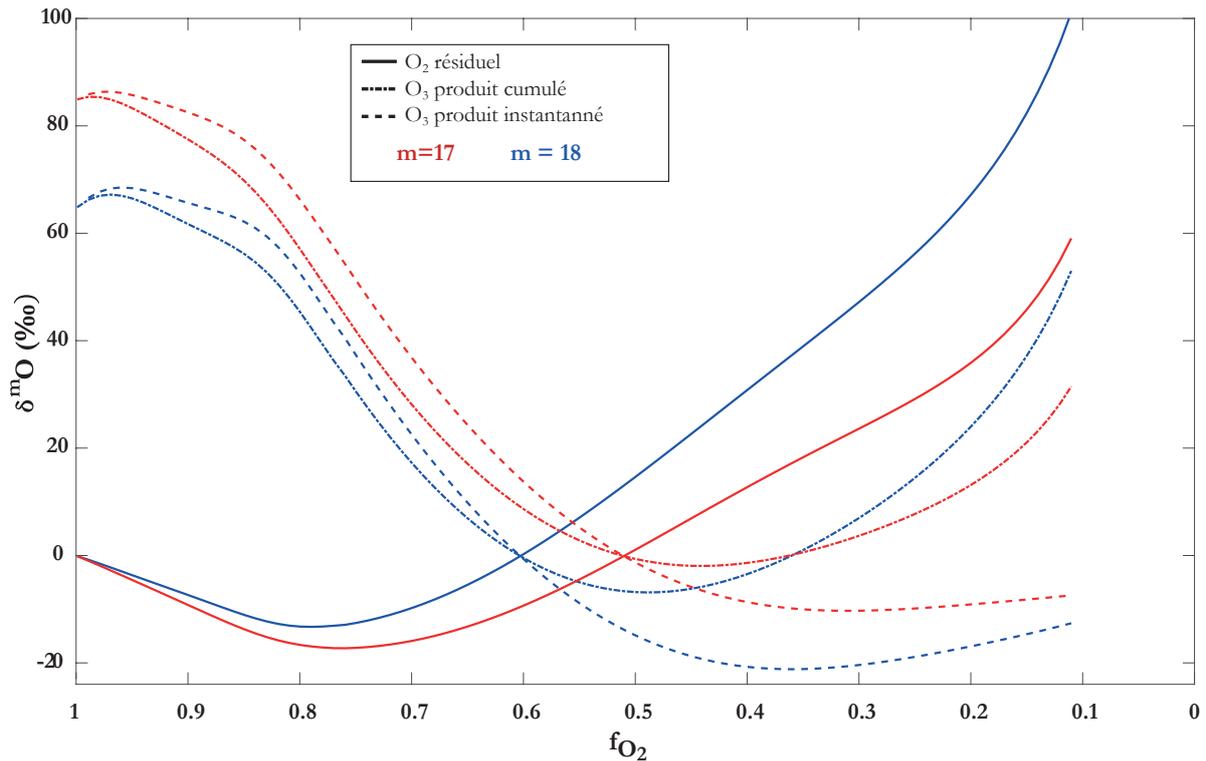


FIGURE 6.11 – Modélisation des compositions isotopiques $\delta^{17}\text{O}$ selon le modèle de la distillation de Rayleigh avec un α variant à chaque pas de temps, pour une température de 200 K et un temps de vie moyen initial de 26.9 ps.

avec $m = 17$ ou 18 . Et à $f_{\text{O}_2} = 0$, $\delta^m\text{O}_{\text{O}_3,\text{cumulé}} = \delta^m\text{O}_{\text{O}_2,\text{initial}}$.

6.2.4 Compositions isotopiques théoriques de l’ozone

Les compositions isotopiques de l’ozone cumulé que donne notre modèle sont données dans la figure 6.12 pour des calculs aux paramètres $T = 200$ K et $\bar{\tau}$ valant 25, 30, 40 et 50 ps.

Le tableau 6.6 donne les pentes dessinées par les compositions isotopiques modélisées de l’ozone. Nous avons retiré pour ces calculs les parties extrêmes des courbes où les variations des compositions s’inversent (en fin de réaction) car le modèle, testé sur les compositions mesurées du O_2 résiduel, ne reste proche des valeurs expérimentales qu’à des valeurs d’avancement inférieures à 80%. Au delà, la différence entre les valeurs prédites et réelles est trop importante pour considérer le modèle comme prédictif, nous ne pouvons pas discuter les points modélisés pour des avancements supérieurs à cette valeur.

On remarque que ces pentes ont toutes des valeurs de θ très proche de 1, valeur typique des

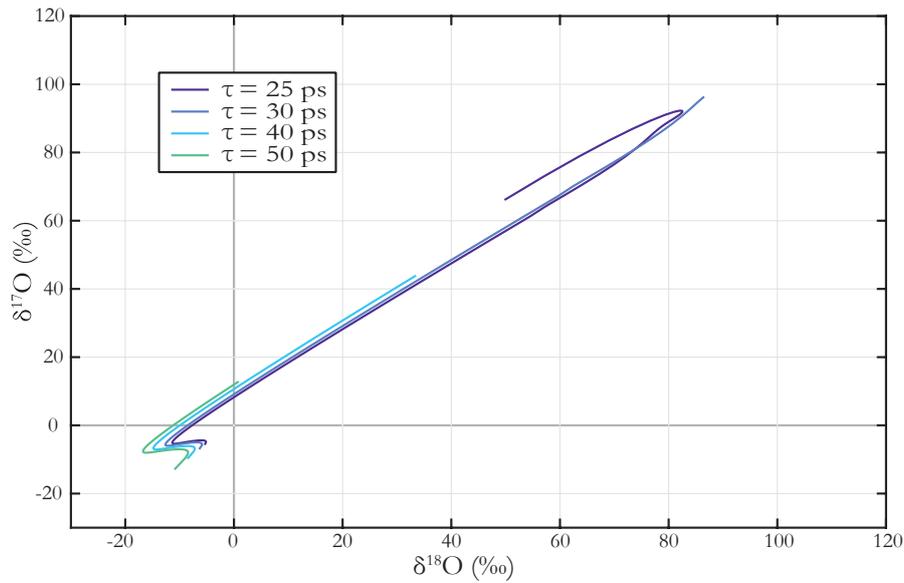


FIGURE 6.12 – Modélisation des compositions isotopiques $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$ de l’ozone cumulé pour quatre décharges théoriques à 200 K avec des temps de vie moyen $\bar{\tau}$ initiaux variant de 25 à 50 ps.

fractionnements isotopiques indépendants de la masse.

$\bar{\tau}$ (ps)	S (pente)
25	$\delta^{17}\text{O} = 1.02 (\pm 0.01) \times \delta^{18}\text{O} + 7.539 (\pm 0.48)$
30	$\delta^{17}\text{O} = 1 (\pm 0.01) \times \delta^{18}\text{O} + 8.186 (\pm 0.25)$
40	$\delta^{17}\text{O} = 1.05 (\pm 0.01) \times \delta^{18}\text{O} + 10.08 (\pm 0.16)$
50	$\delta^{17}\text{O} = 1.17 (\pm 0.03) \times \delta^{18}\text{O} + 12.74 (\pm 0.03)$

TABLE 6.6 – Valeurs des pentes modélisées des compositions isotopiques de l’ozone dans un espace δ - δ pour différents temps de vie moyen initiaux.

Synthèse et interprétations

Dans cette section, nous confrontons les résultats expérimentaux et théoriques obtenus durant ce travail de doctorat. Si le modèle présenté à la section précédente permet de représenter de manière relativement fiable nos mesures, certaines limites nous imposent la critique.

Nos résultats et la modélisation formalisée pour en décrire le facteur de fractionnement isotopique observé reposent sur la combinaison de deux effets. En ce sens ce modèle est semblable à [Thiemens & Jackson \(1987\)](#), [Bains-Sahota & Thiemens \(1987\)](#), [Morton et al. \(1990\)](#), [Janssen & Tuzson \(2010\)](#) qui supposent deux effets isotopiques distincts expliquant de nombreuses tendances isotopiques anormales.

La description physique du paramètre η fait intervenir de nombreux paramètres, comme l'angle de collision entre l'atome incident O et la molécule de O₂, l'état rotationnel de la molécule d'O₂, les vitesses moléculaires, etc. ([Reinhardt & Robert 2013](#)). Les simulations réalisées pour comprendre les dynamiques des collisions moléculaires selon les méthodes proposées par [Baker & Gellene \(2002\)](#) grâce aux surfaces d'énergies potentielles établies par [Schinke & Fleurat-Lessard \(2004\)](#) donnent comme résultat le temps de vie τ du complexe O₃^{*}, et les simulations effectuées par [Reinhardt & Robert \(2013\)](#) sur un très grand nombre de collisions permettent de déterminer la relation entre distribution probabiliste des temps de vie des complexes O₃^{*} et la formation d'ozone à partir de ces complexes.

Notre hypothèse décrit de manière probabiliste le comportement des complexes métastables formés par les collisions O + O₂. Ces complexes O₃ aux temps de vie très variés sont issus

de collisions de types différents (distinguable réactives ou non, ou indistinguables), et comme évoqué au précédent paragraphe, leurs temps de vie dépendent de la nature et des caractéristiques des collisions moléculaires. Le futur d'un complexe donné est déterminé par les événements se produisant ou non, durant son temps de vie τ . Plus ce dernier est grand, plus la probabilité que le complexe entre en collision avec une autre entité chimique et se stabilise pour donner une molécule d'ozone est importante. De la même manière, la densité chimique dans le gaz joue un rôle important. Plus cette dernière est importante, plus la probabilité que le complexe rencontre un atome ou une molécule avant de se dissocier est grande.

À ce stade des investigations sur la nature de l'origine physique et chimique du facteur de fractionnement isotopique indépendant de la masse, plusieurs visions s'opposent, se différenciant autant par leurs approches que par les outils qu'elles utilisent.

Les principales hypothèses proposant des modèles d'origine des fractionnements isotopiques indépendants de la masse se concentrent sur la description fine du comportement physique, d'un point de vue statistique ou quantique, des réactions de formation de l'ozone (Chapitre 2). Si la très grande majorité des travaux réalisés depuis le début des années 2000 nécessite un bagage théorique très important en physique et chimie théorique (Babikov, Kendrick, Walker, Pack, Fleurat-Lessard & Schinke 2003a, Babikov, Kendrick, Walker, Schinke & Pack 2003, Babikov, Kendrick, Walker, Pack, Fleurat-Lessard & Schinke 2003b, Jiang & Babikov 2009, Ivanov & Babikov 2012, Dawes et al. 2013, Ivanov & Babikov 2013, Teplukhin & Babikov 2016, Powell et al. 2017, Teplukhin & Babikov 2018b, Teplukhin et al. 2018, Teplukhin & Babikov 2018a), ils ne permettent que des comparaisons très limitées avec nos données expérimentales. Heureusement, un certain nombre d'études combinant modélisation et expérimentation nous permet de confronter nos résultats (Fleurat-Lessard et al. 2003, Janssen & Tuzson 2010).

7.1 Influence des caractéristiques de O_3^*

L'influence du temps de vie des complexes O_3^* sur les taux de réactions des voies de formation de l'ozone est acceptée depuis les travaux de Heidenreich & Thiemens (1986), Schinke et al. (2003, 2006) comme un des caractères pouvant être à l'origine des fractionnements isotopiques indépendants de la masse. Les différents calculs et mesures développés grâce à divers modèles

de collisions O + O₂ (Fleurat-Lessard et al. 2003) montrent une relation étroite entre temps de vie et les différences d'énergie de point zéro (ΔZPE) des collisions.

Ivanov & Babikov (2013) montrèrent notamment la dépendance de ces temps de vie aux modes de rotation des complexes, et donc à leur symétrie. Bien que le rôle direct de la symétrie sur les enrichissements isotopiques de l'ozone soient encore discutés (Babikov et al. 2002, Pack & Walker 2004), il est probable que ce ne soit pas le seul mécanisme en cause dans les processus de fractionnements anormaux, comme estimé par Anderson et al. (1997) qui ont montré que des isotopologues de même masse mais de symétries différentes présentaient les mêmes enrichissements isotopiques.

Malgré les avancées notables faites les trente dernières années sur les compréhensions très fines des caractéristiques des complexes O₃ (voir Mauersberger et al. (2005), Thiemens (2006), Thiemens & Shaheen (2014) pour une revue complète des différentes hypothèses et théories), la nature exacte du mécanisme sous-jacent reste inconnue. En effet, la très grande majorité de ces études considèrent uniquement les réactions d'échanges isotopiques entre O, O₂ et O₃ et leurs différents intermédiaires comme origine, fixant de manière arbitraire le facteur de fractionnement isotopique indépendant de la masse de manière empirique à une valeur de $\eta = 1.15$, reproduisant de manière assez fiable un grand nombre de résultats précédents.

Reinhardt & Robert (2013) proposent un formalisme complet du paramètre η , basé sur les rapports des temps de vie moyens des complexes métastables donnant ozone (et donc pas la totalité des complexes) suivant la nature des collisions à l'origine de la formation de ces complexes (voir pages 156 à 158).

Expérimentalement, les travaux menés par Thiemens & Jackson (1987), Bains-Sahota & Thiemens (1987), Morton et al. (1990) et Janssen & Tuzson (2010) suggèrent que le mécanisme en cause dans la genèse des anomalies isotopiques n'est pas nécessairement unique, et que la combinaison de plusieurs processus ou réservoirs est probable.

Si les expériences A à G menées avec divers dispositifs expérimentaux montrent des tendances similaires à celles publiées par Thiemens & Jackson (1987), Bains-Sahota & Thiemens (1987), Morton et al. (1990) et Janssen & Tuzson (2010), les travaux menés à pression variable (expériences 1 à 8) ne trouve pas d'équivalent dans la littérature, et donc peu d'explication directe.

A l'heure actuelle, les travaux théoriques cités plus haut se concentrent sur la prédiction et la reproduction des taux de réactions individuels de chacune des voies de formation des isotopologues de l'ozone. Ces travaux, s'ils permettent de comprendre les adaptations nécessaires à chaque hypothèse pour tenter de développer une théorie *globale* du fractionnement isotopique, n'apportent que peu de choses quant à la description "macroscopique" du système chimique de l'ozone.

Les travaux de [Janssen & Tuzson \(2010\)](#) proposent comme explication à certaines de leurs tendances obtenues dans un espace δ - δ un mélange entre deux pôles d'ozone formé suivant deux mécanismes, l'un dépendant, et l'autre indépendant de la masse. Malheureusement, ils ne donnent pas de précision quant à la nature propre du processus indépendant de la masse.

Nous proposons dans ce travail que l'origine des signatures isotopiques que nous avons mesurées trouve sa source dans les propriétés énergétiques des complexes métastables donnant ozone, et plus spécifiquement dans la répartition de leurs temps de vie moyens.

Cette dépendance du η à τ se traduit de la manière suivante : lorsque le temps de vie moyen des complexes donnant ozone grandit, c'est à dire que l'interaction entre l'atome d'oxygène incident et la molécule d'O₂ est suffisante pour les considérer comme en interaction, la valeur du paramètre η tend vers 1. Avec pour conséquence que sa contribution au facteur de fractionnement global diminue et que les compositions isotopiques mesurées expérimentalement dans cette situation montrent des tendances simplement dépendantes de la masse, avec des droites de pente $S \approx 0.5305$.

Lorsqu'au contraire, le temps de vie moyen des interactions O-O₂ donnant ozone diminue, c'est-à-dire que les complexes ont de moins en moins de temps pour se stabiliser sous forme d'ozone, la valeur de η croît, jusqu'à des valeurs très supérieures à 1 (isotopiquement parlant, voir [Reinhardt & Robert \(2013, 2018\)](#)). Étant donné les variations différentes des valeurs des η_{17} et η_{18} lorsque leurs valeurs augmentent, le fractionnement isotopique diverge des valeurs à l'équilibre pour approcher une corrélation du type $\delta^{17}\text{O} \approx \delta^{18}\text{O}$ typique des fractionnements indépendants de la masse.

Cette évolution du paramètre η en fonction de τ reste tout de même limitée pour des temps de vie de plus en plus faible, c'est à dire lorsque la valeur de τ approche le minimum autorisé par les paramètres de collision dans le calcul des interactions entre l'atome d'O incident et la

molécule d'O₂. Proche de cette valeur minimum, située aux alentours de 20 ps, les valeurs de η diminuent à nouveau brutalement.

7.2 Influence de la pression et de la température

Comme décrit dans le chapitre 2, lors de la réaction de formation de l'ozone, la voie prise par le complexe O₃^{*} après sa formation (stabilisation, dissociation) dépend de sa capacité à perdre son énergie excédentaire au profit d'un troisième corps - M. La concentration d'espèces chimiques au voisinage du complexe une fois formé aurait donc nécessairement une influence directe sur sa capacité à se stabiliser sous forme d'ozone, ou au contraire à se dissocier sous forme d'O et d'O₂.

L'influence de cette densité moléculaire, et par extension de la pression, et de la température sur les fractionnements isotopiques de l'ozone a été l'objet de nombreux travaux (Thiemens & Jackson 1988, Morton et al. 1990, Thiemens & Jackson 1990). Il est démontré expérimentalement que l'enrichissement isotopique de l'ozone formé par décharge diminue lorsque la pression augmente ou que la température diminue (Guenther et al. 1999).

Parmi les nombreux travaux traitant de ces influences, les résultats obtenus par Janssen & Tuzson (2010) sont d'une importance particulière. Observant les compositions isotopiques de l'ozone produit par décharge s'agencer sur des droites de pentes atypiques ($S = 0.70$ et 0.74 , voir figure 5.4), Janssen & Tuzson (2010) proposent comme explication la présence de deux processus de formation de molécules d'ozone. Ces deux processus, dont les facteurs de fractionnements sont radicalement différents (l'un serait dépendant de la masse, l'autre indépendant), alimenterait deux pôles de compositions isotopiques distinctes, dont le mélange dans des proportions variées donnerait des valeurs de compositions isotopiques de l'ozone comprises entre les valeurs des pôles et alignées selon une droite passant par ces points (voir section 1.3.4 sur les mélanges isotopiques).

Le premier processus, indépendant de la masse, produirait un pôle d'ozone très enrichi en ¹⁷O et ¹⁸O et il se produirait dans le gaz à des pressions élevées. Aucune conjecture n'est émise par Janssen & Tuzson (2010) en ce qui concerne la nature du processus. Le second processus, qui est l'objet de plus amples discussions dans le papier de Janssen & Tuzson (2010), serait

légèrement différent du premier par le fait que les parois du réservoir de décharge joueraient un rôle dans une réaction de formation de l’ozone différente, modifiant à la fois le fractionnement isotopique et la cinétique de la réaction.

La combinaison de ces deux effets et leurs contributions respectives variant inversement avec la pression (le processus aux parois étant prépondérant à basse pression quand les réactions dans le gaz le seraient à pression élevée), [Janssen & Tuzson \(2010\)](#) conjecturent la présence d’un palier de pression où les valeurs d’enrichissement isotopique de l’ozone changeraient de signe.

Cette hypothèse de mélange est appuyée par les résultats obtenus dans la première partie de ce travail (expériences A à G) mais contredit, au moins partiellement, par ceux de la seconde (expérience #1 à #8). Nous proposons dans [Baraut-Guinet et al. \(2016\)](#) un mécanisme relativement identique à celui de [Janssen & Tuzson \(2010\)](#), évoquant le fait que la présence d’une droite de fractionnement isotopique intermédiaire entre les extrêmes dépendant et indépendant de la masse serait la conséquence d’une combinaison de plusieurs processus de natures différentes et de facteurs de fractionnement différents. Néanmoins, les données acquises par les expériences #1 à #8 à pression variable viennent tempérer cette hypothèse.

L’observation des virages isotopiques décrits au chapitre 5 infirmerait très clairement l’idée d’un mélange isotopique entre deux pôles, par nature. Cependant, et de part le fait que dans nos expériences réalisées à pression variable, nous suivions les variations de compositions isotopiques de l’oxygène résiduel **au fur et à mesure** de la réaction de formation de l’ozone, car il est possible que les deux expérimentations puissent être totalement cohérentes. Les droites observées par [Janssen & Tuzson \(2010\)](#) sur l’ozone pourraient être le résultat de mesures finales de l’ozone réalisées à différents stades d’avancement de la réaction.

La comparaison du modèle de [Janssen & Tuzson \(2010\)](#) et de celui proposé dans ce travail est complexe, dans le sens où les processus et mécanismes sont de natures très différentes.

Pour ce qui est du processus dépendant de la masse, [Janssen & Tuzson \(2010\)](#) évoquent un mécanisme d’échange isotopique aux parois entraînant la formation d’ozone dépendant de la masse. Nous proposons simplement une diminution de la contribution de η lorsque la pression diminue, et que les temps de vie moyens des complexes donnant ozone augmentent. Le rôle des parois n’est pas considéré requis dans nos travaux autrement que comme un potentiel troisième corps qui stabiliserait certains complexes.

En ce qui concerne le fractionnement indépendant de la masse, [Janssen & Tuzson \(2010\)](#) ne concluent pas quant à sa nature, acceptant l'idée que le mécanisme se produit dans le gaz et enrichit très fortement l'ozone en ^{17}O et ^{18}O . Nous proposons un mécanisme issu des travaux de [Reinhardt & Robert \(2013\)](#) qui formule η en fonction des temps de vie moyens des complexes métastables de l'ozone.

[Janssen & Tuzson \(2010\)](#) observent expérimentalement et reproduisent par modélisation une variation des enrichissements isotopiques avec la pression, allouant les deux extrêmes aux deux processus décrits au dessus et argumentant que les droites observées dans un espace δ - δ sont le résultat d'un mélange entre les pôles créés par ces deux processus isotopiques.

Au premier ordre, nous ne pensons pas qu'un mélange puisse être à l'origine de ces droites de fractionnements, car nos observations sur des expériences à pression variable avec un suivi isotopique des réactions ne montrent pas les tendances attendues pour un mécanisme de ce type.

L'utilisation des parois comme réactif implique de considérer leurs compositions isotopiques pour l'estimation des compositions isotopiques de l'ozone résultant des réactions en question. Si nous estimons la composition isotopique moyenne du verre stable (étant donné la densité des atomes d'oxygène dans le réseau), alors le pôle d'ozone formé par ces réactions aurait des compositions isotopiques fixes, incompatibles avec nos observations. Les droites dessinées par les mesures après les virages isotopiques ne pointent en effet pas toutes en direction d'un point unique, fixé par les valeurs des compositions isotopiques du pôle de mélange présumé.

En l'état, nous ne pouvons infirmer l'hypothèse de mélange et des effets de parois proposée par [Janssen & Tuzson \(2010\)](#). Mais étant donné qu'elle ne permet pas de reproduire nos données, nous proposons un mécanisme unique les décrivant efficacement.

L'augmentation de la contribution du α_{eq} est interprétée par [Janssen & Tuzson \(2010\)](#) comme un effet aux parois du réservoir. Cet effet peut être décrit de deux manières :

- une réaction aux parois avec des espèces adsorbées sur des sites de physisorptions libres pouvant former le complexe O_3 et/ou agir comme un catalyseur ([Marinov 2012](#), [Marinov, Guaitella, Booth & Rousseau 2013](#));
- la paroi joue le rôle de troisième corps aidant à la stabilisation des complexes O_3^* dont la distance entre le lieu de formation du complexe et la paroi est un paramètre directeur.

Dans ses expériences, [Morton et al. \(1990\)](#) observent une modification de la signature isotopique de l’ozone lorsque le diamètre du réservoir diminue (i.e. que les parois se rapprochent du lieu de formation théorique des complexes O_3^* dans le gaz). L’idée selon laquelle la paroi jouerait un rôle dans une réaction secondaire de formation d’ozone prédit une modification des signatures isotopiques vers un fractionnement de plus en plus dépendant de la masse, pour l’ozone comme pour l’oxygène résiduel. Si effectivement, les observations et les calculs sur l’ O_2 résiduel montrent clairement l’importance croissante du facteur de fractionnement dépendant de la masse α_{MD} lorsque la pression diminue, la modélisation des compositions isotopiques de l’ozone ne le montre pas.

[Lopaev et al. \(2011a,b\)](#) montrent notamment par spectroscopie d’absorption UV la présence d’un gradient de concentration en ozone très important dans un tube de décharge. Ils notent notamment l’absence presque totale d’ozone proche de la région d’ignition du plasma, alors qu’une très grande proportion de ce dernier est détectable le long des parois. Ces travaux, qui appuient fortement l’hypothèse de [Janssen & Tuzson \(2010\)](#) sur la présence d’un système réactionnel aux parois, montrent bien que le taux de formation de O_3 par ce biais dépend directement du taux d’occupation des sites de physisorption de la paroi. [Marinov \(2012\)](#), [Marinov, Guaitella, Booth & Rousseau \(2013\)](#) montrent en réalisant des décharges pulsées et une étude après-décharge, que la formation d’ozone via des réactions hétérogènes peut avoir une importance de premier plan dans les expériences de décharge, mais que la contribution à la formation globale d’ O_3 à des pressions de quelques Torr reste très minoritaire.

Le mécanisme que nous proposons est intrinsèque au complexe O_3^* et non à une réaction d’échange isotopique aux parois. Il est cependant possible que ces dernières jouent pour les complexes métastables le rôle de troisième corps, modifiant de même la dynamique du système isotopique exactement de la même manière que la nature du troisième corps (Ar, O_2 , N_2 , ...), c’est-à-dire très peu ([Guenther et al. 1999](#), [Feilberg et al. 2013](#)).

Théoriquement, les modèles actuels arrivent pour un grand nombre d’entre eux à expliquer un certain nombre de données expérimentales. Malheureusement, et c’est un biais inhérent à toute modélisation, elles contiennent toutes un certain nombre d’hypothèses et d’approximations.

La première de ces approximations est l’approximation de haute température pour le calcul du facteur de fractionnement isotopique à l’équilibre de la réaction d’échange isotopique entre

O et O₂ (qui donne par bilan cinétique celui de la réaction d'échange entre O₂ et O₃).

Cette approximation, qui s'explique par la simplification des rapports des fonctions de partitions en une série mathématique simple (le Théorème de Teller-Redlich (Redlich 1935)), est exhaustivement détaillée par Richet et al. (1977), Criss (1991), Schaad et al. (1999).

Ces fonctions de partitions sont elles aussi exprimées pour une phase gazeuse moléculaire selon les approximations des gaz parfaits et de l'oscillateur harmonique, avec la négligence volontaire de la partie quantique de la contribution rotationnelle, comme décrit par Méheut-Le Quéau (2008, p. 29).

Ces trois approximations nous permettent de calculer le facteur de fractionnement isotopique à l'équilibre (α_{eq}) des réactions choisies.

L'étape du calcul du facteur de fractionnement isotopique indépendant de la masse η requiert d'autres hypothèses courantes, utilisées par Reinhardt & Robert pour déterminer les valeurs de η .

Tout comme nous le faisons dans nos calculs cinétiques, la description des collisions O + O₂ nécessite que :

- Le taux de formation du complexe métastable O₃^{*} soit nul (approximation de l'état stationnaire) :

$$\frac{d[O_3^*]}{dt} = [O][O_2]k^* + [O_3^*][M]k_M - [O_3^*][M]k_D \rightarrow 0 ; \quad (7.1)$$

- L'approximation de faible concentration (ou de basse pression) soit respectée, avec $k_D = \frac{1}{\tau}$:

$$[M]k_M \ll \frac{1}{\tau} ; \quad (7.2)$$

- La manière dont le modèle définit la formation d'un complexe O₃^{*} dans le calcul est choisie comme, lors de la collision O + O₂, une distance en-deçà de laquelle les trois atomes sont considérés comme interagissant. Cette distance, qui est fixée à 5 Å dans les premières versions du calcul (Reinhardt & Robert 2013), permet de calculer le temps de vie en intégrant le temps d'interaction des atomes dans les différentes collisions, dans

cette sphère de 5 Å de rayon autour du barycentre de la liaison du O₂ avant la collision.

Nous obtenons, suite à ces calculs, les valeurs du temps de vie minimum τ_{min} nécessaire au complexe pour former ozone, et avec ce dernier le temps de vie moyen des complexes donnant ozone $\bar{\tau}$ (figure 7.1). En dessous de ce τ_{min} , le complexe O₃* se dissocie et le O₂ retourne au gaz.

Le formalisme issu de Reinhardt & Robert (2013, 2018) donne les temps de vie de deux catégories de collisions, qui peuvent donner lieu à la quantification des possibles échanges isotopiques (collisions distinguables) ou non (collisions indistinguables). Dans les collisions distinguables sont distinguées les collisions réactives et non réactives. Par définition, les collisions indistinguables ne peuvent pas être séparées en réactives ou non. Les répartitions des temps de vie des complexes de ces deux catégories de collisions étant par nature différentes, Reinhardt & Robert (2013) proposent de considérer le facteur de fractionnement isotopique indépendant de la masse η comme le rapport de ces temps de vie moyens, fonction de τ_{min} :

$$\eta(\tau_{min}) = \frac{\bar{\tau}(\tau_{min})}{\bar{\tau}_I(\tau_{min})} \quad (7.3)$$

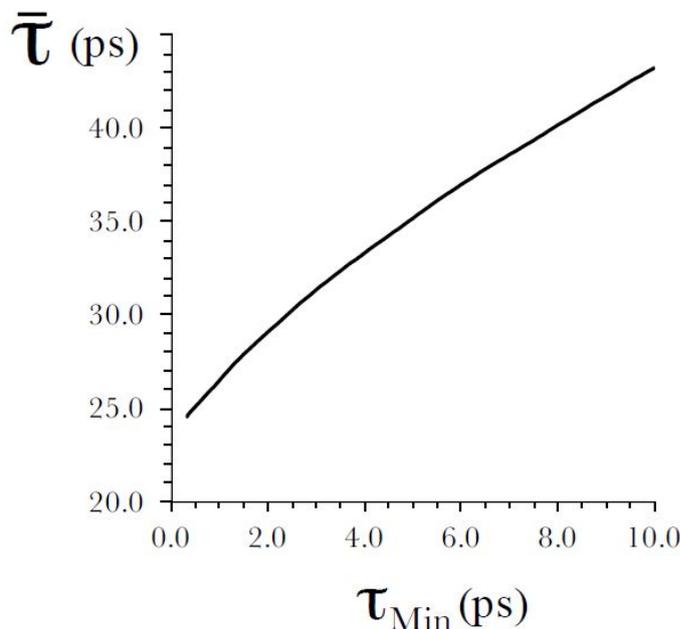


FIGURE 7.1 – Relation entre le temps de vie moyenné $\bar{\tau}$ et le temps de vie minimum τ_{min} . Les différences entre ¹⁷ $\bar{\tau}$ et ¹⁸ $\bar{\tau}$ sont négligeable à cette échelle. Figure issue de Reinhardt & Robert (2013).

Comme dans de nombreuses études, et comme nous l'avons rappelé juste précédemment, la

description exhaustive des réactions chimiques dans un dispositif tel que celui utilisé dans ce travail est presque impossible. Les calculs permettant d'aboutir aux valeurs de α_{eq} en fonction de la température et de η en fonction des temps de vie n'intègrent que les réactions impliquant les cinq isotopologues majoritaires de l'ozone monosubstitué (voir tableau 2.1) : $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$; $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$; $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$; $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ et $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$.

Bien que leurs abondances relatives soient extrêmement faibles, l'ajout de réactions produisant des isotopologues polysubstitués de l'ozone pourrait avoir un effet non négligeable sur les résultats du modèle, d'autant plus en considérant les facteurs de fractionnements isotopiques calculés et observés expérimentalement pour certaines voies réactionnelles (Janssen et al. 2001).

Janssen & Tuzson (2010) intègrent dans leur réflexion un modèle de diffusion des atomes d'O dans le O_2 pour tenter de comprendre les mécanismes aux parois du réacteur. Il serait intéressant d'intégrer à l'avenir dans nos calculs ce type de processus, tout particulièrement pour mieux discuter, dans le modèle de Janssen & Tuzson (2010), le rapport entre le comportement du complexe, son temps de vie, et la pression de gaz dans le réservoir. Ce type de relation,

$$\eta = f(\tau) = f(P) \quad (6.37)$$

est contraire à la littérature sur la cinétique de l'ozone, et sur la cinétique de nombreuses réactions en phase gazeuse, dont les descriptions dépendent uniquement de la température, par le biais des approximations de basse pression décrites ci-dessus.

La situation que nous considérons ici comme à la base de cette interrelation entre facteur de fractionnement isotopique indépendant de la masse et pression est celle d'un mécanisme qui n'est pas un échange isotopique, mais intrinsèque au complexe O_3^* et conséquent à ses interactions (ou non) avec des molécules environnantes.

7.3 Limites et perspectives expérimentales

Le développement et la conception des ampoules expérimentales, dans lesquelles se produisent les décharges de formation de l'ozone, n'a abouti qu'après de très nombreuses modi-

fications. De multiples ajouts de matériel (jauge de pression, aliquoteurs, section de piégeage et de transfert de l’ozone) ont fréquemment modifié les volumes de réactions, les surfaces en contact avec le gaz, le volume de l’ampoule plongé dans l’azote liquide pour la cryo-séparation de l’ozone.

Les paramètres expérimentaux sont également connus comme étant source de fractionnements isotopiques variables. Pour preuve, la très grande variété de dispositifs et de techniques expérimentales utilisés depuis les débuts de l’étude des problématiques de fractionnements isotopiques de l’ozone.

La nature des parois des réservoirs dans lesquels sont réalisées les réactions de formation de l’ozone ne semble pas avoir un impact majeur sur le comportement isotopique du système. Nos résultats réalisés dans des tubes et ampoules en Pyrex sont du même ordre de grandeur que ceux proposés par la majeure partie de la littérature (Heidenreich & Thiemens 1986, Janssen & Tuzson 2010, Marinov 2012).

La géométrie du réservoir, qui est un paramètre important et lié à la distance aux parois, a été la source de la plus grande partie des modifications apportées à nos systèmes expérimentaux au cours de ce travail.

Les premières mesures, réalisées dans des tubes cylindriques de rayon faible (≈ 5 mm) ont montré des signatures isotopiques différentes de celles réalisées dans une ampoule de volume bien supérieur (voir le chapitre 4 pour plus de détails sur l’évolution des dispositifs de décharge).

Ces variations dans les signatures isotopiques enregistrées à divers rayons et pour diverses géométries peut être dû à des effets aux parois typiques de ceux proposés par Janssen & Tuzson (2010) et que nous avons évoqués dans la section précédente.

Des travaux, menés par Marinov, Guaitella, Booth & Rousseau (2013) tendent à montrer que les taux des réactions hétérogènes de formation ou de recyclage de l’ozone seraient directement liés à la densité de sites de physisorption occupés sur les parois, et qu’à des pressions peu élevées (quelques Torr), les molécules d’ozone formées sur les parois sont en quantité négligeable comparées à celles formées dans le gaz.

Tester expérimentalement les hypothèses qui se confrontent ici est complexe. En réalisant une décharge dans un réservoir très grand, où les parois sont très éloignées (plusieurs dizaines

de centimètres voire plusieurs mètres), il serait certain que les parois ne pourraient avoir un impact direct sur la formation de l’ozone, puisque les atomes et molécules ayant des excédants d’énergie nécessaires à la formation de l’ozone n’auraient pas le temps d’atteindre les bords du réservoir avant de réagir ou de se stabiliser. Par contre, un tel éloignement des parois implique une impossibilité de piéger l’ozone pendant sa formation, et un nombre important de réactions de *recyclage isotopique* s’ajoutent aux réactions considérées dans ce travail (Guenther et al. 1999, Simone 2014, Früchtl et al. 2015). Ces réactions ajoutent un nouvel effet isotopique au système, qui devient d’autant plus complexe à modéliser et à caractériser.

Idéalement, réaliser des décharges du même type que celles présentées dans ce manuscrit, mais dans des réservoirs dont les compositions isotopiques en oxygène des parois sont connues, voire enrichies en isotopes lourds, permettrait de comprendre sans aucune ambiguïté leur rôle potentiel dans les réactions de formation de l’ozone.

Caractériser explicitement la température du plasma et des espèces gazeuses réactives apporterait également de nombreuses précisions sur les constantes d’équilibres des réactions et sur les facteurs de fractionnements isotopiques dépendants de la masse.

Résumé et conclusion générale

Approche et perspective globale

Depuis la découverte des enrichissements isotopiques anormaux dans l’ozone atmosphérique (Mauersberger 1981, Heidenreich & Thiemens 1983), de très nombreux travaux, expérimentaux et théoriques, ont tenté d’expliquer ce phénomène et de comprendre le mécanisme qui en serait à l’origine.

Si les nombreuses études théoriques et expérimentales publiées depuis lors ont grandement accru les connaissances sur les dynamiques des réactions à trois corps comme celle de formation de l’ozone, la nature exacte du mécanisme à l’origine des anomalies isotopiques est encore inconnue. Plusieurs hypothèses proposent que le complexe métastable de l’ozone O_3^* serait le siège du processus recherché. Ce complexe, instable, n’existe en tant que particule chimique que quelques picosecondes. L’étude de son impact potentiel sur la genèse des anomalies isotopiques passe donc par l’utilisation conjointe de la description cinétique de ses réactions de formation et de destruction et de la théorie isotopique.

Cette thèse propose de nouvelles expériences de production d’ozone par décharge en phase plasma qui permettent de mieux appréhender cette influence et la nature isotopique de ce complexe.

Outils

De nouveaux systèmes expérimentaux ont été développés pour réaliser, comprendre et monitorer les réactions de formation de l’ozone. Les dispositifs sont détaillés dans le chapitre 4. Dans ces dispositifs, l’ozone est formé à partir d’un réservoir de O_2 ultrapur et piégé après sa formation sur les parois du réservoir refroidi à l’azote liquide. Le suivi continu de la pression nous permet de stopper provisoirement la décharge pour extraire une fraction du réservoir résiduel d’ O_2 et effectuer sa mesure isotopique.

Pour décrire théoriquement les compositions isotopiques observées, un modèle a été développé, intégrant les cinétiques des réactions de formation des isotopologues de l’ozone, la théorie du fractionnement isotopique dépendant de la masse, un modèle comptant pour le facteur de fractionnement isotopique indépendant de la masse, et une distillation de Rayleigh.

Résultats majeurs

En utilisant ces outils analytiques, plusieurs expériences ont pu être réalisées pour répondre aux questions posées dans l'introduction.

1. Quelles sont les influences des paramètres expérimentaux sur les signatures isotopiques enregistrées ? La grande diversité des expériences relatées dans la littérature est-elle un atout ou un handicap pour l'objectif d'identifier formellement le mécanisme à l'origine des anomalies isotopiques naturelles (atmosphériques et cosmochimiques) et expérimentales ?

Les mesures présentées dans la première partie du chapitre 5 montrent que l'utilisation de sources énergétiques différentes, de volumes différents et de dynamiques différentes ne modifient que relativement peu les signatures isotopiques du réservoir résiduel et de l'ozone produit. Les pentes observées selon les expériences ont des valeurs similaires dans les intervalles de confiance à 95%, variants de 0.73 à 0.84. La comparaison de ces résultats avec les mesures de la littérature réalisées sur l'ozone lors de décharge dans des systèmes expérimentaux variés (Thiemens & Jackson 1987, Morton et al. 1990, Bains-Sahota & Thiemens 1987, Janssen & Tuzson 2010) montre que les paramètres expérimentaux ne sont pas, au premier ordre, à l'origine d'une variabilité dans la genèse des signatures isotopiques du système réactionnel de l'ozone.

2. Quels sont les impacts des paramètres de pression et de température sur la genèse d'anomalies isotopiques et sur le comportement isotopique d'un système de chimie en phase plasma ?

Les résultats que nous avons obtenus en utilisant un dispositif statique à décharge haute fréquence montrent au contraire des signatures très atypiques. Le suivi en pression des réactions de décharge couplé aux mesures isotopiques du réservoir résiduel à différentes étapes des réactions montre un changement de dynamique isotopique alors que la réaction atteint des rendements allant de 20 à 70 %. A ce moment, le processus de fractionnement isotopique *s'inverse*, les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^{17}\text{O}$ commencent à croître au lieu de diminuer, et les tendances dessinées par les mesures isotopiques passent de pentes proches de l'unité, typiques d'un fractionnement indépendant de la masse, à des pentes plus proches de celles prédites par la théorie du fractionnement isotopique dépendant de la masse.

Ces données sont bien reproduites par le modèle que nous proposons au chapitre 6, considérant un mécanisme isotopique unique, formé par la contribution des deux facteurs de fractionnements isotopiques, dépendant (α_{MD}) et indépendant de la masse (η). Le facteur de fractionnement indépendant de la masse est considéré comme dépendant de la pression et respectant une relation du type $\eta = f(P^{-1})$, alors que α_{MD} est dépendant de la température.

En modélisant l'évolution de la composition isotopique du réservoir résiduel grâce au formalisme de Rayleigh, nous décrivons assez fidèlement les variations isotopiques observées dans nos expériences. Les compositions isotopiques déduites du modèle pour l'ozone cumulé par les réactions de formation et la condensation aux parois montrent des tendances assez similaires, quelles que soient les pressions, avec des valeurs proches de l'unité.

3. Le mécanisme à l'origine des anomalies isotopiques est-il un mécanisme unique ou la combinaison de plusieurs processus conjoints ? Est-il possible d'expliquer les signatures isotopiques observées durant ce travail à l'aide d'un mécanisme unique ?

Le modèle proposé dans ce manuscrit propose un mécanisme unique et non pluriel, comme expliqué au paragraphe précédent. Cependant, certaines limites expérimentales imposent la mesure. Comme décrit dans la section 7.3, les réactions possibles aux parois contribuent certainement au bilan isotopique global du réservoir, même si elles sont considérées dans notre modèle comme absentes.

L'hypothèse formulée par [Janssen & Tuzson \(2010\)](#) pour expliquer les droites de fractionnement intermédiaire avec des ordonnées à l'origine non nulles est particulièrement efficace pour expliquer nombre de données de la littérature, même si les travaux de [Morton et al. \(1990\)](#) sur des décharges dans des réservoirs en métal montrent qu'un effet des parois est visible même si cette dernière ne peut réagir avec l'oxygène du système réactif.

De nombreux autres modèles actuels parviennent à reproduire avec une fidélité croissante les données expérimentales, celui proposé dans ce manuscrit étant donc une proposition, une option supplémentaire dans la recherche du mécanisme d'origine.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude apportent donc une contribution significative à la recherche sur les origines du fractionnement isotopique et donnent de nouvelles pistes de développement, tant expérimentaux que théoriques, pour poursuivre l'exploration des

anomalies isotopiques de l'ozone.

Annexe

Les débuts de la géochimie isotopique, de l'atomisme à l'histoire de la Terre

La géochimie en tant que champ disciplinaire fait son apparition au début du XIX^{ème} siècle. C'est en 1838 que [Christian Schönbein \(1799-1868\)](#) définit ses objectifs en ces termes :

"We have to study in the greatest detail the properties of all geologic formations, we have to find out the relationships of their chemical and physical qualities and their chronological sequence as exactly as possible and we have at the same time to compare carefully the products of the chemical forces active at the present time with the organic substance of the past".

Il nous faut étudier dans le plus grand détail les propriétés des formations géologiques, nous devons trouver les relations entre leurs caractéristiques chimiques et physiques et leur séquence chronologique aussi précisément que possible. Et dans le même temps nous devons comparer précautionneusement les produits des "forces" chimiques du présent avec les substances organiques du passé.

Malgré cette ouverture sur le sujet, la géochimie ne s'imposera comme véritable champ d'étude qu'au début du XX^{ème} siècle, avec l'utilisation du terme par F. W. Clarke, alors directeur du département chimie de l'US Geological Survey :

"Each rock might be regarded as a chemical system in which, by various agencies, chemical changes can be brought about. Every such change implies a disturbance of equilibrium, with the ultimate formation of a new system, which, under the new conditions, is itself stable in turn. The study of these changes is the province of geochemistry. To determine what changes are possible,

how and when they occur, to observe the phenomena which attend them, and to note their final results are the function of the geochemist."

Chaque roche peut être observée comme un système chimique dans lequel, par de variés agencements, il y a pu y avoir des variations. Chacune de ces variations implique une modification d'un équilibre, avec la formation finale d'un nouveau système, lequel, sous de nouvelles conditions, est lui même stable à son tour. L'étude de ces variations est le territoire de la géochimie. Déterminer quelles variations sont possibles, et caractériser leurs résultats finaux sont les fonctions du géochimiste.

Ces deux citations illustrent bien ce que représente la géochimie à l'aube du xx^e siècle, un nouveau regard sur la planète Terre et sur les systèmes géologiques.

Juste l'année précédente, en 1924, un chimiste russe, [Vladimir Ivanovitch Vernadsky \(1863-1945\)](#) publie un essai en français, intitulé "La Géochimie" dans lequel il définit la géochimie comme :

"Geochemistry is concerned with the chemical elements, that is the atoms of Earth's crust and, if possible, of the whole Earth. Geochemistry explores their history and their spatial distribution at present and in the past. The boundary to mineralogy is distinct, because mineralogy is concerned with the compounds of the atoms, that is, with molecules and crystals."

La géochimie est concernée par les éléments chimiques, c'est à dire les atomes de la croûte terrestre et, si possible, de la Terre entière. La géochimie explore leur histoire et leur distribution spatiale au présent et dans le passé. La frontière avec la minéralogie est claire, car la minéralogie est concernée par les composés fait d'atomes, c'est à dire, avec les molécules et les cristaux.

Considéré depuis cette publication comme un des pères fondateurs de la géochimie, Vernadsky développera par la suite la biogéochimie, partant du principe que la biologie est partie intégrante des grands cycles géochimiques.

C'est quelques années plus tard, en 1933, que la géochimie prend réellement son essor et se positionne comme un des champs majeurs de la recherche scientifique moderne. Cet impact est provoqué par le second "père" de la géochimie, [Viktor Moritz Goldschmidt \(1888-1947\)](#), qui lui

donne la définition suivante :

"The primary purpose of geochemistry is on the one hand to determine quantitatively the composition of the Earth and its parts, and on the other to discover the laws which control the distribution of the individual elements. To solve these problems the geochemist requires a comprehensive collection of analytical data on terrestrial material, such as rocks, waters, and the atmosphere ; he also uses analyses of meteorites, astrophysical data on the composition of other cosmic bodies, and geophysical data on the nature of the Earth's interior. Much valuable information has also been derived from the laboratory synthesis of minerals and the investigation of their mode of formation and their stability conditions"

Le but premier de la géochimie est dans un premier temps de déterminer quantitativement la composition de la Terre et de ses parties, et dans un second temps de découvrir les lois qui contrôlent la distribution des éléments eux-mêmes. Pour résoudre ces problèmes le géochimiste a besoin d'un ensemble compréhensible de données analytiques sur les matériaux terrestres, comme les roches, eaux, et l'atmosphère ; il utilise aussi les analyses des météorites, des données astrophysiques sur la composition des autres corps célestes, et des données géophysiques sur la nature de l'intérieur de la Terre. La plupart de l'information a aussi été produite par la synthèse en laboratoire de minéraux et la recherche sur leurs modes de formation et leurs conditions de stabilité.

Bryan Mason, qui écrira en 1992 une biographie de Viktor Goldschmidt, le décrivant d'ailleurs comme le père de la géochimie moderne, liste les principaux objectifs de la géochimie (Mason 1952) comme étant :

- De déterminer les abondances relatives et absolues des éléments et des espèces atomiques (isotopes) de la planète Terre ;
- D'étudier la distribution et la migration de ces éléments individuels dans les différentes parties de la Terre (atmosphère, hydrosphère, croûte, etc.), et dans les minéraux et roches, avec pour objectif de découvrir les principes gouvernants ces distributions et migrations.

Il a donc fallu du temps, presque un siècle, pour que la géochimie prenne son envol et se distingue clairement des recherches préalables faites sur le système Terre.

La physique de l'atome et l'isotopie

Nous allons voir dans cette partie de quelle manière les scientifiques de la fin du second millénaire ont su s'affranchir des anciennes théories (ou croyances selon certains) liées à la métallurgie et à l'alchimie. La découverte de l'atome et de ses propriétés ne s'est en effet pas faite en un jour. De nombreuses controverses ont émaillé le parcours de certains des plus grands scientifiques de notre histoire.

Afin de ne pas tomber dans un catalogue non exhaustif des différentes avancées chimiques de l'époque, nous commencerons ce récit avec celui qui est reconnu comme le "fondateur" de la chimie moderne, et les polémiques qu'il a déclenchées.

Lavoisier et la révolution chimique

En 1777, [Antoine de Lavoisier \(1743-1794\)](#) énonce la **Loi de Conservation des Masses** : la masse totale des réactifs engagés dans une réaction chimique est strictement égale à celle des produits de la réaction. A elle seule, cette loi provoque un séisme dans le monde scientifique.

De nombreux travaux de l'époque s'attachaient à comprendre les phénomènes de combustions et plus particulièrement à déterminer la composition de l'air respirable. La théorie du **phlogistique**, qui domine jusqu'aux travaux de Lavoisier, explique les phénomènes de combustion par la présence de *phlogiston*, particule ou matière incolore, inodore et invisible qui serait libéré lorsqu'un corps se consume.

Cette théorie, qui trouve son origine dans les travaux de l'allemand [Georg Ernst Stahl \(1659-1734\)](#), explique relativement bien la perte de masse de la majorité des substances lorsqu'elles sont brûlées. Mais comme souvent, les choses ne sont pas si simple. Certains métaux, eux, gagnent en masse lorsqu'on les brûle, alors qu'ils devraient en perdre en libérant leurs phlogistons.

C'est dans ce cadre brouillon que les travaux de Lavoisier vont prendre leur sens. En réalisant les premières expériences quantitatives de calcination du mercure puis du phosphore, il montre que c'est l'air lui même qui alimente la combustion. Il va même plus loin en constatant qu'en brûlant ce phosphore dans une cloche en verre posée sur un bassin rempli d'eau, la combustion s'arrête d'elle même après avoir fait "monter" le niveau de l'eau dans la cloche. Une partie de

l'air aurait disparu lors de la combustion. Il appelle cet air résiduel *mofette atmosphérique* et remarque qu'il est irrespirable. En faisant les rapports des volumes, il montre que l'air contient environ 20% de principe comburant et 80% de mofette.

Ce sont ces travaux qui prouveront définitivement que l'air n'est pas un élément, mais un mélange de plusieurs corps bien différents. C'est en grande partie cette découverte qui signe la fin de la théorie antique des quatre éléments fondamentaux (air, terre, feu et eau) prônée par Empédocle (V^{ème} siècle avant JC), Platon (V-IV^{ème} siècle avant JC) puis Aristote (IV^{ème} siècle avant JC), ce dernier ajoutant à la liste l'*éter*, la matière supposée des corps célestes.

De nombreux travaux réalisés après ces découvertes révolutionnaires tenteront d'expliquer et de caractériser les différentes relations entre les composés chimiques. Réaction des acides sur les métaux (par John Warltire en 1776), découverte et caractérisation du manganèse (par Johan Gottlieb Gahn en 1780), du molybdène (par Pierre-Jacques Hjelm en 1782), du tungstène (préablement nommé Wolfram par Fausto De Elhuyar en 1783, d'où son signe dans la classification périodique, W).

On retrouve Lavoisier en 1789 lorsqu'il définit, dans son *Traité élémentaire de chimie*, la notion d'**élément** :

Nous attachons au nom d'élément ou de principes des corps l'idée du dernier terme auquel parvient l'analyse; toutes les substances que nous n'avons encore pu décomposer par aucun moyen, sont pour nous des éléments.

Non content d'être un chimiste de renommée internationale et controversée, Lavoisier était également fermier général, chargé de l'administration fiscale et du commerce du tabac et de l'alcool. Une partie importante de ces fermiers généraux furent arrêtés pendant la Terreur puis exécutés publiquement. Lavoisier fût envoyé devant le tribunal révolutionnaire puis guillotiné le 8 mai 1794.

Joseph Louis Lagrange (1736-1813) dira dès le lendemain :

"Il ne leur a fallu qu'un moment pour faire tomber cette tête et cent années peut-être ne suffiront pas pour en reproduire une semblable."

La renaissance de l'atomisme

À la toute fin du XVIII^{ème} siècle, [Joseph Proust \(1754-1826\)](#) exprime la **Loi des Proportions Définies** (1797) qui définit les relations entre les quantités de réactifs d'une réaction chimique et celles des produits. Autrement dit, les réactifs d'une réaction donnée se combinent toujours de la même manière pour donner les mêmes produits.

Par exemple, d'après Proust, il faut nécessairement que de l'hydrogène et de l'oxygène soient présents en proportion 1/8 pour former de l'eau. C'est à dire 1 gramme d'hydrogène se combine avec 8 grammes d'oxygène pour donner de l'eau. Ou 2 grammes et 16 grammes mais jamais dans d'autres rapports !

Cet énoncé vaudra à Proust une violente polémique avec un autre chimiste renommé de cette période, [Claude-Louis Berthollet \(1748-1822\)](#). Ce dernier défendra l'idée contraire, qui veut que la composition de certains composés chimique puisse varier entre certaines limites (comme pour le sulfate de mercure Hg_xSO_4 où d'après Berthollet x peut varier de manière continue entre 1 et 2, alors que l'idée de Proust veut que deux sulfates existent, HgSO_4 et Hg_2SO_4 et soient mélangés en différentes proportions, donnant expérimentalement à x des valeurs comprises entre 1 et 2).

En 1802, [Louis Joseph Gay-Lussac \(1778-1850\)](#) observe que le volume et la pression d'une quantité de gaz donnée varient de manière proportionnelle. Il a l'idée que ces gaz peuvent se combiner entre eux dans des rapports volumétriques simples ([Regnault 1842](#)). Par exemple, 1 volume d'oxygène se combine avec 2 volumes d'hydrogène pour former 2 volumes d'eau. Cette observation donnera lieu à l'édition de la première loi de combinaison des espèces chimiques : la **Loi Volumétrique des Gaz**.

La notion d'atome, qui nous est familière aujourd'hui, n'est pas si ancienne que ça. Bien qu'imaginée dès l'antiquité ($\alpha\tau\omicron\mu\omicron\varsigma$ ou *atomos* signifiant *insécable* en grec ancien), la théorie atomique n'est énoncée qu'après les travaux fondateurs de [Joseph Dalton \(1766-1844\)](#), qui énonce en 1804 la **Loi des Proportions Multiples**, contradictoire avec la loi de Proust et qui

explique pour la première fois que des espèces chimiques peuvent s'agencer dans différentes proportions pour former des composés différents. Un carbone C peut, d'après Dalton, se combiner soit avec un oxygène O pour former du monoxyde de carbone CO, soit avec deux oxygènes O pour former du dioxyde CO₂ (les noms des éléments et des molécules tels qu'utilisés ici ne sont pas encore en usage à cette époque).

Ce que Dalton propose à cette époque est une autre révolution, dont le fer de lance est la toute première table des éléments chimiques qu'il publiera en 1808 dans son ouvrage *A new System of Chemistry Philosophy* (voir figure 7.2 et (Dalton 1803, 1808)).

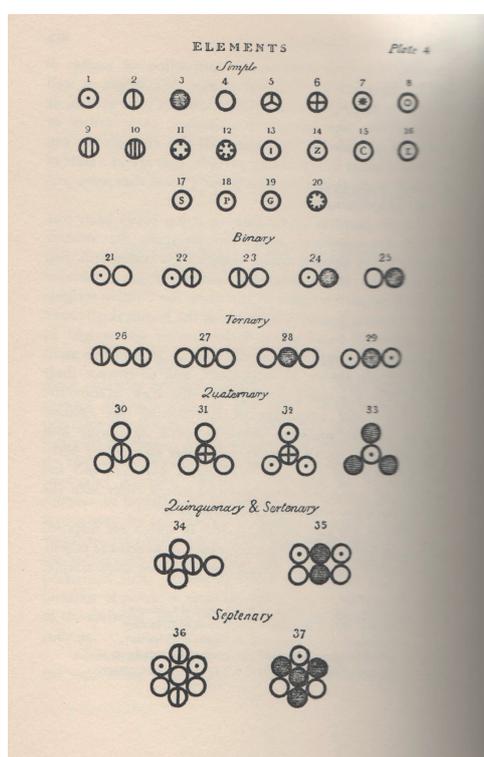


FIGURE 7.2 – Table des éléments chimiques de Dalton (1808)

Quelques années plus tard, en 1811, deux avancées améliorèrent la vision de Dalton. Comme il est possible de le voir dans la figure 7.2, la notation des atomes proposée par Dalton n'est pas facilement applicable aux moyens de communication de l'époque. L'écriture des composés et réactions chimiques est fortement compliquée par l'utilisation de ces *ronds* annotés de petits signes.

Jöns Jacob Berzélius (1779-1848), qui jouera un très grand rôle dans les avancées de la chimie du XIX^{ème} siècle, propose une nouvelle nomenclature des éléments chimiques. Il décide

de représenter chaque élément chimique par la première lettre de son nom latin. Ainsi l'hydrogène, noté \odot par Dalton, sera à partir de ce moment là noté **H**, le Soufre, \oplus dans l'ancienne nomenclature, sera dorénavant noté S. Et dans le cas des éléments chimiques commençant par la première lettre, comme le Manganèse et le Magnésium, une seconde lettre sera ajoutée pour donner, respectivement, Mn et Mg.

Mais Berzélius ne se limite pas à cette idée révolutionnaire, que nous utilisons encore actuellement. Il propose également d'écrire les composés chimiques en *formules* composées des différents éléments qui la composent. Et d'ajouter un exposant lorsque le même élément est présent plusieurs fois dans la même molécule. Ainsi la molécule d'eau s'écrit HO , le gaz carbonique CO^2 *et caetera*.

La même année, [Amedeo Avogadro \(1776-1856\)](#) découvre une des propriétés fondamentales des espèces à l'état gazeux. C'est la fameuse **Loi d'Avogadro** : à température et pression constantes, le nombre d'atomes (ou de molécules) dans un volume de gaz donné est toujours le même, quel que soit le gaz ([Avogadro 1811](#)) ! Cette propriété est fondamentale, tant du point de vue de l'atomisme que pour les développements futurs de la thermodynamique et de la physique du XIX^{ème} et du XX^{ème} siècle.

À partir de cette observation sur les gaz, Avogadro tire plusieurs conclusions quant à la nature des éléments chimiques. En contradiction avec les idées de l'époque, il remarque que dans la réaction de formation de l'eau telle qu'elle est admise par la loi de Gay-Lussac :



Il existe plusieurs contradictions. Premièrement, l'expérience montre que la combinaison de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène produit non pas un seul mais deux volumes d'eau. Et dans un second temps, la vapeur produite par cette réaction est seulement neuf fois plus lourde que la vapeur d'hydrogène et non pas dix-huit fois comme considéré à cette époque.

Il tire de ces observations l'hypothèse que les corps gazeux simples comme l'hydrogène ou l'oxygène ne sont pas composés d'atomes simples mais de molécules diatomiques (H_2 , O_2). Ainsi il est possible d'écrire la réaction de formation de l'eau comme :



Son idée est donc cohérente avec l'expérience, ce qui sera connu comme la stœchiométrie plusieurs années plus tard est déjà respectée, et la masse d'eau produite (18) est effectivement neuf fois plus lourde que la masse d'H₂ !

Mais ça ne suffira pas à emporter l'adhésion des chimistes de l'époque. Car une idée en vogue à l'époque, la **nature dipolaire de la liaison chimique** émise par Berzélius, convainc la majorité de la communauté.

L'idée que deux atomes d'hydrogène puissent être liés l'un à l'autre va à contre-sens du concept d'*affinité chimique*, qui à l'époque régit les associations et liaisons chimiques. Les interactions chimiques, et donc les affinités sont basées sur des différences : l'acide réagit avec la base, les éléments électropositifs avec les électronégatifs. Point.

Il est donc inconcevable à l'époque que les composés gazeux dits purs soient en fait des molécules dipolaires. Deux atomes de même nature, s'ils existent, ne peuvent vraisemblablement pas avoir d'affinité l'un pour l'autre, puisqu'ils sont totalement similaires.

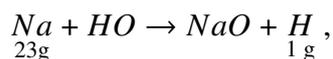
Avogadro n'aura jamais l'occasion de démontrer le bien fondé de son hypothèse, et ses preuves expérimentales ne seront jamais reconnues.

Très opposés à la théorie d'Avogadro, [Claude-Louis Berthollet \(1748-1822\)](#) puis plus tard [Jean-Baptiste Dumas \(1800-1884\)](#) et leurs contemporains préfèrent résonner en terme d'**équivalents-poids**.

Cette notion d'équivalent-poids, qui permet une classification des éléments chimiques par poids, est basée uniquement sur l'expérience. Un équivalent-poids correspond au poids d'un élément chimique capable de se combiner ou de déplacer 1g d'hydrogène.

Par exemple, 1 gramme d'hydrogène peut se combiner avec 8 grammes d'oxygène donc O = 8. Et par conséquent l'eau se note HO et son équivalent-poids est de 9.

Ou encore, 23 grammes de sodium peuvent déplacer 1 gramme d'hydrogène de l'eau en donnant de la soude, donc Na = 23. La réaction s'écrit donc :



ce qui est bien évidemment complètement faux, au vu de ce que nous connaissons maintenant. La confusion entre oxydes et hydroxydes amène certains chimistes à attacher à NaO une molécule d'eau HO dans les cas où l'expérience ne collerait pas avec la théorie des équivalents-poids.

Bref, on recule plus qu'on avance.

Le triomphe de la chimie appliquée

À partir des années 1815, on ne parle presque plus d'atomes. La grande majorité des chimistes de l'époque sont *équivalentistes* et les quelques *atomistes* restants sont considérés comme des rêveurs.

La chimie industrielle et appliquée a le vent en poupe. On découvre en quelques années la soude caustique, l'acide chlorhydrique, l'eau oxygénée, le savon de Marseille, la glycérine, l'eau de Javel *et caetera*.

L'atome est oublié, et cela durera plusieurs dizaines d'années.

Dumas dira, en 1836 :

"Que nous reste-t-il de l'ambitieuse excursion que nous nous sommes permise dans la région des atomes ? Rien, rien de nécessaire du moins. Ce qui nous reste, c'est la conviction que la chimie s'est égarée là ; comme toujours, quand, abandonnant l'expérience, elle a voulu marcher sans guide au travers des ténèbres. L'expérience à la main, vous trouverez les équivalents de Wenzel, les équivalents de Mitscherlich, mais vous chercherez vainement les atomes tels que votre imagination a pu les rêver. Si j'en étais le maître, j'effacerais le mot atome de la science..."

Malheureusement pour les équivalentistes, la montée en puissance de la chimie organique va finir par les contraindre à revoir la nomenclature des équivalents-poids.

En effet, *quid* des molécules comme le méthane (actuellement CH₄), l'éthane C₂H₆, l'éthylène C₂H₄ ou l'acétylène C₂H₂ ? Quatre molécules carbonées, ou l'équivalent-poids du carbone serait respectivement de 3, 4, 6 ou 12. Il est même possible de complexifier la chose, les équivalents-poids du carbone toujours, dans la molécule de propane (C₃H₈) vaudrait 4,5, et 4,8 dans le cas

du butane (C₄H₁₀).

D'autres exemples sont possibles. Celui de l'acide acétique par exemple, CH₃CO₂H, qui à cette époque, peut être écrit de 19 manières différentes, suivant les idées ou les influences du chimiste qui en parle.

La conférence de Karlsruhe

Noyé dans toutes ces nomenclatures et l'impossibilité de communiquer correctement leurs recherches, les chimistes se réunissent en 1860 à Karlsruhe pour le premier congrès international de chimie.

Initié par un jeune professeur de l'Université de Gand, [Friedrich August Kekulé \(1829-1896\)](#) (voir figure 7.3), ce congrès va concentrer sur une période de trois jours plus d'une centaine de chimistes venus de toute l'Europe.

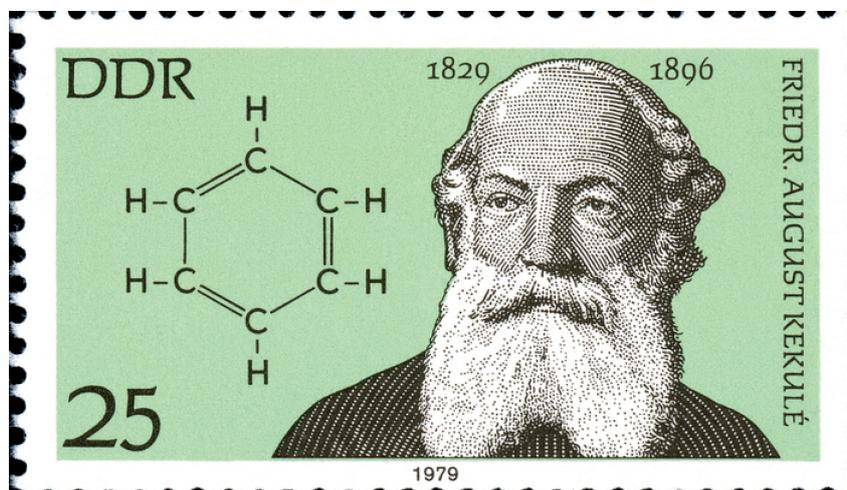


FIGURE 7.3 – Portrait de F. August Kekulé sur un timbre de 1979 au coté de la découverte qui lui apportera la renommée internationale et historique : la découverte de la formule chimique du benzène.

Malgré de nombreux et houleux débats, aucune réelle avancée ne se produit durant le congrès à proprement parler. Ce n'est que le dernier jour, après la fin de la conférence, qu'un chimiste italien, [Stanislao Cannizzaro \(1826-1910\)](#), distribue un recueil, son *Sunto*, voir figure 7.4, qui reprend les points principaux qu'il aborde dans ses cours sur la chimie et l'atomisme à l'université

de Gênes.

Il reprend dans ce document la théorie d'Avogadro et défend l'idée de l'atomisme. Il donne dans ce document la masse atomique de chaque composé pur et les masses moléculaires qu'il est capable d'identifier et de caractériser.

Mis à part une petite différence (il note les nombres d'atomes en exposant et non en indice), la notation et la nomenclature qu'il propose sont celles utilisées aujourd'hui !

Impressionnés par la logique de son travail, de nombreux chimistes de l'époque, parmi lesquels un certain nombre d'équivalentistes, vont se mettre à utiliser cette nomenclature. La théorie des équivalents-poids disparaît peu à peu.

La notion de **valence**, découverte en 1857, va appuyer celle de l'atomisme, et en quelques années, tout le monde va se mettre à utiliser la notation de Cannizzaro.

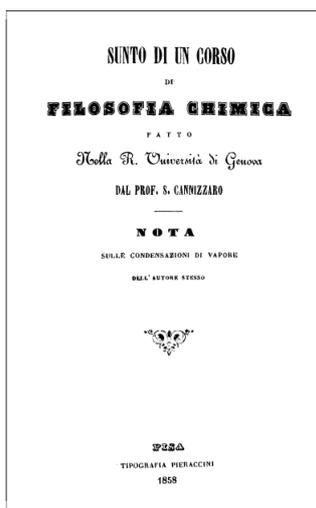


FIGURE 7.4 – Page de garde du "*Sunto di un corso di philosophia chimica*" ou "*Résumé d'un cours de philosophie chimique*" de Stanislao Cannizzaro.

L'idée d'Avogadro revit également grâce à ce retour de l'atomisme. Son hypothèse est devenue la **Loi d'Avogadro**. Et en 1865, comme la touche finale à ce débat sur l'atomisme, [Johann Joseph Loschmidt \(1821-1895\)](#) détermine très exactement la quantité de molécules de gaz dans un volume donné, grâce à la théorie cinétique des gaz. Plus tard, en 1908, [Jean Perrin \(1870-1942\)](#) calcule le nombre d'atomes d'hydrogène dans 1g : c'est le **nombre d'Avogadro** et

il vaut $6.022 \cdot 10^{23}$ atomes.

La classification périodique

Deux chimistes présent au congrès de Karlsruhe, [Julius Lothar Meyer \(1830-1895\)](#) et [Dmitri Ivanovich Mendeleev \(1834-1907\)](#), repartent dans leurs laboratoires respectifs avec une nouvelle idée : classer les éléments chimiques et expliquer leurs similitudes et différences.

L'idée de les ranger en fonction de leur poids atomique est lancée par [Béguyer de Chancourtois \(1819-1886\)](#), alors professeur au Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris. Il imagine une "hélice" sur laquelle les éléments chimiques s'organisent selon leur poids sur un cylindre divisé en 16 parties (1862, voir figure 7.5).

En 1864, Chancourtois travaille avec [John Alexander Newlands \(1837-1898\)](#) sur ces similarités dans les propriétés chimiques des éléments. Newlands énonce entre 1864 et 1865 la **Loi des Octaves** :

"the numbers of analogous elements generally differ either by 7 or by some multiple of seven."

"les nombres des éléments analogues diffèrent de 7 ou d'un multiple de sept."

Ce nom de loi des octaves décrédibilisera sa théorie, qui sera ignorée par la grande majorité de la communauté scientifique.

Jusqu'en 1869, quand [Mendeleev \(1869\)](#) publie sa très fameuse classification périodique, comme illustrée dans la figure 7.5. Ce tableau, qui ordonne les éléments chimiques en fonction de leur masse, provoque une révolution dans le monde de la chimie.

L'idée la plus extraordinaire de Mendeleev est de laisser des vides dans son tableau, des espaces où seraient censés se trouver des éléments chimiques jusqu'alors inconnus. Il prédit les propriétés chimiques de trois éléments sans jamais les avoir observés : l'**éka-bore**, l'**éka-aluminium** et l'**éka-silicium**. On peut les voir représentés par des "?" à côté des masses 45,

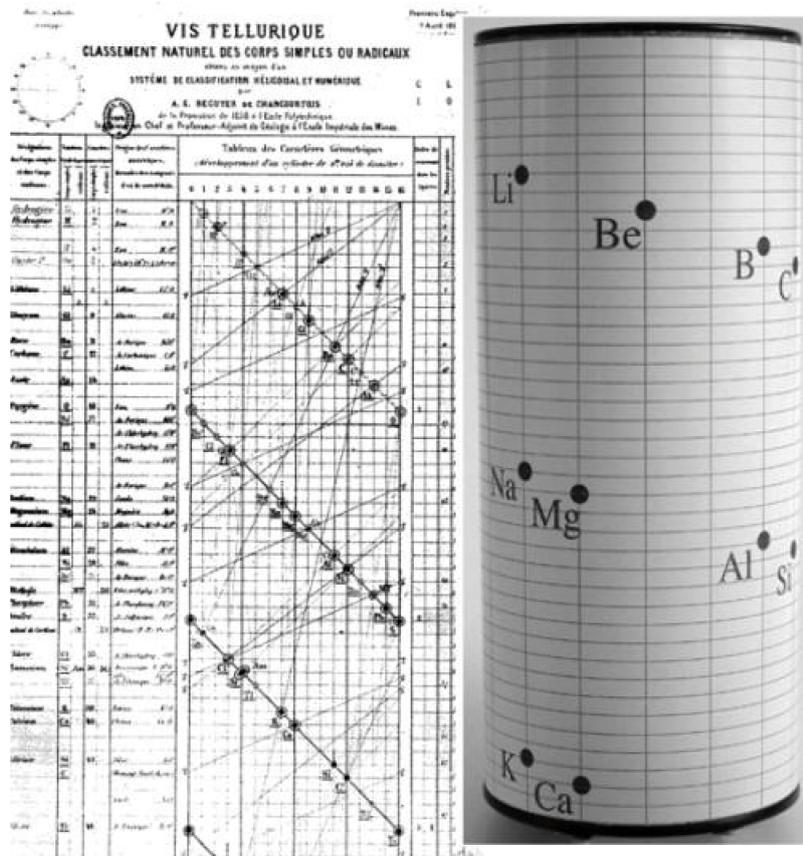


FIGURE 7.5 – Vis tellurique de Chancourtois, publiée en 1862, et une représentation actuelle sur un cylindre. Même si son idée passera inaperçue à l'époque, elle est visionnaire. L'utilisation d'une périodicité de 16 est, notamment, à l'origine de l'idée de table dite *périodique* et de redondance dans les propriétés chimiques des éléments.

68 et 70 de la table de la figure 7.6. Le **Gallium**, a.k.a. éka-aluminium sera découvert en 1875, le **Scandium**, a.k.a. éka-bore en 1879 et le **Germanium**, a.k.a. éka-silicium en 1886, et ils possèdent tous deux les propriétés prédites par Mendeleev (masse atomique, formules chimiques des oxides, des sels, densité...).

Ueber die Beziehungen der Eigenschaften zu den Atomgewichten der Elemente. Von D. Mendelejeff. — Ordnet man Elemente nach zunehmenden Atomgewichten in verticale Reihen so, dass die Horizontalreihen analoge Elemente enthalten, wieder nach zunehmendem Atomgewicht geordnet, so erhält man folgende Zusammenstellung, aus der sich einige allgemeinere Folgerungen ableiten lassen.

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
		Ni =	Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	U = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Su = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

1. Die nach der Größe des Atomgewichts geordneten Elemente zeigen eine stufenweise Abänderung in den Eigenschaften.
2. Chemisch-analoge Elemente haben entweder übereinstimmende Atomgewichte (Pt, Ir, Os), oder letztere nehmen gleichviel zu (K, Rb, Cs).
3. Das Anordnen nach den Atomgewichten entspricht der *Werthigkeit* der Elemente und bis zu einem gewissen Grade der Verschiedenheit im chemischen Verhalten, z. B. Li, Be, B, C, N, O, F.
4. Die in der Natur verbreitetsten Elemente haben *kleine* Atomgewichte

FIGURE 7.6 – Première table périodique de Mendeleev (1869)

Les bouleversements de la technologie

Ensuite, les choses s'accélérent. En 1897, [Joseph John Thomson \(1856-1940\)](#) découvre l'existence de la première particule subatomique porteuse d'une charge électrique : l'électron ([Thomson 1897](#)). Il suggère que les liaisons chimiques sont de nature ionique, à cause de la nature chargée de l'électron.

En 1911, [Ernest Rutherford \(1871-1937\)](#) réalise une expérience de diffraction des rayons α et découvre l'existence du noyau atomique, où seraient concentrées les charges positives de l'atome. Et autour de ce noyau "graviteraient" des électrons de charges négatives. C'est le modèle planétaire de l'atome encore largement diffusé à notre époque.

À la suite de nombreuses recherches sur la radioactivité, découverte à la toute fin du XIX^{ème} siècle, [Frederick Soddy \(1877-1956\)](#) propose l'existence de plusieurs versions d'un même élément chimique, plus ou moins lourd, qui pourraient expliquer les variations de masses non entières chez certains éléments chimiques (par exemple le chlore dont la masse atomique est de 35.5 serait une combinaison d'atomes de chlore de masses différentes). Il introduit la notion d'**isotope** ([Soddy 1913a,b](#)), qui va initier le développement de la géochimie isotopique.

[Frederick Lindemann \(1886-1957\)](#) et [Francis Aston \(1877-1945\)](#) utilisent pour la première

fois la mécanique statistique pour tenter de séparer deux composés substitués isotopiquement (Lindemann 1919, Lindemann & Aston 1919). Ils partent du principe que ces deux composés doivent avoir des pressions de vapeur saturante légèrement différentes. Leur idée est particulièrement bonne, et sera vérifiée sur de nombreux systèmes isotopiques. Malheureusement pour eux, ils tentent de valider leur théorie par une expérience sur un élément chimique lourd, le Néon, et n'observent pas de différence notable entre les différents isotopes.

L'année suivante, Francis Aston publie une série d'articles présentant sa nouvelle invention, un spectrographe de masse (Aston 1920a,b,c) qui lui permet de commencer à déterminer précisément les masses atomiques des éléments chimiques et donc la présence ou non d'isotopes (voir figure 7.7). Il donne notamment une masse très précise de l'hydrogène (1.008) avec une erreur inférieure à 0.006 ‰ (la valeur actuelle étant de 1.00794 u.m.a.). Il déduit de cette valeur, qui devrait valoir très exactement 1, la possibilité que l'hydrogène ait plusieurs isotopes stables de très faible abondance.

A partir de ces observations, l'identification des isotopes des éléments légers va s'accélérer. Giauque & Johnston (1929b) découvrent les isotopes 17 et 18 de l'oxygène, Birge & Menzel (1931) calculent l'abondance relative de l'isotope ^2H à 1 atome d'hydrogène sur 4500.

En 1932, Urey (1932) isole par distillation une forte concentration d' ^2H et montre que les pressions de vapeur saturante de H_2 et HD sont très différentes, comme l'avait prédit Lindemann (1919).

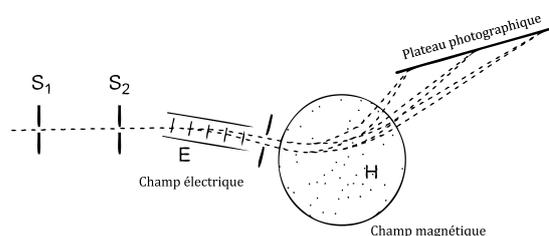


FIGURE 7.7 – Le premier spectrographe de Francis Aston en 1920.

Mais pour le moment, la géochimie isotopique se limite à la mesure absolue des compositions isotopiques. Il n'y a pas, ou très peu, de développements théoriques ou d'explications aux comportements des isotopes et des molécules substituées.

Le concept inventé par Aston en 1920 est exactement le même que celui encore en vigueur aujourd'hui pour la mesure des compositions isotopiques. Il part du principe qu'une particule chargée (en l'occurrence un ion) peut être dirigée, accélérée et voir sa trajectoire déviée par un champ électro-magnétique. Les lois de l'électromagnétisme stipulent que la déviation de la trajectoire d'une particule chargée dans un champ magnétique dépend de la masse de la particule. Il est donc possible de séparer, grâce à un champ électromagnétique, des ions de masse différentes, et donc différents isotopes.

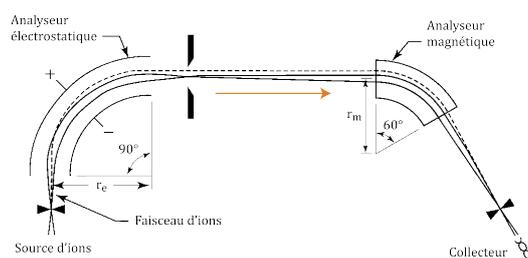


FIGURE 7.8 – Représentation schématique et générale d'un spectromètre de masse. En appliquant successivement un champ électrique puis un champ magnétique, le spectromètre sépare les faisceaux d'ions selon leur masse, et des collecteurs spécifiques sont capables de quantifier chacun de ces faisceaux et de donner une mesure de la composition isotopique.

La découverte du neutron en 1932, par [James Chadwick \(1891-1974\)](#) ([Chadwick 1932](#)), va permettre de mieux comprendre l'origine des isotopes et leurs différences fondamentales.

Quelques années plus tard, [Irène \(1897-1956\) et Frédéric \(1900-1958\) Joliot-Curie](#) montrent qu'il est possible d'activer artificiellement une réaction de désintégration nucléaire (ils forment en laboratoire deux isotopes radiogéniques ¹, l'azote 13 et le phosphore 30).

Ces travaux seront repris par un physicien théoricien venant de l'Université de Rome, [Enrico Fermi \(1901-1954\)](#) qui décidera suite aux découvertes précédentes de faire la transition entre physique théorique et physique expérimentale.

Partant de l'idée que le neutron, étant par nature neutre électriquement, serait moins facilement repoussé par la charge positive du noyau atomique, et pourrait activer plus rapidement la

1. Lorsque l'on parle de radioactivité, on distingue les isotopes dit **radioactifs** qui se désintègrent en suivant la loi de décroissance radioactive, des isotopes **radiogéniques** qui sont les produits de ces désintégrations. Si l'on parle spécifiquement d'une réaction, on appelle également l'isotope radioactif l'isotope **père** et l'isotope radiogénique le **fil**.

désintégration des noyaux ciblés, il produit la fission du noyau d'uranium (Fermi 1934, Fermi et al. 1935) sans le savoir, préférant conclure à la synthèse d'éléments chimiques plus lourds que l'uranium, les éléments **transuranniques**

Le projet Manhattan, mondialisation de l'ingénierie isotopique

Faisant suite aux découvertes de Fermi sur les collisions nucléaires impliquant des neutrons, deux scientifiques allemands, Otto Hahn (1879-1968) et son assistant Fritz Strassmann (1902-1980) découvrent formellement le phénomène de fission de l'uranium et identifient ses isotopes-fils, contredisant ainsi les premières conclusions de Fermi sur les transuranniques [Hahn & Strassmann (1939) et Graetzer (1964), Sparberg (1964) pour les traductions en anglais].

Cette découverte signe le début de l'ère de l'énergie nucléaire. Car en sus d'avoir identifié les produits de la fission de l'uranium, Hahn & Strassmann (1939) mesurent l'incroyable énergie émise par cette réaction.

Comme souvent lorsque des expérimentations mènent à de grandes découvertes, la théorie suit presque immédiatement. La même année, Meitner & Frisch (1939) décrivent physiquement le processus de fission et énoncent le principe de réaction en chaîne. La fission de l'uranium provoque la formation de produits secondaires (différents selon l'isotope de l'uranium considéré) mais également le rejet de neutrons de haute énergie. Ces derniers peuvent eux même aller entrer en collision avec d'autres noyaux d'uranium et ainsi enclencher une réaction en cascade.

Trois physiciens nucléaires, Leó Szilárd, Edward Teller et Eugene Wigner persuadent alors Albert Einstein (1879-1955) d'écrire une lettre au président des Etats-Unis d'Amérique, Franklin D. Roosevelt, pour l'avertir du danger qu'une telle source d'énergie pourrait représenter entre les mains de l'Allemagne nazie.

C'est la célèbre **Lettre Einstein-Szilárd** datée du 2 août 1939 :

Monsieur,

Certains travaux récents d'E. Fermi et L. Szilárd, dont les manuscrits m'ont été communiqués, me conduisent à prévoir que l'élément uranium peut devenir une source nouvelle et importante d'énergie dans un futur immédiat. Certains aspects de la situation qui est apparue me semblent demander une

attention, et si nécessaire, une action rapide de la part de l'administration. Je pense donc qu'il est de mon devoir d'attirer votre attention sur les faits et recommandations suivants :

Ces quatre derniers mois, il est devenu possible grâce aux travaux de Joliot en France ainsi que ceux de Fermi et Szilárd en Amérique, de déclencher une réaction en chaîne nucléaire avec de grandes quantités d'uranium. Grâce à elle, une grande quantité d'énergie et de grandes quantités de nouveaux éléments similaires au radium pourraient être produits. Maintenant, il semble presque certain que ceci pourrait être atteint dans un très proche avenir.

Ce nouveau phénomène pourrait conduire à la construction de bombes et il est concevable, quoique bien moins certain, que des bombes d'un nouveau type et extrêmement puissantes pourraient être assemblées. Une seule bombe de ce type, transportée par bateau et explosant dans un port, pourrait très bien détruire l'ensemble du port ainsi qu'une partie de la zone aux alentours. Toutefois, de telles bombes pourraient très bien s'avérer trop lourdes pour un transport aérien.

Les États-Unis n'ont que du minerai pauvre en uranium et en quantité modérée. Il y a de bons filons au Canada et dans l'ancienne Tchécoslovaquie mais les sources les plus importantes se trouvent au Congo belge.

Eu égard à ces éléments, vous pouvez penser qu'il serait désirable d'avoir un contact permanent entre l'administration et l'équipe de physiciens qui travaillent sur les réactions en chaîne en Amérique. Une manière possible de réaliser cela serait de donner mission à une personne qui a votre confiance, et qui pourrait peut-être jouer ce rôle à titre officieux. Sa tâche pourrait consister à :

a) se mettre en rapport avec les départements gouvernementaux, pour les informer des développements à venir, et faire des recommandations pour l'action du Gouvernement, en portant une attention particulière au problème de la préservation de l'approvisionnement en minerai d'uranium pour les États-Unis ;

b) accélérer le travail expérimental, qui n'est à présent accompli que dans les limites des budgets des laboratoires universitaires, en fournissant des fonds, si nécessaire, par des contacts avec des mécènes privés ralliés à cette cause, et peut-être aussi en obtenant la coopération de laboratoires industriels possédant les équipements requis.

Il paraît que l'Allemagne a actuellement mis fin à la vente d'uranium des mines tchèques qu'elle a annexées. Une telle action précoce de sa part peut sans doute être mieux comprise quand on sait que le fils du sous-secrétaire d'État allemand, von Weizsäcker, est attaché à l'Institut du Kaiser Wilhelm à Berlin où une partie du travail américain sur l'uranium est en train d'être reproduite.

Très sincèrement vôtre

Signé : Albert Einstein.

Le 21 Octobre 1939, le président Roosevelt autorise la création d'un Comité Consultatif pour l'uranium secret et alloue à Enrico Fermi et Leó Szilárd la somme de 6000 dollars pour effectuer des expérimentations

Albert Einstein
Old Grove Rd.
Massau Point
Peconic, Long Island
August 2nd, 1939

F.D. Roosevelt,
President of the United States,
White House
Washington, D.C.

Sir:

Some recent work by E.Fermi and L. Szilard, which has been communicated to me in manuscript, leads me to expect that the element uranium may be turned into a new and important source of energy in the immediate future. Certain aspects of the situation which has arisen seem to call for watchfulness and, if necessary, quick action on the part of the Administration. I believe therefore that it is my duty to bring to your attention the following facts and recommendations:

In the course of the last four months it has been made probable - through the work of Joliot in France as well as Fermi and Szilard in America - that it may become possible to set up a nuclear chain reaction in a large mass of uranium, by which vast amounts of power and large quantities of new radium-like elements would be generated. Now it appears almost certain that this could be achieved in the immediate future.

This new phenomenon would also lead to the construction of bombs, and it is conceivable - though much less certain - that extremely powerful bombs of a new type may thus be constructed. A single bomb of this type, carried by boat and exploded in a port, might very well destroy the whole port together with some of the surrounding territory. However, such bombs might very well prove to be too heavy for transportation by air.

-2-

The United States has only very poor ores of uranium in moderate quantities. There is some good ore in Canada and the former Czechoslovakia, while the most important source of uranium is Belgian Congo.

In view of this situation you may think it desirable to have some permanent contact maintained between the Administration and the group of physicists working on chain reactions in America. One possible way of achieving this might be for you to entrust with this task a person who has your confidence and who could perhaps serve in an unofficial capacity. His task might comprise the following:

- a) to approach Government Departments, keep them informed of the further development, and put forward recommendations for Government action, giving particular attention to the problem of securing a supply of uranium ore for the United States;
- b) to speed up the experimental work, which is at present being carried on within the limits of the budgets of University laboratories, by providing funds, if such funds be required, through his contacts with private persons who are willing to make contributions for this cause, and perhaps also by obtaining the co-operation of industrial laboratories which have the necessary equipment.

I understand that Germany has actually stopped the sale of uranium from the Czechoslovakian mines which she has taken over. That she should have taken such early action might perhaps be understood on the ground that the son of the German Under-Secretary of State, von Weizsäcker, is attached to the Kaiser-Wilhelm-Institut in Berlin where some of the American work on uranium is now being repeated.

Yours very truly,
A. Einstein
(Albert Einstein)

FIGURE 7.9 – Lettre Einstein-Szilard envoyé au président Roosevelt en 1939.

sur les neutrons et les processus de fission nucléaire.

Un des plus gros problème rencontré par Fermi et ses collègues dans leurs recherches est l'accès au matériel radioactif dans un contexte où leurs recherches devaient à tout pris rester confidentielles. Il était également nécessaire d'enrichir l'uranium naturel en ^{235}U pour pouvoir espérer enclencher les réactions en chaînes nécessaire à leur étude.

En effet, les neutrons émis par la fission de l'isotope majoritaire de l'uranium, le ^{238}U ne sont pas assez énergétiques pour enclencher facilement une réaction en chaîne. Mais la fission du ^{235}U , minoritaire, fournit quand à elle largement assez d'énergie, et provoque une réaction en chaîne très violente. Suffisante pour envisager la construction d'une arme nucléaire avec une quantité d'uranium assez légère pour être larguée par avion.

Un des grands défis du Comité Consultatif pour l'uranium (qui changera de nom plusieurs fois avant d'adopter celui définitif de *Projet Manhattan*) fut donc de concevoir et développer des méthodes de séparation efficace des isotopes de l'uranium.

L'urgence provoquée par la situation internationale, de part la concurrence entre les équipes de recherches américaines et celles du III^e Reich, a notamment permis des avancées spectaculaires en un temps record.

Trois méthodes de séparation isotopique furent mises en place et testées simultanément :

- la séparation électromagnétique, où le minerai d'uranium est chimiquement transformé en sel d'uranium, ayant un point d'ébullition plus faible, puis vaporisé, ionisé et séparé dans une sorte de spectromètre de masse et envoyé dans des collecteurs en graphite. Ces plaques de graphite sont ensuite brûlées et l'uranium pur est extrait des cendres.
- la séparation par diffusion gazeuse, où une vapeur d'hexafluorure d'uranium (SF_6) est contrainte de traverser des membranes moins perméables aux molécules les plus lourdes. En alignant de nombreuses membranes, la vapeur à la sortie est enrichie en ^{235}U .
- la séparation par diffusion thermique, qui exploite les processus de transfert de chaleur à travers un gaz. Dans le cas d'un gaz composé d'un mélange de deux isotopes, le plus léger diffuse préférentiellement vers la surface chaude tandis que le plus lourd diffuse vers la surface froide.

De nombreuses autres méthodes de séparation ont été découvertes et utilisées depuis, mais les trois données ici sont celles qui ont le plus retenu l'attention des autorités américaines du temps du projet Manhattan, de par leur efficacité et leur faible coût (relatif bien sûr).

Après de nombreux échecs et écueils, les trois systèmes furent mis en série en 1945 pour produire un matériel enrichi suffisamment pour être utilisé comme arme.

L'usine de séparation thermique enrichit l'uranium de 0.71 à 0.89 %. Cet uranium légèrement enrichi alimente ensuite le réacteur à diffusion thermique, qui l'enrichit à hauteur de 25% avant d'être envoyé dans les Calotrons où il subit une dernière séparation, électromagnétique, qui l'enrichit jusqu'à 89%, suffisant pour en faire une arme dont la puissance est dévastatrice.

Ce qu'il est fondamental de retenir de cette période, et ce qui ici nous intéressera le plus, est la vitesse à laquelle les méthodes de séparations isotopiques ont progressé grâce (ou à cause) de l'effort de guerre des scientifiques installés en Amérique et participant au Projet Manhattan.

Le développement des méthodes de mesure et de caractérisation des compositions isotopiques de l'uranium a été repris et perfectionné pour nous permettre aujourd'hui de mesurer précisément une quantité incroyable de systèmes isotopiques.

L'après guerre et le développement de la géochimie

Après la guerre, de nombreux scientifiques ayant participé au Projet ont utilisé les connaissances et techniques acquises pour mesurer les compositions isotopiques des matériaux terrestres.

L'année 1947 signe les vrais débuts d'une géochimie isotopique mondiale. [Alfred O .C. Nier \(1991-1994\)](#), spécialiste de la spectroscopie, participe en tant qu'ingénieur à la séparation isotopique de l'uranium et invente en 1940 le premier spectromètre de masse à secteur magnétique. Cette invention, restée relativement confidentielle durant la guerre, sera améliorée et dévoilée en 1947, lorsque Nier publie une version modifiée de son spectromètre. Ce dernier, le spectromètre de masse à secteur de champ magnétique, dont nous montrons une illustration complète ci dessous, est le premier spectromètre de masse à être assez petit et assez abordable pour équiper un grand nombre de laboratoires de par le monde, rendant ainsi la mesure isotopique abordable.

Et avec cet équipement, un grand nombre de géochimistes va s'atteler à classifier et caractériser isotopiquement toutes les roches et tous les échantillons possibles, les eaux, les plantes et caetera.

Couplé à la théorie du fractionnement isotopique qui prédit efficacement les répartitions isotopiques dans les systèmes chimiques (voir section 1.3) , les géochimistes de l'époque développent des outils qui permettent de remonter aux températures paléoenvironnementales, à l'âge de la planète Terre et plus tard à l'âge du Système Solaire.

Les mesures les plus fondamentales réalisées dans les deux décennies suivant la fin de la deuxième guerre mondiale sont les suivantes ² :

- En 1950, [McCrea \(1950\)](#) mesure pour la première fois la composition isotopique en oxygène 18 des carbonates. Ces mesures permettent notamment de remonter à la température de formation de ces roches, qui sont très importantes de par leur rôle dans le cycle de carbone.
- [Baertschi \(1950\)](#), [Baertschi & Silverman \(1951\)](#) développent une méthode pour extraire l'oxygène des roches silicatées (qui représentent environ 90% des roches de la croûte terrestre) et en mesurer les compositions isotopiques en oxygène 18.
- En 1953, [Harmon Craig \(1926-2003\)](#) mesure les isotopes du carbone dans une grande variété d'échantillons et montre des différences très marquées entre matière organique et roches de différentes origines. ([Craig 1953](#))

2. Cette liste n'est bien sûr pas exhaustive et vise juste à montrer que le développement de la géochimie isotopique s'est faite de manière très rapide.

-
- Epstein & Mayeda (1953), Dansgaard (1954) et Friedman (1953) mesurent respectivement les compositions isotopiques en oxygène 18 (pour les deux premiers) et en deutérium des eaux naturelles.
 - En 1960 et 1961, Hoering & Moore et Hoering & Parker s'intéressent aux isotopes de l'azote et du chlore dans plusieurs réactions d'échange isotopique.
 - Un peu plus spécifiquement, Tudge (1960) propose une méthode pour la mesure des compositions en oxygène 18 des phosphates et orthophosphates. Ces minéraux, qui se forment à l'équilibre avec certains carbonates, peuvent donner de bonnes indications pour l'estimation des paléotempératures à l'aide de coquilles fossilisées.

La généralisation des appareillages utilisés pour la mesure isotopique, couplée à la découverte de nouveaux systèmes isotopiques et la caractérisation de nouvelles structures géologiques, ont permis notamment à la communauté scientifique d'estimer l'âge de notre planète, l'âge de formation du système solaire ou encore les manières dont les éléments chimiques sont recyclés entre les différents réservoirs de la Terre. Les isotopes peuvent aussi être utilisés en archéologie, pour dater des événements plus ou moins anciens, grâce à des radioisotopes ayant des temps de demi-vie plus ou moins grands. Ils sont également très importants en médecine, où de nombreux isotopes sont utiles pour traiter des pathologies ou pour comprendre certains mécanismes biologiques. D'autres applications encore sont imaginées en chimie, en climatologie, en hydrologie, en biologie ou en archéologie.

Bibliographie

- Anderson, S. M., Hülsebusch, D. & Mauersberger, K. (1997), 'Surprising rate coefficients for four isotopic variants of $O + O_2 + M$ ', *The Journal of Chemical Physics* **107**(14), 5385.
- Angus, W. R., Bailey, C. R., Hale, J. B., Ingold, C. K., Leckie, A. H., Raisin, C. G., Thompson, J. W. & Wilson, C. L. (1936), 'Structure of benzene. Part VIII. Assignment of vibration frequencies of benzene and hexadeuterobenzene', *Journal of the Chemical Society* .
- Aston, F. (1920a), 'Isotopes and Atomic Weights', *Nature* **105**(2646), 617–619.
- Aston, F. (1920b), 'LIX. The mass-spectra of chemical elements', *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **39**(233), 611–625.
- Aston, F. (1920c), 'LXXII. The mass-spectra of chemical elements.(Part 2)', *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **40**(239), 628–634.
- Audi, G., Bersillon, O., Blachot, J. & Wapstra, A. H. (2003), 'The Nubase evaluation of nuclear and decay properties', *Nuclear Physics A* **729**(1), 3–128.
- Avogadro, A. (1811), 'Essay on a manner of determining the relative masses of the elementary molecules of bodies, and the proportions in which they enter into these compounds', *Journal de physique* **73**, 58–76.
- Babikov, D., Kendrick, B. K., Walker, R. B., Pack, R., Fleurat-Lessard, P. & Schinke, R. (2003a), 'Formation of ozone : Metastable states and anomalous isotope effect', *The Journal of Chemical Physics* **119**(5), 2577.
- Babikov, D., Kendrick, B. K., Walker, R. B., Pack, R., Fleurat-Lessard, P. & Schinke, R. (2003b), 'Metastable states of ozone calculated on an accurate potential energy surface', *The Journal of Chemical Physics* **118**(14), 6298.
- Babikov, D., Kendrick, B. K., Walker, R. B., Schinke, R. & Pack, R. (2003), 'Quantum origin of an anomalous isotope effect in ozone formation', *Chemical Physics Letters* **372**(5-6), 686–691.
- Babikov, D., Walker, R. B. & Pack, R. (2002), 'A quantum symmetry preserving semiclassical method', *The Journal of Chemical Physics* **117**(19), 8613–8622.
- Baertschi, P. (1950), 'Isotopic composition of the oxygen in silicate rocks.', *Nature* **166**(4211), 112–113.
- Baertschi, P. & Silverman, S. R. (1951), 'The determination of relative abundances of the oxygen isotopes in silicate rocks', *GCA* **1**(4-6), 317–328.

-
- Bains-Sahota, S. K. & Thiemens, M. H. (1987), 'Mass-independent oxygen isotopic fractionation in a microwave plasma', *The Journal of Physical Chemistry* **91**(16), 4370–4374.
- Baker, T. A. & Gellene, G. I. (2002), 'Classical and quasi-classical trajectory calculations of isotope exchange and ozone formation proceeding through O+O₂ collision complexes', *The Journal of Chemical Physics* **117**(16), 7603–7613.
- Bao, H. (2015), 'Sulfate : A time capsule for Earth's O₂, O₃, and H₂O', *Chemical Geology* **395**, 108–118.
- Bao, H., Cao, X. & Hayles, J. A. (2016), 'Triple Oxygen Isotopes : Fundamental Relationships and Applications', *The Annual Review of Earth and Planetary Sciences is online at earth.annualreviews.org* **44**, 463–92.
- Baraut-Guinet, L., Robert, F. & Cartigny, P. (2016), 'Unconventionnal mass-independent oxygen isotope effect in ozone by microwave discharge plasma', *International Symposium on Isotopomers* .
- Barkan, E. & Luz, B. (2007), 'Diffusivity fractionations of H₂¹⁶O/H₂¹⁷O and H₂¹⁶O/H₂¹⁸O in air and their implications for isotope hydrology', *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **21**(18), 2999–3005.
- Bender, M. L., Tans, P. P., Ellis, . J. T., Orchardo, ', J. & Habfast', K. (1994), A high precision isotope ratio mass spectrometry method for measuring the O₂/N₂ ratio of air, Technical Report 21, -.
- Bigeleisen, J. (1949), 'The Relative Reaction Velocities of Isotopic Molecules', *The Journal of Chemical Physics* **17**(8), 675–678.
- Bigeleisen, J. & Mayer, M. G. (1947), 'Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions', *The Journal of Chemical Physics* **15**(5), 261–267.
- Birge, R. T. & Menzel, D. H. (1931), 'The Relative Abundance of the Oxygen Isotopes, and the Basis of the Atomic Weight System', *Physical Review* **37**(12), 1669–1671.
- Blunier, T., Barnett, B., Bender, M. L. & Hendricks, M. B. (2002), 'Biological oxygen productivity during the last 60,000 years from triple oxygen isotope measurements', *Global Biogeochemical Cycles* **16**(3), 3–1–3–13.
- Brenninkmeijer, C. A. M., Janssen, C., Kaiser, J., Röckmann, T., Rhee, T. S. & Assonov, S. S. (2003), 'Isotope Effects in the Chemistry of Atmospheric Trace Compounds', *Chemical Reviews* .
- Brower, G. T. & Thodos, G. (1968), 'Vapor pressures of liquid oxygen between the triple point and critical point', *Journal of Chemical and Engineering Data* **13**(2), 262–264.
- Cao, X. & Liu, Y. (2011), 'Equilibrium mass-dependent fractionation relationships for triple oxygen isotopes', *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 7435–7445.
- Casciotti, K. L. (2009), 'Inverse kinetic isotope fractionation during bacterial nitrite oxidation', *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**(7), 2061–2076.
- Chadwick, J. (1932), 'Possible Existence of a Neutron', *Nature* **129**(3252), 312.
-

-
- Chapman, S. (1930), 'XXXV. On ozone and atomic oxygen in the upper atmosphere', *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **10**(64), 369–383.
- Charlo, D. & Clary, D. C. (2002), 'Quantum-mechanical calculations on termolecular association reactions $XY + Z + M \rightarrow XYZ + M$: Application to ozone formation', *The Journal of Chemical Physics* **117**(4), 1660–1672.
- Clayton, R. N. (1993), 'Oxygen Isotopes in Meteorites', *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **21**(1), 115–149.
- Clayton, R. N. (2002), 'Self-shielding in the solar nebula', *Nature* **415**(6874), 860–861.
- Clayton, R. N. (2003), 'Oxygen Isotopes in the Solar System', *Science Space Reviews* pp. 19–32.
- Clayton, R. N., Grossman, L. & Mayeda, T. K. (1973), 'A component of primitive nuclear composition in carbonaceous meteorites.', *Science (New York, N.Y.)* **182**(4111), 485–488.
- Clayton, R. N., Onuma, N., Grossman, L. & Mayeda, T. K. (1977), 'Distribution of the pre-solar component in Allende and other carbonaceous chondrites', *Earth and Planetary Science Letters* **34**, 209–224.
- Cornu, M.-A. (1878), 'Étude du spectre solaire ultra-violet', *J. Phys. Theor. Appl* **7**(1), 285–295.
- Craig, H. (1953), 'The geochemistry of the stable carbon isotopes', *Geochimica et Cosmochimica Acta* **3**(2-3), 53–92.
- Craig, H. (1957), 'Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide', *Geochimica et cosmochimica acta* **12**(1-2), 133–149.
- Criss, R. E. (1991), Temperature dependence of isotopic fractionation factors, in 'Stable Isotope Geochemistry : A Tribute to Samuel Epstein', -, pp. 11–16.
- Criss, R. E. (1999), *Principles of stable isotope distribution*, Oxford University Press.
- Crutzen, P. J. (1970), 'The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content', *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* **96**(408), 320–325.
- Dalton, J. (1803), *On the Absorption of Gases by Water and Other Liquids*, Vol. 1, S. Russell.
- Dalton, J. (1808), *A new system of chemical philosophy*, Vol. 1, Rickerstaff.
- Dansgaard, W. (1954), 'The O^{18} -abundance in fresh water', *Geochimica et Cosmochimica Acta* **6**(5-6), 241–260.
- Dawes, R., Lolur, P., Li, A., Jiang, B. & Guo, H. (2013), 'Communication : An accurate global potential energy surface for the ground electronic state of ozone', *The Journal of Chemical Physics* **139**(20), 201103.
- De Cobos, A. E. C., Castellano, E. & Schumacher, H. (1983), 'The kinetics and the mechanism of ozone photolysis at 253.7 nm', *Journal of Photochemistry* **21**(4), 291–312.
- De Cobos, A. E. C. & Troe, J. (1984), 'High-pressure range of the recombination $O + O_2 \rightarrow O_3$ ', *International Journal of Chemical Kinetics* **16**(12), 1519–1529.
-

-
- Dessler, A. E. (2000), *The chemistry and physics of stratospheric ozone*, Academic Press.
- Dole, M. (1935), 'The relative atomic weight of oxygen in water and in air', *Journal of the American Chemical Society* **57**(12), 2731–2731.
- Eliasson, B. & Kogelschatz, U. (1986), 'Electron impact dissociation in oxygen', *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics* **19**(8), 1241–1247.
- Epstein, S. & Mayeda, T. (1953), 'Variation of O¹⁸ content of waters from natural sources', *Geochimica et Cosmochimica Acta* **4**(5), 213–224.
- Fabry, C. & Buisson, H. (1921), 'Étude de l'extrémité ultra-violette du spectre solaire', *J. Phys. Radium* **2**(7), 197–226.
- Feilberg, K. L., Wiegel, A. & Boering, K. (2013), 'Probing the unusual isotope effects in ozone formation : Bath gas and pressure dependence of the non-mass-dependent isotope enrichments in ozone', *Chemical Physics Letters* **556**, 1–8.
- Fermi, E. (1934), 'Possible Production of Elements of Atomic Number Higher than 92', *Nature* **899**(1934), 335–336.
- Fermi, E., Amaldi, E., D'Agostino, O., Pontecorvo, B., Rasetti, F. & Segrè, E. (1935), 'Artificial Radioactivity produced by Neutron Bombardment', *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **A149**(857), 522–558.
- Fleurat-Lessard, P., Grebenshchikov, S. Y., Schinke, R., Janssen, C. & Krankowsky, D. (2003), 'Isotope dependence of the O + O₂ exchange reaction : Experiment and theory', *The Journal of Chemical Physics* **119**(9), 4700–4712.
- Friedman, I. (1953), 'Deuterium content of natural waters and other substances', *Geochimica et Cosmochimica Acta* **4**(1-2), 89–103.
- Früchtl, M., Janssen, C. & Röckmann, T. (2015), 'Experimental study on isotope fractionation effects in visible photolysis of O₃ and in the O + O₃ odd oxygen sink reaction', *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* **120**(9), 4398–4416.
- Gao, Y. Q., Chen, W.-C. & Marcus, R. A. (2002), 'A theoretical study of ozone isotopic effects using a modified ab initio potential energy surface', *Journal of Chemical Physics* **117**(4).
- Gao, Y. Q. & Marcus, R. A. (2001), 'Strange and Unconventional Isotope Effects in Ozone Formation', *Science* **293**.
- Gao, Y. Q. & Marcus, R. A. (2002), 'On the theory of the strange and unconventional isotopic effects in ozone formation', *Journal of Chemical Physics* **116**(1), 137–154.
- Gao, Y. Q. & Marcus, R. A. (2007), 'An approximate theory of the ozone isotopic effects : Rate constant ratios and pressure dependence'.
- Giauque, W. F. & Johnston, H. L. (1929a), 'An isotope of oxygen, mass 17, in the Earth's atmosphere', *Journal of the American Chemical Society* **51**(12), 3528–3534.
- Giauque, W. F. & Johnston, H. L. (1929b), 'An Isotope of Oxygen, Mass 18', *Nature* **123**(3096), 318–318.
-

-
- Giauque, W. F. & Johnston, H. L. (1929c), 'An isotope of oxygen, mass 18. Interpretation of the atmospheric absorption bands.', *Journal of the American Chemical Society* **51**(5), 1436–1441.
- Graetzer, H. G. (1964), 'Discovery of Nuclear Fission', *American Journal of Physics* **32**(1), 9–15.
- Greenwood, N. & Earnshaw, A. (1997), *Chemistry of the elements*, Butterworth-Heinemann.
- Griggs, M. (1968), 'Absorption Coefficients of Ozone in the Ultraviolet and Visible Regions', *The Journal of Chemical Physics* **49**(2), 857–859.
- Gross, A. & Billing, G. (1997), 'Isotope effects on the rate constants for the processes $O_2 + O \rightarrow O + O_2$ and $O_2 + O + Ar \rightarrow O_3 + Ar$ on a modified ground-state potential energy surface for ozone', *Chemical Physics* **217**(1), 1–18.
- Guenther, J., Erbacher, B., Krankowsky, D. & Mauersberger, K. (1999), 'Pressure dependence of two relative ozone formation rate coefficients', *Chemical Physics Letters* **306**(5-6), 209–213.
- Guenther, J., Krankowsky, D. & Mauersberger, K. (2000), 'Third-body dependence of rate coefficients for ozone formation in ^{16}O - ^{18}O mixtures', *Chemical Physics Letters* **324**(1-3), 31–36.
- Guillon, G. & Honvault, P. (2017), 'Quantum dynamics of ^{16}O in collision with ortho- and para- ^{17}O ', *Chemical Physics Letters* **689**, 62–67.
- Guillon, G., Honvault, P., Kochanov, R. & Tyuterev, V. (2018), 'First-Principles Computed Rate Constant for the $O + O_2$ Isotopic Exchange Reaction Now Matches Experiment', *The Journal of Physical Chemistry Letters* **9**(8), 1931–1936.
- Hahn, O. & Strassmann, F. (1939), 'Über den Nachweis und das Verhalten der bei der Bestrahlung des Urans mittels Neutronen entstehenden Erdalkalimetalle', *Die Naturwissenschaften* **27**(1), 11–15.
- Hartley, W. N. (1881), 'On the absorption spectrum of ozone', *J. Chem. Soc., Trans.* **39**(0), 57–60.
- Hathorn, B. C. & Marcus, R. A. (1999), 'An intramolecular theory of the mass-independent isotope effect for ozone. I', *Journal of Chemical Physics* **111**(9).
- Hathorn, B. C. & Marcus, R. A. (2000), 'An intramolecular theory of the mass-independent isotope effect for ozone. II. Numerical implementation at low pressures using a loose transition state', *The Journal of Chemical Physics* **113**(21), 9497.
- Hathorn, B. C. & Marcus, R. A. (2001), 'Estimation of Vibrational Frequencies and Vibrational Densities of States in Isotopically Substituted Nonlinear Triatomic Molecules†'.
- Haynes, W. M. (2012), *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd Edition*, -, Boca Raton.
- Heidenreich, J. E. & Thiemens, M. H. (1983), 'A non-mass-dependent isotope effect in the production of ozone from molecular oxygen', *The Journal of Chemical Physics* **78**(2), 892–895.
- Heidenreich, J. E. & Thiemens, M. H. (1986), 'A non-mass-dependent oxygen isotope effect in the production of ozone from molecular oxygen : The role of molecular symmetry in isotope chemistry', *The Journal of Chemical Physics* **84**(4), 2129–2136.
-

-
- Herzberg, G. (1954), *Molecular Spectra and Molecular Structure II : Infrared and Raman Spectra of polyatomic Molecules*, -, New York.
- Hippler, H., Rahn, R. & Troe, J. (1990), 'Temperature and pressure dependence of ozone formation rates in the range 1–1000 bar and 90–370 K', *The Journal of Chemical Physics* **93**(9), 6560–6569.
- Hoering, T. C. & Parker, P. L. (1961), 'The Geochemistry of the Stable Isotopes of Chlorine', *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **23**(3-4), 186–199.
- Hoering, T. & Moore, H. (1958), 'The isotopic composition of the nitrogen in natural gases and associated crude oils', *Geochimica et Cosmochimica Acta* **13**(4), 225–232.
- Huber, K.-P. & Herzberg, G. (1979), 'Molecular spectra and molecular structure. IV, Constants of diatomic molecules', p. 716.
- Huff, A. K. & Thiemens, M. H. (1998), '¹⁷O/¹⁶O and ¹⁸O/¹⁶O isotope measurements of atmospheric carbon monoxide and its sources', *Geophys. Res. Lett.* **25**(18), 3509–3512.
- Hulston, J. R. & Thode, H. G. (1965), 'Variations in the S³³, S³⁴, and S³⁶ contents of meteorites and their relation to chemical and nuclear effects', *Journal of Geophysical Research* **70**(14), 3475–3484.
- Ivanov, M. V. & Babikov, D. (2012), 'Efficient quantum-classical method for computing thermal rate constant of recombination : Application to ozone formation', *Journal of Chemical Physics* **136**(18), 184304.
- Ivanov, M. V. & Babikov, D. (2013), 'On molecular origin of mass-independent fractionation of oxygen isotopes in the ozone forming recombination reaction.', *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **110**(44), 17708–13.
- Jaffe, S. & Klein, F. S. (1966), 'Isotopic exchange reactions of atomic oxygen produced by the photolysis of NO₂ at 3660 Å', *Trans. Faraday Soc.* **62**(0), 3135–3141.
- Janssen, C., Guenther, J., Krankowsky, D. & Mauersberger, K. (1999), 'Relative formation rates of ⁵⁰O₃ and ⁵²O₃ in ¹⁶O-¹⁸O~ mixtures', *The Journal of Chemical Physics* **111**(16), 7179.
- Janssen, C., Guenther, J., Krankowsky, D. & Mauersberger, K. (2003), 'Temperature dependence of ozone rate coefficients and isotopologue fractionation in ¹⁶O-¹⁸O~ oxygen mixtures', *Chemical Physics Letters* **367**(1-2), 34–38.
- Janssen, C., Guenther, J., Mauersberger, K. & Krankowsky, D. (2001), 'Kinetic origin of the ozone isotope effect : a critical analysis of enrichments and rate coefficients', *Physical Chemistry Chemical Physics* **3**(21), 4718–4721.
- Janssen, C., Simone, D. & Guinet, M. (2011), 'Preparation and accurate measurement of pure ozone', *Review of Scientific Instruments* **82**(3), 034102.
- Janssen, C. & Tuzson, B. (2010), 'Isotope Evidence for Ozone Formation on Surfaces', *The Journal of Physical Chemistry A* **114**(36), 9709–9719.
- Jiang, L. & Babikov, D. (2009), 'A reduced dimensionality model of ozone : Semiclassical treatment of van der Waals states', *Chemical Physics Letters* **474**(4-6), 273–277.
-

-
- Johnston, H. & Johnston, H. (1971), 'Reduction of Stratospheric Ozone by Nitrogen Oxide Catalysts from Supersonic Transport Exhaust', *Science* **173**(3996), 517–522.
- Johnston, J. C. & Thiemens, M. H. (1997), 'The isotopic composition of tropospheric ozone in three environments', *Journal of Geophysical Research* **102**(D21), 25395.
- Johnston, J. C. & Thiemens, M. H. (2004), 'Mass Independently Fractionated Ozone in the Earth's Atmosphere and in the Laboratory', *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques* pp. 375–389.
- Kaye, J. a. (1986), 'Theoretical analysis of isotope effects on ozone formation in oxygen photochemistry', *Journal of Geophysical Research* **91**(D7), 7865.
- Kaye, J. A. & Strobel, D. F. (1983), 'Enhancement of heavy ozone in the Earth's atmosphere?', *Journal of Geophysical Research* **88**(C13), 8447.
- Krankowsky, D., Bartecki, F., Klees, G. G., Mauersberger, K., Schellenbach, K. & Stehr, J. (1995), 'Measurement of heavy isotope enrichment in tropospheric ozone', *Geophysical Research Letters* **22**(13), 1713–1716.
- Krankowsky, D., Lämmerzahl, P. & Mauersberger, K. (2000), 'Isotopic measurements of stratospheric ozone', *Geophysical Research Letters* **27**(17), 2593–2595.
- Krankowsky, D., Lämmerzahl, P., Mauersberger, K., Janssen, C., Tuzson, B. & Röckmann, T. (2007), 'Stratospheric ozone isotope fractionations derived from collected samples', *Journal of Geophysical Research* **112**(D8), D08301.
- Laher, R. R., Gilmore, F. R. & Associates, D. (1988), Updated excitation and ionization cross sections for electron impact on atomic oxygen, Technical report.
- Lämmerzahl, P., Lämmerzahl, P., Röckmann, T., Brenninkmeijer, C. A. M., Krankowsky, D. & Mauersberger, K. (2002), 'Oxygen isotope composition of stratospheric carbon dioxide', *Geophysical Research Letters* **29**(12), 2–5.
- Landais, A., Barkan, E. & Luz, B. (2008), 'Record of $\delta^{18}\text{O}$ and ^{18}O -excess in ice from Vostok Antarctica during the last 150,000 years', *Geophysical Research Letters* **35**(2), L02709.
- Landais, A., Barkan, E., Yakir, D. & Luz, B. (2006), 'The triple isotopic composition of oxygen in leaf water', *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 4105–4115.
- Lane, G. A. & Dole, M. (1956), 'Fractionation of Oxygen Isotopes during Respiration'.
- Lee, C. C., Savarino, J. & Thiemens, M. H. (2001), 'Mass independent oxygen isotopic composition of atmospheric sulfate : Origin and implications for the present and past atmosphere of Earth and Mars', *Geophysical Research Letters* **28**(9), 1783–1786.
- Lee, C. C.-W. & Thiemens, M. H. (2001), 'O measurements of atmospheric sulfate from a coastal and high alpine region : A mass-independent isotopic anomaly', *Journal of Geophysical Research* **106**, 17359.
- Lee, C., Graves, D., Lieberman, M. & Hess, D. (1994), 'Global model of plasma chemistry in a high density oxygen discharge', *Journal of the Electrochemical Society* **141**(6), 1546–1555.
-

-
- Levin, N. E., Raub, T. D., Dauphas, N. & Eiler, J. M. (2014), 'Triple oxygen isotope variations in sedimentary rocks', *Geochimica et Cosmochimica Acta* **139**, 173–189.
- Lindemann, F. A. (1919), 'XII. Note on the vapour pressure and affinity of isotopes', *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **38**(223), 173–181.
- Lindemann, F. A. & Aston, F. (1919), 'XLVIII. The possibility of separating isotopes', *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **37**(221), 523–534.
- Lopaev, D. V., Malykhin, E. M. & Zyryanov, S. M. (2011a), 'Surface recombination of oxygen atoms in O₂ plasma at increased pressure : I. The recombination probability and phenomenological model of surface processes', *Journal of Physics D : Applied Physics* **44**(1), 015201.
- Lopaev, D. V., Malykhin, E. M. & Zyryanov, S. M. (2011b), 'Surface recombination of oxygen atoms in O₂ plasma at increased pressure : II. Vibrational temperature and surface production of ozone', *Journal of Physics D : Applied Physics* **44**(1), 015202.
- Luz, B. & Barkan, E. (2010), 'Variations of ¹⁷O-¹⁶O and ¹⁸O-¹⁶O in meteoric waters', *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**(22), 6276–6286.
- Luz, B., Barkan, E., Luz, B. & Barkan, E. (2011), 'The isotopic composition of atmospheric oxygen', *Global Biogeochem. Cycles* **25**(3), 3001.
- Lyons, J. R. & Young, E. D. (2003), 'Towards an Evaluation of Self-Shielding at the X-Point as the Source of the Oxygen Isotope Anomaly in CAIs', *34th Annual Lunar and Planetary Science Conference, March 17-21, 2003, League City, Texas, abstract no.1981* **34**.
- Lyons, J. R. & Young, E. D. (2005), 'CO self-shielding as the origin of oxygen isotope anomalies in the early solar nebula', *Nature* **435**.
- Marcus, R. A. (2004), 'Mass-independent isotope effect in the earliest processed solids in the solar system : A possible chemical mechanism', *Journal of Chemical Physics* **121**(17).
- Marinov, D. (2012), 'Reactive adsorption of Molecules and Radicals on Surfaces under Plasma Exposure', *Thesis* p. 185.
- Marinov, D., Guaitella, O., Booth, J. P. & Rousseau, A. (2013), 'Direct observation of ozone formation on SiO₂ surfaces in O₂ discharges', *Journal of Physics D : Applied Physics* **46**(3), 032001.
- Marinov, D., Guaitella, O., de los Arcos, T., von Keudell, A. & Rousseau, A. (2014), 'Adsorption and reactivity of nitrogen atoms on silica surface under plasma exposure', *Journal of Physics D : Applied Physics* **47**(47), 475204.
- Marinov, D., Guerra, V., Guaitella, O., Booth, J.-P. & Rousseau, A. (2013), 'Ozone kinetics in low-pressure discharges : vibrationally excited ozone and molecule formation on surfaces', *Plasma Sources Science and Technology* **22**(5), 055018.
- Mariotti, A., Germon, J. C., Hubert, P., Kaiser, P., Letolle, R., Tardieux, A. & Tardieux, P. (1981), 'Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation : Some principles ; illustration for the denitrification and nitrification processes', *Plant and Soil* **62**(3), 413–430.
-

-
- Mason, B. (1952), *Principles of Geochemistry*, number 279, -.
- Matsuhisa, Y., Goldsmith, J. R. & Clayton, R. N. (1978), 'Mechanisms of hydrothermal crystallization of quartz at 250°C and 15 kbar', *Geochimica et Cosmochimica Acta* **42**(2), 173–182.
- Mattey, D., Lowry, D. & Macpherson, C. (1994), Oxygen isotope composition of mantle peridotite, Technical report, -.
- Mauersberger, K. (1981), 'Measurement of heavy ozone in the stratosphere', *Geophysical Research Letters* **8**(8), 935–937.
- Mauersberger, K. (1987), 'Ozone isotope measurements in the stratosphere', *Geophysical Research Letters* **14**(1), 80–83.
- Mauersberger, K., Erbacher, B., Krankowsky, D., Günther, J. & Nickel, R. (1999), 'Ozone Isotope Enrichment : Isotopomer-Specific rate Coefficients', *Science* **183**, 370.
- Mauersberger, K., Krankowsky, D., Janssen, C. & Schinke, R. (2005), Assessment of the ozone isotope effect, *in* , ed., 'Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics, vol. 50', - edn, -, pp. 1–54.
- Mauersberger, K., Morton, J., Schueler, B., Stehr, J. & Anderson, S. M. (1993), 'Multi-isotope study of ozone : Implications for the heavy ozone anomaly', *Geophysical Research Letters* **20**(11), 1031–1034.
- McCarroll, B. (1970), 'An Improved Microwave Discharge Cavity for 2450 MHz', *Review of Scientific Instruments* **41**(2), 279–280.
- McCrea, J. M. (1950), 'On the Isotopic Chemistry of Carbonates and a Paleotemperature Scale', *The Journal of Chemical Physics* **18**(6), 849–857.
- McKeegan, K. D., Jarzebinski, G. J., Kallio, A. P., Mao, P. H., Coath, C. D., Kunihiro, T., Wiens, R. C., Allton, J. H., Callaway, M. & Rodriguez, M. C. (2008), 'A First Look at Oxygen in a Genesis Concentrator Sample', *39th Lunar and Planetary Science Conference, (Lunar and Planetary Science XXXIX), held March 10-14, 2008 in League City, Texas. LPI Contribution No. 1391.*, p.2020 **39**, 2020.
- Méheut-Le Quéau, M. (2008), Calcul prédictif du facteur de partage isotopique entre minéraux dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, Technical report, -.
- Meija, J., Coplen, T. B., Berglund, M., Brand, W. A., De Bièvre, P., Gröning, M., Holden, N. E., Irrgeher, J., Loss, R. D., Walczyk, T. & Prohaska, T. (2016), 'Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC Technical Report)', *Pure and Applied Chemistry* **88**(3), 293–306.
- Meitner, L. & Frisch, O. (1939), 'Products of the Fission of the Uranium Nucleus', *Nature* **143**, 471–472.
- Mendeleev, D. (1869), 'On the Relationship of the Properties of the Elements to their Atomic Weights', *Zeitschrift für Chemie* .
- Michalski, G., Savarino, J., Böhlke, J. & Thiemens, M. (2002), 'Determination of the total oxygen isotopic composition of nitrate and the calibration of a $\delta^{17}\text{O}$ nitrate reference material', *Analytical Chemistry* **74**(19), 4989–4993.
-

-
- Miller, M. F. (2002), 'Isotopic fractionation and the quantification of ^{17}O anomalies in the oxygen three-isotope system : An appraisal and geochemical significance', *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**(11), 1881–1889.
- Morton, J., Barnes, J., Schueler, B. & Mauersberger, K. (1990), 'Laboratory studies of heavy ozone', *Journal of Geophysical Research* **95**(D1), 901.
- Morton, J., Schueler, B. & Mauersberger, K. (1989), 'Oxygen fractionation of ozone isotopes 48O_3 through 54O_3 ', *Chemical Physics Letters* **154**(2), 143–145.
- Navon, O. & Wasserburg, G. J. (1985), 'Self-shielding in O_2 - A possible explanation for oxygen isotopic anomalies in meteorites?', *Earth and Planetary Science Letters* **73**, 1–16.
- Ono, S., Wing, B., Johnston, D., Farquhar, J. & Rumble, D. (2006), 'Mass-dependent fractionation of quadruple stable sulfur isotope system as a new tracer of sulfur biogeochemical cycles', *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**(9), 2238–2252.
- Pack, R. & Walker, R. B. (2004), 'Some symmetry-induced isotope effects in the kinetics of recombination reactions', *The Journal of Chemical Physics* **121**(2), 800–812.
- Phelps, A. & Fridman (1990), 'The diffusion of charged particles in collisional plasmas : Free and ambipolar diffusion at low and moderate pressures', *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* **95**(4), 407.
- Powell, A. D., Dattani, N. S., Spada, R. F. K., Machado, F. B. C., Lischka, H. & Dawes, R. (2017), 'Investigation of the ozone formation reaction pathway : Comparisons of full configuration interaction quantum Monte Carlo and fixed-node diffusion Monte Carlo with contracted and uncontracted MRCI', *The Journal of Chemical Physics* **147**(9), 094306.
- Rao, T. R., Guillon, G., Mahapatra, S. & Honvault, P. (2015a), 'Huge Quantum Symmetry Effect in the $\text{O} + \text{O}_2$ Exchange Reaction', *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**(4), 633–636.
- Rao, T. R., Guillon, G., Mahapatra, S. & Honvault, P. (2015b), 'Quantum dynamics of $^{16}\text{O} + ^{32}\text{O}_2$ and $^{18}\text{O} + ^{32}\text{O}_2$ exchange reactions', *The Journal of Chemical Physics* **142**(17), 174311.
- Redlich, O. (1935), 'A general relationship between the oscillation frequency of isotropic molecules—(with remarks on the calculation of harmonious force constants)', *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Abteilung B-Chemie Der Elementarprozesse Aufbau Der Materie*, **28**(5), 371–382.
- Regnault, H. V. (1842), Recherches sur la dilatation des gaz, in 'Annales de chimie et de physique. Troisième Série', Vol. 5, pp. 52 – 83.
- Reinhardt, P. & Robert, F. (2013), 'Mass independent isotope fractionation in ozone', *Earth and Planetary Science Letters* **368**, 195–203.
- Reinhardt, P. & Robert, F. (2018), 'On the mass independent isotope fractionation in ozone', *Chemical Physics* **513**, 287–294.
- Richet, P., Bottinga, Y. & Javoy, M. (1977), 'A Review of Hydrogen, Carbon, Nitrogen, Oxygen, Sulphur, and Chlorine Stable Isotope Fractionation Among Gaseous Molecules', *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **5**(1), 65–110.
-

-
- Rubin, M. B. (2001), The History of Ozone - The Schönbein Period (1839-1868), in 'Bull. Hist. Chem', -.
- Rumble, D., Bowring, S., Iizuka, T., Komiya, T., Lepland, A., Rosing, M. T. & Ueno, Y. (2013), 'The oxygen isotope composition of earth's oldest rocks and evidence of a terrestrial magma ocean', *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **14**(6), 1929–1939.
- Rumble, D., Miller, M. F., Franchi, I. & Greenwood, R. (2007), 'Oxygen three-isotope fractionation lines in terrestrial silicate minerals : An inter-laboratory comparison of hydrothermal quartz and eclogitic garnet', *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**(14), 3592–3600.
- Sakamoto, N., Seto, Y., Itoh, S., Kuramoto, K., Fujino, K., Nagashima, K., Krot, A. N. & Yurimoto, H. (2007), 'Remnants of the early Solar System water enriched in heavy oxygen isotopes', *Science* **317**, 231–233.
- Sauret, J.-L. (1865), 'Recherches sur la densité de l'ozone', *Comptes Rendus Hebdomadaires de l'Académie des Sciences* .
- Savarino, J., Lee, C. C. W. & Thiemens, M. H. (2000), 'Laboratory oxygen isotopic study of sulfur (IV) oxidation : Origin of the mass-independent oxygen isotopic anomaly in atmospheric sulfates and sulfate mineral deposits on Earth'.
- Schaad, L. J., Bytautas, L. & Houk, K. N. (1999), 'Ab initio test of the usefulness of the Redlich-Teller product rule in computing kinetic isotope effects', *Canadian Journal of Chemistry* **77**(5-6), 875–878.
- Schauble, E. A. (2004), Applying Stable Isotope Fractionation Theory to New Systems, Technical report, -.
- Schinke, R. & Fleurat-Lessard, P. (2004), 'The transition-state region of the $O(^3P)+O_2(^3S_g^-)$ potential energy surface', *The Journal of Chemical Physics* **121**(12), 5789–5793.
- Schinke, R. & Fleurat-Lessard, P. (2005), 'The effect of zero-point energy differences on the isotope dependence of the formation of ozone : A classical trajectory study', *Journal of Chemical Physics* **122**(9), 094317.
- Schinke, R., Fleurat-Lessard, P. & Grebenshchikov, S. Y. (2003), 'Isotope dependence of the lifetime of ozone complexes formed in $O + O_2$ collisions', *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**(10), 1966–1969.
- Schinke, R., Grebenshchikov, S. Y., Ivanov, M. & Fleurat-Lessard, P. (2006), 'Dynamical Studies of the Ozone Isotope Effect : A Status Report', *Annual Review of Physical Chemistry* **57**(1), 625–661.
- Schueler, B., Morton, J. & Mauersberger, K. (1990), 'Measurement of isotopic abundances in collected stratospheric ozone samples', *Geophysical Research Letters* **17**(9), 1295–1298.
- Sharp, Z., Gibbons, J., Maltsev, O., Atudorei, V., Pack, A., Sengupta, S., Shock, E. & Knauth, L. (2016), 'A calibration of the triple oxygen isotope fractionation in the SiO_2-H_2O system and applications to natural samples', *Geochimica et Cosmochimica Acta* **186**, 105–119.
-

-
- Simone, D. (2014), The production and characterization of high purity ozone and experimental and modeling studies of anomalous oxygen isotope effects in the formation of carbon dioxide from irradiated mixtures of carbon monoxide and ozone or oxygen, PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie.
- Smith, R. L., Pontoppidan, K. M., Young, E. D., Morris, M. R. & Van Dishoeck, E. F. (2018), High-precision $C^{17}O$, $C^{18}O$ and $C^{16}O$ measurements in young stellar objects : analogues for CO self-shielding in the early Solar System., Technical report, -.
- Soddy, F. (1913a), 'Intra-atomic charge', *Nature* **92**(2301), 399–400.
- Soddy, F. (1913b), 'The Radio-Elements and the Periodic Law', *Nature* **91**(2264), 57–58.
- Sparberg, E. B. (1964), 'A Study of the Discovery of Fission', *American Journal of Physics* **32**(1), 2–8.
- Stevenson, D. S., Dentener, F. J., Schultz, M. G., Ellingsen, K., van Noije, T. P. C., Wild, O., Zeng, G., Amann, M., Atherton, C. S., Bell, N., Bergmann, D. J., Bey, I., Butler, T., Cofala, J., Collins, W. J., Derwent, R. G., Doherty, R. M., Drevet, J., Eskes, H. J., Fiore, A. M., Gauss, M., Hauglustaine, D. A., Horowitz, L. W., Isaksen, I. S. A., Krol, M. C., Lamarque, J.-F., Lawrence, M. G., Montanaro, V., Müller, J.-F., Pitari, G., Prather, M. J., Pyle, J. A., Rast, S., Rodriguez, J. M., Sanderson, M. G., Savage, N. H., Shindell, D. T., Strahan, S. E., Sudo, K. & Szopa, S. (2006), 'Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone', *Journal of Geophysical Research* **111**(D8), D08301.
- Stull, D. R. (1947), 'Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds', *Industrial and Engineering Chemistry* **39**(4), 517–540.
- Teplukhin, A. & Babikov, D. (2016), 'Efficient Method for Calculations of Ro-vibrational States in Triatomic Molecules Near Dissociation Threshold : Application to Ozone', *The Journal of Chemical Physics* **145**, 114106.
- Teplukhin, A. & Babikov, D. (2018a), 'Properties of Feshbach and "shape"-resonances in ozone and their role in recombination reactions and anomalous isotope effects', *Faraday Discussions* .
- Teplukhin, A. & Babikov, D. (2018b), 'Several Levels of Theory for Description of Isotope Effects in Ozone : Symmetry Effect and Mass Effect', *The Journal of Physical Chemistry A* p. acs.jpca.8b09025.
- Teplukhin, A., Gayday, I. & Babikov, D. (2018), 'Several levels of theory for description of isotope effects in ozone : Effect of resonance lifetimes and channel couplings', *The Journal of Chemical Physics* **149**(16), 164302.
- Thiemens, M. H. (2003), 'Nonmass-Dependent Isotopic Fractionation Processes : Mechanisms and Recent Observations in Terrestrial and Extraterrestrial Environments', *Treatise on Geochemistry* **4-9**, 1–24.
- Thiemens, M. H. (2006), 'History and applications of mass-independent isotope effects', *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **34**(1), 217–262.
-

-
- Thiemens, M. H., Chakraborty, S. & Dominguez, G. (2012), 'The Physical Chemistry of Mass-Independent Isotope Effects and Their Observation in Nature', *Annual Review of Physical Chemistry* **63**(1), 155–177.
- Thiemens, M. H. & Heidenreich, J. E. (1983), 'The Mass-Independent Fractionation of Oxygen : A Novel Isotope Effect and Its Possible Cosmochemical Implications', *Science* **219**(4588), 1073–1075.
- Thiemens, M. H. & Jackson, T. (1987), 'Production of isotopically heavy ozone by ultraviolet light photolysis of O₂', *Geophysical Research Letters* **14**(6), 624–627.
- Thiemens, M. H. & Jackson, T. (1988), 'New experimental evidence for the mechanism for production of isotopically heavy O₃', *Geophysical Research Letters* **15**(7), 639–642.
- Thiemens, M. H. & Jackson, T. (1990), 'Pressure dependency for heavy isotope enhancement in ozone formation', *Geophysical Research Letters* **17**(6), 717–719.
- Thiemens, M. H., Jackson, T. & Brenninkmeijer, C. A. M. (1995), 'Observation of a mass independent oxygen isotopic composition in terrestrial stratospheric CO₂, the link to ozone chemistry, and the possible occurrence in the Martian atmosphere', *Geophysical Research Letters* **22**(3), 255–257.
- Thiemens, M. H., Jackson, T., Mauersberger, K., Schueler, B. & Morton, J. (1991), 'Oxygen isotope fractionation in stratospheric CO₂', *Geophysical Research Letters* **18**(4), 669–672.
- Thiemens, M. H., Savarino, J., Farquhar, J. & Bao, H. (2001), 'Mass-Independent Isotopic Compositions in Terrestrial and Extraterrestrial Solids and Their Applications', *Accounts of Chemical Research* **34**(8).
- Thiemens, M. H. & Shaheen, R. (2014), 'Mass-Independent Isotopic Composition of Terrestrial and Extraterrestrial Materials', *Treatise on Geochemistry* pp. 151–177.
- Thomson, J. (1897), 'XL. Cathode Rays', *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **44**(269), 293–316.
- Tudge, A. P. (1960), 'A method of analysis of oxygen isotopes in orthophosphate—its use in the measurement of paleotemperatures', *Geochimica et Cosmochimica Acta* **18**(1-2), 81–93.
- Urey, H. C. (1932), 'A hydrogen isotope of mass 2', *Physical Review* **39**(1), 164.
- Urey, H. C. (1947), 'The thermodynamic properties of isotopic substances', *Journal of the Chemical Society (Resumed)* p. 562.
- Urey, H. C. (1948), 'Oxygen Isotopes in Nature and in the Laboratory', *New Series* **108**(2810), 489–496.
- Urey, H. C. & Rittenberg, D. (1933), 'Some Thermodynamic Properties of the H¹H², H²H² Molecule Compounds Containing H² Atom', *The Journal of Chemical Physics* **1**(2), 137–143.
- Van Wyngarden, A. L., Mar, K. A., Quach, J., Nguyen, A. P. Q., Wiegel, A. A., Lin, S.-Y., Lendvay, G., Guo, H., Lin, J. J., Lee, Y. T. & Boering, K. A. (2014), 'The non-statistical dynamics of the ¹⁸O~ +³²O₂ isotope exchange reaction at two energies', *Journal of Chemical Physics* **141**.
-

-
- Vialle, M., Touzeau, M. & Gousset, G. (1991), 'Kinetics of O(¹S) and O(¹D) metastable atoms in a DC oxygen glow discharge', *Journal of Physics D : Applied Physics* **24**(3), 301–308.
- Wasson, J. T. (2000), 'Oxygen-isotopic evolution of the solar nebula', *Reviews of Geophysics* **38**(4), 491–512.
- Weston, R. E. J. (1999), 'Anomalous or Mass-Independent Isotope Effects', *Chemical Reviews* **99**(8), 2115–2136.
- White, W. M. (2018), *Encyclopedia of Geochemistry; A Comprehensive Reference Source on the Chemistry*, -.
- Yamashita, K., Morokuma, K., Le Quéré, F. & Leforestier, C. (1992), 'New ab initio potential surfaces and three-dimensional quantum dynamics for transition state spectroscopy in ozone photodissociation', *Chemical Physics Letters* **191**(6), 515–520.
- Young, E. D., Galy, A. & Nagahara, H. (2002), 'Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance', *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**(6), 1095–1104.
- Young, E. D., Kuramoto, K., Marcus, R. A., Yurimoto, H. & Jacobsen, S. B. (2008), 'Mass-independent Oxygen Isotope Variation in the Solar Nebula', *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **68**(1), 187–218.
- Young, E. D. & Lyons, J. R. (2003), 'CO Self Shielding in the Outer Solar Nebula : An Astrochemical Explanation for the Oxygen Isotope Slope-1 Line', *34th Annual Lunar and Planetary Science Conference, March 17-21, 2003, League City, Texas, abstract no.1923* **34**.
- Young, E. D., Yeung, L. Y. & Kohl, I. E. (2014), 'On the $\Delta^{17}\text{O}$ budget of atmospheric O₂', *Geochimica et Cosmochimica Acta* .
- Young, P. J., Archibald, A. T., Bowman, K. W., Lamarque, J.-F., Naik, V., Stevenson, D. S., Tilmes, S., Voulgarakis, A., Wild, O., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Cionni, I., Collins, W. J., Dalsøren, S. B., Doherty, R. M., Eyring, V., Faluvegi, G., Horowitz, L. W., Josse, B., Lee, Y. H., MacKenzie, I. A., Nagashima, T., Plummer, D. A., Righi, M., Rumbold, S. T., Skeie, R. B., Shindell, D. T., Strode, S. A., Sudo, K., Szopa, S. & Zeng, G. (2013), 'Pre-industrial to end 21st century projections of tropospheric ozone from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP)', *Atmospheric Chemistry and Physics* **13**(4), 2063–2090.
- Yurimoto, H. & Kuramoto, K. (2004), 'Molecular Cloud Origin for the Oxygen Isotope Heterogeneity in the Solar System', *Science* **305**(5691), 1763–1766.
- Zipf, E. C. (1963), 'Measurement of the Diffusion Coefficient and Radiative Lifetime of Nitrogen Molecules in the A 3 Σ u + State', *The Journal of Chemical Physics* **38**(8), 2034–2035.

Table des figures

1.1	Représentation partielle des isotopes des éléments légers. Les isotopes stables sont représentés en orange, tandis que les radioactifs sont en bleu et les cosmogéniques en gris. Issu de White (2018)	18
1.2	Représentation graphique des compositions isotopiques de deux composés A et B et des notations δ , Δ et α de leurs compositions isotopique respectives.	23
1.3	A gauche : la représentation classique d'une liaison chimique. A droite : diagramme dans un repère orthonormé représentant les deux systèmes. A gauche le système avec deux atomes, à droite celui avec la masse simple selon la loi de Hooke.	26
1.4	Une courbe d'énergie potentielle moléculaire, en bleu sur la figure, peut être approchée en la considérant comme une parabole à proximité du puits de potentiel (en violet). La distance r_e est la distance moyenne à laquelle la masse réduite du système oscille en suivant les courbes d'énergies potentielles.	26
1.5	Fonction d'énergie potentielle d'une liaison chimique et les premiers niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique.	28
1.6	Représentation schématique de l'énergie potentielle de l'oscillateur harmonique (en vert) et du potentiel de Morse (en bleu) avec les premiers niveaux d'énergie ($n = 0, 1, \dots, 7$).	30
1.7	Diagramme des niveaux d'énergie pour la molécule d'hydrogène. Les fréquences de vibrations fondamentales issues de Huber & Herzberg (1979) valent 4401 cm^{-1} pour H_2 , 3812 cm^{-1} pour HD et 3116 cm^{-1} pour D_2	32
1.8	Représentation d'une réaction chimique et de sa courbe d'énergie potentielle. On remarque la barrière énergétique correspondant ici à la formation d'un complexe intermédiaire métastable (étape 3) avec l'énergie d'activation E_a . Les étapes 1 et 5 correspondent aux deux extrémités de la réaction, lorsque les molécules (AB ou BC) ne sont plus en interaction avec les atomes (C et A selon le côté). ΔH correspond à la différence d'enthalpie de formation des composés de part et d'autre de la barrière énergétique, et correspond de fait à l'enthalpie de la réaction $\text{AB} + \text{C} \rightleftharpoons \text{A} + \text{BC}$	42
1.9	Représentation graphique des valeurs en $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau liquide (ligne épaisse) et vapeur (ligne fine) en fonction de la fraction résiduelle de vapeur f en système ouvert et fermé. Les tendance en système fermé sont presque linéaires, alors qu'en système ouvert (distillation de Rayleigh) elles sont très incurvées et prédisent une valeur très faible pour $f = 1$. Les pointillés représentent la valeur en $\delta^{18}\text{O}$ de la vapeur d'eau initiale. Figure issue de Criss (1999)	49

1.10	Représentation graphique du processus de mélange isotopique entre deux pôles A et B de composition isotopique établie. La composition isotopique du produit du mélange est fonction des compositions isotopiques des pôles d'origine et de la contribution de chacun de ces deux pôles.	50
1.11	Compilation des signatures isotopiques de réservoirs géologiques et biologiques terrestres. Données issues de Rumble et al. (2007, 2013) , Levin et al. (2014) , Landais et al. (2006, 2008) . On remarque que les compositions isotopiques s'alignent presque parfaitement sur une droite de pente $S = 0.53$	57
1.12	À droite, un morceau de la météorite Allende tombée dans l'état de Chihuahua au Mexique, le 8 février 1968. On peut remarquer les différents types d'inclusions dans la roche, chondres circulaires et inclusions blanches riches en calcium et aluminium (CAIs). À gauche, un prélèvement d'échantillon lunaire par un astronaute Apollo.	60
1.13	Représentation dans un diagramme tri-isotopique des données acquises par Clayton et al. (1973, 1977) . On remarque que les compositions isotopiques des roches et eaux terrestres, ainsi que celles des sols lunaires s'alignent bien sur la droite prédite par la théorie du fractionnement isotopique pour les isotopes de l'oxygène, alors que les compositions des minéraux anhydres des chondrites carbonées s'alignent sur une droite de pente différente (ici mesurée à environ 1.).	61
2.1	Données obtenues par expérimentation en 1983 par Thiemens & Heidenreich, Heidenreich & Thiemens . L'origine de l'espace $\delta^{17}\text{O}$ - $\delta^{18}\text{O}$ est ici l'oxygène moléculaire initial de la réaction. Ainsi les compositions isotopiques sont exprimées relativement à la composition initiale du gaz, qui fait office de standard local.	70
2.2	Coefficients d'absorption dans la bande d'Hartley de l'ozone (2000-3000 Å), issu de Griggs (1968)	72
2.3	Représentation structurale de la molécule d'ozone O_3 déterminée par spectroscopie microonde (Greenwood & Earnshaw 1997). Image générée par ChemDraw.	73
2.4	Cycle de Chapman simplifié de la formation de l'ozone.	77
2.5	Représentations des différents cycles catalytiques des espèces oxygénées dans l'atmosphère.	78
2.6	Représentation schématique du Self-Shielding issue de Young et al. (2008) . Les épaisseurs optiques pour chacune des trois longueurs d'onde de dissociations principales d'ultra-violets, notée τ , dépendent des absorptions spécifiques des isotopologues du CO. Elles sont dépendantes des sections efficaces d'absorption σ et de la densité de la colonne de gaz. Les molécules de CO qui sont dissociées entre les limites d'opacité $\tau_{\text{C}^{16}\text{O}}$ et $\tau_{\text{C}^{17}\text{O}}$ produisent un gaz oxygéné enrichi en isotopes lourds de l'oxygène. Au delà de $\tau_{\text{C}^{17}\text{O}}$, le gaz devient opaque aux longueurs d'onde de dissociation de CO.	80
2.7	Enrichissements isotopiques des différents isotopologues et isotopomères de l'ozone. Les nombres 6, 7 et 8 signifient ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O . Issue de Mauersberger et al. (1999)	83

2.8	Taux de réaction relatifs en fonction de la différence de ZPE des molécules d'oxygène des réactions d'échanges isotopiques considérées comme voies réactionnelles. Les cercles représentent les échanges isotopiques exo- et endothermiques. Les carrés illustrent les collisions énergétiquement neutres. Les symboles pleins sont les réactions impliquant des molécules diatomiques homonucléaires, alors que les symboles vides les réactions hétéronucléaires. Figure issue de Janssen et al. (2001)	85
2.9	Représentation schématique du processus de recombinaison formant l'isotopologue $[^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}]^*$ du complexe métastable. Les surfaces d'énergies potentielles (en pointillés), les <i>Zero-Point Energy</i> pour les deux voies réactionnelles, et la ΔZPE sont montrées (mais non à l'échelle). Les molécules stables sont formées dans le puits de potentiel (partie ombrée) comme le résultat de la stabilisation du complexe métastable par collision au dessus du puits (partie blanche). Le processus de stabilisation est montré schématiquement par les flèches noires. Le complexe métastable peut se former via deux voies collisionnelles, $^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (à gauche) ou $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ (à droite). Les taux de réaction mesurés expérimentalement sont donnés au-dessus. Figure issue de Babikov, Kendrick, Walker, Schinke & Pack (2003)	89
3.1	Répartition de plasmas de laboratoire et naturels dans les gammes de températures et de densités électroniques.	93
3.2	Températures électroniques (T_e) et température du gaz (T_g) en fonction de la pression dans un plasma d'Argon. L'aire orange représente la gamme de pression des plasmas utilisés durant les travaux de cette thèse.	94
3.3	Diagramme représentatif des différents types de collisions dans un plasma.	97
3.4	Potentiel de Morse d'une molécule diatomique (AB). En abscisse la distance inter-atomique et en ordonnée l'énergie de la liaison. On remarque que les transferts d'énergies vibrationnelles d'état ν en état ν peuvent se terminer par une dissociation ($\text{A} + \text{B}$)	98
3.5	Fonction de distribution des vitesses de CO_2 , O_2 et O et vitesses moyennes.	103
3.6	Fonction de distribution des énergies des électrons avec comme paramètre énergétique la probabilité maximale d'énergie fixée à 3 eV.	104
3.7	Schéma des réactions chimiques dans un plasma simple d' O_2 . La flèche partant d'une espèce exprime une réaction chimique impliquant cette espèce avec celle annotée sur la flèche pour produire l'espèce indiquée par la flèche.	107
4.1	Schéma simplifié d'une enceinte à plasma, avec la source d'énergie qui provoque la formation et l'entretien du plasma.	112
4.2	GMS200 MW Generator	113
4.3	Cavité McCarroll	113
4.4	Schéma simplifié de l'enceinte à décharge électrique. Grâce aux deux sorties à septum imperméable au vide, il est possible de choisir de placer une ou deux électrodes dans le système.	114
4.5	Représentation schématique du premier nébulotron utilisé durant ces travaux de thèse.	115
4.6	Succession d'ampoules pour les expérimentations de décharges plasmas	116
4.7	Système expérimental pour décharges électriques en dynamique.	118
4.8	Pressions de Vapeur Saturantes (PVS) de O_2 et O_3 entre 50 et 100 K. Calculs à partir des données de Brower & Thodos (1968) et Stull (1947)	120

4.9	Compositions isotopiques des gaz références mesurées avant chaque expérience.	121
4.10	Système expérimental mis en place par Daniil Marinov durant ses expérimentations sur les effets de parois dans des décharges radio-fréquence. Le protocole est conçu de manière à ce qu'après une première décharge dans du $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$, le réacteur est nettoyé de toute trace de gaz pendant une dizaine de minute avant de subir une seconde décharge dans du O_2 à composition naturelle. Les scans de masse réalisés sur le $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ après la première décharge et sur les O_2 après une seconde décharge sont présentés dans le figuré de droite. On observe un enrichissement en isotope lourd de l' O_2 non négligeable de l' O_2 après la seconde décharge, signe que du ^{18}O en grande quantité s'est retrouvé adsorbé sur les parois et s'est désorbé lors de la seconde décharge.	123
5.1	Représentation graphiques des données acquises avec le dispositif à décharge dynamique. Comparaison des deux régressions linéaires, suivant si le point origine est pris en compte (figure de droite) ou non (figure de gauche). Les barres d'erreur à 2σ sont incluses dans les points.	132
5.2	Compositions isotopiques du dioxygène et de l'ozone issus des sept expériences décrites ci-dessus, regroupées par système expérimentaux. Les droites de tendances sont représentées pour chacune des séries d'expériences, avec leur intervalle de confiance à 95% sans considérer le point origine dans la régression. Les barres d'erreur à 2σ sont incluses dans les points.	133
5.3	Fractionnement isotopique indépendant de la masse en fonction du temps de réaction pour les décharges statiques. Les barres d'erreur à 2σ sont incluses dans les points.	133
5.4	Comparaison des résultats acquis durant nos travaux avec ceux de la littérature proche (Bains-Sahota & Thiemens 1987, Thiemens & Jackson 1987, Morton et al. 1990, Janssen & Tuzson 2010). On remarque une tendance globale pour les points mesurés sur l'ozone, et ceux mesurés sur l'oxygène résiduel. Les droites ne sont pas confondues mais symétriques par rapport à l'origine - qui correspond au dioxygène de départ des expériences.	136
5.5	Mesures réalisées sur les huit expériences à pression variable. Sont données les droites de fractionnement de masse et de fractionnement indépendant de la masse ainsi que la droite de régression des données prises dans leur ensemble. Les barres d'erreur à 2σ sont incluses dans les points.	138
5.6	Données expérimentales liées par expérience. Les courbes ne sont pas calculées, mais représentées empiriquement pour donner une idée des tendances et des comportements isotopiques du réservoir résiduel. Les barres d'erreur à 2σ sont incluses dans les points.	143
5.7	Représentation de la variation de la composition isotopique en ^{18}O en fonction de l'avancement de la réaction. On remarque les virages isotopiques lorsque les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ stagnent puis remontent. Les barres d'erreur verticales à 2σ sont incluses dans les points, l'erreur sur le calcul de la fraction résiduelle est indéterminée.	145
6.1	Calcul des valeurs de α^{17}_{eq} et α^{18}_{eq} entre l'ozone formé et l' O_2 du réservoir en fonction de la température.	161

6.2	Variations de η en fonction du temps de vie $\bar{\tau}$ pour les deux isotopologues de l'ozone $^{49}\text{O}_3$ et $^{50}\text{O}_3$ avec toutes les voies réactionnelles calculées et normalisées. Les points et les cercles ouverts représentent les données calculées par Reinhardt & Robert (2013) pour η_{17} et η_{18} , respectivement. Les courbes représentent les approximations par les fonctions données précédemment.	165
6.3	Calcul des valeurs de α^{17}_{eq} et α^{18}_{eq} entre l'ozone formé et l' O_2 du réservoir en fonction de $\bar{\tau}$, à $T = 200$ K.	166
6.4	Représentation dans un espace δ - δ des variations des compositions isotopiques de l' O_2 résiduel lorsque le temps de vie initial $\bar{\tau}$ varie (en haut) entre 25 et 75 ps avec $T = 200$ K fixe, et lorsque la température T varie (en bas) entre 80 et 1000 K avec $\bar{\tau} = 30$ ps.	169
6.5	Résultats expérimentaux de l'expérience #6 (ronds) et modélisation avec une température de 200 K et un temps de vie initial de $\bar{\tau} = 26.9$ ps.	170
6.6	Représentation schématique des travaux de modélisation réalisés sur les données expérimentales de la décharge #6. En haut, la courbe de $^m\alpha = f(\bar{\tau})$ donnant l'évolution du facteur de fractionnement isotopique en fonction du temps de vie. En bas, les données expérimentales permettent de fixer le temps de vie moyen des complexes donnant ozone initial (ici 26.9 ps) et de lire les temps de vie moyen aux points de mesures à des pressions plus basses. Sont replacées dans la courbe du haut les valeurs de $\bar{\tau}$ déduites de la relation avec la pression.	171
6.7	Relation entre $\bar{\tau}$ et P . Les points représentent les résultats du modèle pour l'expérience #6, la courbe pleine est la corrélation donnée à l'équation 6.43 et les courbes en pointillés les intervalles de confiance à 95%.	172
6.8	Compositions isotopiques de l'oxygène résiduel pour les expériences #1, #6 et #8. Valeurs expérimentales (symboles) et modélisées (courbes).	173
6.9	Modélisation des compositions isotopiques dans un espace δ/δ et calcul des pentes théoriques par régression linéaire.	175
6.10	Modélisation des compositions isotopiques $\delta^{17}\text{O}$ selon le modèle de la distillation de Rayleigh avec un α constant issu de la modélisation présentée au chapitre 6 (en noir) et issu des lois théoriques de Rayleigh (en bleu) pour une température de 200 K.	177
6.11	Modélisation des compositions isotopiques $\delta^{17}\text{O}$ selon le modèle de la distillation de Rayleigh avec un α variant à chaque pas de temps, pour une température de 200 K et un temps de vie moyen initial de 26.9 ps.	178
6.12	Modélisation des compositions isotopiques $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$ de l'ozone cumulé pour quatre décharges théoriques à 200 K avec des temps de vie moyen $\bar{\tau}$ initiaux variant de 25 à 50 ps.	179
7.1	Relation entre le temps de vie moyenné $\bar{\tau}$ et le temps de vie minimum τ_{min} . Les différences entre $^{17}\bar{\tau}$ et $^{18}\bar{\tau}$ sont négligeable à cette échelle. Figure issue de Reinhardt & Robert (2013).	190
7.2	Table des éléments chimiques de Dalton (1808)	209
7.3	Portrait de F. August Kekulé sur un timbre de 1979 au coté de la découverte qui lui apportera la renommée internationale et historique : la découverte de la formule chimique du benzène.	213
7.4	Page de garde du " <i>Sunto di un corso di philosophia chimica</i> " ou " <i>Résumé d'un cours de philosophie chimique</i> " de Stanislao Cannizzaro.	214

7.5	Vis tellurique de Chancourtois, publiée en 1862, et une représentation actuelle sur un cylindre. Même si son idée passera inaperçue à l'époque, elle est visionnaire. L'utilisation d'une périodicité de 16 est, notamment, à l'origine de l'idée de table dite <i>périodique</i> et de redondance dans les propriétés chimiques des éléments.	216
7.6	Première table périodique de Mendeleev (1869)	217
7.7	Le premier spectrographe de Francis Aston en 1920.	218
7.8	Représentation schématique et générale d'un spectromètre de masse. En appliquant successivement un champ électrique puis un champ magnétique, le spectromètre sépare les faisceaux d'ions selon leur masse, et des collecteurs spécifiques sont capables de quantifier chacun de ces faisceaux et de donner une mesure de la composition isotopique.	219
7.9	Lettre Einstein-Szilárd envoyé au président Roosevelt en 1939.	222

Liste des tableaux

1.1	Caractéristiques des isotopes de l'oxygène. Abondances issues de Meija et al. (2016)	22
1.2	Calcul des grandeurs vibrationnelles des isotopologues de H ₂ , les valeurs des termes $\tilde{\nu}$, $x_e\tilde{\nu}$ et D_0 sont issues des tables de Huber & Herzberg (1979) . Les autres données du tableau sont issues des calculs décrits dans le paragraphe précédent.	31
1.3	Caractéristiques physiques et chimiques de l'oxygène.	52
2.1	Isotopologues et isotopomères de O ₃	74
2.2	Taux de réaction des différentes voies réactionnelles mesurés expérimentalement par Anderson et al. (1997) , Mauersberger et al. (1999) , Janssen et al. (1999) relatifs à la voie majoritaire ($^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O} \rightarrow ^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$). Les résultats ont été obtenus dans un mélange de gaz O ₂ / N ₂ à 200 Torr et à température ambiante. Certaines molécules d'ozone peuvent être formées par différentes collisions O + $^{32}\text{O}_2$, dont les contributions connues sont données.	84
3.1	Vitesses, énergies et températures cinétiques de CO ₂ , $^{32}\text{O}_2$ et O.	103
3.2	Caractéristiques physiques simples des espèces chimiques d'un plasma d'oxygène.	106
3.3	Expressions et estimation des différents taux de réactions à $T_e = 3\text{eV}$ pour les réactions R1 à R12. Références : Lee et al. (1994) , Eliasson & Kogelschatz (1986) , Vialle et al. (1991) , Laher et al. (1988) , Phelps & Fridman (1990) et Zipf (1963)	108
4.1	Mesures isotopiques des blancs réalisées préalablement à chacune des expériences de décharge. Les labels des échantillons font références aux expériences, les labels A à G correspondant aux expériences de comparaisons entre systèmes expérimentaux (voir section 1 du chapitre suivant), les labels 1 à 8 correspondant, quant à eux, aux expériences réalisées à pression variable pour les décharges à haute fréquence statiques à une électrode.	121
5.1	Résultats des expériences réalisées sur les différents systèmes expérimentaux statiques et dynamiques et avec des sources décharges ou micro-ondes.	131

5.2	Compositions isotopiques en oxygène de l’ozone lors de décharges haute-fréquence en statique déduites à partir des bilans de masse de la réaction. On remarque que les $\delta'_{\text{O}_{3,\text{th}}}^{18}\text{O}$ montrent un enrichissement élevé de l’ozone en isotopes lourds, bien que la cinétique de la réaction soit beaucoup plus lente que dans le cas de la décharge en système ouvert et dynamique. On notera également que la composition isotopique de l’ozone mesuré dans le cas de l’expérience G (échantillon G.4) montre bien une signature isotopique cohérente avec celle déduite du calcul.	132
5.3	Résultats des expériences de décharge Haute-Fréquence à pression variable. Les pressions données sont les pressions de début et de fin de la décharge. Les pressions ont été normalisées à la pression initiale pour refléter au minimum l’impact des prélèvements pour les mesures. La pression de la mesure m vaut $P_m = \left(1 - \frac{P_i - P_f}{P_i}\right) \times P_{m-1}$, avec P_i et P_f les pressions initiales et finales de chaque étape de la décharge. * : cette mesure de pression est anormale, et peut être due à un sursaut, problème fréquent, de la jauge lors de la décharge.	137
6.1	Réactions considérées dans notre modèle cinétique, leurs taux de réaction et leur label.	155
6.2	Calcul des constantes d’équilibre de la réaction d’échange isotopique $\text{O} + \text{O}_2$ selon l’approximation de Janssen & Tuzson (2010) et selon nos calculs des fonctions de partition à une température de 200 K.	159
6.3	Paramètres empiriques de corrélation gaussienne pour la relation $\eta = f(\tau)$ estimés à partir des données de Reinhardt & Robert (2013) . Le R^2 est donné à titre indicatif.	166
6.4	Résultats de l’expérience #6 de décharge Haute-Fréquence. Les pressions données sont les pressions de début et de fin de la décharge.	170
6.5	Modélisation des pentes des courbes isotopiques dans l’espace δ - δ pour des τ variables, avant et après le virage isotopique.	176
6.6	Valeurs des pentes modélisées des compositions isotopiques de l’ozone dans un espace δ - δ pour différents temps de vie moyen initiaux.	179