

le dossier

Molécules interstellaires et photochimie dans l'espace
Sydney Leach et Edmond Amouyal, coordinateurs



**l'actualité
chimique**

publié avec le numéro n° 315 de L'Actualité Chimique, janvier 2008

Molécules interstellaires et photochimie dans l'espace

Introduction

Sydney Leach et Edmond Amouyal, coordinateurs

Lors de la préparation des numéros thématiques « Interaction photon-matière : de la photochimie aux photosciences » [1] consacrés aux développements des recherches entreprises en France depuis une douzaine d'années en photochimie, il est apparu clairement qu'il fallait étendre le thème « Photochimie dans l'espace » aux molécules interstellaires et à celles des atmosphères planétaires. Par certains aspects, ce thème élargi porte sur les molécules prébiotiques. Les mécanismes de formation et de destruction de telles molécules restent en partie spéculatifs et nécessitent plus que jamais de mener des recherches en laboratoire. Ces divers aspects revêtent une importance certaine pour l'exobiologie et pour une meilleure compréhension de l'origine de la vie sur Terre.

En l'état actuel de nos connaissances, la photochimie semble régir la chimie de nombreuses molécules simples détectées dans les milieux cométaires, interstellaires et dans les atmosphères planétaires. Et en amont de la photochimie, il y a la spectroscopie et la photophysique. La spectroscopie sert à identifier les atomes et molécules, ainsi que leur état (gazeux, liquide, solide), température, abondances, etc. La photophysique se base sur la spectroscopie pour déterminer les voies et les probabilités d'absorption en fonction de l'énergie photonique incidente, puis elle permet de déterminer les voies radiatives et non radiatives (y compris la dissociation et l'ionisation) de relaxation de l'énergie absorbée.

Les conditions physiques dans les milieux interstellaire, circumstellaire, atmosphères planétaires et cométaires, où l'importance des réactions photochimiques est grande, sont très variées. Elles couvrent une large gamme de températures : depuis 2,7 K correspondant au rayonnement de fond cosmologique, jusqu'à plusieurs milliers de degrés K dans les atmosphères stellaires, ainsi que des domaines de densité de la matière depuis 10^2 cm^{-3} dans des nuages diffus interstellaires jusqu'aux pressions très élevées observées dans les atmosphères de planètes géantes.

L'interprétation des données obtenues par des observatoires terrestres ou satellitaires et des missions spatiales nécessite de simuler au laboratoire les processus physico-chimiques en question. La nature et l'échelle des simulations peuvent être très variées. Par exemple, il faut faire la synthèse de molécules rares afin de mesurer leurs spectres optiques ou de radiofréquences en vue de pouvoir comparer des observations spectroscopiques astronomiques avec des mesures spectroscopiques effectuées dans des conditions spatiales ou interstellaires simulées. Notons également que des travaux théoriques sont importants dans ce domaine, en particulier concernant la spectroscopie et la photochimie moléculaires dans des conditions physiques difficiles à reproduire au laboratoire, ainsi que pour modéliser les processus ayant lieu dans des milieux astrophysiques.

Les contributions des différents auteurs dans ce cahier spécial de *L'Actualité Chimique* s'inscrivent dans la trame esquissée ci-dessus. J.-L. Lemaire et ses collègues décrivent les travaux menés dans leur laboratoire pour simuler les processus de formation de l'hydrogène moléculaire – la molécule la plus répandue dans l'univers – par chimie hétérogène sur des grains de poussières interstellaires. Ces processus fondamentaux où intervient la chimie des surfaces sont mal connus. Ils font l'objet de travaux dans les quelques laboratoires dans le monde où l'on a pu construire l'équipement complexe nécessaire.

Les travaux de S. Boyé-Péronne et D. Gauyacq concernent des expériences de photolyse moléculaire en phase gazeuse effectuées au laboratoire, y compris par des sources de rayonnement

synchrotron et en utilisant diverses techniques d'analyse spectroscopique. Ils portent sur des petites molécules hydrocarbures jouant un rôle important dans la chimie du carbone interstellaire et circumstellaire, ainsi que dans des atmosphères planétaires et cométaires, en particulier par les réactions où prennent part des radicaux libres issus de la photolyse de ces composés.

Des études de laboratoire portant sur l'atmosphère de Titan et sur la chimie interstellaire sont présentées par I. Couturier-Tamburelli *et al.* Il s'agit de la photochimie des cyanopolynes dans des matrices et associés à l'eau. Les résultats permettent de proposer de nouvelles voies de formation de molécules dans le milieu interstellaire, y compris de certaines molécules précurseurs de bases nucléiques. La plupart des travaux présentés dans ce cahier comportent des aspects de chimie hétérogène. L'intervention de la phase solide dans la formation et la destruction de molécules en milieu astrophysique deviennent de plus en plus évidents de nos jours.

La contribution de M.-C. Gazeau *et al.* montre la gamme très vaste des études de spectroscopie et de photochimie qu'ils ont entreprises, souvent dans des conditions simulant celles des milieux astrophysiques, ce qui a nécessité le développement et la construction de nouveaux outils techniques. Ces études permettent l'interprétation des observations spectroscopiques sur les atmosphères planétaires obtenues surtout lors de missions spatiales. C'est ainsi qu'il est possible d'identifier et de déterminer l'abondance des espèces observées. Les objectifs nécessitent également de développer des modèles théoriques permettant de comprendre les processus physico-chimiques ayant lieu dans ces milieux astrophysiques. Les travaux détaillés et portant sur l'atmosphère de Titan sont particulièrement importants et ont des retombées en exobiologie.

Ce dossier spécial ne donne qu'un petit aperçu de la richesse et de la variété des recherches existantes dans le domaine des molécules interstellaires et de la photochimie dans l'espace, développées en particulier en France. Le caractère de recherche à la frontière des connaissances dans le domaine de l'espace – qui intéresse le grand public et enthousiasme des jeunes chercheurs – est évident dans les travaux présentés ici. Ces derniers témoignent que la photochimie dans l'espace est capable d'un grand avenir scientifique, propulsée par le développement formidable de l'astrophysique spatiale.

[1] a) « La photochimie pour mieux vivre », T.-H. Tran-Thi, E. Amouyal (coord.), *L'Act. Chim.*, 2007, 308-309; b) « La photochimie pour transformer la matière », E. Amouyal, T.-H. Tran-Thi (coord.), *L'Act. Chim.*, à paraître en mars 2008.



S. Leach

Sydney Leach

est directeur de recherche émérite du CNRS*, « Honorary Fellow of the Royal Society of Chemistry », « Fellow of the Royal Society » et Docteur Honoris Causa de la Freie Universität Berlin.

Edmond Amouyal



E. Amouyal

est directeur de recherche au CNRS** et président du Groupe Français de Photochimie de la SFC.

* Laboratoire d'étude du rayonnement et de la matière en astrophysique (LERMA), Observatoire de Paris-Meudon, 92195 Meudon.

Courriel : sydney.leach@obspm.fr

** Laboratoire des solides irradiés, École polytechnique, 91128 Palaiseau. Courriel : edmond.amouyal@polytechnique.edu

La formation de molécules dans le milieu interstellaire

À la recherche des mécanismes de formation de la molécule H₂ sur les grains de poussière interstellaire : l'expérience FORMOLISM

Jean-Louis Lemaire, Jean-Hugues Fillion, François Dulieu, Anouchah Momeni, Saoud Baouche, Lionel Amiaud et Vincent Cobut

Résumé

Plus de 120 molécules sont observées dans le milieu interstellaire et la question de leur mécanisme de formation se pose évidemment. C'est le cas pour la plus simple d'entre elles, la molécule d'hydrogène. Alors qu'elle joue un rôle primordial dans la description de la dynamique du milieu interstellaire, notre connaissance de ses mécanismes de formation par catalyse hétérogène sur les grains de poussière demeure encore insuffisante. Cette réaction est étudiée ici à l'aide de l'expérience FORMOLISM, dans le cas des surfaces de glaces d'eau typiques de celles qui recouvrent les poussières du milieu interstellaire dense et froid. Les techniques d'ultravide, cryogénie, jets atomiques, spectrométrie de masse et spectroscopie UV sont réunies dans le but d'étudier les nombreux paramètres qui régissent l'efficacité de la réaction et son bilan énergétique. L'étude préliminaire de la désorption de l'hydrogène moléculaire s'est révélée indispensable à l'interprétation des expériences de formation. Nous avons mesuré les distributions d'énergie d'adsorption de H₂, HD et D₂ sur différents types de glaces d'eau. Un mécanisme de ségrégation isotopique a été mis en évidence, d'importance certaine pour expliquer le développement d'une chimie deutérée sur les manteaux de glace. Les expériences préliminaires sur la formation révèlent des différences de comportement entre glaces amorphes poreuses et non poreuses.

Mots-clés

Astrophysique, astrochimie, milieu interstellaire, grains interstellaires, adsorption/désorption, formation de molécules, glace d'eau, ségrégation isotopique.

Abstract

Formation of molecules in the interstellar medium. In search for formation mechanisms of molecular H₂ on the interstellar dust grains: the FORMOLISM experiment

More than 120 molecules are observed in the interstellar medium. The question obviously arises of their formation mechanisms. It is still the case for the simplest of them, the hydrogen molecule. Although it plays a role of paramount importance in the description of the dynamics of the interstellar medium, our knowledge of its reaction of formation by heterogeneous catalysis on dust grains still remains insufficient. This reaction is studied here using the FORMOLISM experimental setup, in the case of water ice surfaces typical of those which cover dust grains in the dense and cold interstellar medium. Techniques of ultra-high vacuum, cryogenics, atomic jets, mass spectrometry and UV spectroscopy are assembled together with the aim of studying the many parameters which govern the reaction efficiency and its energy balance. The preliminary study of molecular hydrogen desorption appeared essential to the interpretation of the experiments on formation. We have measured the distributions of adsorption energy for H₂, HD and D₂ on various types of water ices. An isotopic segregation mechanism has been highlighted which could be of great importance to explain the occurrence of a deuterated chemistry at the surface of icy mantles. Preliminary experiments on molecules formation reveal the different behaviour of porous and nonporous ices.

Keywords

Astrophysics, astrochemistry, interstellar medium, interstellar grain, adsorption/desorption, molecules formation, water ice, isotopic segregation.

Le contexte astrophysique

Plus de cent vingt molécules différentes ont été observées à ce jour dans le milieu interstellaire (MIS). Comme son nom l'indique, le terme « milieu interstellaire » englobe tout l'espace qui se trouve entre les étoiles ou à leur voisinage. Derrière un vocable simple, il recouvre en fait toute une variété de régions de densité, température et mode d'excitation très différents (*tableau 1*) [1] : depuis des nuages diffus peu denses et chauds jusqu'à des nuages denses et froids au sein desquels des condensations vont se former qui pourront conduire à la formation de nouvelles étoiles. Trois questions fondamentales pour la connaissance de ce milieu et de son évolution sont toujours sans réponses : (i) comment expliquer

l'abondance de l'hydrogène sous forme moléculaire H₂ ; (ii) quels sont les mécanismes réactionnels à l'origine des molécules simples ou complexes formées à partir des constituants principaux de ce milieu (H, O, N ainsi que C) ; (iii) comment expliquer, dans certaines régions, l'abondance anormale par rapport à la proportion galactique de molécules deutérées (c'est le cas des régions de formation d'étoiles de faible masse) ? La compréhension des mécanismes de formation de toutes ces molécules est une étape capitale puisque ce sont eux qui vont déterminer l'évolution et la dynamique dans les différents types du milieu interstellaire. Ce sont eux en particulier qui vont régir l'évolution de la formation des étoiles, depuis le grand nuage moléculaire primitif jusqu'à la formation de cœurs pré-stellaires denses.

Glossaire

Les mots suivis d'un astérisque* dans le texte sont définis ci-dessous.

ALMA (« Atacama Large Millimeter Array ») : réseau de 64 antennes radio-télescopes de 12 m dans le domaine millimétrique et sub-millimétrique (projet international : Europe, Japon, États-Unis et Chili).

FORMOLISM : formation de molécules dans le milieu interstellaire (« FORmation of MOlecules in the InterStellar Medium »).

FT-RAIRS : « Fourier Transform Reflection Absorption InfraRed Spectroscopy ».

Herschel : observatoire spatial de l'ESA (« European Space Agency », Agence spatiale européenne), radio-télescope de 3,5 m, dans le domaine de l'infrarouge lointain au submillimétrique, pour l'exploration de la formation des étoiles et des galaxies (lancement 2008).

ISO (« Infrared Space Observatory ») : observatoire spatial de l'ESA (« European Space Agency », Agence spatiale européenne), 1995-2006.

LERMA/LAMAp : Laboratoire atomes et molécules en astrophysique. Localisé à l'Université de Cergy-Pontoise, c'est un laboratoire membre du LERMA (Laboratoire d'étude du rayonnement et de la matière en astrophysique), Observatoire de Paris, dans le cadre de l'UMR 8112 du Ministère de l'Éducation nationale et du CNRS. Le LERMA regroupe des laboratoires de l'Observatoire de Paris et de Meudon, de l'ENS et des Universités Paris 6 et Cergy-Pontoise.

MIS : milieu interstellaire.

NAOS-CONICA (« Nasmyth Adaptive Optics System-COoled Near Infrared CAmera ») : instrument de l'un des VLT* pour l'observation et la spectroscopie à haute résolution spatiale (optique adaptative) dans l'infrarouge proche.

OMC1 : « Orion Molecular Cloud 1 ».

pc : parsec, unité de longueur, distance à laquelle une UA* est vue sous un angle de une seconde d'arc (1 pc = 206-265 UA).

QMS : « Quadrupole Mass Spectrometer ou Spectrometry ».

REMPI : « Resonantly Enhanced Multi Photon Ionization ».

Stardust : Mission NASA (« National Aeronautics and Space Administration », Agence spatiale des États-Unis) qui a collecté des échantillons de comètes.

TDS : « Thermal Desorption Spectroscopy ».

TOF-MS : « Time Of Flight Mass Spectrometry ».

TPD : « Thermally Programmed Desorption ».

UA : Unité Astronomique (distance moyenne Terre/Soleil).

VLT-ESO (« Very Large Telescope-European Southern Observatories ») : quatre télescopes de 8,2 m de diamètre installés au Chili.

Le nombre croissant de données spectroscopiques (résultant d'observations au sol ou par satellites) sur H₂ et les autres molécules en phase gazeuse comme sur les matériaux constituant les grains de poussière interstellaire (comme ceux rapportés récemment par la mission Stardust*) renforce simultanément le besoin croissant de connaissances sur les interactions entre espèces atomiques et moléculaires, et principalement l'hydrogène, l'oxygène et l'azote (ainsi que les autres gaz ambiants) et divers matériaux représentatifs des grains, de nature et composition (matières carbonées, silicates, glaces) et de morphologie (amorphe, cristalline) variées, pour une vaste gamme de températures (8 K-10³ K).

Si une partie des molécules complexes observées dans le milieu interstellaire peut résulter de chaînes de réactions impliquant des ions et/ou des radicaux en phase gazeuse, par contre, certaines molécules d'importance fondamentale pour la compréhension de la formation stellaire ne peuvent se former efficacement en phase gazeuse mais nécessitent le rôle indispensable d'un médiateur – les grains de poussière interstellaire – pour activer des réactions de chimie catalytique entre atomes à leur surface. La plupart de ces réactions

Tableau I - Les différentes phases du milieu interstellaire [1].
n : densité d'hydrogène, M : masse en unités de masse solaire M_⊙.

Phase	Milieu	n (cm ⁻³)	T (K)	M (10 ⁹ M _⊙)
Ionisée	coronal	10 ⁻³	10 ⁶	–
	diffus	0,1	8 000	1,0
Neutre	chaud	0,5	8 000	2,8
	froid	50	80	2,2
Moléculaire		10 ² -10 ⁶	10	1,3

sont encore presque totalement méconnues. Le premier exemple est celui de H₂ qui est l'espèce moléculaire la plus importante dans l'Univers car 1) la plus abondante ; 2) entrant dans tous les schémas réactionnels en phase gazeuse conduisant à la formation d'autres molécules ; et 3) fournissant un mécanisme de refroidissement des nuages interstellaires favorisant la formation stellaire et influençant donc forme et dynamique des galaxies. D'autres exemples concernent des molécules simples comme CO₂ (observé quasi exclusivement en phase solide) et H₂O (constituant majoritaire du manteau de glace des grains interstellaires dans les nuages denses). Les mêmes questions se posent pour O₂ et N₂, qui ont toutes les deux été observées récemment dans le milieu interstellaire, et pour les molécules de plus en plus complexes auxquelles elles peuvent donner naissance. De plus, aucun modèle physico-chimique ne parvient à expliquer l'abondance avec laquelle certaines molécules sont parfois observées, pas plus que les abondances isotopiques de leurs variétés deutérées. À la suite de quelles interactions, par quels mécanismes réactionnels ces molécules se forment-elles dans les conditions du MIS* et quel est le bilan énergétique de chaque processus de formation ? Résoudre ces questions est la finalité principale assignée à notre programme d'astrophysique de laboratoire.

L'avènement prochain d'une nouvelle génération d'instruments en radioastronomie millimétrique – avec le satellite Herschel puis avec le radiotélescope interférométrique ALMA – va révolutionner notre connaissance du milieu interstellaire, et pour ce dernier instrument, tant par sa résolution angulaire que par sa sensibilité dans tout le domaine des ondes millimétriques. De nouvelles espèces chimiques complexes plus rares comme les espèces deutérées, indétectables avec les instruments actuels, vont pouvoir être observées et des rapports isotopiques vont pouvoir être mesurés avec précision. L'interprétation des observations se fera par le biais de modèles de physico-chimie du milieu interstellaire. Mais pour être réalistes, ces modèles devront incorporer les données d'astrophysique de laboratoire, actuellement manquantes, que nous avons commencé à mesurer.

L'hydrogène moléculaire dans le milieu interstellaire

Un exemple de l'omniprésence de la molécule H₂ dans le milieu interstellaire est donné par la figure 1 qui présente une partie de la région très complexe OMC1* située au sud du célèbre objet BN (Becklin-Neugebauer), très lumineuse dans l'infrarouge. Sur cette image trichrome en fausses couleurs, l'émission de l'hydrogène moléculaire à 2,12 μm est codée en rouge tandis que l'émission des continus à 2,24 et 2,27 μm est codée en vert et bleu, respectivement. Ainsi, l'émission des étoiles et celle du continu apparaissent en blanc. La transition de H₂ à 2,12 μm est une transition quadrupolaire interdite, c'est-à-dire ayant une très faible probabilité de se

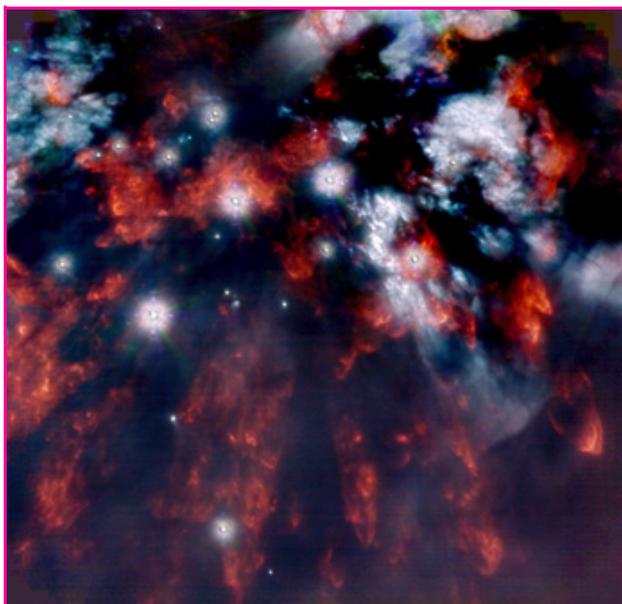


Figure 1 - Région sud de OMC1* (MLT-ESO*, instrument NAOS-CONICA*).

Voir [19] pour d'autres références à nos travaux dans ce domaine.

produire ; son observation indique donc que la densité de colonne de molécules excitées sur la ligne de visée est très grande. En effet, l'image couvre un champ d'environ $32'' \times 32''$, c'est-à-dire qu'à la distance de OMC1 (~ 450 pc*) il a une étendue de 0,07 pc (ou 14 500 UA*). Ainsi, la structure en forme d'accent, à droite dans le quart inférieur droit de la figure, a donc des dimensions moyennes d'environ $1''$, soit 500 UA (environ dix fois le rayon du système solaire). L'hydrogène moléculaire, dissocié en atomes au voisinage des étoiles sous l'effet de leur fort rayonnement UV ou des ondes de choc créées lors de leur formation, se recombine sur les grains de poussière interstellaire dans les zones protégées des sources d'excitation précédentes. Une partie de l'énergie libérée dans la réaction de formation (4,5 eV) peut produire H_2 dans des états vibrationnellement et rotationnellement excités du niveau fondamental de cette molécule. Un rayonnement à $2,12 \mu m$ (entre autres) est alors émis qui contribuera à refroidir le nuage. L'autre partie de l'énergie peut être soit transmise à la molécule sous forme d'énergie cinétique, soit transférée sous forme de chaleur au grain ; ces deux processus contribueront à chauffer le nuage. La synthèse des processus possibles est donnée sur la figure 2. C'est du bilan thermique global que résulteront la physico-chimie et par voie de conséquence l'évolution dynamique du nuage. Il est donc de la plus haute importance d'étudier les processus de formation moléculaire au laboratoire.

L'expérience FORMOLISM

L'expérience FORMOLISM (pour « FORMation of MOlecules in the InterStellar Medium ») a été construite au LERMA/LAMAp* pour étudier la formation de molécules dans le milieu interstellaire. Afin de travailler au laboratoire dans les conditions les plus proches possibles de celles du milieu interstellaire, il est indispensable de disposer

d'une enceinte ultravide (on atteint des pressions inférieures à 10^{-10} mbar après évacuation) ainsi que d'échantillons ultrafroids (on travaille jusqu'à 8 K).

Le dispositif expérimental

La figure 3 présente le schéma de principe de l'expérience avec les différents diagnostics qui la composent. Il s'agit d'une enceinte ultravide équipée de trois systèmes de pompage (turbo-moléculaire 1 000 L/s, ionique et à sublimation de titane). Avant toute série d'expériences, cette enceinte doit être évacuée jusqu'à $150^\circ C$ pendant plusieurs jours afin d'éliminer le plus possible les gaz résiduels (le plus difficile à éliminer étant H_2). De la sorte, la pression de base dans

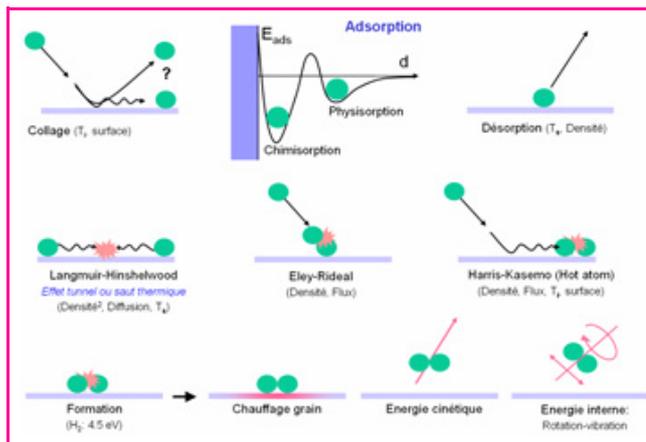


Figure 2 - Les trois lignes de cette figure décrivent successivement : 1) les processus de collage et de désorption ; 2) trois schémas réactionnels théoriques conduisant à la formation d'une molécule ; et 3) les trois modes de transfert de l'énergie de formation.

Pour chacun de ces processus sont donnés les paramètres importants qui les gouvernent : T_i la température des atomes incidents, la densité d'atomes sur la surface, T_s la température de surface et le flux d'atomes incidents.

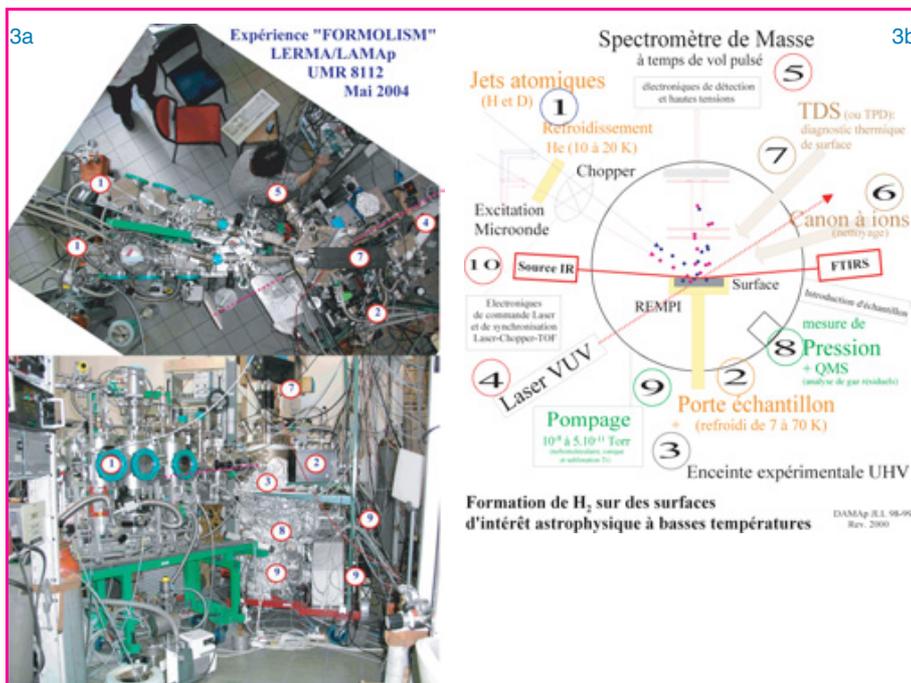


Figure 3 - L'expérience FORMOLISM*.

1) Jets de gaz atomique et/ou moléculaire, 2) cryogénérateur, 3) enceinte ultravide, 4) laser UV, 5) spectromètre de masse à temps de vol, 6) nettoyage de surface (non implanté), 7) spectromètre de masse à quadrupole, 8) mesures de pression, 9) pompages, 10) spectroscopie infrarouge à incidente rasante (en cours d'installation).

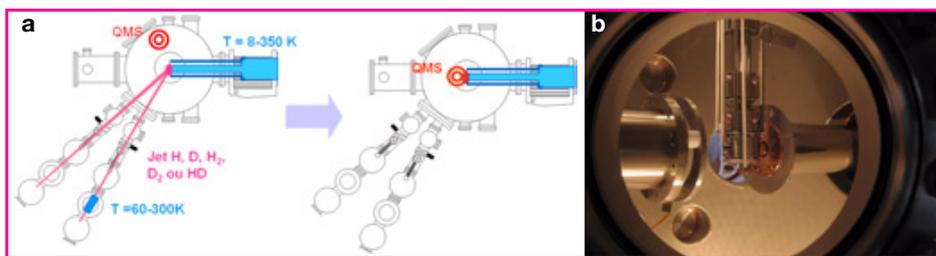


Figure 4 - Schéma d'une expérience de TPD*.

a) Dépôt de gaz (atomique ou moléculaire) sur l'échantillon, b) insertion du QMS* devant l'échantillon. La photo est vue dans l'axe des jets.

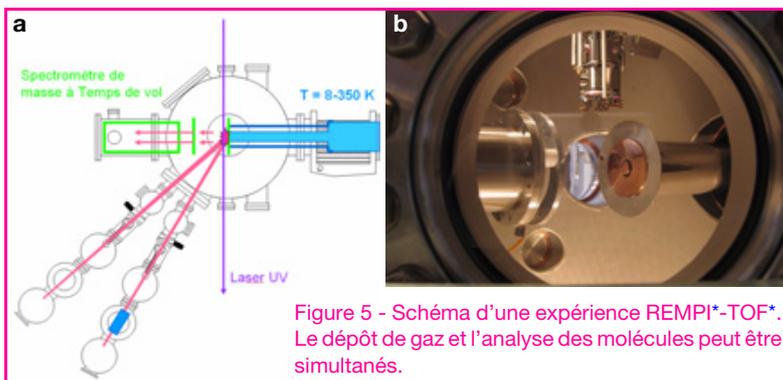


Figure 5 - Schéma d'une expérience REMPI*-TOF*. Le dépôt de gaz et l'analyse des molécules peut être simultanés.

l'enceinte est d'environ 5.10^{-11} mbar. L'échantillon à étudier est déposé sur un petit cylindre de cuivre fixé à l'extrémité du doigt froid d'un cryogénérateur capable d'atteindre théoriquement une température de 4,2 K. Les pertes thermiques avec les parois de l'enceinte et les appareils situés à l'intérieur font que la température de travail réelle la plus basse est de 8 K. Deux jets sont dirigés vers l'échantillon, la dissociation des gaz moléculaires étant réalisée par une source micro-onde à 2,45 GHz. La dissociation de H₂ ou D₂ n'est pas totale mais elle peut être mesurée à l'aide d'un spectromètre de masse à quadrupole (cf. ci-après).

Les matériaux simulant les grains interstellaires

Il existe schématiquement deux types d'échantillons : soit des surfaces sèches, représentatives des grains dans les régions chaudes du milieu interstellaire comme les nuages diffus, soit des surfaces recouvertes de glaces (d'eau princi-

palement), représentatives des grains dans les régions froides comme les nuages denses. Dans les deux cas, la composition chimique, la structure (cristalline, semi-cristalline ou amorphe) et la morphologie (dense ou poreux) des matériaux constituant ces surfaces jouent un rôle déterminant dans les mécanismes de formation de H₂. Dans les nuages froids, la présence majoritaire d'eau, solide ou gazeuse, a été prouvée grâce à la signature spectrale de cette molécule, par les observations du satellite infrarouge ISO*

dans le milieu interstellaire. Nous nous sommes intéressés pour nos premières expériences à un substrat couvert d'une glace d'eau.

Les diagnostics utilisés

Afin de caractériser les molécules désorbant de la surface, soit spontanément soit sous l'effet du réchauffement du substrat, trois types principaux d'expériences sont mis en œuvre. Pour les molécules légères, deux techniques sont utilisées qui relèvent de différentes variétés de la spectroscopie de masse : 1) la spectroscopie de désorption programmée en température (TPD* ou TDS*) faisant appel à un quadrupole de masse (QMS*) pour une analyse en quantité totale désorbée pour une masse donnée quand on augmente la température de l'échantillon (figure 4) ; et 2) l'analyse par spectroscopie laser (excitation multi-photonique résonante, REMPI*) associée à la spectrométrie de masse par temps de vol (TOF-MS*) (figure 5). Un laser UV est utilisé pour ioniser les molécules qui sont formées dans un état excité du fondamental ($X^1\Sigma_g^+, v'', J''$), puis celles-ci sont détectées par un spectromètre de masse à temps de vol classique. Cette dernière technique permet, pour chaque masse, la discrimination des états quantiques rovibrationnels (en ajustant la fréquence d'excitation du laser UV à la valeur de la transition $X^1\Sigma_g^+, v'', J'' \rightarrow E, F^1\Sigma_g^+, v', J'$ avec deux photons puis un photon pour l'ionisation dans l'état $X^2\Sigma_g^+$) et donc l'analyse niveau par niveau de l'état d'énergie interne des molécules formées sur une surface. Un exemple de spectre est présenté figure 6. Pour la formation de molécules plus lourdes, comme d'ailleurs pour le diagnostic des dépôts de glaces, il sera fait appel à la spectroscopie à transformée de

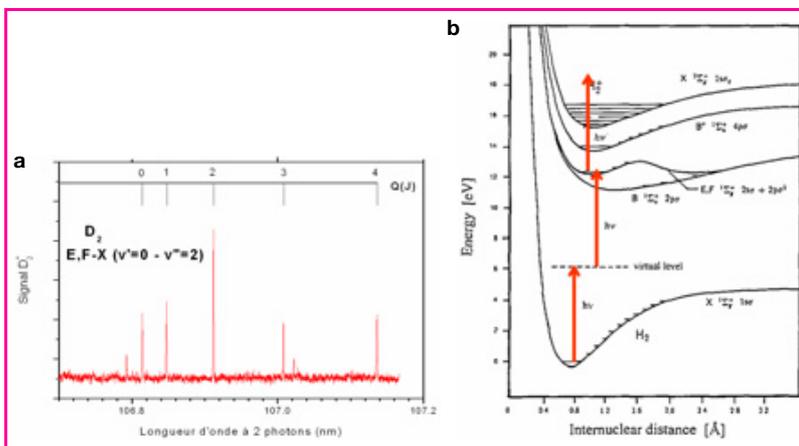


Figure 6 - Test du diagnostic REMPI*-TOF* : spectre de D₂ excité dans une lampe à filament chauffant.

On observe les populations dans les états rotationnels J = 0-4 du niveau vibrationnel v' = 2 du fondamental. La fréquence du laser balaye à deux photons les transitions $X^1\Sigma_g^+, v'' = 2, J'' = 0-4 \rightarrow E, F^1\Sigma_g^+, v' = 0, J' = 0$ comme schématisé sur le diagramme des niveaux d'énergie.

Fourier par réflexion-absorption sous incidence rasante dans l'infrarouge (FT-RAIRS*). Ce dernier diagnostic est en cours d'installation sur l'expérience (figure 7). Il est important de noter que les expériences TPD-QMS qui nécessitent la descente et le positionnement du QMS au plus près de la surface (figure 4) ne peuvent être réalisées qu'après dépôt des gaz atomiques et moléculaires sur la surface. Le QMS, dont la tête de détection est à géométrie ouverte grâce à deux ouvertures symétriques, peut également, après rotation, être utilisé pour mesurer le taux de dissociation des jets moléculaires. Le QMS peut enfin servir, lorsqu'il est remonté au-dessus de la surface, à mesurer les pressions partielles des gaz résiduels dans l'enceinte (figure 4, schéma de gauche). Dans les expériences REMPI-TOF par contre, le sondage des molécules désorbant de la surface peut être réalisé, même pendant le dépôt (figure 5). Des expériences combinant analyse TPD et technique REMPI-TOF permettent d'étudier la désorption d'une espèce donnée dans un état quantique donné quand la température de la surface augmente. Elles seront utiles pour sonder, dans le cas de H₂ et D₂, la

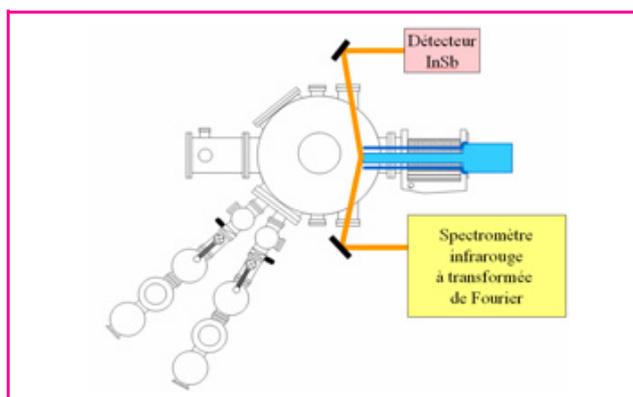


Figure 7 - Diagnostic FT-RAIRS* de la surface.

formation des molécules dans des états ortho ou para (définis en fonction de l'orientation respective des spins nucléaires des deux atomes de la molécule).

Le contexte international

Notre équipe est l'une des quatre équipes mondiales, avec la Syracuse University (NY, E.-U.) en collaboration avec l'Università di Catania (Italie), l'University College (London, G.-B.) et l'Odense Universitet (Danemark), citées par ordre d'antériorité de leurs publications, travaillant sur ce thème de grande actualité (six conférences nationales ou internationales incluant ce thème dans leur programme en 2005 et 2006), alliant l'astrophysique et l'astrochimie à la physique atomique et moléculaire. Nous avons une collaboration étroite avec l'équipe américano-italienne, pionnière sur ce thème, et l'équipe danoise. Des différences significatives entre des résultats [2-5], en principe identiques, obtenus par ces deux équipes sur la formation de la molécule HD sur des glaces d'eau nous ont incités à reprendre en détail et d'un œil critique les différents processus conduisant à la formation d'une molécule sur une telle surface. Une grande partie de nos travaux est détaillée dans les références suivantes [6-10].

Les premiers résultats

Ainsi que cela a été présenté dans la *figure 2*, le processus de formation d'une molécule H_2 par interaction gaz/surface peut être schématisé en trois étapes : 1) le collage d'atomes sur la surface (ou dans le cas contraire leur diffusion, c'est-à-dire leur réflexion sur la surface) ; 2) la rencontre de deux atomes et la formation de la molécule ; et enfin 3) la désorption de cette dernière et le transfert de l'énergie de formation vers les trois modes décrits précédemment. Les interactions mises en jeu entre atome et/ou molécule et surface (ou éventuellement en volume si le matériau est poreux) aux températures auxquelles les expériences sont faites, sont très faibles (25-100 meV), comme on le verra. On parle dans ce cas d'une interaction de physisorption (par opposition à chimisorption où les énergies de liaison sont plus grandes). Lors d'une expérience de spectroscopie TPD, qui consiste à mesurer le nombre de molécules désorbées lorsqu'on augmente la température de la surface de l'échantillon, les molécules formées seront libérées dans la phase gaz en fonction de leurs énergies de liaison avec la surface. Les molécules peu liées seront libérées à des températures plus basses que celles qui sont plus fortement liées. De plus, nous avons vu que le jet d'atome qui irradie la surface n'est pas purement atomique mais comporte aussi le reliquat des molé-

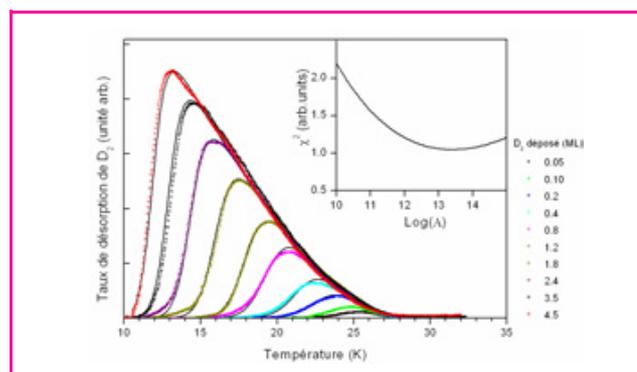


Figure 8 - Spectres de désorption TPD pour différents taux de couverture de D_2 déposés à 10 K sur une glace d'eau amorphe poreuse de 10 ML (symboles carrés). Simulation par le modèle (traits pleins).

cules non dissociées. Nous avons donc choisi de commencer notre étude par la dernière étape, celle de la désorption des molécules, de façon à comprendre et interpréter le plus correctement possible les spectres de désorption TPD obtenus.

Désorption de molécules d'hydrogène adsorbées sur une glace d'eau amorphe poreuse

Dans une première série d'expériences, nous avons donc étudié en détail l'adsorption à 10 K de molécules d'hydrogène sur une glace d'eau amorphe poreuse (un dépôt d'eau non poreux d'environ 150 ML (monolayer, ou monocouche) a été fait au préalable à 120 K pour isoler la glace poreuse du substrat en cuivre), suivi de leur désorption entre 10 et 32 K (*figure 8*). L'expérience est réalisée pour différentes doses (ou couvertures) de gaz sur la même glace. On constate que les courbes de désorption commencent à des températures de plus en plus basses et que le maximum de désorption se déplace également vers les basses températures quand la dose augmente ; par contre, les courbes de désorption tendent à températures élevées vers une asymptote commune pour toutes les doses, la désorption cessant vers 30 K quand toute la dose initiale a été libérée. Nous interprétons la dynamique de la désorption observée à l'aide d'un nouveau modèle fondé sur trois hypothèses : 1) le taux de désorption est représenté par une loi d'Arrhenius du premier ordre $r_{des} = AN \exp(-E_{ads}/kT)$, où A est le facteur d'efficacité de la désorption, E_{ads} l'énergie d'adsorption et N le nombre total d'adsorbats sur la surface à la température T ; 2) l'énergie d'adsorption sur la surface n'est pas unique mais relève d'une distribution caractérisant les différents sites d'adsorption disponibles sur la surface et représentée par la loi $g(E) = a(E_0 - E)^b$, où E_0 est l'énergie d'adsorption maximum et a et b des coefficients (*figure 9*) ; et 3) un site donné ne pouvant être occupé que par une seule molécule (ou aucune), une statistique de type Fermi-Dirac s'applique. Les valeurs du coefficient d'efficacité de désorption A et des paramètres de la distribution d'énergie d'adsorption a , b et E_0 sont obtenus par un ajustement par moindres carrés à l'ensemble des courbes expérimentales. Les résultats des simulations par ce modèle sont représentés sur la *figure 8*, confirmant ainsi la justesse de nos hypothèses et en particulier de la seconde. La *figure 9* montre aussi l'évolution de la distribution des énergies de liaison pour différentes températures de la surface de glace. Elle donne l'expression du nombre de sites occupés par unité d'énergie ainsi que la relation de fermeture qui permet le calcul du potentiel chimique intervenant dans la statistique de Fermi-Dirac.

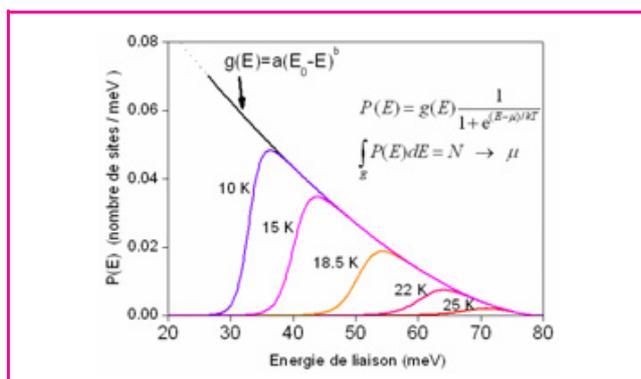
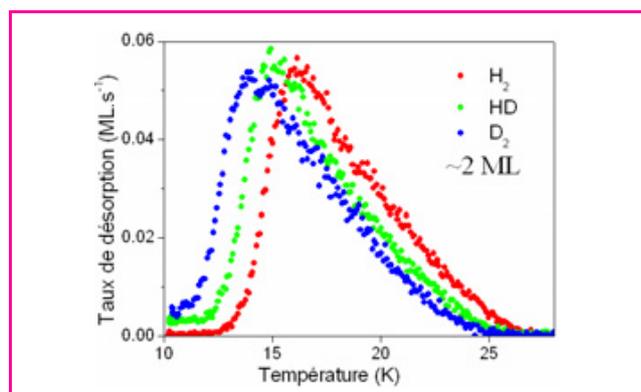


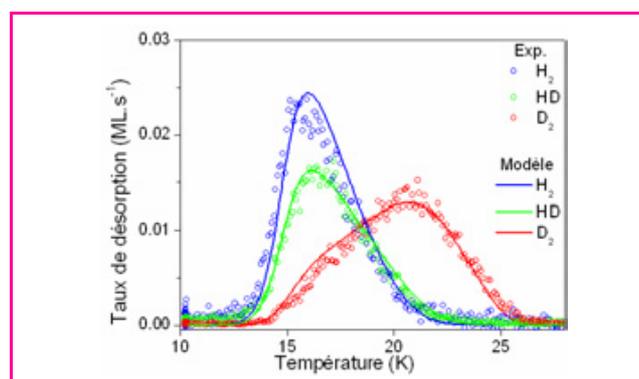
Figure 9 - Modèle.

$g(E)$: distribution des énergies de liaison sur les sites disponibles sur la surface d'eau ; $P(E)$: nombre de sites disponibles par unité d'énergie.

Figure 10 - Spectres de désorption TPD de H_2 , HD et D_2 considérés séparément.

Effet de ségrégation isotopique sur une glace d'eau amorphe poreuse

Ayant initialement pensé, afin de nous affranchir des effets de la pollution inévitable par H_2 , étudier la formation de la molécule HD, il était nécessaire, puisque la dissociation par micro-onde dans les jets n'est pas totale, de réaliser une seconde série d'expériences pour étudier la désorption d'un mélange de molécules H_2 et D_2 (et également le mélange triple H_2 , HD et D_2). C'est ainsi que nous avons découvert un important effet de ségrégation isotopique qui se traduit par le fait que lorsque les trois isotopes sont présents simultanément sur une surface, et quel qu'ait été l'ordre dans lequel ils ont été déposés, lors d'une expérience TPD, H_2 désorbe en premier à des températures plus basses que celles auxquelles désorbe D_2 . Cela signifie que D_2 occupe toujours des sites plus liants que H_2 , et ce même si H_2 a été déposé en premier sur la surface. Cet effet de ségrégation est illustré par les figures 10 et 11. La figure 10 montre les courbes de désorption TPD pour chaque isotope considéré séparément. On observe une différence d'environ 1 K sur la position de leurs maxima de désorption. Cette différence minime induit des différences suffisamment importantes sur les paramètres a , b et E_0 de chaque isotope pour obtenir les effets observés pour la désorption TPD d'un mélange des trois isotopes (figure 11). En effet, la quantité $A \cdot \exp(-E_{ads}/kT)$ représente l'inverse du temps de résidence τ_{res} d'une molécule sur la surface. Ce temps de résidence est par conséquent extrêmement sensible aux variations de E_{ads} . Le modèle décrit précédemment a été complété pour décrire les effets dus à la coexistence de deux ou trois isotopes, ce qui permet de rendre compte des expériences (figure 11).

Figure 11 - Spectres de désorption TPD de H_2 , HD et D_2 pour un mélange initial des trois isotopes.

Conséquences possibles en astrophysique

Il est bien évident que cet effet doit avoir des conséquences extrêmement importantes concernant la physico-chimie du milieu interstellaire et plus particulièrement celle des milieux froids et denses, c'est-à-dire les régions de formation stellaire. Il pourrait en particulier fournir une clé pour interpréter la surabondance en éléments deutérés observée autour d'objets proto-stellaires ou de cœurs denses de faible masse [11-13]. En effet, on observe dans ces régions des espèces deutérées (méthanol, formaldéhyde, eau...) ayant une abondance, par rapport à celles hydrogénées, supérieure à l'abondance galactique $D/H \sim 1,5 \cdot 10^{-5}$. Un scénario possible a été proposé autrefois [14-15] qui semble confirmé par les observations récentes [16-17]. Les différentes étapes de ce scénario d'évolution sont les suivantes : 1) dans les nuages moléculaires denses, H_2 et D_2 collent sur les grains, qu'elles soient déjà présentes dans la phase gaz ou bien qu'elles résultent d'un processus de formation sur le grain ; 2) au tout début de l'effondrement gravitationnel du nuage et pendant qu'un cœur proto-stellaire se forme, H_2 est plus facilement désorbé dans la phase gaz suite au léger réchauffement du milieu, favorisant ainsi pendant cette période une chimie sur le manteau de glace du grain où le deutérium prévaut ; et 3) ultérieurement, à l'étape du jeune objet stellaire (YSO) et alors que la température augmente, l'évaporation de ce manteau intervient, relâchant dans la phase gaz une proportion plus importante de molécules deutérées. Les observations témoigneront de l'évolution de la température pendant les phases 2 et 3 et pourront fournir un diagnostic précis sur les conditions physiques juste avant l'effondrement gravitationnel de l'étoile. Notons enfin que le rayonnement d'une étoile nouvellement formée peut agir sur les restes du nuage moléculaire dont elle est issue. Si des glaces interstellaires subsistent dans ces nuages, se produit alors sous l'irradiation une chimie complexe [18] au cours de laquelle pourraient se former les molécules du vivant.

Une nouvelle série d'expériences est par ailleurs en cours, concernant les états ortho et para des molécules H_2 ou D_2 . La mesure des rapports isotopiques comme celle des rapports ortho/para peut également servir de diagnostic sur les conditions physiques et sur la chimie dans les régions froides du milieu interstellaire [16-17].

Formation de molécules d'hydrogène sur des glaces d'eau amorphe poreuse et non poreuse

Des résultats préliminaires ont été obtenus concernant l'étape suivante qui est celle de la mesure par détection

REMPI-TOF de l'énergie interne rovibrationnelle des molécules formées sur une glace d'eau. Ils révèlent que sur les glaces poreuses, l'énergie libérée dans la réaction est transmise à la surface suite à leur rétention par ré-adsorptions successives dans les pores, tandis que sur des glaces non poreuses, elles sont directement libérées en phase gazeuse où elles sont détectées dans des états rovibrationnellement excités.

Conclusions

L'interaction entre l'hydrogène moléculaire (D_2 , HD ou H_2) et une glace d'eau amorphe poreuse a été étudiée grâce à la spectroscopie TPD. Nous avons montré qu'il existait une distribution des énergies d'adsorption des molécules sur la surface et que cette distribution dépendait beaucoup de la dose initialement déposée sur cette surface. Un effet isotopique particulièrement important permettant à D_2 d'occuper les sites les plus liants aux dépens de H_2 quel que soit l'isotope déposé en premier a été découvert. Un modèle à quatre paramètres (par espèce présente) reproduit bien l'ensemble des expériences, qu'il s'agisse de la cinétique de désorption ou de l'effet de ségrégation isotopique.

La complexité des expériences présentées ici réside dans la nécessaire alliance des méthodes et techniques de la physique atomique et moléculaire aussi bien que de celle de la physique des solides et de l'interface gaz/solide. Toutes les conditions expérimentales doivent être parfaitement maîtrisées, depuis la fabrication de l'échantillon de glace d'eau jusqu'à l'interprétation des différents diagnostics. Ces travaux sur un matériau couvert de glace d'eau seront complétés et poursuivis par des études sur des analogues de grains secs formés de matériaux carbonés ou composés de silicates. Leur existence dans le milieu interstellaire est également attestée par les observations, avec un paramètre supplémentaire concernant leur état cristallin, amorphe ou semi-cristallin.

Remerciements

Les auteurs remercient le Conseil régional d'Île-de-France (dans le cadre du programme SESAME E1315) et le Conseil général du Val d'Oise pour l'aide financière importante apportée au développement de l'expérience FORMOLISM, ainsi que le programme national PCMI (Physique et chimie du milieu interstellaire, financé par le CNRS) pour son appui scientifique.

Références

- [1] Tielens A.G.G.M., *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*, Cambridge University Press, **2005**.
- [2] Manico G., Raguni G., Pironello V., Roser J.E., Vidali G., Laboratory measurements of molecular hydrogen formation on amorphous water ice, *The Astrophysical J.*, **2001**, *548*(2), p. L253.
- [3] Roser J.E., Manicò G., Pironello V., Vidali G., Formation of molecular hydrogen on amorphous water ice: Influence of morphology and ultraviolet exposure, *The Astrophysical J.*, **2002**, *581*, p. 276.
- [4] Hornekaer L., Baurichter A., Petrunin V.V., Field D., Luntz A.C., Importance of surface morphology in interstellar H_2 formation, *Science*, **2003**, *302*, p. 1943.
- [5] Hornekaer L., Baurichter A., Petrunin V.V., Luntz A.C., Kay B.D., Al-Halabib A., Influence of surface morphology on D_2 desorption kinetics from amorphous solid water, *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*, p. 124701.
- [6] Dulieu F., Amiaud L., Baouche S., Fillion J.-H., Momeni A., Lemaire J.-L., Isotopic segregation of molecular hydrogen on water ice surface at low temperature, *Chem. Phys. Letters*, **2005**, *404*, p. 187.



J.-L. Lemaire



J.-H. Fillion



F. Dulieu



A. Momeni

- [7] Amiaud L., Fillion J.-H., Baouche S., Dulieu F., Momeni A., Lemaire J.-L., Interaction of D_2 with H_2O amorphous ice studied by temperature programmed desorption experiments, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *124*, p. 94702.
- [8] Baouche S., Formation d'hydrogène moléculaire sur des surfaces d'intérêt astrophysique: premiers résultats sur des glaces d'eau à très basse température et sur le graphite à haute température, Thèse de doctorat, Université Paris 6 et Université de Cergy-Pontoise, **2004**.
- [9] Amiaud L., Interaction d'atomes et de molécules d'hydrogène avec des glaces d'eau, à très basse température. Formation de H_2 dans le milieu interstellaire, Thèse de doctorat, Université de Cergy-Pontoise et Observatoire de Paris, **2006**.
- [10] Dulieu F., Étude expérimentale de l'interaction gaz-poussière interstellaire: Formation et interaction de l'hydrogène sur des glaces d'eau, Habilitation à diriger les recherches, **2006**.
- [11] Ceccarelli C., Castets A., Loinard L., Caux E., Tielens A.G.G.M., Detection of doubly deuterated formaldehyde towards the low-luminosity protostar IRAS 16293-2422, *Astronomy and Astrophysics*, **1998**, *338*, p. L43.
- [12] Loinard L., Castets A., Ceccarelli C., Tielens A.G.G.M., Faure A., Caux E., Duvert G., The enormous abundance of D_2CO in IRAS 16293-2422, *Astronomy and Astrophysics*, **2000**, *359*, p. 1169.
- [13] Parise B., Castets A., Herbst E., Caux E., Ceccarelli C., Mukhopadhyay I., Tielens A.G.G.M., First detection of triply-deuterated methanol, *Astronomy and Astrophysics*, **2004**, *416*, p. 159.
- [14] Tielens A.G.G.M., Surface chemistry of deuterated molecules, *Astronomy and Astrophysics*, **1983**, *119*, p. 177.
- [15] Turner B.E., Detection of doubly deuterated interstellar formaldehyde (D_2CO) - an indicator of active grain surface chemistry, *The Astrophysical J.*, **1990**, *362*, p. L29.
- [16] Vastel C., Caselli P., Ceccarelli C., Phillips T., Wiedner M.C., Peng R., Houde M., Dominik C., The distribution of ortho- $H_2D^+(1_{1,0}-1_{1,1})$ in L1544: Tracing the deuteration factory in prestellar cores, *The Astrophysical J.*, **2006**, *645*, p. 1198.
- [17] Lis D.C., Gerin M., Roueff E., Vastel C., Phillips T.G., Ground state rotational lines of doubly deuterated ammonia as tracers of the physical conditions and chemistry of cold interstellar medium, *The Astrophysical J.*, **2006**, *636*, p. 916.
- [18] Chiavassa T., Borget F., Aycard J.-P., Dartois E., D'hendecourt L., La chimie des glaces interstellaires, *L'Act. Chim.*, **2005**, *283*, p. 12.
- [19] Lemaire J.-L., Testor G., Field D., Rouan D., Galactic (OMC1) and extragalactic (MCS) star-forming regions observed in the infrared with adaptive optics, VIRA: Vision for InfraRed Astronomy Conference, March 2006, Paris, *Instrumentation, Mesure, Métrologie*, **2007**, *6*, p. 31.

Jean-Louis Lemaire est professeur à l'Université de Cergy-Pontoise¹ et chercheur au LERMA/LAMAp² de l'Observatoire de Paris².

Jean-Hugues Fillion a été maître de conférences à l'Université de Cergy-Pontoise et chercheur au LERMA/LAMAp. Depuis novembre 2006, il est professeur à l'Université Pierre et Marie Curie³.

François Dulieu, Anouchah Momeni et Vincent Cobut sont maîtres de conférences à l'Université de Cergy-Pontoise¹ et chercheurs au LERMA/LAMAp de l'Observatoire de Paris².

Saoud Baouche⁴ a effectué sa thèse de doctorat (2004) au LERMA/LAMAp. Après un post-doctorat à l'Université d'Odense (Dk) (2004-2006), il est actuellement en post-doctorat à l'Université d'Aarhus (Dk). **Lionel Amiaud**⁵ a effectué sa thèse de doctorat (2006) au LERMA/LAMAp. Depuis septembre 2006, il est post-doctorant au Centre d'étude des environnements terrestres et planétaires (CETP), Saint-Maur.

¹ Université de Cergy-Pontoise, LERMA/LAMAp, UMR 8112, 95031 Cergy Cedex.

² Observatoire de Paris, LERMA, Bât. 18, 92195 Meudon Cedex.

Courriels : jean-louis.lemaire@obspm.fr, francois.dulieu@u-cergy.fr, anouchah.momeni@u-cergy.fr, vincent.cobut@u-cergy.fr

³ Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de physique moléculaire pour l'atmosphère et l'astrophysique (LPMAA), UMR 1043 du CNRS, Case 76, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.

Courriel : jean-hugues.fillion@upmc.fr

⁴ Courriel : baouche@fysik.sdu.dk

⁵ Courriel : lionel.amiaud@cetp.ipsl.fr



V. Cobut



S. Baouche



L. Amiaud

Photolyse de petits hydrocarbures

Une source de radicaux pour la chimie du carbone dans l'espace

Séverine Boyé-Péronne et Dolorès Gauyacq

Résumé La chimie du carbone dans les milieux interstellaires et cométaires se déroule suivant des chaînes de réaction initiées par les petits radicaux tels que C_2 , C_2H ou CH . Or pendant longtemps, on n'a pas pu identifier les étapes photochimiques qui produisent ces espèces réactives. Le rôle des petits hydrocarbures stables (acétylène, éthylène...) comme sources de radicaux ne laisse plus trop de doutes maintenant. Cet article illustre une méthode spectroscopique permettant de caractériser ces radicaux et de mesurer leur abondance à partir d'une irradiation simulant le rayonnement ultraviolet solaire dans le cas des comètes ou le rayonnement galactique dans celui des étoiles riches en carbone. Des expériences menées auprès d'un rayonnement synchrotron permettent de préciser la nature des réactions primaires en phase gazeuse impliquant des molécules-mères hydrocarbonées photo-excitées. Des exemples de photolyse des molécules d'acétylène C_2H_2 et d'éthylène C_2H_4 illustrent cette approche de laboratoire.

Mots-clés Chimie du carbone, hydrocarbures, radicaux hydrocarbonés, simulation expérimentale, photolyse, rayonnement VUV, fluorescence visible, comète, atmosphère circumstellaire.

Abstract Photolysis of small hydrocarbons: a source of radicals for the carbon chemistry in space

The carbon chemistry in the interstellar and cometary media is driven by reaction chains initiated by small radicals such as C_2 , C_2H , or CH . For many years, the different photochemical steps involved in the production of these reactive radicals were not clearly identified. The role of the stable hydrocarbon molecules (acetylene, ethylene, etc.) as mother molecules is no longer subject of debate. This paper illustrates a spectroscopic method aimed to characterise the radical products and to measure their abundance from an irradiation close to the vacuum-ultraviolet flux present in comets or near carbon-rich stars. Experiments performed with a synchrotron radiation source enable to detail the nature of the primary reactions occurring in the gas phase and involving small hydrocarbon mother molecules. The photolysis of acetylene C_2H_2 and ethylene C_2H_4 will be shown as an example of this laboratory-based approach.

Keywords Carbon chemistry, hydrocarbons, hydrocarbonated radicals, experimental simulation, photolysis, VUV radiation, visible fluorescence, comet, circumstellar atmosphere.

L'élément carbone est omniprésent dans l'espace et sa chimie dans les milieux interstellaires et cométaires a une place décisive dans la compréhension de l'origine de la vie. Le point commun entre les comètes [1] et les milieux circumstellaires [2-4] riches en molécules carbonées en phase gazeuse est l'étape photochimique de départ qui régit toute la chimie du carbone dans ces milieux. En effet, les réactions les plus fréquentes dans ces milieux dilués se produisent entre les photons environnants et les molécules isolées. Pour des photons d'énergie suffisante, cette étape photochimique engendre des radicaux très simples qui vont eux-mêmes entrer dans des cycles de réaction et former des molécules de plus en plus complexes, jusqu'à des systèmes prébiotiques. Elle se produit de la façon suivante : un photon provenant du rayonnement galactique interstellaire (étoiles jeunes et actives environnantes) ou du rayonnement solaire dans le cas des comètes (*encadré 1*), et dont l'énergie lumineuse se situe dans le domaine de l'ultraviolet du vide (noté VUV), est absorbé par une molécule simple telle que le méthane CH_4 , l'acétylène C_2H_2 ou encore l'éthylène C_2H_4 . L'énergie absorbée va conduire à différents types de dissipation d'énergie (appelée aussi relaxation), schématisés dans la *figure 1*. Dans certaines conditions de flux spectral et de milieux astrophysiques, la voie de relaxation dominante est la dissociation de la molécule (phénomène de photodissociation) qui va former une ou plusieurs espèces radicalaires. Cette étape primordiale est souvent mal connue ou mal éva-

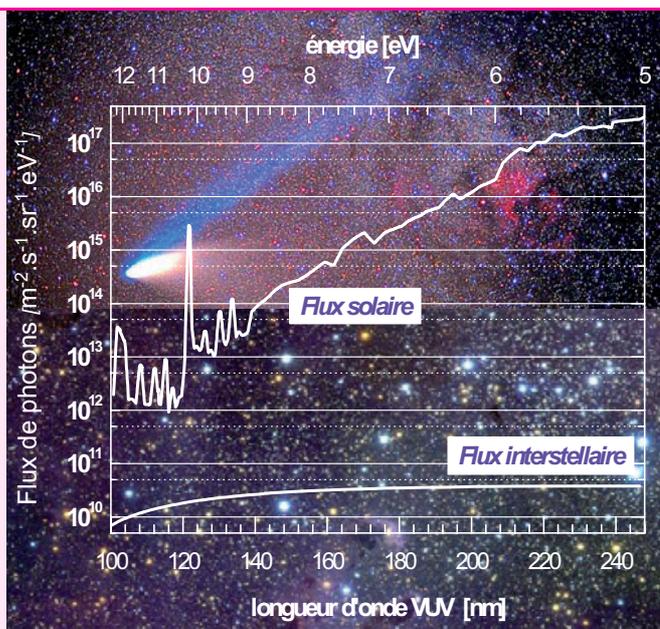
luée alors que tous les modèles d'astrochimie dépendent d'elle. Ces modèles ont par ailleurs besoin de données telles que des vitesses de réaction, des sections efficaces de photodissociation, ou encore des rapports de branchements vers les différents produits photochimiques obtenus. À l'autre bout de la chaîne, les observations montrent la présence de certains produits stables avec des abondances dépendant du milieu étudié. Les modèles photochimiques permettent donc de faire le lien entre ces étapes primordiales et les observations *in situ* (réalisées par des télescopes ou des systèmes embarqués).

Considérons par exemple l'histoire du radical C_2 : la présence de cette espèce dans les comètes est connue depuis la fin du XIX^e siècle et a été confirmée par de très nombreuses observations, en particulier par la détection de son intense émission visible entre 500 et 800 nm, appelée système de Swan. Cependant, l'origine de la formation de ce radical a pendant longtemps posé un problème car aucune molécule mère capable de le produire dans une étape purement photochimique n'avait pu être isolée [1]. En 1976, Jackson a proposé l'acétylène C_2H_2 comme molécule-mère du radical C_2 [5] et son hypothèse a été corroborée par la découverte de C_2H_2 observé en émission infrarouge dans la comète Hyakutake [6]. Le mécanisme de dissociation qui a été proposé est séquentiel et passe par la formation d'un radical intermédiaire, C_2H , qui est lui-même photodissocié par un deuxième photon en $C_2 + H$. Des études détaillées des profils

Encadré 1**Flux de photon solaire et interstellaire dans le domaine de l'ultraviolet du vide**

Le rayonnement interstellaire est produit par les étoiles et irradie les nuages moléculaires contenant des gaz et des poussières. Son profil spectral est moyenné sur les différentes régions des milieux interstellaires d'après le modèle de Draine [12]. Le flux solaire provient lui de l'activité d'une seule étoile, le Soleil, et son spectre est connu avec une plus grande précision [13]. Le rayonnement solaire provoque la sublimation des petits grains glacés constituant la surface des noyaux des comètes, lorsque celles-ci s'approchent du Soleil. Cette surface est sujette à une intense activité photochimique. Les molécules issues du noyau, appelées molécules-mères, s'en éloignent rapidement puis produisent des radicaux libres et des atomes par photodissociation sous l'effet des photons UV solaires. Les grains chauffés et expulsés par le dégazage entraînent alors avec eux des poussières et forment deux queues : une queue de plasma, rectiligne et de couleur bleutée, contenant des radicaux et atomes ionisés, et une autre, diffuse et jaunâtre, légèrement incurvée, qui contient les grains de poussière neutres.

Images de fond : en haut © Juan Carlos Casado (www.skylook.net), en bas © Mark Mc Caughrean et Morten Andersen (AIP), ESO.



d'abondance de C_2 dans la comète de Halley ont établi avec certitude que ce radical est un produit de « troisième génération », autrement dit qu'il est issu d'une molécule « grand-mère » selon un processus semblable au mécanisme séquentiel proposé par Jackson. À ce stade, il pourrait sembler étonnant que le radical intermédiaire C_2H n'ait pas encore été observé dans cette comète si la production de C_2 a bien lieu suivant le mécanisme de photodissociation proposé ci-dessus. D'ailleurs, dans les enveloppes circumstellaires d'étoiles riches en carbone comme la géante rouge IRC+10.216 (voir encadré 2), c'est ce radical qui a été détecté très tôt par son spectre millimétrique, bien avant C_2H_2 . Parmi les raisons possibles de cette absence d'observation de C_2H dans les comètes, il est fort probable que le spectre d'émission visible de ce radical, qui est situé dans la même région spectrale (450-600 nm) que les bandes de Swan de C_2 , n'ait pas pu être identifié de façon formelle en raison de la structure de cette émission : une émission pseudo continue très étendue spectralement et difficile à mettre en évidence.

Comment simuler les milieux astrophysiques en laboratoire ?

Pour répondre à cette question, il faut déjà avoir une bonne connaissance des conditions dans lesquelles se trouvent les molécules circumstellaires ou cométaires. L'encadré 2 montre la composition et l'évolution des conditions physiques de l'enveloppe circumstellaire de la géante rouge IRC+10.216 qui a pendant longtemps été le « laboratoire » privilégié des astrochimistes en raison de la grande variété d'espèces et des abondances moléculaires observées dans cette enveloppe.

Dans l'enveloppe externe d'une géante rouge, la gamme typique des températures rencontrées s'étend de 10 à 50 K, avec des densités de molécules aussi faibles que 10^3 à 10^5 molécules. cm^{-3} . Le flux de photons à la radiation Lyman- α (121,6 nm) est de l'ordre de 10^4 photons. $cm^{-2}.s^{-1}.nm^{-1}$.

Le rayonnement solaire ou galactique est remplacé par une source de photons versatile avec un spectre électromagnétique très large : le rayonnement synchrotron de grands instruments comme SOLEIL ou comme son prédécesseur Super-ACO. Les molécules (dans l'exemple présent, des petits hydrocarbures) sont alors introduites dans des monta-

ges expérimentaux spécifiques, adaptés aux lignes de lumière synchrotron et permettant de travailler sous un vide contrôlé, le plus proche possible de celui rencontré dans les milieux réels. Ces petits hydrocarbures sont irradiés dans des conditions de température et de pression ajustables dans l'expérience. Une approche idéale en phase gazeuse est l'utilisation de jets supersoniques qui permettent d'éviter presque totalement les collisions et qui, de plus, amènent les molécules à des températures basses. La figure 2 compare les principaux paramètres de la simulation expérimentale dans le cas de l'irradiation de la molécule d'acétylène, aux conditions physiques de l'enveloppe externe d'IRC+10.216, dans laquelle C_2H_2 est la molécule la plus abondante après H_2 et CO. On voit sur cette figure que, si la dilution et les ordres de grandeur rencontrés dans ces milieux astrophysiques peu denses ne peuvent être aisément reproduits en laboratoire, on conserve cependant le paramètre pertinent du problème

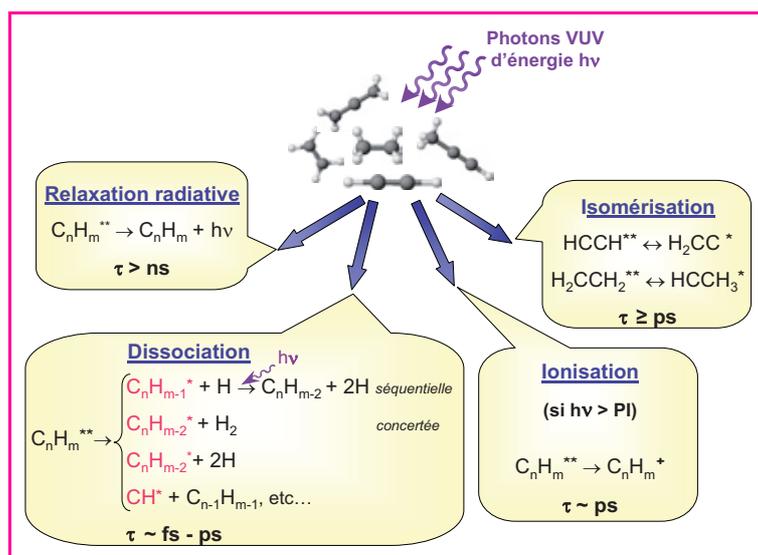


Figure 1 - Processus de relaxation possibles pour une molécule d'hydrocarbure après une photo-excitation VUV.

Ces processus se produisent sur des échelles de temps τ très différentes les unes des autres. Les processus les plus rapides, donc les plus efficaces, sont la dissociation et l'ionisation. Lorsque l'énergie $h\nu$ du photon VUV est inférieure au potentiel d'ionisation (PI) de l'hydrocarbure, seuls les phénomènes de dissociation neutre interviennent dans l'étape primaire de photolyse.

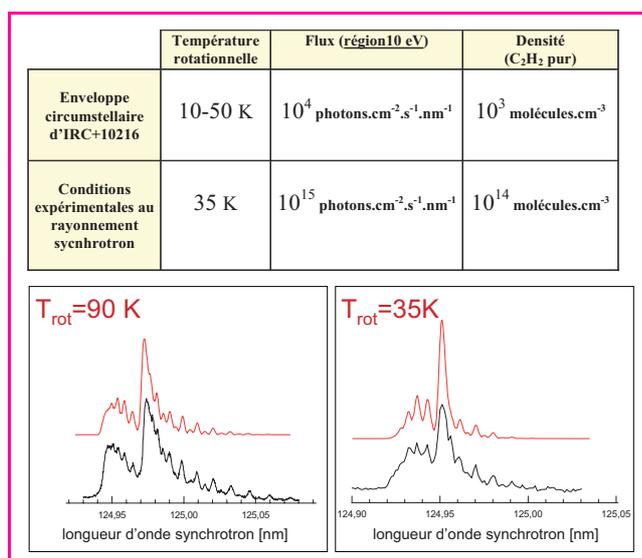


Figure 2 - Contrôle des paramètres de la simulation expérimentale des milieux astrophysiques (flux de photons, densité moléculaire, température).

Le tableau ci-dessus montre que le rapport du flux de photons disponible sur l'abondance moléculaire est identique dans IRC+10.216 et dans l'expérience réalisée au rayonnement synchrotron (soit dix photons par molécule.cm⁻².s⁻¹.nm⁻¹). Les deux spectres montrés sous le tableau présentent un spectre d'excitation de la molécule d'acétylène autour de 125 nm, pris à différentes températures en variant les conditions du jet supersonique. On voit que ces spectres, résolus rotationnellement, permettent de sonder la température du milieu moléculaire par comparaison avec des simulations numériques (courbes rouges).

de photochimie qui est le rapport du nombre de photons incidents sur le nombre initial de molécules.

Comment détecter les espèces radicalaires hydrocarbonées ?

Aux énergies de photolyse ultraviolette mises en jeu, les petits hydrocarbures sont fragmentés en petits radicaux emportant avec eux beaucoup d'énergie interne électronique, vibrationnelle et rotationnelle. Ces radicaux se relaxent en émettant en particulier de la lumière visible. La spectroscopie visible à moyenne résolution reste une méthode d'analyse privilégiée aussi bien pour la caractérisation que pour la quantification des produits formés. Cette émission étant isotrope à partir d'un milieu déjà très dilué, elle nécessite un instrument de détection sensible qui est décrit dans l'encadré 3.

La figure 3 résume les informations obtenues dans le cas de la photodissociation de la molécule d'acétylène : elle montre le spectre d'absorption VUV de C₂H₂ (en négatif) ainsi que le spectre d'excitation de fluorescence visible (en positif) en fonction de la longueur d'onde d'excitation de la molécule-mère. L'ensemble du spectre d'absorption au-dessous de la première limite d'ionisation de la molécule-mère C₂H₂ est dominé par des transitions de Rydberg accompagnées de leurs progressions vibrationnelles [7].

Le spectre d'excitation de fluorescence provient de plusieurs molécules ou radicaux émetteurs, que l'on ne peut pas identifier à ce stade. Cependant, comme la molécule d'acétylène n'a pas de spectre d'émission visible, cette fluorescence est la signature de l'apparition de produits (radicaux ou autres) électroniquement excités. La similarité des deux spectres (absorption et excitation de fluorescence) est frappante : ils sont images l'un de l'autre dans un miroir. Elle démontre que seuls les états de Rydberg, qui portent la force d'oscillateur en absorption dans cette région comme le montre le spectre d'absorption, constituent des états intermédiaires

privilegiés vers la dissociation. La fragmentation de la molécule d'acétylène ne se présente donc pas comme un processus de dissociation directe mais comme un processus indirect *via* la prédissociation des états de Rydberg, comme l'explique l'encadré 4. La grande ressemblance entre les deux spectres de la figure 3 indique que les fragments produits sont eux-mêmes presque exclusivement formés dans des états électroniques excités. Nous obtenons donc presque toute l'information sur la photodissociation grâce au dispositif utilisé pour cette étude : le spectre d'excitation de fluorescence des fragments peut finalement être assimilé au spectre de dissociation de la molécule-mère C₂H₂.

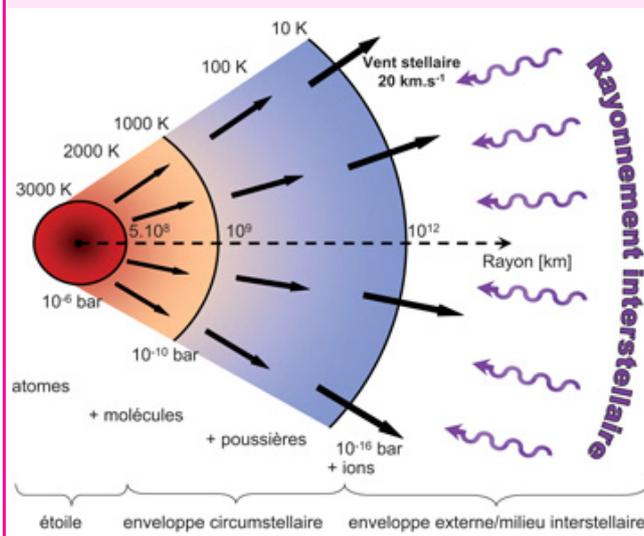
La disparition progressive du signal d'excitation de fluorescence visible lorsque la longueur d'onde augmente peut être comprise sur la base de simples arguments énergétiques. Pour des énergies de photolyse trop faibles, l'énergie interne qui peut être déposée dans les fragments est insuffisante pour provoquer leur excitation électronique et leur relaxation radiative dans le visible.

On peut se demander à ce stade si cette détection de fluorescence est alors bien adaptée à l'étude de la photodissociation VUV de la molécule C₂H₂ : ne perd-on pas la trace des

Encadré 2

Profil d'une géante rouge : IRC+10.216

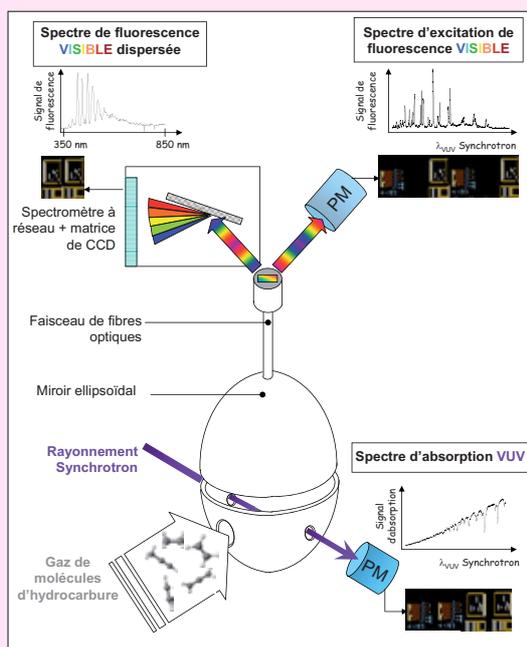
Les étoiles évoluées rejettent en fin de vie une grande quantité de matière dans le milieu environnant sous forme de poussières et de gaz dans une enveloppe circumstellaire qui témoigne de la richesse de la vie stellaire. L'étoile IRC+10.216, riche en carbone, a été découverte en 1969 dans la constellation du Petit Lion et fait partie de la famille des géantes rouges. C'est dans cet objet, parmi les plus étudiés, que l'acétylène a été détecté pour la première fois en dehors du système solaire. La figure ci-dessous montre une coupe très simplifiée d'une géante rouge selon le plan équatorial, inspirée de la référence [4]. La matière éjectée par l'étoile est entraînée par le vent stellaire vers l'extérieur de l'enveloppe. Différentes régions sont définies, dans lesquelles les conditions de pression, de température et de densité moléculaire font évoluer cette matière (agrégation en poussières, réactions chimiques). La région la plus externe est aveugle au rayonnement stellaire à cause de l'absorption du rayonnement de l'étoile centrale par les couches denses plus internes, contenant des poussières. Cette enveloppe externe est également peu sujette à des transformations chimiques du fait des faibles densités de matière rencontrées. En revanche, elle est soumise au rayonnement interstellaire dur (UV et VUV) qui pénètre dans cette couche et induit le seul type de réaction efficace : la photodissociation.



Encadré3**Dispositif expérimental pour la simulation des processus dans les milieux astrophysiques**

Ce dispositif expérimental original placé dans une enceinte à vide comprend un miroir ellipsoïdal qui collecte avec une grande efficacité les photons de fluorescence visible émis de façon isotrope par les fragments. Cette émission est dirigée à travers un faisceau de fibres optiques vers différents détecteurs. Un détecteur de type photomultiplicateur (PM sur la figure) reçoit toute la fluorescence visible non dispersée qui peut être étudiée en fonction de l'énergie du photon incident : ceci donne lieu à des spectres d'excitation de fluorescence. Si un spectromètre à réseau est employé à la place du PM, des spectres de fluorescence dispersée permettent de caractériser les radicaux émetteurs.

De plus, le spectre d'absorption VUV de la molécule-mère est enregistré simultanément pendant le balayage en longueur d'onde du faisceau synchrotron.



fragments formés dans leur état fondamental ou dans un état faiblement excité (qui donnerait alors une émission infrarouge indétectable dans le dispositif utilisé) ? La force et la faiblesse de cette technique sont parfaitement illustrées par la figure 3. À des énergies supérieures ou égales à 10 eV, la parfaite similitude des deux spectres (absorption et excitation de fluorescence) indique que la majorité des fragments radicalaires sont produits dans des états excités et que la détection dans le visible est une mesure adaptée à la dissociation d'un petit hydrocarbure excité dans l'UV lointain. Une technique idéale consisterait à étendre la détection à la fois vers le proche infrarouge et vers l'UV (pour détecter en particulier l'importante émission à la Lyman- α du fragment H), mais nécessiterait l'utilisation conjointe de plusieurs dispositifs optiques de détection.

Comment identifier plus précisément les fragments formés ?

Comme dans l'analyse chimique par spectrométrie infrarouge, la caractérisation des fragments par spectroscopie visible est possible lorsque le signal issu des produits de dissociation est suffisamment intense pour être dispersé spectralement et donc permettre l'identification des radicaux porteurs. Une vraie carte d'identité de ces fragments de

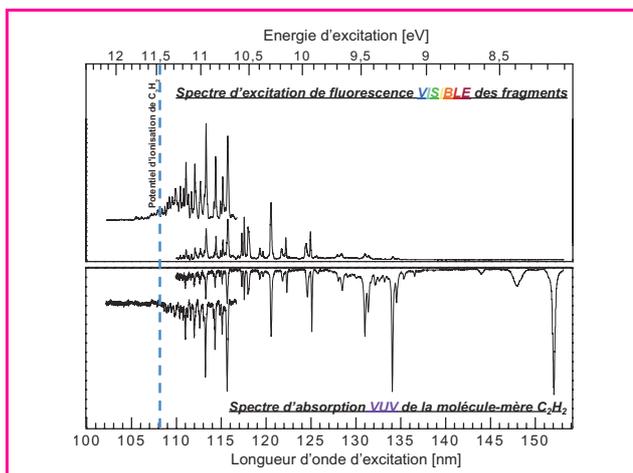


Figure 3 - Spectres panoramiques d'absorption de l'acétylène dans le VUV et d'excitation de fluorescence visible de ses produits de photodissociation.

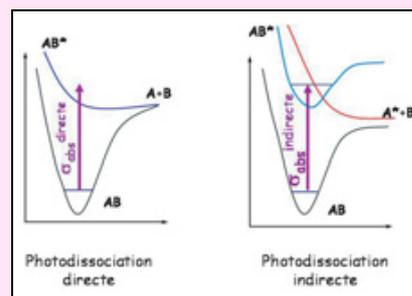
Le spectre négatif correspond à la transmittance observée de la molécule C_2H_2 en phase gazeuse, révélant la forte absorption des séries de Rydberg qui convergent vers la première limite d'ionisation à 11,4 eV. Le spectre positif, en unité arbitraire, donne la probabilité d'émission de fluorescence visible observée en fonction de la longueur d'onde du rayonnement synchrotron utilisé comme source d'excitation. Au-delà de 10 eV, les deux signaux présentent une structure identique en longueur d'onde et en intensité.

photodissociation est fournie par leur spectre d'émission à moyenne résolution (résolution vibrationnelle). La figure 4 présente un exemple dans le cas de l'étude de la photodissociation de l'éthylène C_2H_4 [8-9]. Plusieurs petits fragments (CH , C_2H , C_2 et H) sont identifiés dans ce spectre grâce à leurs « empreintes digitales », c'est-à-dire leurs transitions électroniques qui sont propres à chaque espèce. Ces différentes transitions sont responsables de l'émission visible observée dans les spectres d'excitation de fluorescence.

Si nous revenons à la photolyse de l'acétylène, une étude similaire de l'émission dispersée des fragments a montré que seul le radical C_2H est produit sous le potentiel d'ionisation [10-11].

Encadré4**Photodissociation directe et indirecte**

Lorsque l'énergie du photon exciteur est suffisante, la molécule AB peut se dissocier par deux processus : un processus direct et un processus indirect. Le processus direct, toujours possible, présente en général une probabilité très faible à cause d'une faible force d'oscillateur vers le continuum d'ionisation. Le processus indirect passe par l'absorption vers un état superexcité AB^* instable, généralement avec une grande probabilité d'absorption, suivie d'une relaxation plus ou moins rapide de cet état instable vers un état dissociatif (A^*+B). Lorsque les deux processus sont possibles, le processus indirect l'emporte le plus souvent sur le processus direct.



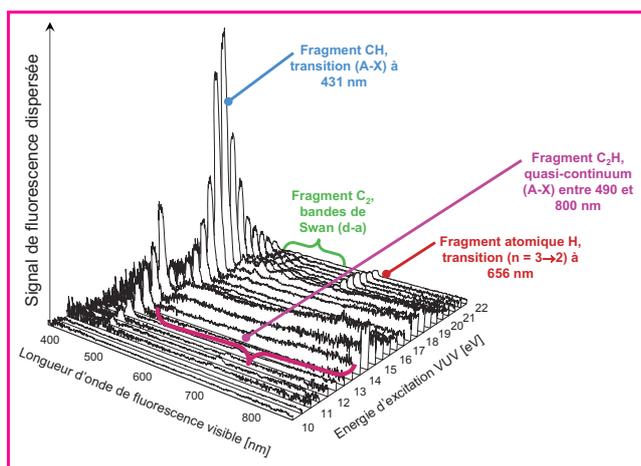


Figure 4 - Une vraie carte d'identité des photofragments formés : leur spectre de fluorescence visible dispersée.

Les spectres ont été enregistrés avec le dispositif expérimental montré dans l'encadré 3 appliqué à l'étude de la photodissociation de l'éthylène C_2H_4 [8-9]. La fluorescence visible est collectée puis dispersée en longueur d'onde entre 400 et 800 nm (fenêtre du détecteur) pour plusieurs énergies d'excitation délivrées par le rayonnement synchrotron.

Quelles sont les données importantes utilisables par un astronome ?

Les résultats de laboratoire montrent que la production de petits radicaux à partir d'hydrocarbures tels que l'acétylène ou l'éthylène dépend fortement de la longueur d'onde d'excitation. Cette dépendance doit être prise en compte dans les modèles astrochimiques, en incluant le flux de rayonnement, solaire ou galactique selon le milieu étudié. Dans le cas des comètes, la radiation à la Lyman- α étant de loin la plus intense de l'émission VUV solaire, une étude précise à cette longueur d'onde s'avère nécessaire pour l'analyse des abondances cométaires et pour réduire les erreurs qui sont commises lorsqu'on moyenne sur une grande plage de rayonnement VUV.

La deuxième information importante pour l'astrochimie est contenue dans les abondances relatives des différents fragments, qui peuvent être tirées de la mesure des intensités intégrées dans les spectres de fluorescence dispersée. Dans l'exemple de l'acétylène, un seul fragment est accessible par absorption d'un photon d'environ 10 eV : le radical C_2H . Ceci confirme les prédictions de Jackson [5] qui a montré que la formation du C_2 cométaire ne peut être que séquentielle.

La figure 5 montre un exemple de scénario proposé par des astronomes pour la production photolytique des radicaux C_2 et C_3 dans les comètes. Notre démarche est focalisée sur la première étape de ces séquences à partir d'un hydrocarbure stable. Prenons l'exemple de la molécule d'acétylène. Notre simulation expérimentale en laboratoire conduit à la production de l'unique radical C_2H excité, en accord avec ce schéma. Par contre, notre simulation montre que la production directe de C_2 par une étape à un seul photon à la Lyman- α n'est pas possible, et demanderait donc une correction de ce schéma dans le contexte d'une irradiation solaire.

En ce qui concerne l'éthylène, nos expériences ne permettent pas d'identifier les espèces prévues dans les modèles, en particulier C_2H_3 et C_2H_2 à cause de l'absence de fluorescence visible de ces deux molécules. Ceci montre que d'autres techniques complémentaires doivent être mises en jeu pour sonder des photofragments dans leur état fondamental.

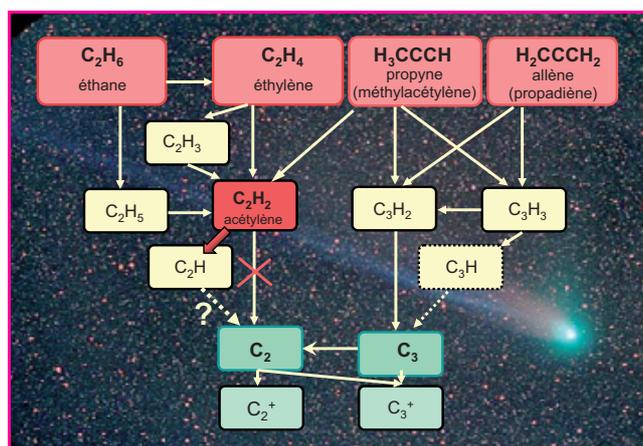


Figure 5 - Cycle de formation possible pour les radicaux C_2 et C_3 cométaires.

Ces radicaux ont été détectés dans les comètes. Ce schéma propose des chemins possibles de formation à partir de petits hydrocarbures, observés ou dont la présence est fortement soupçonnée (d'après J. Helbert et H. Rauer, German Aerospace Center). Image de fond : © NASA/Chris Schur.

Conclusion

Nous avons présenté ici une technique spectroscopique d'analyse de fluorescence, bien connue des chimistes, pour sonder finement les produits de photolyse obtenus dans des conditions proches de celles régnant dans les milieux astrophysiques. Cette méthode est très sensible mais ne permet pas de recenser tous les produits formés dans leurs différents états d'énergie interne. Il faut alors faire appel à d'autres techniques complémentaires pour aboutir à une image exhaustive des produits de photolyse : l'extension de la spectroscopie de fluorescence au proche IR et au proche UV, ou encore une technique de fluorescence induite par laser ou d'ionisation permettant cette fois de sonder les fragments dans leur état fondamental (une fois qu'ils ont relaxé) afin d'accéder aux abondances radicalaires dans les milieux étudiés.

La figure 5 illustre la contribution d'un travail de laboratoire à l'immense tâche incombant aux astrochimistes pour comprendre les chaînes de réaction aboutissant aux espèces observées dans les milieux interstellaires, circumstellaires et planétaires. Cette contribution peut paraître modeste mais elle s'avère indispensable pour élaborer des modèles précis et réalistes de ces milieux. La synergie entre les acteurs de différentes disciplines – chimistes cinéticiens, spectroscopistes et astronomes – apparaît ici comme essentielle et une très forte collaboration se met en place depuis quelques années dans ces domaines de recherche. Ceci a été bien résumé dans la conclusion d'un article récent de E. Herbst [3], traduite ici : « [...] les réseaux de recherche en chimie seront désormais utilisés avec plus de confiance par les astrochimistes pour modéliser des objets complexes hétérogènes hors d'équilibre. Cependant, dans l'état actuel de développement de l'astrochimie, un travail très fondamental sur les réactions pertinentes en phase gazeuse et sur les surfaces froides est encore nécessaire pour ouvrir davantage notre fenêtre vers le cosmos. »

Remerciements

Les auteurs remercient leurs collègues du Laboratoire de Photophysique Moléculaire : S. Martrenchard-Barra pour ses conseils dans l'étape de rédaction de cet article, S. Douin et N. Shafizadeh pour leur participation aux expériences et à l'analyse des résultats. Ce travail a bénéficié du soutien financier et scientifique de deux programmes nationaux français

de l'INSUE : « Physico-Chimie du Milieu Interstellaire » (PCMI) et « Programme National de Planétologie » (PNP). Il a par ailleurs bénéficié de temps de faisceau octroyé par le comité de programme du Rayonnement Synchrotron d'Orsay Super-ACO.

Notes et références

Les résultats décrits dans cet article sont développés dans le manuscrit de thèse de doctorat de Séverine Boyé, Université Paris-Sud, 2001.

- [1] Crovisier J., Physics and chemistry of comets: recent results from comets Hyakutake and Hale-Bopp, *Faraday Discussions*, **1998**, *109*, p. 437.
- [2] Herbst E., The chemistry of interstellar space, *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, *30*, p. 168.
- [3] Herbst E., Chemistry of star-forming regions, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, p. 4017.
- [4] Glassgold A.E., Circumstellar photochemistry, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **1996**, *34*, p. 241.
- [5] Jackson W.M., The photochemical formation of cometary radicals, *J. Photochemistry*, **1976**, *5*, p. 107.
- [6] Brooke T.Y., Toqunaga A.T., Weaver H.A., Crovisier J., Bockelée-Morvan D., Crisp D., Detection of acetylene in the infrared spectrum of comet Hyakutake, *Nature*, **1996**, *383*, p. 606.
- [7] Boyé S., Campos A., Fillion J.H., Douin S., Shafizadeh N., Gauyacq D., Spectroscopy of acetylene Rydberg states studied by VUV absorption and (3+1)-resonantly enhanced multiphon ionisation, *Compte-Rendu de Physique de l'Académie des Sciences*, **2004**, p. 239.
- [8] Alnana K., Boyé S., Douin S., Innocenti F., O'Reilly J., Roche A.-L., Shafizadeh N., Zuin L., Gauyacq D., Neutral excited radicals formed by ethylene photodissociation in the 8-24 eV region, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, *6*, p. 2093.
- [9] O'Reilly J., Douin S., Boyé S., Shafizadeh N., Gauyacq D., Production of electronically excited CH via the vacuum ultraviolet photodissociation of ethylene and the possible role of the ethylidene isomer, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, p. 820.
- [10] Campos A., Boyé S., Bréchnignac P., Douin S., Fellows C., Shafizadeh N., Gauyacq D., Vacuum-ultraviolet photodissociation of C₂H₂ via Rydberg states: a study of the fluorescent pathways, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *314*, p. 91.
- [11] Boyé S., Campos A., Douin S., Fellows C., Gauyacq D., Shafizadeh N., Halvick P., Boggio-Pasqua M., Visible emission from the vibrationally hot C₂H radical following vacuum-ultraviolet photolysis of acetylene: Experiment and theory, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, p. 8843.
- [12] Draine B.T., Photoelectric heating of interstellar gas, *Astrophys. J. Suppl.*, **1978**, *36*, p. 595.
- [13] Rottman G.J., Woods T.N., Sparr T.P., Solar-stellar irradiance comparison experiment, *J. Geophys. Res.*, **1993**, *98*, p. 10667.



S. Boyé-Péronne

Séverine Boyé-Péronne est maître de conférences et Dolorès Gauyacq est professeur de chimie à l'Université Paris-Sud 11*.



D. Gauyacq

* Laboratoire de Photophysique Moléculaire, UPR 3361 du CNRS, Université Paris-Sud 11, Bât. 210, 91405 Orsay Cedex.

Courriels : severine.boyé@u-psud.fr, dolores.gauyacq@u-psud.fr

La photochimie des cyanopolyyne

Étape clé de la chimie interstellaire ?

Isabelle Couturier-Tamburelli, Anne Coupeaud, Zohra Guennoun, Nathalie Piétri et Jean-Pierre Aycard

Résumé

Les observations astronomiques ont montré la présence de nombreuses molécules organiques dans le milieu interstellaire (MIS), particulièrement dans les nuages moléculaires. Une chimie extrêmement variée prend place sur les grains de poussières qui sont essentiellement constitués d'eau et soumis à des processus énergétiques tels que les rayonnements UV émanant des étoiles. Parmi ces molécules interstellaires, les cyanopolyyne ont été détectés dans des environnements astrochimiques aussi divers que les nuages moléculaires denses, les enveloppes circumstellaires riches en carbone, ou dans les atmosphères de certaines planètes ou de leurs satellites tel Titan. Premier membre de cette famille, le cyanoacétylène (HC₃N) est particulièrement intéressant car il constitue l'une des briques de la synthèse des acides aminés et des pyrimidines. Cet article présente les résultats des processus photochimiques intervenant lors de l'irradiation du cyanoacétylène en matrice cryogénique, isolé ou associé à l'acétylène C₂H₂, ou encore piégé au sein de glaces d'eau, afin de proposer de nouvelles voies de formation des molécules détectées dans le MIS. Il est ainsi montré que le cyanobutadiyne HC₅N pourrait être dû à la photochimie d'un mélange de cyanoacétylène et d'acétylène, tous deux présents dans les mêmes environnements interstellaires. De même, la réaction du cyanoacétylène en présence d'eau conduit à la formation d'un énol, étape probable de la synthèse de la cytosine, un des constituants de l'ADN.

Mots-clés

Photochimie, milieu interstellaire, chimie prébiotique, cyanopolyyne, spectrométrie infrarouge.

Abstract

Photochemistry of cyanopolyyne: a key of interstellar chemistry

Astronomical observations have shown the presence of numerous organic molecules in the interstellar medium (ISM), particularly in the molecular clouds. A rich chemistry takes place on the surface of the grain mantles, essentially constituted of water. These icy grain mantles are submitted to energetic processes such as UV rays coming from stars that lead to the formation of many complex organic molecules. Among the interstellar molecules, cyanopolyyne have been detected in a variety of astronomical environments as dense molecular clouds, circumstellar regions and on planet satellites as Titan. The first member of this family, the cyanoacetylene (HC₃N), is of a great interest since it is one of the essential precursors in the synthesis of the amino-acids and pyrimidines. This paper is focused on the photochemistry of HC₃N in cryogenic matrix, isolated and associated with the acetylene C₂H₂, and then trapped in water ices to propose

new routes of synthesis way for molecules detected in the ISM. As a result, it is shown that the cyanobutadiyne HC_5N could be produced by photolysis of a mixture of cyanoacetylene/acetylene, both detected in the same astronomical objects, and also that the cyanoacetylene, trapped in water, leads to the formation of an enol, a possible key component in the synthesis of the cytosine, one of the constituents of DNA.

Keywords Photochemistry, interstellar medium, prebiotic chemistry, cyanopolynes, infrared spectroscopy.

L'étude de la composition et de la formation de la matière interstellaire reste un thème majeur de l'astrochimie. Ainsi, grâce à l'évolution des moyens de détection dans les différents domaines du spectre électromagnétique (UV, visible, IR, millimétrique et submillimétrique), des dizaines de molécules au sein d'environnements aussi divers que les nuages moléculaires denses, les enveloppes circumstellaires, les comètes et les atmosphères de planètes ou de satellites du système solaire ont pu être identifiées.

À ce jour, plus de 150 entités moléculaires (ions, radicaux et molécules) ont été répertoriées dans le milieu interstellaire (MIS) et les enveloppes circumstellaires. Parmi ces molécules, plusieurs sont considérées par les scientifiques comme étant des espèces prébiotiques susceptibles d'être à l'origine de la vie sur la Terre primitive. Même si les conditions qui régnaient aussi bien à la surface de la Terre que dans son atmosphère sont mal connues, les études concernant la chimie prébiotique se sont multipliées depuis l'expérience de Miller afin de comprendre l'évolution chimique de la matière et l'apparition de la vie sur Terre [1].

Le MIS, composé d'un mélange de gaz et de poussières, présente un domaine de températures variées comprises entre 10 et 10^4 K et une densité comprise entre 100 et 10^8 atomes d' H_2 par cm^3 [2]. Il est essentiellement constitué d'hydrogène, de 10 % d'hélium et d'environ 0,1 % de composés contenant des atomes de carbone, d'azote et d'oxygène. Bien que la masse totale des grains de poussière interstellaire ne représente qu'approximativement 1 % de celle du gaz, ces poussières jouent un rôle fondamental dans la chimie de ce milieu. Constituées d'un noyau froid, elles ont la propriété de pouvoir piéger les molécules, ou les atomes qu'elles rencontrent, par condensation sur leur surface. Il se forme alors un manteau de glace (majoritairement composé d'eau) qui joue un rôle de catalyseur fondamental pour la chimie du MIS. Dans ces glaces, de nombreuses molécules, non nécessairement détectées en phase gazeuse, sont également observées et continuellement soumises aux rayonnements cosmiques qui génèrent ainsi une importante photochimie. L'action des rayonnements UV émanant des étoiles joue un rôle fondamental en dissociant les molécules du manteau et en créant de nouvelles espèces neutres, ionisées ou radicalaires, dont l'évolution au sein de ces glaces peut conduire à la formation de molécules complexes.

Détectés en abondance par radioastronomie dans des environnements interstellaires extrêmement différents, les cyanopolynes HC_{2n+1}N ($n = 1-5$) sont parmi les espèces les plus étonnantes du MIS. Il est par ailleurs intéressant de noter qu'à ce jour, la molécule observée contenant le plus d'atomes est le cyanodécapentayne, HC_{11}N . L'une des hypothèses probables pour l'origine de leur formation est une réaction photochimique impliquant l'acétylène et l'acide cyanhydrique HCN qui est l'une des molécules les plus abondantes du MIS.

L'exemple le plus probant est la formation du premier élément de la série : le cyanoacétylène (HC_3N). En

effet, il est fortement envisagé que ce composé soit issu de la réaction entre le radical $\cdot\text{CN}$, provenant de la dissociation de HCN, et C_2H_2 [3] qui est quasiment toujours présent dans les environnements où se retrouvent les cyanopolynes. L'acétylène a en effet été détecté dans un grand nombre d'environnements interstellaires comme les enveloppes circumstellaires (IRC+10216), les nuages moléculaires (Orion, Taurus) et les comètes (Hale-Bopp, Hyakutake).

Soumis aux rayonnements UV des étoiles, les cyanopolynes donnent naissance aux radicaux $\cdot\text{C}_{2n+1}\text{N}$ (avec $n \leq 4$) et $\cdot\text{CN}$ à l'origine de processus de photoisomérisations et de recombinaisons. Ainsi, les homologues supérieurs pourraient être obtenus par la recombinaison d'un nitrile radicalaire avec l'acétylène ou un polyacétylène, lui-même formé à partir de la réaction du radical $\cdot\text{C}_2\text{H}$ avec l'acétylène. La photodissociation de ce dernier, par absorption de rayonnements UV énergétiques ($\lambda \leq 200$ nm), conduit en effet à la formation du radical $\cdot\text{C}_2\text{H}$ et à de longues chaînes carbonées.

Le grand intérêt du cyanoacétylène est qu'il constitue l'une des briques de la synthèse des purines et des pyrimidines [4]. Celles-ci peuvent être synthétisées à partir d'un mélange de cyanogène (C_2N_2) et de cyanoacétylène. La très grande réactivité de HC_3N envers des molécules simples en milieu aqueux conduit aux bases constitutives des acides nucléiques (cytosine, uracile). Dès lors, il a été envisagé que le cyanoacétylène ait pu jouer un rôle essentiel dans la formation des composés organiques du milieu vivant au temps de l'atmosphère primitive terrestre (figure 1).

À l'instar de HC_3N , le cyanobutadiyne (HC_5N), deuxième membre de la famille des cyanopolynes [5], est observé dans un grand nombre de sources (tableau I). Un mélange $\text{C}_2\text{H}_2:\text{HC}_3\text{N}$ soumis aux rayonnements UV-visible des étoiles pourrait conduire à sa formation. Pour vérifier ces hypothèses, nous avons donc étudié la photochimie du

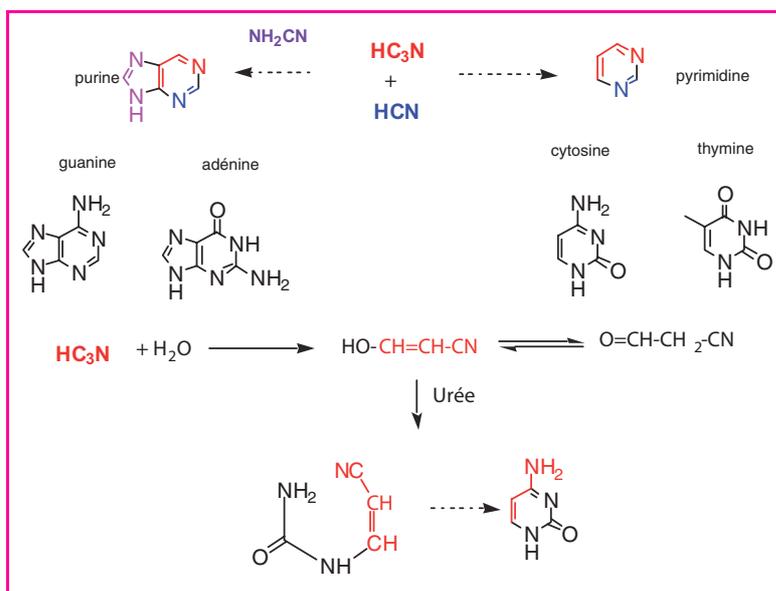


Figure 1 - HCN et HC_3N : éléments constitutifs des bases purines.

cyanoacétylène isolé ou complexé à l'acétylène, ou encore piégé dans des glaces d'eau dans des conditions proches de celles du MIS.

Dispositif expérimental en laboratoire

Nos expériences sont réalisées sous une pression de 10^{-7} mbar (atteinte à l'aide d'une pompe turbomoléculaire), dans un domaine de températures maintenu entre 10 et 300 K (à l'aide d'un compresseur à hélium), et suivies au moyen de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier. Le dispositif expérimental est composé d'une enceinte sous vide (cryostat) contenant une surface maintenue à basse température sur laquelle le mélange gazeux à étudier est déposé.

Dans un premier temps, les expériences sont réalisées en matrice cryogénique. Cette technique consiste à piéger la ou les molécules à étudier de façon à les isoler à très basses températures dans une matrice de gaz rare transparent en infrarouge. À très basse température, l'absence de structures rotationnelles et de collisions entre les molécules permet d'obtenir un spectre infrarouge constitué de raies très fines. Les résultats sont donc plus facilement interprétables que ceux qui sont obtenus dans les solides où les interactions intermoléculaires conduisent à des bandes larges. En matrice de gaz rare, la réponse spectrale d'une molécule dépend de son environnement dans le site de piégeage, et en particulier s'il existe une deuxième molécule en interaction. Cette interaction se traduit alors par une modification des fréquences de vibration par rapport à celles des molécules isolées. La technique d'isolement en matrice cryogénique à très basse température permet également de piéger des espèces réactives et instables à température ambiante et pression atmosphérique. Un recuit ou une élévation de température de la matrice permet de suivre une éventuelle réactivité. Ces expériences en matrices cryogéniques sont par conséquent



La vue présente des nébulosités étendues liées au nuage moléculaire géant d'Orion localisé à des centaines d'années-lumière de la Terre. Située en bas à gauche, la nébuleuse de la tête de cheval apparaît comme un nuage moléculaire sombre contenant des gaz et des poussières responsables de la forte absorption observée.

Photo : Robert Gandler, www.robgandlerastropics.com

Tableau I - Sources au sein desquelles des cyanopolyyènes ont été observés. En rouge sont indiquées les espèces observées dans nos expériences.

Sources		Espèces détectées
Enveloppe circumstellaire	IRC+10216	C_2H_2 , C_2H^+ , C_4H_2 , C_6H_2 , HCN, *CN , HC_3N , HC_5N , HC_7N , HC_9N , $HC_{11}N$, *C_3N , *C_5N , C_4H^+ , C_6H^+ ...
Nuage moléculaire H II ionisé « Hot molecular core »	Orion	C_2H_2 , C_2H^+ , HCN, *CN , HC_3N , HC_5N , HC_7N , HC_9N
Nuage moléculaire au centre de région galactique « Dense dark cloud »	Sgr B ₂	HCN, *CN , HC_3N , C_2H^+ , HC_5N
	TMC-1	HCN, *CN , HC_3N , C_2H^+ , HC_5N , HC_7N , HC_9N , $HC_{11}N$
Nébuleuse protoplanétaire	CRL 618	HC_3N , C_2H_2 , HC_5N , HC_7N , HC_9N , HCN
Comète	Hale-Bopp	C_2H_2 , HC_3N
Satellite	Titan (Saturne)	HCN, HC_3N , C_2H_2 , C_4N_2

un préalable à des expériences effectuées sur des surfaces ou à l'intérieur des glaces.

Les rayonnements UV, simulant ceux du MIS, sont obtenus par ionisation d'un flux de molécules d'hydrogène à l'aide d'une décharge micro-onde. Cette dernière est produite à partir d'une lampe externe dont la fenêtre (MgF_2) transparente au rayonnement UV laisse passer ce rayonnement directement sur l'échantillon. Le spectre d'émission de cette lampe présente ainsi deux maxima situés autour de 120 et 160 nm [6] générant un flux UV plus élevé que celui régnant dans le MIS. Une heure d'irradiation réalisée avec cette lampe correspond à plusieurs milliers d'années d'irradiation dans le MIS. Les spectres des produits ainsi formés sont confrontés à ceux obtenus par calculs théoriques afin de permettre leur identification.

Résultats expérimentaux

Le domaine d'irradiation de notre lampe UV ($\lambda > 120$ nm) permet de rompre les liaisons chimiques. Les radicaux ainsi formés ont la possibilité de diffuser et par conséquent de conduire à la formation de nouvelles espèces. Deux exemples sont développés par la suite afin d'illustrer ce phénomène.

Photochimie en matrice cryogénique

Afin d'expliquer la présence au sein du MIS des différents cyanopolyyènes ainsi que de leurs isomères, nous avons étudié la photochimie du cyanoacétylène et de l'acétylène piégés en matrice. Outre les radicaux provenant des fragmentations élémentaires majoritaires et minoritaires illustrées dans la figure 2, l'irradiation à $\lambda > 20$ nm du cyanoacétylène et de l'acétylène conduit à la formation de nouvelles molécules. Trois isomères du cyanoacétylène sont ainsi formés, HCCNC, HNCCC et CCNCH [7], dont les deux premiers ont été détectés dans le MIS et notamment dans le nuage moléculaire

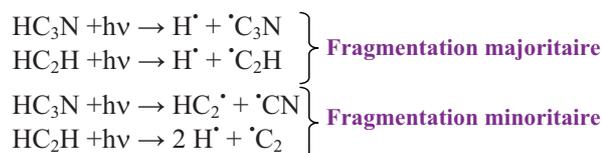


Figure 2 - Fragmentations majoritaire et minoritaire observées lors de l'irradiation de HC_3N et de C_2H_2 à $\lambda > 120$ nm.

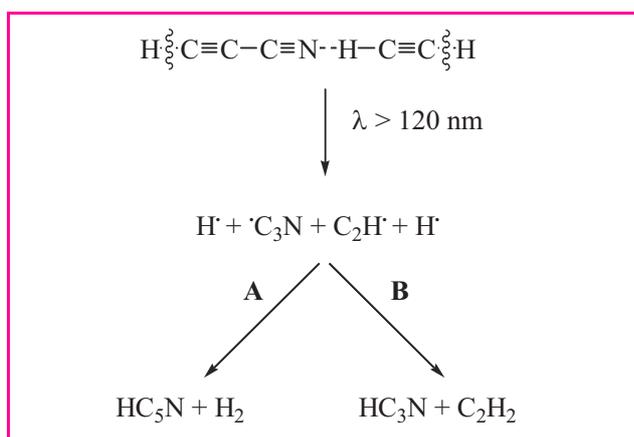


Figure 3 - Mécanisme proposé pour la formation du cyanobutadiyne HC_5N lors de l'irradiation des complexes $\text{C}_2\text{H}_2:\text{HC}_3\text{N}$ à $\lambda > 120 \text{ nm}$.

Taurus. Dans les mêmes conditions, l'irradiation de l'acétylène conduit à des chaînes carbonées telles C_4 , $\cdot\text{C}_4\text{H}$ et C_4H_2 , également détectées dans le MIS. La formation de cyanopolyyne à chaînes carbonées plus longues peut également être envisagée à partir de la recombinaison de ces différents radicaux.

Ainsi, lorsque nous irradiions un mélange de cyanoacétylène et d'acétylène [8] en matrice cryogénique à 10 K, les radicaux obtenus majoritairement (H^\bullet , $\cdot\text{C}_2\text{H}$ et $\cdot\text{C}_3\text{N}$) se recombinent et conduisent à la formation du HC_5N (figure 3, voie A) ou à l'obtention des produits de départ (figure 3, voie B). La formation de HC_5N dans le MIS pourrait donc être issue de la photolyse ou photoréactivité d'un mélange de cyanoacétylène et d'acétylène présents dans les mêmes environnements interstellaires.

L'irradiation du cyanoacétylène en présence d'eau (complexé en matrice d'argon ou piégé dans des glaces d'eau) induit des processus différents [9].

Sous irradiation UV, la photolyse de l'eau conduit majoritairement à la formation des radicaux H^\bullet et OH^\bullet . Par addition du OH^\bullet sur l'espèce $\cdot\text{C}_3\text{N}$, résultant de la photolyse de HC_3N , on obtient le cyanoéthynol qui se tautomérise en cyanocétène (figure 4, voie A). Par un autre processus photochimique, nous observons la formation d'un complexe $\text{C}_2\text{O}:\text{HCN}$ obtenu par addition des radicaux O^\bullet et H^\bullet sur les espèces C_2 et $\cdot\text{CN}$ respectivement (figure 4, voie B).

Photochimie du cyanoacétylène piégé dans une glace d'eau [9]

Lors de l'irradiation à $\lambda > 120 \text{ nm}$ d'une glace composée de cyanoacétylène et d'eau, nous observons la formation de méthane, d'ozone, de CO , de CO_2 et du radical HCO^\bullet , ainsi que d'oxygène moléculaire. En plus de ces espèces détectées dans le MIS, cette irradiation a conduit à un énoïl, le 2-hydroxy-acrylonitrile, et à son tautomère, le pyruvonnitrile (figure 5). En revanche, le cyanoacétylène hydrolysé en solution basique est transformé en 3-hydroxy-acrylonitrile et en son tautomère, le cyanoacétaldéhyde, considéré comme un précurseur potentiel de la cytosine par Robertson et Miller [4].

Bien que tous ces composés obtenus en laboratoire n'aient pas été détectés jusqu'à présent dans le MIS, nos résultats expérimentaux devraient permettre d'envisager leur recherche lors des futures observations astronomiques par les satellites Herschel et Spitzer.

Conclusion

Au cours de nos expériences en laboratoire, nous avons pu montrer que les cyanopolyyne, et plus particulièrement le cyanoacétylène, étaient au centre d'une photochimie extrêmement riche et variée. Par photo-isomérisation, ou photolyse, ils engendrent toute une série de molécules complexes déjà détectées, ou potentiellement détectables dans le MIS par les futurs moyens d'observation programmés pour les prochaines années. Parmi ces composés, nombreux sont ceux qui sont susceptibles d'engendrer une chimie prébiotique conduisant aux molécules du vivant. Ces résultats nous conduisent à penser que les cyanopolyyne, précurseurs possibles des acides aminés et des bases pyrimidiques, présents dans des environnements extrêmement différents du milieu interstellaire, devraient permettre d'élucider la formation d'une partie de la matière organique dans le MIS. Considérant la similitude des espèces présentes dans différentes nébuleuses, et si l'universalité des photoprocessus est prouvée, la présence de la vie dans d'autres exoplanètes apparaîtra bien plus probable.

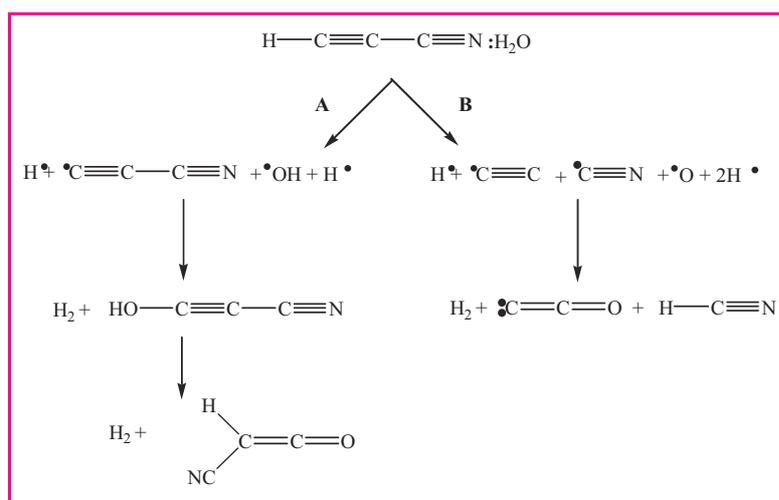


Figure 4 - Mécanisme proposé pour la formation du cyanocétène et du complexe $\text{C}_2\text{O}:\text{HCN}$ lors de l'irradiation des complexes $\text{HC}_3\text{N}:\text{H}_2\text{O}$ à $\lambda > 120 \text{ nm}$.

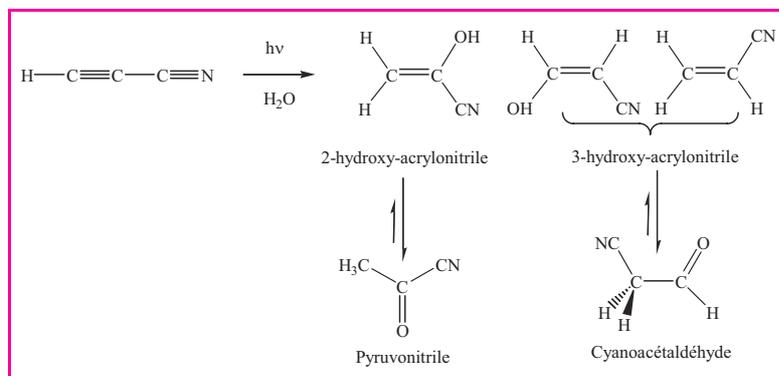


Figure 5 - Mécanisme proposé pour la formation du 2-hydroxy-acrylonitrile et du pyruvonnitrile lors de l'irradiation d'un manteau de glace constitué d'eau et de HC_3N à $\lambda > 120 \text{ nm}$.

Références

- [1] Miller S.L., Urey H.C., Organic compound synthesis on the primitive Earth: several questions about the origin of life have been answered, but much remains to be studied, *Science*, **1959**, 130, p. 245.
- [2] Ehrenfreund P., Charnley S.B., Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites: a voyage from dark clouds to the early Earth, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **2000**, 38, p. 427.
- [3] Cherchneff I., Glassgold A.E., The formation of carbon chain molecules in IRC +10216, *Astrophys. J. Letters*, **1993**, 419, p. L41.
- [4] Robertson M.P., Miller S.L., An efficient prebiotic synthesis of cytosine and uracil, *Nature*, **1995**, 375, p. 772.
- [5] Ferris J.P., Sanchez R.A., Orgel L.E., Studies in prebiotic synthesis: III. Synthesis of pyrimidines from cyanoacetylene and cyanate, *J. Mol. Biol.*, **1968**, 33, p. 693.
- [6] Bernstein M.P., Sandford S.A., Allamandola L.J., Chang S., Infrared spectrum of matrix-isolated hexamethylenetetramine in Ar and H₂O at cryogenic temperature, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, p. 12206.
- [7] Guennoun Z., Couturier-Tamburelli I., Piétri N., Aycard J.-P., UV photoisomerisation of cyano and dicyanoacetylene: the first identification of CCNCH and CCCNCN isomers. Matrix isolation, infrared and ab initio study, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 368, p. 574.
- [8] Coupeaud A., Kolos R., Couturier-Tamburelli I., Aycard J.-P., Piétri N., Photochemical synthesis of the cyanodiacetylene HC₅N: a cryogenic matrix experiment, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, p. 2371.
- [9] Guennoun Z., Piétri N., Couturier-Tamburelli I., Aycard J.-P., Photoreactivity of cyanoacetylene trapped in water ice: an infrared, isotopic and theoretical study, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, p. 8299.



I. Couturier-Tamburelli



N. Piétri



Z. Guennoun

Isabelle Couturier-Tamburelli

(*auteur correspondant*) est maître de conférences au Laboratoire de physique des interactions ioniques et moléculaires, Équipe de « Spectrométries et dynamique moléculaire », Université de Provence et CNRS*.

Anne Coupeaud, ATER, **Nathalie Piétri**, maître de conférences, et **Jean-Pierre Aycard**, professeur, travaillent dans la même équipe*.

Zohra Guennoun est post-doctorante au Laboratorium of Physikalische Chemie, ETH Zürich (Suisse)**.

* Laboratoire de physique des interactions ioniques et moléculaires, UMR 6633, Équipe de « Spectrométries et dynamique moléculaire », Université de Provence et CNRS, Centre Saint-Jérôme, service 252, 13397 Marseille Cedex 20.
Courriels : isabelle.couturier@univ-provence.fr, anne.coupeaud@univ-provence.fr, nathalie.pietri@univ-provence.fr, jean-pierre.aycard@univ-provence.fr

** ETH Zürich, Laboratorium of Physikalische Chemie, HCI E 229, Wolfgang-Pauli-Strasse 10, CH-8093 Zürich (Suisse).
Courriel : zohra.guennoun@ir.phys.chem.ethz.ch



A. Coupeaud



J.-P. Aycard

Photochimie dans les atmosphères planétaires

À la recherche de la matière prébiotique

Marie-Claire Gazeau, Martin Schwell, Antoine Jolly, Yves Bénilan, Isabelle Kleiner et François Raulin

Résumé

Le Laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques (LISA) développe des programmes de recherche dont l'objectif est de mieux comprendre les lois régissant l'évolution abiotique de la matière vers des matériaux organiques complexes dans un environnement planétaire. Dans ce cadre, nous cherchons en particulier à déterminer la nature et estimer les abondances relatives des espèces mineures (principalement organiques) susceptibles d'être présentes dans des milieux extraterrestres, à préciser leurs mécanismes de formation et d'évolution dans ces conditions d'environnement, et à participer à la recherche par télédétection ou par mesure *in situ* de ces composés organiques dans les milieux planétaires. Récemment, nos activités se sont concentrées sur Titan, le plus gros satellite de Saturne. Les recherches menées sont étroitement liées à la mission spatiale Cassini-Huygens, qui a consisté en l'envoi d'un orbiteur (Cassini) autour de Saturne et Titan et d'une sonde (Huygens) dans l'atmosphère de Titan. Cet article décrit trois programmes de recherche s'inscrivant dans les problématiques planétologique et/ou exobiologique : simulations expérimentales de l'atmosphère de Titan ; spectroscopie infrarouge de NH₃, PH₃ et CH₃CN ; spectroscopie et photochimie VUV des molécules prébiotiques et biologiques.

Mots-clés

Spectroscopie, photochimie, exobiologie, atmosphères planétaires, chimie prébiotique, atmosphère de Titan, mission Cassini-Huygens.

Abstract

Photochemistry in planetary atmospheres: in search of the prebiotic molecules

The objective of LISA Laboratory's research programs is to understand the physico-chemistry related to the abiotic evolution of matter towards more complex organic molecules in a planetary environment, in particular to identify the chemical nature of minor organic species present (or to be expected) in the planetary environment and determine (or estimate) their abundances using photochemical models and space observations, to specify their formation and destruction mechanisms in this environment, and to participate in space missions including spectroscopic observations and *in situ* measurements. Recently, our researches

were concentrated on Titan, the biggest satellite of Saturn, and directly linked to the Cassini-Huygens mission. The work consists of complementary experimental approaches in the laboratory, theoretical chemistry needed to interpret spectroscopic measurements and participation in space observations. This article describes three research programs linked to planetology, but also exobiology: experimental simulation of the Titan atmosphere; infrared spectroscopy of NH_3 , PH_3 and CH_3CN ; spectroscopy and photochemistry of prebiotic and biological molecules in the VUV spectral domain.

Keywords Spectroscopy, photochemistry, exobiology, planetary atmospheres, prebiotic chemistry, Titan atmosphere, Cassini-Huygens mission.

L'exobiologie, domaine multidisciplinaire par essence, étudie la vie dans l'Univers. Il s'agit d'appréhender d'une part les conditions et les processus ayant permis l'émergence du vivant sur notre planète et qui ont pu (ou pourraient) permettre l'étude de l'évolution de la matière organique vers des structures complexes dans l'Univers. L'exobiologie inclut également les recherches qui concernent la distribution de la vie sous toutes les formes qu'elle pourrait revêtir, et son évolution.

La diversité du vivant que nous observons aujourd'hui est le produit d'une longue histoire qui pourrait avoir débuté très tôt, peut-être dès 500 millions d'années après la formation du système solaire et de la Terre, et qui serait jalonnée par différentes périodes d'évolution successives. L'exobiologie s'intéresse en particulier à la période correspondant à la formation des premières briques moléculaires (protéines, nucléotides constituant des acides nucléiques, lipides) à partir de molécules organiques simples et d'eau liquide. La connaissance des conditions d'environnement de la Terre primitive (atmosphère, hydrosphère, sources de matière carbonée, sources d'énergie...) reste encore assez spéculative et cherche à bénéficier d'études comparatives avec celles d'autres planètes ou de petits corps du système solaire. L'hypothèse d'une importation de matière organique extraterrestre comme source de molécules prébiotiques retient aussi l'attention des scientifiques. La question de savoir si des processus analogues ont pu se produire ailleurs se pose également.

L'exploration du système solaire a déjà permis d'identifier plusieurs objets intéressants l'exobiologie, dont certains, tels que Mars et Europe, susceptibles d'avoir offert des conditions propices à l'apparition de la vie. Titan, quant à lui, constitue un objet de référence pour des études de chimie prébiotique. En effet, le plus grand satellite de Saturne possède de grandes ressemblances avec la Terre : son atmosphère est principalement constituée d'azote N_2 , de gaz à effet de serre condensable (méthane, CH_4) et non condensable (hydrogène, H_2) et d'espèces à anti-effet de serre (brumes et nuages, et par conséquent, on y constate un profil de température similaire comprenant aussi une troposphère et une stratosphère [1].

Grâce à des apports d'énergie semblables à ceux de la Terre, une chimie organique complexe s'y déroule. En particulier, la photochimie joue un rôle clé dans la structure et l'évolution de la composition chimique de l'atmosphère de Titan. Alors, en dépit des basses températures qui y règnent (et donc de l'absence d'eau liquide), Titan est un exemple de réacteur chimique organique de type « prébiotique » à l'échelle planétaire.

En relation directe avec des problématiques liées à la planétologie et à l'exobiologie, des chercheurs du Laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques (LISA) développent des programmes de recherche afin d'étudier la physico-chimie organique d'environnements planétaires, de Titan en particulier.

Stratégie méthodologique pour l'étude de la physico-chimie des environnements extraterrestres

La physico-chimie organique mise en jeu dans les milieux planétaires peut être étudiée de trois manières : par des méthodes d'observation, par la construction de modèles théoriques, et enfin par la mise en œuvre d'expériences de laboratoire.

L'analyse des données d'observation fournit de nombreuses informations sur l'environnement étudié, telles que la composition chimique en phase gazeuse, l'énergie déposée ou le profil de température (figure 1). Ces données peuvent être obtenues par télédétection à partir de télescopes au sol ou en orbite autour de la Terre, ou de sondes spatiales passant à proximité ou s'installant en orbite de l'objet cible. Ainsi, le vaisseau spatial Cassini-Huygens, développé conjointement par les agences spatiales américaine (NASA) et européenne (ESA), lancé en octobre 1997, comportait un orbiteur (Cassini) et une sonde (Huygens). Cette dernière, grâce à six instruments embarqués, a exploré l'atmosphère de Titan et s'est posée à sa surface le 14 janvier 2005 (figure 2). L'orbiteur comprend deux spectromètres embarqués travaillant dans des gammes de longueurs d'onde différentes : CIRS (« composite infrared spectrometer ») et UVIS (« ultraviolet imaging spectrograph »).

Des modèles photochimiques sont développés parallèlement aux observations. Ils sont absolument nécessaires pour calculer la composition d'une atmosphère, son évolution et ses variations dans l'espace. Ces modèles comprennent d'une

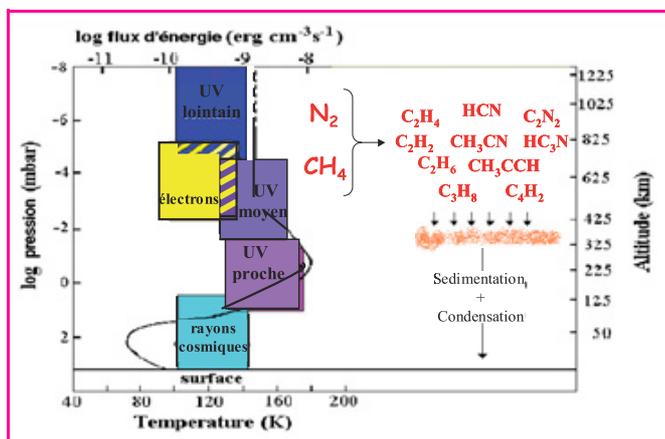


Figure 1 - Schéma simplifié de la structure (température et pression) et de l'évolution chimique de l'atmosphère de Titan.

Titan est soumis à l'incidence d'électrons de haute énergie provenant de la magnétosphère de Saturne, à des rayons cosmiques, et distant d'environ 9,5 unités astronomiques du Soleil ; il reçoit une lumière incidente par unité de surface représentant environ 1 % de celle de la Terre. De tous les objets du système solaire, il est le seul à posséder une atmosphère de densité comparable à celle de la Terre (1,5 bar à la surface). Celle-ci contient majoritairement de l'azote (N_2 , 97 %) et du méthane (CH_4 , ~ 4 %). La dissociation photochimique de ces deux composés et la recombinaison des fragments formés entraîne la formation de nombreux composés organiques minoritaires : hydrocarbures (dont l'éthane, C_2H_6 , et l'acétylène, C_2H_2) et nitriles (dont l'acide cyanhydrique, HCN, et le cyanoacétylène, C_2N_2). Titan présente, outre sa phase gazeuse complexe, une phase solide sous la forme d'aérosols. Ces derniers induisent la condensation des composés volatiles au voisinage de la tropopause*, formant alors une brume épaisse de couleur orangée qui masque entièrement la surface de ce satellite.

* : zone de transition entre la troposphère et la stratosphère.

part un module physique dans lequel sont décrits les phénomènes physiques influant la composition de l'atmosphère (par exemple le transfert radiatif qui traduit l'action de la lumière, le transport des espèces, leur possible condensation, etc.), et d'autre part, un module chimique (figure 3) qui rend compte des mécanismes réactionnels se déroulant dans l'atmosphère.

Lorsque l'on développe les schémas chimiques des modèles, il faut être conscient de la présence de deux sources majeures d'erreurs : d'une part, un éventuel manque de chemins de réactions dans ces modèles peut conduire à des erreurs systématiques dans les résultats théoriques, et d'autre part, beaucoup d'incertitudes existent dans les déterminations en laboratoire des paramètres fondamentaux utilisés pour construire ces modèles.

Conduire des expériences de laboratoire est un moyen de réduire ces sources d'erreurs [2]. Il peut s'agir :

- d'expériences de simulation globale telles que décrites dans la suite de l'article. Ces dernières cherchent à simuler l'environnement considéré dans sa globalité, par exemple en soumettant un mélange de gaz représentatif d'une atmosphère à un dépôt d'énergie sous des conditions contrôlées de température et de pression. Ces expériences permettent de déterminer la composition minoritaire d'une atmosphère et également de mettre en évidence des faiblesses dans les modèles photochimiques, comme par exemple lorsqu'un composé est détecté alors que sa présence n'était pas prévue par les modèles. Il faut alors reconsidérer la partie chimique du modèle et y insérer un nouveau mécanisme réactionnel permettant d'expliquer la présence de ce nouveau composé. Cependant, il peut s'avérer que les simulations expérimentales globales ne soient pas facilement utilisables pour tester la pertinence des modèles photochimiques. En effet, ces expériences simulent des systèmes très complexes et par conséquent, la détermination des processus chimiques dominants est difficile. Néanmoins, la comparaison entre les résultats issus des expériences de laboratoire et ceux obtenus à partir des modèles théoriques reste l'unique moyen de tester les schémas chimiques utilisés dans les modèles.
- d'expériences spécifiques dont l'objectif est de déterminer des paramètres manquants (ou de les remesurer avec des barres d'erreurs moins importantes). Il peut en particulier s'agir de taux de photolyses et de sections efficaces d'absorption. Notre laboratoire s'est déjà investi dans la mise en œuvre d'études spectroscopiques qui sont décrites dans la suite de l'article. Ces études couvrent un large domaine spectral, de l'infrarouge à l'ultraviolet du vide (VUV). Il faut noter que les mesures des coefficients d'absorption en laboratoire ne peuvent pas être systématiquement effectuées dans les conditions physiques (température et pression) régnant dans l'atmosphère froide de Titan. Par ailleurs, certains composés présents (ou attendus) dans les atmosphères froides sont très instables dans les conditions du laboratoire ce qui pose des problèmes de synthèse et d'utilisation d'échantillon pour la spectroscopie. L'approche théorique peut alors être utilisée pour prédire leurs caractéristiques spectrales [3].

Programmes de recherche du LISA

Simulations globales de l'atmosphère de Titan : le programme SETUP

L'un des axes de recherche mené au LISA a pour objectif de contribuer à la compréhension des processus physico-

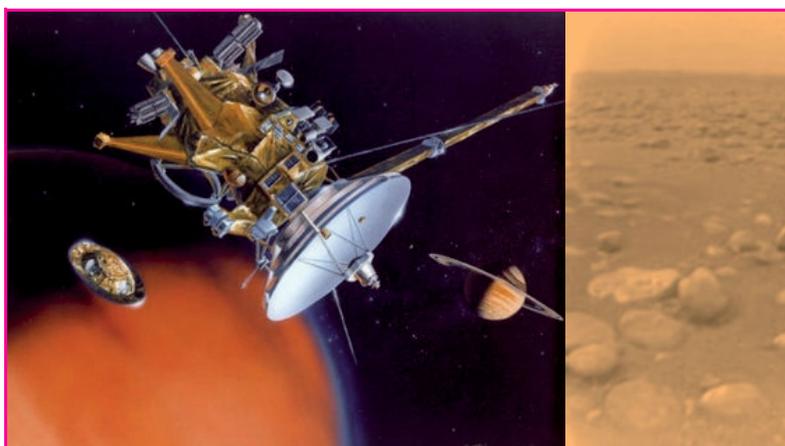


Figure 2 - L'orbiteur Cassini et la sonde Huygens (à gauche) lors de la séparation (Crédits photo : Nasa/JPL/Caltech) et la surface de Titan vue par la sonde Huygens. Les petits blocs de glace dure visibles au premier plan ont seulement quelques centimètres de diamètre (Crédit photo : ESA/NASA/JPL/University of Arizona).

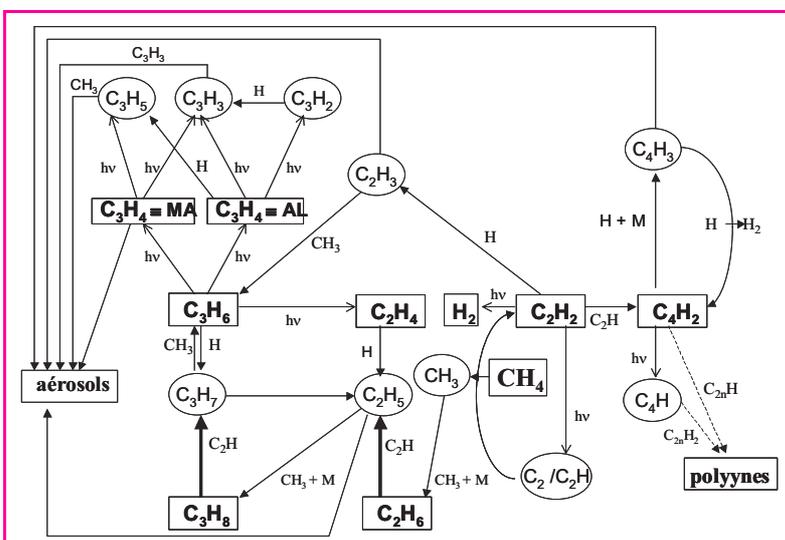


Figure 3 - Exemple de description (complexe !) de mécanisme chimique utilisé dans les modèles théoriques, ici : la chimie des hydrocarbures telle qu'elle peut se produire dans l'atmosphère de Titan.

Les composés stables tels que MA (méthylacétylène), AL (allèle), polyynes (espèces à longue chaîne carbonée de formule générale $C_{2n}H_2$)... sont notés dans des rectangles alors que les espèces à courte durée de vie telles que le radical CH_3 (méthyle), CH_2 (méthylène) ou CH (méthylidène)... sont notées dans des ellipses.

chimiques mis en jeu dans l'atmosphère de Titan. Dans le cadre de la problématique exobiologique qui nous intéresse, quelques questions se posent :

- Quels sont les mécanismes responsables de l'évolution chimique de l'atmosphère de Titan ? En particulier, comment se forment les hydrocarbures et les nitriles ainsi que les aérosols qui y ont déjà été détectés ?
- Existe-t-il d'autres composés susceptibles d'être présents et qui n'ont pas été encore recherchés ?
- Quel degré de complexité peut atteindre un tel système ?

Afin de répondre à ces interrogations, de manière complémentaire aux observations et aux travaux de modélisation photochimique développés ailleurs, un programme de simulations globales en laboratoire de l'atmosphère de Titan a été mené au LISA. Le principe général des premières expériences conduites était l'irradiation, dans un réacteur à flux continu placé à la température de l'azote liquide, d'un mélange gazeux (N_2-CH_4 dans des proportions 98-2) par une source d'énergie ayant un rapport avec celles présentes dans l'atmosphère de Titan, en l'occurrence des électrons (fournis

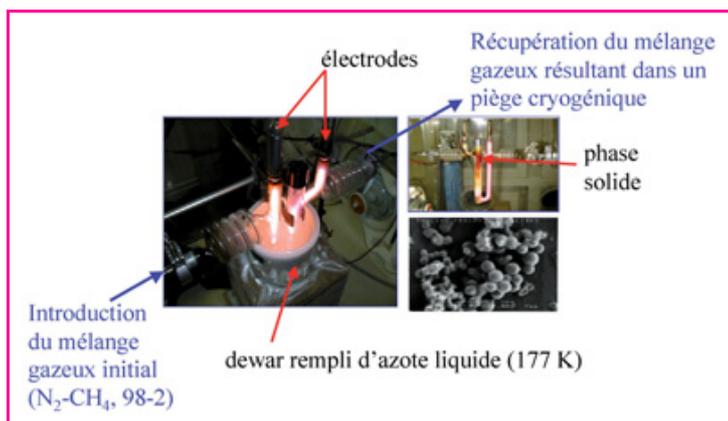


Figure 4 - Simulation expérimentale globale de l'atmosphère de Titan.

Le réacteur à flux continu, de forme en U, est placé dans un dewar d'azote liquide pour assurer la représentativité vis-à-vis des conditions de température de l'atmosphère de Titan. Le mélange gazeux initial (N_2/CH_4 , 98/2 %) introduit dans le réacteur avec une pression de l'ordre du mbar circule dans celui-ci et est soumis à un plasma froid généré par la différence de potentiel appliquée aux bornes d'électrodes placées en amont et en aval du réacteur. Après une période d'irradiation donnée, la phase gazeuse résultante contenue dans un piège froid est analysée par une méthode choisie (chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse par exemple). La phase solide formée (que l'on voit déposée sur les parois du réacteur) est aussi récupérée pour des caractérisations ultérieures telles que la microscopie électronique à balayage.

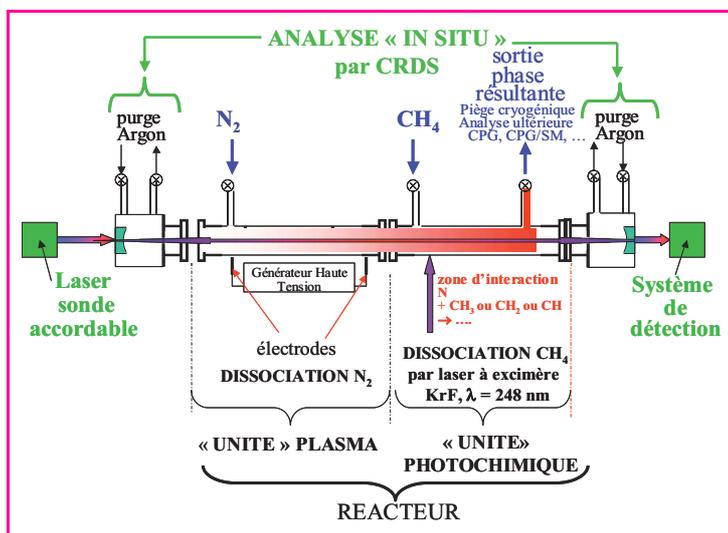


Figure 5 - Dispositif expérimental pour la mise en œuvre de simulations de l'atmosphère de Titan.

L'originalité de ce dispositif par rapport à ceux utilisés auparavant est le double apport énergétique : d'une part, dans une première partie du réacteur, l'« unité » plasma, l'azote moléculaire sera dissocié en atomes d'azote par les électrons d'un plasma froid ; d'autre part, dans une deuxième partie du réacteur, l'« unité » photochimique, le méthane subira une irradiation par des photons ultraviolets de longueur d'onde 248 nm. Les radicaux CH_3 , CH_2 et CH formés réagiront avec les atomes d'azote, simulant ainsi les processus qui ont lieu dans l'atmosphère de Titan. Une autre amélioration du dispositif par rapport aux précédents est la possibilité de suivre *in situ*, c'est-à-dire directement dans le réacteur, l'évolution qualitative et quantitative du mélange réactionnel par spectroscopie d'absorption.

par un plasma froid). Le mélange gazeux résultant était récupéré par piégeage cryogénique, le piège étant placé en sortie du réacteur de simulation. L'analyse en était faite avec les techniques habituelles utilisées au laboratoire : chromatographie en phase gazeuse, chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, spectrométrie de masse, spectroscopies UV et/ou IR. C'est ainsi que toutes les espèces détectées sur Titan ont été identifiées pour la première fois lors d'expériences de simulations. Il faut noter que, outre la phase gazeuse, ces expériences de simulation en laboratoire produisent une phase solide constituée de macromolécules organiques considérées comme des analogues des aérosols présents dans l'atmosphère de Titan ; c'est

pourquoi on cherche à en caractériser les propriétés, qu'elles soient chimiques (composition moléculaire, solubilité, etc.) ou physiques (taille, caractéristiques optiques, etc.) (figure 4) [4].

Ces dernières années, l'effort a été porté sur l'amélioration de la représentativité des simulations vis-à-vis des conditions réelles de l'atmosphère de Titan, et le programme SETUP (Simulations Expérimentales et Théoriques Utiles à la Planétologie) a ainsi été développé.

Dans la haute atmosphère de Titan, l'azote moléculaire est dissocié en azote atomique par des photons très énergétiques ($\lambda < 90$ nm). Ces atomes diffusent alors vers les plus basses altitudes où les photons appartenant au domaine VUV ($\lambda < 160$ nm) dissocient le méthane [5]. Une chimie combinant hydrocarbures et composés azotés (nitriles) est alors initiée.

La stratosphère de Titan est une région où l'énergie est déposée sous forme de particules énergétiques mais aussi par des photons appartenant au domaine de l'UV moyen ; c'est la zone de production principale des brumes organiques (voir figure 1). Dans la mesure où nous cherchons à comprendre les mécanismes se produisant en phase gazeuse, mais aussi ceux mis en jeu lors du passage gaz \rightarrow solide (formation des aérosols), il est important de considérer les deux types de source d'énergie : les électrons et les photons UV moyen.

Aussi, nous avons prévu de mettre en œuvre de nouvelles expériences de simulations de l'atmosphère de Titan avec un dispositif expérimental unique (figure 5) qui prévoit l'utilisation d'un réacteur à double paroi (pour en permettre le refroidissement), dans lequel le mélange réactionnel gazeux (N_2/CH_4 : 98/2 %) sera soumis aux électrons d'un plasma froid pour dissocier l'azote moléculaire (processus qui se produit dans la haute atmosphère), et/ou à une source de radiation UV (utilisation d'un laser excimère) afin de photodissocier le méthane (comme cela a lieu dans la stratosphère de Titan). Ainsi, la représentativité des simulations sera améliorée dans le sens où, utilisant des conditions de basse pression et basse température, le dépôt d'énergie se fera pour la première fois tel qu'il a effectivement lieu dans l'atmosphère de Titan. L'accent pourra être mis sur l'étude de la phase gazeuse issue des simulations expérimentales menées dans différents cas de figures en ce qui concerne le dépôt d'énergie (UV, plasma ou couplage des deux).

Comme évoqué plus haut, lors des précédentes campagnes de simulations en laboratoire de l'atmosphère de Titan, nous ne nous intéressions qu'à la phase gazeuse résultante. Le nouveau dispositif prévoit cette fois l'analyse quantitative *in situ* des espèces stables mais aussi des intermédiaires radicalaires de courte durée de vie qui seront présents dans le réacteur. La mise en place d'une telle fonctionnalité nécessite l'utilisation de lasers afin de fournir le faisceau sonde. Nous avons ainsi acquis un laser Nd-YAG qui permet le « pompage » d'un laser à colorant. La détection des espèces sera effectuée par mesure d'absorption du faisceau issu de ce laser colorant par la technique CRDS (« cavity ring-down spectroscopy ») qui utilise une cavité de très long parcours optique (deux miroirs de réflectivité élevée constituent les fenêtres de la cavité).

Les nouvelles simulations de l'atmosphère de Titan qui seront menées à l'aide de ce dispositif unique donneront pour la première fois des mesures quantitatives de paramètres clés (y compris cinétiques), mal connus de la photochimie de Titan. Par ailleurs, un modèle théorique sera développé afin de reproduire l'évolution du mélange réactionnel. Ce travail sera effectué grâce aux données de la littérature, en apportant notre expertise de chimistes. La comparaison des résultats

expérimentaux et théoriques permettra de souligner les faiblesses du schéma chimique utilisé pour décrire le système. Nous pourrions ainsi démontrer la réelle pertinence de certaines réactions ou encore l'utilisation de données cinétiques erronées les concernant. Il s'agira alors de mettre en œuvre des expériences spécifiques permettant la détermination de paramètres cinétiques fiables.

Les modèles photochimiques, dont le module chimique aura pu ainsi être amélioré, seront utilisés pour une comparaison plus pertinente avec les données d'observations.

Spectroscopie infrarouge de NH_3 , PH_3 et CH_3CN

Parallèlement aux études de simulation globale, notre laboratoire contribue également à l'obtention des paramètres spectroscopiques indispensables à l'analyse des spectres planétaires. Ainsi, les études spectroscopiques infrarouges, par leur grande précision et leur excellente résolution, ont permis dans le passé de déduire les profils verticaux et horizontaux d'espèces importantes pour la compréhension de la physico-chimie des atmosphères des planètes géantes Jupiter et Saturne, comme l'ammoniac NH_3 et la phosphine PH_3 . L'analyse du spectre de NH_3 dans l'atmosphère de Jupiter a apporté beaucoup d'informations très intéressantes, notamment dans la région de trois microns où la présence d'un nuage de glace d'ammoniac a pu être prouvée pour la première fois par des méthodes spectroscopiques. L'ensemble des paramètres spectroscopiques de NH_3 et de PH_3 nécessaires à l'exploitation des spectres planétaires (positions, intensités et largeurs des raies) sont compilées dans les banques de données internationales HITRAN (gérée par le Dr. Rothmann, E.-U.) [6] ou GEISA (gérée par le Dr. Husson, France).

La photochimie du méthane domine la composition de la haute atmosphère de Titan, comme celle des planètes géantes, menant à la production de différents hydrocarbures, tels l'acétylène C_2H_2 et l'éthane C_2H_6 [7]. Dans le cas de Titan, la dissociation de N_2 conduit de plus à la formation de nitriles, comme HCN , HC_3N et C_2N_2 , identifiés pour la première fois par les sondes Voyager au début des années 80. Plus récemment, des observations au sol par spectroscopie millimétrique hétérodyne ont permis de caractériser les profils d'abondance de HCN et HC_3N , et de détecter un nouveau nitrile : CH_3CN [8], un composé également important pour la chimie prébiotique. L'abondance de ce dernier, en moyenne sur le disque, est de l'ordre de $2 \cdot 10^{15}$ molécules. cm^{-2} , soit environ 300 fois moins que HCN , le nitrile le plus abondant. Lors de la rencontre avec les sondes Voyager, à l'équinoxe de printemps, les nitriles présentaient un fort enrichissement aux hautes latitudes de l'hémisphère nord, probablement dû aux variations saisonnières de l'ensoleillement et à la circulation atmosphérique [9]. On peut donc supposer que c'est également le cas pour CH_3CN .

L'un des objectifs principaux de la mission Cassini est de cartographier et de suivre dans le temps l'ensemble des hydrocarbures et nitriles, afin de mieux comprendre le fonctionnement du cycle photochimique de Titan et son couplage avec la dynamique et la production d'aérosols organiques. Pour ce faire, le spectromètre CIRS (« composite infrared spectrometer »), auquel sont associés de nombreux scientifiques français en tant que co-investigateurs, enregistrera les raies de rotation et les bandes de vibration-rotation présentes dans le spectre d'émission de Titan entre 10 et $1\,400\text{ cm}^{-1}$. Des algorithmes d'inversion de l'équation de transfert radiatif permettront de remonter aux distributions horizontales et verticales des molécules observées. Les paramètres spec-

troscopiques (positions, intensités, largeurs des raies, énergies des niveaux), indispensables aux calculs de transfert radiatif, n'existent cependant pas de manière complète pour toutes les molécules présentes dans ce domaine spectral.

En collaboration avec différents laboratoires dans le monde, nous avons en particulier entrepris au LISA une série d'études qui serviront de support à l'analyse des spectres de CH_3CN dans les domaines spectraux couverts par le spectromètre CIRS, c'est-à-dire correspondant à la bande fondamentale ν_8 , à la bande chaude $2\nu_8-\nu_8$ (situées vers 360 cm^{-1}) et aux bandes $2\nu_8$, ν_4 , ν_7 entre 700 et $1\,300\text{ cm}^{-1}$.

Des spectres de laboratoire à haute résolution ont été enregistrés grâce aux spectromètres par transformée de Fourier du Pacific Northwest Laboratory (PNL, E.-U.) et du LISA. L'analyse de ces données par différents logiciels mis au point entre autres au LISA a ensuite permis d'établir une prédiction des positions et intensités des raies de CH_3CN . L'ensemble des données spectrales sert à présent de support à l'analyse des spectres planétaires effectuée à l'Observatoire de Paris-Meudon et permettra de cartographier ensuite leur abondance.

Spectroscopie et photochimie VUV des molécules prébiotiques et biologiques utilisant le rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron est une source de lumière brillante, spectralement large, polarisée et pulsée. Connecté à un monochromateur, ce rayonnement est une source de lumière extrêmement importante pour l'exploration de la photochimie dans le VUV. Son avantage, par rapport aux lasers par exemple, est principalement dû à la largeur spectrale des photons disponibles et à la facilité correspondante de faire varier la longueur d'onde des photons. Dans nos expériences, le rayonnement synchrotron a été obtenu aux anneaux de stockage BESSY I et II à Berlin. Nos manipulations sont de nature continue, c'est-à-dire elles n'utilisent pas la structure pulsée de la lumière. Dans la plupart des expériences, un monochromateur NIM (monochromateur à incidence normale; McPherson 1,5 m de focale) a été utilisé. Très récemment, à BESSY II, nous avons employé également des monochromateurs NIM de 3 et 10 m. Sur ce dernier, une résolution spectrale de $0,05\text{ \AA}$ ou moins peut être atteinte en utilisant un réseau de $1\,200$ traits par mm.

Des mesures de très haute résolution peuvent être nécessaires, par exemple afin d'explorer la dépendance de température des bandes d'absorption. Aussi, la raie Lyman- α de l'émission d'hydrogène solaire est très fine ($0,1\text{ \AA}$). Si l'on souhaite inclure des mesures de sections efficaces de photo-absorption dans un modèle de photochimie, il faut que celles-ci soient obtenues avec la même résolution.

En 2005, nous avons démarré un programme de recherche sur la spectroscopie d'absorption VUV à basse température afin d'étudier la variation du coefficient d'absorption avec la température des espèces prébiotiques observées dans l'atmosphère de Titan (notamment HCN , HC_3N , HC_5N , C_4H_2 et C_6H_2). Ces coefficients sont importants à connaître afin (i) de mieux simuler les processus photochimiques qui se déroulent dans l'atmosphère de Titan, et (ii) d'améliorer l'interprétation des mesures *in situ* actuellement effectuées avec l'instrument UVIS (« ultraviolet imaging spectrograph ») à bord de l'orbiteur Cassini. Ce spectrographe est chargé de mesurer des spectres de l'atmosphère de Titan dans l'UV lointain ($110\text{--}190\text{ nm}$) et l'UV « extrême » ($56\text{--}118\text{ nm}$) avec une résolution de $2,75\text{ \AA}$ au mieux. Les mesures d'UVIS sont effectuées durant les occultations stellaires et les profils verticaux des composés

présents dans la haute atmosphère (1 600 à 400 km d'altitude) peuvent ainsi être obtenus [10]. Néanmoins pour ces analyses, les coefficients d'absorption des différentes espèces présentes doivent être connus, or ces données n'existent pas à basse température. Dans l'atmosphère de Titan, on peut distinguer (figure 1) une mésosphère de 615 à 300 km, avec des températures de 114 à 180 K [1,10], et une stratosphère, de 300 à 50 km environ, avec des températures entre 180 et 70 K [1].

La figure 6 montre les spectres VUV (115 à 180 nm) de HC_3N et C_4H_2 enregistrés à température ambiante. Ces deux composés absorbent fortement et une cellule courte (chemin optique 10 cm, réfrigérante) a dû être construite afin d'éviter toute saturation du spectre. Les premiers résultats de nos expériences montrent clairement que l'effet de la température sur les coefficients d'absorption dans le VUV est loin d'être négligeable pour toutes les espèces susmentionnées. Ce résultat est important et nous envisageons d'approfondir le programme de recherche. Généralement, les bandes d'absorption sont moins larges et le maximum de l'absorption est plus élevé lorsque la température baisse.

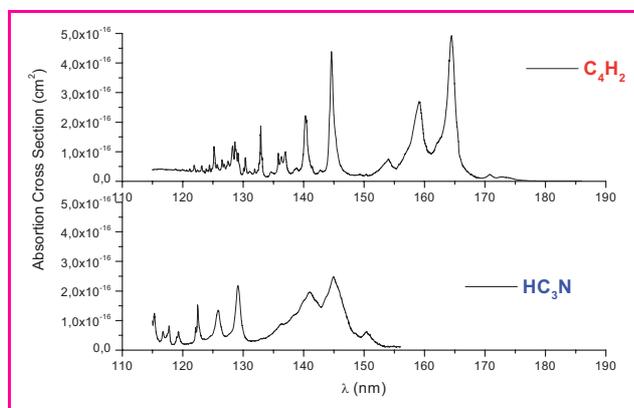


Figure 6 - Spectre d'absorption VUV de HC_3N et C_4H_2 à température ambiante ($T = 298 \text{ K}$, résolution spectrale : $0,064 \text{ nm}$).

Récemment, nous avons aussi étudié la fragmentation VUV des petites molécules biologiques (acides aminés et bases d'ADN et d'ARN [11]). Dans ce domaine d'énergie, l'ionisation et l'ionisation dissociative sont des phénomènes importants. Les cations des bases N-hétérocycliques étudiées présentent une stabilité remarquable dans le domaine du VUV.

Conclusion

La mission Cassini-Huygens est arrivée dans le système de Saturne en juillet 2004. La sonde Huygens est descendue dans l'atmosphère de Titan et a atterri à sa surface le 14 janvier 2005, révélant ainsi une partie des secrets de ce mystérieux satellite. L'orbiteur Cassini, quant à lui, continue aujourd'hui, et encore pour quelques années, de sonder Saturne et son satellite, en particulier grâce à ses spectromètres embarqués. C'est pourquoi les études en laboratoire telles que nous les menons, seront poursuivies afin de procéder

à l'interprétation des données observationnelles déjà obtenues et de celles à venir, dans l'espoir d'apporter un éclairage, notamment sur les processus photochimiques et physico-chimiques qui ont pu prévaloir à l'apparition de la vie sur Terre.

Références

- [1] Flasar F.M. *et al.*, Titan's atmospheric temperatures, winds, and composition, *Science* **2005**, *308*, p. 975.
- [2] Gazeau M.-C., Cottin H., Vuitton V., Smith N., Raulin F., Experimental and theoretical photochemistry: application to the cometary environment and Titan's atmosphere, *Planet. Space Sci.*, **2000**, *48*, p. 437.
- [3] Scemama A., Chaquin P., Gazeau M.-C., Bénilan Y., Theoretical study of the structure and properties of polyynes, monocyno and dicyanopolyynes; predictions for long chain compounds, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, p. 3828.
- [4] Coll P., Coscia D., Smith N., Gazeau M.-C., Ramirez S.I., Cernogora G., Israel G., Raulin F., Experimental laboratory simulation of Titan's atmosphere: aerosols and gas phase, *Planet. Space Sci.*, **1999**, *47*, p. 1331.
- [5] Romanzin C., Gazeau M.-C., Bénilan Y., Hébrard E., Jolly A., Raulin F., Boyé-Péronne S., Douin S., Gauyacq D., Methane photochemistry: a brief review in the frame of a new experimental of Titan's atmosphere simulations, *Adv. Space Res.*, **2005**, *36*, p. 258.
- [6] Kleiner I. *et al.*, NH_3 and PH_3 line parameters: the 2000 HITRAN update and new results, *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transf.*, **2003**, *82*, p. 293.
- [7] Encrenaz T., ISO observations of the giant planets and Titan: what have we learnt?, *Planet. Space Sci.*, **2003**, *51*, p. 89.
- [8] Marten A., Hidayat T., Biraud Y., Moreno R., New millimeter heterodyne observations of Titan: vertical distributions of nitriles HCN, HC_3N , CH_3CN , and the isotopic ratio $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ in its atmosphere, *Icarus*, **2002**, *158*, p. 532.
- [9] Lebonnois S., Toubanc D., Hourdin F., Rannou P., Seasonal variations of Titan's atmospheric composition, *Icarus*, **2001**, *152*, p. 384.
- [10] Shemansky D.E., Stewart A.I.F., West R.A., Esposito L.W., Hallett J.T., Liu X., The Cassini UVIS stellar probe of the Titan atmosphere, *Science*, **2005**, *308*, p. 978.
- [11] Schwell M., Jochims H.W., Baumgärtel H., Dulieu F., Leach S., VUV photochemistry of small biomolecules, *Planet. Space Sci.*, **2006**, *54*, p. 1073.



De gauche à droite : M. Schwell, M.-C. Gazeau, I. Kleiner, A. Jolly, F. Raulin et Y. Bénilan.

Marie-Claire Gazeau (auteur correspondant) est professeur et directrice adjointe du LISA*, **François Raulin** est professeur à Paris 12 et responsable du groupe de physico-chimie organique spatiale du LISA*, **Martin Schwell** et **Antoine Jolly** sont maîtres de conférences, **Yves Bénilan** et **Isabelle Kleiner** sont chargés de recherche au CNRS*.

* Laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques (LISA), UMR 7583 du CNRS, Universités Paris 7 et Paris 12, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil.

Courriels : gazeau@lisa.univ-paris12.fr, raulin@lisa.univ-paris12.fr, schwell@lisa.univ-paris12.fr, jolly@lisa.univ-paris12.fr, benilan@lisa.univ-paris12.fr, kleiner@lisa.univ-paris12.fr

Photo de couverture : l'amas d'étoiles NGC 3603 situé au bout de la Voie Lactée, autour duquel se trouvent des nuages de gaz et de poussières interstellaires.

Crédits photo : NASA, ESA et Hubble Heritage (STScI/AURA)-ESA/Hubble Collaboration.