



La chimie des glaces interstellaires

A la recherche des molécules du vivant ?

Thierry Chiavassa, Fabien Borget, Jean-Pierre Aycard, Emmanuel Dartois et Louis d'Hendecourt

Résumé Les nombreuses molécules organiques observées dans le milieu interstellaire (MIS) proviennent d'une chimie en conditions extrêmes, à savoir une très basse température de 10-20 K, une pression très faible et un environnement radiatif intense et très énergétique. Ces molécules peuvent se former en phase solide sur des surfaces de glaces principalement constituées d'eau qui jouent un rôle de catalyseur. Dans cet article, nous nous intéressons à la composition et à la formation des glaces interstellaires qui sont connues à partir de moyens d'observation astrophysiques, essentiellement grâce à la spectroscopie infrarouge. Nous montrons comment ces glaces sont reproduites en laboratoire et la manière dont les réactivités photochimiques et thermiques permettent de les faire évoluer vers la complexité moléculaire. Dans la dernière partie, nous montrons qu'en l'état actuel des recherches dans ce domaine, beaucoup d'éléments laissent penser que les molécules précurseurs des acides aminés et des bases pyrimidiques peuvent se former dans l'espace interstellaire, ouvrant alors la voie à l'astrochimie prébiotique.

Mots-clés **Astrophysique, astrochimie, photochimie, glace d'eau, chimie prébiotique, milieu interstellaire, spectroscopie infrarouge.**

Abstract **Interstellar ices chemistry: the search for the molecules of life?** Organic molecules observed in the interstellar medium (ISM) are provided by a chemistry, which takes place in extreme conditions (temperature of 10-20 K, very low pressures, very intense and energetic radiative fluxes). These molecules can be formed in solid phase on water ice surfaces where the ice is taken as a catalyst. In this article, we are interested in the composition and formation of the interstellar ices which are known from astrophysical observations, essentially from infrared spectroscopy. We show how these ices can be simulated in the laboratory and how they can evolve through photochemical and thermal reactions. In the last part, we show that in the current state of research, some indications allow astrochemists to think that the precursor molecules of the amino-acids and pyrimidic bases can be formed in interstellar space, opening way to the prebiotic astrochemistry.

Keywords **Astrophysics, astrochemistry, photochemistry, water ice, prebiotic chemistry, interstellar medium, infrared spectroscopy.**

La confrontation des observations astronomiques et des expériences de réactivité chimie au laboratoire a donné naissance à une nouvelle discipline, l'astrochimie, dans laquelle l'astrophysique et la chimie sont en symbiose. Cette discipline en plein développement fait appel à l'ensemble des outils chimiques : synthèse, analyse, photochimie, modélisation, spectrométrie etc. Aujourd'hui, il devient possible de comprendre l'origine de la formation des molécules présentes dans le milieu interstellaire, chose inconcevable jusqu'aux années 1960. A cette époque, on pensait que des molécules complexes ne pouvaient exister dans l'espace compte tenu des conditions physiques extrêmes régnant dans ce milieu. Initialement dévolue à l'identification des espèces détectées dans le milieu interstellaire, au sein de nuages de gaz et de poussières autour d'étoiles en formation, dans les comètes et à l'intérieur de certaines météorites, l'astrochimie se développe actuellement vers l'étude des mécanismes de formation de ces espèces, stimulée par l'espoir de la compréhension de la chimie prébiotique dont les constituants auraient pu être délivrés sur la Terre primitive par l'impact de comètes ou de nombreuses poussières interplanétaires, reliques de la nébuleuse solaire et du nuage moléculaire initial.

Composition du milieu interstellaire (MIS)

L'espace entre les étoiles des galaxies (ou milieu interstellaire) n'est pas vide. Les nébuleuses sont constituées de nuages moléculaires interstellaires provenant de la matière très diluée qui s'y trouve. Ces nuages ont des densités d'environ 10^3 - 10^5 atomes d'hydrogène par cm^3 , sont très froids (10-50 K) et représentent des environnements particuliers à l'origine de la genèse des nouvelles étoiles puis des systèmes planétaires [1]. Ils sont appelés « nuages moléculaires » car on y détecte un grand nombre de molécules plus ou moins complexes, généralement en observant en émission leurs transitions de rotation en radioastronomie, dans les ondes millimétriques.

Ces nuages, constitués de gaz et de poussières, peuvent absorber et diffuser la plupart de la lumière provenant des étoiles proches. Ils apparaissent alors comme des nuages sombres tels que celui observé dans la nébuleuse de la tête de cheval dans la constellation d'Orion (*figure 1*). Dans ce nuage, la masse totale de la poussière correspond à environ 1 % de celle du gaz. Ce rapport résulte des abondances cosmiques des éléments. En effet, l'hydrogène et l'hélium,



Figure 1 - Nébuleuse de la tête de cheval dans la constellation d'Orion.

La nébuleuse de la tête de cheval est située à 1400 années-lumière de la Terre.

La zone sombre ayant la forme d'une « tête de cheval » est un nuage moléculaire contenant des gaz et des poussières, ces dernières sont responsables de la forte absorption observée.

Photo : <http://antwrp.gsfc.nasa.gov/apod/astropix.html>

deux éléments non condensables, représentent à eux seuls 98 % de la masse du gaz interstellaire.

Le milieu gazeux comporte aussi d'autres éléments comme O, C, N et Si, Mg, Fe qui sont respectivement 1 000 et 10 000 fois moins abondants que l'hydrogène (*tableau I*). Ce gaz comporte enfin des constituants moléculaires et ionisés dont les principales espèces ont été identifiées par spectrométrie de rotation. A ce jour, plus de 150 entités moléculaires différentes ont été détectées dans les phases gazeuse et solide du milieu interstellaire (*tableau II*) et on les retrouve généralement dans les comètes et les météorites.

Tableau I - Abondances cosmiques de quelques éléments d'après [1].

Note : Ces valeurs sont révisées continuellement en fonction de nouvelles observations mais ces nouvelles mesures ne changent pas significativement les propos développés dans cet article.

Élément	Abondance relative par rapport à H
H	1
He	0,1
C	$3,3 \cdot 10^{-4}$
N	$9 \cdot 10^{-5}$
O	$7 \cdot 10^{-4}$
Mg	$2,4 \cdot 10^{-5}$
Si	$3,3 \cdot 10^{-5}$
S	$2 \cdot 10^{-5}$
Fe	$3 \cdot 10^{-5}$

Les poussières présentes dans les nuages interstellaires sont continuellement détruites, altérées et reformées lors du cycle de vie des étoiles. Bien que présentes en faible quantité, ces poussières jouent un rôle fondamental dans la chimie de ce milieu. Soumises au rayonnement ultraviolet-visible des étoiles, elles en absorbent une grande partie et réémettent l'énergie absorbée sous forme de rayonnement infrarouge et millimétrique [2]. L'analyse du rayonnement IR est le moyen le plus efficace pour déterminer la composition de la matière condensée du MIS. Celui-ci est détecté à partir de télescopes munis de spectromètres situés sur Terre ou embarqués dans des satellites. Les satellites IRAS (« infra red astronomical satellite ») lancé en 1983, et ISO (« infrared space observatory ») lancé en 1995 par l'Agence Spatiale Européenne (*encadré 1*), et actuellement le satellite Spitzer lancé en 2003 par la NASA ont fourni des informations détaillées sur la composition moléculaire du milieu interstellaire à partir des signatures spectrales, relevées en absorption ou en émission, dans les domaines compris entre 7,5 et 23 μm ($1\,333\text{--}435\text{ cm}^{-1}$) et entre 2,5 et 50 μm ($4\,000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$). Dans ce domaine appelé aussi moyen-infrarouge, on obtient des informations sur les mouvements vibrationnels des atomes ou groupes d'atomes au sein des molécules. Dans la suite de cet article, nous utilisons les expressions « spectre ISO » et « spectre IRAS » pour désigner les spectres obtenus au moyen des satellites ISO et IRAS. Les tables de corrélation infrarouge, mises au point par l'étude de la structure des molécules organiques en chimie analytique depuis les années 1950, nous aident à déterminer la nature des groupements fonctionnels à partir de leurs modes d'élongation et de déformation.

Encadré 1

Le satellite ISO

ISO (« infrared space observer ») fut lancé par la fusée Ariane 4 le 17 novembre 1995. Ce projet est une réalisation de l'Agence Spatiale Européenne (ESA). Ce satellite était équipé de quatre instruments différents permettant l'observation du milieu interstellaire et de toute source astronomique dans la gamme de longueur d'onde allant de 2,5 à 180 μm . Ainsi, des milliers de sources astronomiques ont pu être observées en s'affranchissant de l'absorption d'éléments, tels que l'eau, présents dans l'atmosphère terrestre. Ce satellite a fonctionné sans aucune défaillance jusqu'au 16 mai 1998, dépassant de près d'un an sa durée initiale de fonctionnement. Les astrophysiciens exploitent toujours les données recueillies par ISO.

Photo : <http://www.iso.vilspa.esa.es/>

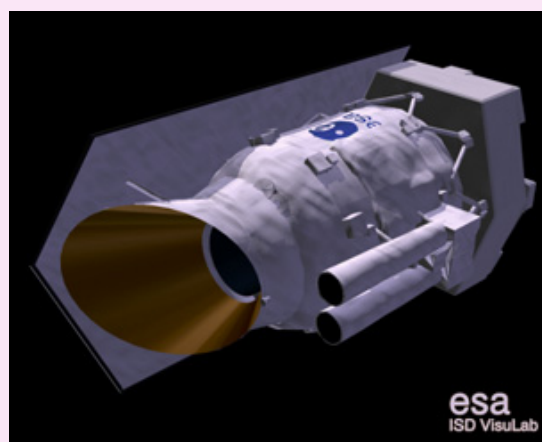


Tableau II - Espèces moléculaires neutres, ionisées ou radicalaires détectées dans le milieu interstellaire, ou fortement suspectées (octobre 2004). Site du PCMI : <http://www.lra.ens.fr/~pcmi/table-mol.html>
Les molécules en bleu sont aussi observées en phase solide. CO₂ et CH₄ ne sont détectées que dans l'infrarouge et il est impossible de les observer du sol en raison de leurs abondances dans l'atmosphère terrestre. H₂O vapeur sera un objectif majeur du satellite submillimétrique Herschel (2007). OCN⁻ et NH₄⁺ ne sont observées que dans les glaces et constituent le principal indicateur de réactions photochimiques.

Nombre d'atomes											
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
H ₂	C ₃	c-C ₃ H	C ₅	C ₅ H	C ₆ H	CH ₃ C ₃ N	CH ₃ C ₄ H	CH ₃ C ₅ N	HC ₉ N	C ₆ H ₆	HC ₁₁ N
AlF	C ₂ H	l-C ₃ H	C ₄ H	l-H ₂ C ₄	CH ₂ CHCN	HCOOCH ₃	CH ₃ CH ₂ CN	(CH ₃) ₂ CO		C ₂ H ₅ OCH ₃	
AlCl	C ₂ O	C ₃ N	C ₄ Si	C ₂ H ₄	CH ₃ C ₂ H	CH ₃ COOH	(CH ₃) ₂ O	NH ₂ CH ₂ COOH ?			
C ₂	C ₂ S	C ₃ O	l-C ₃ H ₂	CH ₃ CN	HC ₅ N	C ₇ H	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ CHO			
CH	CH ₂	C ₃ S	c-C ₃ H ₂	CH ₃ NC	HCOCH ₃	H ₂ C ₆	HC ₇ N	HOCH ₂ CH ₂ OH			
CH ⁺	HCN	C ₂ H ₂	CH ₂ CN	CH ₃ OH	NH ₂ CH ₃	CH ₂ OHCHO	C ₈ H				
CN	HCO	HCCN	CH ₄	CH ₃ SH	c-C ₂ H ₄ O	CH ₂ CHCHO					
CO	HCO ⁺	HCNH ⁺	HC ₃ N	HC ₃ NH ⁺	CH ₂ CHOH						
CO ⁺	HCS ⁺	HNCO	HC ₂ NC	HC ₂ CHO							
CP	HOC ⁺	HNCS	HCOOH	CH ₂ CHO							
CSi	H ₂ O	HOCO ⁺	H ₂ CNH	NH ₂ CHO							
HCl	H ₂ S	H ₂ CO	H ₂ C ₂ O	C ₅ N							
KCl	HNC	H ₂ CN	H ₂ NCN	HC ₄ H							
NH	HNO	H ₂ CS	HNC ₃	C ₅ O							
NO	MgCN	H ₃ O ⁺	SiH ₄	C ₅ S							
NS	MgNC	NH ₃	H ₂ COH ⁺								
NaCl	N ₂ H ⁺	SiC ₃	NH ₄ ⁺								
OH	N ₂ O	CH ₃									
PN	NaCN	C ₄ ?									
SO	OCS										
SO ⁺	SO ₂										
SiN	c-SiC ₂										
SiO	CO ₂										
SiS	NH ₂										
SiH	H ₃ ⁺										
CS	CCH										
HF	SiCN										
SH	AiNC										
FeO	OCN ⁻										

La formation et la caractérisation des glaces interstellaires

Les poussières interstellaires (*figure 2*) sont constituées d'un noyau réfractaire froid de silicates et/ou de matière carbonée dont la taille est nettement inférieure au micromètre. Ces noyaux ont été formés lors de l'éjection de matière provenant soit de vents stellaires dans les étoiles en fin de vie, soit de l'explosion de supernovae. Ils sont baignés par le gaz interstellaire froid, de température cinétique comprise entre 100 et 10 K. De ce fait, les atomes ou molécules qu'ils rencontrent peuvent être piégés par condensation sur leur surface et forment alors un manteau de « glace » sur lequel vont se produire des réactions chimiques qui seraient impossibles en phase gazeuse simplement du fait de la très faible densité du milieu gazeux qui interdit les réactions à trois corps en particulier. C'est le cas de la formation de nombreuses molécules et notamment de celle qui est la plus abondante dans ce milieu, la molécule de dihydrogène, H₂ [3].

La surface de glace (ou de carbone ou de silicates) joue dans ce cas un rôle de catalyseur qui est fondamental pour la physique et la chimie du milieu interstellaire. Dans le cas de la formation de H₂ par exemple, cette surface joue le rôle d'un troisième corps susceptible d'évacuer efficacement l'énergie de formation de la molécule (4,5 eV), puisque la transition radiative de H₂ est interdite, ce qui rend impossible sa formation en phase gazeuse. Le taux de formation de H₂, un paramètre très important dans les modèles de chimie interstellaire, sert finalement à connaître la quantité des « surfaces » disponibles, par atome d'hydrogène, dans les différents environnements astrophysiques.

L'analyse des spectres enregistrés par ISO en direction de protoétoiles montre clairement la présence d'une bande d'absorption intense à 10 μm (*figure 3*) relative à la présence de silicates, ainsi que la présence d'une dizaine de molécules différentes qui composent le manteau de glace. Il est intéressant de constater que l'eau est la molécule la plus abondante dans ce manteau alors qu'elle ne l'est pas dans

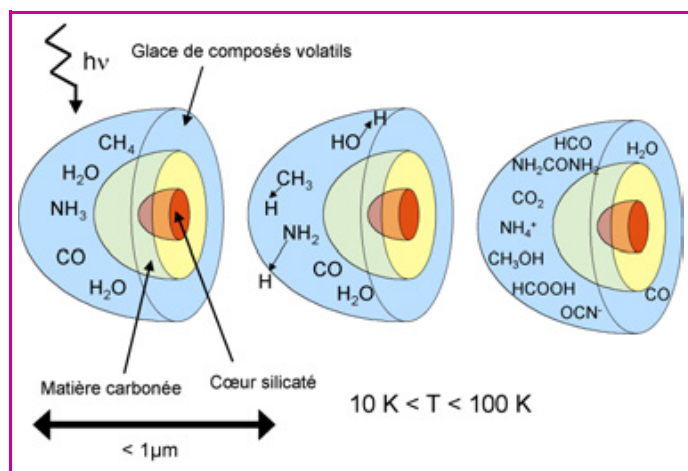


Figure 2 - Modèle de grain de poussière du milieu interstellaire.

Le cœur du grain est composé de silicates, entouré d'un manteau de composés carbonés, lui-même enrobé d'un manteau externe de glace essentiellement formé d'eau et de composés volatils. Ce manteau externe est le siège d'une intense réactivité chimique d'origine thermique ou photolytique conduisant à l'enrichissement en molécules organiques de plus en plus complexes.

la phase gazeuse. Des mesures d'abondance [4] par rapport à la molécule de CO (*tableau III*) indiquent que dans la phase solide, la quantité de H₂O totale est 5 à 10 fois supérieure à celle de CO, alors que dans la phase gazeuse le rapport entre H₂O et CO est inférieur à 10 %. Ces rapports bien différents traduisent en partie le fait que H₂O est nettement moins volatile que CO dans la phase solide. Cependant, la surabondance d'eau dans les glaces n'est pas uniquement le résultat d'un équilibre entre l'accrétion à partir du gaz et l'évaporation sélective de molécules ; elle est aussi due à des réactions de surface entre atomes conduisant à la formation de H₂O sur le grain à partir des entités élémentaires H et O, par un mécanisme analogue à celui de la formation de H₂. Dans ce cas, H₂O pourrait être formé par des réactions successives entre un atome d'oxygène et deux atomes d'hydrogène [5]. En raison des abondances cosmiques élémentaires déduites en particulier de la composition de la surface du Soleil et, plus récemment de la surface d'étoiles jeunes, les grains très froids peuvent rapidement se couvrir d'un manteau de glaces constitué d'un mélange de molécules faites d'hydrogène et des éléments « lourds » les plus abondants (O, C, N), H₂O, CH₄ et NH₃ (*figure 2*). Dans ces glaces, d'autres molécules pas nécessairement détectées dans la phase gazeuse sont aussi observées. Elles peuvent résulter des effets des rayonnements ultraviolets émanant des étoiles environnantes et aussi des flux de particules qui peuvent jouer un rôle important en dissociant les molécules du mélange et en créant de nouvelles espèces neutres, ionisées ou radicalaires. C'est le cas de CO₂ et de l'ion isocyanate OCN⁻ observés dans les spectres des manteaux de glace. La détection du CO₂ solide en 1989 sur les données collectées par le satellite IRAS, par l'observation de son mode de pliage à 15,2 microns [6], avait été prédite à partir de simulations en laboratoire concernant la photochimie de glaces dont la composition initiale était le résultat d'une modélisation théorique [5]. Cette évolution photochimique et l'évolution thermique de ces glaces, conduisant à la formation de molécules complexes, intéressent les astrochimistes depuis une vingtaine d'années. Il faut cependant ajouter une note de précaution dans la comparaison entre les spectres astronomiques et ceux obtenus dans les

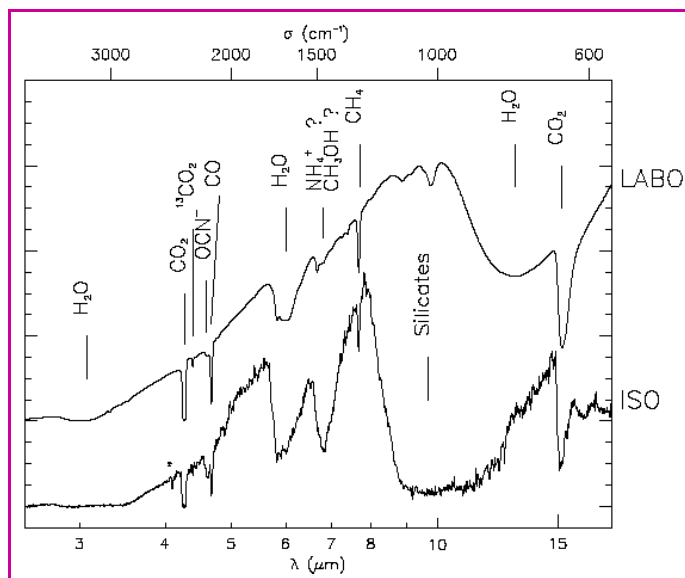


Figure 3 - Illustration du principe de comparaison entre les expériences de simulation de glaces interstellaires en laboratoire et les observations faites par le satellite ISO.

Les observations satellitaires permettent d'obtenir un spectre après traitements des données acquises. Les spectres de laboratoire sont obtenus par dépôt de mélanges gazeux à basse température, puis soumis à l'irradiation d'une lampe à hydrogène émettant dans l'UV lointain pour simuler le flux lumineux des étoiles. La comparaison directe des spectres permet alors la compréhension des processus de formation et d'évolution des glaces du MIS.

Tableau III - Exemple de composition relative de la phase condensée en direction de deux étoiles jeunes différentes, données ISO d'après [5].

En ce qui concerne NH₃, de récentes estimations ont ramené ce chiffre autour de 5 % [12]. Les limites supérieures données dans ce tableau indiquent bien la difficulté de détection d'espèces peu abondantes par cette méthode, la seule méthode possible pour connaître la composition chimique des glaces interstellaires. A cette liste, on peut ajouter NH₄⁺, contre-ion de OCN⁻, observé dans une seule source (voir texte).

Molécule	Sources	
	W33A	NGC 7538 IRS9
H ₂ O	100	100
CO	9	16
CO ₂	14	20
CH ₄	2	2
CH ₃ OH	22	5
H ₂ CO	1,7-7	5
OCS	0,3	0,05
NH ₃	15	13
C ₂ H ₆		< 0,4
HCOOH	0,4-2	3
OCN ⁻	3	1
HCN	< 3	

simulations, ces derniers étant évidemment de bien meilleure qualité. En particulier, le seuil de détection de molécules devient très mauvais pour des molécules dont l'abondance par rapport à celle de l'eau descend sous la barre des 5 %, un phénomène qui est reflété par le *tableau III* et pour lequel aucune solution n'est espérée dans les années à venir.

Expériences de simulation en laboratoire

Nos expériences en laboratoire ont pour but de simuler la chimie du milieu interstellaire et plus particulièrement de parvenir à comprendre la transformation des molécules composant les glaces interstellaires. Ces expériences sont suivies au moyen de la spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier avec une résolution de 1 cm^{-1} , bien adaptée à l'étude des solides. Les spectres obtenus sont ensuite comparés avec ceux enregistrés lors des observations astronomiques et en particulier ceux obtenus par le satellite ISO (*figure 3*).

L'équipement expérimental est constitué d'une enceinte sous vide (cryostat) comportant en son centre une petite surface froide (1 cm^2) sur laquelle sont déposés les mélanges gazeux à étudier. Dans le système, une pression de l'ordre de 10^{-7} mbar est atteinte à l'aide d'une pompe turbo moléculaire. Les basses températures utilisées, entre 10 et 50 K, typiques des nuages denses du MIS, sont obtenues à l'aide d'un compresseur à hélium ou, dans d'autres systèmes, par circulation d'hélium liquide. Le manteau de glace est réalisé par condensation d'un mélange gazeux composé de différentes molécules simples (H_2O , CO , NH_3 , CH_4 etc.) préalablement préparé dans une rampe à vide dans des rapports de pression partielle correspondant à ceux du milieu interstellaire. Les rayonnements UV, simulant ceux de l'étoile, sont obtenus par ionisation d'un flux de molécules d'hydrogène à l'aide d'une décharge micro-onde produite dans une lampe externe dont la fenêtre (MgF_2), transparente au rayonnement UV, laisse passer ce rayonnement directement sur l'échantillon de glace qui se présente sous la forme d'un film très fin. Dans ces conditions, les photons utilisables possèdent des énergies de 6 à 10 eV avec deux maxima situés autour de 120 et 160 nm [7]. Le flux ultraviolet (10^{15} photons. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) obtenu en laboratoire est nettement plus élevé que celui existant dans l'espace, et on peut estimer qu'une heure d'irradiation dans ces conditions correspond à plusieurs milliers d'années d'irradiation d'un nuage moléculaire. Après irradiation, le système est réchauffé progressivement au moyen d'un contrôleur de température (1 K/min) jusqu'à température ambiante, et le résidu obtenu est analysé soit par spectroscopie infrarouge, soit par des techniques associant la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse (CG/SM), parfois la chromatographie en phase liquide (HPLC).

Évolution des glaces interstellaires

Durant le temps de vie d'un nuage moléculaire, les manteaux de glace sont soumis à des contraintes énergétiques importantes résultant de l'effet des radiations ultraviolettes et des collisions avec des particules. Si l'effet des rayonnements conduit à des modifications chimiques importantes, les collisions avec des particules énergétiques semblent jouer un rôle important pour la libération des molécules de la phase solide dans le gaz.

Les photons UV d'énergies supérieures à 4 eV rompent les liaisons chimiques des molécules du manteau de glace. Ces ruptures conduisent à la formation de radicaux libres et d'atomes d'hydrogène, qui peuvent diffuser dans le manteau et même s'en échapper. La mobilité et la réactivité de ces espèces dans et à la surface des glaces permettent d'expliquer la formation de nouvelles molécules comme illustré schématiquement dans la *figure 2*.

La comparaison du spectre obtenu par irradiation ultraviolette d'une glace (*figure 3*) composée majoritairement d' H_2O et contenant du CO , du CH_4 et du NH_3 , avec le spectre ISO enregistré dans la ligne de visée d'une étoile enfouie dans un nuage moléculaire, permet de déterminer précisément la composition des glaces interstellaires (*tableau III*).

Cette analyse montre que de nouvelles molécules peuvent être formées, comme CO_2 , CH_3OH , H_2CO , HCOOH et OCN^- , et que la position et l'intensité des bandes d'absorption sont en bon accord avec celles qui sont observées sur le spectre ISO. Dans tous les spectres ISO, l'eau apparaît comme étant toujours l'espèce prédominante alors que les abondances des différents produits observés dans la ligne de visée des étoiles en formation n'atteignent que quelques % de l'abondance de l'eau.

Un exemple : la formation de OCN^- et la tentative de détection du formamide et de l'urée dans les glaces interstellaires

L'analyse des spectres ISO provenant des sources NGC 7538 IRS 9 ou W33A, deux étoiles jeunes, continue à susciter beaucoup d'interrogations quant à l'origine et la caractérisation des différentes bandes observées. C'est le cas notamment de la bande à $2\,167\text{ cm}^{-1}$ ($4,62\ \mu\text{m}$), dont on sait grâce à des expériences isotopiques [8] qu'elle correspond à l'espèce OCN^- , et du « massif » situé à $1\,700\text{ cm}^{-1}$ ($5,88\ \mu\text{m}$), trop large mais aussi trop structuré pour être attribué uniquement à la glace d'eau. Ainsi, la présence dans les glaces de composés carbonylés comme les amides, les aldéhydes, les acides... pourrait contribuer à donner des absorptions dans ce « massif ».

Au cours de nos expériences, nous avons montré que HNCO, la plus simple des espèces moléculaires contenant les quatre éléments les plus abondants, pouvait être à l'origine non seulement de OCN^- mais aussi de composés carbonylés comme le formaldéhyde (H_2CO), le formamide (HC(O)NH_2) ou l'urée ($\text{NH}_2\text{C(O)NH}_2$) [9]. HNCO peut être formé lors de la photolyse à 10 K de mélanges constitués de CO et NH_3 (dans le rapport 2/1) ou CO , NH_3 et H_2O (dans les rapports 2/1/10). Ainsi, en co-déposant séparément à 10 K des mélanges de HNCO avec H_2O puis NH_3 et enfin $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1/10), nous avons montré qu'en présence d'eau, aucune réaction ne se produisait à 10 K tandis qu'en présence de NH_3 , une réaction acido-basique spontanée se produisait pour former $\text{NH}_4^+\text{OCN}^-$. En présence d'eau et d'ammoniac, le spectre infrarouge reproduit fidèlement le spectre ISO des sources protostellaires au niveau de la position de la bande de OCN^- à $4,62\ \mu\text{m}$ [10]. L'ion ammonium présente une bande à $1\,460\text{ cm}^{-1}$ ($6,84\ \mu\text{m}$) qui est aussi observée sur les spectres ISO des objets étudiés et dont l'identification a été proposée pour expliquer le spectre de la source MonR2 :IRS3 (étoile), sur la base d'expériences similaires [11].

Le rôle de HNCO en tant que précurseur de composés carbonylés a été également examiné. La comparaison du spectre ISO de glaces interstellaires dans la région autour de $1\,700\text{ cm}^{-1}$ avec le spectre obtenu en laboratoire, après irradiation UV de HNCO et de ses photoproduits dans la glace, conduit à des similitudes telles que nous pouvons envisager la présence de formaldéhyde, de formamide et d'urée dans les glaces interstellaires. La formation de ces

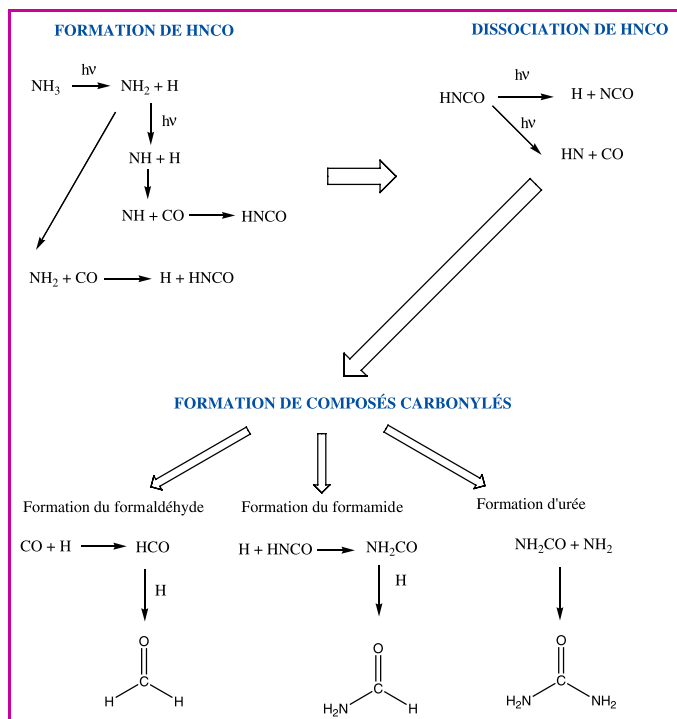


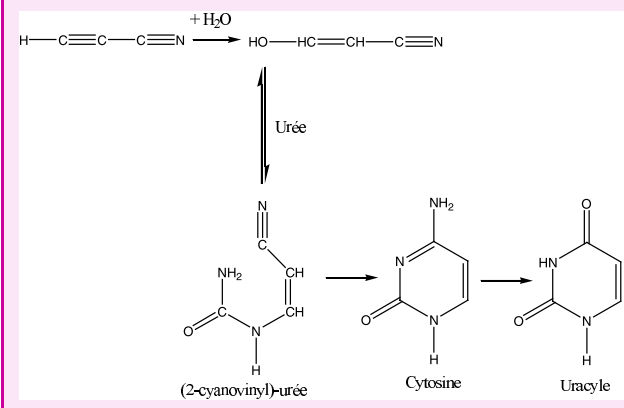
Figure 4 - Mécanismes proposés pour la formation de HNCO à partir de NH_3 et CO et pour la formation de composés carbonyles à partir de HNCO.

espèces pourrait résulter des mécanismes présentés dans la figure 4 et impliquer la formation de radicaux en tant qu'intermédiaires réactionnels.

La détection de l'urée dans nos expériences corrobore les résultats obtenus par Agarwal *et al.* [12] qui ont identifié l'urée par des analyses CG/SM des produits de photolyse à 10 K de mélanges CO/ NH_3 . L'urée pourrait jouer un rôle important dans la synthèse prébiotique des pyrimidines [13] (encadré 2) qui ont été détectées notamment dans la météorite de Murchison [14].

Encadré 2

Exemple de la formation de bases pyrimidiques impliquant l'urée et le cyanoacétaldéhyde issu de l'hydrolyse de cyanoacétylène, molécule détectée dans le milieu interstellaire. Le cyanoacétylène a été détecté dans de nombreuses comètes et pourrait être hydrolysé au cours d'un processus de réchauffement, formant les résidus organiques complexes.



De la chimie du milieu interstellaire à la chimie du vivant : à la recherche des « briques de la vie »

Le système solaire s'est formé il y a 4,6 milliards d'années. Au lieu de se condenser sous forme de planètes, une grande quantité de matière est restée sur orbite autour du Soleil, notamment les comètes qui constituent vraisemblablement la matière la plus primitive du système solaire. Les impacts de micrométéorites, de météorites et de comètes ont contribué alors à « ensemençer » la Terre en eau et en matières organiques, apportant l'eau des océans et les briques de base des premiers organismes vivants [15]. L'analyse des poussières cométaires réalisée à partir des résultats des missions GIOTTO^(a) et VEGA^(b) vers la comète de Halley a montré que celles-ci présentaient une analogie remarquable avec les poussières interstellaires, notamment dans la comparaison des abondances relatives qui les constituent. On y trouve aussi bien des éléments réfractaires (Mg, Si, Fe) que des espèces moléculaires formées à partir des éléments (C, H, O, N) constituant un résidu organique complexe. Il apparaît ainsi que tous les objets qui apportent cette matière peuvent avoir pour origine, au moins partiellement, la poussière interstellaire à différents stades de son évolution.

Parmi les molécules qui ont été identifiées à ce jour au sein des météorites, on trouve par exemple des amides, des alcools, des aldéhydes, des cétones, des acides carboxyliques [16], des pyrimidines et purines [14], des acides aminés dont la glycine [17], mais aussi des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) [18].

Il est possible de simuler en laboratoire les processus conduisant à la formation de ces résidus organiques à partir successivement de l'irradiation UV de mélanges constitués des espèces moléculaires « primitives » (H_2O , CO, CO_2 , CH_3OH , NH_3) et d'un réchauffement des échantillons à température ambiante. Le résidu obtenu est alors analysé en spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase gazeuse.

Depuis plusieurs années, un effort considérable a été entrepris pour détecter la glycine dans le MIS. Bien que suspectée en raison de sa détection au sol dans des fragments des météorites Orgueil^(c) et Ivuna^(d), sa présence dans le MIS n'a toujours pas été prouvée. Cependant, des chercheurs néerlandais, français et allemands ont récemment réussi à produire des acides aminés par synthèse photochimique, dans des conditions similaires à celles qui règnent dans les nuages moléculaires. Dans le laboratoire d'astrophysique de Leiden (Pays-Bas), des chimistes ont recréé un milieu semblable à celui que l'on trouvait il y a quatre milliards et demi d'années autour de notre planète, c'est-à-dire vide et froid (-260 °C). Ils y ont placé un mélange glacé composé d'eau, d'ammoniac, de méthanol, de monoxyde et de dioxyde de carbone de composition analogue à celle des manteaux de glaces des grains de poussière interstellaire. Ce mélange a ensuite été irradié avec une lampe à ultraviolet simulant le rayonnement UV régnant dans les nuages. Ramenés à la température ambiante, les échantillons ont été analysés au Centre de Biophysique Moléculaire du CNRS, à Orléans. À l'aide d'un spectromètre de masse, les chercheurs ont identifié 16 acides aminés, dont 6 (glycine, alanine, valine, proline, sérine et acide aspartique) font partie des 20 acides aminés protéiques [19]. Les résultats de cette expérience confirment que les molécules organiques antérieures à l'apparition de la vie sur Terre pourraient provenir de l'espace, amenées par des météorites ou des comètes. Soulignons toutefois un

phénomène induit par un processus physique qui reste inconnu : les acides aminés du vivant sont chiraux dans leur quasi-totalité lorsqu'ils possèdent un carbone asymétrique (sauf la glycine) et sont tous de la même forme énantiomérique (appelée forme gauche ou L). Les expériences décrites ici conduisent à la formation de molécules chirales racémiques, c'est-à-dire dans lesquelles les abondances des énantiomères gauche (L) et droit (D) sont strictement égales. Pour confirmer que les météorites pouvaient contribuer à expliquer le mystère de l'hélice droite de l'ADN, S. Pizzarello et ses collègues de l'Université d'Arizona ont étudié les acides aminés détectés sur la météorite de Murchison qui semblent présenter un léger excès énantiomérique [20]. Ces chercheurs ont essayé de reproduire les conditions dans lesquelles cette météorite serait tombée sur une Terre encore jeune. En combinant l'isovaline, présente dans la météorite, avec des composés à base de carbone présents dans le MIS, le glycoaldéhyde et le formaldéhyde, ils ont obtenu du thréose avec un excès énantiomérique de 5 %. Ce sucre qui favorise la formation de molécules en forme d'hélice constitue la colonne vertébrale d'une molécule appelée l'ATN, similaire à l'ADN, qui compose notre bagage génétique.

Conclusion

Au cours des vingt dernières années, la collaboration entre physiciens, astrophysiciens et chimistes a mis en évidence l'existence de molécules complexes, parfois inattendues, dans le milieu interstellaire. Aujourd'hui, en prévision des futurs moyens d'observation programmés pour les années 2010, des équipes pluridisciplinaires se retrouvent dans des programmes nationaux^(e) ou internationaux pour développer des expériences destinées à comprendre cette chimie dans les environnements astrophysiques et à vérifier l'universalité des scénarii proposés. La vérification de ces scénarii devrait permettre d'élucider le passage de la matière organique du milieu interstellaire vers celui du milieu de la nébuleuse solaire primitive ou d'autres nébuleuses précédant la formation des exoplanètes^(f) autour d'autres étoiles. De même, nous en attendons la compréhension de l'arrivée de cette matière organique à la surface des planètes telluriques, en particulier la Terre où la vie s'est développée. Si l'universalité de ce scénario est prouvée, la présence de la vie dans l'Univers, ailleurs que sur notre planète apparaîtra beaucoup plus probable qu'actuellement. Cette histoire est bien loin d'être achevée.

Notes et références

- (a) La mission européenne GIOTTO lancée en 1985 avait pour but l'étude de la comète de Halley.
 (b) Les missions russes VEGA lancées fin 1984 pour étudier Vénus ont aussi permis l'étude de la comète de Halley.
 (c) La météorite carbonée d'Orgueil (Tarn et Garonne) est tombée le 14 mai 1864.
 (d) La météorite carbonée d'Ivuna (Tanzanie) est tombée le 16 décembre 1938.
 (e) Programmes : Physique et Chimie du Milieu Interstellaire (PCMI), Programme National de Physique Stellaire (PNPS), Programme national de Planétologie (PNP) ; Groupes de recherches (GDR) : Réactivité sur des surfaces de glaces et Exobiologie.
 (f) Exoplanète : planète en orbite autour d'une étoile autre que le Soleil.
 [1] Greenberg J.M., Cosmic dust and our origins, *Dust in space*, *Surface Science*, **2002**, 500, p. 793.
 [2] d'Hendecourt L., Dartois E., Interstellar matrices: the chemical composition and evolution of interstellar ices as observed by ISO, *Spectrochim. Acta*, **2001**, 57A, p. 669.
 [3] Schmitt B., *Molecules and grains in space*, Proceedings of the AIP Conference, Mont Saint-Odile, France, 1993. Cambridge and New York, AIP Press, **1994**, p. 735.

- [4] Ehrenfreund P., Chamley S.B., Organic molecules in the interstellar medium, comets and meteorites: a voyage from dark clouds to the early Earth, *Annual Review of Astron. Astrophys.*, **2000**, 38, p. 427.
 [5] d'Hendecourt L., Allamandola L.J., Greenberg J.M., Time dependent chemistry in dense molecular clouds: I-Grain surface reactions, gas/grain interactions and infrared spectroscopy, *Astron. Astrophys.*, **1985**, 152, p. 130.
 [6] d'Hendecourt L., Jourdain de Muizon M., The discovery of the interstellar CO₂ molecule, *Astron. Astrophys.*, **1989**, 223, L5.
 [7] 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.
 [8] Novozamsky J.H., Schutte W.A., Keane J.V., Further evidence for the assignment of XCN band in astrophysical ice analogs to OCN⁻, *Astron. Astrophys.*, **2001**, 379, p. 588.
 [9] Raunier S., Chiavassa T., Duvernay F., Borget, F., Aycard J.-P., Dartois E., d'Hendecourt L., Tentative identification of urea and formamide in ISO-SWS infrared spectra of interstellar ices, *Astron. Astrophys.*, **2004**, 416, p. 165.
 [10] Raunier S., Chiavassa T., Marinelli F., Aycard J.-P., Experimental and theoretical study on spontaneous formation of OCN⁻ ion: reactivity between HNCO and NH₃/H₂O environment at low temperature, *Chem. Phys.*, **2004**, 302, p. 259.
 [11] Schutte W.A., Khanna R.K., Origin of the 6.65 micron band near young stellar objects: the ammonium ion (NH₄⁺) revisited, *Astron. Astrophys.*, **2003**, 398, p. 1049.
 [12] Argawal V.K., Schutte W.A., Greenberg J.M., Ferris J.P., Briggs R., Connor S., van de Bult C.P.E.M., Baas F., Photochemical Reactions in Interstellar Grains – Photolysis of CO/NH₃ and H₂O, *Origin of Life*, **1985**, 16, p. 21.
 [13] Robertson M.P., Miller S., An efficient prebiotic synthesis of cytosine and uracil, *Nature*, **1995**, 375, p. 772.
 [14] Stoks P.G., Schwartz A.W., Uracil in Carbonaceous Meteorites, *Nature*, **1979**, 282, p. 709.
 [15] Encrenaz T., *A la recherche de l'eau dans l'Univers*, Belin, Paris, **2004**.
 [16] Cronin J.R., Chang S., Organic matter in meteorites: molecular and isotopic analyses of the Murchison meteorite, *The Chemistry of life's origin*, J.M. Greenberg, C.X. Mendoza-Gomez, V. Pirronello (eds), Dordrecht, Kluwer, **1993**, p. 209.
 [17] Ehrenfreund P., Glavin D.P., Botta O., Cooper G., Bada J.L., Extraterrestrial amino acids in Orgueil and Ivuna: Tracing the parent body of CI type carbonaceous chondrites, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **2001**, 98, p. 2138.
 [18] Bernstein M., Sandford S., Allamandola L., Les briques de la vie, *Pour la Science*, **1999**, 62, p. 70.
 [19] Muñoz Caro G.M., Melerhenrich U.J., Schutte W.A., Barbier B., Acrones Segovia A., Rosenbauer H., Thiemann W.H.P., Brack A., Greenberg J.M., Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues, *Nature*, **2002**, 416, p. 403.
 [20] Cronin J.R., Pizzarello S., Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids, *Science*, **1997**, 275, p. 951.



T. Chiavassa



F. Borget



J.-P. Aycard



E. Dartois



L. d'Hendecourt

Thierry Chiavassa¹ et **Fabien Borget**¹ sont maîtres de conférences et **Jean-Pierre Aycard**² est professeur à l'Université de Provence*. **Emmanuel Dartois**³ est chargé de recherche et **Louis d'Hendecourt**⁴ est directeur de recherche au CNRS**.

* Laboratoire de physique des interactions ioniques et moléculaires, UMR 6633, Université de Provence et CNRS, Centre St Jérôme, case 252, 13397 Marseille Cedex 20.

** Institut d'Astrophysique Spatiale, UMR 8617, Bâtiment 121, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex.

1 Tél. : 04 91 28 85 80. Fax : 04 91 63 65 10.
Courriels : Thierry.Chiavassa@up.univ-mrs.fr, Fabien.Borget@up.univ-mrs.fr

2 Tél. : 04 91 28 82 89. Fax : 04 91 63 65 10.
Courriel : Jean-Pierre.Aycard@up.univ-mrs.fr

3 Tél. : 01 69 85 86 38. Fax : 01 69 85 86 75.
Courriel : emmanuel.dartois@ias.u-psud.fr

4 Tél. : 01 69 85 86 40. Fax : 01 69 85 86 75.
Courriel : louis.dhendecourt@ias.u-psud.fr