

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

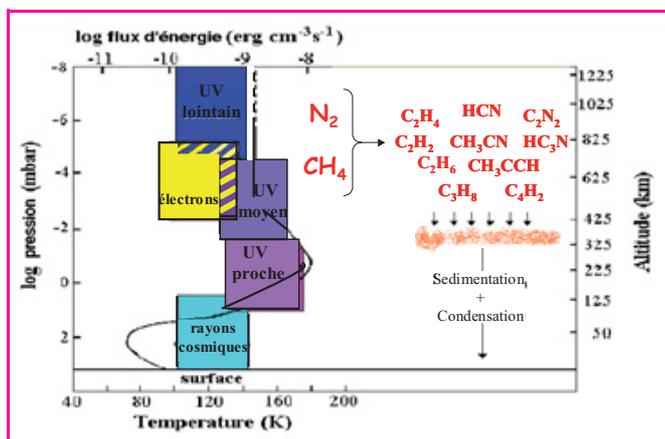


Figure 1 - Schéma simplifié de la structure (température et pression) et de l'évolution chimique de l'atmosphère de Titan.

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-

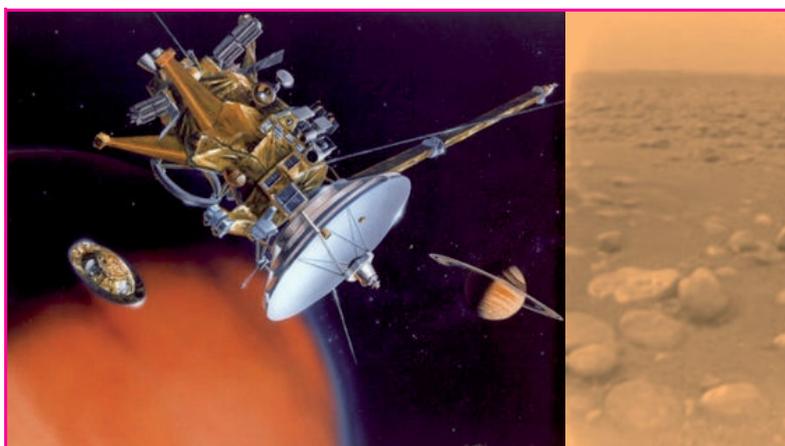


Figure 2 - L'orbiteur Cassini et la sonde Huygens (à gauche) lors de la séparation (Crédits photo : Nasa/JPL/Caltech) et la surface de Titan vue par la sonde Huygens. Les petits blocs de glace dure visibles au premier plan ont seulement quelques centimètres de diamètre (Crédit photo : ESA/NASA/JPL/University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

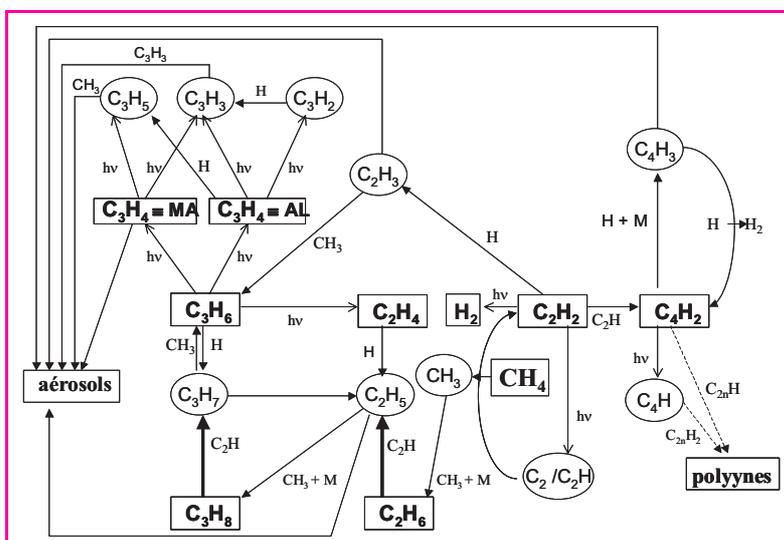


Figure 3 - Exemple de description (complexe !) de mécanisme chimique utilisé dans les modèles théoriques, ici : la chimie des hydrocarbures telle qu'elle peut se produire dans l'atmosphère de Titan.

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

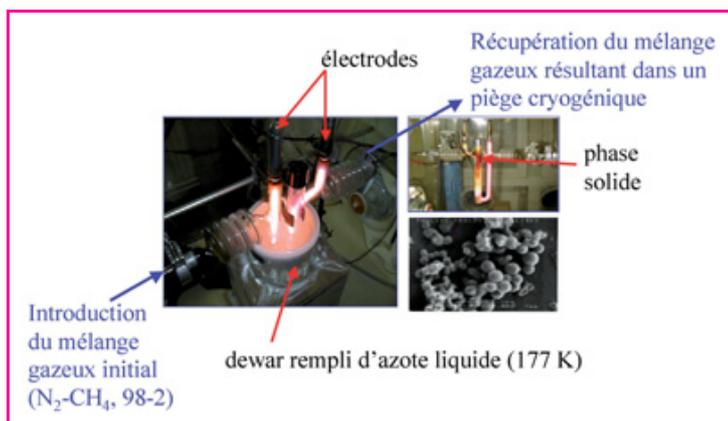


Figure 4 - Simulation expérimentale globale de l'atmosphère de Titan.

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.

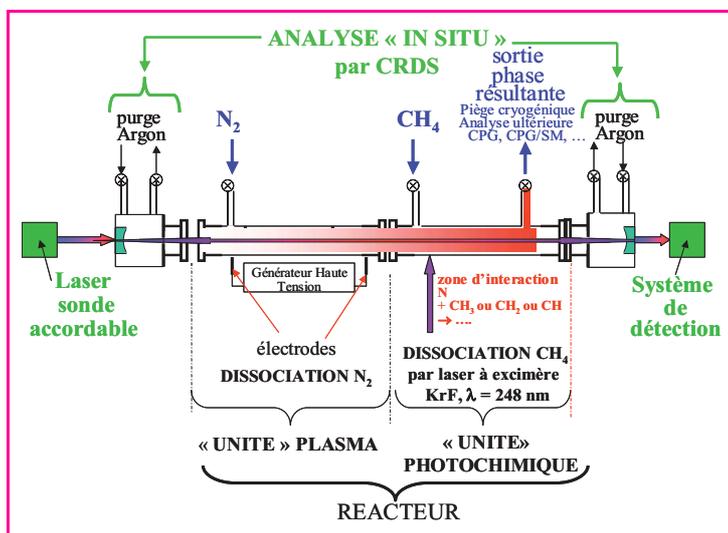


Figure 5 - Dispositif expérimental pour la mise en œuvre de simulations de l'atmosphère de Titan.

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 (110-190 nm) et l'UV « extrême » (56-118 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.

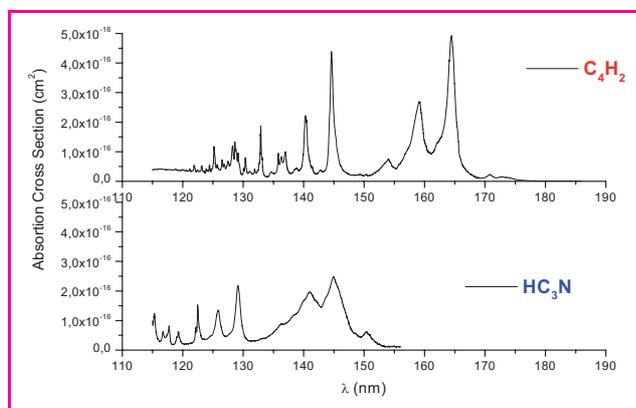


Figure 6 - Spectre d'absorption VUV de HC_3N et C_4H_2 à température ambiante ($T = 298 \text{ K}$, résolution spectrale : $0,064 \text{ nm}$).

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.