



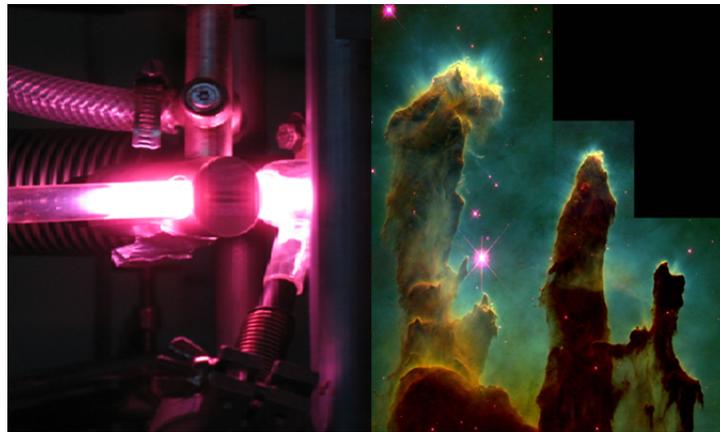
Ecole Doctorale Astronomie et Astrophysique d'Ile-de-France

THESE

présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS-SUD XI
spécialité : Astrophysique

Pierre DE MARCELLUS

Intérêt prébiotique de la photochimie de glaces interstellaires/pré-cométaires



Thèse soutenue le 1^{er} octobre 2010, devant le jury composé de :

Prof.	Guillaume Pineau des Forêts	Président
Prof.	Pascale Ehrenfreund	Rapportrice
Dr.	Cecilia Ceccarelli	Rapportrice
Prof.	Antonio Lazcano	Examineur
Dr.	Brigitte Zanda	Examinatrice
Dr.	Guillermo Muñoz Caro	Examineur
Dr.	Louis d'Hendecourt	Directeur de Thèse



Ecole Doctorale Astronomie et Astrophysique d'Ile-de-France

THESE

présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS-SUD XI
spécialité : Astrophysique

Pierre DE MARCELLUS

**Intérêt prébiotique de la photochimie de glaces
interstellaires/pré-cométaires**

Thèse effectuée à l'Institut d'Astrophysique Spatiale (IAS)
Centre universitaire d'Orsay
Bât 121
91405 ORSAY CEDEX

sous la direction du Dr. Louis d'Hendecourt

Images de couverture - *A gauche* : photo de la lampe UV à l'IAS. *A droite* : "Les piliers de la création" (M16), Hubble Space Telescope.

Remerciements

Mes premiers remerciements vont naturellement aux membres de l'équipe "Astrochimie et Origines" dans laquelle j'ai réalisé ma thèse. Un grand merci à Louis qui m'a apporté et transmis ses connaissances en même temps que son enthousiasme et sa passion. J'ai vraiment apprécié de travailler avec lui et toutes les discussions scientifiques et moins scientifiques que nous avons pu avoir tout au long de cette thèse, tant au laboratoire que pendant les trajets aux quatre coins de la France, les longues soirées et nuits à SOLEIL ou encore lors des nombreuses fois où il m'a invité au restaurant. J'espère en retour que le travail que j'ai effectué a répondu à ses attentes.

Je remercie vivement Dominique pour sa grande disponibilité et toute son aide technique et logistique, et sans qui la manipe n'aurait pas été aussi opérationnelle. Merci aussi à Philippe qui a rejoint l'équipe ces derniers mois et qui l'a faite bénéficier de ses compétences et de son enthousiasme.

Je voudrais également remercier Emmanuel avec qui j'ai peu travaillé directement mais qui m'a toujours apporté son aide et de précieux conseils autant scientifiques que techniques, et qui a pris le temps de relire une partie de cette thèse. Enfin, je remercie Michel (précédent thésard de Louis et donc ex de l'équipe), Grégoire et Donia pour les nombreuses discussions que nous avons eues ainsi que Rosario, Jean, Zahia, Janet, Alice et Anthony.

Je tiens à remercier tous les membres de mon jury de thèse, à commencer par Guillaume Pineau des Forêts pour l'avoir présidé. Je remercie également Pascale Ehrenfreund et Cecilia Ceccarelli d'avoir accepté de rapporter mon travail et enfin Brigitte Zanda, Antonio Lazcano et Guillermo Muñoz Caro pour leur participation.

Je voudrais maintenant remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu la chance de collaborer : Uwe Meierhenrich, Conny Meinert et Jean-Jacques Filippi pour les analyses GC-MS d'acides aminés à Nice ; Laurent Nahon, Jean-François Gil et Nelson de Oliveira sur la ligne DESIRS à SOLEIL ; Serge Della-Negra, Joël Depauw et Manale Noun pour les analyses en spectro de masse à l'IPN ; Thierry Chiavassa, Jean-Baptiste Bossa, Grégoire Danger, Fabien Borget, Fabrice Duvernay et Patrice Theulé au PIIM à Marseille ; Marylène Bertrand et Frances Westall pour les analyses GC-MS à Orléans ; Philippe Bréchnignac, Thomas Pino, Yvain, Rosario, Marie B. et Géraldine pour les réunions au LPPM ; Roland Thissen et encore une fois Grégoire pour les manipes et analyses orbitrap à Grenoble. Chiral-MICMOC a bénéficié du constant soutien financier du CNES, en la personne de Michel Viso.

J'en viens maintenant à la partie la plus intéressante pour les quelques thésards de l'IAS qui liront cette thèse (du moins les remerciements, le résumé en français et le sommaire). Je commencerai par remercier, dans l'ordre chronologique, celle et ceux qui ont partagé leur bureau (211 puis 304) avec moi durant ces quelques années et avec qui j'ai pu discuter des problèmes que j'ai rencontrés mais également (surtout ?) de bien d'autres sujets n'ayant strictement aucun rapport avec la thèse. La plupart sont devenus des amis. Merci à Nestor, Bruno, Benjamin S., Hao, Marie et Vincent B.

Je remercie également tous les autres thésards et post-docs que j'ai côtoyé quotidiennement pendant ma thèse ou avec qui j'ai tout simplement échangé. Je remercie particulièrement et dans le plus total désordre : Faustine, Nathalie, Sophie, Denis, Mathieu, Vaitua, Youssef, Cédric, Pavel, Olivier, Manuel, Nicolas F., Nicolas T., Benjamin B., Pierre G., John, Aurélie, Eléonore, Othman, Emmanuelle, Johan...

Je suis également reconnaissant aux membres optico-qualitatifs du 120 pour les nombreux déjeuners que nous avons partagés, à savoir Vincent, Didier, Emeric et Lionel (Avancez s'il vous plaît !), et de même pour les membres de l'équipe planéto, soit Marc, Pascal, Peter, Alain et Céline, en plus de beaucoup de thésards cités plus haut.

Je remercie aussi les joueurs de foot du mercredi midi de l'IAS, activité qui m'a permis de me changer les idées quand j'en avais besoin. Un merci spécial à Serge, Youssef, Olivier, Cédric, Julian, Heddy et Boubacar.

Pour terminer avec le labo, je remercie tous ceux avec qui j'ai pu discuter : Frédéric R., Frédéric B., Bernadette, Noël... ainsi que le service administratif, et plus particulièrement Patricia et Alain B. pour leur disponibilité, leur gentillesse et leur efficacité.

L'IAS n'est évidemment pas le seul lieu où j'ai vécu ma thèse. Pour cela, je remercie toutes les personnes des autres labos qui m'ont accompagnées ou que j'ai rencontrées en conférence. Un merci particulier aux thésards de l'Observatoire de Paris et anciens du M2 astro : Yannick (pour les nombreux moments passés sur gmail et les fissurages en tous genres), François, Wassila, Lucia, Sunghye, Benjamin G. et Petr. Merci aussi à Myriam qui m'a permis d'obtenir une allocation de recherche et à M.-C. Angonin qui m'a aidé, conseillé et soutenu pendant mes études.

Je remercie également Jack B., Dexter M. et Sheldon C. ainsi que Andrés I. et Lionel M. de m'avoir accompagné, fait rire ou rêver hebdomadairement tout au long de cette thèse.

J'en viens maintenant à ma famille et mes amis. Merci donc à mes parents et à ma soeur Cécile pour leur soutien et leurs encouragements, à mes grands parents, mes oncles et tantes, cousins et cousines qui se sont toujours intéressés à mon travail.

Merci également à tous mes amis extra-thésestres : Brice, Valentine, Caroline, Xavier, Alexandre, Julien, Jonath, Yann, Vincent, Fernando, Pierre, Sorel, Marlène ainsi que tous ceux du tennis et du foot.

Pour finir, je ne remercie pas le RER B de m'avoir presque quotidiennement retardé, énervé et exaspéré pour de bonnes, de mauvaises (chute de feuilles) ou sans aucune raisons.

Résumé

Depuis une trentaine d'années, l'interaction entre les observations astronomiques et les expériences de laboratoire a permis de déterminer les molécules les plus abondantes composant les glaces interstellaires. Il a été montré que la photochimie ultraviolette de ces analogues de glaces en laboratoire mène, après réchauffement de l'échantillon à température ambiante, à la formation d'un résidu organique complexe semi-réfractaire, parfois considéré comme un analogue de la matière organique (pré-)cométaire. Ce travail de thèse se propose d'étudier la pertinence astrophysique et prébiotique de tels processus. Pour cela, nous avons effectué une multi-analyse des résidus en spectroscopie infrarouge, en chromatographie en phase gazeuse mono et multi-dimensionnelle, en spectrométrie de masse à temps de vol et orbitrap. Nous avons également installé notre dispositif sur le synchrotron SOLEIL et réussi à montrer que l'irradiation d'analogues de glaces interstellaires achirales avec du rayonnement UV polarisé circulairement, dans le cadre d'un scénario astrophysique plausible, est en mesure d'expliquer les excès énantiomériques de certains acides aminés observés dans les météorites primitives. Ceci établit un possible lien entre la photochimie UV et la matière soluble extraterrestre, suggérant que la matière interstellaire est partiellement conservée lors de la transition vers la nébuleuse solaire, en particulier par son incorporation dans les comètes et petits astéroïdes, et soutient finalement le scénario d'un apport exogène de matière organique prébiotique, fonctionnalisée, hydrosoluble et contenant un excès énantiomérique initial, à la surface de la Terre primitive.

Prebiotic significance of interstellar/pre-cometary ices photochemistry

Abstract

For the past thirty years, the interaction between astronomical observations and laboratory experiments has allowed to determine the molecular composition of the most abundant interstellar ices, observed in the infrared range. It has been shown that ultraviolet photochemistry of these ice analogues in laboratory leads, after warming-up of the sample at room temperature, to the formation of a complex semi-refractory organic residue, sometimes considered to be an analogue of (pre-)cometary matter. This PhD work is dedicated to study the astrophysical and prebiotic relevance of such processes. For this, we have performed a multi-analysis of the residues using infrared spectroscopy, mono and multi-dimensional gas chromatography, time-of-flight mass spectrometry and orbitrap. We have also mounted our experimental device on the SOLEIL synchrotron facility and succeeded in showing that UV circularly polarized irradiation of initially achiral interstellar ice analogues is in position to explain the enantiomeric excesses of some amino acids observed in the soluble part of primitive meteorites. This result establishes a possible link between UV photochemistry and this soluble part of extraterrestrial material, suggesting that the interstellar matter is partially preserved during the transition toward the solar nebula, especially by its incorporation into comets and asteroids, and finally supports the scenario of an exogenous delivery of prebiotic matter, functionalized, hydro-soluble and containing an initial enantiomeric excess, to the surface of the primitive Earth.

Table des matières

Introduction	ix
1 Du Milieu Interstellaire au Système Solaire : les glaces extraterrestres	1
1.1 Le Milieu Interstellaire	1
1.1.1 Mise en évidence du Milieu Interstellaire	1
1.1.2 Description du Milieu Interstellaire	3
1.1.3 La matière solide dans le Milieu Interstellaire	5
1.2 Observation des molécules interstellaires	10
1.2.1 Les glaces interstellaires	10
1.2.2 Un cas "particulier" : les coeurs chauds moléculaires (hot molecular cores et hot corinos)	17
1.2.3 Molécules organiques dans les comètes et autres objets du Système Solaire	20
1.2.4 Inventaire des molécules interstellaires	24
1.3 Des premières glaces aux molécules complexes	25
1.3.1 Formation des premières glaces	25
1.3.2 Processus physico-chimiques affectant les glaces	27
1.3.3 Quelques expériences de laboratoire	29
1.4 Un scénario possible de l'évolution de la matière	32
2 Approche expérimentale à l'IAS	35
2.1 Nécessité et pertinence des expériences de laboratoire	35
2.2 Le dispositif expérimental MICMOC	36
2.2.1 Le cryostat	37
2.2.2 La lampe UV	39
2.2.3 Le spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	39
2.3 Protocole expérimental : description d'une expérience standard	43
3 Analyses infrarouges des analogues extraterrestres	45
3.1 Spectres infrarouges d'analogues de glaces interstellaires	46
3.1.1 Quelques spectres infrarouges de mélanges de glaces photolysées	46

3.1.2	Formation d'acétonitrile et d'aminoacétonitrile dans les glaces	49
3.2	Analyses infrarouges de résidus organiques	54
4	Excès énantiomériques photo-induits à partir de glaces "interstellaires" initialement achirales	59
4.1	Introduction	60
4.1.1	Des molécules d'intérêt biologique	60
4.1.2	Chiralité et excès énantiomériques	62
4.1.3	Homochiralité et excès énantiomériques dans les météorites	64
4.2	Analyses GC×GC-TOFMS d'acides aminés	68
4.2.1	Principe du GC×GC-TOFMS	68
4.2.2	Recherche d'acides aminés dans un résidu "épais"	70
4.3	Production d'excès énantiomériques par UV-CPL sur SOLEIL	73
4.3.1	Description de Chiral-MICMOC à SOLEIL	73
4.3.2	Protocole expérimental et méthode d'intégration	76
4.3.3	Résultats	78
4.3.4	Discussion	79
5	La matière organique soluble des chondrites carbonées et des résidus de laboratoire	83
5.1	Les chondrites carbonées	84
5.1.1	Description et classification	84
5.1.2	Sélection des météorites	88
5.2	Principe de la GC-MS	88
5.2.1	La chromatographie en phase gazeuse	89
5.2.2	La spectrométrie de masse	90
5.3	Comparaison de la partie soluble de chondrites carbonées et de résidus organiques	91
5.3.1	Protocole expérimental	91
5.3.2	Recherche d'HMT dans les météorites	92
5.3.3	Comparaison globale : problèmes liés à une contamination aléatoire	95
5.4	Recherche de molécules spécifiques dans le résidu : l'hydantoïne	99
5.4.1	Introduction	99
5.4.2	Protocole expérimental	100
5.4.3	Résultats et discussion	101
6	Analyses de résidus organiques par spectrométrie de masse	105
6.1	Analyses d'un résidu organique par spectrométrie de masse à temps de vol	106
6.1.1	Principe	106
6.1.2	Résultats préliminaires et discussion	108
6.2	Analyses d'un résidu organique par Orbitrap	113
6.2.1	Principe	113
6.2.2	Résultats préliminaires et discussion	114
6.3	Bilan global et perspectives	117

Conclusions et Perspectives	119
Annexes	123
A Sections efficaces d'absorption intégrées	125
B Caractéristiques des acides aminés détectés par GC×GC-TOFMS	127
C Publications	133
Liste des figures	137
Liste des tableaux	141
Bibliographie	143

Introduction

L'origine de la vie sur Terre est une des questions les plus anciennes et les plus passionnées qui se posent à l'Homme. De nombreuses explications ou tentatives d'explication y ont été apportées, tant sur le plan religieux et philosophique que dans le domaine strictement scientifique. Nous nous bornerons ici aux théories ou scénarios liés à l'astrophysique qui ont été proposés, et qui peuvent faire l'objet d'approches expérimentales.

Un premier scénario qui expliquerait effectivement la présence de vie sur Terre (mais pas l'apparition de la vie) est celui dit de la panspermie. Déjà mentionné par le grec Anaxagore (500 - 428 avant J.-C.), il a été traduit dans sa forme moderne par H. Richter en 1865 et S. Arrhénius en 1906. Il stipule que la vie serait née quelque part dans l'espace et apportée seulement ensuite sur la Terre (et d'autres planètes) par transport interstellaire de "spores", grains, comètes ou débris faisant office de vecteurs. Cette théorie ne fait que déplacer le problème de l'origine de la vie sur Terre à celui de l'origine de la vie sur une autre planète. Même si elle est encore discutée aujourd'hui (Horneck 2008), cette théorie souffre du fait que jamais aucun signe de vie n'a été détecté dans la Galaxie ou même dans notre Système Solaire et qu'elle pose tout de même beaucoup de contraintes physiques à d'éventuels transport et survie de bactéries dans un milieu très hostile et sur des durées très longues. La découverte de centaines d'exoplanètes, entre autres par le satellite Corot, dont certaines à peine plus massives que la Terre, a relancé le débat sur le problème plus global des "origines" (de la vie) en le déplaçant vers la recherche de vie extraterrestre, notamment à travers la possibilité d'utiliser des biomarqueurs qui permettraient de mettre en évidence la présence (actuelle ou passée) de vie sur d'autres mondes, par des mesures in-situ ou à distance. Même si la panspermie ne semble pas être la théorie idoine, il est impossible de la réfuter avec certitude dans l'état actuel de nos connaissances.

Le deuxième scénario traditionnellement envisagé est celui de la formation de molécules prébiotiques puis l'apparition consécutive de la vie, cela intégralement sur Terre. L'hypothèse (endogène) de la formation de molécules prébiotiques dans l'atmosphère primitive terrestre puis leur dissémination dans les océans primitifs a été tout d'abord formulée, simultanément et indépendamment, par A. Oparine et J. Haldane au début du 20^e siècle. Il fallut cependant attendre 1953 et la première expérience de S. Miller, mettant en pratique les idées énoncées auparavant par H. Urey (1952), et simulant les conditions de l'atmosphère primitive de la Terre que l'on pensait à l'époque réductrice, composée de H₂O, CH₄, NH₃ et d'hydrogène. A l'aide de décharges électriques (faisant office d'éclairs) comme source d'énergie, il produisit des acides aminés et aboutit ainsi à une "soupe primitive" de molécules organiques considérées

comme réellement prébiotiques. Ce scénario a été partiellement remis en cause par le fait que notre connaissance de la composition de l'atmosphère primitive s'est approfondie et modifiée. On pense aujourd'hui que cette dernière était plus oxydante que réductrice, avec une grande quantité de CO₂ et de N₂, et finalement très peu de CH₄ ou de NH₃ (Kasting & Catling 2003). Dans ces conditions, des expériences "de type Miller" ont montré que beaucoup moins d'acides aminés étaient effectivement synthétisés (Cleaves et al. 2008).

Un second lieu de formation souvent évoqué pour les molécules prébiotiques sont les sources hydrothermales au fond des océans (Shock 1990), découvertes à la fin des années 1970 au niveau des dorsales médio-océaniques. Ces sources possèdent une faune exceptionnellement riche et peuvent être assez diverses. Elles sont généralement chaudes (jusqu'à 350°C), anoxiques et acides (pH voisin de 3) et sont très riches en éléments tels que les sulfures (en particulier H₂S), le CH₄, le CO₂, H et certains métaux. Deux arguments sont traditionnellement opposés aux sources hydrothermales comme étant à l'origine de la vie, ou simplement à l'origine de l'apparition de molécules prébiotiques. En premier lieu les températures élevées qui y règnent, même si la température environnante n'est pas homogène et s'il existe des sources "tièdes", ont pu détruire ce matériau, en particulier les acides aminés (Aubrey et al. 2009). En second lieu leur courte durée de vie, qui n'excède pas une cinquantaine d'années, ne semble pas être une échelle de temps adaptée à un réel développement biochimique. On peut ajouter à cela un argument plus thermodynamique, une source d'énergie thermique ne pouvant guère s'apparenter à un apport d'énergie localisé et instantané que représentent des photons (solaires ou autres).

L'apparition de la vie sur Terre, suivant la formation in-situ des premières molécules prébiotiques, est donc une théorie qui a progressivement perdu de son influence en raison de l'amélioration de nos connaissances de la Terre primitive et de son environnement astrophysique.

Cela nous amène à discuter d'un troisième scénario, formulé en premier par J. Oro en 1961, et qui est privilégié dans cette thèse : la formation de molécules organiques prébiotiques (ou plus exactement pré-prébiotiques) dans le milieu interstellaire et/ou interplanétaire et leur incorporation à la Terre primitive il y a 4.1 à 3.8 milliards d'années lors de la phase de bombardement intense que notre planète a connue par les petits corps du Système Solaire tels que les comètes, les astéroïdes ou simplement les particules de poussières interplanétaires (IDPs pour Interplanetary Dust Particles) (Chyba & Sagan 1992). La vie serait apparue peu après cette phase quand les conditions seraient devenues favorables, sans que l'on puisse expliquer aujourd'hui la transition du non-vivant au vivant ni la rapidité apparente avec laquelle ce processus semble s'être effectué, puisqu'on estime actuellement que les premières traces de vie remontent de 3.5 à 3.8 milliards d'années, soit quelques centaines de millions d'années à peine après ce bombardement intense.

Ce scénario est supporté par le fait que de nombreuses molécules organiques ont été observées dans les météorites primitives (voir chapitres 1 et 5 et la revue de Sephton (2002)) et même, dans une moindre mesure, dans le milieu interstellaire. En particulier, des acides aminés ont été détectés dans la phase soluble des chondrites carbonées ainsi que dans les résidus organiques obtenus après photolyse UV d'analogues de glaces interstellaires en labo-

ratoire (Bernstein et al. 2002; Muñoz Caro et al. 2002; Elsila et al. 2007; Nuevo et al. 2008), à chaque fois après hydrolyse acide (HCl, 24 h à 110 °C). Une telle hydrolyse en laboratoire simulerait, sur des échelles de temps plus courtes compatibles avec l'expérimentation, l'hydrolyse aqueuse qu'aurait subie le matériau organique extraterrestre lors de sa chute dans les océans primitifs. Ces derniers ont en effet connu un épisode chaud (60 à 80 °C) il y a 3.5 milliards d'années (Robert & Chaussidon 2006), et probablement encore plus tôt dans l'histoire de la Terre mais l'accès à ces informations est impossible puisque 3.5 milliards d'années est la limite de datation des premiers sédiments océaniques correctement préservés.

Depuis la fin des années 1970, des expériences de laboratoire visant à simuler, autant que possible, les conditions physiques et chimiques rencontrées par les glaces interstellaires ont été développées. Ces expériences avaient plusieurs buts : aider à comprendre les différents processus physico-chimiques pouvant être à l'oeuvre dans ce milieu, comprendre et identifier des molécules dans les spectres obtenus par les télescopes au sol puis par les satellites (IRAS, ISO, Spitzer) en infrarouge, quantifier leur abondance dans les lignes de visée, obtenir une description de la structure des glaces ainsi qu'observer leur évolution dans des objets différents.

L'interaction entre les observations et les données de laboratoire a progressivement permis de déterminer les molécules les plus abondantes des glaces interstellaires (H₂O, CH₃OH, CO₂, CO, NH₃, etc.). Des mélanges moléculaires de plus en plus "réalistes" ont donc pu être utilisés en laboratoire. De nombreuses études sur les processus énergétiques (UV, protons, ions) affectant les glaces et leur évolution chimique vers la complexité moléculaire ont été réalisées. En particulier, des voies de formation en phase solide de molécules plus complexes que les glaces de départ et observées dans le milieu interstellaire, souvent sous forme gazeuse, sont maintenant couramment proposées, faisant fortement concurrence aux modèles de formation uniquement en phase gazeuse.

Après avoir été soumises à de tels processus, le réchauffement des analogues de laboratoire à température ambiante a révélé la présence d'un résidu organique semi-réfractaire. La caractérisation de ce résidu est devenue un sujet d'étude à part entière et est la base de cette thèse, en essayant toujours de la replacer dans un contexte astrophysique. Les premières analyses in-situ en infrarouge ont rapidement trouvé leurs limites et des analyses multiples ex-situ apportent un éclairage nouveau sur la composition de ces résidus.

Un dispositif expérimental appelé MICMOC (Matière Interstellaire et Cométaire, Molécules Organiques Complexes) permettant la production de tels résidus à partir de la photochimie UV d'analogues de glaces interstellaires (figure 1) est opérationnel à l'IAS. Il permet à la fois l'étude infrarouge in-situ de l'évolution des glaces et du résidu, et surtout la production continue de ce résidu qui pourrait constituer un analogue très convaincant d'une partie de la matière organique extraterrestre.

Je présenterai dans une première partie le contexte astrophysique allant du milieu interstellaire jusqu'à l'apparition du Système Solaire avec à chaque étape une description des molécules et des processus mis en jeu. Après un historique et une description rapide du milieu interstellaire, je m'intéresserai particulièrement aux glaces qui le composent, de leur observa-

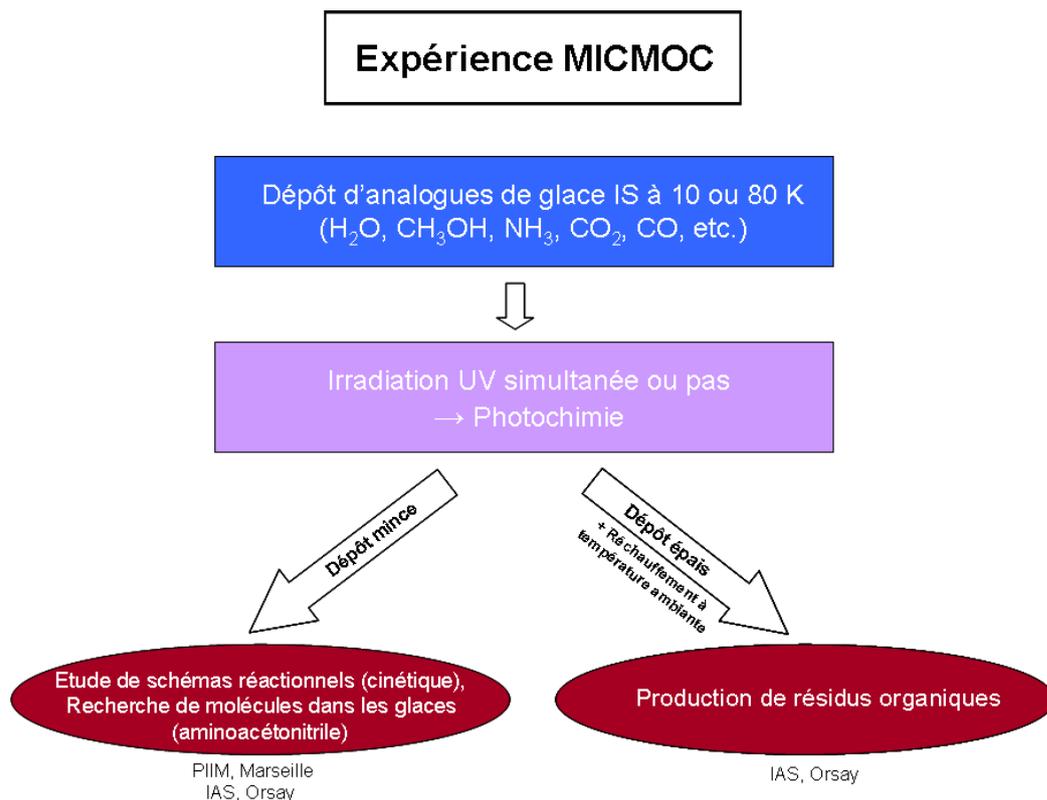


FIGURE 1 – Figure récapitulative des objectifs et des capacités de l'expérience MICMOC.

tion à leur formation et leur évolution, mais sans oublier les nombreuses molécules gazeuses aussi détectées. Je m'arrêterai également sur les petits corps du Système Solaire (comètes, météorites, etc.) et je clôturerai ce chapitre avec un récapitulatif des expériences de laboratoire effectuées sur la photochimie des glaces depuis une trentaine d'années.

J'exposerai en détail dans une seconde partie notre dispositif expérimental MICMOC, en insistant sur les forces et les faiblesses de notre système puis en expliquant comment se déroule une expérience standard.

L'étude du résidu a été réalisée par différentes techniques, in-situ et ex-situ (infrarouge, spectrométrie de masse, chromatographie en phase gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse), le plus souvent en collaboration avec d'autres groupes de recherche extérieurs au laboratoire. En effet, le coût de ce type d'instrumentation ainsi que la précision et la difficulté de ce type d'analyses nécessitent un équipement et une expertise que nous ne possédons pas à l'IAS. L'ensemble des techniques et des collaborations est synthétisé dans la figure 2.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude infrarouge des glaces et des résidus organiques. Cette partie reprendra surtout les informations contenues dans la littérature en les appliquant à notre système, sauf pour l'étude d'une voie de formation de l'acétonitrile (CH_3CN) et de l'aminoacétonitrile ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$) dans les glaces, en considérant les rendements photochimiques des réactions et en discutant la pertinence astrophysique de ces résultats. L'évolution chimique du résidu organique en infrarouge est également examinée.

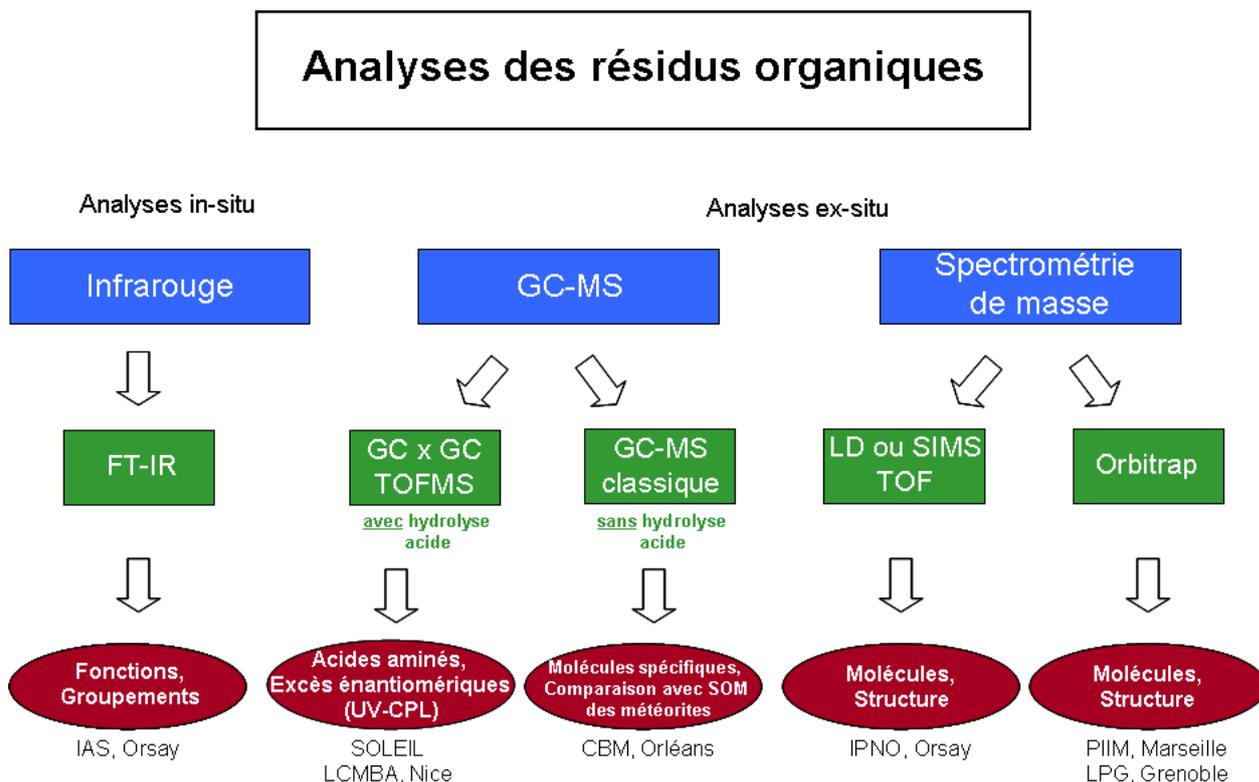


FIGURE 2 – **Figure récapitulative des techniques utilisées pour l'étude du résidu organique.** Les apports (en rouge) des différents moyens d'analyse (en bleu et vert) ainsi que le détail des collaborations sont également indiqués.

L'aspect central de la thèse est développé dans le chapitre suivant, à savoir l'étude de possibles processus énantiosélectifs menant à la formation d'excès énantiomériques d'acides aminés chiraux par UV-CPL. Après un rappel sur les molécules d'intérêt biologique et sur les connaissances actuelles sur l'origine de l'homochiralité de certaines molécules du vivant, je décrirai l'expérience que nous avons montée sur le synchrotron SOLEIL et présenterai les résultats obtenus grâce à un tout nouveau système d'analyse en chromatographie en phase gazeuse à deux dimensions, couplée à de la spectrométrie de masse à temps de vol. Les implications et enjeux astrophysiques et prébiotiques de ces résultats sont discutés.

Le résidu organique a souvent été considéré comme de la matière possiblement pré-cométaire. Malheureusement, notre méconnaissance des processus agissant lors de la transition entre la nébuleuse présolaire et le disque protoplanétaire nous empêche pour l'instant de savoir si et à quel point la matière interstellaire a pu être conservée. Nous avons alors décidé dans une cinquième partie, après une description des météorites primitives que sont les chondrites carbonées et du dispositif d'analyse (chromatographie en phase gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse), de comparer notre résidu de laboratoire avec la partie soluble de plusieurs chondrites carbonées (Orgueil, Acfer 094 et GRA 95229), en y recherchant entre autres, par GC-MS, une molécule présente en grande quantité dans nos résidus : l'hexaméthylènetétramine (HMT). Nous y discutons les problèmes rencontrés et faisons une

critique de notre approche expérimentale. Une molécule d'intérêt prébiotique, l'hydantoïne, a également été recherchée dans les résidus organiques, sa présence étant déjà attestée dans les météorites.

Enfin, la dernière partie de cette thèse sera consacrée à une étude différente, et complémentaire avec la partie précédente par certains aspects. Il regroupe deux techniques de spectrométrie de masse. D'un côté de la désorption laser (UV) ou ionique (ions SF_5^+) suivie de spectrométrie de masse à temps de vol. De l'autre, une ionisation par électrospray suivie d'un récent système de spectrométrie de masse nommé "Orbitrap" (trappe électrostatique) possédant une très haute résolution en masse. Il s'agit de résultats très préliminaires, et ces deux techniques devront permettre d'apporter à l'avenir des informations nouvelles sur la structure du résidu et éventuellement sur sa composition moléculaire.

La conclusion de ces travaux insiste tout particulièrement sur l'évolution actuelle de la discipline astrochimie qui, disposant aujourd'hui de nombreux outils de physique et de chimie analytique ainsi que de moyens de simulation et d'échantillons extraterrestres, se doit de dépasser la simple approche observationnelle de ses débuts.

Chapitre 1

Du Milieu Interstellaire au Système Solaire : les glaces extraterrestres

Sommaire

1.1	Le Milieu Interstellaire	1
1.1.1	Mise en évidence du Milieu Interstellaire	1
1.1.2	Description du Milieu Interstellaire	3
1.1.3	La matière solide dans le Milieu Interstellaire	5
1.2	Observation des molécules interstellaires	10
1.2.1	Les glaces interstellaires	10
1.2.2	Un cas "particulier" : les coeurs chauds moléculaires (hot molecular cores et hot corinos)	17
1.2.3	Molécules organiques dans les comètes et autres objets du Système Solaire	20
1.2.4	Inventaire des molécules interstellaires	24
1.3	Des premières glaces aux molécules complexes	25
1.3.1	Formation des premières glaces	25
1.3.2	Processus physico-chimiques affectant les glaces	27
1.3.3	Quelques expériences de laboratoire	29
1.4	Un scénario possible de l'évolution de la matière	32

1.1 Le Milieu Interstellaire

1.1.1 Mise en évidence du Milieu Interstellaire

En 1784, l'astronome allemand William Herschel pointa son télescope en direction de la constellation du Scorpion et vit ce qu'il appela un "trou dans les cieux", en fait une nébuleuse sombre dans le Serpenteire (Herschel 1785). Durant de nombreuses années, les astronomes se demandèrent s'il s'agissait d'une zone réellement vide (ce que pensait Herschel) ou bien d'une région sombre recouvrant les étoiles en arrière-plan (Figure 1.1).

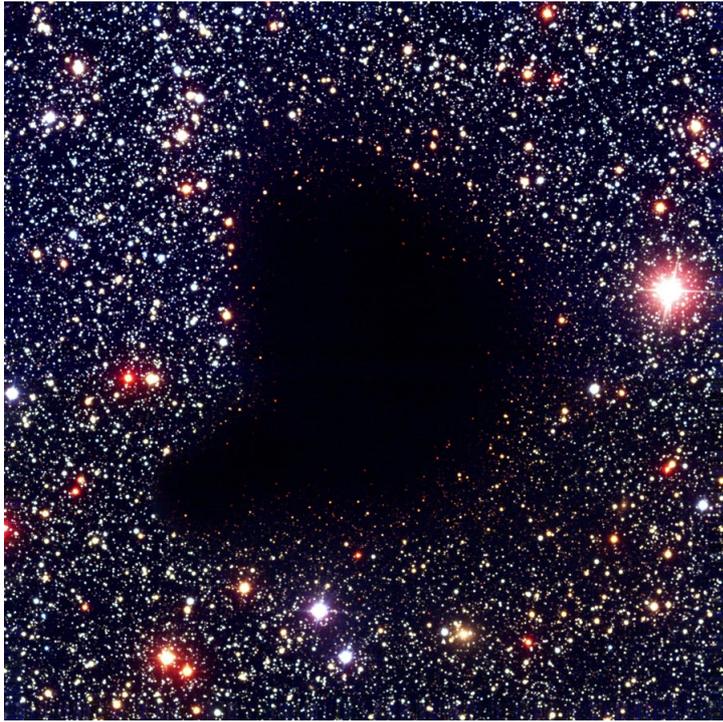


FIGURE 1.1 – **Le nuage moléculaire Barnard 68 obscurcissant la lumière visible des étoiles en arrière-plan.** Image réalisée à l'aide du Very Large Telescope (VLT). D'après Alves et al. (2001).

F.G.W. Struve, en 1847, fut l'un des premiers à suggérer l'existence de matière interstellaire, en évaluant la densité d'étoiles dans plusieurs régions du ciel. En supposant cette densité uniforme dans l'ensemble du Milieu Interstellaire (MIS), ses estimations le menèrent à affirmer qu'il devait exister une extinction dans le domaine visible d'environ une magnitude par kiloparsec. Ce résultat fut d'ailleurs retrouvé de manière indépendante par R. J. Trumpler en 1930, en comparant la distance déduite des tailles angulaires d'amas globulaires à leur distance estimée par leurs magnitudes absolues.

Le début du 20^e siècle marqua un tournant dans notre connaissance et notre compréhension du milieu interstellaire. Dès 1904, K. Hartmann suggéra la présence de nuages interstellaires de gaz par ses travaux sur les raies d'absorption H et K du calcium ionisé dans le spectre d'une étoile binaire. En effet, sur la ligne de visée des étoiles, les nuages diffus de gaz en mouvement provoquent des décalages Doppler des raies, indiquant ainsi leur présence. Puis V. M. Slipher, en 1912, émit l'hypothèse que l'extinction observée et calculée était due à de la matière "solide" (grains) regroupée sous forme de nuages (Slipher 1912). Quelques années plus tard, l'astronome américain E. Barnard réalisa la première étude photographique moderne et systématique de nébuleuses (Barnard 1919), fournissant de nouvelles preuves que ces zones sombres étaient des "corps plus proches de nous qui obscurcissent les étoiles distantes".

Les années 1930 virent la montée d'un consensus sur l'existence de nuages de poussières et de molécules interstellaires. La spectroscopie optique à haute résolution au Mount Wilson

Observatory et au Dominion Astrophysical Observatory révéla la présence de molécules, radicaux et ions diatomiques tels que CN, CH et CH⁺ (Swings & Rosenfeld 1937; McKellar 1940). Dans le même temps, l'étude multi longueur d'onde de l'extinction interstellaire de Stebbins, Huffer et Whitford en 1939 permit d'expliquer le rougissement des étoiles (Stebbins et al. 1939). Ils montrèrent que cette extinction variait approximativement en $1/\lambda$ sur les trois longueurs d'ondes visibles considérées, ce qui permit de déduire une limite supérieure pour la taille des particules diffusantes ($\leq 0.4 \mu\text{m}$). Puis la première mesure de l'extinction en ultraviolet (UV) lointain par T. P. Stecher en 1965 dévoila une large et intense "bosse" vers 2175 Å. Cette bosse est communément attribuée de nos jours à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ dans un matériau contenant des noyaux aromatiques de structure globale mal définie. Cette absorption a longtemps été attribuée à des particules de graphite dont la formation dans les enveloppes d'étoiles carbonées avait été théoriquement prédite avant la découverte de cette bosse (Hoyle & Wickramasinghe 1962).

Cependant, ces observations ne concernent qu'une partie du milieu interstellaire, qu'on nomme aujourd'hui le milieu diffus. C'était à l'époque le seul milieu observable en lumière visible ou UV, les milieux plus denses leur étant totalement opaques. Il fallut attendre les années 1970 et les premières observations en infrarouge (IR) pour commencer à caractériser les nuages denses moléculaires et ainsi approfondir notre connaissance du milieu interstellaire.

Enfin, le développement de la radioastronomie après la seconde guerre mondiale montra l'omniprésence de la matière interstellaire et de sa répartition en nuages diffus, nommés nuages HI, au travers de la raie de structure fine de l'hydrogène atomique à 21 cm qui permit, entre autres, une cartographie très précise de la structure spirale de notre Galaxie (voir par exemple Burton (1974)). Le développement subséquent de la radioastronomie permit ensuite l'observation des émissions rotationnelles de nombreuses molécules, très majoritairement organiques, concentrées plutôt dans les régions "denses", à l'abri d'une trop forte destruction par le rayonnement UV (voir section 1.2.4).

1.1.2 Description du Milieu Interstellaire

Le milieu interstellaire est la composante de la Galaxie qui, comme son nom l'indique, se situe entre les étoiles. Ainsi que nous l'avons vu dans la section précédente, cette zone n'est pas totalement vide. Elle représente 20 à 30 % de la masse totale de la Galaxie (hors matière noire), et la quasi-totalité de son volume (Ehrenfreund & Charnley 2000). Le MIS constitue le matériel de base qui permettra de former de futures générations d'étoiles, qui pourront éventuellement développer des systèmes planétaires. Il est majoritairement constitué d'hydrogène (~ 90 % en nombre d'atomes et ~ 70 % en masse) et d'hélium (~ 10 % en nombre d'atomes et ~ 28 % en masse). On y trouve aussi en quantité beaucoup plus faible ($\sim 0,1$ % en nombre d'atomes et ~ 2 % en masse) des éléments plus lourds ou "métaux" (O, C, N, Si, etc...), produits de la nucléosynthèse stellaire qui y ont été injectés par des étoiles en fin de vie. Ces éléments sont principalement présents sous forme de gaz atomique et moléculaire mais aussi sous forme solide (poussières) dans des environnements montrant un large éventail de températures du gaz (10 à 10^6 K) et de densités ($n_H = 10^{-2}$ à 10^6 atomes d'H par cm^3).

Nos connaissances actuelles nous permettent d'y distinguer 3 phases, selon le modèle

développé par McKee & Ostriker (1977), caractérisées par la densité d'hydrogène n_H , la température du gaz et son état d'ionisation : le milieu neutre froid (CNM pour Cold Neutral Medium), le milieu neutre tiède (WNM pour Warm Neutral Medium) ou milieu ionisé tiède (WIM pour Warm Ionized Medium) et enfin le milieu ionisé chaud (HIM pour Hot Ionized Medium). Ces phases vont de la plus dense et la plus froide à la plus ténue et la plus chaude (voir tableau 1.1). Dans le cadre de cette thèse, je ne m'intéresserai qu'aux parties les plus denses du CNM, c'est pourquoi je ne rentrerai pas dans les détails concernant les autres milieux. Une description plus complète du milieu interstellaire est donnée dans le livre de Tielens (2005) et dans la revue de Ferrière (2001).

	CNM	WNM	WIM	HIM
T_{gaz} (K)	50-100	6000-10000	~ 8000	$\sim 10^6$
n_H (cm^{-3})	20-50	0.2-0.5	0.2-0.5	≤ 0.01
Volume (%)	1-5	10-20	20-50	30-70
Hauteur d'échelle (pc)	100-300	300-400	1000	1000-3000
Traceurs observationnels	CO ou HI en absorption	HI en émission	H_α	rayonnements X et UV

TABLE 1.1 – **Caractéristiques physiques des différentes phases du MIS.** On distingue le milieu neutre froid (CNM pour Cold Neutral Medium), le milieu neutre tiède (WNM pour Warm Neutral Medium) ou milieu ionisé tiède (WIM pour Warm Ionized Medium) et enfin le milieu ionisé chaud (HIM pour Hot Ionized Medium). Tableau adapté de Ferrière (2001).

Le CNM n'est pas un milieu homogène. Il est constitué localement de nuages de différentes densités avec des filaments interconnectés. Malgré une réalité probablement plus complexe, on distingue 3 grands types de nuages (voir tableau 1.2) : les nuages diffus, les nuages translucides et les nuages denses (autrement appelés nuages moléculaires ou nuages sombres). A grande échelle, on peut trouver des nuages isolés mais le gaz interstellaire a le plus souvent une structure en « oignon » avec une région dense au centre entourée par du gaz translucide, lequel baigne dans un milieu encore plus diffus.

	Nuage Diffus	Nuage Translucide	Nuage Dense
T (K)	30-100	15-50 ?	10-30
n_H (cm^{-3})	10-500	500-5000	$> 10^4$
A_V (mag)	0-0.2	$\sim 1-2$	$\sim 5-10$
Techniques observationnelles	UV/visible absorption IR et mm	visible (UV ?) absorption IR et mm	absorption IR émission mm

TABLE 1.2 – **Caractéristiques des différents nuages interstellaires.** Tableau adapté de Snow & McCall (2006).

Les nuages moléculaires sont les zones les plus denses et les plus froides du MIS. Il y règne une température de 10 à 30 K, expliquée par leur opacité au rayonnement UV externe

due à leur densité élevée ($n_H = 10^4$ à 10^6 cm⁻³). Ainsi, malgré le faible volume qu'ils occupent, ils comptent pour environ 25 % de la masse totale du MIS (Tielens 2005). Ce sont dans ces nuages, lorsqu'ils s'effondrent gravitationnellement, que naissent (souvent en groupe) les nouvelles étoiles, autour desquelles peuvent se former par la suite des disques évoluant vers des systèmes planétaires. Ils sont composés de gaz moléculaire (principalement H₂, CO, H₂O) et de poussières mais aussi d'autres espèces transitoires importantes telles que des ions moléculaires (H₃⁺, H₃O⁺, N₂H⁺, etc.) dûs à la présence d'une chimie activée par le rayonnement cosmique, capable d'ioniser le gaz dans les régions froides et denses.

1.1.3 La matière solide dans le Milieu Interstellaire

Les poussières interstellaires, aussi appelées grains, sont présents dans toutes les phases du MIS. Ils ont une taille typique de 0.1 μm et contribuent pour 1 % de sa masse (Tielens 2005). Ce chiffre "canonique" traduit simplement les abondances cosmiques des éléments et le fait que H et He ne sont pas condensables aux températures connues des poussières du MIS. Leur abondance en nombre est d'environ 10⁻¹² par atome d'hydrogène. Il y a donc un grain pour 10¹² atomes d'H, chaque grain contenant en moyenne 10⁹ atomes "lourds" et traduisant ainsi le chiffre canonique donné ci-dessus.

Notons au passage un phénomène important : les atomes considérés dans la chimie organique (O, C, N et H) et formant des composés "volatils" solides, sont en moyenne 10 fois plus abondants que ceux de la chimie minérale (Si, Mg, Fe, ...) qui forment des composés réfractaires. L'observation de la phase gazeuse sur les lignes de visée des nuages diffus montrent des déplétions moyennes d'environ 40 % pour l'oxygène et le carbone et de 7 % pour l'azote, par rapport aux abondances cosmiques (Palme & Jones 2005). Les éléments comme Si, Mg ou Fe présentent quant à eux des déplétions supérieures à 95 %. Ces derniers étant presque exclusivement sous la forme solide et réfractaire, il s'ensuit donc que les échanges gaz/grains dans le MIS favorisent nécessairement la formation d'hydrures (H₂O, CH₄), de molécules très volatiles (CO, N₂, ...) et de molécules organiques. La chimie minérale formera quant à elle des grains minéraux et réfractaires et donc des surfaces "catalytiques"¹ pour une possible évolution vers la complexité des molécules organiques, sujet abordé dans cette thèse, sur le point de vue de l'évolution photochimique des glaces uniquement.

Il découle naturellement de l'évolution stellaire (nucléosynthèse), des abondances cosmiques et des caractéristiques physiques des premières molécules formées, que la matière "prébiotique" à toute forme de vie de type terrestre (seul exemple connu) procède nécessairement de ces éléments abondants (H, C, N, O), à l'exclusion d'éléments réfractaires et insolubles (Si, Mg) incorporés dans les minéraux, même si l'évolution biochimique ultérieure utilise vraisemblablement la totalité des éléments du tableau de Mendeleïev.

Pour l'étude proposée dans cette thèse, il est commode d'adopter un modèle de grain proposé par J.M. Greenberg (1968) selon lequel les grains sont généralement constitués d'un coeur de silicate ou de matière carbonée réfractaire et dans les zones les plus froides s'entourent d'un manteau de molécules volatiles, communément appelées "glaces sales interstel-

1. Le mot catalytique employé très généralement en astrochimie est un abus de langage et n'a pas nécessairement le sens que lui donne la chimie

lares”, provenant de la condensation des atomes et molécules gazeux du MIS (figure 1.2).

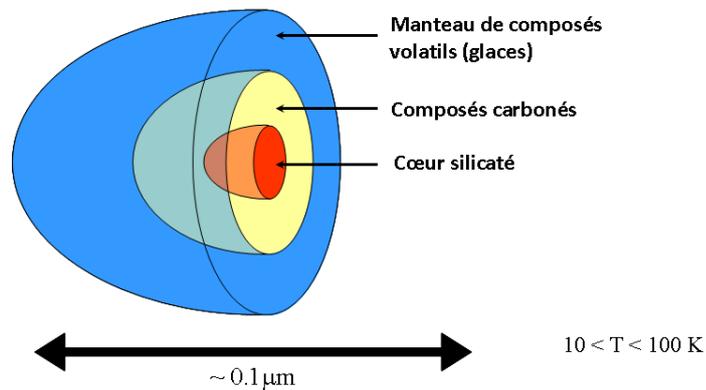


FIGURE 1.2 – **Modèle très simplifié d’un grain interstellaire proposé par Greenberg (1968, 1978)** qui illustre de manière claire le type d’expériences de laboratoire qui peut être appliqué pour suivre l’évolution de ces grains. Schéma d’après Chiavassa et al. (2005).

Les études d’abondances élémentaires dans le gaz du MIS montrent que beaucoup d’éléments "réfractaires" (C, Si, Mg, Fe, Al, Ti, Ca) en sont absents dans des proportions différentes par rapport aux abondances cosmiques galactiques du gaz et sont donc supposés être localisés sous forme solide dans la poussière. Il existe plusieurs types de grains différents, classés selon leur taille et leur composition (Désert et al. 1990) : les molécules polycycliques aromatiques hydrogénées (PAHs pour Polycyclic Aromatic Hydrocarbons), les très petits grains (VSGs pour Very Small Grains) de nature vraisemblablement carbonée et les gros grains (BGs pour Big Grains), ceux-ci étant pour l’essentiel et par simplicité confondus avec les silicates du modèle de Greenberg. La plupart de la masse des poussières interstellaires se situe dans les plus gros grains mais la majorité de la surface est offerte par les plus petits. On peut aussi recenser diverses particules observées comme les carbones amorphes hydrogénés (HAC pour Hydrogenated Amorphous Carbons) (Dartois & Muñoz-Caro 2007) et les diamants (Guillois et al. 1999) ou s’attendre à trouver, d’après les nombreuses formes du carbone connues (ou supposées), du graphite, des QCC (Quenched Carbonaceous Composite), des fullerènes, des suies, etc... (figure 1.3).

Chaque type de grain possède ses propres surfaces de réaction et sa propre contribution à l’extinction interstellaire (figure 1.4), par diffusion et absorption de la lumière des étoiles lointaines sur des lignes de visée données. Une courbe d’extinction "moyenne" a un sens dans le milieu diffus, où la matière est mélangée, mais certaines lignes de visée peuvent engendrer des extinctions différentes.

Le mécanisme de formation des grains est encore mal connu dans le détail. Ils apparaissent lors du refroidissement des enveloppes circumstellaires en expansion, éjectées par des étoiles évoluées géantes et super-géantes, en particulier lors de leur phase de géante rouge asymptotique (AGB pour Asymptotic Giant Branch). Pour schématiser et simplifier, la composition chimique de la poussière interstellaire dépend fortement du rapport C/O des enveloppes circumstellaires où les grains se forment.

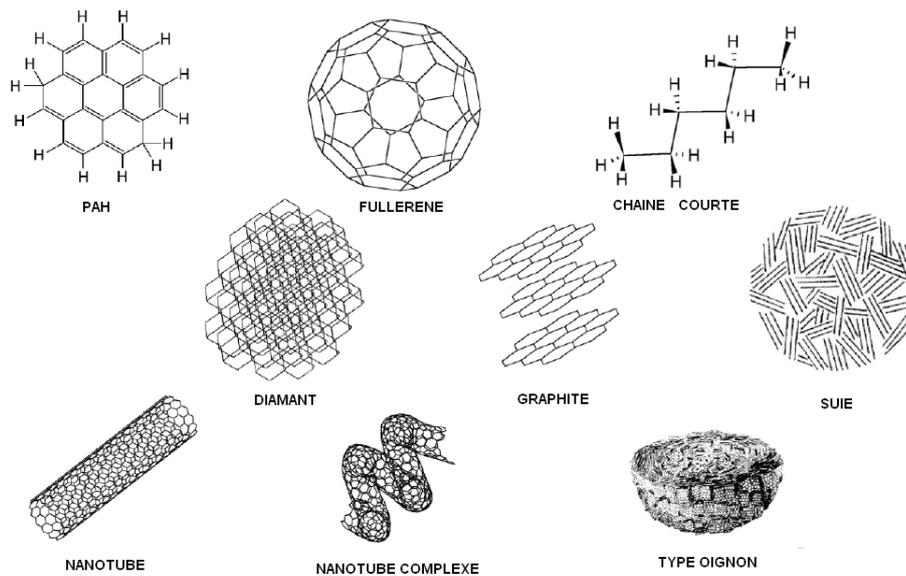


FIGURE 1.3 – **Différentes formes possibles du carbone dans le milieu interstellaire.** Issu de Ehrenfreund & Charnley (2000). Notons que les fullerènes, le graphite, les suies, les nanotubes ne sont pas encore détectés et que seuls les petits PAHs et les chaînes présentent un intérêt réel pour les problèmes de prébiotité, les autres formes étant "minérales" et pour l'essentiel insolubles. Les chaînes peuvent en outre se fonctionnaliser en intégrant des hétéroatomes (O, N, S).

Si $C/O < 1$, le carbone va se trouver localement entièrement emprisonné sous la forme de CO, une molécule facile à former et thermodynamiquement très stable. L'oxygène restant formera les silicates (Mg_2SiO_4 et dérivés) et de l'oxygène restera en surplus dans le gaz. Par ailleurs, loin de l'étoile CO se redissocie en C et O. Ces atomes resteront disponibles pour la chimie dans le gaz.

Si $C/O > 1$, tout l'oxygène se piège sous forme de CO et le trop plein de C permet de fabriquer des PAHs, des suies, et des carbures (de silicium). Les vents stellaires injectent les grains de "carbone" et les atomes dans le MIS proche, où ils sont dispersés à très grande échelle par l'onde de choc des supernovae. Pendant cette phase, la poussière se déplace plusieurs fois à travers les nuages denses et diffus, ce qui permet un mélange efficace (en particulier une homogénéisation des abondances cosmiques locales), ainsi qu'une évolution en taille et en propriétés physiques et chimiques des grains (Mathis 1990). L'irradiation par les photons UV d'étoiles chaudes et les rayons cosmiques de toutes énergies, de même que les collisions grain-grain, le "sputtering" (érosion atomique) des grains altèrent voire détruisent la poussière initiale dans les régions interstellaires et circumstellaires (Jones et al. 1996) ou en modifient les propriétés de structure (Demyk 2000). Ainsi, les grains ne retiennent que des traces de leur origine, comme on le voit avec la composition isotopique anormale des grains présolaires trouvés dans les météorites (Zinner 1998). On peut cependant remarquer que les "déplétions"²

2. Déplétion : atome manquant, dans le bilan du gaz sur des lignes de visée du milieu diffus et donc incorporé

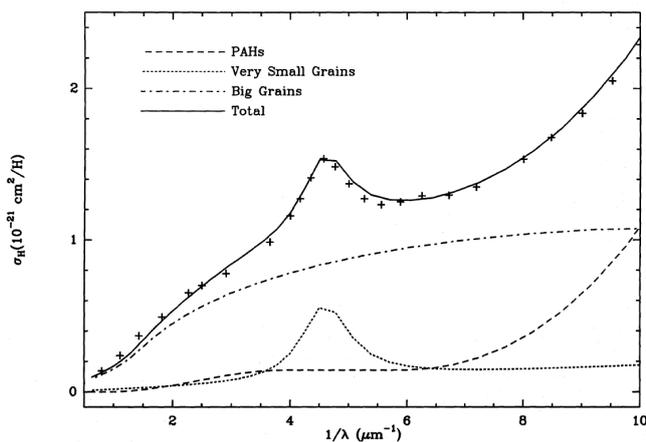


FIGURE 1.4 – **Contribution des grains à l'extinction du milieu interstellaire diffus.** Chaque type de grain apporte sa contribution à la courbe d'extinction interstellaire. D'après Désert et al. (1990).

observées dans le milieu interstellaire diffus correspondent en grande partie à des séquences de condensation des poussières dans des enveloppes stellaires. La mémoire "physique" de ces condensations semble donc largement préservée (Ebel 2000; Baklouti et al. 2009) dans le milieu diffus, un phénomène pour l'instant mal expliqué. Les grains peuvent aussi croître en taille par collisions et coagulation dans les nuages denses et les disques, menant à la formation ultérieure de planétésimaux (comètes, astéroïdes, petites planètes).

Les grains jouent un rôle très important dans la physique et la chimie du MIS. Du point de vue physique, ils participent par exemple aux échanges thermiques (chauffage ou refroidissement) du MIS en absorbant le rayonnement UV et visible des étoiles ou par collisions avec le gaz. Du point de vue chimique, ils fournissent une surface qui interagit fortement avec le gaz environnant et jouent le rôle de "catalyseur" pour certaines réactions telles que la formation de la molécule H_2 , impossible en phase gazeuse car nécessitant des densités beaucoup plus élevées que celles rencontrées dans le MIS (Hollenbach & Salpeter 1971; Duley & Williams 1986). En effet, H_2 étant une molécule homopolaire avec une énergie de liaison très élevée (4.5 eV), sa formation par réaction en phase gazeuse $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2^*$ est impossible car la molécule formée excitée ne possède aucune transition dipolaire radiative lui permettant d'évacuer son énergie de formation. La molécule a besoin d'un troisième corps pour se stabiliser, en pratique (astrophysique) n'importe quelle surface de grain.

Au-delà de cette formation de H_2 , qui peut se produire quasiment n'importe où il y a une surface et des atomes d'hydrogène, la surface totale des grains constituera le siège de divers processus de formation et de transformation chimique des glaces (photochimie, protons, ions, etc...) et du carbone interstellaire. Seules les glaces dites "sales", interstellaires et précurseurs de glaces cométaires seront considérées dans cette étude. Soulignons aussi que nos études expérimentales qui seront décrites plus loin ne concernent pas, à priori, de réactions de surfaces mais bien des réactions dites de "bulk"³ où la surface ne joue aucun rôle. De telles études faisant réellement intervenir les surfaces sont actuellement envisagées avec des moyens expérimentaux plus sophistiqués que ceux utilisés dans nos expériences, par exemple en utilisant comme support du dépôt de l'échantillon une surface de silicate appropriée, mais aussi en

dans les grains

3. Chimie à l'état solide, sans relation avec la surface

travaillant à des pressions bien plus faibles pour obtenir des surfaces propres (Pirronello et al. 2007; Vidali et al. 2009)

Le milieu interstellaire joue donc un rôle crucial en astrophysique, précisément car il est à l'interface des différentes structures à l'intérieur de la Galaxie. Il est en particulier le réceptacle et le fournisseur de matière dans le cycle de la poussière interstellaire, dont les étoiles en évolution sont le moteur et les supernovae les mélangeurs (figure 1.5).

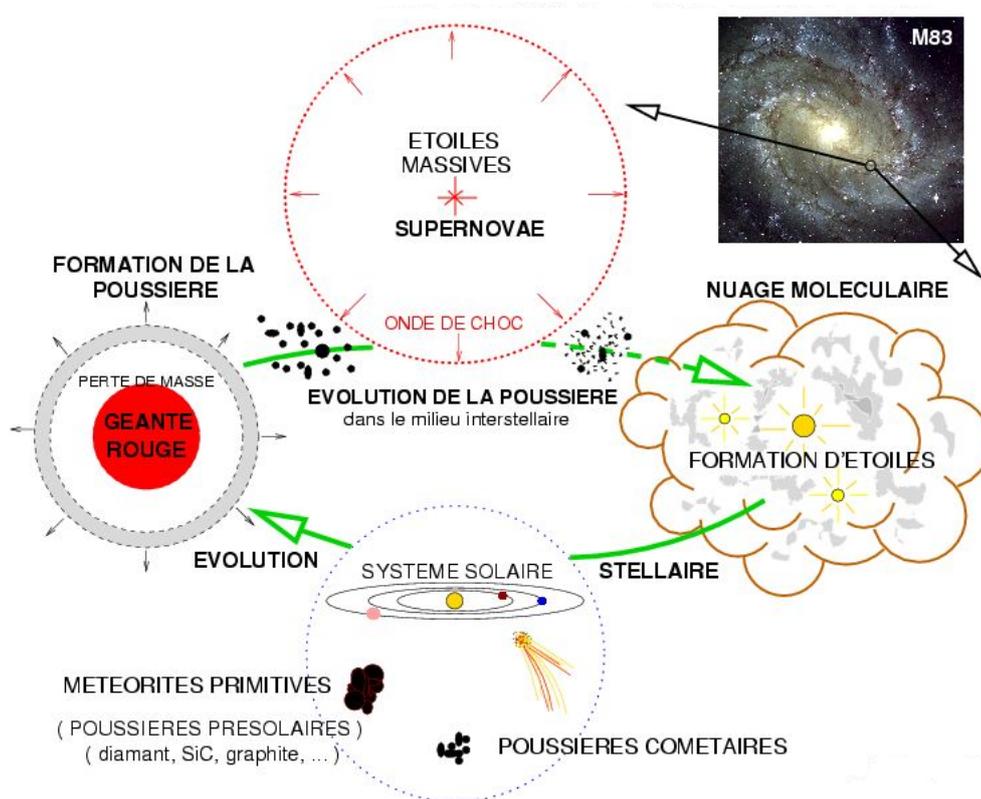


FIGURE 1.5 – Le cycle de la matière dans le milieu interstellaire. Schéma issu de Jones (2004).

En quelques mots, les atomes, les rares petites molécules et les poussières existant dans le milieu diffus peuvent entrer dans les zones plus froides et être inclus dans des nuages moléculaires denses. Ainsi, partiellement à l'abri de l'intense rayonnement UV baignant le milieu diffus et à une température d'environ 10 à 30 K, une partie du gaz se condense sur les grains. En ne partant que d'atomes abondants, comme expliqué plus haut, on formera aisément sur les grains des hydrures (H_2O , CH_4 , NH_3), un processus physique simple qui avait déjà été imaginé par van de Hulst en 1946. Néanmoins, les réactions ions-molécules en phase gazeuse produisent fort efficacement du CO et la concurrence des deux processus produit des glaces contenant aussi du CO, comme démontré clairement dans les premiers modèles gaz/grains de d'Hendecourt et al. (1985), modèles ensuite développés sur des bases plus complètes par Gar-

rod et al. (2008) et Hassel et al. (2010). Des molécules plus complexes peuvent alors se former, par divers processus énergétiques affectant le nuage. Lors de la fragmentation et de la contraction de portions du nuage par effondrement gravitationnel, des protoétoiles apparaissent. Elles interagissent avec les glaces et le gaz environnant. Par son rayonnement, l'enveloppe opaque entourant une protoétoile est ensuite soufflée, ne laissant qu'un disque de poussières qui sera le siège de la formation de planétésimaux, c'est-à-dire de poussières qui vont s'accréter en "petits corps" tels que les astéroïdes, les comètes puis ensuite les planètes, en particulier les planètes telluriques. L'étoile atteint progressivement sa masse maximale (variant de quelques fractions de masse solaire à une centaine) et rejoint la séquence principale, phase pendant laquelle elle brûle son hydrogène par fusion nucléaire.

Vers la fin de sa vie, l'étoile se transforme en géante rouge, perdant une grande partie de sa masse et formant des particules de poussière qui viennent enrichir le milieu interstellaire diffus. Les étoiles les plus massives vont quant à elles finir leur vie en explosant en supernovae. La supernova libère elle aussi dans le milieu une grande quantité de matière (dont des atomes très lourds) et l'onde choc résultante peut mener à la contraction d'un nuage dense proche, faisant naître de nouvelles étoiles et ainsi de suite. La matière est donc sans cesse utilisée, formée, transformée et recyclée par et dans les étoiles et les nuages denses. La durée de vie d'un nuage moléculaire, $\sim 10^7$ ans (Williams et al. 2000), permet cependant à de nombreuses molécules de se former et la protection offerte par les grains puis les planétésimaux non différenciés (comètes, astéroïdes) permet de conserver cette matière et probablement de la complexifier encore plus comme le montre une analyse très récente de la météorite Murchison (Schmitt-Kopplin et al. 2010). Cette matière pourra ensuite se retrouver à la surface des planètes telluriques. La connaissance et la compréhension du lien entre la matière interstellaire (présolaire) et la matière interplanétaire est l'un des grands enjeux actuels de l'astrophysique, et en partie discutée dans cette thèse.

1.2 Observation des molécules interstellaires

1.2.1 Les glaces interstellaires

On appelle "glace" toute espèce condensée sur les grains de poussière, ayant des forces de cohésion intermoléculaire essentiellement assurées par des forces de type van der Waals ou des liaisons hydrogène. Ce sont donc des composés principalement volatils.

Les glaces étant par définition en phase solide, elles ont peu de degrés de liberté. Ce faisant, lors de l'absorption d'un photon IR, seuls leurs différents modes de vibration entrent en jeu. Les glaces interstellaires sont ainsi uniquement observables en rayonnement infrarouge et par absorption sur un fond continu, c'est pourquoi leurs premières observations astronomiques ne datent que des années 1970. Linblad (1935), Eddington (1937) puis un peu plus tard van de Hulst (1946) suggèrent déjà l'existence de glace d'eau (H_2O) et même de méthane (CH_4) et d'ammoniac (NH_3) dans les milieux les plus denses.

L'observation infrarouge des glaces dans les nuages moléculaires relève toujours peu ou prou du même principe (figure 1.6). Ici dans le cas d'un objet protostellaire enfoui, le rayonnement (UV et visible) de l'étoile naissante est absorbé par les poussières environnantes qui,

chauffées à près de 1000 K, ré-émettent dans l'infrarouge tout le flux de l'étoile. Les grains froids se situant sur la ligne de visée du télescope absorbent alors une partie de ce rayonnement, donnant potentiellement accès à la composition chimique et à l'abondance des glaces présentes dans le manteau volatil des grains. Dans l'IR lointain, certains modes (phonons) de la glace ont été observés en émission et en absorption. Notons enfin que l'IR vibrationnel est un moyen puissant pour remonter à la composition physique et chimique des grains, y compris pour la partie silicatée.

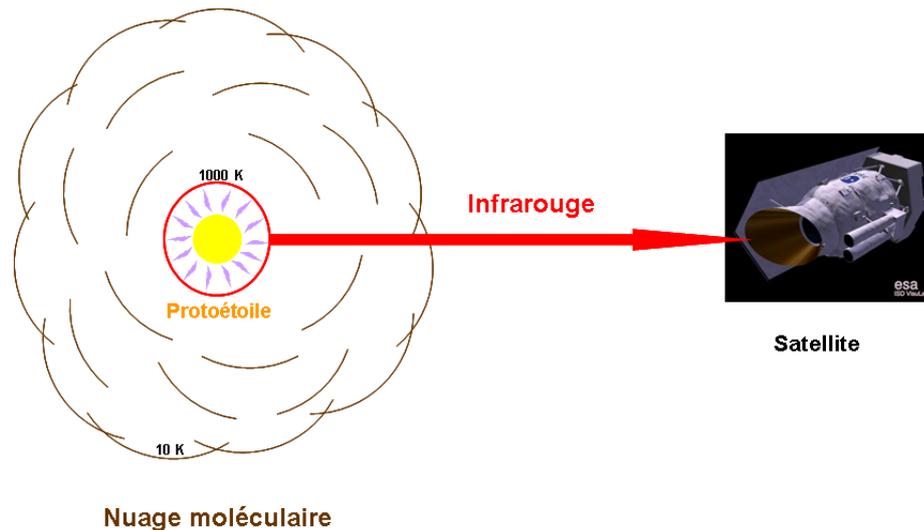


FIGURE 1.6 – Schéma du principe de l'observation des glaces interstellaires.

Faisant suite à celles de van Dishoeck (2004) et de Gibb et al. (2004), une revue complète et récente sur l'observation des glaces interstellaires a été réalisée par Dartois (2005), et j'en donnerai seulement ici un aperçu. On repère des glaces interstellaires dans quatre principales lignes de visée :

- **les objets protostellaires enfouis ou YSOs (Young Stellar Objects)** : ce sont les sources les plus importantes pour l'identification des glaces car la forte extinction qui y règne, due au nuage moléculaire, rend possible l'observation de raies faibles (figure 1.7), cela d'autant plus que la source infrarouge centrale est généralement de forte intensité. L'un des objets les plus célèbres est W33A, un YSO massif et lumineux ($1.1 \times 10^5 L_{\odot}$) situé à environ 4 kparsecs⁴ du Soleil. Cependant, il y a un biais observationnel en faveur des sources les plus brillantes (avec une étoile centrale de masse élevée) même si aujourd'hui de plus en plus d'observations sont faites en direction d'étoiles à faible masse (Boogert et al. 2004) grâce à l'avènement de satellites plus sensibles. Dans les phases plus tardives d'évolution de l'objet protostellaire, la proximité de l'objet central avec les glaces peut donner lieu à des interactions physico-chimiques avec ces dernières (photo/thermo-chimie par exemple), qu'on peut simuler en laboratoire.

4. 1 parsec \approx 3.26 années lumière

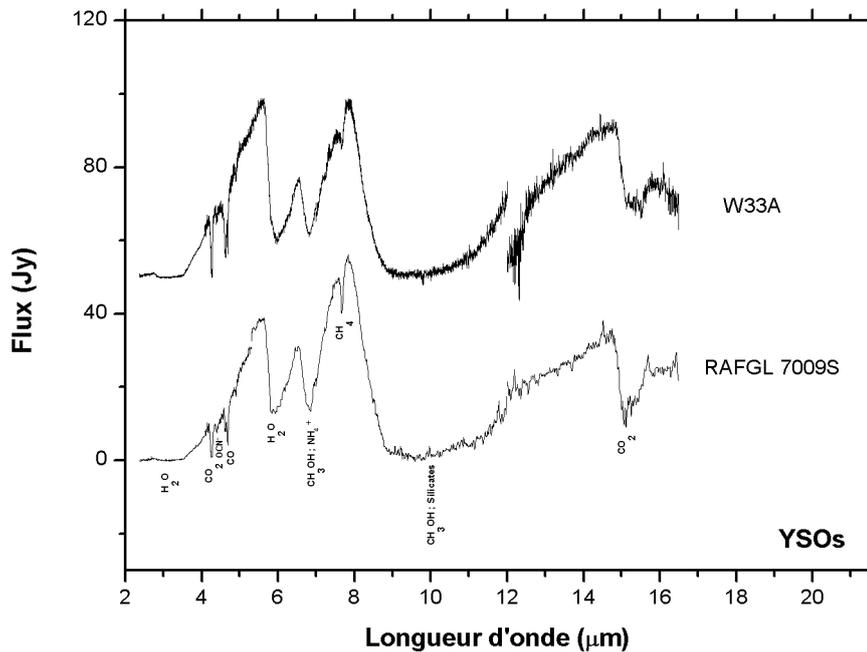


FIGURE 1.7 – Spectres ISO-SWS01 des objets protostellaires RAFGL 7009S et W33A. Les spectres ont été décalés arbitrairement en flux pour plus de clarté. Les raies des glaces les plus communes ont été indiquées et on remarque une grande similarité entre les deux sources. Spectres extraits de la base de données d'ISO (<http://iso.esac.esa.int/ida/>).

- **les étoiles de champ** : on appelle étoile de champ une étoile (souvent de la séquence principale) éclairant un nuage moléculaire se situant, par hasard, entre elle et l'observateur. Ces nuages ne sont pas soumis, comme dans le cas des YSOs, à l'influence interne d'une étoile et constituent un matériel peu ou pas évolué. Ces lignes de visée sont donc essentielles dans la compréhension de l'évolution chimique des glaces dans les nuages moléculaires (figure 1.8).

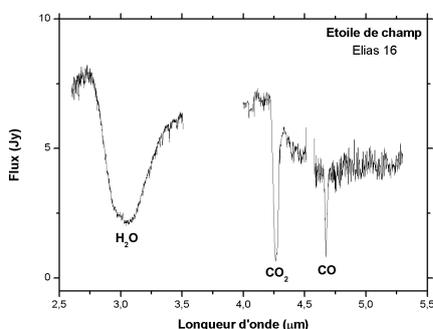


FIGURE 1.8 – Spectre ISO-SWS06 de l'étoile de champ Elias 16. Un nuage moléculaire absorbe la lumière émise par l'étoile en arrière-plan. Le spectre révèle une partie de la composition de ce nuage, à travers les raies de l'eau, du dioxyde de carbone et du monoxyde de carbone. Spectre extrait de la base de données d'ISO.

- **les étoiles OH-IR** : ce sont des étoiles froides évoluées qui perdent beaucoup de masse, formant une coquille de poussières et de molécules circumstellaires. On les nomme OH-IR à cause de leur enveloppe qui est opaque au visible et qui ré-émet en IR, et aussi du fait de la forte absorption à $3.07 \mu\text{m}$ du mode d'élongation O-H de la molécule d' H_2O . C'est cependant la seule glace qui y est présente, généralement sous forme cristalline (figure 1.9), les glaces interstellaires étant le plus souvent amorphes.

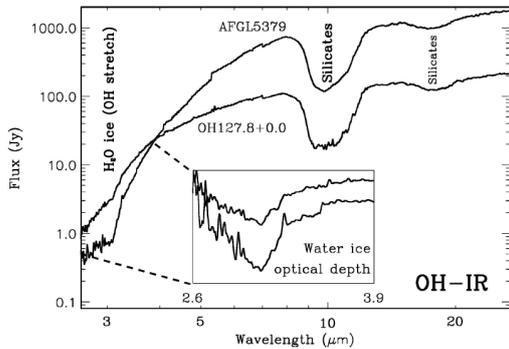


FIGURE 1.9 – Spectre ISO-SWS01 de 2 étoiles OH-IR. On distingue les raies de l'eau (vers $3 \mu\text{m}$) et des silicates (vers $10 \mu\text{m}$). Dans l'encadré, le continuum a été retiré afin de faire ressortir la raie du mode cristallin de l'eau. Figure issue de Dartois (2005).

- **les galaxies externes** : ces sources contiennent une grande quantité de glaces, issues de leurs nuages denses internes. Toutefois, seule la glace d'eau est bien visible dans les spectres (figure 1.10).

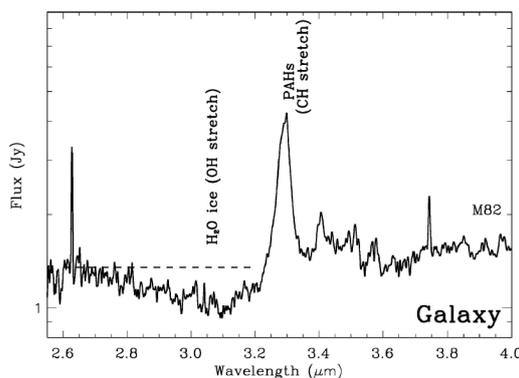


FIGURE 1.10 – Spectre ISO-SWS01 de la galaxie d'Andromède (M82). Le continuum galactique est absorbé par la glace d'eau présente dans les nuages denses de la galaxie. Figure issue de Dartois (2005).

La première absorption moléculaire d'une glace fut observée par Gillett & Forrest (1973). Ils détectèrent dans l'objet Becklin-Neugebauer (BN) situé dans la nébuleuse d'Orion une raie à $3.1 \mu\text{m}$ (3280 cm^{-1}) qu'ils attribuèrent au mode d'élongation O-H de la glace d'eau. Mais il fallut attendre 1979 pour confirmer de façon convaincante en laboratoire cette identification (Léger et al. 1979) : un bien meilleur ajustement spectral fut obtenu avec un spectre de glace d'eau amorphe et non plus cristalline (Figure 1.11). Il n'est pas étonnant que ce soit la glace d'eau qui ait été découverte en premier puisque c'est en fait la plus abondante, que la transition d'élongation O-H dans la glace est très intense, la bande très large et décalée par rapport aux observations atmosphériques de vapeur d'eau. C'est même très certainement, avec CO (gaz et solide), l'espèce moléculaire la plus abondante après H_2 ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{H}_2] \approx 10^{-4}-10^{-5}$) dans les nuages denses.

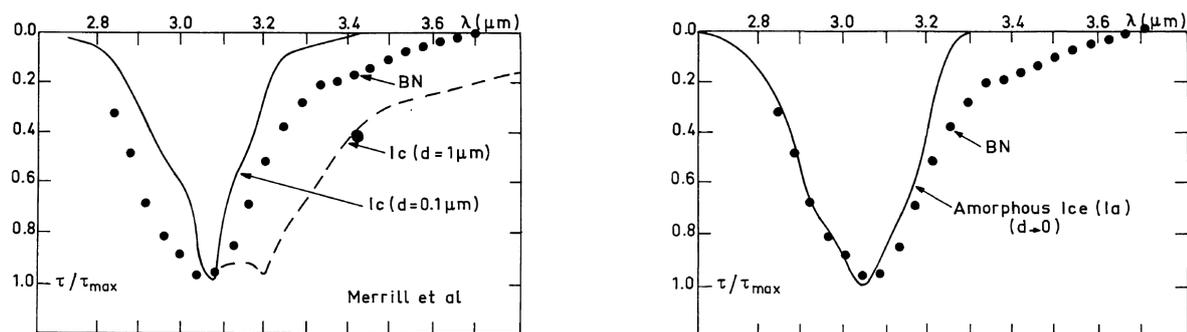


FIGURE 1.11 – **Comparaison entre le spectre observationnel de la proto-étoile Orion BN et le spectre en laboratoire de la glace d’eau obtenu par Léger et al. (1979).** Le spectre observationnel est mieux ajusté par de la glace d’eau amorphe (à droite) que par de la glace cristalline (à gauche). Le déficit d’absorption (3.3 - 3.5 μm) peut s’expliquer par un effet de diffusion et/ou par la présence d’un hydrate d’ammoniac (Dartois & d’Hendecourt 2001).

Grâce à des observations plus systématiques d’objets infrarouges (les premières par Merrill et al. (1976)), à l’amélioration des techniques d’observation et à la quantité croissante de données expérimentales, de nouvelles raies d’absorption caractéristiques furent trouvées et attribuées à la glace d’eau : le mode de pliage (déformation O-H) à environ 6 μm (1660 cm^{-1}) par Tielens et al. (1984), le mode de libration à environ 13 μm (760 cm^{-1}) par Cox (1989). Enfin, le mode phonon optique transverse à environ 44 μm (230 cm^{-1}), d’abord détecté par Omont et al. (1990) avec le Kuiper Airborne Observatory (KAO) et confirmé plus tard par Dartois et al. (1998) avec ISO (Infrared Space Observatory) a été observé en absorption et en émission. Rappelons que ces observations, pour la bande à 44 μm , sont le résultat non seulement d’un problème complexe de transfert de rayonnement dans un nuage mais aussi une illustration frappante de la relation entre la température d’un corps et son émissivité, la détection des raies à 3.1 μm et à 6 μm de la glace en émission étant par définition impossible.

Bien entendu, d’autres molécules furent aussi identifiées, à commencer par le monoxyde de carbone (CO). D’abord de façon hypothétique par Soifer et al. (1979) avec une raie à 4.61 μm (2169 cm^{-1}) dans l’objet proto-stellaire W33 A, puis de manière formelle par Lacy et al. (1984) dans plusieurs objets proto-stellaires, grâce à une résolution spectrale nettement meilleure et une comparaison précise avec un spectre de laboratoire. Un cap fut franchi grâce aux télescopes spatiaux, qui permirent de s’affranchir de l’atmosphère terrestre. La molécule de dioxyde de carbone (CO_2), grâce à sa raie à 15.2 μm (660 cm^{-1}) correspondant au mode de déformation $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, fut ainsi découverte par d’Hendecourt & Jourdain de Muizon (1989) à l’aide de l’instrument LRS du satellite IRAS (InfraRed Astronomical Satellite) dans 3 sources infrarouges (figure 1.12) et de simulations adaptées en laboratoire, puis très largement confirmée par les meilleures sensibilités, résolutions et couverture spectrale d’ISO (de Graauw et al. 1996).

Suivirent beaucoup d’autres détections de molécules hydrogénées comme le méthanol (CH_3OH), par sa raie à 3.53 μm (2827 cm^{-1}) par Grim et al. (1991) dans W33 A, ou le méthane (CH_4) la même année par Lacy et al. (1991) avec sa raie à 7.6 μm (1304 cm^{-1}). On

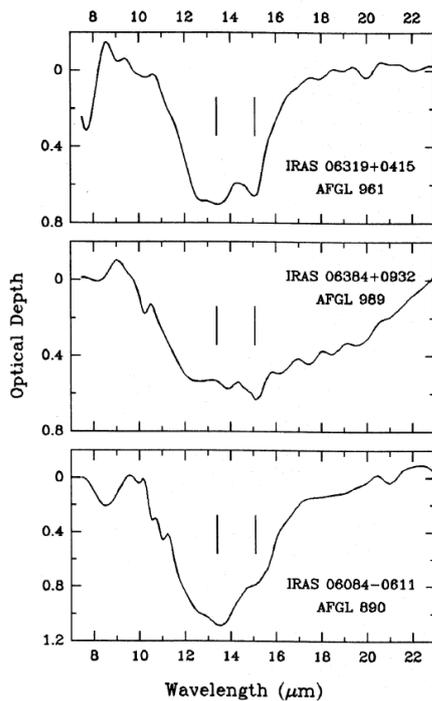


FIGURE 1.12 – **Détection de la glace de CO₂ dans le MIS.** Spectres résiduels de 3 sources infrarouges après extraction de la raie des silicates, issus de d’Hendecourt & Jourdain de Muizon (1989). Les raies restantes sont celles de la glace d’H₂O (13.5 μm) et de la glace de CO₂ (15.2 μm).

peut aussi ajouter certaines espèces azotées parmi lesquelles l’ammoniac (NH₃) dont la raie à 9.01 μm (1110 cm⁻¹) a été mentionnée dans le spectre ISO de l’objet NGC 7538 IRS9 par Lacy et al. (1998), ou encore l’ion cyanate OCN⁻, déjà supposé en 1984 être responsable de la raie à 4.62 μm (2167 cm⁻¹), lors de la détection de CO par Lacy et al. (1984), et confirmée plus tard par les expériences en laboratoire de Schutte & Greenberg (1997). L’ion NH₄⁺ repéré à 6.85 μm (1460 cm⁻¹) est généralement associé à l’ion OCN⁻ pour former le sel de cyanate d’ammonium NH₄OCN (Grim et al. 1989). Notons que l’ion NH₄⁺ est aussi détecté par des transitions N-H vers 3200 cm⁻¹, mais dans un seul objet évolué et par comparaison soignée avec les simulations en laboratoire (Schutte & Khanna 2003).

On compte aujourd’hui plus d’une vingtaine de raies attribuées aux glaces interstellaires dans les spectres infrarouges. Un récapitulatif en est donné dans le tableau 1.3.

Lorsque le spectre IR et les données recueillies en laboratoire le permettent, on peut calculer la quantité absolue des molécules observées. Au fil des ans, la qualité des instruments et le nombre de sources observables n’ont cessé d’augmenter. Cependant, quelles que soient les sources, la glace d’eau est invariablement la plus abondante, et de loin. C’est pourquoi elle est usuellement utilisée comme référence pour la détermination des abondances des autres molécules. Pour ces dernières, on constate une disparité suivant les objets étudiés, certaines variant peu alors que d’autres sont parfois très abondantes, parfois quasiment absentes. Une première explication vient du fait que toutes les sources ne sont pas les mêmes objets astrophysiques : les deux types de source les plus utilisés sont les objets protostellaires (YSOs) et les étoiles de champ. Nous l’avons vu précédemment, dans un cas il y a une étoile centrale qui peut dans certains cas interagir avec les glaces et dans l’autre il s’agit d’un nuage seul. Et même au sein des YSOs, il faut distinguer selon la masse de l’objet central (tableau 1.4).

Longueur d'onde (μm)	Molécule	Mode de vibration	Références
2.70	CO ₂	Combinaison ($\nu_1 + \nu_3$)	1
2.78	CO ₂	Combinaison ($2\nu_2 + \nu_3$)	1
2.96	NH ₃	Elongation N-H (ν_1)	2
3.05	H ₂ O	Elongation O-H ($\nu_1 - \nu_3$)	3
3.47	NH ₃ +H ₂ O	Elongation hydrate O-H	4
3.53	CH ₃ OH	Elongation-s CH ₃ (ν_3)	5
3.84	CH ₃ OH	Combinaison	6
3.95	CH ₃ OH	Combinaison	6
3.95	H ₂ S	Elongation S-H	7
4.27	CO ₂	Elongation C=O	8
4.38	¹³ CO ₂	Elongation C=O	8
4.55	H ₂ O	Libration ($3\nu_L$)	9
4.62	OCN ⁻ (XCN)	Elongation C=N (ν_3)	10
4.67	CO	Elongation C \equiv O	10,11
4.78	¹³ CO	Elongation C \equiv O	12
4.90	OCS	Elongation C=O (ν_1)	7,13
5.81	H ₂ CO	Elongation C=O (ν_2)	14
5.83	HCOOH	Elongation C=O (ν_3)	15
5.83	CH ₃ HCO ?	Elongation C=O	16
5.88 - 6.29	HCONH ₂ ? H ₂ NCONH ₂ ?	-	28
6.02	H ₂ O	Pliage O-H (ν_2)	17
6.33	HCOO ⁻ ?	Elongation C=O	16
6.85	NH ₄ ⁺	Déformation N-H	18,19
7.25	HCOOH	Pliage C-H (ν_4)	20
7.41	HCOO ⁻ ? CH ₃ HCO ?	-	20
7.67	CH ₄	Déformation C-H (ν_4)	21
8.85	CH ₃ OH	Basculement CH ₃	22
9.35	NH ₃	Parapluie	6,23
9.75	CH ₃ OH	Elongation C-O (ν_8)	22
13.3	H ₂ O	Libration (ν_L)	24
15.2	CO ₂	Pliage O=C=O	25
44	H ₂ O	Phonon optique transverse	26,27

TABLE 1.3 – **Liste des raies d'absorption des glaces dans les nuages moléculaires.** Tableau adapté de Dartois (2005) et de Boogert & Ehrenfreund (2004). Les références citées correspondent à la première détection dans le milieu interstellaire : (1) Keane et al. (2001); (2) Knacke et al. (1982); (3) Gillett & Forrest (1973); (4) Dartois & d'Hendecourt (2001); (5) Grim et al. (1991); (6) d'Hendecourt et al. (1986); (7) Geballe et al. (1985); (8) de Graauw et al. (1996); (9) Gerakines et al. (1995); (10) Lacy et al. (1984); (11) Soifer et al. (1979); (12) Boogert et al. (2002); (13) Hudgins et al. (1993); (14) Schutte et al. (1996a); (15) Schutte et al. (1996b); (16) Schutte et al. (1999); (17) Tielens et al. (1984); (18) Grim et al. (1989); (19) Schutte & Khanna (2003); (20) Schutte et al. (1998); (21) Lacy et al. (1991); (22) Skinner et al. (1992); (23) Kerkhof et al. (1999); (24) Cox (1989); (25) d'Hendecourt & Jourdain de Muizon (1989); (26) Omont et al. (1990); (27) Dartois et al. (1998); (28) Raunier et al. (2004).

Le lancement du satellite spatial Spitzer en 2003 a permis d'observer des sources plus faibles qu'ISO et ainsi d'obtenir une meilleure statistique sur les objets protostellaires de masse intermédiaire à plus faible masse (Boogert et al. 2004). Alors que la tendance était plutôt à penser que la composition des glaces varierait beaucoup entre une protoétoile de masse élevée et une de faible masse, l'observation a montré qu'il n'en était rien. On constata en fait une relative similarité de composition et d'abondance des différentes sources. Cela est probablement dû au fait que les photons issus de l'étoile centrale ne jouent pas un rôle prépondérant dans la chimie des glaces interstellaires, le nuage leur étant opaque très rapidement. En rentrant un peu plus en détail, on constate que l'abondance de la molécule de CO₂ ne varie que très peu d'une source à l'autre et elle est même présente (en grande quantité) dans les nuages dépourvus d'étoile (Knez et al. 2005). Les récentes observations d'une cinquantaine de sources protostellaires peu massives à l'aide du satellite Spitzer a en outre permis d'en déduire une abondance moyenne d'environ 30 % dans ce type de sources (Pontoppidan et al. 2008). C'est la glace la plus abondante en moyenne avec le CO (et après l'eau). L'abondance de CO, tout comme celle du CH₃OH, est par contre beaucoup plus fluctuante. Ces molécules sont quelquefois très abondantes (30 voire 50% de l'abondance de l'eau) et quelquefois quasiment absentes. En particulier, la glace de CH₃OH n'est pas présente dans les sources de champ, et à très faible quantité (inférieure à 5 % de la quantité d'eau) dans les YSOs à faible masse. Elle apparaît par contre en grande quantité des les objets massifs. La glace de CH₄ a été détectée dans la moitié des protoétoiles peu massives observées par Spitzer, avec une abondance moyenne de 5 %, quelques sources présentant des abondances jusqu'à 13 % (Öberg et al. 2008). La détection et le calcul de la quantité de NH₃ a été quant à elle beaucoup plus complexe à cause des raies saturées de l'eau vers 3 μ m et des silicates vers 10 μ m, recouvrant ses principales raies d'absorption. A l'aide d'ajustements spectraux (comprenant constantes optiques et théorie de Mie) de ces bandes dans une douzaine de sources, Dartois & d'Hendecourt (2001) déduisirent une limite supérieure d'abondance de l'ordre de 5 % pour NH₃. Il est donc difficile de ne calculer autre chose que des limites supérieures, sauf dans quelques rares cas de sources très brillantes. Par ailleurs, la détection de l'ion NH₄⁺, bien qu'elle ne soit effective que dans deux sources très massives (W33A et Mon R2 IRS 3), tend à prouver qu'une partie substantielle de l'azote interstellaire doit se trouver sous forme de NH₃ (et pas nécessairement dans la molécule de N₂).

1.2.2 Un cas "particulier" : les coeurs chauds moléculaires (hot molecular cores et hot corinos)

Les coeurs chauds sont couramment définis comme des régions compactes (diamètre ≤ 0.1 parsec) et sombres (extinction visuelle $A_v \geq 100$ mag) à l'intérieur des nuages interstellaires denses, et qui sont chauffés par une proto-étoile très massive. Lorsque la proto-étoile est peu massive, de l'ordre de la masse solaire, on parle de "hot corino" (Bottinelli et al. 2004a; Ceccarelli 2004). Les coeurs chauds sont caractérisés observationnellement par leur abondance très élevée en molécules complexes en phase gazeuse, suggérant une température supérieure à 100 K dans les régions internes et de seulement 10 K dans les parties extérieures. Ils ont une densité typique de 10^6 à 10^8 molécules.cm⁻³. Les coeurs chauds moléculaires possédant

	YSO faible masse	YSO masse intermédiaire	YSO masse élevée (faible interaction)	YSO masse élevée (forte interaction)	Etoile de champ
H ₂ O	100	100	100	100	100
CO ₂	~20	~30-35	~7-22	~13-23	~25
CO	~5	18-50	~3-8	8-17	~25
NH ₃	<5	<5	<5	~15	<10
CH ₃ OH	<5	<5	<5-10	~15-30	<3
XCN (OCN ⁻)	<0.2	~0.3	0.3-2	2-6	<1.5

TABLE 1.4 – **Abondances relatives des glaces dans différents objets astrophysiques observés par ISO.** Tableau adapté de Gibb et al. (2004).

YSO de faible masse : Elias 29

YSO de masse intermédiaire : AFGL 989, R CrA IRS 1, R CrA IRS 2

YSO de masse élevée (faible interaction) : W3 IRS 5, AFGL 490, Orion BN, Orion IrC2, Mon R2 IRS 2, Mon R2 IRS 3, AFGL 2136, AFGL 2591, S140, NGC 7538 IRS 1, NGC 7538 IRS9

YSO de masse élevée (forte interaction) : W33A, AFGL 7009S.

une étoile centrale de type solaire ont une taille typique d'environ 100 Unités Astronomiques (UA), c'est-à-dire l'équivalent d'un système équivalent au Système Solaire. Cela explique l'intérêt croissant pour ce genre d'objet, surtout depuis que des instruments plus sensibles ont permis de les observer.

Plus que d'une région, on les considère plutôt comme une étape de l'évolution du nuage moléculaire. En effet, on peut subdiviser cette évolution en 4 phases (van der Tak 2004), correspondant à 4 groupes d'objets différents : (1) Le nuage initial, présentant toutes les conditions physiques de masse, de température et de densité pour la formation de la future étoile. (2) L'objet protostellaire, où l'étoile centrale est toujours entourée d'une enveloppe massive. (3) Le coeur chaud. (4) Les régions HII ultra-compactes, qui sont de petites zones de gaz ionisé. On constate que ces phases sont organisées selon une séquence qui évolue du froid au chaud. Il faut noter que la séparation n'est en réalité jamais si nette (en particulier pour les étoiles de faible masse) et qu'il arrive fréquemment pour les étoiles massives que les 4 phases soient concomitantes car ces étoiles naissent en groupe. On peut tout de même estimer une durée de vie des coeurs chauds de 10^4 à 10^5 ans (Doty et al. 2006), ces derniers disparaissant une fois que l'étoile centrale rejoint la séquence principale et commence à ioniser son enveloppe.

La riche chimie des coeurs chauds moléculaires est observable principalement en émission, aux longueurs d'ondes millimétriques et submillimétriques (pour les molécules en phase gazeuse), et en absorption dans le domaine infrarouge (pour les molécules en phase solide, les glaces), ce qui indique des interactions probables entre les espèces solides et celles en phase gazeuse. L'origine de ces molécules complexes n'est toujours pas tranchée entre une formation uniquement en phase solide sur les grains (accompagnée de processus énergétiques) et une formation majoritairement en phase gazeuse après réchauffement et évaporation des glaces simples. Il faut cependant noter une évolution des études vers des réactions principalement en

phase solide, les premiers modèles astrochimiques d'évolution en phase gazeuse échouant à reproduire les quantités moléculaires observées (Bisschop et al. 2007; Garrod et al. 2008). On pense aujourd'hui que la chaleur apportée permet aux molécules du manteau de glace de devenir mobiles et de réagir entre elles pour former des molécules plus complexes. Une fois que la température atteint 100 K, ces dernières commencent à se sublimer. L'accroissement de la température permet ensuite des réactions endothermiques entre molécules en phase gazeuse.

Les coeurs chauds sont donc les sources privilégiées d'observation des molécules complexes interstellaires. L'immense majorité des molécules sont cependant détectées en phase gazeuse, mais probablement issues, au moins en partie, de la sublimation des glaces. Les nouveaux modèles tendent à confirmer cette vision (Garrod et al. 2008) et sont consistants avec les abondances de glaces observées dans les YSOs. Les quantités moléculaires absolues observées ne sont pas forcément homogènes dans toutes les sources bien que le méthanol soit toujours la molécule "complexe" prédominante (et c'est pourquoi elle est souvent utilisée comme référence pour le calcul de l'abondance des autres molécules). Les autres molécules dominantes sont H_2CO , HCOOCH_3 , CH_3OCH_3 et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$. Il faut basiquement distinguer entre les sources ayant une étoile centrale de masse élevée (hot cores) et celles avec une étoile centrale de type solaire (hot corinos). Les hot cores ont été historiquement beaucoup plus étudiés que les hot corinos car leur forte luminosité les ont rendus plus facile à observer (Ikeda et al. 2001; Bisschop et al. 2007). Il existe donc un biais observationnel, mais il tend aujourd'hui à être effacé grâce aux nombreuses observations récentes de hot corinos (Cazaux et al. 2003; Bottinelli et al. 2004a; Kuan et al. 2004; Bottinelli et al. 2004b, 2007). Les hot cores, et dans une moindre mesure les hot corinos, peuvent avoir entre eux de grandes différences dans leur composition moléculaire. On constate cependant que pris globalement, les hot corinos ont, relativement à CH_3OH , plus de molécules complexes que les hot cores (Bottinelli et al. 2007). Les hot corinos ne seraient donc pas seulement des "petits hot cores" mais pourraient être le siège de processus physiques et chimiques différents, ce que la différence de deutération tend aussi à montrer (Vastel et al. 2004). Ces différences sont en fait liées à la durée de vie du nuage qui est elle-même dépendante du type spectral de l'étoile centrale.

On peut aussi essayer de comparer les abondances de la phase gazeuse des hot cores avec celles des glaces dans les YSOs massifs. A l'aide du tableau 1.5, on remarque que les espèces en phase solide sont 10 à 10^5 fois plus abondantes que celles en phase gazeuse (moyennées sur plusieurs hot cores), ce qui n'est pas vraiment surprenant si la majorité des molécules gazeuses proviennent initialement de la phase solide. De plus, ceci s'explique aussi par le fait que les glaces présentent des abondances du même ordre de grandeur tandis que les molécules gazeuses montrent des disparités importantes. Il est quand même intéressant de constater que, pour W33A, le rapport en phase solide $\text{H}_2\text{CO}/\text{CH}_3\text{OH}$ est similaire à celui en phase gazeuse (Bisschop et al. 2007). Il est difficile de continuer plus avant cette comparaison compte-tenu de la diversité des sources ainsi que des incertitudes planant sur les abondances calculées et sur les liens réel unissant la phase solide à la phase gazeuse.

Un autre indice de la formation de molécules complexes dans les manteaux de glace des grains provient de l'observation récente des dites molécules dans le centre galactique (Requena-Torres et al. 2006, 2008). Ces zones moins denses et plus froides que les coeurs chauds abritent néanmoins une quantité similaire de molécules complexes. Les rapports d'abon-

	W33A ($\times 10^{-5}$)	NGC 7538 IRS1 ($\times 10^{-5}$)	Phase gazeuse dans les hot cores ($\times 10^{-5}$)
H ₂ CO	0.65	-	0.032
CH ₃ OH	1.4-1.7	< 0.4	0.2
HCOOH	0.37-0.71	2.2	3.8×10^{-5}
CH ₃ CHO	0.98	1.2	5.6×10^{-6}
OCN ⁻	0.63	< 0.05	1.6×10^{-3}

TABLE 1.5 – **Abondances relatives des glaces et de la phase gazeuse des coeurs chauds moléculaires.** Abondances relative à H₂, considérant que la glace d'eau possède elle-même une abondance de 10⁻⁴. L'abondance de la phase gazeuse des hot cores est moyennée sur plusieurs sources. Tableau adapté de Bisschop et al. (2007). Voir les références citées à l'intérieur et Roueff et al. (2006) pour les abondances des sources W33A et NGC 7538 IRS1.

dance de ces molécules sont quasi constants suivant les sources. Leur apparition en phase gazeuse s'explique alors le plus probablement par éjection des manteaux des grains lors de chocs. Les glaces semblent avoir de plus une composition uniforme dans une large zone du centre galactique.

On peut finalement résumer cette partie en proposant un scénario possible de l'évolution des molécules dans les nuages denses, en particulier pendant la phase du coeur chaud : les grains s'entourent d'un manteau de glaces qui évoluent vers la complexité par différents moyens énergétiques (voir section 1.3.2). Lorsque le coeur chaud se forme, la température s'élève et provoque la sublimation de molécules raisonnablement complexes, qui peuvent réagir en phase gazeuse. Lors de l'évolution vers la phase du disque protoplanétaire, le gaz (qui a pu voir sa composition modifiée) se condense de nouveau sur les grains puis ces molécules sont éventuellement incorporées dans les planétésimaux qui formeront des planètes, des comètes et des astéroïdes. Bien que les observations de disques protoplanétaires ne montrent pas à l'heure actuelle de molécules organiques complexes (on détecte seulement des molécules organiques telles que HCN et C₂H₂), ce scénario est tout de même appuyé par le fait que des molécules organiques complexes similaires sont retrouvées dans les nuages denses, les coeurs chauds et les comètes, et qu'au bout de la chaîne, des molécules complexes sont trouvées dans les météorites (Sephton 2002).

1.2.3 Molécules organiques dans les comètes et autres objets du Système Solaire

Les comètes sont généralement considérées comme les objets les plus primitifs du Système Solaire, formées il y a 4.55 milliards d'années, contemporanément à la nébuleuse solaire. La connaissance de leur composition permettrait d'avoir alors accès à de précieuses informations concernant celle de la nébuleuse protosolaire. Elles sont également supposées avoir apporté sur la Terre une partie de son eau et de ses composés volatils. Elles ont probablement

aussi fourni des molécules organiques complexes qui ont mené à l'apparition de la chimie prébiotique terrestre (Oró 1961). L'étude des comètes est un domaine astrophysique à part entière en raison de leur extraordinaire diversité orbitale, chimique et physique (Crovisier 2007). Bien qu'il y ait eu plusieurs tentatives de taxonomie suivant leur diversité chimique, la séparation classique se fait à partir de leur orbite. On distingue ainsi 2 grands types de comètes :

- Les comètes à longue période (> 200 ans) et de type Halley, formées initialement dans la région de Jupiter et d'Uranus et qui ont été ensuite éjectées dans le nuage de Oort à plusieurs milliers d'UA.
- Les comètes à courte période (< 20 ans), qui ont été probablement formées proche de Neptune et qui résident dans la ceinture de Kuiper.

Cette classification de base a été affinée par Levison (1996), tandis qu'une nouvelle catégorie a été récemment introduite : les comètes de la ceinture principale (Hsieh & Jewitt 2006).

Les principaux axes de recherche menées sur les comètes sont résumés en deux grandes questions par Crovisier (2007) : les différentes classes (dynamiques) de comètes sont-elles reliées à différents scénarios ou sites de formation ? La diversité physique et chimique des comètes est-elle due à des conditions de formation différentes ? Seules des observations toujours plus précises, autant de leur orbite que de leur composition, permettront peut-être d'y répondre.

La constitution des comètes est déduite quasi exclusivement par des observations spectroscopiques. Ce sont d'ailleurs des observations indirectes puisque seuls le gaz et la poussière de la coma sont observés après sublimation des glaces du noyau, une fois proche du Soleil. Il est important de noter qu'il se produit une sublimation fractionnée des glaces, c'est-à-dire que les espèces les plus volatiles se subliment en premier (CO étant très volatil tandis que H₂O l'est beaucoup moins). On parle de taux de production, ou abusivement d'abondances, celui-ci variant avec la distance héliocentrique. Ces "abondances" sont données relativement à celle de l'eau car, à l'exception des régions très éloignées du Soleil, l'eau est le composé majoritaire observé en phase gazeuse. Cela s'explique simplement par le fait que l'eau est la glace la plus abondante du noyau. Les glaces éjectées en phase gazeuse peuvent se photodissocier et on distingue alors les molécules dites "parentes" des molécules dites "filles". Les espèces filles (entre autres OH, CN, C₂, C₃, NH, NH₂) sont notamment observées en visible et en UV mais nécessitent une excellente compréhension de la photochimie locale pour remonter directement à la nature des espèces parentes. Nous ne nous focaliserons pas sur celles-ci. Les espèces parentes sont quant à elles observées en infrarouge (fluorescence de leur bandes vibrationnelles) et en radio. Le tableau 1.6 donne un aperçu des abondances de certains composés volatils observés en infrarouge dans différents types de comètes tandis que le tableau 1.7 correspond aux mesures en radio.

Toutes les molécules observées ne sont bien entendu pas rapportées ici. Il en existe beaucoup d'autres allant des plus simples (CO₂, NH₃, OCS, OCN⁻, etc...) aux plus complexes (HCOOCH₃ ou (CH₂OH)₂ par exemple) mais ne sont exposées que les plus régulièrement ob-

Comètes	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	HCN	CH ₃ OH
5 comètes du nuage de Oort	1.8-17	0.5-1.5	≈ 0.6	0.2-0.3	0.2-0.3	≈ 2
1999 S4 (LINEAR)	0.9	0.2	0.1	< 0.12	0.1	< 0.1
C/2001 A2 (LINEAR)	3	1.4	1.6	0.4	0.5	3.5
21P/Giacobini-Zinner	< 3-10	-	< 0.08-0.2	< 0.4	< 0.3	< 1
9P/Tempel 1 avant DI ¹	-	-	0.2	-	0.2	1.1
9P/Tempel 1 après DI ¹	4	0.5	0.3	0.1	0.2	1
73P/S.-W. 3-B	< 2	-	0.14	≈ 0.03	0.25	0.2

TABLE 1.6 – **Abondances relatives des espèces volatiles dans différentes comètes observées en infrarouge.** Abondances relative à H₂O (= 100). Le premier cadre correspond aux comètes à longue période et le second aux comètes à courte période. Tableau adapté de Crovisier (2007) et les références citées.

¹DI=Deep Impact

Comètes	CO	H ₂ S	CS	H ₂ CO	HCN	CH ₃ OH
18 comètes du nuage de Oort	< 1.7-23	0.12-1.5	0.05-0.17	0.4-1.3	0.08-0.25	< 0.9-6.2
22P/Kopff	< 6	0.58	< 0.15	-	0.13	2.5
21P/Giacobini-Zinner	< 2.4	< 0.36	0.08	0.13	0.09	1.6
19P/Borrelly (2001)	< 15	< 0.45	0.07	< 0.4	0.06	-
2P/Encke	-	< 0.4	< 0.06	< 1.4	0.09	4.1
9P/Tempel 1 avant DI ¹	< 10	0.5	< 0.13	< 1.5	0.11	2.8
9P/Tempel 1 après DI ¹	< 31	-	< 0.27	< 2.3	0.13	2.7
73P/S.-W.	< 6	0.3	0.1	0.7	0.20	0.9

TABLE 1.7 – **Abondances relatives des espèces volatiles dans différentes comètes observées en radio.** Abondances relative à H₂O (= 100). Le premier cadre correspond aux comètes à longue période et le second aux comètes à courte période. Tableau adapté de Crovisier (2007) et les références citées.

¹DI=Deep Impact

servées, permettant ainsi de faire une comparaison entre comètes. Sans rentrer dans les détails, on constate qu'il existe des différences et des similitudes dans les abondances relatives, mais rien qu'on ne puisse corrélérer au type de comète. Les observations infrarouges et radios sont complémentaires : elles permettent parfois de détecter des molécules non visibles par l'autre méthode. Pour celles observables et observées dans ces deux longueurs d'onde, on s'aperçoit que les abondances calculées pour une même comète sont souvent très proches. Signalons en outre qu'il existe, comme pour les sources interstellaires, un biais observationnel en direction des comètes les plus brillantes.

Il est tentant, malgré les disparités évoquées précédemment, de faire une comparaison directe entre les abondances des glaces interstellaires et cométaires. Ce rapprochement, bien que limité par des biais observationnels, peut tout de même avoir une certaine pertinence. Le

tableau 1.8 montre les abondances des glaces classiquement détectées dans plusieurs YSOs en même temps que celles, moyennées, des comètes.

	NGC 7538 IRS 9	RAFGL 7009S	W33A	Comètes
H ₂ O	100	100	100	100
CO	16	15	8	1-25
CO ₂	22	21	13	3-20
CH ₄	2	4	1.5	0.5-1.5
CH ₃ OH	5	30	18	0.2-6
H ₂ CO	4	3	6	0.1-2
HCOOH	3	-	7	0.05
OCS	-	0.2	0.2	0.5
NH ₃	13	-	15	0.1-1.8
XCN(OCN ⁻)	1	1.5	3.5	0.01-0.4

TABLE 1.8 – **Abondances relatives des glaces interstellaires et cométaires.** Abondances relative à H₂O (= 100). Tableau adapté de Gibb et al. (2000) et Crovisier (2007) et les références citées. Les abondances cométaires sont moyennées sur tout type de comètes.

On ne peut que remarquer une concordance de composition et d'abondance entre ces objets. Concernant les molécules plus complexes, une comparaison détaillée entre les molécules cométaires et interstellaires a été faite par Neslušan (2002), et permet d'avancer que les comètes possèdent une composition relativement similaire aux environnements froids du MIS, bien que l'on doive pondérer cette conclusion par les faibles nombres de sources interstellaires et cométaires étudiées à ce jour. Cela ne doit pas non plus faire oublier une question majeure : les molécules évaporées des comètes sont-elles représentatives du matériau initial de la nébuleuse présolaire ou bien ont-elles été modifiées depuis ? Seules des études directes des comètes permettront peut-être d'obtenir une réponse. En effet, aucune d'entre elles n'ont été étudiées in-situ (à l'exception de la comète Wild 2 lors de la mission Stardust), et la mission Rosetta visant à se poser sur la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko en 2014 apportera éventuellement une nouvelle vision de ces objets.

Finalement, les uniques objets extraterrestres disponibles aux études directes sont les météorites, les micrométéorites et les particules de poussière interplanétaires (IDPs pour Interplanetary Dust Particules). Les météorites sont très diverses (voir chapitre 5) et les plus primitives d'entre elles, les chondrites carbonées, contiennent un matériel organique important (jusqu'à 3 % de carbone en masse). Leur étude a permis de détecter plusieurs composés organiques dont des acides carboxyliques, des PAHs, des fullerenes, des amides, des amines, des alcools ou encore des acides aminés (Cronin & Chang 1993; Botta & Bada 2002; Sephton 2002). Des mesures isotopiques ont permis de confirmer l'origine interstellaire de cette matière (Epstein et al. 1987; Engel & Macko 1997). Les IDPs sont également un réservoir non négligeable de matière organique, repérée notamment par les raies associées aux groupements CH₂ et CH₃ aliphatiques vers 3.4 μm ainsi qu'au groupement carbonyle C=O vers 6 μm (Matrajt et al. 2004), en plus d'une possible raie d'absorption à 2175 Å (Bradley et al. 2005), dont la spécificité est

cependant peu ciblée pour l'attribuer à des molécules organiques.

De nombreuses molécules sont donc détectées dans les objets du Système Solaire. Leur provenance interstellaire est avérée, sans que la question de leur évolution lors de la transition de la nébuleuse présolaire au disque protoplanétaire puis l'incorporation dans les objets interplanétaires ne soit pour autant élucidée. Nous allons voir dans les sections suivantes quelles sont les molécules "initiales" présentes dans le milieu interstellaire et comment ces dernières ont pu se former.

1.2.4 Inventaire des molécules interstellaires

Bien que les glaces soient omniprésentes dans les nuages denses, les molécules observées dans le milieu interstellaire le sont principalement sous forme gazeuse. La radioastronomie permet en effet de les détecter au moyen de leurs transitions rotationnelles, en émission. Selon ce qu'on veut observer, le domaine de fréquences utilisées en radioastronomie varie de quelques dizaines de MHz (Soleil, Jupiter) à plusieurs centaines de GHz (continuum, raies moléculaires), c'est-à-dire des longueurs d'onde allant du métrique au millimétrique. En plus de dizaines de molécules, les radiotélescopes ont permis plusieurs avancées majeures en astrophysique comme la découverte en 1963 du rayonnement fossile du Big Bang par Penzias et Wilson ou encore la découverte du premier pulsar en 1967. Outre le fait qu'elle permet la détection de molécules gazeuses en émission et non de molécules solides en absorption, la radioastronomie se distingue de l'observation infrarouge par une plus grande précision dans l'identification des molécules "complexes". Là où l'infrarouge n'autorise, à priori, que la reconnaissance de liaisons pour une transition vibrationnelle donnée, la grande finesse des spectres rotationnels en radio permet le plus souvent une identification univoque des molécules. De plus, l'effet de l'environnement sur le spectre est moins marqué en radio qu'en infrarouge puisque les molécules sont isolées dans un gaz très dilué. Enfin, à quantité égale, la radioastronomie permet une meilleure détectivité des molécules, ce qui est surtout appréciable pour les molécules complexes puisque l'abondance de ces dernières décroît rapidement avec leur complexité, prise ici au nombre d'atomes par molécules.

Ces techniques sont donc complémentaires, et en combinant toutes les détections moléculaires faites dans les différentes sources interstellaires et circumstellaires (milieu diffus, nuages denses, objets protostellaires, coeurs chauds moléculaires, enveloppes circumstellaires autour d'étoiles évoluées, jets d'étoiles jeunes, galaxies externes, disques protoplanétaires, etc...) dans toutes les longueurs d'ondes, on arrive au chiffre de 154 molécules observées à ce jour, regroupées dans le tableau 1.9. On constate tout d'abord que la plupart de ces molécules sont organiques, les molécules constituées de 6 atomes ou plus l'étant exclusivement. Ce phénomène est parfaitement naturel puisque les éléments d'abondance dominante et qui autorisent les échanges gaz-surfaces sont tout simplement H, C, N, et O. Ensuite, le nombre de molécules détectées en phase solide (une dizaine) est très faible comparé à celui en phase gazeuse. Cela n'est pas surprenant, compte tenu de ce qu'on a dit précédemment sur la meilleure détectivité des molécules en phase gazeuse et aussi du fait que la majorité de la masse du MIS est contenu sous cette forme. De plus, les molécules qui ne possèdent pas un moment dipolaire permanent (O_2 ou N_2 par exemple) n'ont pas de transition vibrationnelle et sont donc invisibles en phase

solide. Ensuite, on remarque que le nombre de molécules décroît avec leur taille. La majorité des molécules possèdent de 2 à 6 atomes tandis que les plus complexes en ont jusqu'à 13 (HC_{11}N) et la molécule solide (détectée avec certitude) qui est constituée du plus grand nombre d'atomes est le méthanol (CH_3OH), avec 6 atomes. Il est probable qu'il existe dans le MIS, sous forme solide et gazeuse, beaucoup d'autres molécules, et même des plus complexes, mais leur faible abondance ou leur complexité spectrale en empêche, au moins pour le moment, leur détection. Les nombreuses tentatives d'identification de molécules n'apparaissent pas dans ce tableau, mais on peut citer l'une des plus célèbres, concernant une molécule importante de la chimie prébiotique : la glycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), l'acide aminé protéique le plus simple. Plusieurs tentatives de détection ont été réalisées, en particulier par Combes et al. (1996) et Kuan et al. (2003), ces derniers affirmant même une détection effective dans 3 coeurs chauds moléculaires. Mais ces travaux restent très controversés (Snyder et al. 2005) parce qu'il manque des transitions attendues dans les spectres. On peut cependant noter que le dérivé nitrilé de la glycine, l'aminocétonitrile ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), a lui été observé très récemment en phase gazeuse dans le coeur chaud moléculaire Sgr B2(N) avec une abondance d'environ 1.6×10^{-9} relative à H_2 (Belloche et al. 2008a,b), molécules dont on étudiera la formation possible en phase solide dans la section 3.1.2 du chapitre 3.

Il existe donc de nombreuses molécules complexes dans les milieux interstellaire et circumstellaire, possédant jusqu'à 13 atomes, principalement en phase gazeuse (pour une revue complète des molécules organiques complexes, voir Herbst & van Dishoeck 2009). Comment ces molécules ont-elles pu se former ? Quels sont les processus mis en jeu ?

1.3 Des premières glaces aux molécules complexes

1.3.1 Formation des premières glaces

Les observations montrent que les glaces apparaissent dans les nuages sombres. Cela commence tout d'abord tôt dans la vie du nuage, où des atomes gazeux (H, D, C, N, O) peuvent se condenser à la surface des grains froids (~ 10 K), au rythme relativement lent d'un atome par grain et par jour. Leur coefficient de collage est proche de l'unité à cette température, à l'exception de He et H_2 (Tielens & Allamandola 1987). L'adsorption et la migration de ces différentes espèces permettent des réactions chimiques à la surface des grains menant à la formation de molécules simples. Les réactions d'hydrogénation sont cependant les plus nombreuses en raison de la quantité relative très supérieure de l'hydrogène. En outre, les seules réactions en phase gazeuse suivies d'une condensation sur les grains ne permettent pas d'expliquer les abondances de glace observées dans les nuages denses, suggérant effectivement une chimie de surface.

Les premières molécules (H_2O , CH_4 , NH_3) commencent alors à se former, comme le suggéraient les premiers modèles de formation des glaces de Oort & van de Hulst (1946) et plus tard de Tielens & Hagen (1982) et de d'Hendecourt et al. (1985). Cette première couche de molécules dites polaires apparaît, sur une échelle de temps assez courte, puis plus profondément dans le nuage, à l'abri du rayonnement UV extérieur, apparaît du CO (formé probablement en phase gazeuse) ainsi que CO_2 , O_2 et N_2 . Ces molécules, avec H_2O , en viennent à

2 atomes	3 atomes	4 atomes	5 atomes	6 atomes	7 atomes	8 atomes	9 atomes	10 à 13 atomes
H ₂	H₂O	NH₃	CH₄	CH₃OH	CH ₂ CHOH	H ₂ C ₆	(CH ₃) ₂ O	(CH ₃) ₂ CO
CO	H ₂ S	H₂CO	SiH ₄	CH ₃ SH	c-C ₂ H ₄ O	HCOOCH ₃	CH ₃ CH ₂ CN	HOCH ₂ CH ₂ OH
CSi	HCN	H ₂ CS	CH ₂ NH	C ₂ H ₄	HCOCH ₃	CH ₂ OHCHO	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ CHO
CP	HNC	C ₂ H ₂	NH ₂ CN	H ₂ C ₄	CH ₃ CCH	CH ₃ C ₃ N	CH ₃ C ₄ H	CH ₃ C ₅ N
CS	CO₂	HNCO	CH ₂ CO	CH ₃ CN	CH ₃ NH ₂	CH ₃ COOH	HC ₇ N	HC ₉ N
NO	SO ₂	HNCS	HCOOH	CH ₃ NC	CH ₂ CHCN	CH ₂ CHCHO	C ₈ H	CH ₃ C ₆ H
NS	MgCN	H ₃ O ⁺	HC ₃ N	NH ₂ CHO	HC ₅ N	CH ₂ CCHCN	C ₈ H ⁻	C ₂ H ₅ OCHO
SO	MgNC	SiC ₃	HC ₂ NC	HC ₂ CHO	C ₆ H	C ₇ H	CH ₃ CONH ₂	C ₆ H ₆
HCl	NaCN	C ₃ S	c-C ₃ H ₂	HC ₃ NH ⁺	C ₆ H ⁻	NH ₂ CH ₂ CN	CH ₂ CHCH ₃	C ₃ H ₇ CN
NaCl	N ₂ O	H ₂ CN	l-C ₃ H ₂	HC ₄ N				HC ₁₁ N
KCl	NH ₂	c-C ₃ H	CH ₂ CN	C ₅ N				
AlCl	OCS	l-C ₃ H	H ₂ COH ⁺	C ₅ H				
AlF	CH ₂	HCCN	C ₄ Si	H ₂ C ₄				
PN	HCO	CH ₃	C ₅	C ₅ N ⁻				
SiN	C ₃	C ₂ CN	HNC ₃	c-H ₂ C ₃ O				
SiO	C ₂ H	C ₃ O	C ₄ H					
SiS	C ₂ O	HCNH ⁺	C ₄ H ⁻					
NH	C ₂ S	HOCO ⁺	CNCHO					
OH	AlNC	C ₃ N ⁻	NH₄⁺					
C ₂	HNO	HCNO						
CN	SiCN	HSCN						
HF	N ₂ H ⁺							
FeO	SiNC							
LiH	c-SiC ₂							
CH	HCO ⁺							
CH ⁺	HOC ⁺							
CO ⁺	HCS ⁺							
SO ⁺	H ₃ ⁺							
SH	OCN⁻							
O ₂	HCP							
N ₂	CCP							
CF ⁺								
PO								
AlO								

TABLE 1.9 – Liste des 154 molécules observées à ce jour dans les milieux interstellaire et circumstellaire. Cette liste combine toutes les observations faites en UV, visible, IR et millimétrique. La majorité des molécules sont observées en phase gazeuse et celles qui sont aussi ou uniquement observées en phase solide sont indiquées en gras. Pour plus de détails : <http://www-691.gsfc.nasa.gov/cosmic.ice.lab/interstellar.htm> et http://www.astrochymist.org/astrochymist_ism.html, dont ce tableau est adapté.

dominer la composition du manteau lorsque l'on considère des échelles de temps plus longues (d'Hendecourt et al. 1985). Les réactions d'hydrogénation du CO peuvent mener à la formation de H_2CO puis de CH_3OH (Watanabe et al. 2003) tandis que les réactions d'oxydation permettent l'apparition du CO_2 (un schéma récapitulatif est donné figure 1.13). Cette dernière

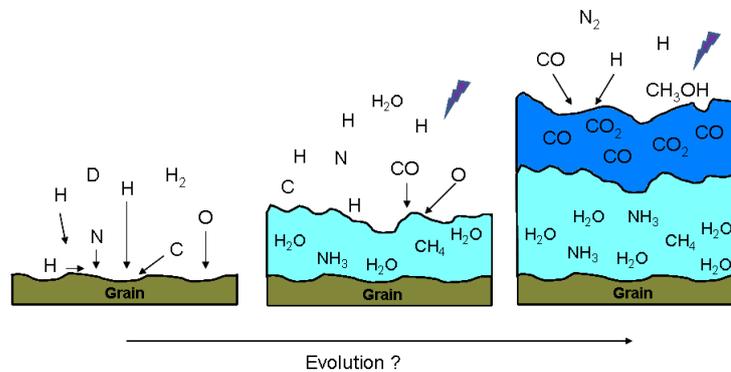


FIGURE 1.13 – **Un chemin possible pour la formation des premières glaces.** Seules les glaces visibles en infrarouge sont indiquées dans la composition du manteau. D'après Öberg (2009).

réaction nécessite néanmoins une barrière d'activation, barrière qui peut être franchie à l'aide de photons UV (Grim & d'Hendecourt 1986). Il a été montré que la photolyse UV de CO et de H_2O permet aussi de former des quantités assez importantes de CH_3OH (Dartois et al. 1999b).

Les glaces sont cependant régulièrement éjectées de la surface des grains par divers processus comme la désorption par les rayons cosmiques, la photo-désorption (Westley et al. 1995a,b; Öberg et al. 2009c,b), la désorption par libération de l'énergie chimique de certaines réactions exothermiques (d'Hendecourt et al. 1982; Léger et al. 1985; Garrod et al. 2008) ou des collisions grain-grain. Dans les objets protostellaires, la seule énergie thermique peut aussi engendrer la désorption de molécules du manteau. Il s'instaure alors un équilibre entre la phase gazeuse et la phase solide, comme observé dans les coeurs chauds moléculaires.

Le relatif manque d'expériences en laboratoire ne permet toutefois pas d'affirmer avec certitude cette vision. Ceci ne constitue qu'un chemin possible de la formation des premières glaces sur les grains. D'autres chemins ou certaines variations de ce chemin sont évoqués dans la littérature. Boogert & Ehrenfreund (2004) proposent par exemple que CH_3OH se forme assez tôt dans le manteau, en même temps que H_2O , CH_4 et NH_3 et non pas après l'adsorption de CO. La deutération peut également aider à identifier certains chemins.

Ces glaces vont ensuite pouvoir évoluer de nouveau du fait de l'évolution du nuage lui-même ainsi que par différents processus énergétiques les altérant.

1.3.2 Processus physico-chimiques affectant les glaces

Les observations montrent qu'une grande variété de molécules simples et plus complexes sont présentes dans le MIS, et plus particulièrement dans les nuages denses. Nous venons de voir comment sont apparues les glaces simples, maintenant la question est de savoir par quels autres processus les molécules complexes (solides et gazeuses) ont pu se former. En effet,

les seules réactions de surface des grains ne semblent pas être suffisantes pour expliquer le nombre et l'abondance des molécules complexes observées. Les processus associés les plus courants sont la photolyse UV, les rayonnements cosmiques, le réchauffement des grains et les réactions en phase gazeuse. Je ne me concentrerai ici que sur les mécanismes de photolyse UV et de réchauffement.

Le milieu interstellaire diffus possède un champ UV moyen, appelé parfois champ de Habing, d'environ $8 \times 10^7 \text{ photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (Habing 1968; Mathis et al. 1983; Tielens & Charnley 1997; Mennella et al. 2001). Cependant, ces photons ne peuvent pas pénétrer profondément dans les nuages denses, là où se trouvent les glaces interstellaires, et se révèlent ainsi inefficaces pour interagir avec elles. Les deux sources ou vecteurs de photons UV sont donc en fait le ou les étoiles à l'intérieur du nuage (quand celui-ci en possède) et le rayonnement cosmique (induisant des photons UV par interaction avec le nuage). L'intensité du rayonnement UV émis par les étoiles dépend directement de leur masse. Plus celles-ci ont une masse élevée, plus le flux UV sera important. Cela dit, ces photons UV ne traverseront pas eux non plus une grande partie du nuage, mais atteindront les glaces les plus proches. En revanche, dans le cas des étoiles jeunes ou en formation, les photons UV sont susceptibles de pénétrer en partie dans les disques circumstellaires grâce à la diffusion par la poussière. En particulier lors de la phase T-Tauri où l'intensité du rayonnement peut atteindre $10^{12} \text{ photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à 100 unités astronomiques (UA) de la source. Mais la source la plus efficace et la plus répandue est très certainement le flux UV généré par l'interaction des rayons cosmiques avec les molécules de H_2 (Sternberg et al. 1987). Ces molécules sont alors dissociées, ionisées ou excitées électroniquement, puis peuvent émettre alors des photons UV par recombinaison ou désexcitation. Les rayons cosmiques possèdent l'avantage de pénétrer facilement à l'intérieur des nuages sombres et donc de pouvoir générer globalement dans le nuage un champ de 10^3 à $10^4 \text{ photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ avec une énergie typique de 10 eV (Prasad & Tarafdar 1983; Shen et al. 2004).

Les photons UV incidents sont absorbés facilement par les glaces car cette énergie ultraviolette correspond à leurs énergies de transitions électroniques et de liaisons. Les glaces sont alors excitées et/ou les liaisons chimiques rompues. Lorsqu'une liaison est détruite, des fragments de la molécule sont générés, le plus souvent sous forme de radicaux. Ces radicaux sont des espèces mobiles possédant un ou plusieurs électrons libres et qui ont une forte réactivité, ce qui les pousse à se recombiner entre eux ou avec les autres espèces présentes, sans énergie d'activation et de manière fortement exothermique. Ceci étant, ces réactions sont limitées par la réactivité de ces autres molécules et par la température, qui régule la mobilité de toutes les espèces. Quand une molécule est simplement excitée par les photons UV, l'excès d'énergie a pour effet d'augmenter sa réactivité, et ainsi de pouvoir s'affranchir des barrières d'activation de certaines réactions chimiques (endothermiques par exemple).

Si la photolyse UV ou autre processus énergétique équivalent sont courants dans le MIS, on devrait aussi observer dans les glaces des traceurs de ces phénomènes. La bande à $4.62 \mu\text{m}$ (2165 cm^{-1}), attribuée à l'ion OCN^- (associé à son pendant positif NH_4^+) et plus généralement nommé "XCN", est souvent proposée comme l'un de ces traceurs (Grim et al. 1989; Pendleton et al. 1999; Schutte & Khanna 2003). Cet ion serait produit par photolyse UV de glaces contenant CO et NH_3 , bien qu'il ait été démontré en laboratoire que des réactions acide-base entre

HNCO et NH_3 puisse aussi reproduire les quantités observées (van Broekhuizen et al. 2004). HNCO n'a cependant jamais été détecté sous forme solide dans le MIS. La détection de l'ion NH_4^+ , dans l'objet évolué MonR2 :IRS3 par Schutte & Khanna (2003) à l'aide d'expériences de laboratoire dans lesquelles ils montrent l'apparition progressive des bandes à la suite de l'évaporation et la cristallisation de l'eau avec l'élévation de la température (après photolyse UV), renforce cependant l'hypothèse de la voie photochimique. La présence de glace de CO_2 est aussi un indice important. En effet, les modèles effectués en phase gazeuse ne permettent pas de reproduire les quantités observées : l'abondance du CO_2 est toujours inférieure de plusieurs ordres de grandeur à celle du CO (Mitchell et al. 1978; Prasad & Huntress 1980) alors que leurs abondances sont en fait à peu près équivalentes en phase solide. Ceci amène à penser que le CO_2 est essentiellement formé sur les grains. La formation de CO_2 par réaction chimique à partir de CO ayant une barrière d'activation, l'apport énergétique de photons UV est une voie probable (Grim & d'Hendecourt 1986). Enfin, H_2CO est connu pour être un des produits de photolyse de CH_3OH et sa présence en phase solide dans le MIS est un indice supplémentaire, bien qu'il puisse également être formé en phase gazeuse ou par des réactions de surface. En outre, la détection dans les nuages denses de radicaux solides comme HCO^\bullet permettrait d'étayer un peu plus l'omniprésence de processus comme la photochimie UV.

La fragmentation des molécules initiales par les photons UV va donc mener à la production de radicaux très réactifs. Pour pouvoir réagir avec d'autres espèces, il leur faudra une mobilité suffisante, ce qui n'est pas toujours le cas à 10 K. Un réchauffement des grains va permettre un processus de diffusion des molécules et des radicaux conduisant à la formation de molécules plus complexes. De tels réchauffements peuvent intervenir dans les nuages denses lorsque les grains se rapprochent de l'étoile centrale, lors de l'évolution du nuage lui-même (effondrement gravitationnel, coeur chaud moléculaire, région HII) ou encore à cause d'une onde de choc générée par exemple par le jet bipolaire d'une étoile en formation ou par l'explosion en supernova d'une étoile voisine. La plupart des barrières d'activation des réactions chimiques impliquant ces espèces peuvent alors être franchies grâce à l'énergie thermique apportée au système. Si la température continue d'augmenter, les produits de photolyse les plus volatils ainsi que les glaces non photolysées vont s'évaporer, laissant seulement sur le grain une petite quantité de résidu organique, même à 300 K (la figure 1.14 propose un schéma récapitulatif). C'est en tout cas ce que montrent les expériences réalisées en laboratoire depuis le début des années 1980.

1.3.3 Quelques expériences de laboratoire

Les premières expériences en laboratoire consistaient à mélanger des molécules simples observées ou supposées dans le MIS pour d'éventuelles identifications (Hagen et al. 1980). Afin de quantifier l'abondance interstellaire des glaces sur une ligne de visée, plusieurs expériences ont eu pour but de calculer les sections efficaces d'absorption intégrées de ces molécules (d'Hendecourt & Allamandola 1986; Grim et al. 1989; Gerakines et al. 1995; Bernstein et al. 1997). Des expériences plus fines visant à étudier l'influence réciproque des différentes glaces sur la position et l'intensité de leurs bandes se sont rapidement développées et continuent aujourd'hui encore (Sandford & Allamandola 1993; Dartois et al. 1999a; Ehrenfreund et al.

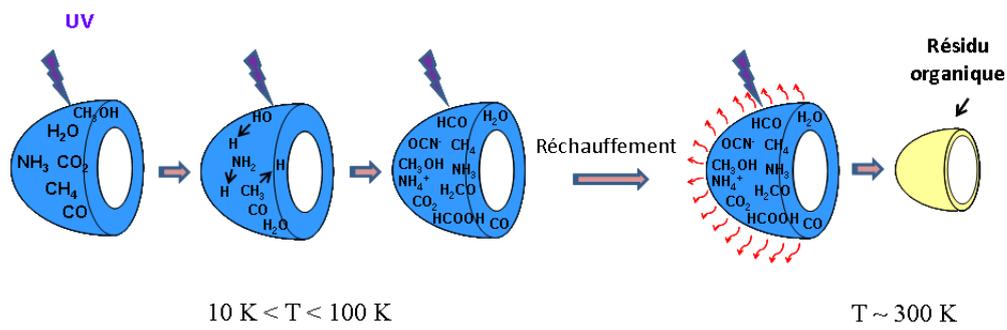


FIGURE 1.14 – Schéma récapitulatif de l'évolution possible des glaces interstellaires sous irradiation UV.

1999; Öberg et al. 2007). En parallèle, la photochimie d'analogues de glaces interstellaires a été systématiquement étudiée, souvent de manière empirique compte-tenu de la complexité des schémas réactifs possibles dès que les mélanges de départ contiennent plus de deux molécules.

Expériences de photochimie UV d'analogues de glaces interstellaires

Les premières références à ce possible processus ont été données dès 1973 par Greenberg & Yencha, mais les premières expériences de simulation en laboratoire furent réalisées par Hagen et al. (1979). Ils observèrent en spectroscopie infrarouge l'évolution photochimique d'analogues de glaces interstellaires déposées à 10 K. La formation de nouvelles molécules et de radicaux observés, au moins en phase gazeuse, dans le MIS prouva la pertinence de ce genre d'expériences. Puis le réchauffement à température ambiante conduisit à la formation d'un résidu organique réfractaire. Ils attribuèrent certaines raies de son spectre infrarouge à des amines et à des acides carboxyliques. Puis d'Hendecourt et al. (1982) ont ensuite expliqué l'équilibre existant entre l'accrétion et l'éjection des molécules sur les grains en montrant expérimentalement que le stockage de radicaux dans les glaces irradiées permettait d'obtenir l'éjection de molécules de la phase solide vers la phase gazeuse par la libération brutale de l'énergie issue des recombinaisons radicalaires capables de déclencher dans la glace des réactions en chaîne et une explosion du manteau original. De nouvelles expériences d'irradiation en laboratoire furent ensuite menées par d'Hendecourt et al. (1986) afin de prédire leur observabilité dans le MIS. Grim & Greenberg (1987) étudièrent pour leur part la photolyse de H₂S comme source du S₂ observé dans les comètes. Allamandola et al. (1988) discutèrent, à partir de l'évolution photo et thermo chimique d'un mélange (H₂O :CH₃OH :NH₃ :CO), de la pertinence astrophysique de ce type d'expériences (en particulier leur analogie aux glaces interstellaires et cométaires). Gerakines et al. (1996) analysèrent les produits de photolyse UV d'analogues de glace purs. Schutte & Khanna (2003) examinèrent si l'ion OCN⁻ pouvait réellement être le bon candidat de la raie d'absorption à 6.85 μm observée dans les nuages denses à l'aide d'un mélange (H₂O :CO₂ :NH₃ :O₂) irradié et conclurent qu'il devait en être le principal contributeur. Chen et al. (2007) ont soumis des analogues de glace à des photons UV de très haute énergie et proposent un chemin photochimique menant à la formation de

l'acide carbamique. Plus proche de nous, Öberg et al. (2009a) ont étudié les taux de formation de certaines molécules complexes dans des glaces irradiées riches en méthanol tandis que Bossa et al. (2009) ont réussi à former en laboratoire un sel de glycine.

Des expériences équivalentes mettant en jeu des protons et non des photons UV, mais qui ne nous concernent pas directement dans le cadre de cette thèse, ont aussi été effectuées (Moore & Hudson 1992; Moore et al. 1996; Gerakines et al. 2004) et donnent des résultats équivalents. Il en existe aussi utilisant des ions.

Ce bref inventaire ne se veut aucunement exhaustif et vise seulement à donner une idée un peu plus précise des différentes simulations en laboratoire des glaces interstellaires réalisées depuis une trentaine d'années. De plus, j'ai jusqu'à maintenant volontairement laissé de côté les expériences de laboratoire traitant de l'analyse (in-situ et ex-situ) du résidu organique produit après réchauffement à température ambiante d'un mélange d'analogues de glaces photolysées. C'est ce que nous allons voir maintenant.

Analyses du résidu organique

Dès les premières expériences de photochimie UV, les différents groupes de recherche ont constaté la formation d'un résidu organique réfractaire à 300 K. L'analyse de ce résidu est rapidement devenu un sujet de recherche à part entière, non seulement pour élucider sa composition mais encore pour discuter de sa pertinence astrophysique et surtout prébiotique. Hagen et al. (1979) avaient déjà tenté d'en identifier quelques raies infrarouges, mais la première analyse détaillée fut accomplie par Agarwal et al. (1985). En plus d'une étude infrarouge du résidu, ils procédèrent à des analyses chimiques ex-situ : de la chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC pour High Performance Liquid Chromatography) et de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS pour Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometry). Ils rapportèrent la détection de plusieurs molécules (dont l'urée) et proposèrent la plupart du temps un chemin de réaction, tout en discutant du bien-fondé astrophysique de ces résultats. Briggs et al. (1992) détectèrent par GC-MS, à partir d'un mélange de glaces CO :NH₃ :H₂O photolysé à 12 K, entre autres du glycérol, de l'urée, de la glycine et pour la première fois de l'hexaméthylènetetramine (HMT). L'année suivante, Schutte et al. (1993) étudièrent les produits de réaction thermique du formaldéhyde (H₂CO) mélangé avec une ou plusieurs glaces simples (H₂O, CH₃OH, CO, CO₂, O₂ et NH₃), la plus efficace étant nettement NH₃. Ils révélèrent la présence dans le spectre infrarouge du résidu de polyoxyméthylène (POM) et de certains de ses dérivés. En 1995, Bernstein et al. examinèrent en infrarouge, GC-MS et en résonance magnétique nucléaire (RMN) la composition d'un résidu issu de photolyse d'analogues de glace contenant du méthanol. Ils trouvèrent, par abondance décroissante : du HMT, des esters, des alcools, du POM, des ketones et des amides. Concernant le HMT, ils démontrèrent par marquage isotopique des molécules que le méthanol est sa source de carbone privilégiée et en proposèrent une voie possible de formation. Muñoz Caro & Schutte (2003) regardèrent en infrarouge l'influence de divers paramètres expérimentaux (composition initiale des analogues de glace, dose de photons UV, température) sur la composition du résidu organique. Ils mirent en évidence le rôle de "catalyseur" de l'eau dans la formation des molécules organiques complexes ainsi que l'importance de la présence de NH₃ dans la formation du résidu. Ils rapportèrent en outre

la première détection d'un sel d'ammonium d'acide carboxylique. Muñoz Caro et al. (2004) passèrent en GC-MS des résidus issus de mélanges de glaces différents et détectèrent du HMT ainsi que plusieurs autres molécules plus complexes basées sur le HMT. Nuevo et al. (2009) ont identifié en GC-MS et HPLC deux bases nucléiques azotées, la 4(3H)-pyrimidone et l'uracile, à partir d'un mélange d'eau et de pyrimidine. Enfin, Nuevo et al. (2010) ont identifié en GC-MS entre autres de l'urée, de l'acide glycolique et du glycérol dans un résidu formé à l'aide d'un mélange de glaces $\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ (1 :1).

Les recherches menées afin d'élucider la composition et la formation du résidu organique ont vite montré les limites de la seule analyse in-situ en infrarouge et ont donc amené à employer des techniques d'analyse ex-situ comme la GC-MS, l'HPLC ou la RMN qui permettent une étude plus poussée et plus fine. Une grande quantité de constituants ont ainsi été détectés. Depuis le début des années 2000, plusieurs équipes ont montré que le résidu renfermait aussi des acides aminés, mais seulement à la suite d'un traitement chimique puissant d'hydrolyse acide, dont on peut discuter la pertinence astrophysique et prébiotique. C'est pourquoi j'ai séparé les analyses effectuées sur le résidu non hydrolysé (donc seulement sur ses éléments libérés par le solvant) et sur celui avec hydrolyse préalable. L'idée de rechercher des acides aminés et d'appliquer au résidu ces méthodes d'analyse est due en partie au fait que des acides aminés avaient été détectés dans des météorites de nombreuses années auparavant (Kvenvolden et al. 1970; Cronin & Moore 1971; Cronin & Pizzarello 1983). De plus, un lien a toujours été postulé et donc recherché entre les échantillons produits en laboratoire et la matière météoritique et cométaire.

La première détection d'acides aminés après hydrolyse acide d'un résidu organique formé via photolyse UV (et bombardement protonique) d'analogues de glaces interstellaires intervint par Kobayashi et al. en 1999. Il ne relevèrent cependant que des traces d'acides aminés lors de l'analyse avant hydrolyse, suggérant que le résidu renferme seulement des "précurseurs". En 2002, deux études concomitantes utilisant des composants de départ marqués isotopiquement confirmèrent la formation d'acides aminés après hydrolyse acide en éliminant ainsi tout doute de contamination. Bernstein et al. (2002) détectèrent par HPLC et GC-MS de la glycine, de l'alanine et de la serine et trouvèrent de plus que les acides aminés chiraux étaient racémiques. Muñoz Caro et al. (2002) détectèrent quant à eux en GC-MS jusqu'à 16 acides aminés différents, dont certains déjà identifiés dans des météorites. Ces résultats démontrent que la synthèse d'acides aminés, ou tout du moins de précurseurs, est possible dans le milieu interstellaire par voie photochimique. De leur côté, Nuevo et al. (2007) réussirent à former des acides aminés à partir d'un mélange initial de glaces ne comportant pas de composés organiques (pas de CH_3OH ni de CH_4). La même année, Elsila et al. (2007) cherchèrent à déterminer le mécanisme de formation des acides aminés et utilisèrent pour cela un marquage isotopique des glaces. La synthèse par l'un des deux (exclusivement) mécanismes habituellement proposés (synthèse de type Strecker ou de type radical-radical) n'a pas permis d'expliquer les résultats obtenus. Les auteurs suggérèrent alors une formation utilisant simultanément ces deux chemins ou par une synthèse radical-radical modifiée. Dernièrement, Nuevo et al. (2008) ont publié une étude sur l'influence des paramètres expérimentaux (composition du mélange initial, température, temps d'irradiation, dose de photons UV et type de substrat) sur la distribution et la quantité d'acides aminés formés.

Ce rapide parcours n'avait encore une fois aucune prétention d'exhaustivité et cherchait uniquement à retracer quelques grandes étapes qui ont jalonné l'étude (in-situ et ex-situ) du résidu organique. Je n'ai pas discuté ici du contexte précis ni des implications et des pertinences astrophysiques et exobiologiques car ces discussions se feront plus tard dans les chapitres concernés.

1.4 Un scénario possible de l'évolution de la matière

La matière est répartie au sein de la Galaxie de façon non homogène. Le milieu interstellaire lui-même est composé de plusieurs phases ayant des densités, des températures et des volumes différents. Il renferme en particulier des nuages moléculaires très denses et très froids. La grande majorité de la matière est sous forme gazeuse, le reste se trouvant sous forme de poussières solides (silicates et composés carbonés) pouvant s'entourer, dans les nuages sombres, d'un manteau d'éléments volatils appelés "glaces sales" interstellaires.

Ces glaces apparaissent sur les grains par condensation d'atomes ou de molécules diatomiques formées en phase gazeuse (CO) suivie de réactions d'hydrogénation et d'oxydation. Des glaces simples sont alors formées et sont observables en infrarouge dans plusieurs sources astrophysiques, spécialement dans les objets protostellaires. On y repère principalement H₂O, CO, CO₂, CH₃OH, CH₄ ou encore NH₃ tandis que certaines espèces comme H₂CO, HCOOH, OCN⁻ et NH₄⁺ semblent avoir été formées par des mécanismes énergétiques affectant les glaces de départ (photochimie UV par exemple). De nombreuses expériences de laboratoire se sont développées depuis le début des années 1970, permettant d'interpréter les spectres astrophysiques et d'affiner notre compréhension des possibles processus se déroulant dans les nuages denses.

Lors de l'évolution de la protoétoile, le nuage se réchauffe (phase du coeur chaud moléculaire) et les glaces du manteau se subliment. On observe alors en radio de nombreuses molécules "complexes" (gazeuses), qui proviennent probablement en grande partie de la phase solide, ceci n'excluant pas certaines réactions en phase gazeuse. A ce jour, 154 molécules, ions ou radicaux interstellaires possédant de 2 à 13 atomes ont d'ailleurs été détectées.

Après expulsion la coquille de matière environnante, il n'existe plus qu'un disque de poussières autour de l'étoile jeune, à partir duquel vont pouvoir se créer des astéroïdes, des comètes et des planètes, tout en conservant de nombreux débris de taille "microscopique". Les observations, bien que biaisées en direction des sources les plus brillantes, suggèrent une relative similarité (de composition et d'abondance) entre les molécules interstellaires et cométaires. La question de l'évolution éventuelle de la matière lors de la transition de la nébuleuse présolaire au disque protoplanétaire reste cependant entière.

L'étude des seuls échantillons extraterrestres analysables in-situ (météorites et IDPs) a révélé la présence de nombreux composés organiques, dont certains considérés comme prébiotiques (acides aminés) dans les extraits insolubles et solubles suivi d'une hydrolyse acide. De plus, la plupart des expériences de laboratoire examinant (ex-situ) la composition du résidu organique consécutif au réchauffement à température ambiante d'un mélange d'analogues de glace interstellaire photolysé en UV, ont été réalisées après hydrolyse acide de ce résidu. Dans cette thèse nous nous proposons d'étudier les deux aspects (sans et avec hydrolyse acide), en

commençant par l'étude de la partie soluble non hydrolysée de résidus organiques (recherche de molécules, comparaison avec la matière météoritique soluble, spectrométrie de masse) puis en finissant par la recherche d'acides aminés dans des résidus organiques hydrolysés, en particulier avec la création d'excès énantiomériques induits par irradiation asymétrique avec de la lumière UV polarisée circulairement.

Avant d'aborder ces thèmes, je commencerai tout d'abord par présenter dans la prochaine partie le dispositif expérimental utilisé à l'IAS ainsi que différentes analyses infrarouges in-situ des analogues de glaces interstellaires et du résidu organique.

Chapitre 2

Approche expérimentale à l'IAS

Sommaire

2.1	Nécessité et pertinence des expériences de laboratoire	35
2.2	Le dispositif expérimental MICMOC	36
2.2.1	Le cryostat	37
2.2.2	La lampe UV	39
2.2.3	Le spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	39
2.3	Protocole expérimental : description d'une expérience standard	43

2.1 Nécessité et pertinence des expériences de laboratoire

Les premières observations infrarouges des glaces interstellaires dans les nuages moléculaires ont rapidement montré la nécessité d'une approche complémentaire en laboratoire afin d'aider à la compréhension et à l'interprétation des spectres concernant la composition, la structure et même l'évolution de ces glaces. En effet, le spectre infrarouge d'un mélange moléculaire ne résulte pas forcément de la simple superposition des spectres moléculaires individuels, les différentes espèces s'influençant entre elles et pouvant changer la forme des bandes, décaler spectralement leur maximum d'intensité ou même faire apparaître de nouvelles raies. Un autre aspect important vient du fait que l'on observe des sources astrophysiques le long d'une ligne de visée dont les conditions physiques et chimiques peuvent varier. A cela peut aussi s'ajouter un problème de transfert de rayonnement, la profondeur optique des nuages observés variant avec la longueur d'onde de l'observation.

Je ne reviendrai pas ici sur toutes les expériences de laboratoire évoquées au chapitre 1 qui ont permis l'identification et la quantification de l'abondance des glaces interstellaires. Il s'en dégage que le point fort de l'approche expérimentale est qu'une comparaison directe entre spectre de laboratoire et spectre astrophysique est possible (figure 2.1). La principale différence dans cet exemple se situe entre 8 et 15 μm , avec la raie saturée des silicates (constituant des grains interstellaires) qui n'est pas reproduite ici en laboratoire, cachant ainsi une partie de l'information du spectre astrophysique comme par exemple de fortes bandes de CH_3OH et NH_3 . Des expériences visant à simuler des silicates, par dépôt de silicates évaporés

sur un substrat à 300 K, ont en fait déjà été faites à l'IAS (Demyk et al. 1999; Djouadi et al. 2005). Il est envisagé à l'avenir pour nos types d'expériences d'utiliser ce genre de surfaces pour déposer les glaces, afin d'éventuellement mettre en évidence des réactions de catalyse hétérogène. Mise à part cette bande, le spectre astrophysique est globalement reproductible expérimentalement. Certaines raies, comme celle du radical HCO^\bullet par exemple, sont présentes dans le spectre de laboratoire mais pas dans celui observé. Elles constituent donc des candidats à identifier dans les spectres astrophysiques afin de valider l'approche de laboratoire et plus particulièrement divers processus comme la photo/thermochimie.

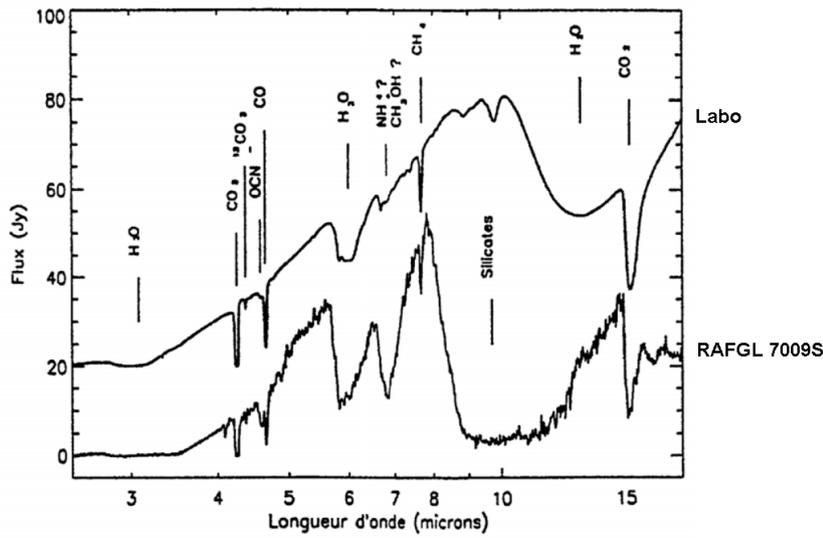


FIGURE 2.1 – Comparaison entre un spectre infrarouge d'analogues de glaces interstellaires en laboratoire et un spectre astrophysique de l'objet protostellaire massif **RAFGL 7009S** obtenu par ISO. Le spectre de laboratoire est produit à partir d'un mélange $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}:\text{CH}_4:\text{NH}_3:\text{O}_2 = 10:2:1:1:1$ irradié par photons UV à 10K (d'Hendecourt et al. 1996). Seules les raies des glaces communes aux 2 sources sont indiquées.

Dans la lignée de toutes les expériences de laboratoire effectuées depuis la fin des années 1970, l'expérience MICMOC (Matière Interstellaire et Cométaire, Molécules Organiques Complexes) a été pensée et mise en place à l'IAS par l'équipe Astrochimie et Origines depuis 2001.

2.2 Le dispositif expérimental MICMOC

L'expérience MICMOC a pour but d'étudier et de simuler l'évolution photo/thermochimique d'analogues de glaces interstellaires telle qu'elle pourrait avoir lieu dans les environnements astrophysiques, avec toutes les limites techniques et physiques inhérentes à ce genre d'expériences (vide, durée d'expérience, etc.). L'originalité vient du fait qu'il s'agit d'une approche non dirigée, un peu à la manière de celle réalisée par Stanley Miller et Harold Urey dès le début des années 1950 dans laquelle Miller réussit à produire, entre autres, des acides aminés dans des conditions plausibles de la Terre primitive (Miller 1953). Dans le même esprit, notre

système évolue librement à partir d'une "soupe primitive" d'analogues de glaces interstellaires soumis simplement à un rayonnement UV puis à un réchauffement à température ambiante. Des conditions que l'on pense possibles et même très probables dans le MIS.

Les principaux éléments constituant le dispositif sont les suivants (Figure 2.2) :

- un cryostat
- un substrat porte-échantillon transparent dans l'infrarouge
- une lampe UV à décharge micro-ondes dans l'hydrogène
- un spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier
- une ligne d'introduction dans laquelle sont préparés les mélanges gazeux
- des pompes primaires et turbo-moléculaires secondaires
- une canne de transfert pour les liquides cryogéniques (hélium ou azote liquides)

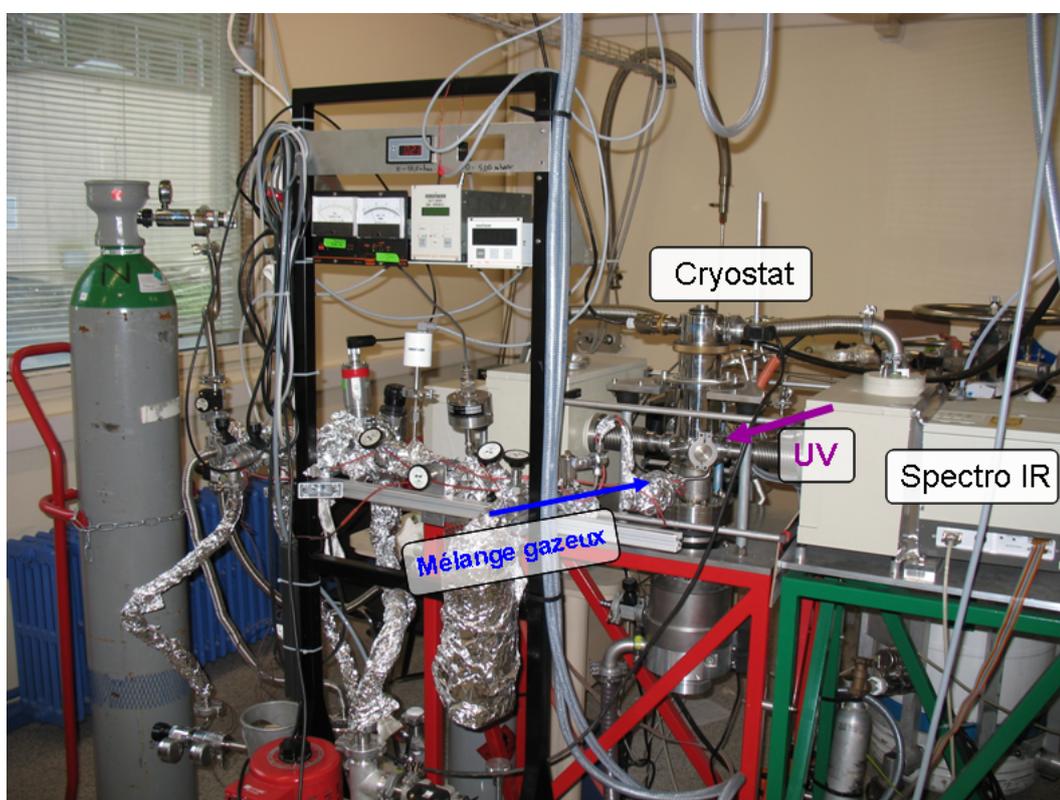


FIGURE 2.2 – Photo du dispositif expérimental MICMOC à l'IAS.

2.2.1 Le cryostat

Le cryostat consiste en une petite chambre à vide, évacuée par une pompe primaire sèche (Alcatel ACP 15G) couplée à une pompe turbo-moléculaire (Leybold Turbo Vac 361, 360 L/s) jusqu'à une pression de quelques 10^{-7} mbar (Figure 2.3). Au bout du "doigt froid" est fixé un substrat sur lequel les glaces se colleront lorsque sa température aura atteint ~ 10 ou 80

K, par transfert respectivement d'hélium ou d'azote liquides, à l'aide de la canne de transfert. La température est contrôlée tout au long de l'expérience par un thermocouple connecté à ce doigt froid. La tête du cryostat contient des zéolithes adsorbant les résidus de gaz lors du refroidissement (pompage cryogénique), abaissant la pression dans la gamme des 10^{-8} mbar à 80 K avant toute injection de gaz.

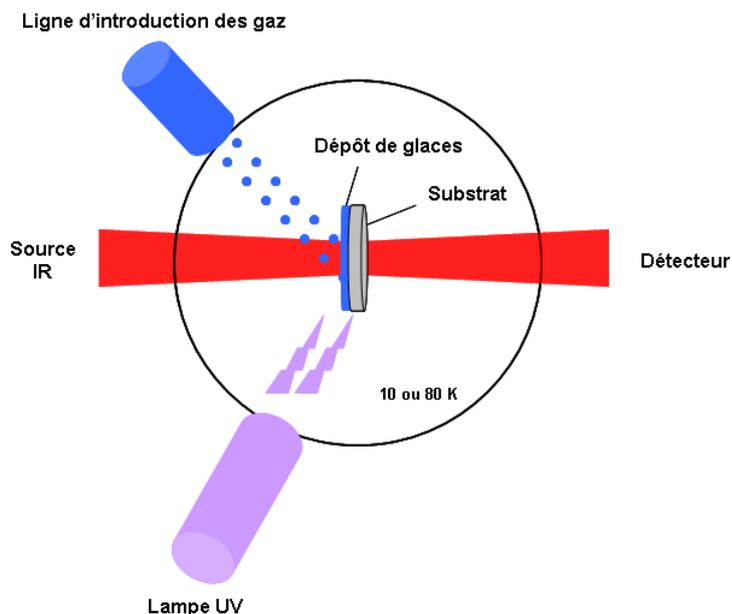


FIGURE 2.3 – **Schéma du cryostat dans l'expérience MICMOC.** Vue du dessus. Le dépôt des glaces, l'irradiation UV et le contrôle infrarouge s'effectuent simultanément.

Le substrat est une fenêtre de 20 mm de diamètre transparente dans l'infrarouge. On utilise le plus souvent une fenêtre de fluorure de magnésium (MgF_2) mais il arrive aussi, pour certaines expériences spécifiques, d'utiliser des fenêtres d'iodure de césium (CsI) ou de bromure de potassium (KBr). Les fenêtres de MgF_2 sont choisies car elles constituent le meilleur compromis entre les propriétés optiques (transmission en infrarouge jusqu'à $\sim 10 \mu\text{m}$) et chimiques (extraction des échantillons) recherchées, compte-tenu de la solubilité dans l'eau des fenêtres de KBr et de CsI. Les fenêtres de MgF_2 sont en outre réutilisables plusieurs fois après nettoyage (eau, méthanol puis polissage).

Le cryostat possède plusieurs ouvertures à travers lesquelles convergent l'arrivée du mélange gazeux qui formera les glaces, le faisceau infrarouge du spectromètre ainsi que les photons issus de la lampe UV ou d'autres sources de lumière, comme par exemple la ligne DESIRS du synchrotron SOLEIL sur laquelle a été installée plusieurs fois MICMOC (expérience Chiral MICMOC présentée au chapitre 4). La position intermédiaire de la fenêtre de MgF_2 permet d'effectuer **simultanément** le contrôle infrarouge, le dépôt et l'irradiation des glaces, ce qui est très important dans l'expérience Chiral MICMOC, en permettant une bonne estimation du rapport entre le nombre de photons UV et le nombre de molécules déposées d'une expérience donnée.

2.2.2 La lampe UV

La lampe UV à décharge d'hydrogène est en fait un plasma généré par une cavité micro-onde (Ophtos) dans un tube en pyrex où l'on fait circuler de l'hydrogène moléculaire à une pression constante de 0.5 mbar environ. Les molécules de H_2 sont dissociées ou ionisées par le chauffage intense du gaz dû à l'absorption micro-onde puis, en se recombinant, émettent dans l'UV, principalement aux longueurs d'onde 121.6 nm (Lyman α) et 160 nm (Figure 2.4). Ce type de rayonnement est analogue à celui engendré par les rayons cosmiques dans les

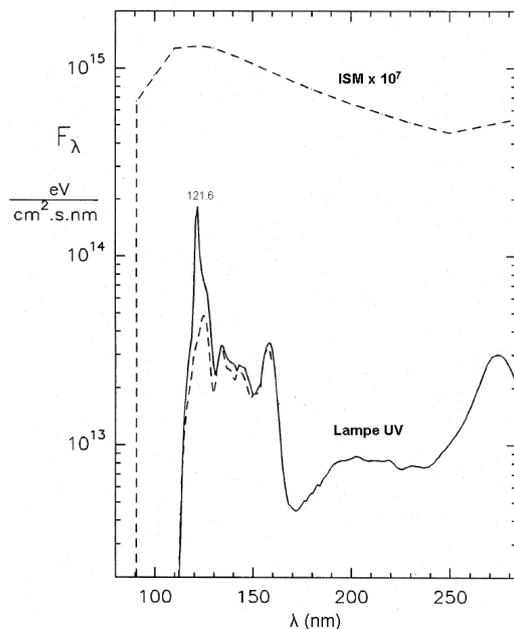


FIGURE 2.4 – **Spectre caractéristique d'émission de la lampe UV à décharge d'hydrogène.** Spectre issu de Jenniskens et al. (1993). La lampe a un flux total de $2.2 \pm 0.7 \times 10^{14}$ photons.cm⁻².s⁻¹ au niveau de l'échantillon, avec une énergie moyenne de 10 eV par photon. Le flux interstellaire diffus est multiplié par plusieurs ordres de grandeur pour comparaison.

nuages moléculaires (voir chapitre 1), l'une des sources énergétiques les plus répandues dans le MIS puisque l'hydrogène moléculaire est l'espèce la plus abondante. Le flux total de $2.2 \pm 0.7 \times 10^{14}$ photons.cm⁻².s⁻¹ au niveau de l'échantillon donné par Jenniskens et al. (1993) est similaire à celui calculé à l'IAS lors de l'étalonnage de notre lampe. Ce flux est plusieurs ordres de grandeur supérieur au flux reçu par les glaces dans les nuages moléculaires et nous en discuterons dans la section suivante. Enfin, ce flux peut être réduit d'un facteur 10 du fait des vapeurs d'huile de pompe qui salissent la fenêtre de MgF₂ séparant la lampe du cryostat. Pour prévenir de tels désagréments, cette fenêtre est très régulièrement nettoyée.

2.2.3 Le spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Le spectromètre infrarouge à l'IAS

Le contrôle infrarouge est effectué à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier (modèle Vector 22 de chez Bruker). Il fonctionne dans l'infrarouge moyen, entre 1.4 et 25 μ m (entre 7000 et 400 cm⁻¹). Sa source infrarouge est un Globar, un petit barreau de carbure de silicium chauffé à ~ 1200 K, émettant comme un corps noir et dont le maximum d'intensité se situe autour de 2.5 μ m (4000 cm⁻¹). Une adaptation du système a été réalisée, de sorte

que le cryostat contenant l'échantillon se situe sur le trajet optique, entre l'interféromètre et la chambre du détecteur (Figure 2.5). Afin d'éviter des problèmes de purge (variations de la concentration de CO_2 et de H_2O dans l'air, visibles sur le spectre infrarouge), les deux caissons entourant le cryostat sont sous vide primaire tandis que l'interféromètre est sous flux continu azote sec (N_2), en légère surpression, ce qui garantit une bonne stabilité de la réponse instrumentale sur la durée de l'expérience.

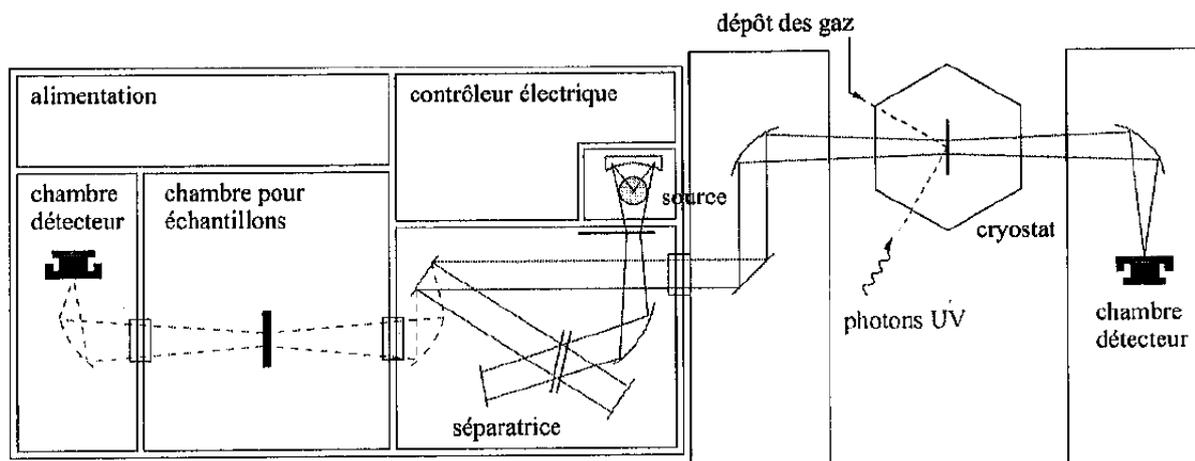


FIGURE 2.5 – **Schéma du spectromètre infrarouge.** Le cryostat contenant l'échantillon se situe sur le trajet optique, entre l'interféromètre (à gauche) et la chambre du détecteur (à droite). Schéma réalisé par M. Nuevo.

Dans l'interféromètre, le faisceau incident est séparé en deux à l'aide d'une séparatrice en KBr. Les deux faisceaux sont ensuite recombinaés après avoir été décalés d'une différence de marche Δ par un miroir mobile. Le signal recombinaé présente des franges d'interférence en fonction de la différence de marche. L'interférogramme obtenu est donc la Transformée de Fourier de la densité spectrale issue de la source. Le spectre infrarouge final est alors obtenu par Transformée de Fourier inverse, calculée par le logiciel d'acquisition et de traitement de spectres OPUS. La résolution choisie pour les expériences à l'IAS est de 2 cm^{-1} , bien adaptée à l'étude des solides et comparable à celle des spectres astrophysiques du MIS obtenus par ISO par exemple.

Principe de la spectroscopie infrarouge

L'analyse infrarouge donne accès à beaucoup d'informations concernant la composition et la quantification des espèces moléculaires présentes dans l'échantillon. Elle a aussi l'avantage d'être une technique non destructive. Cependant, elle est limitée lorsque les composés sont peu abondants ou très complexes. Elle ne peut livrer alors que des indications sur le type de liaisons mises en jeu sur des chromophores actifs en IR.

La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux

d'énergie discrets (Fadini & Schnepel 1989). Dans le cas des gaz, le spectre IR est caractérisé par de fines raies correspondant à des transitions de type rovibrationnel. Les solides ne possèdent quant à eux que des transitions vibrationnelles puisque leurs modes de rotation sont bloqués. Leur spectre IR est caractérisé par des bandes globalement bien plus larges (cette largeur variant tout de même beaucoup d'une molécule à l'autre). De manière générale, une molécule composée de N atomes possède $3N-6$ modes normaux de vibration, sauf dans le cas où cette molécule est linéaire (elle en possède alors $3N-5$). Les modes normaux des molécules polyatomiques sont indépendants les uns des autres, chacun d'entre eux impliquant des vibrations simultanées des différentes parties de la molécule. Afin qu'un mode vibrationnel dans une molécule donnée soit actif dans l'infrarouge, il doit être associé à des modifications de son dipôle permanent lors de la transition, ce qui met en jeu des problèmes de symétrie moléculaire (les molécules comme par exemple N_2 ou O_2 étant ainsi inactives en IR).

Il existe donc différents types de vibrations moléculaires :

- **L'élongation** (stretching) symétrique et anti-symétrique
- **La déformation** ou pliage dans le plan (in-plane bending) et hors du plan (out-of-plane bending)
- **La torsion** (twisting)
- **La libration**, mode de rotation empêchée de la molécule

Dans le cas de molécules diatomiques, donc linéaires, il n'existe qu'un seul mode de vibration, le mode d'élongation. On considère ainsi souvent ce type de molécule comme deux masses (m_1 et m_2), reliées par une liaison chimique covalente faisant office de ressort, oscillant autour d'une position d'équilibre. En utilisant l'approximation de l'oscillateur harmonique pour calculer sa fréquence de vibration, on obtient :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.1)$$

où k est la constante de force du mode de vibration et μ la masse réduite de la molécule définie par :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.2)$$

Dans le cas d'un isotope (^{13}C pour ^{12}C), l'intensité des bandes ne change pas mais il se produit un décalage spectral que l'on peut estimer, à partir de l'équation 2.1, à :

$$\frac{\nu_{12}}{\nu_{13}} = \sqrt{\frac{k_{12} \mu_{13}}{k_{13} \mu_{12}}} \simeq \sqrt{\frac{\mu_{13}}{\mu_{12}}} \quad (2.3)$$

où ν_{12} et ν_{13} sont les fréquences de vibration des composés en ^{12}C et ^{13}C respectivement, et μ_{12} et μ_{13} leur masse réduite.

Bien que les différentes liaisons chimiques interatomiques soient influencées par la composition, l'environnement et l'état physique de la molécule, ainsi que par les forces intermoléculaires, on peut donner une bonne approximation de la position de certaines bandes courantes (en cm^{-1}) dans les spectres IR produits pendant nos expériences (Nuevo 2005) :

C-H : ~ 2900	C=C : ~ 1650	C≡C : ~ 2140	-C-H : ~ 2900
N-H : ~ 3400	C=N : ~ 1670	C≡N : ~ 2200	=C-H : ~ 3030
O-H : ~ 3600	C=O : ~ 1720	C≡O : ~ 2150	≡C-H : ~ 3150

Un spectre infrarouge est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers d'un échantillon. Il traduit sa transparence en fonction de la longueur d'onde λ (en μm) ou du nombre d'onde ν (en cm^{-1}). Elle est exprimée en terme de transmittance (T), grandeur sans dimension, qui correspond au rapport des intensités après (I) et avant (I_0) le passage du faisceau dans l'échantillon :

$$T(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0} \quad (2.4)$$

Il est à noter que la relation reliant la transmittance à l'absorbance (A) par $A = -\log(T)$, issue de la loi de Beer-Lambert, n'est valable que pour des composés dont on peut connaître la concentration, dans les liquides par exemple.

On définit plutôt la profondeur optique τ , très utilisée en astronomie, par :

$$\tau(\nu) = \ln \frac{I_0}{I(\nu)} = \sigma(\nu)nl = \sigma(\nu)N \quad (2.5)$$

avec σ la section efficace d'absorption (en $\text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$), n le nombre de molécules par unité de volume traversées par le faisceau lumineux (en cm^{-3}) et N la densité de colonne de l'échantillon (en $\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2}$).

En intégrant l'équation 2.5 sur toute la largeur d'une raie (entre ν_1 et ν_2), la densité de colonne N peut s'exprimer comme :

$$N = \frac{\int_{\nu_1}^{\nu_2} \tau(\nu) d\nu}{\int_{\nu_1}^{\nu_2} \sigma(\nu) d\nu} = \frac{\int_{\nu_1}^{\nu_2} \ln \frac{I_0}{I(\nu)} d\nu}{\mathcal{A}} \quad (2.6)$$

où \mathcal{A} est la section efficace d'absorption intégrée sur toute la raie entre ν_1 et ν_2 (en $\text{cm} \cdot \text{molecule}^{-1}$). Une liste non exhaustive des sections efficaces d'absorption intégrées de plusieurs molécules d'intérêt astrophysique et utilisée dans cette thèse est donnée dans l'annexe A.

On peut d'ailleurs approximer le numérateur de l'équation 2.6 par (d'Hendecourt & Allamandola 1986) :

$$\int_{\nu_1}^{\nu_2} \ln \frac{I_0}{I(\nu)} d\nu \simeq \tau_{max} \Delta\nu_{1/2} \quad (2.7)$$

où τ_{max} vaut $\ln(I_0/I)$ au maximum de la bande et $\Delta\nu_{1/2}$ sa largeur à mi-hauteur (FWHM).

La connaissance des sections efficaces d'absorptions intégrées de chaque bande permet alors d'estimer l'abondance des différentes molécules présentes sur la ligne de visée d'un télescope ou dans les échantillons en laboratoire, et ces grandeurs, si non saturées, sont directement et quantitativement comparables.

2.3 Protocole expérimental : description d'une expérience standard

Une expérience peut démarrer lorsque le cryostat a atteint une pression assez basse (dans la gamme des 10^{-7} mbar). La canne de transfert est alors mise en place et le refroidissement, à l'azote ou à l'hélium liquide, débute. Il dure environ deux heures, le temps que la température soit totalement stabilisée sur l'ensemble du substrat (fenêtre de MgF_2). Il est ensuite possible de commencer le dépôt des gaz qui formeront les glaces.

Le mélange des gaz est effectué préalablement (quelques dizaines de minutes à quelques heures avant le début du dépôt) dans une ligne de mélange (appelée aussi ligne d'introduction), évacuée par une pompe primaire couplée à une pompe turbo moléculaire jusqu'à une pression de quelques 10^{-6} mbar. Les différents composés qui ont été utilisés pour former ces mélanges sont :

- eau, H_2O (liquide), purifiée jusqu'à une résistivité de $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ à l'aide d'un purificateur *Millipore Direct-Q 5*
- méthanol, CH_3OH (liquide), *Aldrich*, 99.9 %
- méthanol, $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ (liquide), *Aldrich*, 99 % ^{13}C
- ammoniac, NH_3 (gaz), *Messer*, 99.98 %
- dioxyde de carbone, CO_2 (gaz), *Messer*, 99.998 %
- dioxyde de carbone, $^{13}\text{CO}_2$ (gaz), *Eurisotop*, 99.2 % ^{13}C
- monoxyde de carbone, CO (gaz), *Messer*, > 99.999 %
- méthane, CH_4 (gaz), *Messer*, 99.995 %
- acétonitrile, CH_3CN (liquide), *Aldrich*, 99.5 %
- aminoacétonitrile, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (liquide), *Aldrich*, 97 %

Le mélange effectué dépend du type d'expérience. On peut vouloir étudier uniquement des évolutions photochimiques de glaces, auquel cas les mélanges contiennent rarement plus de deux molécules différentes. Lorsque l'on veut produire des résidus organiques, les mélanges doivent respecter deux critères :

- contenir les 4 éléments C, H, O et N, indispensables pour pouvoir former des molécules organiques complexes, constituantes du résidu
- approcher la composition et les rapports d'abondances des glaces observées dans le MIS.

Une fois le mélange déterminé - la plupart du temps il comporte au moins trois molécules comme par exemple $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3 = 2:1:1$ (les chiffres indiquant les proportions relatives de chaque composé) - il est stocké dans une bouteille en verre d'un volume d'environ 1 L, montée sur la ligne. La réalisation du mélange se fait en contrôlant les pressions partielles de chaque gaz, la pression totale dans la bouteille étant généralement de 30 à 50 mbar (cette pression variant avec le mélange choisi et la température ambiante). La pression est mesurée très précisément grâce à l'usage de jauges absolues de type "baratron".

La description qui va suivre concerne les expériences visant la production de résidus organiques. Le débit du dépôt est maîtrisé à l'aide d'une vanne (Air liquide VIP 0,1/20). On fait principalement 2 types de dépôts : soit un dépôt mince pour être transparent dans l'UV (étude

cinétique d'une réaction, mesure d'étalonnage de la lampe, mesure d'une section efficace), soit un dépôt épais pour la production de résidu organique. Dans ce dernier cas, l'irradiation UV est toujours effectuée simultanément au dépôt, afin de photolyser toute la glace et pas seulement la surface. Concrètement, on adopte en général un débit qui fait que chaque molécule déposée pourra interagir avec au moins un photon UV. Le choix du rapport exact (nombre de photons) / (nombre de molécules déposées) diffère suivant les expériences, mais il est quasiment toujours compris entre 1 et 10 (et le plus souvent proche de 1). Cette valeur est nettement plus élevée que celle que l'on peut rencontrer dans les milieux interstellaires denses et même diffus : dans les milieux les plus éteints, une molécule peut ne voir qu'un seul photon par an. Mathis et al. (1983) ont montré que 60 heures d'irradiation en laboratoire avec une lampe UV comparable à la nôtre sont équivalentes, dans les énergies correspondant à la photochimie, à 10^5 ans d'irradiation dans le milieu diffus. Dans les nuages denses, donc plus éteints, cette durée d'irradiation correspond environ au même ordre de grandeur que leur durée de vie. Le contrôle de la vitesse du dépôt ainsi que du respect des proportions relatives des glaces est effectué grâce à la spectroscopie infrarouge, en utilisant la relation 2.6.

La durée habituelle de l'irradiation est d'environ 48 heures. Elle peut paraître a priori arbitraire mais elle ne l'est pas tout à fait. Il faut irradier et déposer suffisamment longtemps pour former une quantité analysable de résidu organique. Dans le même temps, les raies infrarouges des glaces finissent par saturer complètement le spectre au bout d'un certain temps (le temps dépend de la vitesse du dépôt), et il n'est pas recommandé de travailler sans contrôle infrarouge. De plus, comme évoqué au-dessus, cette durée est du même ordre de grandeur que la durée de vie d'un nuage moléculaire. Enfin, il y a aussi des raisons pratiques, comme la "durée de vie" du bidon de liquide cryogénique.

Suit la dernière étape, celle du réchauffement de l'échantillon. Deux méthodes sont possibles :

- un réchauffement à l'aide de la résistance chauffante interne de l'appareil servant à contrôler la température (*Lake Shore* 330). La vitesse de la remontée peut être programmée.
- un réchauffement par simple arrêt de la circulation du liquide cryogénique. Ce type de réchauffement est plus doux et plus lent (un peu plus de 24h pour arriver à température ambiante).

C'est cette dernière procédure que j'ai suivie, sauf dans quelques cas précis où il n'était pas possible ou pas utile de le faire. Pendant le réchauffement, il faut surtout veiller à ne pas chauffer trop brusquement afin de ne pas détruire l'échantillon par sublimation explosive lors de la recombinaison des radicaux (d'Hendecourt et al. 1982). Généralement, l'irradiation UV est stoppée pendant cette phase mais il m'est arrivé quelques fois de la laisser jusqu'à ce que la température de l'échantillon atteigne la température ambiante (environ 24h de plus donc) pour tester une quelconque influence de cette irradiation à température plus élevée.

Lorsque toutes les glaces ont fini de sublimer, l'échantillon de matière organique est récupéré et conservé sous vide primaire, dans un dessiccateur ou dans un système transportable spécialement adapté. Sans compter le temps de pompage entre deux expériences, la durée typique d'une production de résidu organique est d'environ 72h.

Chapitre 3

Analyses infrarouges des analogues extraterrestres

Sommaire

3.1 Spectres infrarouges d'analogues de glaces interstellaires	46
3.1.1 Quelques spectres infrarouges de mélanges de glaces photolysées . . .	46
3.1.2 Formation d'acétonitrile et d'aminocétonitrile dans les glaces . . .	49
3.2 Analyses infrarouges de résidus organiques	54

La spectroscopie infrarouge est l'outil d'analyse in-situ que nous possédons à l'IAS. Elle permet, dans les glaces, d'identifier et de quantifier les molécules déposées ainsi que la plupart des espèces formées lors de la photolyse UV. Nous avons étudié, en collaboration avec J.-B. Bossa, T. Chiavassa et G. Danger de l'équipe "Spectrométries et Dynamique Moléculaire" du Laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires (PIIM) à Marseille, la formation en phase solide de deux nitriles d'intérêt prébiotique. L'acétonitrile (CH_3CN) à partir de la photolyse UV à 20 K d'éthylamine ($\text{CH}_2\text{H}_5\text{NH}_2$) et l'aminocétonitrile ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), récemment observée dans le gaz du MIS, à partir de la photolyse UV à 77 K d'acétonitrile et d'ammoniac. Si la voie de formation proposée pour l'acétonitrile apparaît une des voies possibles dans le MIS, la formation d'aminocétonitrile, bien qu'effective, semble trop peu efficace, du moins par le schéma proposé. D'autres voies sont donc à rechercher pour expliquer sa présence dans le MIS, mais elles peuvent fort bien découler aussi de processus dans les glaces tant il semble difficile d'obtenir cette molécule en phase gazeuse. Enfin, l'évolution en infrarouge du résidu organique, en particulier celle du HMT, est suivie.

3.1 Spectres infrarouges d'analogues de glaces interstellaires

La plupart des expériences ont été effectuées sur des fenêtres en MgF_2 , qui absorbent l'infrarouge pour des longueurs d'onde $\gtrsim 10 \mu\text{m}$ ($\lesssim 1000 \text{ cm}^{-1}$), c'est pourquoi beaucoup de spectres seront donnés pour des nombres d'onde allant de 4000 à 975 cm^{-1} (et pas jusqu'à 400 cm^{-1}).

Nous avons aussi le plus souvent utilisé de l'azote liquide pour refroidir le cryostat, ce qui porte la température à "seulement" 78 K, et cela pour deux raisons. La première est d'ordre économique : notre système ne recyclant pas les liquides cryogéniques, l'utilisation d'azote liquide revient beaucoup moins cher que celle d'hélium liquide. La seconde est basée sur le fait qu'il a été constaté que la température de dépôt des glaces ($\sim 10 \text{ K}$ ou $\sim 80 \text{ K}$), bien qu'ayant une influence sur le plan physique (plus grande diffusion dans les glaces à 80 K), n'avait pas ou peu d'incidence sur la production de molécules complexes au sein du résidu organique (Muñoz Caro & Schutte 2003; Nuevo et al. 2008). Cela s'explique par le fait que ces résidus complexes se forment à des températures plus élevées, lors de la phase de réchauffement de l'échantillon pendant laquelle la mobilité des espèces réactives est augmentée. Cette température exclut certains composés du mélange initial, comme CO ou CH_4 , puisqu'ils ne peuvent pas se coller sur le substrat. On peut cependant en retrouver une certaine quantité en tant que produits de photolyse, piégés dans les molécules de glace déposées.

3.1.1 Quelques spectres infrarouges de mélanges de glaces photolysées

La spectroscopie IR nous sert principalement de contrôle : contrôle du respect des proportions relatives des glaces dans le mélange, contrôle du débit de molécules déposées (donc du nombre de photons par molécule), contrôle de la photolyse effective des glaces et enfin contrôle d'éventuelles contaminations (en particulier lorsqu'on travaille avec des produits marqués isotopiquement). Ces contrôles sont particulièrement importants dans l'expérience Chiral MICMOC (chapitre 4).

Un spectre d'un mélange $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{CO} : \text{NH}_3 = 2 : 1,5 : 1 : 0,5$ d'analogues de glaces photolysées à 10 K est montré figure 3.1. En plus des raies du mélange initial, les bandes des espèces formées grâce à la photochimie UV apparaissent. Une liste des raies présentes dans le spectre est donnée dans le tableau 3.1. Toutes les raies n'y sont cependant pas répertoriées : les raies trop faibles ainsi que certaines issues d'interactions intermoléculaires n'y figurent pas. Il arrive aussi parfois qu'il y ait plusieurs contributeurs pour une même raie, par exemple pour la raie à 1460 cm^{-1} (6.85 μm) qui est formée par CH_3OH et NH_4^+ , ce qui complexifie encore le spectre.

Ce qu'on peut constater tout d'abord, c'est le nombre assez conséquent de produits de photolyse. La photochimie UV entraîne ici la formation de composés tels que CO_2 , CH_4 , H_2CO (formaldéhyde), OCN^- , NH_4^+ , HNCO , NH_2CHO (formamide), HCOOH , HCOO^- ou encore le radical HCO^\bullet . Certaines de ces espèces (HNCO , HCO^\bullet) constituent des intermédiaires qui, associées à des molécules complexes (NH_2CHO), peuvent mener à la formation de molécules plus complexes, comme par exemple l'urée (NH_2CONH_2) dans le résidu organique. Les produits de photolyse vont bien entendu dépendre du mélange initial : CO_2 est ici un produit de photolyse du CO (et du CH_3OH) mais CO aurait été un produit de photolyse du CO_2 si

Position (cm ⁻¹)	Position (μm)	Molécule associée (mode)
3701	2.70	CO₂ (combinaison)
3371	2.97	NH ₃ (élongation N-H)
3280	3.05	H ₂ O (élongation O-H)
3010	3.32	CH₄ (élongation C-H)
3000-2800	3.33-3.57	Chaînes carbonées (élongations CH₂ et CH₃)
2992	3.34	H₂CO
2960	3.38	CH ₃ OH (élongation O-H)
2885	3.47	H₂CO (élongation CH₂) - NH₃+H₂O ?
2830	3.53	CH ₃ OH (élongation CH ₃)
2725	3.67	H₂CO
2610-2500	3.83-4.00	CH ₃ OH (combinaisons)
2342	4.27	CO₂ (élongation C=O)
2277	4.39	¹³CO₂ (élongation ¹³C=O)
2260	4.42	HNCO
2167	4.62	OCN⁻ (élongation C≡N)
2138	4.68	CO (élongation C≡O)
2090	4.78	¹³ CO (élongation ¹³ C≡O)
1847	5.41	HCO•
1718	5.82	H₂CO (élongation C=O)
1691	5.91	NH₂CHO (élongation C=O)
~ 1670	~ 6	NH ₃ (déformation N-H)
1640	6.1	H ₂ O (déformation O-H)
1588	6.30	HCOO⁻
1500-1440	6.67-6.94	CH ₃ OH (déformation CH ₃)
1462	6.84	NH₄⁺ - CH₃OH
1381	7.24	HCOOH (pliage C-H)
1351	7.41	HCOO⁻ ? CH₃CHO ?
1304	7.67	CH₄ (déformation C-H)
1248	8.01	H₂CO
1124	8.90	CH ₃ OH (basculement CH ₃)
1069	9.35	NH ₃ (mode parapluie)
1028	9.73	CH ₃ OH (élongation C-O)
758	13.2	H ₂ O (libration)
660	15.2	CO ₂ (pliage O=C=O)

TABLE 3.1 – Liste des raies infrarouges observées lors de la photolyse UV à 10 K d'un mélange H₂O :CH₃OH :CO :NH₃ = 2 :1,5 :1 :0,5 d'analogues de glaces interstellaires. Le spectre infrarouge correspondant est montré dans la figure 3.1. Les raies issues de la photochimie sont en gras, les autres étant celles du mélange initial. Seules sont listées ici les raies visibles. Pour connaître l'ensemble des raies, se référer à l'annexe A.

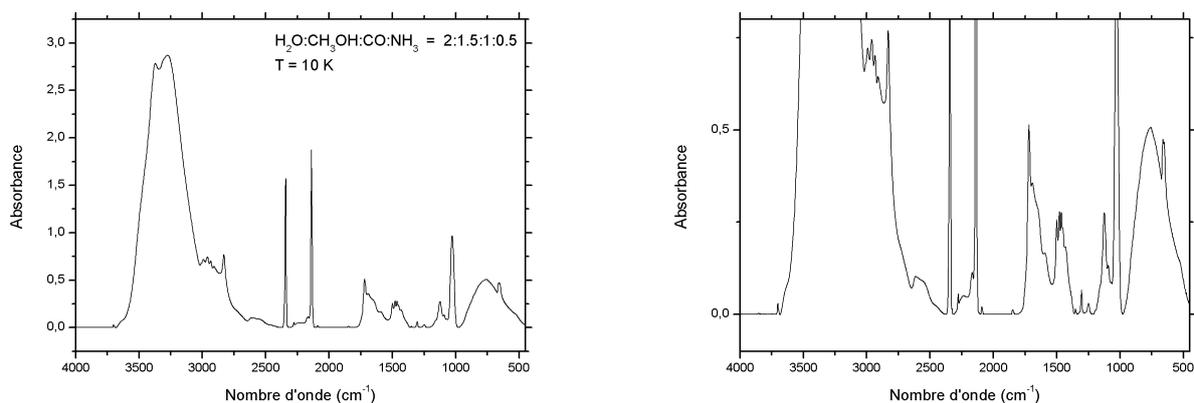


FIGURE 3.1 – Spectre infrarouge d’un mélange $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{CO} : \text{NH}_3 = 2 : 1,5 : 1 : 0,5$ d’analogues de glaces photolysées à 10 K. Le spectre est obtenu après 19h de dépôt. La figure de droite est un agrandissement. Les différentes raies sont listées dans le tableau 3.1.

ces derniers avaient été échangés dans le mélange de départ. Gardons donc en tête que ce mélange ne constitue qu’un (bon) exemple. D’ailleurs plusieurs autres spectres infrarouges de mélanges (différents) d’analogues de glaces photolysées sont présentés dans la figure 3.2, mais sans rentrer dans les détails de leur identification.

A première vue ces spectres peuvent paraître différents voire très différents pour certains mais, même si les quantités relatives de produits de photolyse peuvent varier, on retrouve très souvent les mêmes espèces (pour peu que le mélange initial contienne les éléments C, H, O et N). La température a également une influence puisqu’elle empêche certains composés de rester collés au substrat à 80 K, bien qu’on puisse constater des petites quantités de CO piégé dans des matrices d’autres composés. On peut observer que le mélange marqué en ^{13}C contient du $^{13}\text{CO}_2$ (produit de photolyse du $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$) mais aussi un peu de $^{12}\text{CO}_2$. Cette dernière espèce peut provenir de la photolyse des quelques traces de $^{12}\text{CH}_3\text{OH}$ présent dans le composé de départ. En effet, les gaz (et liquides évaporés) utilisés initialement sont très purs, mais jamais à 100 % et l’on retrouve toujours un peu de l’autre isotope dans les glaces. Plus sûrement ici, la majorité de cette ”pollution” doit provenir du système lui-même (ligne d’introduction et cryostat). Même à des vides poussés comme ceux obtenus, il est difficile d’éviter le dépôt d’ H_2O et de $^{12}\text{CO}_2$ pour des temps d’accumulation aussi longs. Néanmoins, il n’est pas nécessaire de travailler en ultra-vide puisque l’on étudie la photolyse de ”bulk” et non des réactions de surface.

Un dernier aspect intéressant concernant ces spectres, et non des moindres, est qu’ils sont reproductibles, même après photolyse UV. Un exemple à partir de cinq mélanges identiques $\text{H}_2\text{O} : ^{13}\text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3 = 2 : 1 : 1$ effectués à plusieurs semaines d’intervalle est donné figure 3.3. Chaque spectre est obtenu après 9 à 10 heures d’irradiation. On constate une remarquable similarité autant dans les raies présentes que dans leurs intensités relatives. Ce résultat est important car il valide notre approche expérimentale sur l’étude de l’évolution des analogues de glaces interstellaires en montrant qu’il est possible, malgré le grand nombre de paramètres

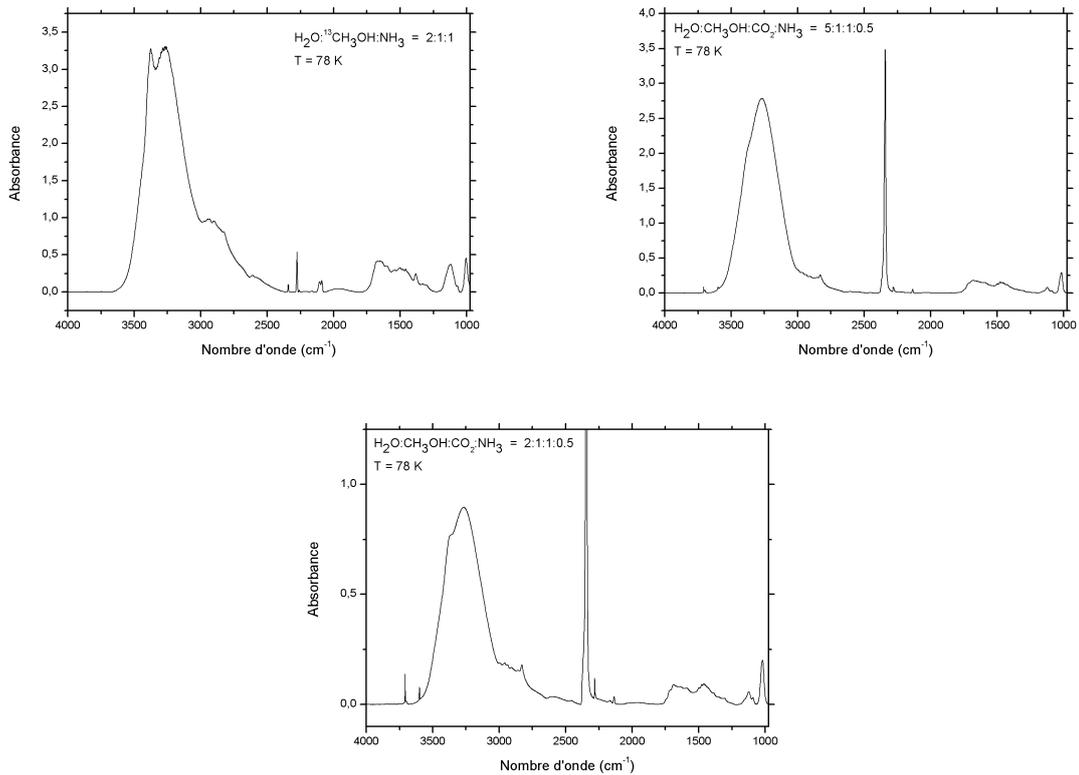


FIGURE 3.2 – Spectres infrarouges de différents mélanges d'analogues de glaces photolysées à 80 K.

libres, d'en contrôler certains.

3.1.2 Formation d'acétonitrile et d'aminocétonitrile dans les glaces

L'aminocétonitrile ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$) est une molécule très intéressante à plusieurs points de vue. Du point de vue prébiotique, elle est un précurseur, dans la réaction de Strecker, de la glycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), l'acide aminé le plus simple. D'un point de vue astrophysique, cette molécule a été observée en phase gazeuse dans le coeur chaud Sgr B2(N) avec une densité de colonne d'environ $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (Belloche et al. 2008a,b). La glycine n'a pas été observée mais cela peut venir du fait que, comme l'ont montré Ehrenfreund et al. (2001) puis Bernstein et al. (2004), les dérivés nitrilés sont beaucoup plus résistants à l'UV que leur acide aminé correspondant (aminocétonitrile pour glycine par exemple) ou que tout simplement la glycine n'existe pas dans les nuages moléculaires en tant que molécule libre. Il est ainsi possible que l'aminocétonitrile soit un précurseur de la glycine dans le MIS, les comètes et les météorites, et par conséquent la question de sa formation est d'un grand intérêt en exobiologie. Seules des études théoriques avaient été jusqu'ici menées (Xu & Wang 2007; Koch et al. 2008).

L'étude expérimentale de la formation d'aminocétonitrile a été effectuée en collaboration avec J.-B. Bossa, T. Chiavassa et G. Danger du laboratoire de Physique des Interactions Io-

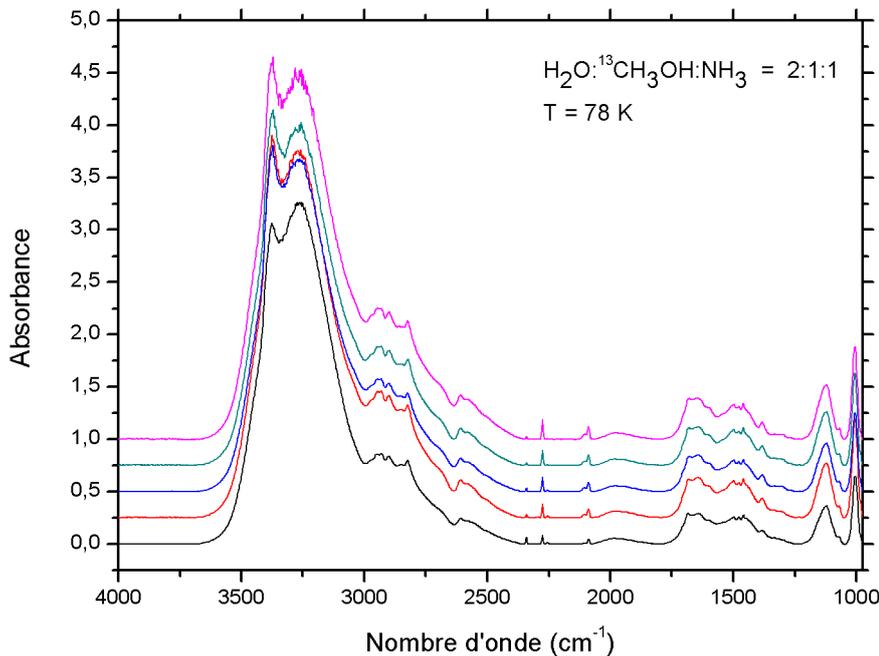


FIGURE 3.3 – Spectres infrarouges de cinq mélanges identiques d’analogues de glaces interstellaires photolysées à 80 K. Chaque spectre est obtenu après 9 à 10 heures d’irradiation d’un mélange $\text{H}_2\text{O} : ^{13}\text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3 = 2 : 1 : 1$. Ils ont été décalés arbitrairement en absorbance pour plus de clarté.

niques et Moléculaires (PIIM) à Marseille. L’essentiel des expériences ayant été réalisées au PIIM, je ne présenterai ici qu’une description rapide des expériences et des résultats, avant de discuter de leur intérêt astrophysique.

Cette étude s’inscrit dans le cadre plus large de formation photochimique de nitriles en phase solide dans le MIS à partir de molécules simples (CH_4 et NH_3), selon le schéma réactionnel :



On n’évoquera ici que les deux dernières étapes qui mènent à la formation d’acétonitrile (CH_3CN) puis ensuite d’aminoacétonitrile.

Formation d’acétonitrile à partir de la photolyse UV d’éthylamine

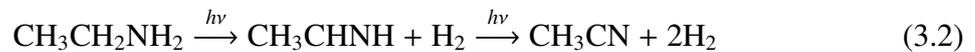
De l’éthylamine ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$) pure a été photolysée 240 min à 20 K et les produits de photolyse ont été analysés en IR et en spectrométrie de masse lors du réchauffement de l’échantillon. Ils ont été confrontés à une référence d’acétonitrile (CH_3CN), aussi photolysée et/ou réchauffée. Chacune des expériences a été refaite en utilisant l’isotopomère en ^{15}N de l’éthylamine ($\text{C}_2\text{H}_5^{15}\text{NH}_2$) et de l’acétonitrile ($\text{CH}_3\text{C}^{15}\text{N}$).

Trois éléments permettent d'affirmer que de l'acétonitrile a bien été formé :

- une bande IR à 2250 cm^{-1} (2224 cm^{-1} en ^{15}N) commune à l'éthylamine photolysée et à la référence d'acétonitrile
- une bonne corrélation a été observée, lors du chauffage jusqu'à 160 K , entre la disparition de cette bande IR et l'augmentation de la pression partielle en masse dans les 2 expériences.
- certains photoproduits de l'acétonitrile ont été aussi retrouvés dans le spectre de l'éthylamine photolysée (CH_2CNH , CH_4)

Le rendement photochimique de cette réaction a été estimé à $1,5\%$. Notre environnement étant anhydre et ainsi non représentatif du MIS, ce rendement n'est donc qu'une limite supérieure.

De l'étude infrarouge ressort que la réaction probable menant à l'acétonitrile a dû être un double processus d'élimination de H_2 :



Maintenant que nous avons réussi à produire l'acétonitrile, voyons s'il est possible de produire de l'aminoacétonitrile à partir de cette molécule et d'ammoniac.

Formation d'aminoacétonitrile à partir de la photolyse UV d'acétonitrile et d'ammoniac

Une procédure similaire à celle décrite précédemment a été utilisée dans cette étude. A savoir : un mélange d'acétonitrile (CH_3CN) et d'ammoniac (NH_3) dans des proportions relatives $4:1$ a été photolysé à 77 K et étudié en IR et en masse (lors du réchauffement). Ces données ont été confrontées à une référence d'aminoacétonitrile ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$) en IR et en masse.

L'analyse infrarouge de la photolyse de $\text{CH}_3\text{CN}:\text{NH}_3$ a révélé plusieurs photoproduits comme le radical aminyl ($\bullet\text{NH}_2$, 3234 et 1510 cm^{-1}), la céténimine (CH_2CNH , 2250 cm^{-1}), le méthyl isonitrile (CH_3NC , 2058 cm^{-1}), le méthane (CH_4 , 1301 cm^{-1}), l'ion NH_4^+ (2800 et 1495 cm^{-1}) et l'ion CN^- (2080 cm^{-1}). Cependant, le chevauchement entre la bande correspondant à la triple liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ de l'aminoacétonitrile et de l'acétonitrile ainsi qu'entre la bande correspondant à l'élongation antisymétrique NH_2 de l'aminoacétonitrile et de l'ammoniac, ne permet pas d'analyser en IR l'éventuelle formation d'aminoacétonitrile (figure 3.4).

L'analyse en masse a par contre permis d'identifier l'aminoacétonitrile comme photoproduit de CH_3CN et NH_3 . Une référence en masse lors de l'évaporation de l'aminoacétonitrile entre 180 et 220 K a tout d'abord été réalisée (figure 3.5). Deux pics caractéristiques ont été identifiés :

- un pic à $m/z=56$ correspondant à l'ion moléculaire $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}^{\bullet}$
- un pic à $m/z=55$ correspondant à l'ion fragment NH_2CHCN^+ (clivage homolytique C-H)

Une seconde référence, un mélange $\text{CH}_3\text{CN}:\text{NH}_3$ ($4:1$) non photolysé puis réchauffé, n'a montré aucune présence d'aminoacétonitrile à 208 K .

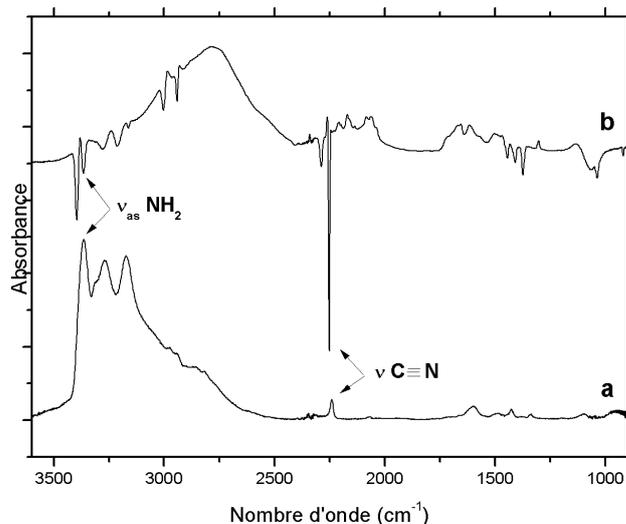


FIGURE 3.4 – Spectres IR de l’aminonitrile et du mélange d’acétonitrile et d’ammoniac photolysé. (a) Spectre de référence de l’aminonitrile à 77 K. (b) Spectre de différence représentatif des photoproduits du mélange $\text{CH}_3\text{CN}:\text{NH}_3$ (4 : 1) photolysé 240 min à 77 K.

Le mélange $\text{CH}_3\text{CN}:\text{NH}_3$ (4 : 1) photolysé a lui aussi été réchauffé jusqu’à 220 K. Les composés de départ sublimant jusqu’à 160 K, tout ce qui sublime au-dessus est un photoproduit (ou éventuellement un thermoproduit). Entre 180 et 220 K, nous avons observé une faible augmentation de la pression partielle pour les pics à $m/z=55$ et $m/z=56$, dans des proportions relatives en accord avec celles observées pour l’aminonitrile (figure 3.6a). Ceci semble donc prouver que de l’aminonitrile a bien été formé dans la phase solide par photolyse UV.

Afin de confirmer ce résultat, nous avons irradié un mélange $\text{CH}_3\text{CN} : ^{15}\text{NH}_3$ (4 : 1) dans les mêmes conditions. Lors du réchauffement, des pics caractéristiques de l’isotopomère de l’aminonitrile ($^{15}\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$) à $m/z=56$ ($^{15}\text{NH}_2\text{CHCN}^+$) et $m/z=57$ ($^{15}\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}^{+\bullet}$) devraient donc être observés. Les pressions partielles mesurées ont été extrêmement faibles (figure 3.6b), surtout pour le pic à $m/z=57$, mais on voit ou devine tout de même ces pics, laissant penser qu’il y a effectivement formation d’aminonitrile.

Le schéma réactionnel que nous proposons est donc que la photolyse d’acétonitrile (CH_3CN) et d’ammoniac (NH_3) engendrerait les radicaux cyanométhyle ($\bullet\text{CH}_2\text{CN}$) et aminyl ($\bullet\text{NH}_2$) :



Ces deux radicaux se recombinant alors pour former l’aminonitrile ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$) :



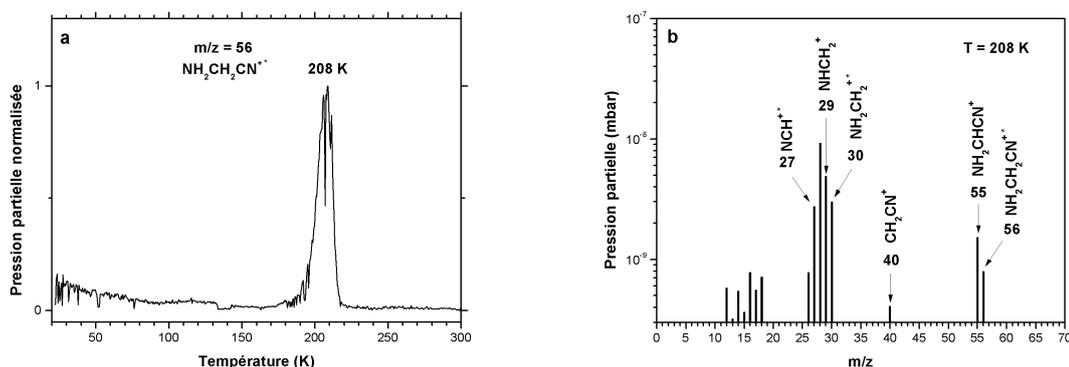


FIGURE 3.5 – Spectres de masse et de pression partielle de référence de l’aminocétonitrile. (a) Evolution de la pression partielle de la masse $m/z = 56$ en fonction de la température. Un maximum est atteint à 208 K. (b) Spectre de masse de l’aminocétonitrile à 208 K. Il possède plusieurs masses/fragments caractéristiques dont l’ion moléculaire NH₂CH₂CN⁺ à $m/z = 56$ et l’ion fragment NH₂CHCN⁺ à $m/z = 55$.

De telle sorte qu’on aurait la réaction globale :



Plusieurs points sont maintenant à discuter. La température utilisée dans cette étude n’est pas de 10 K comme dans la précédente mais de 77 K. Elle a été choisie afin d’obtenir une plus grande mobilité des photoproduits et ainsi favoriser un meilleur rendement photochimique. Nous avons récemment refait des expériences similaires à 20 K et ces dernières ont permis la formation de quantité semblables d’aminocétonitrile. La température (20 ou 77 K) ne joue donc pas un rôle prépondérant ici. Dans le même ordre d’idées, l’excès d’acétonitrile était également censé favoriser la formation d’aminocétonitrile.

Si l’aminocétonitrile a bien été formé, les très faibles pressions partielles enregistrées, malgré les ”conditions favorables” évoquées juste avant, nous indiquent un rendement photochimique largement inférieur au %. On en déduit que cette voie de formation en phase solide n’est sans doute pas la plus efficace et qu’il doit exister d’autres voies en phase solide et/ou en phase gazeuse. Il faut cependant souligner que celle-ci est la seule démontrée expérimentalement en phase solide à ce jour.

L’aminocétonitrile, l’acétonitrile, l’ammoniac et l’éthylamine ont tous été observés dans des sources astrophysiques. L’aminocétonitrile en phase gazeuse dans le coeur chaud moléculaire Sgr B2(N) avec une densité de colonne d’environ $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (Belloche et al. 2008a,b). L’acétonitrile en phase gazeuse également, dans la même source avec une densité de colonne d’environ $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ (Belloche et al. 2009), mais aussi dans d’autres coeurs chauds avec une densité de colonne moindre de $1.4\text{-}3.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (Remijan et al. 2004). L’éthylamine a été identifiée dans les grains de la comète Wild 2 après hydrolyse acide (Glavin et al. 2008)

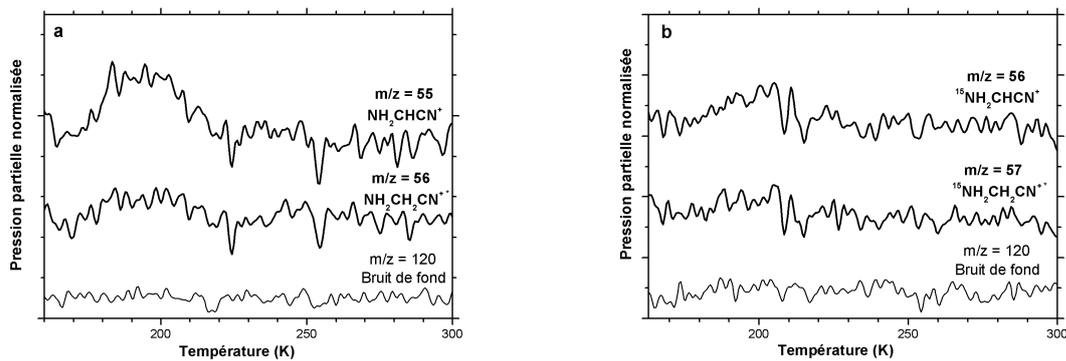


FIGURE 3.6 – Evolution de la pression partielle en fonction de la température à partir d'un mélange de glaces d'acétonitrile et d'ammoniac photolysées. Les pics à $m/z=55$ et $m/z=56$ correspondent aux masses/fragments caractéristiques de l'aminoacétonitrile tandis que le bruit de fond est représenté par $m/z=120$. (a) Mélange $\text{CH}_3\text{CN}:\text{NH}_3$ (4 : 1) photolysé 240 min à 77 K puis réchauffé jusqu'à 300 K. (b) Mélange $\text{CH}_3\text{CN} :^{15}\text{NH}_3$ (4 : 1) photolysé 240 min à 77 K puis réchauffé jusqu'à 300 K.

mais n'a pas été observé dans le MIS et une limite supérieure à sa densité de colonne de $(1-8) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ dans la source Sgr B2(N) a été calculée (Aponi et al. 2008). Enfin, l'ammoniac a été observé en phase solide dans les objets proto-stellaires (voir chapitre 1). Le fait d'observer beaucoup plus d'acétonitrile que d'aminoacétonitrile (deux ordres de grandeur), montre la cohérence d'étudier la formation d'aminoacétonitrile à partir d'acétonitrile et d'ammoniac. Le fait de ne pas observer d'éthylamine dans le MIS peut signifier que la formation d'acétonitrile à partir d'éthylamine n'est probablement pas la seule voie. Des voies de formation à partir de molécules plus simples ont d'ailleurs déjà été proposées (Huntress & Mitchell 1979; Lara et al. 1996).

Enfin, l'observation dans les coeurs chauds moléculaires de certaines molécules non encore détectées à ce jour comme l'éthylamine ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$) ou certaines imines, par exemple l'éthanimine (CH_3CHNH) intervenant dans notre schéma lors de la photolyse de l'éthylamine, permettrait de corroborer ou d'infirmer les voies proposées ici.

3.2 Analyses infrarouges de résidus organiques

Une fois la température du cryostat revenue aux alentours de la température ambiante et après dégazage des derniers composés volatils, un résidu organique semi-réfractaire est clairement visible sur le substrat. La figure 3.7 présente des spectres infrarouges de résidus organiques issus de plusieurs mélanges différents d'analogues de glaces interstellaires photolysées à 80 K, dont la plupart des bandes sont identifiées dans le tableau 3.2. Les résidus 1 et 2 ont été fabriqués à partir du même mélange initial (la seule différence provenant du nombre de photons UV reçus par molécules déposées). Comme pour les glaces, ces deux résidus sont sensiblement identiques et prouvent donc que ces expériences sont reproductibles dans leur totalité

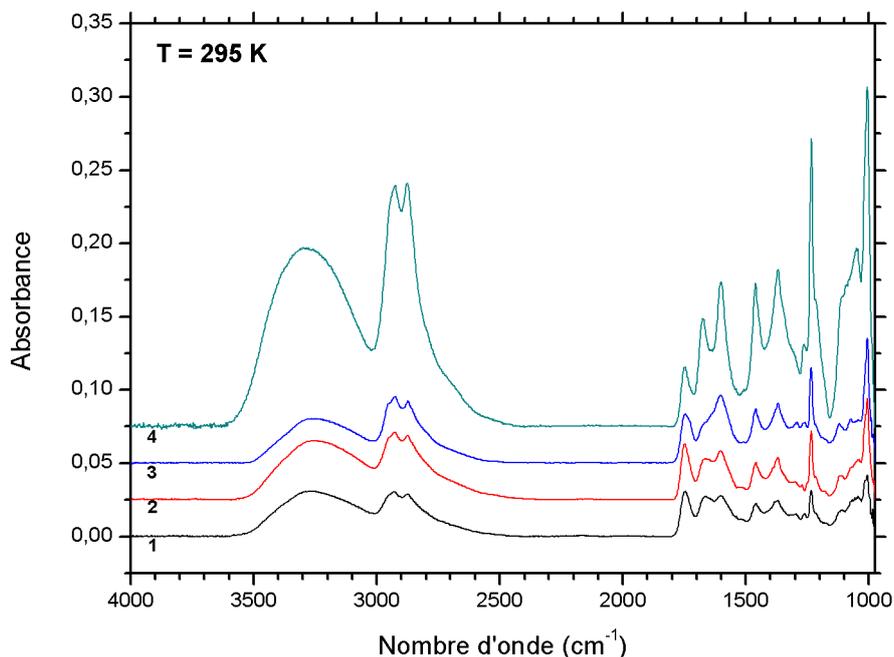


FIGURE 3.7 – Spectres infrarouges de résidus organiques issus de quatre mélanges différents d’analogues de glaces interstellaires photolysées à 80 K. Chaque spectre est obtenu après 48 heures d’irradiation et 24h de réchauffement. Ils ont été décalés arbitrairement en absorbance pour plus de clarté. Une liste des différentes raies est donnée dans le tableau 3.2.

- 1 : mélange $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3 = 2 : 1 : 1 : 0,5$
 2 : mélange $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3 = 2 : 1 : 1 : 0,5$
 3 : mélange $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3 = 5 : 1 : 1 : 0,5$
 4 : mélange $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3 = 2 : 1 : 1$

(étape de photolyse et de réchauffement). Concernant des mélanges différents, les spectres IR des résidus montrent de même un aspect similaire, en tout cas pour ce qui est des raies présentes. Leur intensité relative peut néanmoins varier assez fortement d’un spectre à l’autre.

Comme on peut le voir dans le tableau 3.2, très peu de molécules sont identifiées dans le résidu. Très souvent les bandes ne sont associées qu’à des fonctions organiques très variées (alcools, acides carboxyliques, amines, esters, amides, etc...). L’interprétation est en outre rendue difficile par le fait que certaines bandes ont plusieurs contributeurs, comme par exemple la bande large entre 3600 et 3000 cm^{-1} (liaisons O-H et N-H) et celles à ~ 2925 et $\sim 2875 \text{ cm}^{-1}$ (chaînes carbonées CH_3/CH_2), couramment appelées en astronomie la raie à $3.4 \mu\text{m}$. De nombreuses raies, dont certaines non attribuées, sont également présentes entre 1750 et 1000 cm^{-1} , montrant la diversité et la complexité des molécules dans le résidu. Les seules molécules

Position (cm ⁻¹)	Position (μm)	Molécule / Groupement associé (mode)
3600 - 3000	2.78 - 3.33	alcools, acides carboxyliques (élongations O-H) et amines (élongations N-H) ^{a,b}
2957 - 2945	3.38 - 3.40	chaînes carbonées (élongations CH ₃)
2926 - 2923	3.42	HMT (2ν ₁₉ , ν ₂ +ν ₁₉) ^c
		et chaînes aliphatiques (élongations asym. CH ₂) ^b
2875 - 2872	3.48	HMT (élongation CH ₂ ν ₁₈) ^c , NH ₄ ⁺ (2ν ₄) ^a
		et chaînes aliphatiques (élongations sym. CH ₂) ^b
2150 *	4.65	nitriles (élongation C≡N) ?
1750 - 1745	5.71 - 5.73	esters (élongation C=O) ^a
1675 - 1665	5.97 - 6.00	amides (élongations C=O) ^{a,c}
1603 - 1599	6.24 - 6.25	amides, NH ₂ contenant du POM ^{a,c}
1461 - 1458	6.84 - 6.86	NH ₄ ⁺ (ν ₄) ^a
		et groupes méthyle et méthylène (déformation C-H) ^c
1370	7.3	HMT (cisaillement C-H) ^c
1235 - 1233	8.1	HMT (élongation C-N ν ₂₁) ^c
1006	9.94	HMT (élongation C-N ν ₂₂) ^c

TABLE 3.2 – Liste des raies infrarouges observées dans les résidus organiques de la figure 3.7.

(*) : cette raie n'est observée qu'après photolyse UV d'un résidu.

^a Muñoz Caro & Schutte (2003) ; ^b Muñoz Caro & Dartois (2009) ; ^c Bernstein et al. (1995)

clairement identifiées sont l'hexaméthylènetetramine (HMT), l'ion ammonium NH₄⁺ et du polyoxyméthylène (POM). Le HMT est d'ailleurs l'un des composés spécifiques les plus abondants du résidu (Muñoz Caro et al. 2004) et peut même représenter jusqu'à 50 % de sa masse totale qui est d'environ 100 μg. Cette valeur a été mesurée de manière précise sur un de nos échantillons où la masse de HMT a été déduite des bandes IR (HMT est un produit commercial), et comparée aux pesées de la fenêtre de MgF₂ avec le résidu puis nettoyée, donc sans le résidu.

Une expérience visant à produire une grande quantité de résidu a été réalisée, dans le but de détecter éventuellement plus d'acides aminés (après hydrolyse acide) que dans les précédentes expériences (Bernstein et al. 2002; Muñoz Caro et al. 2002; Nuevo et al. 2008). Elle consiste en fait à accumuler plusieurs échantillons identiques les uns sur les autres. Afin d'éviter toute confusion avec une contamination biologique, le mélange initial H₂O : ¹³CH₃OH : NH₃ = 2 : 1 : 1 a été marqué isotopiquement. Cinq expériences consécutives de 48h d'irradiation UV à 80 K suivies de 24h de réchauffement à température ambiante ont été menées, dont les spectres IR sont présentés figure 3.3. Le meilleur spectre IR du résidu global a été obtenu après quatre cycles (figure 3.8). En effet, lors de la cinquième expérience, une partie du résidu final a disparu. Elle s'est probablement décrochée sous l'effet de la gravité (la fenêtre étant perpendiculaire à l'horizontale), du fait de sa consistance "huileuse" et donc de sa probable faible cohésion avec la surface. La configuration de notre système ne semble donc pas pouvoir pro-

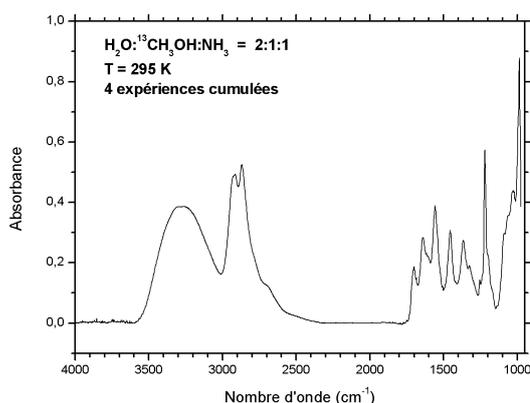


FIGURE 3.8 – Spectre infrarouge d'un résidu organique issu de quatre expériences cumulées d'irradiation UV à 80 K d'un mélange $\text{H}_2\text{O} : ^{13}\text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3 = 2 : 1 : 1$ d'analogues de glaces interstellaires..

duire plus qu'une certaine quantité absolue de résidu.

En vue d'analyses futures, les échantillons sont extraits du cryostat puis stockés sous vide dans un dessiccateur pendant parfois plusieurs mois. Les conditions de conservation ont-elles un effet notable sur la composition du résidu ? La figure 3.9 montre les spectres IR d'un résidu obtenu après 48h d'irradiation UV d'un mélange $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3 = 2 : 1 : 1 : 0,5$ et réchauffement à température ambiante.

L'influence de l'UV sur le résidu lui-même est visible sur la deuxième courbe : une petite raie à 2150 cm^{-1} peut-être due à des nitriles (HCN ?) a poussé, ainsi qu'une autre vers 1660 cm^{-1} . On constate d'autre part une destruction d'environ 30% de la bosse entre 3600 et 3000 cm^{-1} et d'environ 50% de la raie à 1750 cm^{-1} attribuée à une liaison ester (élongation $\text{C}=\text{O}$). La raie vers 1600 cm^{-1} , tout comme celle vers 1460 cm^{-1} diminuent légèrement également. En revanche, les raies attribuées au HMT semblent résistantes à l'irradiation UV.

Après six mois de conservation sous vide, le résidu s'est un peu modifié. La large bande entre 3600 et 3000 cm^{-1} a presque doublé pendant que la raie vers 1670 cm^{-1} croissait elle aussi de façon significative. Des liaisons O-H issues de l'eau atmosphérique pourrait expliquer la première modification, car le résidu a été au contact de l'air quelques minutes lors son l'extraction vers le dessiccateur. De plus, il n'y a qu'un vide primaire à l'intérieur. La raie à 2150 cm^{-1} apparue après irradiation UV a complètement disparu, laissant penser qu'elle résulte d'éléments très volatils (renforçant l'idée qu'il puisse s'agir de HCN). Enfin, la dernière différence notable provient de la profondeur des raies du HMT à 1370, 1235 et 1006 cm^{-1} , qui a diminué d'environ 30 %.

Après 90h à l'air ambiant, le résidu présente une accentuation des évolutions entrevues précédemment. En particulier, la nette augmentation de la raie vers 1670 cm^{-1} attribuée à des amides pourrait s'expliquer par des réactions chimiques entre des amines et des acides carboxyliques ou des esters au contact de l'air, bandes qui diminuent effectivement. Il faut ajouter à cela une diminution des raies à 2925 et 2875 cm^{-1} et un changement de profil de la zone entre 1235 et 1005 cm^{-1} (entre les deux raies du HMT). Le HMT ne semble plus présent qu'en faible quantité. S'est-il évaporé ou a-t-il réagi avec l'air pour former de nouveaux composés ?

Les conditions de conservation du résidu semblent ainsi avoir une influence sur sa compo-

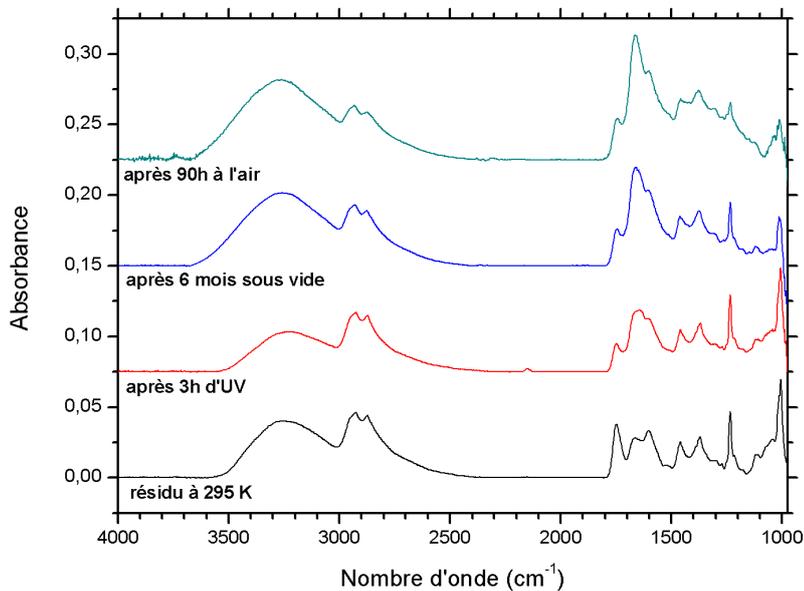


FIGURE 3.9 – **Spectres infrarouges de l'influence de l'UV et de l'air sur un résidu organique.** Le résidu a été obtenu après 48h d'irradiation UV d'un mélange $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3 = 2:1:1:0,5$ et réchauffement à température ambiante. Les spectres ont été décalés arbitrairement en absorbance pour plus de clarté.

sition et une grande attention devrait y être apportée.

L'analyse infrarouge permet donc de deviner la variété et la complexité des molécules organiques présentes au sein des résidus en identifiant beaucoup de fonctions diverses telles que des alcools, des acides carboxyliques, des amines, des esters ou encore des amides. Néanmoins, très peu de molécules individuelles sont identifiées. En outre, ce type d'analyse est incapable de repérer les signatures spectrales de molécules dont l'abondance serait faible, comme par exemple des précurseurs d'acides aminés ou des bases nucléiques. Des techniques d'analyses chimiques ex-situ sont alors indispensables pour la recherche de ce type de molécules.

Chapitre 4

Excès énantiomériques photo-induits à partir de glaces "interstellaires" initialement achirales

Sommaire

4.1	Introduction	60
4.1.1	Des molécules d'intérêt biologique	60
4.1.2	Chiralité et excès énantiomériques	62
4.1.3	Homochiralité et excès énantiomériques dans les météorites	64
4.2	Analyses GC×GC-TOFMS d'acides aminés	68
4.2.1	Principe du GC×GC-TOFMS	68
4.2.2	Recherche d'acides aminés dans un résidu "épais"	70
4.3	Production d'excès énantiomériques par UV-CPL sur SOLEIL	73
4.3.1	Description de Chiral-MICMOC à SOLEIL	73
4.3.2	Protocole expérimental et méthode d'intégration	76
4.3.3	Résultats	78
4.3.4	Discussion	79

Les organismes vivants n'utilisent que des acides aminés dans leur configuration énantiomérique L pour fabriquer les protéines et l'origine de cette asymétrie reste encore inconnue. Nous avons monté notre dispositif expérimental sur la ligne DESIRS du synchrotron SOLEIL afin d'étudier l'induction asymétrique de l'UV-CPL sur les produits d'irradiation d'analogues de glaces "sales" interstellaires. Les analyses en GC×GC-TOFMS ont montré l'apparition d'excès énantiomériques (e.e.s) significatifs jusqu'à 1.34 % pour l'alanine, où les signes et les valeurs absolues des excès sont directement reliés à la polarisation et au nombre de "photons chiraux" par molécule déposée. Ce résultat, en conformité avec les excès L mesurés dans les acides aminés météoritiques α -hydrogénés, supporte un scénario astrophysique dans lequel un matériau organique avec un faible excès L initial aurait été fabriqué en environnement extraterrestre puis apporté sur la Terre primitive et serait ainsi à l'origine de l'asymétrie biomoléculaire

terrestre. Le mécanisme exact de formation des e.e.s (synthèse ou dégradation asymétrique) n'est pas tranché. Ce résultat suggère par ailleurs une influence directe de la photochimie UV dans le MIS, qui serait ensuite rapportée dans la nébuleuse solaire, cette dernière ayant probablement été formée dans une région de formation d'étoiles massives. Cette étude a été réalisée en collaboration avec L. Nahon (Synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette), U. Meierhenrich, C. Meinert et J.-J. Filippi (Laboratoire de Chimie des Molécules Bioactives et des Arômes, Nice)

4.1 Introduction

Depuis la synthèse abiotique de l'urée par Wöhler en 1828, les premières expériences de Miller (1953) et le livre de Schrödinger (1944), on sait que les molécules du vivant obéissent aux lois de la physique et que toutes peuvent être synthétisées de manière abiotique. Seule leur organisation ultérieure vers des processus biochimiques pose le vrai problème lié à l'origine de la vie. Je me contente ici simplement d'introduire les molécules d'intérêt biologiques les plus simples qui sont synthétisées pour l'essentiel par des processus non directifs en prenant simplement en considération des environnements et des actions sur eux, relativement simples à réaliser en laboratoire, par exemple dans le cadre des expériences décrites dans cette thèse.

4.1.1 Des molécules d'intérêt biologique

Les **bases nucléiques** (autrement appelées bases azotées ou nucléobases) sont des molécules constitutives de l'ADN et de l'ARN, par l'intermédiaires des nucléotides. Les nucléotides sont composés d'une base nucléique, d'un sucre (désoxyribose pour l'ADN et ribose pour l'ARN) et d'un acide phosphorique. Un brin d'ADN est alors formé par la combinaison d'un grand nombre de nucléotides. C'est ensuite par liaison hydrogène entre paire de bases nucléiques que sont liés les deux brins de l'hélice d'ADN.

Il existe cinq bases principales présentes dans l'ADN et l'ARN, divisées en deux familles :

- les bases puriques : adénine (A) et guanine (G), qui contiennent deux cycles
- les bases pyrimidiques : thymine (T), cytosine (C) et uracile (U), qui contiennent un seul cycle

Ces bases azotées ont été détectées dans la météorite de Murchison (Martins et al. 2003; Glavin & Bada 2004) mais jamais encore dans les résidus organiques produits en laboratoire.

Un **acide aminé** est une molécule organique possédant un squelette carboné et comprenant deux fonctions : une fonction acide carboxylique (-COOH) et une fonction amine (-NH₂). Une représentation schématique en est donnée figure 4.1. La position des atomes de carbone par rapport au groupe carboxyle est dénotée par une lettre, le premier relié étant en position α , etc... Lorsque le groupe amine se situe sur ce carbone α , on parle d'un acide α -aminé.

Les acides α -aminés sont intéressants d'un point de vue biologique car ils constituent les composants de base des peptides et des protéines. En effet, ces derniers sont des biopolymères construits à partir d'une ou plusieurs chaînes d'acides aminés, relié entre eux par des liaisons peptidiques (liaisons covalentes entre les fonctions amine et carboxylique de deux

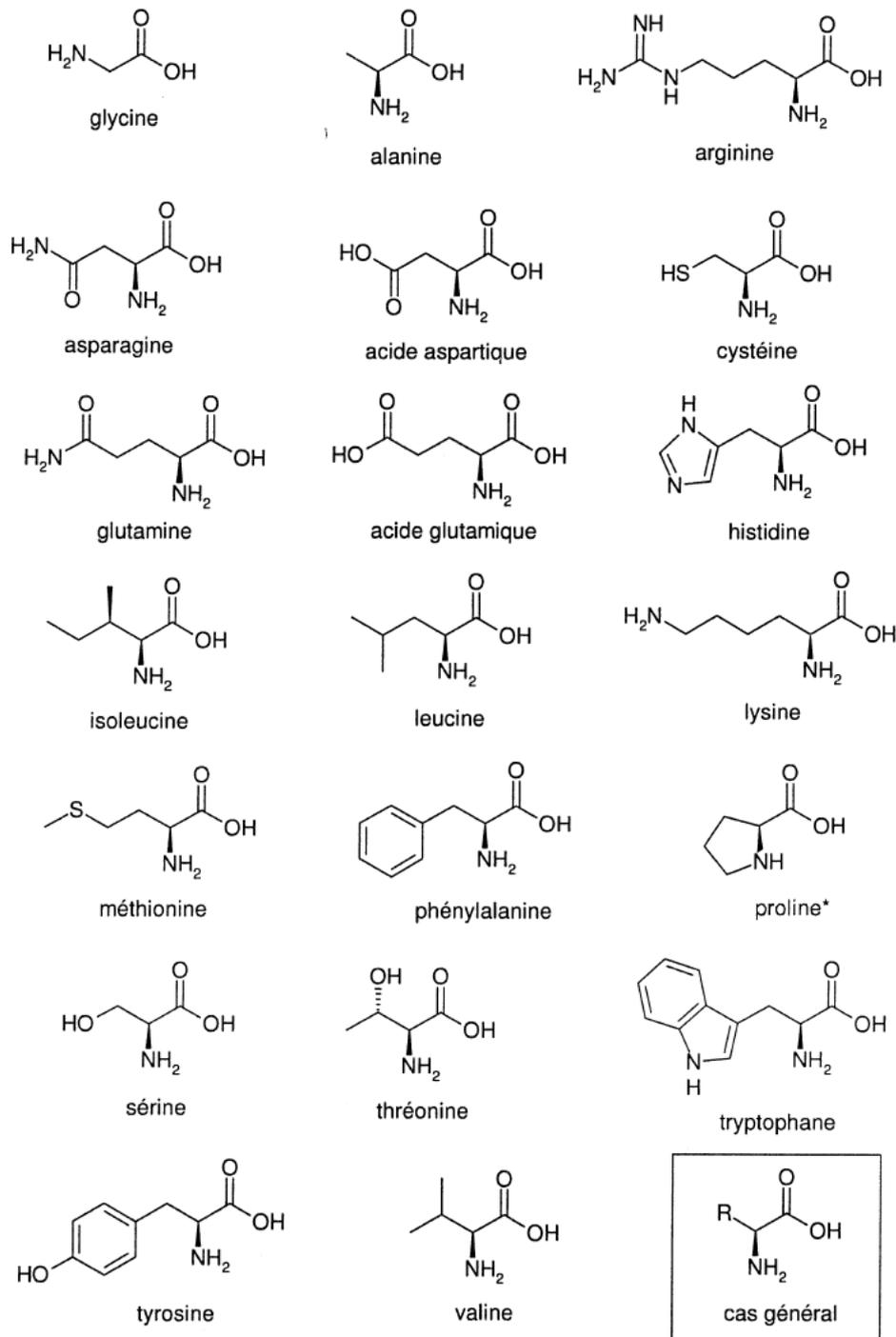


FIGURE 4.1 – **Structure des 20 acides aminés protéiques.** Ils sont tous construits suivant la même structure, à l'exception de la proline. La glycine est quant à elle le seul acide aminé protéique non chiral. Schéma issu de Nuevo (2005).

acides aminés). Sur la centaine d'acides aminés connus (terrestres et extraterrestres), on retrouve "seulement" 20+2 acides aminés protéiques (ou plus généralement utilisés par le code génétique) différents : alanine (Ala), arginine (Arg), asparagine (Asn), acide aspartique (Asp), cystéine (Cys), glutamate (Glu), glutamine (Gln), glycine (Gly), histidine (His), isoleucine (Ile), leucine (Leu), lysine (Lys), méthionine (Met), phénylalanine (Phe), proline (Pro), pyrrolisine (Pyl), sélénocystéine (Sec), sérine (Ser), thréonine (Thr), tryptophane (Trp), tyrosine (Tyr) et valine (Val). Il existe aussi d'autres acides aminés biologiques "libres", présents dans les tissus ou dans les parois bactériennes, comme par exemple la sarcosine, l'acide α -aminobutyrique, la β -alanine, l'acide 2,3-diaminopropanoïque (DAP), l'isovaline ou encore la norvaline.

4.1.2 Chiralité et excès énantiomériques

Excepté la glycine, tous les acides aminés protéiques sont chiraux. On dit qu'une molécule est chirale (du terme grec *cheir* signifiant main) lorsqu'elle n'est pas superposable à son image dans un miroir, à la manière de nos deux mains, images miroir l'une de l'autre et donc non superposables (figure 4.2). Seules les molécules présentant une asymétrie sont chirales (dans le

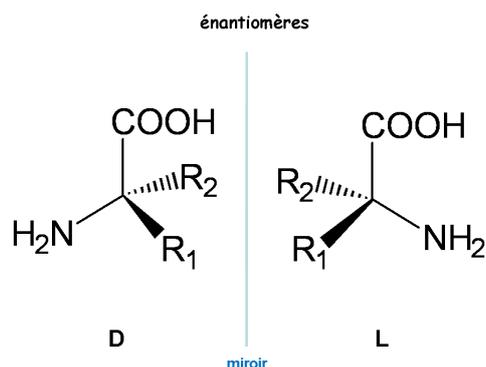


FIGURE 4.2 – Les deux énantiomères L et D d'une molécule chirale. Ici, un acide aminé chirale sous sa forme générale.

cas des acides aminés un carbone asymétrique lié à quatre substituants différents) et constituent en fait la majorité d'entre elles. Les deux molécules images sont alors appelées énantiomères D et L, selon la configuration spatiale de leurs atomes (ou R et S, qui devient la notation la plus courante car elle n'est pas relative au glycéraldéhyde).

Bien qu'étant deux molécules distinctes, les deux énantiomères possèdent des propriétés (non vectorielles) physiques et chimiques identiques : par exemple les mêmes tensions de vapeur, points d'ébullition, spectres IR ou de masse. En revanche, ils interagissent différemment avec de la lumière polarisée linéairement et sont dits alors optiquement actifs. En effet, chaque énantiomère fera tourner le plan de polarisation du photon avec un angle de même valeur absolue mais dans un sens différent, horaire (énantiomère (+) ou dextrogyre ou *d*) ou anti-horaire (énantiomère (-) ou lévogyre ou *l*). C'est d'ailleurs grâce à leur propriétés optiques que le phénomène de chiralité a été observé la première fois par J.-B. Biot en 1815 puis a été relié directement aux molécules du "vivant" par L. Pasteur en 1848. Remarquons au passage que la notation D/L n'est reliée en aucune manière à la notation (+)/(-) et donc que par exemple, l'énantiomère D n'a pas plus de raisons, à priori, que le L d'être dextrogyre.

Il existe une grande quantité de molécules chirales dans la nature, qu'on trouve généralement en proportions égales pour chaque énantiomère. Un tel mélange est appelé mélange racémique et ne présente pas d'activité optique, chaque rotation du plan de polarisation de la lumière induite par un énantiomère étant compensée par l'autre. Le terme racémique vient de "l'acide racémique" que Pasteur identifia comme étant un mélange de deux stéréo-isomères de l'acide tartrique.

Il faut cependant avoir à l'esprit qu'en fait un mélange racémique n'est quasiment jamais composé d'exactly le même nombre d'énantiomères L et D. Il y aura toujours statistiquement un des deux énantiomères qui sera en excès par rapport à l'autre, selon une déviation standard valant $\frac{\sqrt{n}}{n}$, n étant le nombre total de molécules. Dans le cas d'une mole de molécules, $n=N_A$ et cet écart-type vaut environ 10^{-12} . Dans des proportions qui nous concernent, c'est-à-dire de l'ordre de quelques nmol pour les acides aminés issus de la photolyse d'analogues de glaces interstellaires, l'écart-type est d'environ 10^{-8} . Cette distribution statistique n'est généralement pas mesurable et n'a pas d'effet sur l'activité optique du mélange.

Lorsque un des deux énantiomères est en quantité significativement plus importante que l'autre, on parle d'excès énantiomérique (e.e.), exprimé en pourcentage de l'espèce en excès. On calcule sa valeur de la manière suivante :

$$ee_L(\%) = \frac{L - D}{L + D} \times 100 \quad \text{ou} \quad ee_D(\%) = \frac{D - L}{L + D} \times 100 = -ee_L \quad (4.1)$$

L et D désignant respectivement la concentration de chaque énantiomère.

Un tel mélange présente alors une activité optique et son pouvoir de rotation dépend de la fraction de l'espèce en excès. Il est ainsi possible de connaître directement l'e.e. à partir de la mesure de ce pouvoir de rotation.

Chaque polarisation (droite ou gauche) de la lumière circulairement polarisée (CPL pour Circularly Polarized Light) est absorbée différemment par les énantiomères d'une molécule chirale. Cette propriété est appelée le dichroïsme circulaire (CD pour Circular Dichroism). On a alors :

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{RCPL} - \varepsilon_{LCPL} \quad (4.2)$$

avec $\Delta\varepsilon$ le dichroïsme circulaire et ε les coefficients d'absorption.

On peut définir alors le facteur d'anisotropie g (appelé aussi le facteur d'asymétrie), dépendant de la longueur d'onde et de l'énantiomère considérés, comme :

$$g = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\Delta\varepsilon}{(\varepsilon_{RCPL} + \varepsilon_{LCPL})/2} \quad (4.3)$$

Ce facteur permet de déterminer, combiné au taux de photolyse, l'e.e. maximal atteignable lors d'une photo-destruction asymétrique d'une molécule chirale donnée. Plus sa valeur est grande, plus l'e.e. sera grand. Parmi les acides aminés protéiques, c'est la leucine qui présente le facteur d'anisotropie le plus élevé ($g=0.0244$) et c'est pour cela qu'elle a souvent été choisie pour les expériences de photolyse énantiosélective (Flores et al. 1977).

Des spectres d'absorptions spécifiques à chaque énantiomère peuvent être réalisés (figure 4.3) dans plusieurs longueurs d'onde (UV, visible, proche IR, IR). Le spectre CD nous permet

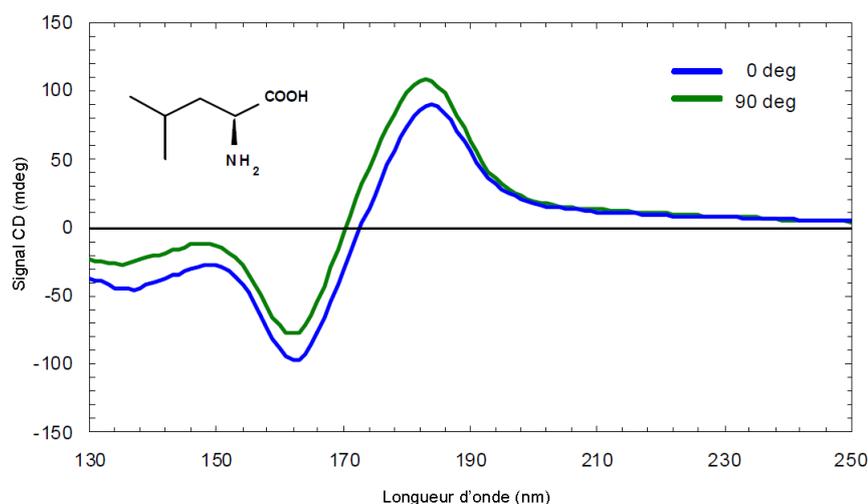


FIGURE 4.3 – **Spectre VUV de dichroïsme circulaire (CD) de la L-leucine en phase solide.** Spectre d'un film amorphe de L-leucine sublimée, mesuré au synchrotron ISA à Aarhus (Danemark) et issu de Meinert et al. (2010). L'échantillon a aussi été tourné de 90° par rapport à l'axe du faisceau dans le but de minimiser la biréfringence VUV et le dichroïsme linéaire du signal.

donc de savoir à quelles longueurs d'onde un énantiomère absorbe préférentiellement la CPL.

Un cas limite d'excès énantiomérique est atteint quand il ne reste plus qu'une seule configuration (L ou D) de l'espèce chirale étudiée. On parle alors d'homochiralité. Ce genre de situation se rencontre parfois dans la nature, en particulier dans certaines molécules du vivant.

4.1.3 Homochiralité et excès énantiomériques dans les météorites

Dès le milieu du 19e siècle, Pasteur remarqua que les acides aminés protéiques, utilisés par le vivant, n'étaient présents qu'à travers leur énantiomère L. Les acides nucléiques, composants de l'ADN et l'ARN, n'utilisent quant à eux que les énantiomères D de leurs sucres. Certaines réactions biochimiques sont ainsi énantiosélectives, c'est-à-dire qu'elles sont spécifiquement orientées dans l'espace et parviennent alors à sélectionner un énantiomère plutôt qu'un autre. Bien que l'origine de l'homochiralité biomoléculaire ne soit toujours pas comprise, elle est souvent considérée comme l'un des critères essentiels à la vie (Brack & Spach 1987). On distingue deux grands types de théories cherchant à expliquer cette homochiralité : les théories biotiques et les théories abiotiques.

Les théories **biotiques** postulent que c'est la vie elle-même qui, à partir d'un milieu racémique, a orienté son évolution vers l'homochiralité, pour une meilleure efficacité ou d'autres raisons (voir la revue de Bonner (1991)). Nous nous focaliserons ici sur les théories abiotiques puisque c'est l'une d'entre elles que nous avons retenu pour cette étude. De plus, plusieurs indices laisseraient penser que l'homochiralité est plutôt un pré-requis à la vie, comme par exemple le fait que certaines protéines (repliées en feuillets β) sont incapables de se former

en présence d'un mélange racémique d'acides aminés (Brack & Spach 1979; Bonner & Bean 2000).

Les théories **abiotiques** supposent que le développement de l'homochiralité s'est effectué avant l'apparition de la vie sur Terre. Il en existe un grand nombre, que l'on peut classer en deux catégories (Bonner 1991) : des mécanismes **aléatoires** d'un côté et des mécanismes **déterministes** de l'autre. La plupart de ces mécanismes produirait un petit excès énantiomérique, qui serait suivi par une phase d'amplification résultant d'un autre processus physico-chimique. Les processus d'amplification qui ont été suggérés sont très divers, de l'évaporation, la cristallisation, la polymérisation ou encore la flottaison à l'autocatalyse asymétrique. Ce dernier procédé a montré qu'à partir d'un petit e.e. d'environ 2 %, des réactions d'autocatalyse favorisant un énantiomère permettait d'atteindre un e.e. jusqu'à 88 % (Soai et al. 1995; Shibata et al. 1998).

Les mécanismes aléatoires consistent en des processus non dirigés qui provoqueraient une asymétrie au départ en faveur d'un des énantiomères. Parmi les mécanismes couramment proposés, on trouve la rupture de symétrie spontanée, la cristallisation asymétrique, la synthèse asymétrique dans des cristaux chiraux, l'adsorption asymétrique suivie de catalyse sur du quartz et enfin l'adsorption asymétrique et la polymérisation sur des argiles. Le point faible de ces processus est que même s'ils peuvent être existants et efficaces au niveau local, il faudrait qu'une asymétrie identique se produise dans plusieurs autres lieux pour avoir un effet au niveau global, ce qui est très peu probable.

Les mécanismes déterministes impliquent l'interaction d'une substance prochirale ou racémique avec une force physique externe non-aléatoire, "chirale" ou asymétrique par nature. On distingue deux types de processus : les processus universels (entre autres la violation de parité dans la force électrofaible ou l'interaction avec des particules chirales) et les processus temporels et/ou régionaux (l'interaction avec un champ électrique, magnétique ou gravitationnel ou encore avec de la lumière UV polarisée circulairement). La violation de parité, en particulier la différence d'énergie de deux énantiomères qui en résulte (appelée PVED pour Parity-Violation Energy Difference) est en fait extrêmement faible, de l'ordre de 10^{-19} à 10^{-18} eV. Elle a cependant l'avantage de favoriser intrinsèquement (sur le plan de la stabilité énergétique) l'énantiomère L des acides aminés et dans plusieurs cas la forme D des riboses.

Dans cette thèse nous avons privilégié et testé, comme mécanisme pouvant induire des excès énantiomériques, l'interaction avec de la lumière UV polarisée circulairement (UV-CPL). En effet, lorsque de l'UV-CPL est reçue par une substance racémique, l'énantiomère ayant le coefficient d'absorption le plus élevé sera préférentiellement photo-détruit ou photosynthétisé, ce qui résultera, au bout d'un certain temps, en une quantité plus importante de l'un par rapport à l'autre. L'une des premières expériences de photo-dissociation par UV-CPL fut réalisée par Balavoine et al. (1974) à partir d'un mélange racémique de camphre. Ils obtinrent, après 99 % de destruction de l'échantillon, un excès énantiomérique de 19.9 ± 2 %, en accord avec les calculs théoriques. Appliqué à des molécules prébiotiques, des e.e.s ont été mesurés de $+ 3.48 \pm 0.25$ % à $- 4.68 \pm 0.46$ % après photodestruction par UV-CPL à 212.8 nm de 95% de leucine racémique en solution acide (Flores et al. 1977; Bonner & Bean 2000). Le phénomène fonctionne aussi avec de la lumière polarisée elliptiquement (EPL), mais est

moins efficace que la CPL (Bonner & Bean 2000). D'autres expériences ont été effectuées sur de la leucine en phase solide (forme amorphe) sans être pour l'instant totalement concluantes (Meierhenrich et al. 2005).

Depuis une quarantaine d'années déjà, des dizaines d'acides aminés ont été retrouvés, après hydrolyse acide, dans des météorites, et plus spécifiquement dans les chondrites carbonées (Kvenvolden et al. 1970; Cronin & Moore 1971; Cronin & Pizzarello 1983; Martins et al. 2007). Grâce aux rapports isotopiques (^{13}C , ^{15}N , D) et au fait que certains n'existent pas sur Terre, leur origine extraterrestre a pu être démontrée (Cronin & Chang 1993; Engel & Macko 1997; Pizzarello et al. 2004; Pizzarello & Holmes 2009) et ainsi lever une grande partie des doutes sur une possible contamination terrestre (Engel & Nagy 1982; Bada et al. 1983). Des acides diaminés ont même été détectés dans la météorite de Murchison (Meierhenrich et al. 2004). Ce type d'acides aminés a été proposé comme étant les briques des acides peptidiques nucléiques (APN), un matériel génétique ayant peut-être existé avant l'ARN et l'ADN (Nielsen 1993).

Bien que la plupart des acides aminés aient été observés en quantité racémique, certains d'entre eux présentent des excès énantiomériques significatifs de leur forme L (uniquement), dans la partie soluble de la météorite. C'est le cas pour six acides aminés α -méthylés des météorites de Murchison (Engel & Macko 1997; Cronin & Pizzarello 1997, 1999; Pizzarello et al. 2003) et de Murray (Cronin & Pizzarello 1999). Des e.e.s ont aussi été retrouvés dans la météorite d'Orgueil. Les plus forts excès (jusqu'à 18.5 ± 2.6 % pour l'isovaline) ne peuvent être expliqués uniquement par un mécanisme tel que l'UV-CPL, et un processus d'amplification par altération aqueuse dans le corps parent a été proposé (Glavin & Dworkin 2009). Le fait que finalement peu d'acides aminés présentent des e.e.s est souvent expliqué par une racémisation due à l'impact des météorites avec la Terre (Bertrand et al. 2009). Ces e.e.s ne pourraient ainsi être en fait que des limites inférieures.

L'origine, forcément interstellaire ou interplanétaire, de ces excès énantiomériques est encore inconnue mais parmi les mécanismes proposés figure en bonne place l'effet de l'UV-CPL (Rubenstein et al. 1983). Dans cette hypothèse, l'asymétrie se transfère de l'échelle astronomique à l'échelle moléculaire. Quelles peuvent être les sources d'UV-CPL dans le milieu interstellaire ?

Les premiers objets qui ont été proposés pouvoir fournir de l'UV-CPL furent les étoiles à neutrons (formées lors des supernovae), par leur rayonnement synchrotron associé (Bonner & Rubenstein 1987). Plus particulièrement les plérions (nébuleuses soumises au vent pulsé des pulsars) dont le seul cas connu dans la Galaxie se situe dans la nébuleuse du Crabe, et l'émission non-thermique du pulsar lui-même seraient les sources possibles. On s'est cependant vite rendu-compte qu'en fait elles ne produisaient pas ou extrêmement peu (< 0.1 % dans le visible) de lumière polarisée circulairement (Bailey 2001).

La seconde catégorie de sources envisagées sont les naines blanches magnétiques. Dans les systèmes doubles, une naine blanche possédant un champ magnétique intense (10^7 à 10^8 G) accrète de la matière de son compagnon produisant alors une émission cyclotron (contrepartie non relativiste de l'émission synchrotron) dans les régions chaudes près des pôles magnétiques

de la naine blanche. On peut observer alors un rayonnement CPL, dans le visible, entre 10 et 30 % (et même jusqu'à 50%) mais elle peut changer de signe sur des échelles de temps très courtes et donc la polarisation moyenne reçue sera finalement bien inférieure (Bailey et al. 1995). De leur côté, les naines blanches magnétiques isolées sont probablement les sources les plus communes de CPL, cette polarisation variant de 6 à 12 % au maximum. Même si ces sources présentent des taux élevés de CPL, leur point faible est que seules 2 % des naines blanches sont magnétiques et qu'en plus elles ne sont à priori pas ou plus reliées à des nuages moléculaires (Bailey 2001).

Les dernières sources communément considérées sont les nébuleuses par réflexion, à l'intérieur desquelles la lumière, initialement non polarisée ou polarisée linéairement, peut être diffusée (diffusion de Mie) par des grains, non sphériques et alignés par un champ magnétique, et se retrouver alors polarisée circulairement. Une telle situation a été observée dans l'objet OMC-1 de la nébuleuse d'Orion, région de formation d'étoiles de masses élevées, par Bailey et al. (1998). Ils mesurèrent dans l'IR un taux de CPL de 17 %, confirmé récemment par Fukue et al. (2010), qui ont montré que la zone concernée est d'une taille très largement supérieure à celle du Système Solaire. Ces observations sont nécessairement effectuées dans l'IR et pas dans l'UV car cette dernière lumière est absorbée intégralement par la poussière du nuage moléculaire. Des études théoriques ont néanmoins montré que s'il y a de la CPL dans l'IR, il doit y avoir très probablement aussi de l'UV-CPL dans des taux sinon égaux, du moins à peine inférieurs (Lucas et al. 2005; Buschermöhle et al. 2005).

Les nébuleuses par réflexion semblent être les sources les plus probables d'UV-CPL, d'autant plus qu'elles sont, par définition, reliées directement à de la matière organique. Un point important à souligner est que la lumière UV émise n'est certainement pas monochromatique, mais se situe plutôt dans une gamme assez large de longueur d'onde. L'effet énantiosélectif global sur une espèce chirale pourrait donc être considérablement amoindri. En effet, lorsque l'on intègre sur l'ensemble du domaine de longueur d'onde du spectre CD, la règle de conservation de l'énergie implique que le résultat global soit nul (Cerf & Jorissen 2000; Jorissen & Cerf 2002). Cependant, si l'on considère le spectre électronique (UV, proche UV) influençant la photochimie, cette règle n'est évidemment plus valide et un effet net de la polarisation circulaire (droite ou gauche) peut effectivement être conservée. Il faut enfin ajouter à cela que les taux observés ne sont jamais de 100 % mais plutôt d'un ordre de grandeur en dessous, ce qui limite encore une fois l'efficacité du processus.

L'UV-CPL fait donc partie des mécanismes déterministes dans le sens où un phénomène physique, ici des photons polarisés circulairement (appelés parfois "photons chiraux"), oriente de façon déterminée vers une asymétrie. En revanche, l'hélicité du rayonnement UV est à priori aléatoire puisqu'elle dépendra des conditions physiques du système (alignement des grains, émission périodique des naines blanches, etc.). Cela implique qu'elle a dû être homogène à l'échelle du Système Solaire. De plus, la CPL n'est observée que dans des régions où l'on rencontre des étoiles massives et il est important de noter que le matériau à partir duquel s'est formé le Soleil a sûrement subi l'influence d'étoiles massives car il a été retrouvé des produits d'isotopes radioactifs à courte durée de vie dans des météorites, provenant probablement d'une supernova voisine (Duprat & Tatischeff 2007; Tatischeff et al. 2010; Dauphas et al. 2010). Si l'origine des e.e.s dans les météorites provient d'un phénomène comme

l'UV-CPL, un test puissant de cette hypothèse serait donc de détecter aussi des excès L (et uniquement L) dans les comètes, ce qui est effectivement le cas pour l'instant pour les acides aminés météoritiques. L'instrument COSAC à bord de ROSETTA permettra peut-être d'y apporter une réponse.

Des expériences visant à simuler l'effet de l'UV-CPL sur la synthèse et/ou la photo-destruction de molécules organiques, afin d'obtenir des e.e.s sur des acides aminés ont été réalisées récemment. Nuevo et al. (2006) ont testé un scénario astrophysique précis en irradiant au Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE) avec de l'UV-CPL à 167 nm des analogues de glaces interstellaires. Leurs résultats concernant la production d'e.e.s d'acide aminés se sont cependant révélés non concluants ($ee_L \approx 1\% \pm 1\%$ à 3 σ). De leur côté, Takano et al. (2007) ont aussi produits des acides aminés à partir de protons, mais sans e.e.s significatifs à la suite d'une irradiation avec UV-CPL et sans que leur expérience ne rentre dans un cadre astrophysique précis. Dans cette thèse, nous reprenons le même type d'expériences que celles effectuées par Nuevo et al. (2006), en utilisant cette fois-ci l'UV-CPL fournie par le synchrotron SOLEIL (Gif-sur-Yvette, France) sur la ligne DESIRS et une nouvelle technique très récente et puissante d'analyse GC×GC-MS que nous allons évoquer maintenant.

4.2 Analyses GC×GC-TOFMS d'acides aminés

4.2.1 Principe du GC×GC-TOFMS

La chromatographie gazeuse multi-dimensionnelle est, dans son principe général, identique à la chromatographie classique (chapitre 5, section 5.2) : un échantillon liquide est injecté puis vaporisé et séparé à l'aide de colonnes capillaires, puis analysé (le plus souvent par un spectromètre de masse). La particularité de la double dimension est qu'il n'y a plus une mais deux colonnes, montées "en série" et reliées par un modulateur, menant à une double séparation de l'échantillon. Les deux phases de séparation sont choisies "orthogonales", c'est-à-dire le plus souvent une phase polaire et une non-polaire. A la sortie de la seconde colonne, l'échantillon est analysé par spectrométrie de masse à temps de vol. Un schéma de l'appareil est montré figure 4.4. De manière un peu plus détaillée, le trajet d'un échantillon s'effectue de la façon suivante : une faible quantité (de l'ordre du μL) est envoyée dans l'injecteur qui fait se vaporiser l'échantillon grâce à sa température élevée (230 °C). Les molécules sont entraînées, à l'aide d'un gaz porteur (de l'hélium), dans la première colonne qui est chauffée par un four programmable. Une première séparation de l'échantillon a lieu. Une fois que les premières molécules atteignent l'extrémité de cette colonne, une certaine quantité d'entre elles est stockée périodiquement dans le modulateur. La période de modulation est programmable (en fonction des produits analysés), et les périodes typiques sont de 2 à 6 secondes. Le piégeage des molécules s'effectue de façon thermique, par un système de "portes" froides et chaudes à l'entrée et à la sortie du modulateur. Le modulateur reconcentre une toute petite partie de l'échantillon éluant de la première colonne (correspondant à la période de modulation) avant de la transmettre à la deuxième colonne. Les molécules sont alors séparées une nouvelle

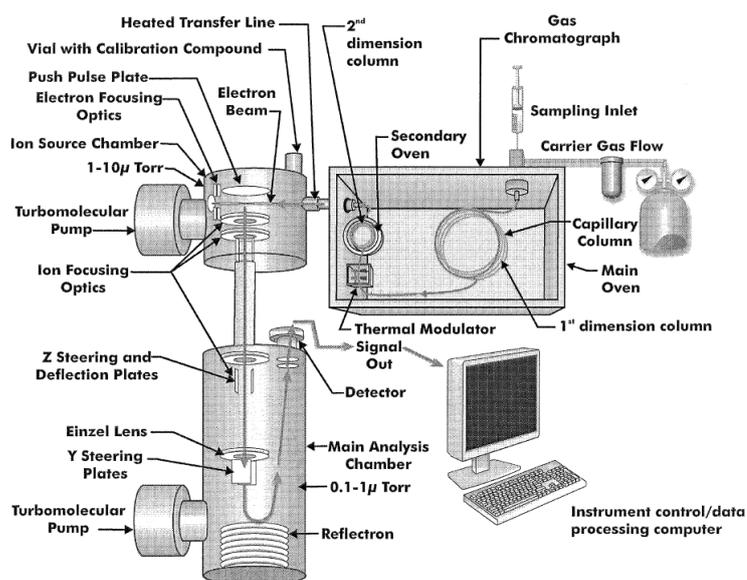


FIGURE 4.4 – Schéma du GC×GC-TOFMS, issu du manuel de l'appareil.

fois dans cette seconde colonne, beaucoup plus courte que la première, et chauffée elle aussi par un four. L'échantillon est alors analysé, à une période de 200 Hz, dans un spectromètre de masse à temps de vol muni d'un réflecteur. Le détecteur voit ainsi arriver un flux continu de molécules et les données brutes correspondent donc à un chromatogramme "classique" (1D). Le logiciel construit ensuite le chromatogramme 2D, comme montré de façon simplifiée figure 4.5. Chaque pic (du chromatogramme 2D) est ainsi composé de plusieurs sous-pics dans le chromatogramme brut (1D).

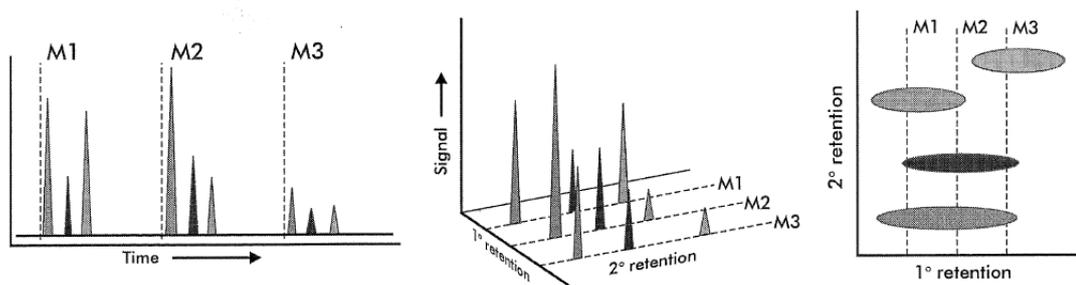


FIGURE 4.5 – Explication simplifiée de la construction du chromatogramme 2D, issu du manuel de l'appareil. Les données sont traitées et le chromatogramme généré directement par le logiciel (LECO ChromaTOF).

L'appareil utilisé est un Pegasus 4D GC×GC-TOFMS de chez LECO. Le spectromètre de masse opère à 200 Hz, dans un intervalle de masse allant de 50 à 350 uma. La première colonne est une Varian-Chrompack Chirasil-D-Val (25 m × 0.25 mm, diamètre interne de 0.12

μm) ou une Chirasil-L-Val. La seconde colonne DB Wax ($1.4 \text{ m} \times 0.1 \text{ mm}$, diamètre interne de $0.1 \mu\text{m}$).

Les avantages de cet appareil sont nombreux :

- une bien meilleure séparation des différents composés, en particulier pour les composés co-éluant dans la première dimension
- un meilleur rapport signal sur bruit, en grande partie dû à la séparation de l'échantillon et du solvant ainsi que d'éventuels co-éluant
- une meilleure sensibilité grâce au TOFMS

De manière à se représenter concrètement l'apport de cet appareil, nous allons maintenant voir les résultats d'une analyse d'un résidu organique avec ce système.

4.2.2 Recherche d'acides aminés dans un résidu "épais"

Un résidu organique "épais" a été obtenu à l'IAS, en accumulant 5 résidus sur la même fenêtre de MgF_2 . Ces résidus ont été fabriqués à chaque fois dans les mêmes conditions, c'est-à-dire même mélange initial de glaces ($\text{H}_2\text{O} : ^{13}\text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3 = 2 : 1 : 1$), même température (78 K), même durée d'irradiation ($\sim 48 \text{ h}$) et même rapport nombre de photons/nombre de molécules déposées (~ 1). La source de carbone est donc uniquement composée de ^{13}C , ce qui permet de lever tout doute concernant une contamination biologique pour les analyses ultérieures. Le spectre IR de ce résidu a déjà été montré dans le chapitre 3, figure 3.8. Contrairement aux expériences classiques (résidus couleur blanchâtre), ce résidu "épais" affichait clairement une couleur jaune, justifiant pleinement l'appellation "yellow stuff" donnée à l'époque par J.M. Greenberg. Comme déjà mentionné dans le chapitre 3, une partie du résidu final (environ $1/4$) a disparu de la fenêtre, probablement sous l'effet de la gravité et/ou d'une explosion lors du dernier réchauffement. Un résidu (une seule expérience) a été fabriqué dans les mêmes conditions sur une autre fenêtre puis le résidu "épais" et ce dernier ont été réunis pour l'analyse.

Les échantillons ainsi que les blancs ont été extraits de leur fenêtre de MgF_2 à l'aide de $4 \times 50 \mu\text{L}$ d' H_2O (Fluka, pour analyse de traces organiques) puis de $2 \times 50 \mu\text{L}$ de HCl (0.1 M) et transférés dans des fioles (réunion des deux résidus). Comme toujours pour obtenir des acides aminés et permettre leur détection, il faut hydrolyser puis fonctionnaliser nos échantillons. Pour cela, après l'évaporation de H_2O et HCl , chaque échantillon a été hydrolysé dans $300 \mu\text{L}$ de HCl (6 M) à $110 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 heures. Les échantillons sont ensuite entièrement évaporés et de l' H_2O est ajoutée et évaporée plusieurs fois ($3 \times 300 \mu\text{L}$) jusqu'à atteindre un pH de 6. Le processus de fonctionnalisation s'effectue alors en dissolvant les échantillons dans $50 \mu\text{L}$ de HCl (0.1 M) et en ajoutant $25 \mu\text{L}$ d'un mélange de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-butanol/pyridine ($3 : 1$, v/v). A cette solution, on ajoute $5 \mu\text{L}$ de chloroformate d'éthyle (EtO-COCl) pour fonctionnaliser les groupements acides carboxyliques et amines présents dans chaque acide aminé. Chaque fiole est alors fermée à l'aide de capuchons stérilisés et agitée vigoureusement pendant 10 secondes, formant alors des dérivés *N*-éthoxycarbonyl heptafluorobutyl (ECHFBE) esters d'acides aminés. Enfin, $30 \mu\text{L}$ de chloroforme sont ajoutés et les

fioles sont agitées de nouveau afin d'extraire les dérivés ECHFBE dans la phase organique.

Plusieurs injections d'1 μL sont effectuées en mode *splitless*, correspondant à l'injection des échantillons entiers. La température de l'injecteur est fixée à 230 °C. Le four primaire a été programmé de la façon suivante : 40 °C (1 min), chauffage jusqu'à 80 °C au rythme de 10 °C.min⁻¹, 80 °C (3 min), chauffage jusqu'à 130 °C au rythme de 2 °C.min⁻¹ et enfin chauffage jusqu'à 190 °C au rythme de 2 °C.min⁻¹. La température du second four a été augmentée de 30 °C par rapport au premier, avec une période de modulation de 5 secondes entre les deux colonnes. Le gaz porteur utilisé est de l'hélium avec un flux constant de 1 mL.min⁻¹.

L'injection dans le GC×GC-TOFMS nous a alors permis d'obtenir un chromatogramme en deux dimensions de l'échantillon. Je ne montrerai pas l'ensemble du chromatogramme, mais seulement une sélection des acides aminés identifiés pour l'instant (l'analyse est toujours en cours). En fait on sélectionne les masses caractéristiques des acides aminés (fonctionnalisés) identifiés, ce qui explique que plusieurs pics ne soient pas identifiés (ils possèdent une masse commune avec un ou plusieurs acides aminés détectés mais pas le même spectre de masse). Chaque identification résulte d'une comparaison stricte des temps de rétention (dans les deux dimensions) et des spectres de masse avec des standards préalablement injectés.

La figure 4.6 présente le chromatogramme contenant la majorité des acides aminés actuellement détectés, et la figure 4.7 des zoom pour les moins abondants ou ceux n'apparaissant pas dans la première figure. Les acides aminés présents dans cet échantillon sont donc au nombre de 11, classés par nombre d'atomes de carbone croissant : glycine, sarcosine, (L,D)-alanine, β -alanine, (L,D)-sérine, (L,D)-acide diamino propanoïque(DAP), N-ethylglycine, α -(L,D)-acide aminobutyrique, (L,D)-acide aspartique, (L,D)-proline et N-(2-aminoethyl)glycine. Nous avons peut-être également détecté de la norvaline mais le fait de ne pas avoir trouvé de valine nous fait douter de ce résultat. Le tableau 4.1 récapitule ces détections avec pour chaque acide aminé, leur temps de rétention (dans les 2 dimensions) ainsi que les masses/fragments caractéristiques. Les spectres de masse complets de chacun, de même que leur formules topologiques, sont présentés dans l'annexe B.

Pour les molécules chirales, la séparation des énantiomères dans les deux dimensions est nette, à l'exception de la proline pour qui un seul pic est visible (contenant les deux énantiomères). La séparation avec le solvant (qui n'est pas montré ici) permet une amélioration considérable du rapport signal/bruit et donc d'avoir des identifications plus sûres qu'en GC-MS classique.

Plusieurs pics sont encore non identifiés, soit parce que l'analyse n'est pas terminée, soit parce qu'il nous manque certains standards que nous avons commandés.

Cette étude a pour but de trouver des acides aminés encore non détectés dans les résidus organiques, continuant ainsi les recherches de Muñoz Caro et al. (2002), de Bernstein et al. (2002) et de Nuevo et al. (2008). En particulier, la présence d'acides diaminés est intéressante d'un point de vue prébiotique. En effet, le matériel génétique dont nous sommes constitué est composé actuellement d'ADN et d'ARN et il est couramment accepté que cette structure a été précédée par un matériel uniquement constitué d'ARN. Des recherches suggèrent que l'ARN serait lui-même apparu après des précurseurs, entre autres l'APN (acide peptidique nucléique)

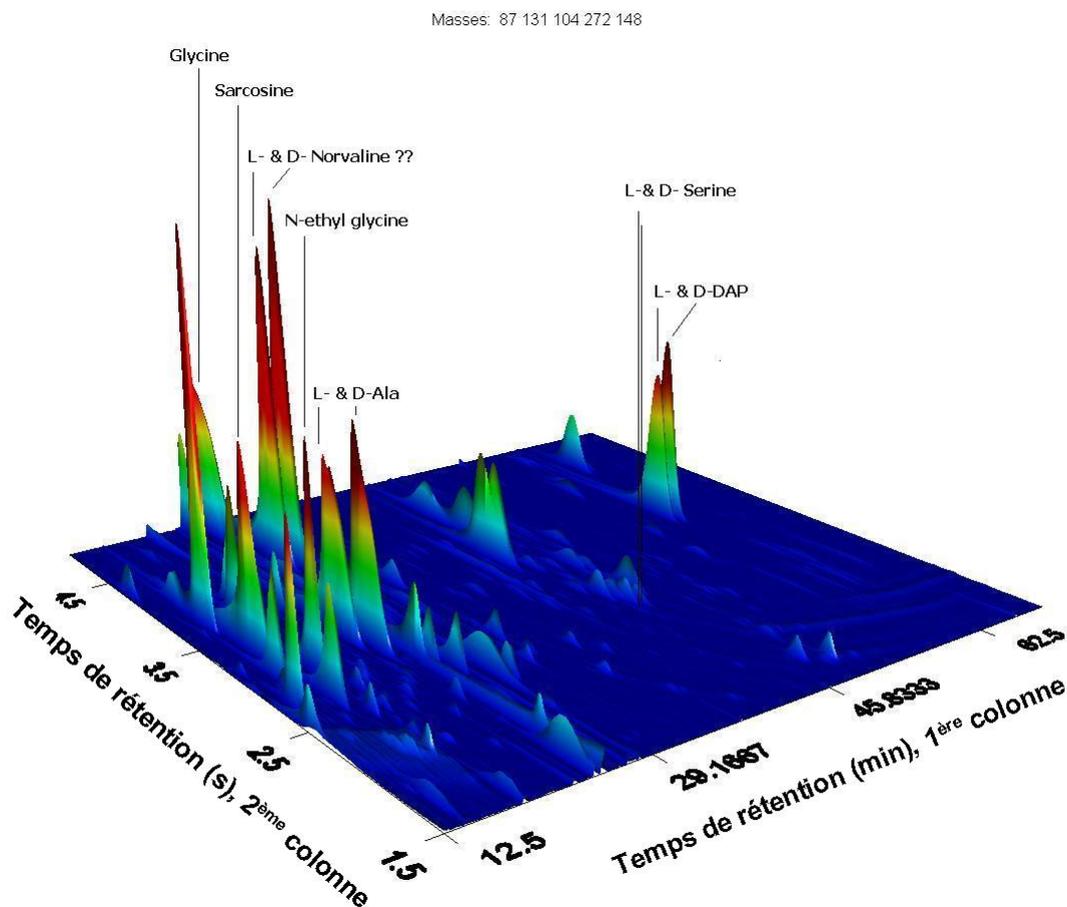


FIGURE 4.6 – Chromatogramme 2D des acides aminés détectés dans le résidu "épais". Onze acides aminés ont pour l'instant été identifiés et un récapitulatif est donné dans le tableau 4.1. Les acides aminés les moins abondants et donc pas ou peu visibles sur cette figure globale sont montrés figure 4.7.

(Nielsen 1993), dont la formation pourrait provenir d'une polycondensation d'acides diamminés (Joyce 2002), en particulier le N-(2-aminoethyl)glycine. Plusieurs acides diamminés, dont ce dernier, ont été identifiés dans les résidus organiques de laboratoire (Muñoz Caro et al. 2002) mais aussi dans la météorite de Murchison (Meierhenrich et al. 2004).

Cette technique d'analyse prouve bien son efficacité pour la détection d'acides aminés, en particulier pour la séparation des énantiomères des molécules chirales. En revanche, tous les acides aminés produits ici sont racémiques, car aucune asymétrie (lumière non polarisée, surfaces achirales, etc.) n'a été apportée au système. La partie suivante va concerner l'étude de processus énantiosélectifs (ici de l'UV-CPL) lors de la fabrication de nos résidus organiques.

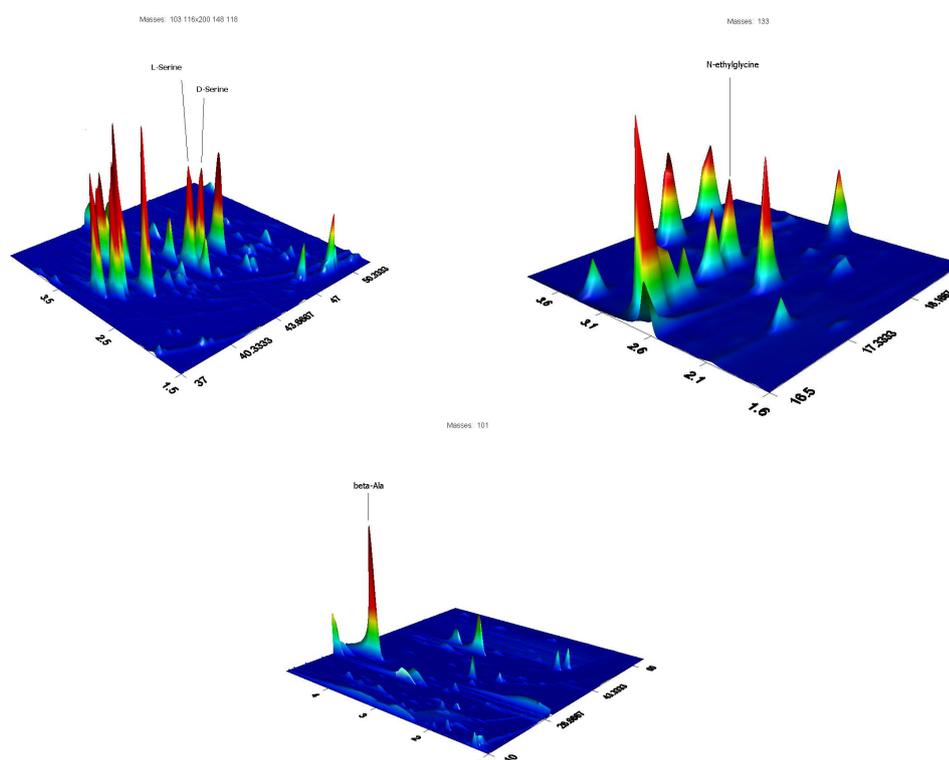


FIGURE 4.7 – Chromatogrammes 2D des acides aminés les moins abondants.

4.3 Production d'excès énantiomériques par UV-CPL sur SOLEIL

4.3.1 Description de Chiral-MICMOC à SOLEIL

SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE) est un accélérateur de particules (électrons) fournissant un rayonnement synchrotron très puissant dit de 3^e génération, qui a ouvert ses portes très récemment (Janvier 2007) à Gif-sur-Yvette. Il est actuellement le plus performant au monde dans son domaine. Il fournit du rayonnement dans une gamme très large de longueur d'onde (de l'infrarouge (1 eV) aux rayons X durs (50 keV)) avec plusieurs polarisations possibles (linéaire, circulaire, etc.).

En quelques mots, son principe de fonctionnement est le suivant : un canon à électrons émet un faisceau très fin d'électrons qui sont accélérés dans un accélérateur linéaire (appelé LINAC) long de 16 mètres jusqu'à une énergie de 100 MeV. Ils atteignent ensuite un deuxième accélérateur (appelé booster), circulaire cette fois-ci (circonférence de 157 mètres), qui porte leur énergie à la puissance nominale de 2.75 GeV. Ces électrons sont alors injectés dans l'anneau de stockage (d'une circonférence de 354 mètres) dans lequel ils tournent pendant plusieurs heures. Dans cet anneau, des dispositifs magnétiques (aimants de courbure dipolaires, onduleurs, etc.) dévient leur trajectoire ou les font osciller. Ces électrons relativistes

Acide aminé	Temps de rétention 1ère colonne (min) / 2nde colonne (s)	Masses/fragments caractéristiques
Glycine	25.4 / 2.26	57, 103 , 183, 257
Sarcosine	15.5 / 3.24	46, 90, 118 , 228, 272
L-alanine	22.5 / 3.3	44, 46, 72 , 95, 118, 183 258, 272
D-alanine	23.42 / 3.1	44, 46, 72 , 95, 118, 183 258, 272
β -alanine	26.83 / 4.3	101 , 103 , 117, 147, 244, 273
L-sérine	43.9 / 2.88	44, 88, 103, 116 , 131, 206 258, 272, 298, 317
D-sérine	44.42 / 2.8	44, 88, 103, 116 , 131, 206 258, 272, 298, 317
L-acide diamino propanoïque (DAP)	59.4 / 3.64	87, 103 , 159, 205, 258
D-acide diamino propanoïque (DAP)	60.25 / 3.61	87, 103 , 159, 205, 258
N-ethylglycine	17.75 / 3.0	59, 87, 131 , 133, 243, 257 272, 285
α -L-acide aminobutyrique	25.5 / 2.8	44, 61, 87, 133 , 201, 258, 287
α -D-acide aminobutyrique	26.42 / 2.6	44, 61, 87, 133 , 201, 258, 287
L-acide aspartique	38.75 / 2.06	45, 57, 73 , 113, 119, 145 229, 255, 273, 299, 345
D-acide aspartique	39.1 / 2.0	45, 57, 73 , 113, 119, 145 229, 255, 273, 299, 345
(L,D)-proline Norvaline ?	26.2 / 3.7	74, 102, 146 , 211, 300
N-(2-aminoethyl)glycine	56.17 / 3.41	44, 59, 102, 117 , 131, 148 174, 244, 270, 301, 331

TABLE 4.1 – **Caractéristiques des acides aminés identifiés.** Les masses en gras correspondent aux masses/fragments les plus abondants. L'annexe B revient plus en détails sur ces caractéristiques.

émettent alors, tangentiellement à leur trajectoire, un rayonnement synchrotron dirigé vers les différentes lignes de lumière (figure 4.8).

La ligne de lumière sur laquelle nous avons travaillé est la ligne DESIRS (Dichroïsme Et Spectroscopie par Interaction avec le Rayonnement Synchrotron). Cette ligne fournit, à partir d'un onduleur de type HU640 (OPHELIE 2), du rayonnement VUV (pour Vacuum Ultra Violet) dans la gamme 5-40 eV. Les photons peuvent être polarisés linéairement, elliptiquement ou circulairement avec l'hélicité voulue (droite ou gauche), avec un taux de polarisation de $94 \pm 2 \%$ (Nahon & Alcaraz 2004). Les harmoniques de cette radiation sont filtrées par un gaz (xénon) et elle est transmise aux échantillons par l'ordre 0 de la grille d'un monochromateur.

Notre dispositif expérimental (rebaptisé pour l'occasion Chiral-MICMOC) a été monté en septembre 2008 (sans toutefois donner de résultats probants) puis en septembre 2009 (24 shifts de 8h), sur la ligne DESIRS. Au niveau de notre échantillon, un flux d'environ 1×10^{15} photons.cm⁻².s⁻¹ avec une largeur de bande de 7 % est reçu (figure 4.9).

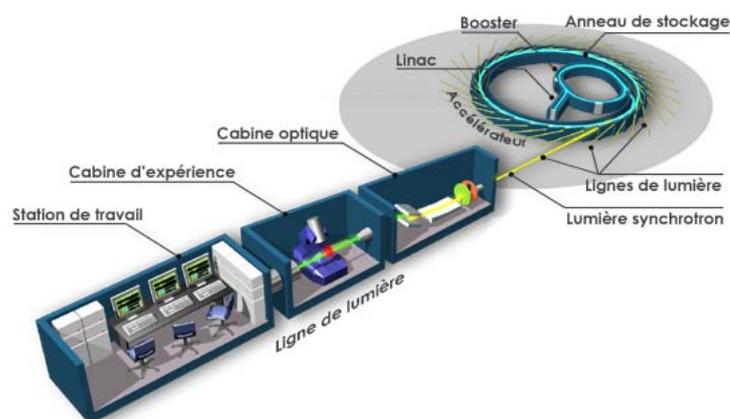


FIGURE 4.8 – **Schéma simplifié du synchrotron SOLEIL.** Schéma issu de <http://www.synchrotron-soleil.fr/portal/page/portal/RessourcesPedagogiques/Soleil3Questions#CommentFonctionneSOLEIL>

L'UV-CPL fournie par la ligne DESIRS a ainsi été utilisée afin de tester l'hypothèse selon laquelle cette dernière pourrait induire un excès énantiomérique sur des molécules organiques chirales telles que les acides aminés, à partir de l'irradiation d'un mélange achiral d'analogues de glaces interstellaires. Pour cela, Chiral-MICMOC a été placé au bout de la ligne DESIRS (figure 4.10). Empiriquement, notre méthode vise à synthétiser du matériel organique chiral en même temps que détecter la photo-formation (ou destruction) asymétrique d'un énantiomère par rapport à l'autre.

Un mélange $\text{H}_2\text{O} : ^{13}\text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3 = 2 : 1 : 1$ a été irradié à 80 K avec une énergie de photon de 6.64 eV qui est proche du maximum d'intensité du spectre CD (transition $\pi^*-\text{n}$) de beaucoup d'acides aminés, mesuré sous leur forme solide amorphe. Nous avons réalisé trois expériences, résumées dans le tableau 4.2 : une utilisant de la R-CPL, une de la L-CPL et une de la LPL (lumière polarisée linéairement). Les deux polarisations circulaires (R et L) devraient en théorie induire des excès opposés, tandis que la lumière polarisée linéairement doit conduire à un échantillon racémique. Une dernière expérience, un blanc expérimental, a été faite à l'IAS dans le même cryostat en irradiant avec la lampe H_2 à 80 K une fenêtre de MgF_2 sans dépôt de glace, afin de pouvoir repérer une éventuelle contamination in-situ. A la fin du

Polarisation UV	$N_{\text{phot.}} \cdot \text{molec}^{-1}$	Durée de dépôt + irradiation	Réchauffement + irradiation
R-CPL	~ 5	36h30	14h
L-CPL	~ 2.5	41h	10h30
LPL	~ 2.5	46h	-

TABLE 4.2 – **Résumé et caractéristiques des trois expériences menées sur la ligne DESIRS du synchrotron SOLEIL.** Une quatrième expérience, un blanc expérimental, a été réalisée à l'IAS.

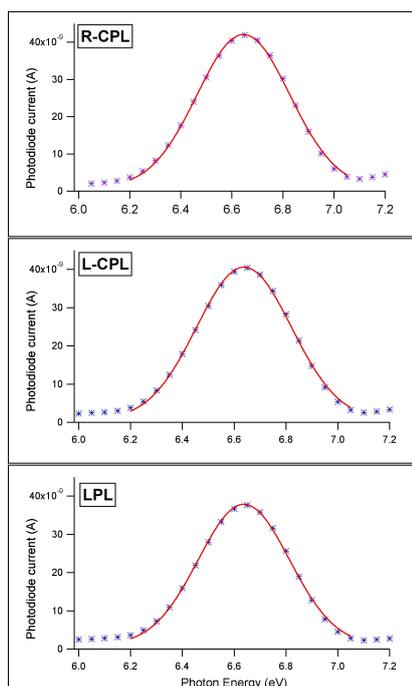


FIGURE 4.9 – Spectres des trois polarisations de la radiation synchrotron utilisée pour l'irradiation des échantillons à SOLEIL. En haut : lumière polarisée circulairement droite (R-CPL). Au milieu : lumière polarisée circulairement gauche (L-CPL). En bas : lumière polarisée linéairement (LPL). Les spectres sont ajustés par une gaussienne d'une énergie de photon centrale de 6.641 ± 0.003 eV avec une largeur à mi-hauteur de 0.418 ± 0.001 eV. Le flux de photons intégré des deux modes de polarisation circulaire est similaire à 2 % près et correspond à environ 1×10^{15} photons.cm⁻².s⁻¹ au niveau de notre échantillon.

dépôt de glaces irradiées, les échantillons ont été réchauffés à température ambiante et, dans le cas des échantillons produits avec la R-CPL et la L-CPL, une irradiation supplémentaire de 10 à 14 h lors du réchauffement puis à température ambiante a été faite pour potentiellement favoriser les photo-réactions énantiosélectives. En effet, lors de l'élévation de température, les radicaux peuvent se combiner et les premiers centres stéréogéniques se forment. C'est peut-être à cet instant que les enrichissements énantiomériques ont pu être créés, en interaction avec la CPL. L'échantillon produit avec la LPL n'a pas subi une telle photo-dégradation car il n'y a aucune raison physique que cette lumière produise un quelconque e.e. Cela permet en plus de ne pas détruire le résidu et donc d'en avoir une plus grande quantité et d'obtenir un meilleur rapport signal/bruit pour l'échantillon racémique. Enfin, le nombre de photons/molécule a été réduit d'un facteur 2 (on a en fait augmenté d'un facteur 2 le nombre de molécules déposées puisque le nombre de photons reçus est fixe) entre les expériences R-CPL et L-CPL (et LPL) principalement pour obtenir une plus grande quantité de résidu, qui nous paraissait à priori assez faible dans la première expérience (R-CPL), d'après les spectres IR de contrôle effectués par l'appareillage MICMOC.

Les quatre échantillons ont été analysés quelques semaines plus tard au Laboratoire de Chimie des Molécules Bioactives et des Arômes (LCMBA) à Nice à l'aide du GC×GC-TOFMS.

4.3.2 Protocole expérimental et méthode d'intégration

Avant de pouvoir injecter les échantillons dans l'appareil, une étape de préparation (extraction, hydrolyse acide, dérivatisation) est nécessaire. Le protocole suivi est décrit ici. Les échantillons ainsi que les blancs ont été extraits de leur fenêtre de MgF₂ à l'aide de 4×50 μL d'H₂O (Fluka, pour analyse de traces organiques) et transférés dans des fioles. Au cas

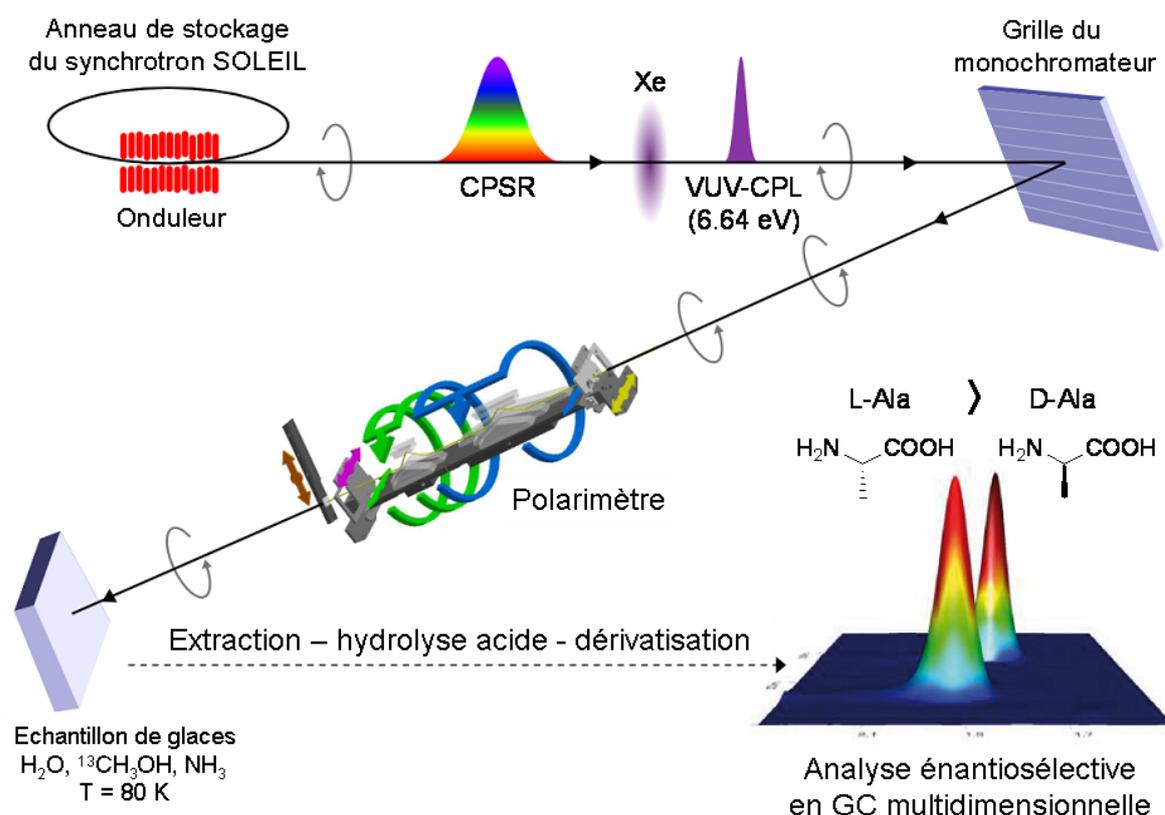


FIGURE 4.10 – Schéma récapitulatif de l'expérience Chiral-MICMOC sur la ligne DE-SIRS du synchrotron SOLEIL. Ce schéma montre tout d'abord la production, le filtrage et la calibration de la radiation synchrotron polarisée circulairement (CPSR), puis le dépôt et l'irradiation simultanée des analogues de glace interstellaire et enfin le protocole et le résultat de l'analyse énantiosélective par GCxGC-TOFMS.

où il resterait encore une petite quantité de résidu, une seconde extraction avec $2 \times 50 \mu\text{L}$ de HCl (0.1 M) a été réalisée. Après l'évaporation de H₂O et HCl, chaque échantillon a été hydrolysé dans $300 \mu\text{L}$ de HCl (6 M) à 110 °C pendant 24 heures. Les échantillons sont ensuite entièrement évaporés et de l'H₂O est ajoutée et évaporée plusieurs fois ($3 \times 300 \mu\text{L}$) jusqu'à atteindre un pH de 6. Le processus de dérivation s'effectue alors en dissolvant les échantillons dans $50 \mu\text{L}$ de HCl (0.1 M) et en ajoutant $25 \mu\text{L}$ d'un mélange de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-butanol/pyridine (3 :1, v/v). A cette solution, on ajoute $5 \mu\text{L}$ de chloroformate d'éthyle (EtOCOCl) pour dériver les groupements acides carboxyliques et amines présents dans chaque acide aminé. Chaque fiole est alors fermée à l'aide de capuchons stérilisés et agitée vigoureusement pendant 10 secondes, formant alors des dérivés *N*-éthoxycarbonyl heptafluorobutyl (ECHFBE) esters d'acides aminés. Enfin, $20 \mu\text{L}$ de chloroforme sont ajoutés et les fioles sont agitées de nouveau afin d'extraire les dérivés ECHFBE dans la phase organique.

Pour chaque échantillon, plusieurs injections d' $1 \mu\text{L}$ (au moins 5) sont effectuées (presque exclusivement avec un injecteur automatique) en mode *splitless*, correspondant à l'injection des échantillons entiers. La température de l'injecteur est fixée à 230 °C. Le four primaire a

été programmé de la façon suivante : 40 °C (1 min), chauffage jusqu'à 80 °C au rythme de 10 °C.min⁻¹, 80 °C (3 min), chauffage jusqu'à 180 °C au rythme de 2 °C.min⁻¹ et enfin 180 °C (15 min). La température du second four a été augmentée de 30 °C par rapport au premier, avec une période de modulation de 4 secondes entre les deux colonnes.

L'intégration des pics a été effectuée principalement à l'aide du logiciel fourni avec l'appareil. Elle se fait en réalité à partir des données issues du chromatogramme classique en simple dimension, en intégrant a priori chaque sous-pic. Chaque sous-pic de chaque énantiomère pour chaque injection a été étudié séparément pour définir ses bornes d'intégration et, dans le cas des sous-pics les plus petits et donc les plus bruités, s'il fallait ou pas en tenir compte. En effet, le logiciel fournit un coefficient de "pureté" qui correspond au niveau de similarité entre le spectre de masse du sous-pic considéré et celui du standard associé. Lorsque ce coefficient dépassait la valeur seuil de 0.3, nous avons décidé d'éliminer systématiquement le sous-pic car il ne représentait plus une fraction suffisante de la molécule. Le fait d'éliminer de la sorte un sous-pic n'a pas pu changer les résultats car seuls les sous-pics les plus petits (aire de l'ordre du ‰ de l'aire du plus grand sous-pic) ont été écartés, et généralement pas plus d'un sous-pic par pic. Cela a cependant permis de minimiser les barres d'erreur.

Une deuxième source potentielle d'erreur dont il faut tenir compte est l'éventuel décalage de phase d'un pic (des sous-pics en fait) entre injections successives. Suivant le temps d'arrivée dans le modulateur et la période de modulation choisie, il peut arriver que les différents sous-pics ne soient pas organisés de façon identique d'une injection à l'autre (répartition en aire et en nombre de sous-pics). Cependant, Harynuk et al. (2008) ont montré qu'un minimum de 3 sous-pics et une "longue" période de modulation rendait cette source d'erreur minimale, ce qui était le cas dans nos échantillons. Cet effet a donc été faible et il en a été en fait déjà tenu compte dans le traitement des données exposé dans le paragraphe précédent.

Enfin, chaque mesure a été corrigée des effets intrinsèques des colonnes (un échantillon racémique donnera toujours un e.e. apparent différent de 0.00 ‰) en calculant le facteur β (Nuevo et al. 2006) résultant des injections de l'échantillon LPL supposé racémique :

$$\beta = \frac{L_{LPL}}{D_{LPL}} \quad (4.4)$$

avec L_{LPL} et D_{LPL} les aires mesurées des énantiomères L et D respectivement.

Une valeur moyenne de β est alors calculée à la suite des 5 injections et on applique ce facteur à chaque mesure pour les échantillons R-CPL et L-CPL de la manière suivante :

$$ee_L = \frac{L/\beta - D}{L/\beta + D} \quad (4.5)$$

avec L et D les aires mesurées des énantiomères L et D respectivement.

4.3.3 Résultats

Plusieurs acides aminés ont été formés dans nos résidus : certains achiraux (glycine, sarcosine, β -alanine) et d'autres chiraux (alanine, acide aminobutyrique, acide diamino propanoïque). Malheureusement, seule l'alanine était assez abondante pour permettre une mesure

significative d'un éventuel excès énantiomérique, sachant qu'en moyenne nous avons obtenu un rapport de concentration $[\text{Gly}]/[\text{Ala}] \approx 14$. La figure 4.11 permet de visualiser la qualité des chromatogrammes, en particulier la séparation nette de chaque énantiomère et du solvant et ainsi le faible bruit de fond résultant. Le tableau 4.3 présente les e.e.s de l'énantiomère L

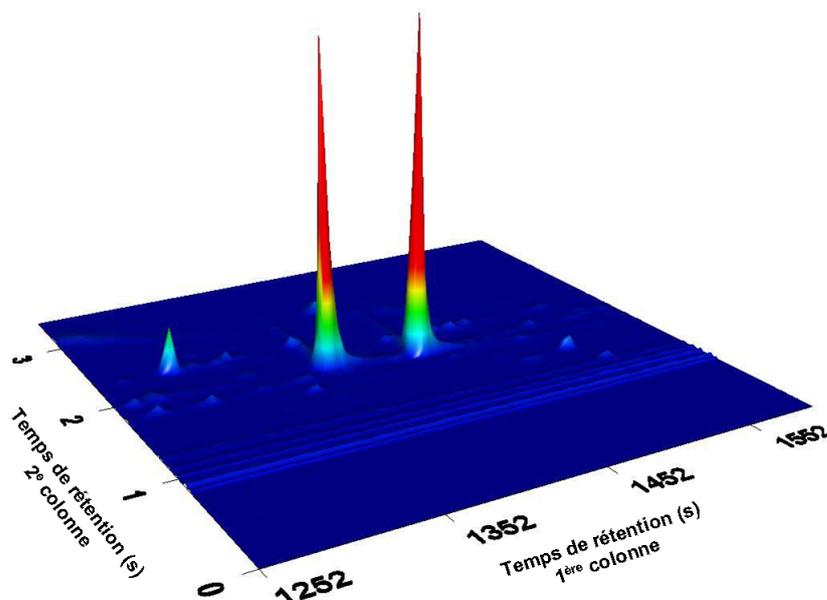


FIGURE 4.11 – **Chromatogramme de l'échantillon LPL montrant la séparation énantiomérique de l'alanine.** Dans ce chromatogramme où sont extraits les ions de $m/z = 118$ (la masse du dérivé ECHFBE d'alanine), les deux pics sont parfaitement séparés. Le solvant (à environ 1 s de temps de rétention) ainsi que divers autres sources de bruit éluent également séparément, ce qui permet de limiter au maximum le bruit de fond et donc de minimiser les barres d'erreur. L'excès énantiomérique obtenu est alors très proche d'un zéro absolu.

de l'alanine ($e.e._L$) issus de l'intégration volumique de chaque pic énantiomérique pour les 3 polarisations UV utilisées. Ces résultats sont également montrés dans la figure 4.12. Les excès énantiomériques mesurés pour les deux échantillons R-CPL et L-CPL sont respectivement $e.e._L = -1.34\% (\pm 0.40)$ et $e.e._L = +0.71\% (\pm 0.30)$. L'échantillon LPL laisse apparaître, comme on pouvait s'y attendre, un e.e. proche de zéro ($e.e._L = -0.04\% \pm 0.42$). Les incertitudes données ici sont des barres d'erreur à 3σ , donnant ainsi un niveau de confiance sur les mesures supérieur à 99.7%. La qualité des résultats peut être appréciée visuellement à l'aide de la figure 4.13. Cette figure montre les distributions gaussiennes des valeurs reliées aux e.e.s moyens mesurés pour les trois échantillons R-CPL, LPL et L-CPL, avec leur déviation standard associée. Il n'y a pas de recoupement entre les différentes courbes.

Ces résultats montrent clairement que nous avons créé en laboratoire, à partir d'un mélange plausible d'analogues de glaces interstellaires ne contenant initialement que des molécules

Polarisation UV	$N_{phot.molec}^{-1}$	e.e. _L (%)	Barres d'erreur à 3σ (%)
R-CPL	~ 5	- 1.34	0.40
LPL	~ 2.5	- 0.04	0.42
L-CPL	~ 2.5	+ 0.71	0.30

TABLE 4.3 – **Excès énantiomériques mesurés pour l'alanine**, corrigés des effets intrinsèques des colonnes pour les échantillons R-CPL et L-CPL.

achirales, un e.e. sur l'alanine induit par UV-CPL.

4.3.4 Discussion

En plus de la qualité et de la confiance que l'on peut accorder à ces résultats, deux éléments importants sont à remarquer et à prendre en compte. Premièrement, et comme prévu, les e.e.s photo-induits changent de signe lorsque l'hélicité des photons est inversée. Probablement à cause de barres d'erreur trop grandes, ce changement de signe n'avait pas été obtenu par Nuevo et al. en 2006. En second lieu, on constate que l'e.e. absolu de l'échantillon R-CPL est environ 2 fois plus grand que celui du L-CPL. Ceci peut probablement s'expliquer par les paramètres expérimentaux. En effet, l'échantillon R-CPL a globalement reçu environ 2 fois plus de photons par molécule déposée que le L-CPL (voir tableau 4.2). Ainsi, au premier ordre, ce rapport s'avère être très similaire au rapport des e.e.s absolus :

$$\frac{(N_{phot.molec}^{-1})_{R-CPL}}{(N_{phot.molec}^{-1})_{L-CPL}} \approx \frac{|e.e._L|_{R-CPL}}{|e.e._L|_{L-CPL}} \approx 2 \quad (4.6)$$

L'e.e. est donc être proportionnel, dans nos expériences, au nombre de photons "chiraux" par molécule déposée.

Plusieurs aspects peuvent néanmoins être sujets à discussion.

Premièrement, nous basons nos résultats sur un seul acide aminé (l'alanine). Il est évident qu'obtenir des résultats similaires sur au moins un autre acide aminé aurait apporté plus de poids à ces résultats mais, comme indiqué précédemment, la quantité des autres acides aminés chiraux (acide aminobutyrique et acide diamino propanoïque) n'a pas permis de mesures significatives. Une plus grande quantité de résidu organique et/ou un moyen éventuel de produire relativement plus d'acides aminés plus complexes (en jouant sur le rapport nombre de photons/molécule par exemple), menant à une seconde mesure sur un acide aminé différent, permettrait alors de confirmer ces mesures. De plus, la longueur d'onde utilisée (6.64 eV = 187 nm) pourrait à l'avenir être modifiée pour se rapprocher encore plus de conditions interstellaires, en irradiant par exemple les glaces avec des photons possédant une énergie dans la gamme Ly- α (10.2 eV = 121.7 nm) et/ou en irradiant avec une gamme plus élargie.

Deuxièmement, le processus de création des e.e.s reste encore inconnu. S'agit-il d'une photo-synthèse ou d'une photo-dégradation énantiosélective ? A quel moment de l'expérience les excès sont-ils apparus ? Même si l'hypothèse privilégiée au départ est une destruction

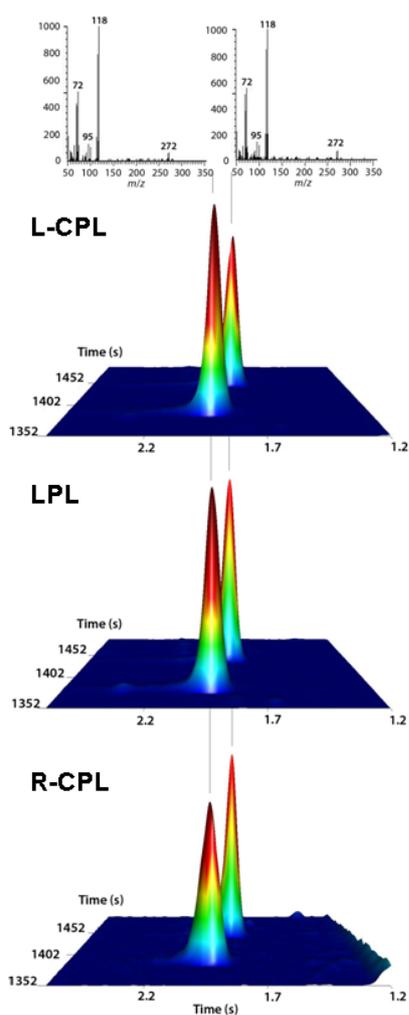


FIGURE 4.12 – **Chromatogrammes multi-dimensionnels des énantiomères de l’alanine pour les 3 régimes de polarisation utilisés.** Le pic de gauche correspond à la L-alanine et celui de droite à la D-alanine. Les spectres de masses de chaque énantiomère sont identiques et donnés en haut de l’image. L’image donne l’impression d’excès énantiomériques importants mais les excès mesurés, bien qu’existants sans ambiguïtés, sont beaucoup plus faible (tableau 4.3).

asymétrique d’un énantiomère, il est impossible, dans nos conditions expérimentales, de déterminer le processus exact mis en jeu. Une photo-synthèse asymétrique pourrait consister, selon le principe déjà énoncé par Curie en 1894, en un transfert d’asymétrie des photons (suggérant ainsi des ”photons chiraux”) aux molécules organiques produites. Une nouvelle campagne d’expériences a été effectuée très récemment (juillet 2010) sur SOLEIL afin d’essayer de comprendre dans quelle phase de l’expérience les e.e.s se créent : dans les glaces ? pendant le réchauffement ? à 300 K ? Les analyses des échantillons sont en cours.

Troisièmement, en anticipant un peu sur les résultats donnés par les analyses réalisées en spectrométrie de masse sur les résidus organiques (voir chapitre 6), la structure macromoléculaire et en partie polymérique de ces derniers permet d’apporter des arguments à cette hypothèse. En effet, statistiquement, une telle matière est nécessairement chirale et difficilement voire non racémisable sur de longues échelles de temps (Yashima 2004). L’asymétrie serait alors incluse dans le résidu macromoléculaire et pas directement sur les acides aminés. Les e.e.s dans la matière extraterrestre auraient donc pu être conservés et délivrés dans les océans de la Terre primitive, bien après leur fabrication dans le MIS. Ceci est renforcé par les expériences de Kawasaki et al. (2006) qui ont montré que le matériel non racémique des

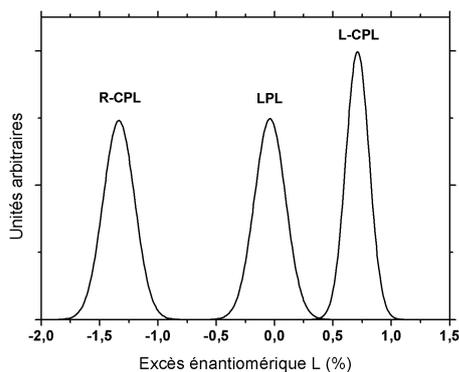


FIGURE 4.13 – **Distributions gaussiennes associées aux résultats de la mesure des e.e.s pour les trois polarisations R-CPL, LPL et L-CPL.** Chaque gaussienne est centrée sur l'e.e._L moyen de l'échantillon correspondant, avec l'écart-type mesuré.

météorites primitives est situé dans la fraction organique (soluble et insoluble) et surtout que ce ne sont pas les phases minérales qui ont engendré cette asymétrie.

En dernier lieu, l'une des forces de cette expérience est qu'elle se rapporte à un scénario astrophysique global et plausible. A première vue, les e.e.s absolus obtenus sont compatibles avec ceux observés dans les acides α -aminés dans les météorites, en particulier l'alanine qui possède un e.e. de 1.2 % dans la météorite de Murchison (Cronin & Pizzarello 1999). Les excès énantiomériques plus importants, comme ceux mesurés jusqu'à 18.5 % pour l'isovaline dans Murchison (Pizzarello et al. 2003; Glavin & Dworkin 2009), ne peuvent être expliqués uniquement par l'effet asymétrique de l'UV-CPL et un processus d'amplification par altération aqueuse de petits e.e.s initiaux, de l'ordre de ceux que l'on forme, a été proposé (Glavin & Dworkin 2009). Finalement, une comparaison directe entre ces e.e.s dépendra du contexte astrophysique qu'ont connu les météorites et qui doit encore être défini plus précisément : quelle a été la source d'UV-CPL qui a irradié la nébuleuse solaire ? Avec quel taux de polarisation ? En ce qui concerne l'hélicité, elle a dû être homogène à l'échelle au moins de notre Système Solaire. Les récentes observations de Fukue et al. (2010) ont montré que cela est possible. Un test important de cette hypothèse serait la détection dans des comètes de molécules organiques présentant aussi un excès exclusivement L. L'instrument COSAC à bord de la mission ROSETTA aura entre autres pour charge de mesurer de tels excès, s'ils existent.

Ce résultat expérimental supporte donc un scénario dans lequel le Soleil a été formé dans une région de formation d'étoiles massives où une rupture de symétrie a eu lieu, menant plus tard à un apport exogène de matériau prébiotique énantiosélectionné à la surface de la Terre primitive (Oró 1961; Brack 2009). De plus, un lien entre la matière organique soluble (MOS) des météorites et la photochimie UV d'analogues de glaces interstellaires est possiblement établi par la création d'excès énantiomériques à partir d'UV-CPL, suggérant que ce processus est non seulement à l'oeuvre de façon répandue dans le MIS mais aussi qu'une partie de la matière interstellaire est conservée lors de la transition vers la Nébuleuse Solaire. Afin de tester plus avant cette comparaison, nous avons décidé dans le chapitre suivant d'étudier d'éventuelles similitudes moléculaires entre nos résidus (non hydrolysés et non fonctionnalisés) et la MOS de certaines météorites primitives.

Chapitre 5

La matière organique soluble des chondrites carbonées et des résidus de laboratoire

Sommaire

5.1 Les chondrites carbonées	84
5.1.1 Description et classification	84
5.1.2 Sélection des météorites	88
5.2 Principe de la GC-MS	88
5.2.1 La chromatographie en phase gazeuse	89
5.2.2 La spectrométrie de masse	90
5.3 Comparaison de la partie soluble de chondrites carbonées et de résidus organiques	91
5.3.1 Protocole expérimental	91
5.3.2 Recherche d'HMT dans les météorites	92
5.3.3 Comparaison globale : problèmes liés à une contamination aléatoire	95
5.4 Recherche de molécules spécifiques dans le résidu : l'hydantoïne	99
5.4.1 Introduction	99
5.4.2 Protocole expérimental	100
5.4.3 Résultats et discussion	101

Le but de cette étude est de renforcer le lien déjà noué grâce au chapitre précédent entre matière organique extraterrestre du Système Solaire, photochimie UV de glaces interstellaires et expériences de laboratoire. Pour cela, nous avons effectué une comparaison entre les résidus de laboratoire et plusieurs chondrites carbonées (Orgueil, Acfer 094, GRA 95229), par GC-MS, en collaboration avec M. Bertrand et F. Westall (Centre de Biophysique Moléculaire, Orléans). Etant une molécule très abondante des résidus de laboratoire, le HMT a tout d'abord été recherché dans les météorites mais aucune d'elles n'en abrite, ce qui n'est finalement pas surprenant compte-tenu des altérations aqueuses ou thermiques qu'elles ont connues.

Une comparaison plus générale a été rendue difficile et retardée à cause d'une contamination aléatoire de l'eau utilisée pour l'extraction et/ou le nettoyage des flacons. Malgré cela, aucun pic commun n'a pour l'instant été recensé dans les chromatogrammes entre les résidus et les météorites, ce qui peut en partie s'expliquer par le protocole "incomplet" d'analyse utilisé. Pour finir, l'hydantoïne ($C_3H_4N_2O_2$), une molécule d'intérêt prébiotique puisque pouvant jouer le rôle d'intermédiaire dans la formation de poly- et d'oligopeptides, a été détectée dans les résidus organiques. Des dérivés de cette molécule ont d'ailleurs déjà été identifiés dans plusieurs météorites.

5.1 Les chondrites carbonées

5.1.1 Description et classification

Sur les 40 000 tonnes de matériau extraterrestre que la Terre capture annuellement, seulement 1% environ est de taille suffisante pour être récupérable après sa chute : ce sont les météorites. Le reste se désintègre ou arrive sous forme de particules de poussière interplanétaire (IDPs pour Interplanetary Dust Particles) ayant une taille inférieure à $100 \mu\text{m}$ et de micrométéorites (définies comme ayant une taille inférieure à 2 mm et donc trop petites pour être récupérées individuellement). Les météorites elle-mêmes n'arrivent pas toujours d'un seul bloc, les frottements avec l'atmosphère réduisant considérablement la taille du météoroïde et le fragmentant parfois.

Les météorites sont considérées comme étant des morceaux d'astéroïdes, voire de comètes pour certaines, qui ont pu échapper à la différenciation et à l'évolution géologique que les planètes ont connue. Elles constituent l'un des matériels les plus primitifs du Système Solaire. La Terre reçoit aussi, mais plus rarement, des météorites lunaires et martiennes. Les météorites sont très diverses et une classification selon des critères pétrologiques, chimiques et isotopiques en a été accomplie. Il existe principalement trois grandes familles : les météorites pierreuses ("stony"), pierreuses-ferreuses ("stony iron") et ferreuses ("iron") selon leur proportion en silicates et en fer-nickel métallique. Les météorites pierreuses, plus particulièrement les chondrites, sont de loin les plus nombreuses et sont celles qui nous intéresseront dans cette thèse.

Les chondrites sont un agglomérat de silicates, de sulfures et de métaux regroupés en chondrules, des petites masses quasi-sphériques d'une taille de l'ordre du millimètre, le tout noyé dans une matrice contenant de la matière carbonée. L'abondance isotopique d'éléments non volatils tels que Si, Mg, Al, Ca et Fe permet de dégager trois classes de chondrites : les chondrites ordinaires, à enstatites et carbonées. Seules ces dernières seront l'objet d'études de notre part.

Parmi les chondrites carbonées, on distingue en premier lieu 7 groupes différents (CI, CM, CR, CO, CV, CK, CH) suivant leurs disparités chimiques, minéralogiques et isotopiques (en oxygène). La lettre C fait référence aux chondrites tandis que la seconde lettre provient du nom du premier spécimen accepté dans le groupe (par exemple pour les CI, I = Ivuna). Il existe cependant plusieurs d'entre elles qui sont pour l'instant non classées (Tagish Lake,

l'impact terrestre). Les chocs peuvent partiellement transformer leur composition chimique primaire. Une classification et une description détaillées des effets des chocs sont présentés par Stoeffler et al. (1988). Le "weathering" touche les météorites qui ont été trouvées par hasard après leur chute (et qui constituent une partie importante des collections), contrairement à celles dont on a observé la chute et qui ont été récupérées peu de temps après. Il est mesuré principalement par le degré d'oxydation des métaux et des sulfures.

Les chondrites carbonées possèdent donc des compositions chimiques et physiques différentes, dues à la nature de leur corps parent, à l'altération aqueuse et/ou au métamorphisme thermique qu'elles ont subi et enfin aux chocs et au "weathering" qu'elles ont endurés. Le tableau 5.2 résume quelques-uns de leurs aspects physiques et chimiques suivant leur groupe d'appartenance. Certaines, comme les CI, ne possèdent ni chondrules, ni métaux, ni inclu-

	CI	CM	CO	CV	CK	CR	CH
Type pétrologique	1	1-2	3	2-3	3-6	1-3	2
Taille des chondrules (mm)	-	0.27	0.15	1.0	0.8	0.7	< 0.1
Matrice (%vol)	99	70	30	40	75	30-50	5
Chondrules (%vol)	0	20	40	45	15	55	~ 70
CAIs ¹ (%vol)	0	5	13	10	4	0.5	0.1
Métaux (%vol)	0	0.1	1-5	1-5	traces	5-8	~ 20

TABLE 5.2 – **Caractérisation physique et chimique des différents groupes de chondrites carbonées.** D'après Hutchison (2004) et les références citées.

¹ Inclusions riches en calcium et aluminium

sions riches en calcium et aluminium (CAIs pour Calcium-Aluminium-rich Inclusions) mais seulement de la matrice (99 %). A l'opposé, les CH sont composées quasi-exclusivement de chondrules (~ 70 %) et de métaux (~ 20 %). Les autres groupes sont globalement plus équilibrés entre matrice et chondrules et comptent peu de métaux (moins de 5 %). Pour une étude détaillée des météorites en général et des chondrites en particulier, se référer au livre de Hutchison (2004).

Malgré ces disparités, les chondrites carbonées constituent une classe à part entière. En effet, elles possèdent toutes des rapports d'éléments non-volatils (Fe, Si, Mg, Al, Ca, etc...) approchant ceux observés dans la photosphère du Soleil. En particulier, les CI (et les matrices de certains autres groupes de chondrites carbonées) poussent cette similarité jusqu'aux éléments les plus volatils (figure 5.1). C'est pour cette raison que les chondrites, et surtout les CI, ont été considérées comme les météorites les plus primitives (chimiquement) connues (Anders & Ebihara 1982). Ces météorites seraient donc des morceaux de matière originelle du Système Solaire, bien que ces dernières aient pu connaître certaines altérations de leur composition initiale dans leur corps parent et jusqu'à leur récupération sur la Terre.

En plus de leur primitivité, les chondrites carbonées nous intéressent d'un autre point de vue : leur teneur en carbone. Elles en contiennent en moyenne 2 à 3 % (en masse), regroupé

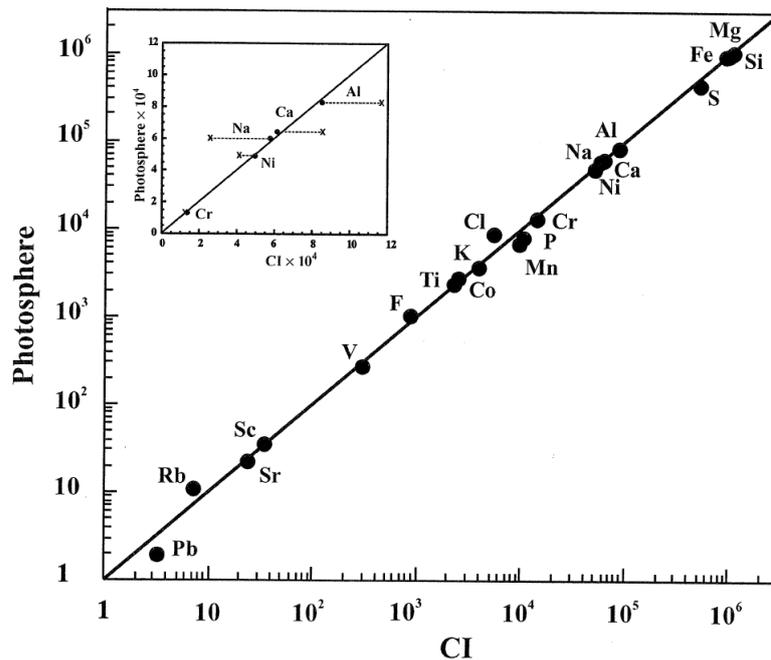


FIGURE 5.1 – **Abondances élémentaires dans la photosphère du Soleil comparées à celles des chondrites carbonées de type CI.** On observe une remarquable similarité, tant pour les éléments volatils que non-volatils. Les abondances données sont des rapports atomiques relatifs à 10^6 atomes de Si. Figure issue de Hutchison (2004) et des références citées.

sous forme de matière organique (2 %), de carbonate (0.2 %), de diamant (0.04 %), de carbure de silicium (0.009 %) et de graphite (0.005 %), d'après la revue de Sephton (2002). La matière organique est quantitativement la fraction la plus importante mais il est très important de noter qu'elle se situe dans deux phases distinctes de la météorite :

- **La phase soluble** : cette phase correspond à la matière qui se sépare et se dissout à l'aide de solvants classiques (organiques ou pas) tels que l'eau ou le méthanol. Dans les météorites CI1 (Orgueil par exemple) et CM2 (par exemple Murchison), cette phase contient environ 30 % de la matière organique totale. Cette matière organique soluble (MOS ou SOM pour Soluble Organic Matter) est aussi appelée matériel organique "libre".
- **La phase insoluble** : cette phase correspond à la matière qui demeure après extraction de la phase soluble. Pour récupérer ce matériel organique insoluble (MOI ou IOM pour Insoluble Organic Matter), la météorite doit subir des traitements chimiques puissants d'hydrolyse acide (HF pour enlever les silicates et HCl pour retirer les carbonates) et de pyrolyse.

Seule la matière soluble nous intéresse car les traitements chimiques réalisés pour libérer la MOI ne nous semblent pas pertinents du point de vue d'un scénario astrophysique durant lequel le matériau prébiotique aurait été apporté par des objets extraterrestres puis relâché et

dispersé à l'aide des océans primitifs. De plus, nos résidus organiques issus de nos expériences de laboratoire sont presque intégralement solubles dans l'eau et le méthanol et ne devraient donc pouvoir se comparer à priori qu'avec la MOS des chondrites carbonées.

5.1.2 Sélection des météorites

Nous avons pu obtenir 3 météorites différentes : 1 g d'Orgueil (CI1) fourni par B. Zanda (Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris), 130 mg de GRA 95229 (météorite Antarctique CR2) fournis par le NASA Johnson Space Center et 130 mg d'Acfer 094 (CO3 ou CM2) fournis par G. MacPherson (Department of Mineral Sciences au Smithsonian).

Ces météorites ont été choisies selon plusieurs critères et objectifs. D'abord, ce sont toutes des chondrites carbonées donc contenant une fraction substantielle de matière organique (comparé à d'autres chondrites ou météorites, voir section 5.1.1), élément essentiel pour la comparaison avec nos résidus organiques. Ensuite, elles font partie des météorites les plus primitives connues, ce qui en fait les objets accessibles les plus proches possibles de la matière interstellaire initiale qui a formé notre Système Solaire et donc éventuellement comparable avec nos résidus de laboratoire. Orgueil est la météorite la plus primitive des trois, et celle contenant le plus de matière carbonée, c'est pourquoi notre choix s'est porté en priorité sur elle.

L'un des aspects de la comparaison a été de rechercher dans la partie soluble d'une météorite une molécule spécifique, présente abondamment dans nos résidus : l'hexaméthylènetétramine (HMT). Cette molécule étant sensible à la température (elle se sublime au-delà de 280 °C environ), nous avons choisi la météorite d'Orgueil car étant de type pétrologique 1, elle n'a pas ou peu subi de métamorphisme thermique, mais une altération aqueuse assez intense. Des demandes d'autres météorites de type 1 ont été effectuées mais sans succès car, hormis Orgueil, elles sont rares et très peu abondantes.

Comme indiqué plus haut, nous avons aussi obtenu d'autres météorites, de type CR2 et CO3 ou CM2. Ceci peut sembler en premier lieu contradictoire avec ce qu'on vient d'énoncer au sujet du HMT, mais en fait nous les avons surtout utilisées dans une optique plus globale de comparaison avec les résidus organiques mais aussi des météorites entre elles, afin de pouvoir montrer une spécificité éventuelle d'une météorite par rapport à une autre. Acfer 094 a été choisie en raison de son caractère unique (elle est difficilement classable) tandis que le choix de GRA 95229 a plus été dicté par une opportunité.

5.2 Principe de la GC-MS

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) est une technique d'analyse chimique destructive efficace pour connaître la composition d'un échantillon, surtout lorsqu'on cherche des molécules en particulier. C'est en outre une méthode très sensible qui permet de détecter et même de quantifier des composés présents en très faible abondance (quelques nanomoles).

Comme son nom l'indique, la GC-MS a recours à deux techniques qui permettent une double identification indépendante des produits, à partir de leur temps de rétention (séparation des composants) puis de leur spectre de masse, individuel à chaque composant. Comparée

à des standards injectés préalablement, l'identification se fait donc souvent sans équivoque possible. Voyons maintenant un peu plus en détails chacune des deux techniques.

5.2.1 La chromatographie en phase gazeuse

Cette première étape de l'analyse consiste, comme toute autre technique de chromatographie, à séparer dans le temps l'arrivée des différents composants de l'échantillon sur le détecteur (dans ce cas-là le spectromètre de masse), donnant au final un chromatogramme défini par leur temps de rétention et leur "abondance".

Devant se trouver sous forme gazeuse, l'échantillon injecté doit d'abord être solubilisé (le plus souvent dans du méthanol ou du chloroforme) puis est chauffé à l'aide d'un four programmable de manière à augmenter progressivement la température dans la colonne de séparation. Les composés ayant le point d'ébullition le plus bas vont pouvoir s'évaporer et se mouvoir avant les autres.

Le mélange est déplacé à travers la phase stationnaire de la colonne par une phase mobile, en fait un gaz porteur inerte qui est en général de l'hélium. La phase stationnaire est quant à elle généralement un composé chimique qui a la propriété d'interagir sélectivement avec les différents constituants du mélange. Ceux ayant le plus d'affinités avec elle mettront plus de temps à sortir et élueront les derniers. Cette phase est contenue dans un tube ou une colonne capillaire en verre ou en inox, de dimension variable (figure 5.2). La température et l'interac-

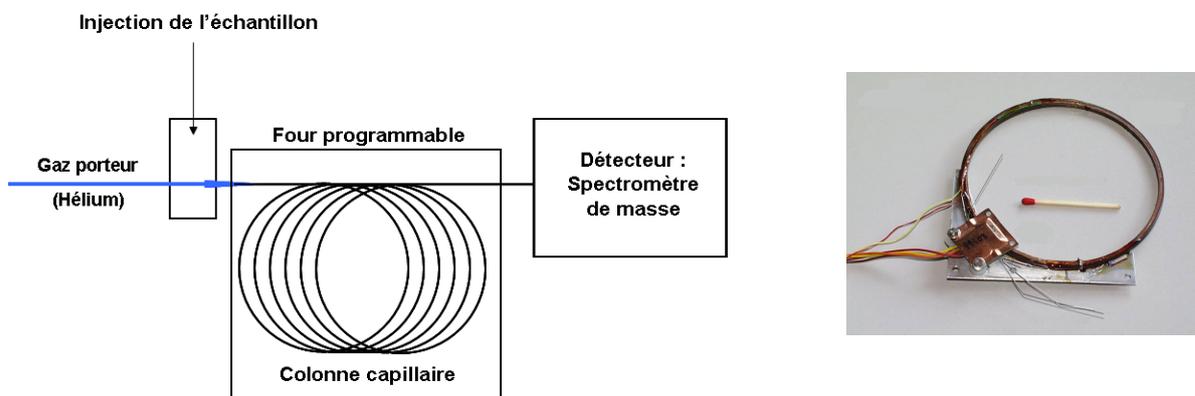


FIGURE 5.2 – **La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).** *A gauche* : Schéma du principe de la GC-MS. *A droite* : colonne capillaire de l'instrument COSAC à bord de l'atterrisseur Philae de la mission ROSETTA (Photo : U. Meierhenrich). Sa longueur est de 15 m et son diamètre intérieur est d'environ 0.25 mm.

tion avec la phase stationnaire sont donc les deux paramètres de séparation dans la colonne et modifier la programmation du four et la nature des phases mobiles et stationnaires permet d'arriver à une séparation optimale, afin d'éviter des phénomènes de coélution (molécules ayant élué avec le même temps de rétention). Pour des conditions d'analyses identiques, un composé éluera toujours avec le même temps de rétention caractéristique. L'injection de standard est donc non seulement possible mais aussi nécessaire pour l'identification ultérieure des molécules.

Enfin, comme indiqué plus haut la chromatographie en phase gazeuse est une méthode quantitative puisque l'aire des pics du chromatogramme est proportionnelle à la quantité de matériau injecté. Ces facteurs de proportionnalité sont propres à chaque composé, montrant encore une fois la nécessité d'injecter des standards.

Une fois qu'un composé a parcouru toute la colonne, il arrive à l'entrée du spectromètre de masse.

5.2.2 La spectrométrie de masse

Il existe deux types d'instruments possibles pour l'analyse en masse dans un GC-MS : la spectrométrie de masse à temps de vol (TOF pour Time Of Flight) et la spectrométrie de masse quadripolaire (QMS pour Quadrupole Mass Spectrometer). Cette dernière est la technique la plus largement répandue et celle utilisée dans cette étude, c'est pourquoi je ne parlerai ici que de cette dernière.

Il existe deux étapes principales dans le processus d'analyse d'un QMS : l'ionisation puis la détection dans l'analyseur quadripolaire.

L'ionisation est dans notre cas réalisée par impact électronique. Elle consiste à chauffer un filament, lequel va émettre un faisceau d'électrons accélérés vers une anode. Ils vont alors entrer en interaction avec les molécules gazeuses de l'échantillon en les ionisant (figure 5.3). L'excès d'énergie va aussi mener à une fragmentation intense de ces molécules. L'immense

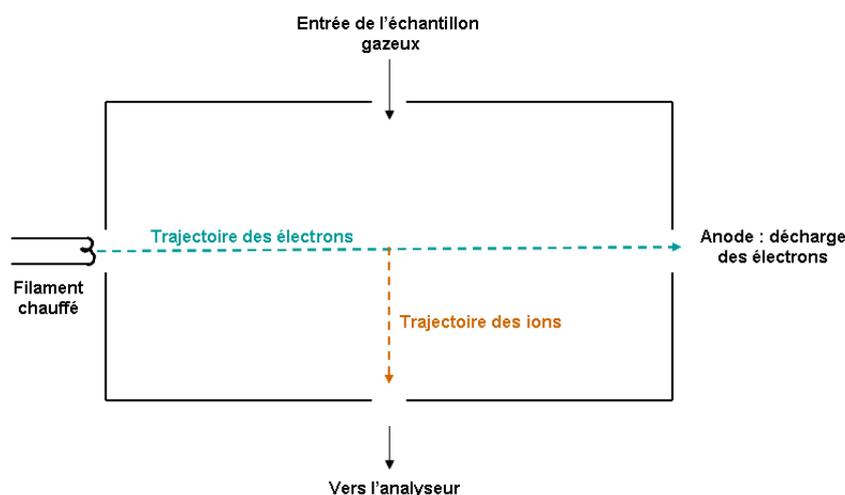


FIGURE 5.3 – **Schéma d'une source par impact électronique.** Les molécules gazeuses de l'échantillon sont ionisées et fragmentées par les électrons produits par le filament chauffé. Elles sont ensuite dirigées vers l'analyseur.

majorité des ions formés sont positifs car l'énergie associée à un électron devrait être de l'ordre de 1 eV pour que sa capture soit possible, alors qu'en fait l'énergie des électrons produits par le filament varie de 0 à 100 eV (70 eV dans notre cas). Les ions sont ensuite dirigés vers l'analyseur.

L'analyseur quadripolaire est constitué de quatre barres parfaitement parallèles ayant une section circulaire ou hyperbolique. Il utilise la stabilité des trajectoires dans un champ électrique oscillant pour séparer les ions en m/z . Ce champ électrique est composé d'un champ alternatif quadripolaire superposé à un champ constant. L'analyseur agit pour une gamme de masse donnée (ici de $m/z = 30$ à 500), à résolution unitaire.

Chaque molécule possède un spectre de masse (distribution et proportion relative des fragments) caractéristique. Pour chaque intervalle de temps du chromatogramme, un spectre de masse est réalisé. Ainsi, il est possible de repérer les masses typiques des contaminants éventuels les plus courants présents dans la colonne. Chaque pic du chromatogramme possède un ou plusieurs spectres de masse. Lorsque le spectre de masse est homogène sur toute la largeur du pic, une identification de la molécule incriminée est possible. Le cas où il ne l'est pas résulte d'un phénomène de coélution, parfois visible directement dans le chromatogramme (épaulement ou double pic non résolu), et une identification et une quantification des molécules est alors beaucoup plus difficile.

5.3 Comparaison de la partie soluble de chondrites carbonées et de résidus organiques

5.3.1 Protocole expérimental

Chaque météorite a été initialement réduite en poudre à l'aide d'un mortier en agate et, pour les météorites les plus dures, dans un broyeur oscillant avec une bille de tungstène.

La poudre est ensuite transférée dans un tube en verre dans lequel est introduit 2 mL d'eau ultra-pure (milliQ). Les tubes sont agités 15 min dans un bain à ultrasons puis centrifugés 20 min à 3000 rotations par minute (rpm). Le surnageant est alors prélevé. Ces étapes sont répétées cinq fois.

L'échantillon est ensuite congelé sous méthanol au cryothermostat puis au congélateur et évaporé à sec au lyophilisateur pendant une nuit. On récupère un précipité blanc d'environ 20.5 mg (dans le cas d'Orgueil), auquel on ajoute 1 mL de méthanol. Une partie seulement du précipité se solubilise. On centrifuge de nouveau 20 min à 3000 rpm et on prélève 100 μ L dans une fiole pour GC-MS.

Chacun des deux résidus organiques R1 et R2 analysés dans cette partie a été extrait avec 200 μ L de méthanol puis transféré dans un flacon.

Deux colonnes capillaires différentes en silice fondue entourées d'une coque de polyimide ont été utilisées pour ces analyses :

- une colonne Varian CP Sil 8CB (appelée ici colonne C5) pour amines. C'est une colonne polaire (30 m de longueur, 0.25 mm de diamètre interne, 0.5 μ m d'épaisseur du film).
- une colonne Varian CP Sil 19CB (appelée ici colonne C3) dite à "low bleed". C'est une colonne de polarité intermédiaire (30 m de longueur, 0.25 mm de diamètre interne, 0.25 μ m d'épaisseur du film).

Les phases stationnaires de ces colonnes sont du polysiloxane greffé.

Le four a été programmé de la façon suivante : température initiale de 80 °C puis une augmentation constante de 5 °C.min⁻¹ jusqu'à atteindre 220 °C. Le gaz porteur est de l'hélium.

Du méthanol pur a toujours été utilisé comme solvant. La quantité de produit injecté a dépendu de type d'échantillon et d'analyse. Elle est le plus souvent d'1 µL, parfois plus lorsque les pics sont très faibles. Je préciserai la quantité lorsqu'elle sera nécessaire pour effectuer des quantifications.

5.3.2 Recherche d'HMT dans les météorites

L'hexaméthylènetetramine (HMT, C₆H₁₂N₄) est une molécule abondante dans nos résidus organiques (voir chapitre 3), jusqu'à 50 % de sa masse, surtout lorsque le mélange initial des glaces contient une fraction importante de méthanol (Bernstein et al. 1995). Cette molécule est ainsi considérée comme un traceur potentiel de processus photo- et thermo-chimiques dans les glaces inter/circumstellaires (Muñoz Caro & Dartois 2009). Sa présence (ou son absence) dans la partie soluble de chondrites carbonées permettrait alors d'apporter de nouveaux indices à propos la survie de ces processus lors de la transition vers la Nébuleuse Solaire.

Dans la revue de Sephton (2002), il est indiqué que la météorite de Murchison contient "seulement" 8 µg d'amines par g de météorite. Nous avons utilisé un échantillon d'environ 300 mg (dans 1mL) d'Orgueil. Il y aurait donc environ 2.4 µg d'amines dans nos 300 mg. Pour une injection classique d'1 µL, cela représenterait environ 2.5 × 10⁻⁹ g d'amines. Cela nous a donc d'abord poussé à étudier la possibilité de détecter de très faibles quantités d'HMT, à partir d'un standard, et évaluer notre limite de détection. Nous avons donc injecté des quantités de plus en plus faibles d'HMT, jusqu'à 10⁻⁴ g.L⁻¹ (solubilisé dans du méthanol), ce qui correspond à 10⁻¹⁰ g de HMT lors de l'injection d'1 µL (figure 5.4). Les quantités d'amines présentes dans Murchison sont donc détectables par notre système, bien que la fraction d'HMT soit par définition inconnue. De plus, ceci ne constitue pas actuellement notre meilleure limite de détection, qui peut probablement atteindre deux ou trois ordres de grandeur en dessous. Des expériences sont en cours pour déterminer plus précisément cette limite. Notons dès à présent que toutes les expériences de cette section ont été effectuées en mode SIM et que pour chacun des chromatogrammes présentés, les blancs effectués auparavant n'ont montré aucune contamination. Je ne présenterai donc pas ces blancs dans cette section.

Du HMT a ensuite été recherché dans les météorites. La figure 5.5 présente les chromatogrammes, en mode SIM centré sur la masse 140, des trois météorites Orgueil, Acfer 094 et GRA 95229, comparé à celui du HMT. Le HMT n'est présent dans aucune des trois. Ce résultat est peu surprenant puisque très peu d'amines avaient été détectées dans la météorite de Murchison et qu'Orgueil contient environ la même quantité de matière organique bien qu'il existe des différences de composition et de distribution (Martins et al. 2006). C'est même un résultat auquel on pouvait s'attendre dans le cas d'Acfer 094 et de GRA 95229 en raison de leur quantité moindre de matière organique et du métamorphisme thermique qu'elles ont connu. le HMT étant en outre une molécule fragile et réactive en milieu aqueux légèrement

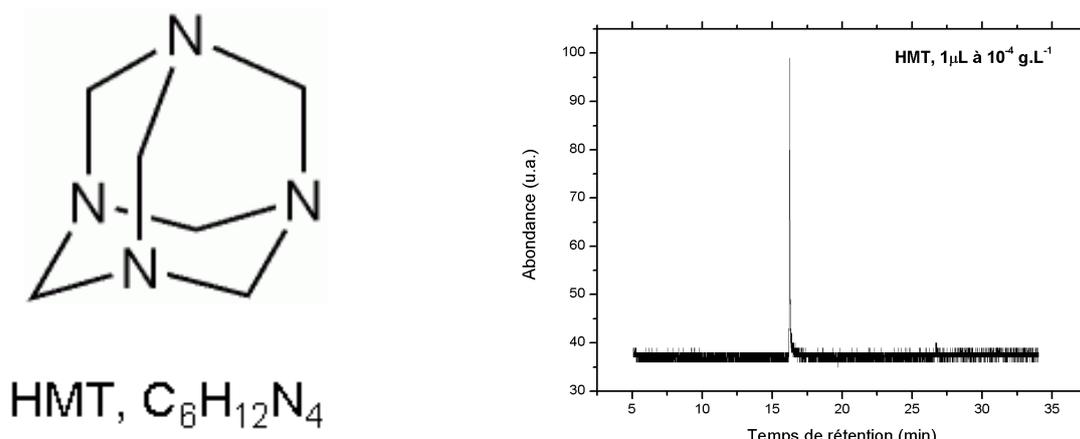


FIGURE 5.4 – **Chromatogramme de calibration GC-MS pour la détection d’HMT.** A gauche : La molécule d’HMT. A droite : injection d’1 μL d’HMT solubilisé dans du méthanol à 10^{-4} g.L^{-1} . Le chromatogramme a été pris en mode SIM, centré sur la masse 140 du HMT avec la colonne C5. Un seul pic est observé, à un temps de rétention de 16.2 min.

acide, il est finalement normal de ne pas trouver non plus d’HMT dans Orgueil, cette dernière ayant subi une phase d’altération aqueuse importante.

Le fait de ne pas voir de HMT est renforcé par le résultat suivant. Nous avons injecté dans l’appareil deux résidus organiques fait à l’IAS. Le premier, que nous allons appeler R1, a été fabriqué à partir d’un mélange $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3$ (5 : 1 : 1 : 0.5) irradié à 78 K pendant 48h et présente dans son spectre IR des bandes de HMT. Le second, R2, a été réalisé à partir d’un mélange $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3$ (2 : 1 : 1) irradié à 78 K pendant 48h et son spectre IR montre également des bandes de HMT (figure 5.6). Ces spectres IR ont été pris juste à la fin des expériences, lorsque les échantillons se trouvaient encore dans le cryostat de MICMOC. Le résidu R2 possède des bandes plus importantes d’HMT que le résidu R1 car il a été fabriqué

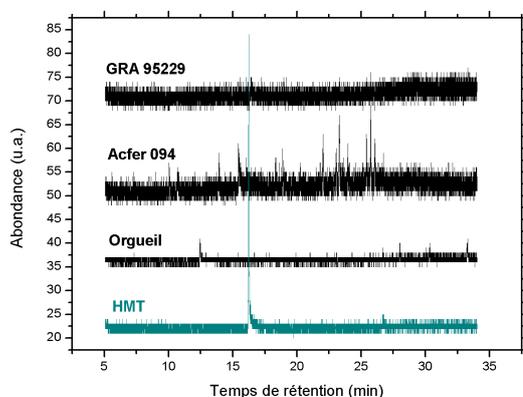


FIGURE 5.5 – **Recherche de HMT dans les trois météorites Orgueil, Acfer 094 et GRA 95229.** Aucun des trois chromatogrammes des météorites ne présente un pic à 16.2 min, caractéristique du HMT. Les chromatogrammes ont été arbitrairement décalés en abondance pour plus de clarté.

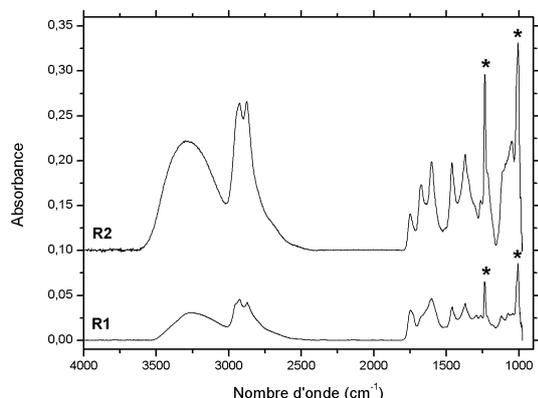


FIGURE 5.6 – Spectres infrarouges des deux résidus organiques R1 et R2. Le résidu R1 est issu d'un mélange H₂O :CO₂ :CH₃OH :NH₃ (5 :1 :1 :0.5) tandis que R2 est issu d'un mélange H₂O :CH₃OH :NH₃ (2 :1 :1). Les * indiquent les 2 bandes caractéristiques du HMT dans nos résidus à 1005 et 1235 cm⁻¹. Le spectre de R2 a été décalé en absorbance pour plus de clarté.

avec un mélange initial contenant relativement beaucoup d'eau et donc relativement plus de méthanol et d'ammoniac, ce qui a mené à une plus grande quantité de résidu et donc d'HMT. Le résidu R1 a de plus reçu un nombre de photons par molécule déposé 2 fois plus important. On remarque que, bien que les mélanges initiaux soient différents, seule la quantité finale de résidu change et non pas sa composition (voir chapitre 3).

Ces deux résidus ont été injectés, après extraction au méthanol, dans l'appareil. Une chose importante à noter dès maintenant est que le résidu R1 a été injecté environ 4 mois après avoir été fabriqué (et conservé sous vide primaire) et a été exposé à l'air plusieurs heures tandis que le résidu R2 l'a été seulement 2 mois après et sans avoir connu de longues expositions à l'air. Si l'on compare les chromatogrammes des deux résidus, la différence est flagrante (figure 5.7). Tenant compte des conditions de conservation que nous venons d'évoquer, ainsi que des

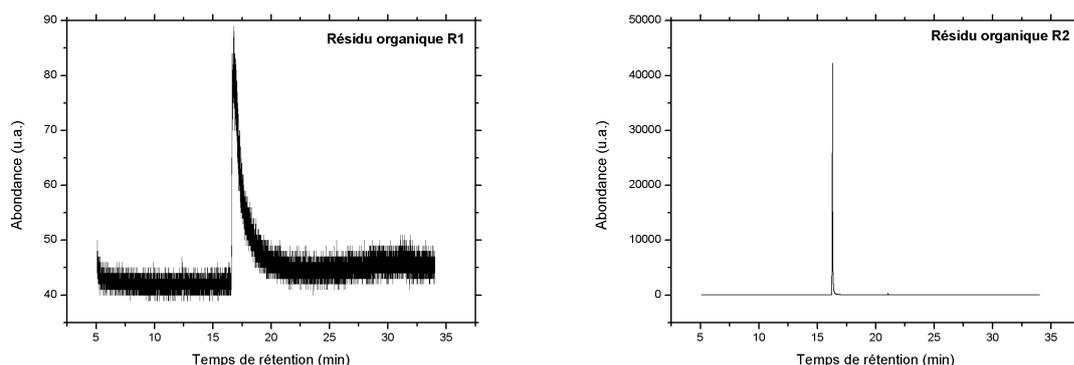


FIGURE 5.7 – Chromatogrammes des deux résidus organiques R1 et R2. Les chromatogrammes ont été pris en mode SIM, centré sur la masse 140 du HMT avec la colonne C5. A gauche : Résidu R1, présentant une très faible quantité d'HMT. A droite : Résidu R2, montrant une quantité importante d'HMT. De telles différences peuvent s'expliquer par la durée entre la fabrication et l'injection (4 mois pour R1 et 2 mois pour R2) ainsi que par des conditions différentes de conservation des résidus.

résultats en spectroscopie IR obtenus dans le chapitre 3 sur la transformation du HMT lors de l'exposition à l'air, il n'est finalement pas si surprenant de voir une telle disparité en abondance d'HMT dans les deux résidus (sachant qu'il y avait quand-même au départ, grâce aux spectres IR, 3 fois moins d'HMT dans le résidu R1 que dans R2). Si quelques dizaines heures à l'air suffisent pour faire disparaître presque toute trace d'HMT dans un de nos résidus, il semble encore une fois logique de ne pas avoir trouvé d'HMT dans les météorites.

En plus de cette recherche de la molécule d'HMT dans nos différents échantillons, nous avons étudié leurs spectres globaux.

5.3.3 Comparaison globale : problèmes liés à une contamination aléatoire

Rappelons tout d'abord qu'ici, aucun des échantillons météoritiques ou de résidus de laboratoire n'ont été ni hydrolysés avec HCl, ni fonctionnalisés. Ils n'ont connu que le processus d'extraction à l'eau et/ou au méthanol (voir section 5.3.1) avant d'être injectés dans l'appareil.

Nous avons effectué une première campagne d'expériences en injectant Orgueil, les deux résidus R1 et R2 et enfin les deux dernières météorites ainsi qu'un échantillon témoin. Ces injections n'ont pas toutes été réalisées pendant la même période.

Les chromatogrammes de cette première séquence ont montré des résultats à priori intéressants quoique potentiellement équivoques voire contradictoires. En effet, les chromatogrammes complets d'Orgueil et du résidu R1 présentaient une très grande similarité avec beaucoup de pics communs (tant en temps de rétention qu'en masse). R2 ne contenait que du HMT (dans les espèces détectables avec notre procédure d'analyse) tandis qu'Acfer 094 et GRA 95229 possédaient chacune un chromatogramme nettement différent. Le témoin (blanc) ne montrait aucune contamination anormale ou excessive. Ces résultats, mise à part une évolution du résidu organique encore mal comprise, paraissaient en bon accord avec ce à quoi on pouvait s'attendre : Orgueil étant la météorite la plus primitive, sa composition pourrait être plus proche de notre résidu que ne le seraient les autres météorites. Cependant, une étude attentive des masses/fragments caractéristiques des pics communs entre Orgueil et le résidu R1 nous a fait douter de leur appartenance propre à ces échantillons. Nous retrouvons régulièrement (mais pas uniquement) des $m/z = 73, 147, 149, 163, 207, 221, 281, 327, 355, 429$. Ces masses sont en fait probablement dues à des siloxanes, de formule générale $((CH_3)_2SiO)_n$, sous forme cyclique et linéaire. Des analyses isotopiques sur l'intensité des pics à $m/z = M+1$ et $M+2$ par rapport à celle du pic M ont par ailleurs appuyé cette identification de siloxanes en suggérant la présence d'atomes de Si dans ces échantillons. Plusieurs fragments supplémentaires (et différents de ces m/z), associé au fait que le témoin était globalement "propre" et que les deux autres météorites et le résidu R2 ne présentaient pas (à l'exception d'un ou deux pics) ces espèces potentiellement contaminantes nous ont poussé à reprendre les expériences à zéro et à tout ré-analyser.

Cette fois-ci, tous les échantillons (à l'exception de R1 car il n'en restait plus) ont été préparés et injectés durant la même période. Les chromatogrammes obtenus ont alors permis

de lever l'incertitude : Orgueil, Acfer 094, GRA 95229, R2 ainsi que le nouveau témoin (blanc) et simplement le méthanol injecté présentent maintenant tous la même allure, à l'exception de quelques faibles pics (nous y reviendrons plus tard), similaire aux chromatogrammes d'Orgueil et de R1 de la première séquence. Il est donc clair que la quasi-totalité des pics observés sont en réalité dûs à de la contamination par des siloxanes. Après examen attentif des protocoles utilisés, nous pensons que cette contamination provient de l'eau Milli-Q utilisée au CBM pour extraire les échantillons mais aussi pour nettoyer le flaconnage. L'aspect qui nous a le plus gêné durant toute cette étude est qu'il semble que cela soit une contamination *aléatoire* puisque certains échantillons n'ont pas été pollués la première fois (R2, Acfer 094, GRA 95229, témoin). Cela pourrait s'expliquer par le fait que certains n'ont pas été exposés à cette eau (R2, extraction au méthanol) mais ce n'était pas le cas pour les échantillons extraits à l'eau comme les météorites Acfer 094 et GRA 95229 ou le témoin. Nous retenons donc la thèse d'une contamination aléatoire (d'origine toujours inconnue à ce jour) de l'eau, qui a contaminé non seulement directement les échantillons mais aussi les flacons leur servant de contenant. Cette assertion est renforcée par l'injection d'un résidu de laboratoire fabriqué à partir de ^{13}C , extrait à l'eau à l'IAS et qui ne possède pas ces pics de contamination.

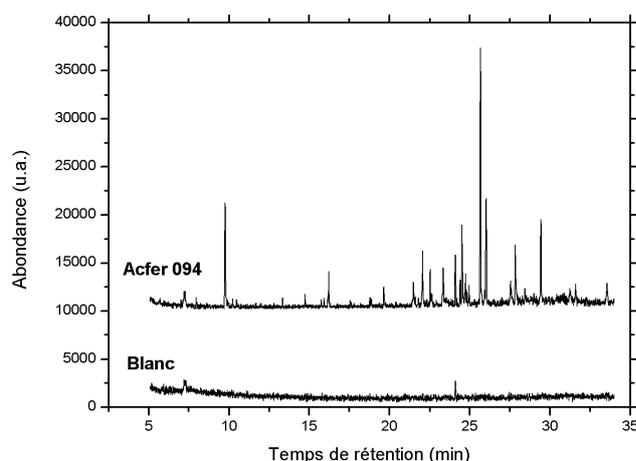


FIGURE 5.8 – **Chromatogramme global de l'extrait soluble d'Acfer 094.** Les masses caractéristiques des différents pics sont données dans le tableau 5.3. Le chromatogramme d'Acfer 094 a été décalé arbitrairement en abondance pour plus de clarté.

Cet échantillon possède en revanche plusieurs pics communs (en temps de rétention et en masse, en tenant compte de l'influence du ^{13}C sur la valeur des fragments) avec les très faibles pics propres au résidu R2 que nous avons difficilement pu mettre en évidence. Le niveau de contamination est tellement élevé que ces pics sont en effet à peine visibles dans les chromatogrammes. Ces pics possèdent des masses/fragments caractéristiques dans une gamme de masse allant le plus souvent de $m/z = 40$ à environ 180. Le résidu en ^{13}C contient en outre plusieurs pics supplémentaires. Son analyse est rendue complexe par le fait que nous

ne l'avons pas fabriqué et récupéré dans des conditions conventionnelles et qu'il a été mélangé à du ^{12}C . En effet, il n'a pas été formé sur une fenêtre de MgF_2 mais directement sur le doigt froid en cuivre, à la suite d'un mauvais alignement du faisceau UV. Le cuivre n'ayant pas été nettoyé régulièrement, une partie des faibles quantités d'anciens échantillons a été prélevée aussi lors de l'extraction car la lampe UV balaye en fait une surface un peu plus large que la fenêtre et fait se former un peu de résidu sur le cuivre. Je ne présenterai donc pas les chromatogrammes ni aucune données concernant les résidus. Nous n'avons pas encore pu fabriquer de nouveaux échantillons, faute de temps, mais il est évident qu'une analyse solide et approfondie passera par la production de nouveaux résidus en ^{12}C et ^{13}C , ce que nous avons prévu à court terme.

Nous avons pu rechercher également des pics propres à Orgueil, Acfer 094 et GRA 95229. Pour les deux dernières météorites citées, ce fût assez facile puisque leur premier échantillon n'était pas ou très peu pollué, et donc la plupart des pics observés étaient caractéristiques (figures 5.8 et 5.9 et tableaux 5.3 et 5.4).

Temps de rétention (min)	Masses/fragments caractéristiques
9.75	99, 98, 71, 100
10.47	99, 71
13.34	113, 84, 56
14.74	101, 83, 55, 84, 71
15.74	94, 77
15.92	84, 71, 55, 85
16.22	84, 71, 135, 55, 128
18.79-18.88	99, 100
19.65	84, 83, 95, 55, 71, 81
21.50	83, 99, 55, 109, 182
22.54	83, 99, 182, 55, 111
23.35	83, 99, 55, 182, 115
24.10 ?	121, 149, 194, 138, 93
24.40	99
24.53	64, 192, 128
24.72	83, 99, 115, 55
24.96	99, 71, 166
25.66	149, 177, 150
27.54	99
27.85	151, 96, 123

TABLE 5.3 – Masses associées aux pics détectés dans le chromatogramme (figure 5.8) de l'extrait soluble d'Acfer 094. Toutes les masses n'ont pas pu être indiquées pour chaque pic mais celles sortant clairement du bruit le sont et les masses/fragments majoritaires sont indiqués en gras. Les pics présents dans les blancs ont été écartés.

Les pics les plus intenses dans les échantillons non contaminés se retrouvent d'ailleurs

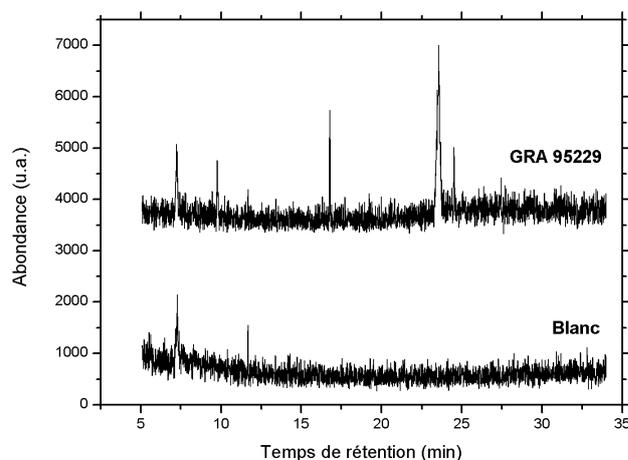


FIGURE 5.9 – Chromatogramme global de l'extrait soluble de GRA 95229. Les masses caractéristiques des différents pics sont données dans le tableau 5.4. Le chromatogramme de GRA 95229 a été décalé arbitrairement en abondance pour plus de clarté.

Temps de rétention (min)	Masses/fragments caractéristiques
9.76	99, 98
16.78	113, 55, 56, 85, 84
23.56	149, 56, 76, 104, 150
24.52	64, 192, 128, 96

TABLE 5.4 – Masses associées aux pics détectés dans le chromatogramme (figure 5.9) de l'extrait soluble de GRA 95229. Toutes les masses n'ont pas pu être indiquées pour chaque pic mais celles sortant clairement du bruit le sont et les masses/fragments majoritaires sont indiqués en gras. Les pics présents dans les blancs ont été écartés.

assez bien dans les nouveaux chromatogrammes contaminés (non présentés), preuve qu'il est possible malgré la contamination importante, de faire ressortir dans nos échantillons les pics intéressants la matière organique. En ce qui concerne Orgueil, l'examen s'est avéré plus difficile car jamais nous n'avons obtenu d'échantillon non pollué. Une comparaison minutieuse avec le témoin a cependant permis d'identifier quelques pics dont on peut raisonnablement penser qu'ils proviennent effectivement de la météorite (tableau 5.5).

Finalement, nous n'observons **aucun pic commun** entre Orgueil et nos résidus de laboratoire ni avec les deux autres météorites, ce qui ne veut pas forcément dire que notre hypothèse de départ soit erronée mais peut-être seulement que le protocole et/ou les techniques utilisées ne sont pas adéquates (extraction à l'eau à température ambiante, pas d'hydrolyse acide, et surtout pas de fonctionnalisation). De plus, un lien direct entre la matière soluble des chondrites carbonés et la photochimie UV de glaces menant à nos résidus organiques a déjà été

Temps de rétention (min)	Masses/fragments caractéristiques
11.31	151, 121, 152, 91
16.65	225, 195, 193, 226, 91
21.21	299, 267
22.60	239, 240
25.95	313
31.94	327, 405, 156, 96

TABLE 5.5 – **Masses associées aux pics détectés dans le chromatogramme de l'extrait soluble d'Orgueil.** Malgré la contamination élevée, plusieurs pics absents du blanc sont identifiés.

proposé dans le chapitre 4.

Acfer 094 et GRA 95229 possèdent quant à elles deux pics communs à 9.75 et 24.52 min de rétention, avec un rapport d'abondance similaire. Les masses observées pour le reste des pics de GRA 95229 sont dans la même gamme que celles d'Acfer 094, qui contient beaucoup plus de matière organique "volatile".

L'analyse des pics caractéristiques de chaque échantillon n'a pas pu être réalisée pour l'instant compte-tenu de toutes les difficultés de contamination que nous avons rencontrées et le retard que cela a engendré. Nous travaillons actuellement à leur interprétation mais les données recueillies sont complexes et probablement partielles. C'est pourquoi il est prévu à court terme de réaliser de nouvelles expériences, plus propres, et peut-être une modification du protocole (extraction à l'eau à 80°C ? fonctionnalisation ?). Un autre moyen de contourner le problème est de rechercher des molécules précises, comme nous l'avons fait avec le HMT.

5.4 Recherche de molécules spécifiques dans le résidu : l'hydantoïne

Cette partie ne concerne pas directement la comparaison entre nos résidus et la partie soluble des chondrites carbonées mais, ayant été réalisée aussi en GC-MS et avec le même appareil que la partie précédente, il est naturel de l'inclure ici. Les problèmes de contamination rencontrés dans la partie précédente ne seront pas incommodant puisque nous recherchons des molécules spécifiques, dont les temps de rétention et masses caractéristiques sont différentes de celles observées pour les pics pollués et pour lesquelles il est facile de se procurer des standards.

5.4.1 Introduction

Le chapitre 1 a décrit, entre autres, le développement des expériences de laboratoire simulant l'évolution des glaces interstellaires, en même temps que les moyens d'analyses tou-

jours plus sophistiqués à notre disposition. L'étude (IR, GC-MS, etc.) des résidus organiques a ainsi permis la détection de nombreuses molécules. En particulier, Nuevo et al. (2010) ont récemment montré la présence d'urée (NH_2CONH_2), d'acide glycolique (HOCH_2COOH) et de glycérol ($\text{HOCH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$), molécules qui ont pu jouer un rôle dans les premières réactions prébiotiques.

Il est cependant connu que la co-condensation d'acide glycolique et d'urée mène à la formation d'une molécule très intéressante sur le plan prébiotique : l'hydantoïne ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$, figure 5.10). Nous avons donc cherché spécifiquement cette molécule pour laquelle l'étalonnage

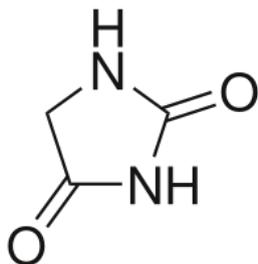


FIGURE 5.10 – Formule topologique de l'hydantoïne. Cette molécule ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$) présente un intérêt prébiotique puisqu'elle peut jouer un rôle dans la formation de poly- et d'oligo-peptides.

par standard est réalisable.

5.4.2 Protocole expérimental

Deux résidus organiques ont été produits à l'IAS pour cette étude. Le premier, que nous nommerons R3, a été fabriqué à partir d'un mélange de glaces $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3$ (2 : 1 : 1) irradiées 48h à 78 K tandis que le second, R4, a été obtenu à partir d'un mélange de glaces $\text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3$ (1 : 1), irradiées aussi 48h à 78 K. Les deux résidus ont reçu une dose de photons par molécule déposée environ égale à 1.

Les résidus ont alors été extraits avec 100 μL d'eau et 25 μL de chacun a été évaporé sous vide. Chaque dépôt a été ensuite repris dans 70 μL d'acétonitrile et fonctionnalisé à l'aide de 30 μL de méthylterbutylsilyltrifluoroacétamide (MTBSTFA) à 1 % de TBDMSCl. Ils sont enfin agités 15 min sous ultrasons et chauffés à l'étuve (60 °C) pendant 45 min.

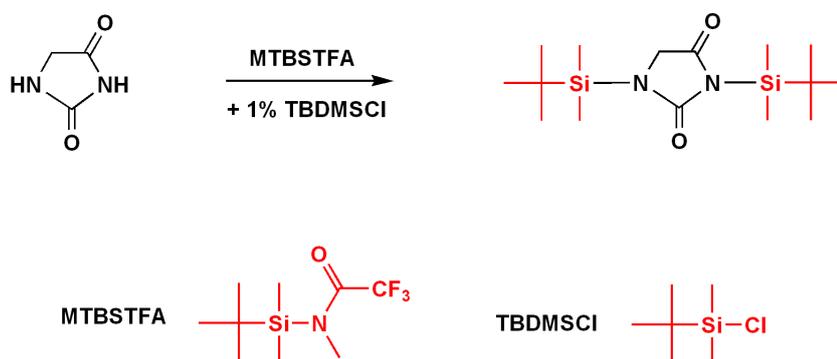


FIGURE 5.11 – Schéma de fonctionnalisation de l'hydantoïne avec l'agent MTBSTFA.

La silylation des espèces avec l'agent MTBSTFA s'effectue selon le schéma réactionnel décrit dans la figure 5.11.

Dans le même temps, un échantillon témoin (blanc) a été soumis au même protocole.

5.4.3 Résultats et discussion

Les spectres IR, bien que différents pour chacun des deux résidus, présentent un aspect classique (chapitre 3). Une référence de l'hydantoïne en IR a été effectuée et aucune de ses bandes n'apparaissent dans les spectres des résidus, ce qui n'est pas surprenant si l'on considère que cette espèce serait présente en faible quantité. Seules les analyses plus fines comme la GC-MS peuvent alors nous apporter une réponse.

Des standards d'acide glycolique, d'urée, de glycérol et d'hydantoïne ont préalablement subi les étapes de fonctionnalisation décrites dans la section précédente puis ont été injectés dans l'appareil. Un ou plusieurs pics avec des temps de rétention et des masses/fragments caractéristiques ont été identifiés pour chaque espèce. L'acide glycolique possède un pic majoritaire à 9.4 min (masses/fragments : $m/z = 189$ et 247). L'hydantoïne un pic aussi à 18.3 min ($m/z = 271$). Le glycérol présente un pic principal à 16.4 min ($m/z = 377$). Enfin, l'urée a deux pics majoritaires à 15.8 min ($m/z = 345$) et 16.8 min ($m/z = 231$).

La fragmentation du dérivé silylé de l'hydantoïne donnant l'ion majoritaire de masse $m/z = 271$ amu est expliqué dans la figure 5.12. Deux autres fragments à $m/z = 73$ et 147 amu sont

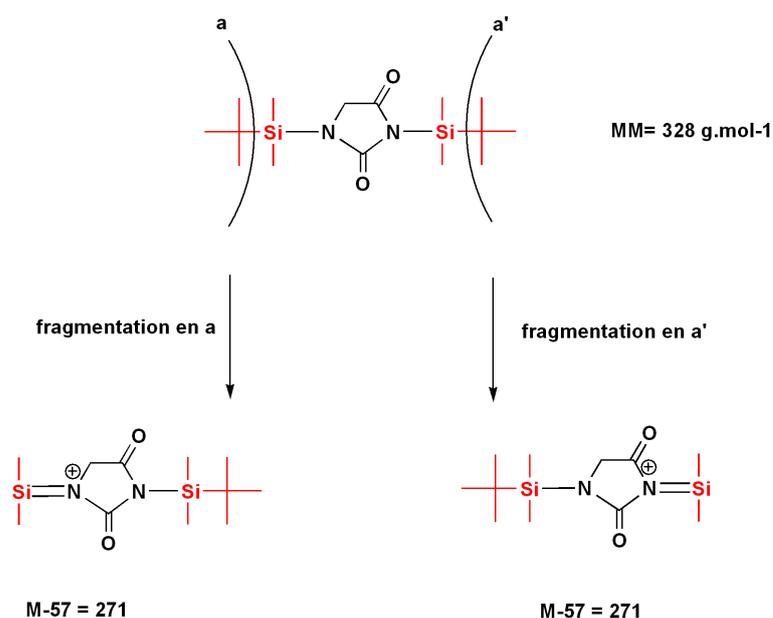


FIGURE 5.12 – Schéma de fragmentation de l'hydantoïne silylée menant à l'ion majoritaire à 271 amu.

caractéristiques, de façon générale, des espèces silylées.

L'échantillon témoin et les deux résidus ont alors été injectés et ces pics caractéristiques ont été recherchés.

Je ne présenterai en détail que le cas de l'hydantoïne, les autres espèces recherchées ayant déjà été détectées par Nuevo et al. (2010). Pour ces trois espèces (urée, glycérol et acide glycolique), nous confirmons leur détection dans chacun des deux résidus (R3 et R4) analysés.

En raison de la faible quantité d'hydantoïne présente dans les résidus, il est difficile d'apercevoir son pic principal dans les chromatogramme complets, c'est pourquoi seules les analyses en mode SIM pour la masse $m/z = 271$ sont montrées dans la figure 5.13. Un pic, au même

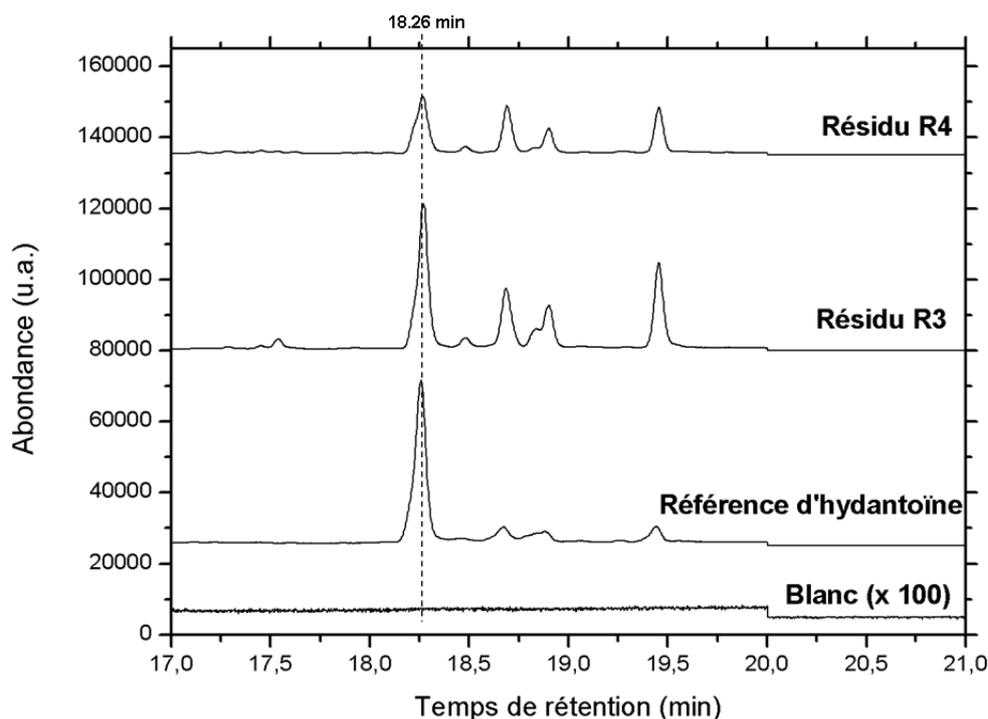


FIGURE 5.13 – Chromatogrammes montrant la détection d'hydantoïne dans les résidus organiques R3 et R4. En mode SIM ($m/z = 271$). Le pic majoritaire de l'hydantoïne à environ 18.3 min est mis en évidence par la droite en pointillés. La référence d'hydantoïne correspond à l'injection de $5 \mu\text{L}$ d'une solution à 10^{-4} g.L^{-1} . Les différents chromatogrammes ont été décalés arbitrairement en abondance pour plus de clarté.

temps de rétention que celui de l'hydantoïne et contenant le fragment 271, est clairement visible dans chacun des deux résidus. A partir des chromatogrammes complets (mode scan), on peut alors extraire le spectre de masse total pour ce temps de rétention exact, afin de comparer la présence et les rapports d'abondances des pics secondaires et renforcer ainsi la détection de cette espèce. La figure 5.14 présente les spectres de masse à $t = 18.26 \text{ min}$ du standard d'hydantoïne, de R3 et de R4. On retrouve bien dans les résidus, avec des rapports d'abondance corrects, les trois principaux fragments de l'hydantoïne fonctionnalisée à $m/z = 271$, 147 et 313. Pour une raison inexplicquée, la machine n'a pas enregistré les masses avant $m/z = 130$, ce qui fait que l'on ne peut pas voir dans ces spectres de masse le quatrième fragment

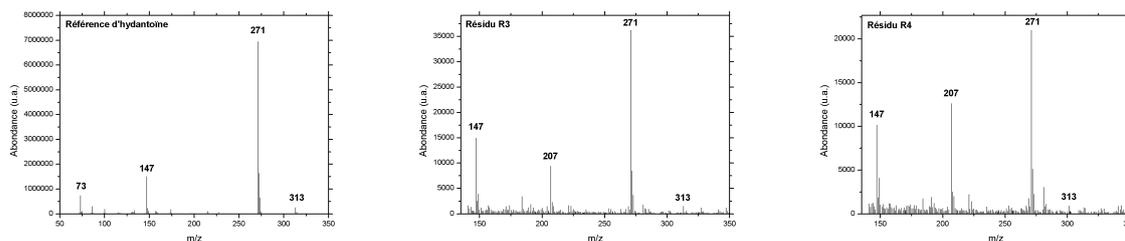


FIGURE 5.14 – Spectres de masse de l'hydantoïne et des résidus R3 et R4 à 18.26 min. Les pics caractéristiques de l'hydantoïne fonctionnalisée sont présents dans R3 et R4 et les rapports d'abondances sont respectés.

caractéristique de la silylation à $m/z = 73$. Le fragment $m/z = 207$ correspond à du bruit de fond, beaucoup plus présent dans les deux résidus. Le résidu R4 possède des intensités relatives des masses 147 et 207 plus élevée que l'hydantoïne et que R3, laissant penser à une coélution, mais ne remettant pas en cause la détection de la molécule. Ces détections ont été très récemment confirmées par des analyses en ^{13}C , par la présence de l'ion à $m/z = 274$.

Il est difficile de calculer ici des abondances autrement qu'à l'ordre de grandeur. Considérant les quantités injectées dans le standard, on remonte à une quantité totale d'hydantoïne dans R3 d'environ 10^{-8} g et dans R4 d'environ 5×10^{-9} g. Comparé à la quantité classique d'autres molécules dans un résidu organique fait dans les mêmes conditions, on trouve alors une abondance d'environ 0.1 % par rapport au HMT, et de quelques % par rapport aux acides aminés.

Il est intéressant de noter qu'une quantité deux fois supérieure a été formée dans le résidu R3 que dans R4. Le résidu R3 a été fabriqué dans des conditions initiales différentes, c'est-à-dire avec H_2O en plus de CH_3OH et NH_3 . L'eau des mélanges d'analogues de glaces en laboratoire n'a donc pas seulement pour intérêt d'avoir un mélange plus "interstellaire" mais joue probablement aussi un rôle important dans la chimie menant à la formation d'hydantoïne.

L'hydantoïne est une molécule d'intérêt prébiotique car elle joue le rôle d'intermédiaire dans la formation de poly- et d'oligopeptides (figure 5.15), comme mentionné dans le schéma général menant à la formation d'acides α -aminés puis d'acides aminés N-carbamoylés, via des processus catalytiques sélectifs (Commeyras et al. 2004, 2005). Rentrons un peu plus en détails en nous plaçant dans un scénario dans lequel du matériau extraterrestre contenant entre autres des acides aminés, de l'urée et de l'hydantoïne, comme les résidus organiques de laboratoire, est tombé dans les océans primitifs terrestres. L'hydantoïne, par un processus d'hydrolyse aqueuse peut se transformer assez facilement en acides aminés N-carbamoylés (ou CAA pour Carbamoyl Amino Acids). Les CAA peuvent également se former à partir de l'ajout d'acide isocyanique (HNCO) à un acide α -aminé (AA). La molécule de HNCO proviendrait alors de la décomposition de l'urée, dans un milieu acide comme l'ont été les océans primitifs, en HNCO et NH_3 . Une fois les acides aminés N-carbamoylés (CAA) apparus, ces derniers vont pouvoir mener à la formation de N-carboxyanhydrides d'acides aminés (NCA pour N-carboxyanhydride amino acid), selon deux chemins différents mais efficaces. Le pre-

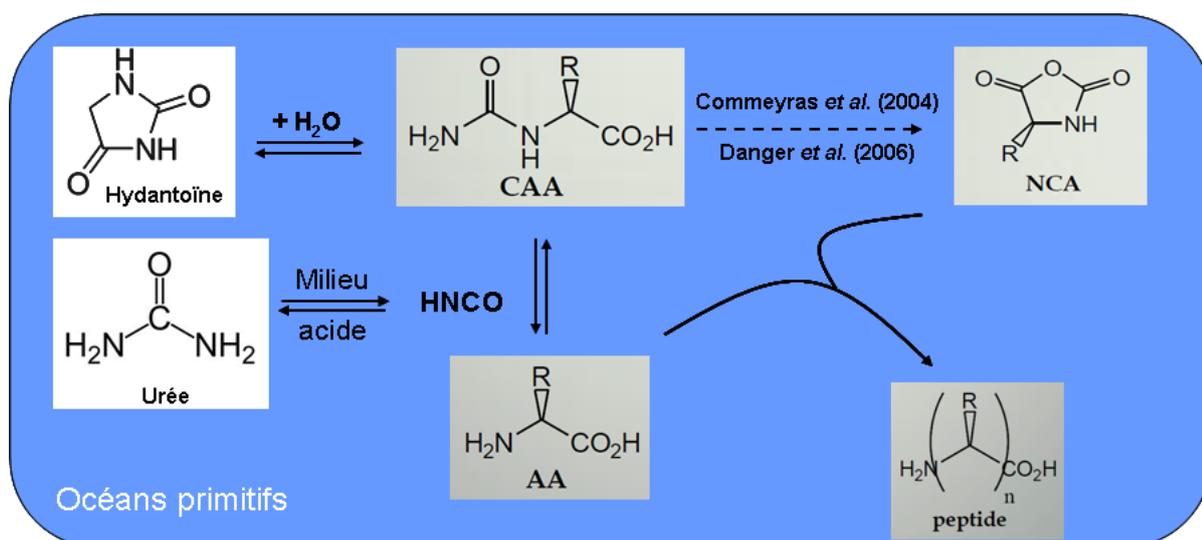


FIGURE 5.15 – **Intérêt prébiotique de l’hydantoïne.** L’hydantoïne va permettre la formation d’acides aminés N-carbamoylés (CAA) puis plus tard de N-carboxyanhydrides d’acides aminés (NCA). En présence d’acides α -aminés (AA) ces derniers vont permettre l’apparition de poly- et d’oligopeptides selon le schéma décrit par Commeyras et al. (2004) et Danger et al. (2006).

mier uniquement en phase aqueuse légèrement acide par perte de NH₃ pour former un isocyanate d’acide aminé qui par cyclisation mènera au NCA (Danger et al. 2006). Le second lors d’un passage en atmosphère oxydante par nitrosation (NO/O₂) de la fonction urée du CAA puis une cyclisation identique de l’isocyanate d’acide aminé (Commeyras et al. 2004). Les NCA, dérivés d’acides aminés activés, vont pouvoir alors polymériser grâce à la condensation des acides α -aminés pour produire des poly- et des oligopeptides.

Afin de répondre au problème de dispersion de ces molécules dans les océans qui viendrait anéantir toute réaction possible, il a été souvent proposé que ces dernières aient pu se concentrer dans des lagunes, ouvrant ainsi la voie à toute sorte de réactions biochimiques.

Enfin, beaucoup de molécules organiques d’intérêt prébiotiques ont été détectées dans les météorites, dont des acides aminés et de l’urée, mais également des dérivés de l’hydantoïne, dans les météorites de Murchison et Yamato-791198 (Cooper & Cronin 1995; Shimoyama & Ogasawara 2002), ce qui constitue un nouveau point de comparaison entre les météorites et les résidus de laboratoire.

Chapitre 6

Analyses de résidus organiques par spectrométrie de masse

Sommaire

6.1	Analyses d'un résidu organique par spectrométrie de masse à temps de vol	106
6.1.1	Principe	106
6.1.2	Résultats préliminaires et discussion	108
6.2	Analyses d'un résidu organique par Orbitrap	113
6.2.1	Principe	113
6.2.2	Résultats préliminaires et discussion	114
6.3	Bilan global et perspectives	117

Deux techniques d'analyses différentes de résidus organiques en spectrométrie de masse ont été utilisées. La première consiste en une désorption laser ou ionique (SF_5^+) suivie par une analyse en temps de vol, en collaboration avec S. Della-Negra, J. Depauw et M. Noun (Institut de Physique Nucléaire d'Orsay). La seconde, une ionisation par électrospray et une analyse par orbitrap, en collaboration avec R. Thissen (Laboratoire de Planétologie de Grenoble), G. Danger et T. Chiavassa (Laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires, Marseille). Bien qu'étant très préliminaires, l'ensemble des résultats de ces analyses nous ont permis d'observer la structure macromoléculaire (m/z jusqu'à au moins 3000) et en partie polymérisée des résidus organiques.

6.1 Analyses d'un résidu organique par spectrométrie de masse à temps de vol

6.1.1 Principe

La spectrométrie de masse à temps de vol nécessite qu'un échantillon solide soit préalablement désorbé de la surface du substrat et ionisé. Il existe plusieurs moyens d'y parvenir, et nous avons en particulier utilisé deux méthodes : la désorption laser et la désorption ionique.

La désorption laser (LD pour Laser Desorption) est une technique qui produit efficacement des ions gazeux (et des molécules neutres) en expulsant des molécules de la surface d'un échantillon. Notons qu'il peut arriver que ces substances réagissent entre elles dans la phase gazeuse dense près de la surface de l'échantillon. Les impulsions laser réalisent non seulement la vaporisation des molécules mais aussi leur ionisation. Il en résulte l'expulsion de nombreuses molécules ainsi que leur fragments associés. La longueur d'onde du laser à azote utilisé dans notre expérience est de 337.1 nm.

La désorption et l'ionisation par bombardement d'ions (SIMS pour Secondary Ion Mass Spectrometry) permet l'analyse des ions secondaires émis par l'échantillon. Le faisceau d'ions primaires, ici des ions SF_5^+ , est focalisé sur la cible et pulvérise la surface de l'échantillon en ionisant les molécules. Cette technique est complémentaire de la désorption laser puisque l'énergie fournie pour l'ionisation est différente. Elle agit en outre beaucoup plus sur la surface.

Le signal fourni par ces deux techniques d'ionisation étant de très courte durée, cela requiert des analyseurs à détection simultanée ou à temps de vol.

Nous avons utilisé un analyseur à temps de vol (TOF pour Time Of Flight), dont le principe de fonctionnement est montré dans la figure 6.1. Les ions produits par désorption laser ou ionique sont accélérés entre la cible et la grille grâce à une différence de potentiel positive ou négative ($\pm 10\text{kV}$ dans le cas du laser) afin d'analyser les ions négatifs ou positifs. Les ions sont ensuite séparés en fonction de leur vitesse (différente) dans le tube de vol. En effet, comme tous les ions acquièrent la même énergie cinétique, des ions caractérisés par une distribution de masse présentent une distribution de leur vitesse. Un ion de masse m et de charge totale $q = ze$ est accéléré par un potentiel V_S et aura donc une énergie cinétique E_C à la sortie de la zone d'accélération :

$$E_C = \frac{mv^2}{2} = qV_S = zeV_S \quad (6.1)$$

Les rapports m/z sont alors déterminés en mesurant le temps nécessaire aux ions pour parcourir toute la longueur (L) du tube de vol. L'ion parcourra la distance de vol en un temps t tel que $t = L/v$, et en remplaçant la vitesse v par sa valeur à partir de l'équation 6.1, on obtient :

$$t^2 = \frac{m}{z} \left(\frac{L^2}{2eV_S} \right) \quad \text{ou} \quad \left(\frac{m}{z} \right)^{1/2} = \left(\frac{\sqrt{2eV_S}}{L} \right) t \quad (6.2)$$

La mesure de t^2 permet donc le calcul du rapport m/z . Les ions atteignent alors le détecteur placé à la sortie du tube de vol. On remarque que plus son rapport m/z est faible, plus un ion atteindra le détecteur rapidement.

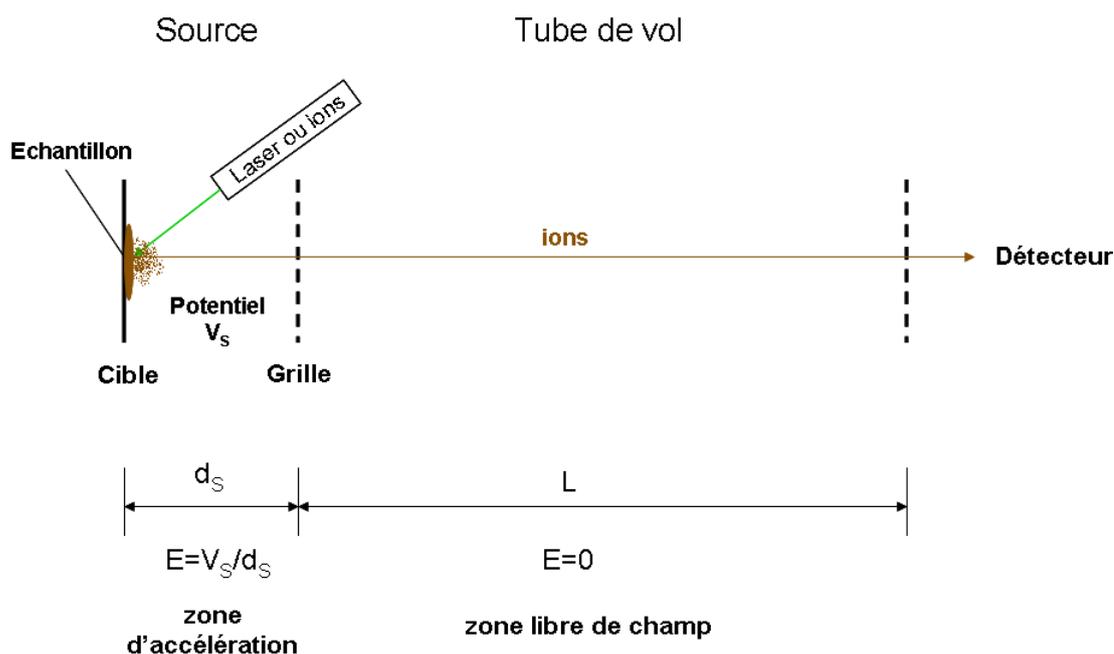


FIGURE 6.1 – **Schéma du principe du spectromètre de masse à temps de vol.** Schéma adapté de de Hoffmann & Stroobant (2005).

Il faut ensuite correctement étalonner en masse le spectre obtenu. Pour cela, on va utiliser la position (en temps) de plusieurs pics connus. L'équation 6.2 (équation de droite) nous montre qu'il existe une relation linéaire entre $(m/z)^{1/2}$ et t puisque le terme entre parenthèse est constant (on l'appellera A). On peut donc écrire :

$$\left(\frac{m}{z}\right)^{1/2} = At + B \quad (6.3)$$

avec B une autre constante permettant la correction du temps zéro mesuré. Il suffit ensuite de résoudre l'équation 6.3 avec deux molécules de références dont la masse est connue avec une grande précision. On peut également procéder à un étalonnage à partir de polynômes du second degré, étalonnage que nous avons utilisé.

Un dernier aspect à souligner est la résolution de l'appareil. En dérivant l'équation 6.2, on a :

$$\frac{1}{z} dm = \left(\frac{2eV_s}{L^2}\right) 2t dt \quad (6.4)$$

En simplifiant, on obtient :

$$\frac{m}{dm} = \frac{t}{2dt} \quad (6.5)$$

On en déduit la résolution R d'un spectromètre de masse à temps de vol :

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \approx \frac{L}{2\Delta z} \quad (6.6)$$

avec Δm et Δt les largeurs à mi-hauteur des pics sur les échelles respectivement de masse et de temps, et Δz l'épaisseur du paquet d'ions approchant le détecteur.

On peut donc voir qu'il existe deux moyens d'améliorer la résolution : allonger le tube de vol (la distance de vol L) et augmenter le temps de vol (en abaissant la tension d'accélération).

6.1.2 Résultats préliminaires et discussion

Chaque échantillon a été fabriqué ou déposé sur une cible en inox (conduisant le courant). Nous avons utilisé dans nos études 6 échantillons différents :

- un résidu organique (issu d'un mélange $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{CO}_2 : \text{NH}_3 = 5 : 1 : 1 : 1$ photolysé 48h à 78 K) extrait à l'eau d'une fenêtre de MgF_2 puis déposé et séché sur une des cibles, appelé R5
- un résidu organique (issu d'un mélange $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3 = 2 : 1 : 1$ photolysé 48h à 78 K) directement fabriqué dans MICMOC sur une cible en inox, appelé R6
- un extrait soluble de la météorite d'Orgueil (voir chapitre 5), déposé et séché sur une des cibles
- du HMT dilué dans de l'eau puis déposé et séché sur une des cibles
- du HMT dilué dans du méthanol puis déposé et séché sur une des cibles
- des blancs (des cible en inox lavées à l'eau, au méthanol ou à l'éthanol)

L'avancée des analyses étant longue et fastidieuse, toutes les comparaisons possibles entre échantillons et par techniques n'ont pas pu être réalisées ni montrées. La plupart des pics ne sont en outre pas encore identifiés. Ce sont donc des résultats très préliminaires, en l'état, que je présenterai ici.

Désorption laser

Les spectres de masse en mode positif du résidu R5, du HMT dilué dans de l'eau, du HMT dilué dans du méthanol ainsi que les blancs sont présentés dans la figure 6.2. La première constatation que l'on peut faire est qu'on ne retrouve pas la masse moléculaire du HMT ($m/z = 140$) dans les spectres de référence (et à fortiori dans le résidu). Ceci peut avoir a priori deux raisons. Une première serait que le HMT se décompose dans l'eau et le méthanol (le résidu R5 ayant été aussi extrait à l'eau). En fait, ce n'est probablement pas la raison puisque le résidu R6 (pas montré ici), qui n'a pas été extrait à l'eau ou au méthanol, n'a pas non plus dans son spectre de masse de pic à 140, et il est connu que les résidus possèdent une grande quantité d'HMT. De plus, la masse 140 est facilement détectable en GC-MS, donc à partir d'HMT solubilisé. La seconde raison est que cette méthode de désorption ne permet en fait pas d'obtenir le pic moléculaire, l'énergie apportée fragmentant toujours la molécule. On peut tout de même avoir une "empreinte digitale" du HMT, qui, comparée au résidu, montre clairement sa présence dans ce dernier.

La seconde observation est que le résidu possède peu de pics additionnels au HMT, et peu de pics dans l'absolu. Ces pics ($m/z = 81, 83, 85, 131, 135, 150, \text{etc.}$) n'ont pour l'instant pas été identifiés, en grande partie puisque la résolution de l'appareil ne nous permet même pas

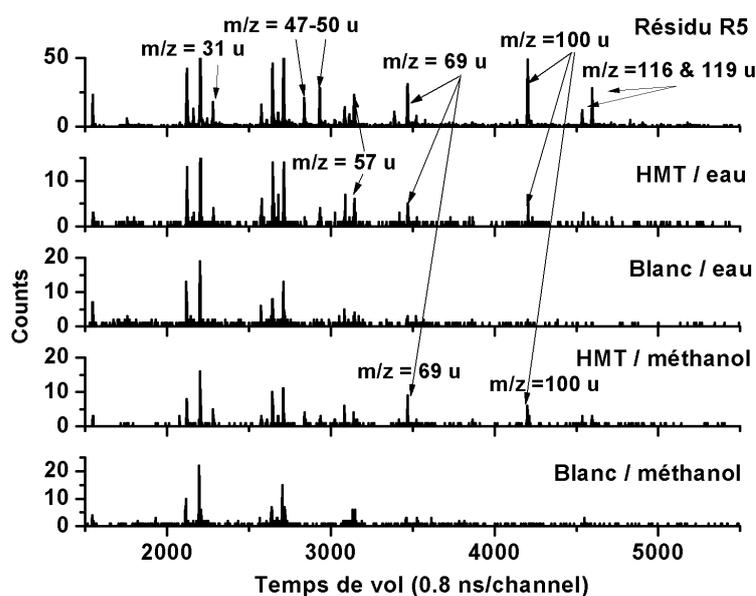


FIGURE 6.2 – Spectres de masse après désorption laser en mode positif. La plupart des masses caractéristiques sont indiquées.

de proposer de formules brutes. Nous avons également constaté une présence de sodium dans R5, dans le HMT extrait à l'eau et dans le blanc, ce qui nous informe que l'eau utilisée est légèrement contaminée au sodium.

Enfin, seules les masses inférieures à 150 uma sont exploitables pour l'analyse mais nous avons observé, pour le résidu en mode négatif, des pics sortant du bruit de fond jusqu'à des masses allant à 3000 uma (figure 6.3), voire au-delà à l'oscilloscope. De telles masses suggèrent une structure macromoléculaire du résidu, probablement sous la forme de plusieurs macromolécules.

Cette technique de désorption, bien que fournissant des renseignements précieux sur la structure globale du résidu, ne permet pas une analyse approfondie des molécules individuelles. Pour cela, nous avons utilisé une désorption avec des ions SF_5^+ .

Désorption ionique en mode négatif

La désorption effectuée par les ions SF_5^+ a permis de mettre en évidence beaucoup d'autres pics (figure 6.4). Une contamination au chlore et au fluor est présente dans chaque échantillon, provenant de l'eau et/ou du méthanol utilisés. Certains pics de masse plus élevée résultent peut-être de cette contamination (moins présente dans le résidu R6 qui n'a pas vu d'eau ou de méthanol, excepté lors du nettoyage de son support en inox). Par exemple les pics à $m/z = 71, 73, 75$ (CH_2CHCHCl ?), $89, 105, 163, 255$ ($\text{C}_{11}\text{H}_2\text{OCl}_2\text{O}_2$?), mais on pourrait aussi expliquer certains d'entre eux avec uniquement les éléments C, H, O, N. Dans les résidus organiques, certains pics pourraient être attribués à des cycles azotés (imidazole à $m/z = 68$ ou pyrimidine à $m/z = 80$) mais encore une fois, la faible résolution de l'appareil est un problème

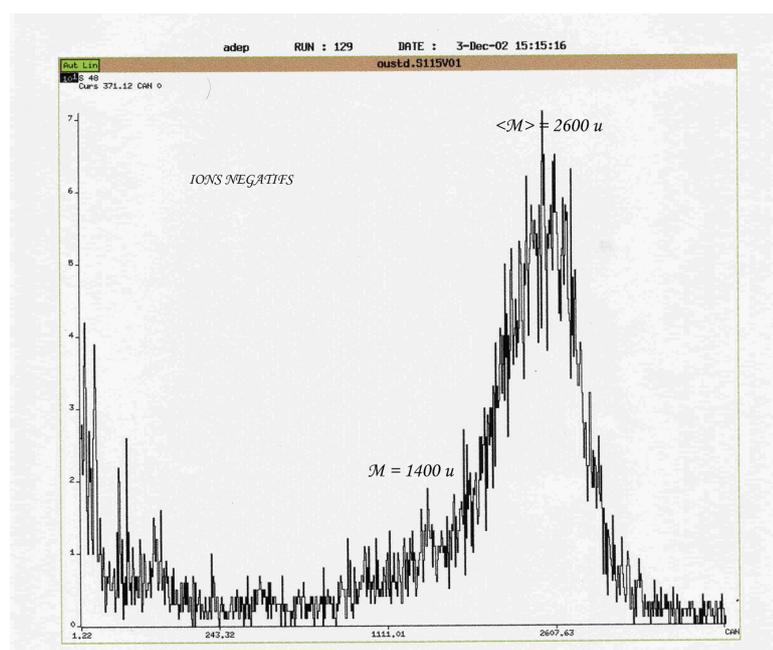


FIGURE 6.3 – Spectre de masse après désorption laser en mode positif. On observe des masses élevées, jusqu'à environ 3000 uma, indiquant une structure macromoléculaire du résidu organique de laboratoire.

pour l'identification des pics.

Les spectres de masse des différents échantillons révèlent maintenant des masses plus élevées qu'en laser. En particulier, le HMT montre des pics jusqu'à environ 350 uma, bien au-delà de sa masse moléculaire (140 uma). Il n'est pas impossible qu'il se soit décomposé puis ensuite polymérisé. On retrouve d'ailleurs beaucoup de pics communs dans les masses élevées entre le HMT et le résidu R5, extrait à l'eau, mais pas avec R6, laissant penser que la solubilisation a bien une influence non négligeable sur le résidu et sur HMT. Le HMT solubilisé dans l'eau et dans le méthanol ont de plus des spectres légèrement différents.

Orgueil est l'échantillon présentant les masses les plus élevées avec des masses atteignant environ 700 uma (pas montré ici puisque les autres échantillons s'arrêtent vers 350 uma). On peut tout de même déjà voir dans la figure 6.4 des m/z jusqu'à 517 uma.

Une comparaison globale des échantillons entre eux s'avère compliquée. Certains pics visibles dans le HMT se retrouvent dans Orgueil ($m/z = 223$ ($C_{18}H_{36} - 2CH_2$?), 237 ($C_{18}H_{36} - CH_2$?), 251 ($C_{18}H_{36}$?)) mais pas dans les résidus organiques. Certains pics sont communs uniquement aux résidus (ou à un seul résidu) et au HMT, comme nous l'avons vu plus haut. D'autres encore uniquement aux résidus et à Orgueil ($m/z = 265$ ($C_{18}H_{36}N$?) et 279 ($C_{18}H_{36}N + CH_2$?)). Finalement, deux pics importants attribués à CN et CNO apparaissent dans les résidus et dans HMT mais pas (ou très faiblement) dans l'extrait soluble d'Orgueil. Il est donc difficile de dégager clairement des similitudes entre les échantillons.

Pour compléter et renforcer l'analyse, nous avons également regardé en mode positif.

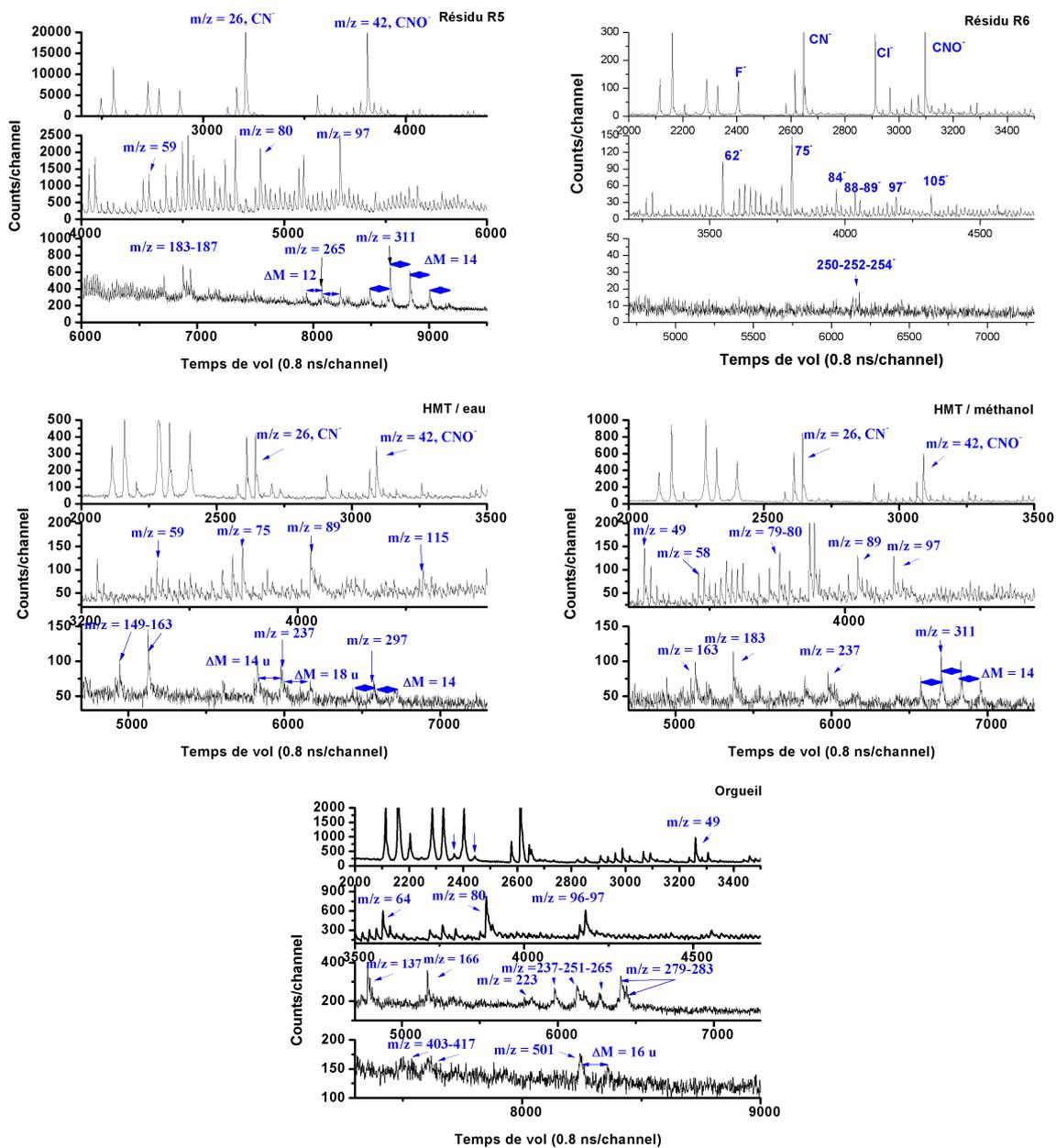


FIGURE 6.4 – Spectres de masse après désorption ionique (SF_5^+) en mode négatif. Certaines masses caractéristiques sont indiquées. Les ions permettent une meilleure désorption moléculaire que le laser.

Désorption ionique en mode positif

La figure 6.5 montre les spectres de masse en mode positif du résidu R5, de l'extrait soluble d'Orgueil et du HMT. Pour l'instant, l'information majeure de ces analyses en mode positif

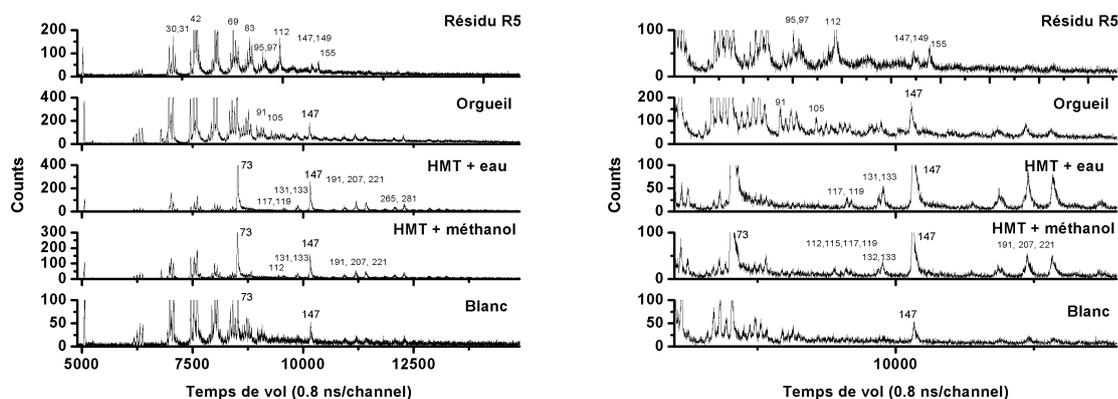


FIGURE 6.5 – Spectres de masse après désorption ionique (SF_5^+) en mode positif. Certaines masses caractéristiques sont indiquées. La figure de droite est un agrandissement du spectre complet (à gauche). Le mode positif apporte de nouvelles informations par rapport au mode négatif pour aider à l'interprétation des spectres.

est que l'on retrouve beaucoup de pics identifiés en GC-MS au chapitre 5 (section 5.3.3) comme étant de la contamination aux siloxanes, et cela dans tous les échantillons (de façon inhomogène). On retrouve en effet les masses 73, 147, 175, 191, 207, 221, 265, 281, etc. L'origine de cette contamination pour l'échantillon d'Orgueil est facile à trouver, puisqu'il provient du même lot que celui analysé en GC-MS. Concernant les autres échantillons, qui n'ont pas vu l'eau contaminée d'Orgueil, il est possible que la graisse à vide utilisée dans les dessiccateurs les stockant en soit la cause. L'impression de contamination est exacerbée par le fait que cette technique affecte principalement la surface de l'échantillon, et donc qu'une faible contamination surfacique paraîtra dominer sa composition. C'est ce qui semble être le cas ici.

Plusieurs pics non attribuables à de la contamination (par exemple $m/z = 85, 105, 112, 115, 117, 119, 133, 239$, etc.) sont en cours d'analyse.

Ces résultats préliminaires permettent donc de souligner plusieurs points importants : la préparation des échantillons est primordiale pour ce genre de techniques regardant en grande partie la surface, pour éviter, comme c'est le cas pour nous en désorption ionique en mode positif, d'être dominé par la contamination. L'identification des pics restants est difficile en raison de la faible résolution de notre appareil et, concernant les petites masses, il n'est pas aisé de déterminer si ces dernières sont issues de petites molécules ou bien de la fragmentation de molécules plus grosses. Il serait ainsi souhaitable de refaire des analyses plus propres et avec une machine possédant un tube de vol plus long. C'est ce qui est prévu à court terme à l'IAS avec l'installation de "LD-IAS", un spectromètre de masse avec une distance de vol

d'un mètre soit trois fois plus long qu'actuellement. Il est aussi prévu d'utiliser d'autres ions (C_{60} par exemple) afin de révéler de nouvelles informations (de nouveaux pics) pour chaque échantillon. Enfin, nous avons pu remarquer qu'une comparaison globale entre échantillons est un travail long et fastidieux, compte-tenu du nombre de possibilités et de la difficile interprétation des spectres.

6.2 Analyses d'un résidu organique par Orbitrap

6.2.1 Principe

Les ions sont préalablement formés par électrospray (ESI pour ElectroSpray Ionisation). En deux mots, la vaporisation et l'ionisation des molécules sont obtenues à l'aide d'un champ électrique intense appliqué sur un liquide (solvant + échantillon) traversant lentement un tube capillaire. Les charges s'accumulent alors à la surface du liquide, à l'extrémité du capillaire. Cette accumulation va déformer la surface jusqu'à former des gouttelettes contenant les ions issus de l'échantillon. Le solvant s'évapore et les ions sont ensuite dirigés vers l'orbitrap.

L'orbitrap (ou trappe électrostatique) est basée sur un concept très récent (début des années 2000). Il consiste en une électrode en forme de tonneau coupé en deux parties égales (partie externe) séparées par un espace étroit, et une électrode centrale en forme de fuseau (figure 6.6). Des tensions continues uniquement, de l'ordre de quelques kV, sont appliquées aux deux

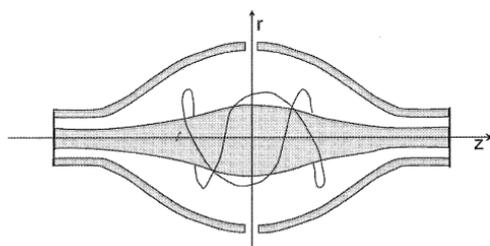


FIGURE 6.6 – **Schéma simplifié de l'orbitrap.** D'après de Hoffmann & Stroobant (2005) et les références citées.

électrodes. Les ions sont injectés tangentiellement par l'interstice séparant les deux moitiés de l'électrode externe (axe r). Ils se mettent alors tourner autour de l'électrode centrale tout en oscillant latéralement le long de l'axe z . Le mouvement résultant est ainsi une sorte de spirale autour de l'électrode centrale.

On peut déterminer l'équation du champ dans la trappe (que je ne mettrai pas ici), dont on tire la fréquence d'oscillation axiale des ions ω , dans la direction z :

$$\omega = \sqrt{\left(\frac{z}{m}\right)k} \quad (6.7)$$

avec m la masse des ions, z leur charge et k une constante reflétant la courbure du champ.

Le courant large bande induit par ces ions est mesuré de manière différentielle entre les deux moitiés de l'électrode externe, amplifié puis converti par Transformée de Fourier en fréquence, dont on déduit les masses avec les intensités correspondantes, produisant le spectre de masse.

6.2.2 Résultats préliminaires et discussion

Deux résidus organiques ont été analysés : un premier résultant de la photolyse UV à 80 K d'un mélange $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3 = 2 : 1 : 1$ pendant 48h et un second, presque identique, qui a subi en plus une irradiation UV pendant sa phase de réchauffement (environ 24h) que j'appellerai R3. Les échantillons ont chacun été extraits avec $5 \times 50 \mu\text{L}$ de méthanol. $50 \mu\text{L}$ sont prélevés, dilués 40 fois puis sont injectés dans le tube capillaire.

Des spectres de masse, dans une gamme de masses (m/z) allant de 50 à 2000, ont été obtenus : soit en mode *full*, qui prend en compte l'ensemble des masses, soit en mode *SIM*, qui se concentre sur une série de masses sélectionnées à l'avance. La figure 6.7 présente le spectre de masse en mode *full* de l'échantillon R3 (entre 130 et 2000).

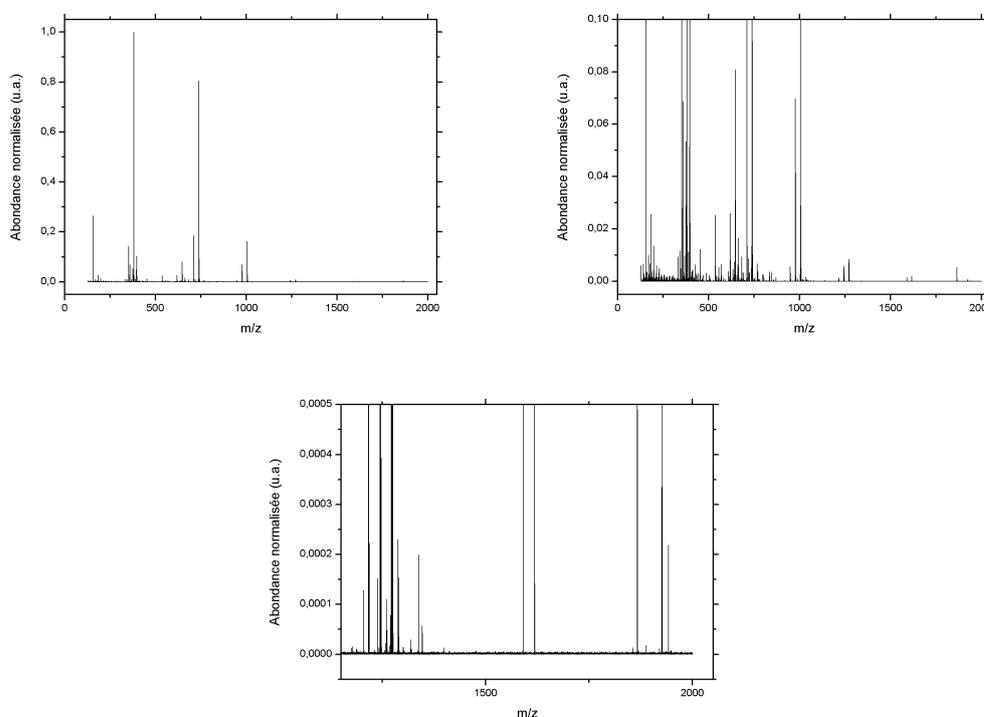


FIGURE 6.7 – Spectre de masse du résidu R3 entre $m/z=130$ et 2000 obtenu avec l'orbitrap. Le spectre est montré à différents niveaux de zoom. On observe encore des pics jusqu'à $m/z=2000$.

La majorité des pics se situe entre $m/z = 130$ et $m/z = 1000$. Au-delà de 1000, seulement quelques signaux sortent du bruit de fond, et peu de molécules sont détectées. Ceci est en contradiction avec la mesure du flux de matière entrant dans l'orbitrap qui montre la présence d'une quantité importante de molécules. En fait, la quantité de matière injectée au sein de l'orbitrap étant importante, le système se trouve saturé et ne permet pas une détection optimale de ces espèces. Ces masses élevées ne sont d'ailleurs peut-être que des fragments de molécules

plus grandes, laissant penser que le résidu est au moins en partie composé de macromolécules. Pour pallier à ce problème de détection des masses élevées, l'analyse a été effectuée en mode SIM.

La majorité des analyses disponibles s'est effectuée sur une gamme de m/z comprise entre 50 et 200. Le spectre de masse de R3 entre 50 et 200 est montré figure 6.8. Pour ce type

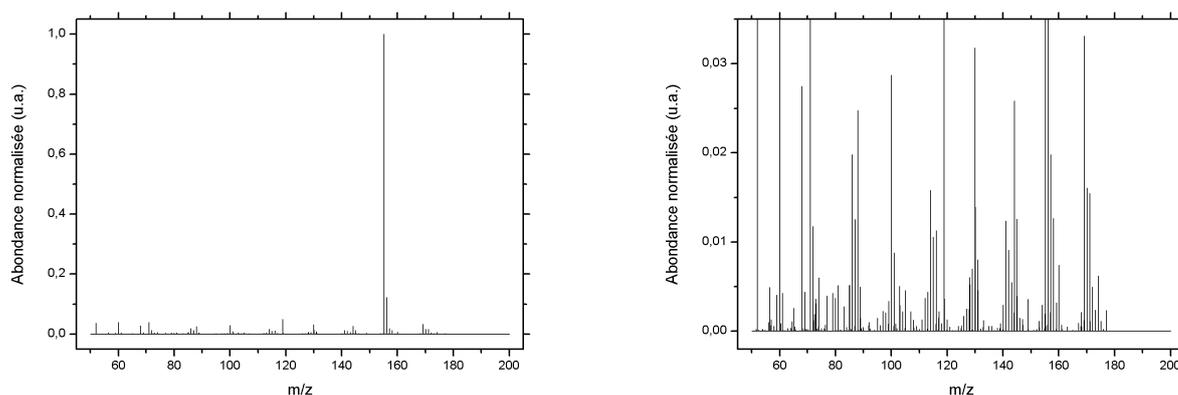


FIGURE 6.8 – **Spectre de masse du résidu R3 entre $m/z=50$ et 200 obtenu avec l'orbitrap.** Le spectre est montré à différents niveaux de zoom.

d'échantillon complexe, la très grande résolution de l'orbitrap ainsi que des analyses isotopiques (pour les signaux les plus importants) permettent, à défaut d'identifier des molécules, d'attribuer des formules brutes à certains signaux. A partir de ces dernières, on peut dans un premier temps classer par séries (par exemple ON_n , O_2N , etc.) les différents molécules, tout en indiquant les éventuelles insaturations, ce qui permet de suggérer des types de molécules.

Une étude statistique plus fine des données est actuellement en cours (G. Danger), entre autres à l'aide de logiciels (idmol et ExtFormBrut développés respectivement par S. Horst et G. Danger) spécialement conçus pour ce type d'analyse, et faite de façon analogue à la récente étude de la météorite de Murchison (Schmitt-Kopplin et al. 2010). Brièvement, on doit en premier lieu définir des classes de molécules, qui dépendent des éléments chimiques constitutifs de chaque molécule. Le résidu ayant été fabriqué avec des molécules contenant uniquement C, H, O et N, nos classes sont les suivantes : CHNO (443), CHN (233), CHO (85), CH (23), CNO (19), CN (5). Les nombres entre parenthèses correspondent au nombre de signaux pour lesquels il a été attribué une formule brute (avec une erreur inférieure à 5 ppm) au sein de chaque classe. Les 808 signaux ont été ainsi attribués sur un nombre initial de signaux de 507786 et en tenant compte d'un seuil de détection (un rapport signal/bruit minimal) de 30000 (tous les signaux d'intensité inférieure à 30000 ne sont pas pris en compte).

Une fois les classes déterminées, on peut observer leur répartition statistique (figure 6.9) ainsi que proposer des relations possibles entre elles. Dans notre cas, sur la gamme de m/z analysée (50-200), la majorité des espèces se situe entre $m/z = 100$ et $m/z = 170$, avec une majorité de classes CHNO et CHN (environ 84 %). On constate que les différentes espèces évoluent

par chaînons CH_2 et HCN (avec une augmentation du degré d'insaturation avec HCN) ou par perte de H_2 (et donc modification du degré d'insaturation).

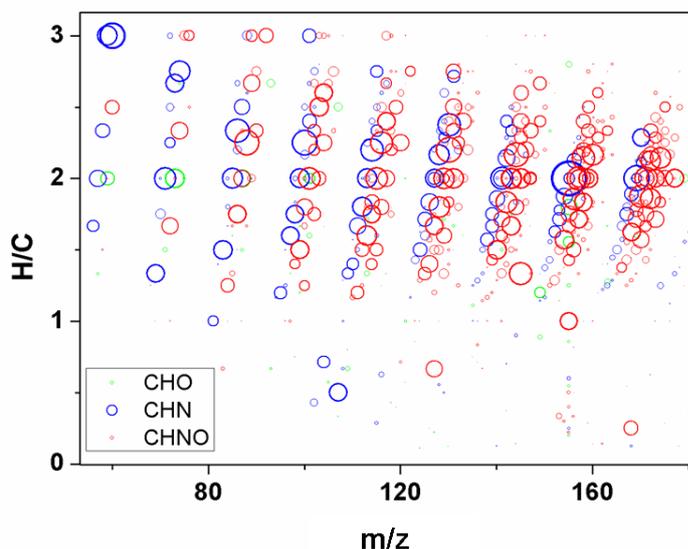


FIGURE 6.9 – **Répartition des principales classes de molécules du résidu organique.** Chaque espèce (à partir de sa formule brute) est représentée par un cercle, placée en fonction de sa masse et du rapport du nombre d'atomes d'hydrogène/carbone qu'elle contient. Les tailles des cercles indiquent l'abondance dans le spectre de masse.

A l'intérieur de chaque classe, on peut alors définir des familles de composés afin de construire un diagramme de van Krevelen, qui permet de faire ressortir les principales voies d'évolution chimique au sein des classes. En comparant les ratios molaires H/C vs N/C pour une même classe (figure 6.10), on trouve que les familles semblent évoluer en CH_2 , N , H_2 , O et HCN .

Ces informations vont servir à construire des diagrammes de Kendrick, qui ont pour objectifs d'évaluer statistiquement s'il existe des chaînons répétitifs au sein de chaque classe. Ceci permettra d'estimer le nombre de famille possible au sein de ces classes, et d'orienter par la suite la construction de réseaux chimiques réactionnels. Ce diagramme est fabriqué en changeant le référentiel de masse, en ayant comme référence non plus le carbone 12 (référentiel IUPAC) mais le chaînon choisi (par exemple CH_2 , HCN ou H_2CO). Un défaut de masse de Kendrick ($\text{KDM} = \text{masse nominale} - \text{masse exacte}$ dans le nouveau référentiel) est alors spécifique à chaque famille de molécules (ajout d'un même chaînon au sein de cette famille) et ces dernières se retrouvent donc alignées dans le diagramme. La figure 6.11 montre 4 diagrammes de Kendrick pour la classe CHON , avec des chaînons CH_2 , HCN , H_2CO et CONH . Dans tous les cas, on observe un nombre de familles important, avec souvent de longues séries présentant les chaînons. Cette analyse statistique tend à montrer la présence de long polymères avec pour motif ces différents chaînons. De longues séries sont aussi observées pour la classe HCN tandis que la classe CHO n'est formée que de séries courtes.

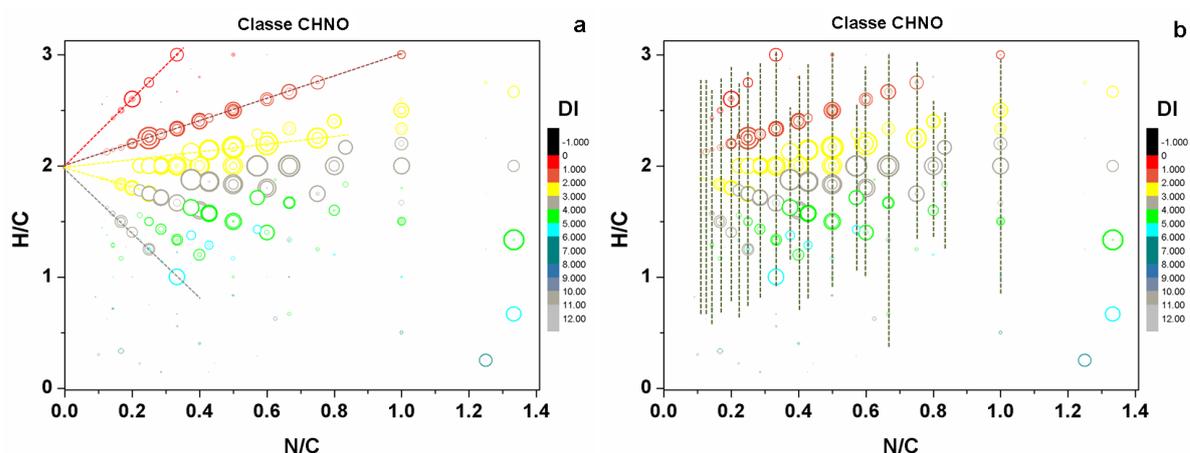


FIGURE 6.10 – **Diagrammes de van Krevelen pour la classe CHNO.** Chaque espèce (à partir de sa formule brute) est représentée par un cercle, placée en fonction de ses rapports N/C et H/C. Les tailles des cercles indiquent l'abondance dans le spectre de masse et les couleurs le degré d'insaturation (DI). La figure (a) montre l'évolution en ajout/perte de CH_2 et la figure (b) l'évolution en ajout/perte de H_2 .

Malgré la nature préliminaire de ces résultats ainsi que la seule étude de la partie basse du spectre ($m/z < 200$), l'orbitrap nous donne donc accès à beaucoup d'informations statistiques sur la composition du résidu organique. Cette étude met en avant sa structure possiblement macromoléculaire (des masses jusqu'à $m/z = 2000$) et surtout polymérique. Parmi les 808 molécules repérées, on distingue 6 classes (CHNO, CHN, CHO, CH, CNO et CN), dont certaines évoluent par ajout de différents chaînons (CH_2 , H_2CO , HCN, etc.) jusqu'à former de plus ou moins long polymères. Le degré d'insaturation pour chaque classe est aussi calculé.

La résolution de l'appareil permet d'assigner des formules brutes. Néanmoins, seule de la MS/MS (double spectrométrie de masse) permettrait d'identifier avec certitude une molécule ou une fonction chimique à partir de sa formule brute, et de confirmer ainsi les données obtenues par ces analyses statistiques.

6.3 Bilan global et perspectives

Ces deux techniques très différentes de spectrométrie de masse nous ont déjà apporté, malgré des résultats encore très préliminaires, plusieurs informations nouvelles sur le résidu organique. La première, commune aux deux techniques, est le fait d'observer des masses très élevées (plusieurs milliers d'uma), suggérant ainsi que le résidu est en fait composé de macromolécules. L'orbitrap nous a aussi permis de dégager une structure en partie polymérisée (en chaînons CH_2 , H_2CO , HCN, etc.).

Au niveau de l'analyse moléculaire, les résultats sont par contre beaucoup moins avancés. Des centaines de molécules ont été détectées par orbitrap et la grande résolution de l'appareil a permis d'attribuer des formules brutes à certaines. Plusieurs pics moléculaires ont également

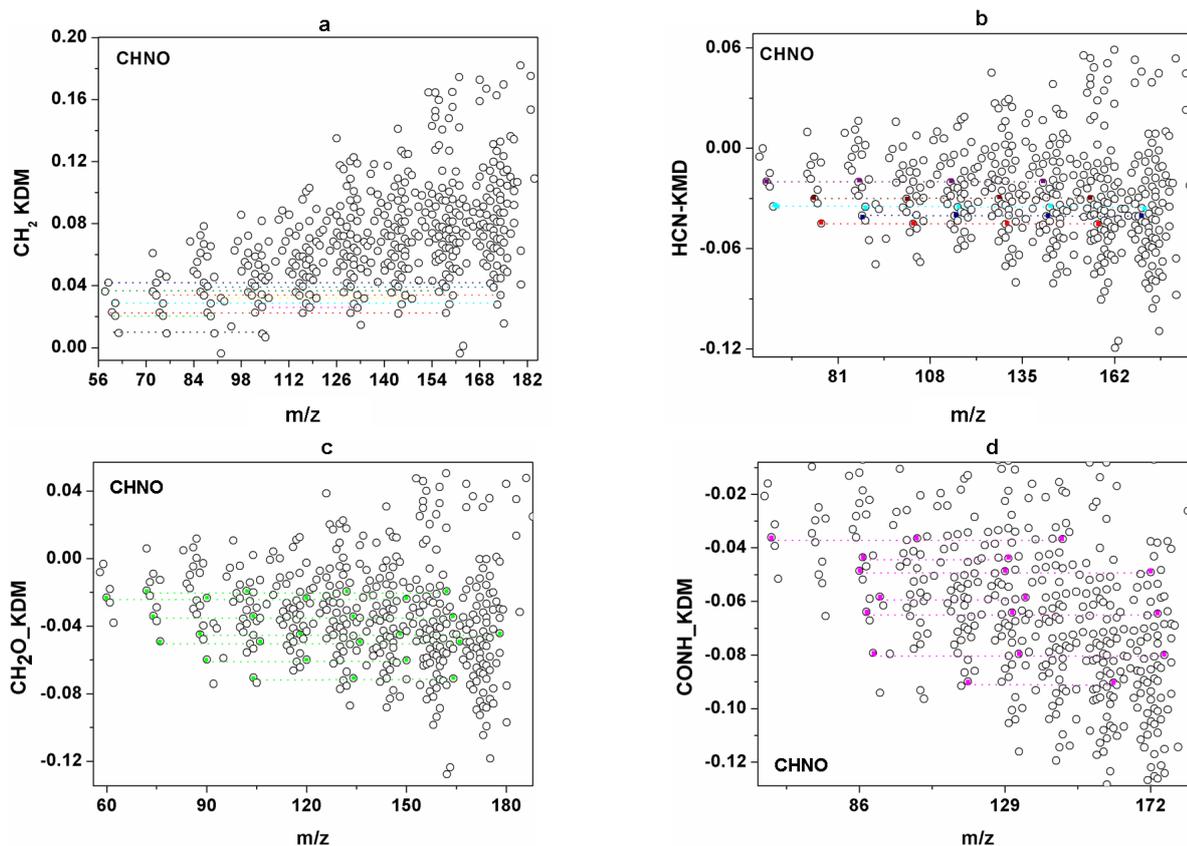


FIGURE 6.11 – **Diagrammes de Kendrick pour la classe CHNO.** Chaque espèce (à partir de sa formule brute) est représentée par un cercle, placée en fonction de sa masse et du défaut de masse de Kendrick associé au chaînon considéré. **(a)** chaînon CH₂ **(b)** chaînon HCN **(c)** chaînon H₂CO **(d)** chaînon CONH. Ce diagramme montre la structure polymérique d'une partie du résidu.

été révélés par désorption laser et ionique. Par ailleurs, cette technique a mis en évidence, en raison de sa spécificité à analyser les surfaces, des problèmes de contamination au chlore, au fluor et aux siloxanes.

La première des perspectives, qui découle naturellement du bilan, est qu'il faut continuer les analyses des données existantes et éventuellement repasser des échantillons plus propres. Dans un second temps, il est prévu à court terme de changer d'instrument pour les analyses par désorption laser. Ce nouvel appareil, LD-IAS, est déjà implanté à l'IAS et possède un temps de vol plus long ce qui permettra une bien meilleure résolution qu'actuellement. Enfin, concernant les données de l'orbitrap, pratiquer de la MS/MS permettrait de fournir non plus des formules brutes mais d'identifier directement des molécules ou au moins des fonctions chimiques.

Conclusions et Perspectives

L'approche expérimentale de simulations de glaces en laboratoire a toujours été entreprise dans des buts astrophysiques précis : comprendre et interpréter les observations astronomiques mais aussi proposer des observables afin de valider les interprétations. Ces observations à distance ont évidemment leurs limites. Un mélange moléculaire solide complexe en laboratoire ne sera jamais élucidé par la simple spectroscopie infrarouge vibrationnelle, une méthode largement "dégénérée", d'autant que, pour ce qui concerne les nuages moléculaires, une éventuelle spectroscopie complémentaire (UV, Visible) est impossible en raison de l'opacité de ces derniers dans ces longueurs d'onde, et la spectroscopie Raman impraticable. Il n'en reste pas moins que ces simulations en laboratoire, dont les paramètres peuvent être correctement contrôlés en fonction des nombreuses thématiques de recherche envisagées, permettent d'aller bien au-delà des observations et d'améliorer finalement notre compréhension de l'évolution chimique de la matière extraterrestre. Un bon exemple en est donné par la très difficile détection infrarouge de l'urée et du formamide en 2004 dans un seul objet protostellaire suivie six ans plus tard par la détection dans un résidu organique de glaces de composition "interstellaire", d'urée, de formamide, d'acide glycolique et de glycérol, molécules d'ailleurs aussi détectée dans les comètes. De telles mises en évidence constituent des preuves directes de la validité des approches expérimentales concernant les glaces inter et circumstellaires, avec observation à distance et confirmation en laboratoire. La suite, décrite dans cette thèse, mène naturellement à l'hydantoïne, une molécule présente dans les résidus et dont des dérivés sont effectivement détectés dans certaines chondrites primitives. La mise en évidence de cette molécule réellement d'utilité prébiotique, est un encouragement direct à la continuation de notre approche expérimentale ciblée. Ceci est aussi valable pour la possibilité de fabrication de l'acétoacétonitrile, observée dans le gaz interstellaire d'un coeur chaud moléculaire et dont les voies de formation dans les glaces doivent continuer à faire l'objet d'études complémentaires.

Le résultat majeur de cette thèse, l'apparition contrôlée d'excès énantiomériques sur un acide aminé protéique (alanine) par UV-CPL relié à un scénario astronomique plausible, représente en soi un champ thématique pluridisciplinaire prometteur : non seulement une question fondamentale posée en 1848 par Pasteur trouve ici un élément de réponse convaincant, mais deux points importants méritent d'être soulignés (*i*) l'explication possible des excès

énantiomériques de certains acides aminés des météorites primitives par une photochimie asymétrique (constructive ou destructive, de nouveaux développements expérimentaux sont en cours), montre qu'une partie de la matière soluble (SOM) des météorites carbonées primitives aurait un lien évolutif avec la photochimie UV des glaces interstellaires (ii) les propriétés encore peu explorées du résidu organique soluble, en particulier par spectrométrie de masse (temps de vol, orbitrap), montre la présence d'une matière macromoléculaire (en partie polymérisée). Statistiquement, une telle matière est nécessairement chirale. L'impression photographique directe (principe de Curie) d'un excès énantiomérique significatif sur cette matière par ailleurs fonctionnalisée et hydrosoluble, suggère que, dans l'espace interstellaire, celle-ci sera non-racémisable sur de longues échelles de temps. Cet excès pourra être délivré progressivement par la solubilisation de cette matière organique dans les océans primitifs de la Terre et de multiples et potentielles exoplanètes telluriques.

A cet égard, il est intéressant de noter que toutes nos expériences en UV classique et en UV-CPL ont été réalisées sur la base des mêmes composés chimiques (interstellaires et observés). Le résidu organique, contenant des molécules réellement prébiotiques (hydantoïne, acides aminés), permet même une construction théorique vers la formation d'oligopeptides selon le schéma de Commeyras et est un sujet d'études fondamental pour l'avenir. Le fait que les excès L et uniquement L dans les météorites puissent être un résultat déterministe qui s'inscrit dans un schéma complet lié ensuite à la formation du Système Solaire lui-même, constitue un argument de poids pour une sorte d'expérience de Miller généralisée au cosmos entier. Bien évidemment, sur d'autres "systèmes solaires", cette sélection a pu être orientée vers l'énantiomère D, selon leur environnement astrophysique. Un test important de ce scénario pourrait être apporté par l'instrument COSAC à bord de la mission ROSETTA qui aura en partie pour charge de mesurer d'éventuels excès énantiomériques de la matière organique issue du noyau de la comète Churyumov-Gerasimenko. Des excès exclusivement L renforceraient cette hypothèse.

Il faut également souligner l'effort considérable d'une expérience entreprise en 2002 (Chiral MICMOC), sur une idée de J.M. Greenberg, qui a nécessité une étroite collaboration avec LURE (ligne SU5) puis SOLEIL (ligne DESIRS) et l'utilisation à Nice d'un appareillage de GC-MS multidimensionnelle avec des étalonnages dédiés spécifiquement à cette expérience. La collaboration réellement interdisciplinaire a pris dans cette thèse un essor réellement marquant.

De gros efforts ont été simultanément entrepris pour prouver dans l'absolu l'hypothèse avancée ci-dessus. Se procurer des météorites primitives (chondrites carbonées), en extraire la phase soluble par des méthodes douces (solubilisation à l'eau à température ambiante, pas d'hydrolyse acide ni de fonctionnalisation) puis se livrer à des analyses de type GC-MS. La discipline astrochimie entre ici dans le champ de la chimie analytique en quittant le strict et limité apport observationnel télescopique. C'était l'un des buts thématiques de l'équipe "Astrochimie et Origines" et ce but est largement atteint. La non-détection de HMT natif dans Orgueil n'est pas une réelle surprise. En effet, cette molécule, très abondante dans les résidus organiques "interstellaires" comme le prouve l'expérimentation mais quasiment impossible à observer dans le MIS, bien que photochimiquement stable en environnement astrophysique

est en revanche fragile en ambiance plus "planétaire", c'est-à-dire en milieu aqueux et relativement chaud, une phase qu'on a connue bien des météorites.

La difficile interprétation des spectres GC-MS lors d'expériences où l'eau d'extraction a été contaminée de façon aléatoire a rendu cette partie de la thèse très difficile d'interprétation et en a freiné les conclusions. Toutefois, après une analyse soignée de ce problème de contamination, SOM et résidus organiques de laboratoire ont pu donner quelques indications. Pour l'instant, compte-tenu de ces problèmes et du protocole expérimental utilisé, une comparaison directe de ces deux matériaux s'est avérée peu concluante mais la voie vers d'autres expériences est clairement établie. Les météorites comme Orgueil ont connu une altération aqueuse prononcée, et d'autres des métamorphismes liés à des élévations internes de température. En milieu légèrement acide et en présence d'autres éléments liés aux roches (sels par exemple), la matière organique s'est aussi transformée et cette transformation n'est pas comprise pour le moment, surtout par rapport à nos propres résidus organiques de laboratoire qui n'ont pas été mis en contact avec des silicates. Les conditions de conservation et d'extraction du résidu organique sont également un aspect important dont il faudra plus tenir-compte à l'avenir. Par ailleurs, il serait souhaitable de disposer de matériaux plus "primitifs" sans aucune altération aqueuse/thermique, si cela est possible. La météorite "Paris" au MNHN à Paris semble être une bonne cible pour ce type de recherches mais d'autres corps (e.g. micrométéorites) pourraient aussi constituer des cibles quoique plus délicates à étudier et certainement plus difficiles d'interprétation.

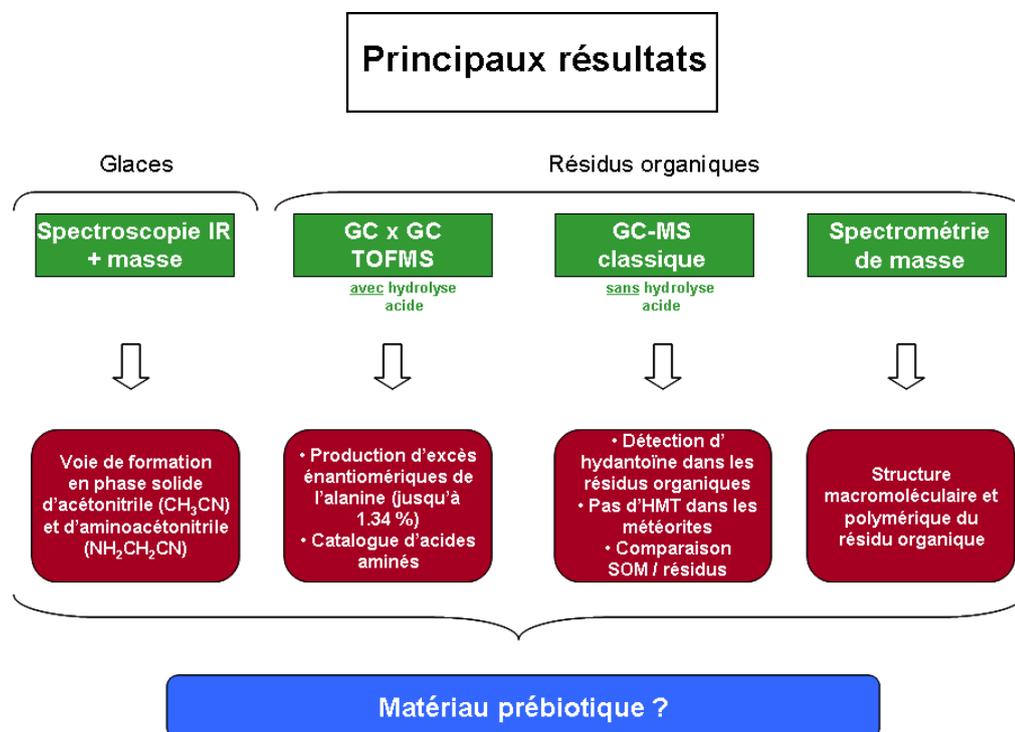


FIGURE 6.12 – Résumé des principaux résultats.

Les perspectives de ces études sont assez nettement tracées dans cette conclusion. Un net renforcement de la chimie analytique sur les méthodes plus traditionnelles de l'astrophysique est non seulement souhaitable mais aussi absolument incontournable. L'astrochimie expérimentale n'est pas une branche morte de la discipline astrophysique, elle en est un prolongement naturel et finalement, pour les scénarios astrophysiques envisagés, une réelle source d'inspiration et de motivation.

Annexes

Annexe A

Sections efficaces d'absorption intégrées

Références : Dartois (1998) et les références citées

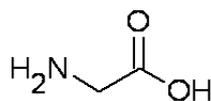
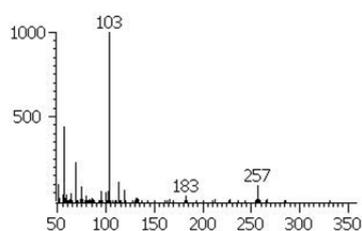
Molécule	Mode de vibration	Position	Position	Section efficace d'absorption intégrée \mathcal{A} (cm molec ⁻¹)
		gaz (cm ⁻¹)	glace (cm ⁻¹)	
H ₂ O	élongation O-H (ν_1, ν_3)	3657(ν_1),3756(ν_3)	3280	2.0×10^{-16}
	déformation O-H (ν_2)	1595	1660	1.2×10^{-17}
	libration	—	760	3.1×10^{-17}
CO	élongation ¹² C≡O	2143	2139	1.1×10^{-17}
	élongation ¹³ C≡O	—	2092	1.3×10^{-17}
CO ₂	élongation ¹² C=O (ν_3)	2349	2343	7.6×10^{-17}
	élongation ¹³ C=O (ν_3)	—	2283	7.8×10^{-17}
	déformation O=C=O (ν_2)	667	660,665	1.1×10^{-17}
	combinaison ($\nu_1 + \nu_3$)	—	3708	1.4×10^{-18}
	combinaison ($2\nu_2 + \nu_3$)	—	3600	4.5×10^{-19}
CH ₄	déformation (ν_4)	1306	1304	6.4×10^{-18}
CH ₄	élongation C-H (ν_3)	3019	3012	6.0×10^{-18}
XC≡N	élongation C≡N	—	2167	2.7×10^{-17}
H ₂ CO		—	2992	1.3×10^{-18}
H ₂ CO	élongation CH ₂ (ν_4)	2843	2884	2.5×10^{-18}
H ₂ CO	élongation CH ₂ (ν_1)	2783	2821	3.6×10^{-18}
H ₂ CO		—	2724	2.8×10^{-19}
H ₂ CO	élongation C=O (ν_2)	1746	1720	9.6×10^{-18}
H ₂ CO	cisaillement CH ₂ (ν_3)	1500	1494	3.8×10^{-18}
H ₂ CO	basculement CH ₂ (ν_5)	1249	1245	1.0×10^{-18}
H ₂ CO	(ν_6)	1167	1179	4.6×10^{-19}
NH ₃	élongation N-H (ν_1, ν_3)	3337(ν_1),3444(ν_3)	3208-3378	1.0×10^{-17}
		3337(ν_1),3444(ν_3)	3208-3375	2.2×10^{-17}
NH ₃	déformation N-H (ν_4)	1627	1674	4.7×10^{-18}
NH ₃	mode parapluie (ν_2)	950	1070	2.0×10^{-17}
		950	1070	1.7×10^{-17}
OCS	élongation C=O (ν_1)	2062	2040	1.5×10^{-16}
OCS	élongation C=S (ν_3)	859	857	1.3×10^{-18}
OCS	pliage O=C=S (ν_2)	520	514	1.8×10^{-18}
H ₂ S	élongation H-S (ν_1)	2615	2545	3.0×10^{-17}
CH ₃ OH	($2\nu_3$)	—	5660	1.0×10^{-19}
CH ₃ OH	($\nu_1 + \nu_{11}$ ou $\nu_1 + \nu_7$)	—	4404	4.0×10^{-19}
CH ₃ OH	($\nu_1 + \nu_8$)	—	4277	6.0×10^{-20}
CH ₃ OH	($\nu_2 + \nu_{11}$ ou $\nu_2 + \nu_7$)	—	4132	2.0×10^{-20}
CH ₃ OH	($\nu_2 + \nu_8$)			
CH ₃ OH	($\nu_8 + \nu_9$)	>	4020,3990,3950	1.4×10^{-19}
CH ₃ OH	($2\nu_4, \nu_{10} + \nu_8$)			
CH ₃ OH	($\nu_3 + \nu_8$)	—	3856	2.0×10^{-20}
CH ₃ OH	élongation OH et CH	—	3251,2951,2827	1.6×10^{-16}
CH ₃ OH	élongation OH (ν_1)	3681	3251	1.3×10^{-16}
CH ₃ OH	élongation CH (ν_3 et ν_9)	—	2951,2827	2.6×10^{-17}
CH ₃ OH	élongation CH (ν_9)	2960	2951	2.1×10^{-17}
CH ₃ OH	élongation CH (ν_3)	2844	2827	5.3×10^{-18}
CH ₃ OH	modes de combinaisons	—	2600,2526	2.6×10^{-18}
CH ₃ OH	déform. CH ₃ ($\nu_4, \nu_5, \nu_6, \nu_{10}$)	1345-1477	1460	1.2×10^{-17}
CH ₃ OH	basculement CH ₃ (ν_7, ν_{11})	1060(ν_7),1165(ν_{11})	1130	1.8×10^{-18}
CH ₃ OH	élongation CO (ν_8)	1033	1026	1.8×10^{-17}
CH ₃ OH	Torsion (ν_{12})	295	694	1.4×10^{-17}

Annexe B

Caractéristiques des acides aminés détectés par GC×GC-TOFMS

Les spectres de masse ainsi que les temps de rétention des acides aminés détectés (chapitre 4, section 4.2.2) dans un résidu organique issu de la photolyse UV à 80 K d'analogues de glaces interstellaires ($\text{H}_2\text{O} : ^{13}\text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3 = 2 : 1 : 1$) avec le GC×GC-TOFMS sont présentés ici, encore de façon incomplète. Les détections ne portent que sur les acides aminés en ^{13}C . Les standards en ^{12}C et ^{13}C sont aussi montrés pour comparaison. Les différents acides aminés sont classés par ordre de nombre d'atomes de carbone croissant.

Caliper - sample "019-s1+2:4", 25.4 , 2.255 min ,
sec to 25.4 , 2.255 min , sec

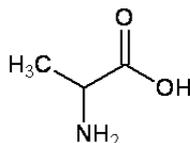


Glycine

RT: 25.4 min/ 2.26 s
m/z C_{13} : 57 103 183 257

RT: reference standard missing
m/z C_{12} : 102

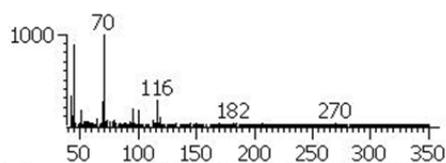
C2



C3

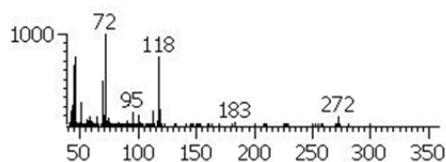
L-, D-Alanine

Caliper - sample "031-AA1-ECHFBE 60min:1", 22.5, 3.395 min, sec to 22.5, 3.395 min, sec



RT: 22.33 min/ 3.2s (D) 23.3 min/ 3.0 s
m/z C₁₂: 42 44 70 116 182 270

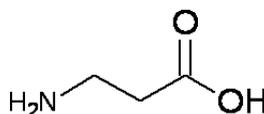
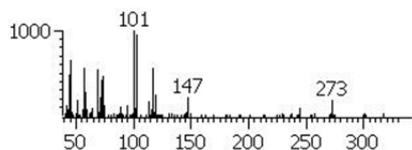
Caliper - sample "025-s1+2 (+10uL):4", 22.5, 3.395 min, sec to 22.5, 3.395 min, sec



RT: 22.5 min/ 3.3 s (D) 23.42 min/ 3.1 s
m/z C₁₃: 44 46 72 95 118 183 258 272

m/z (a.m.u.)

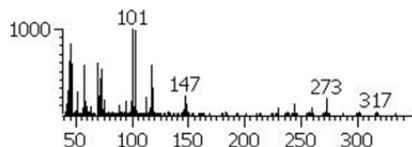
Peak True - sample "025-s1+2 (+10uL):4", peak 297, at 26.8333, 4.295 min, sec



C3

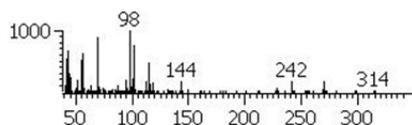
β-alanine

Caliper - sample "025-s1+2 (+10uL):4", 26.8333, 4.295 min, sec to 26.8333, 4.295 min, sec



RT: 26.83 min/ 4.3 s
m/z C₁₃: 101 103 117 147 244 273

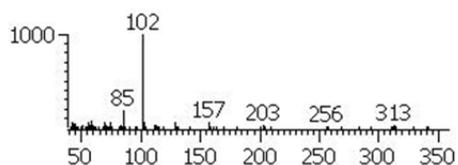
Caliper - sample "031-AA1-ECHFBE 60min:1", 26.8333, 4.295 min, sec to 26.8333, 4.295 min, sec



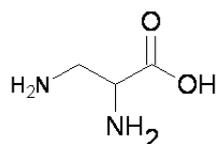
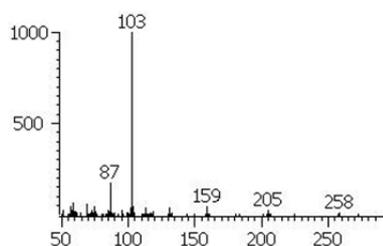
RT: 26.83 min/ 4.3 s
m/z C₁₂: 70 98 102 115 144 242 270 298

m/z (a.m.u.)

Peak True - sample "031-AA1-ECHFBE 60min:1",
peak 93, at 60 , 3.605 min , sec



Caliper - sample "019-s1+2:4", 59.9 , 4.940 min ,
sec to 59.9 , 4.940 min , sec



L-, D-DAP

C3

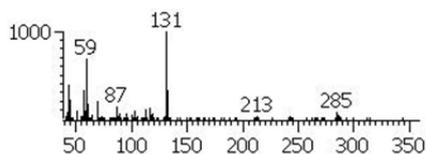
RT: (L) 59.3 min/ 3.64 (D) 60 min/ 3.61

m/z C₁₂: 85 102 129 157 203 256 313

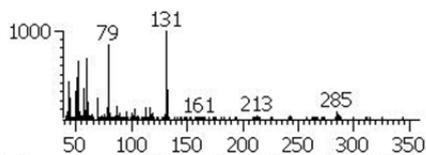
RT: (L) 59.4 min/ 3.64 (D) 60.25 min/ 3.61

m/z C₁₃: 87 103 159 205 258

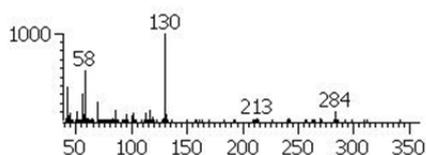
Peak True - sample "025-s1+2 (+10uL):4", peak
165, at 17.75 , 2.995 min , sec



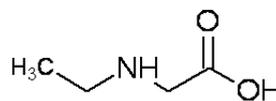
Caliper - sample "025-s1+2 (+10uL):4", 17.75 , 2.
.995 min , sec to 17.75 , 2.995 min , sec



Caliper - sample "031-AA1-ECHFBE 60min:1", 17.7
5 , 2.995 min , sec to 17.75 , 2.995 min , sec



m/z (a.m.u.)



N-ethylglycine

C4

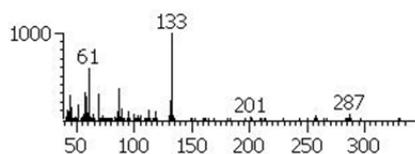
RT: 17.75 min/ 3.0 s

m/z C₁₃: 59 87 131 133 243 257 272 285

RT: 17.75 min/ 3.0 s

m/z C₁₂: 42 56 58 86 130 242 256 270 284

Peak True - sample "025-s1+2 (+10uL):4", peak 279, at 25.5 , 2.775 min , sec

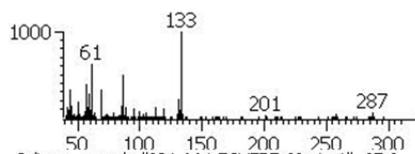


Caliper - sample "025-s1+2 (+10uL):4", 25.5 , 2.775 min , sec to 25.5 , 2.775 min , sec

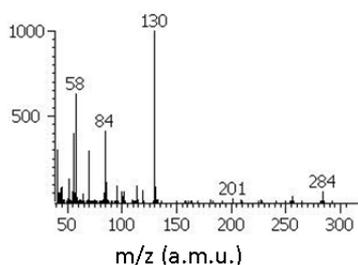


RT: (L) 25.5 min/ 2.8 s (D) 26.42 min/ 2.6 s

m/z C₁₃: 44 61 87 133 201 258 287



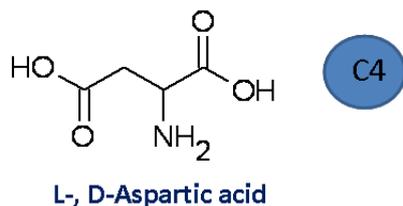
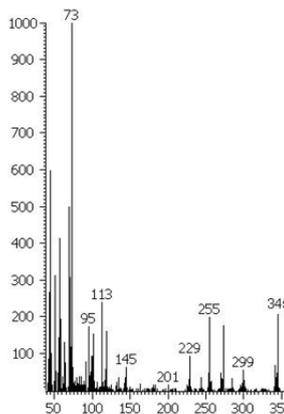
Caliper - sample "031-AA1-ECHFBE 60min:1", 25.25 , 2.860 min , sec to 25.25 , 2.860 min , sec



RT: (L) 25.25 min/ 2.86 (D) no reference st.

m/z C₁₂: 41 58 84 130 201 256 284

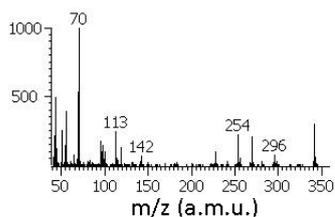
Caliper - sample "025-s1+2 (+10uL):4", 38.75 , 2.040 min , sec to 38.75 , 2.040 min , sec



RT: (L) 38.75min/2.06 (D) 39.1min/ 2s

m/z C₁₃: 45 57 73 113 119 145 229 255 273 299 345

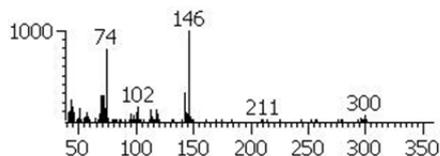
Caliper - sample "031-AA1-ECHFBE 60min:1", 38.5833 , 2.190 min , sec to 38.5833 , 2.190 min , sec



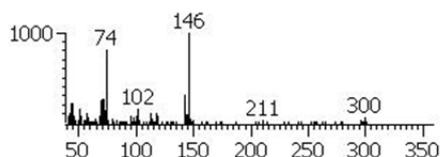
RT: (L) 38.58 min/ 2.19s (D) 39min/ 2.12 s

m/z C₁₂: 43 56 70 113 119 142 228 254 270 296 342

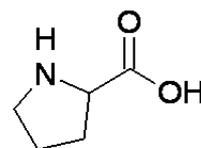
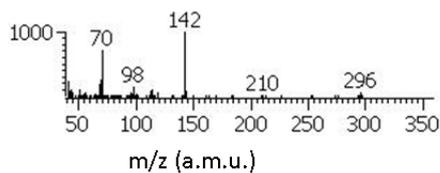
Peak True - sample "025-s1+2 (+10uL):4", peak 290, at 26.1667 , 3.700 min , sec



Caliper - sample "025-s1+2 (+10uL):4", 26.1667 , 3.700 min , sec to 26.1667 , 3.700 min , sec



Caliper - sample "031-AA1-ECHFBE 60min:1", 26.1667 , 3.700 min , sec to 26.1667 , 3.700 min , sec

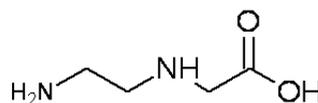


L-, D-Proline

C5

RT: (L,D) 26.2 min/ 3.7 s
m/z C₁₃: 74 102 146 211 300

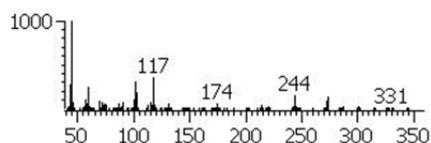
RT: (L,D) 26.2 min/ 3.7 s
m/z C₁₂: 70 98 142 210 296



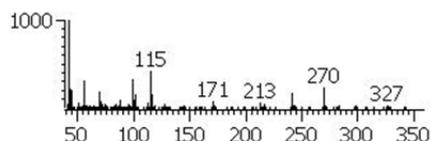
N-(2-aminoethyl)glycine

C5

Peak True - sample "025-s1+2 (+10uL):4", peak 387, at 56.1667 , 3.405 min , sec



Caliper - sample "032-N-2aminoethylgly:1", 56 , 3.470 min , sec to 56 , 3.470 min , sec



RT: 56.17 min/ 3.41 s
m/z C₁₃: 44 59 102 117 131 148 174 244 270 301 331

RT: 56 min/ 3.47 s
m/z C₁₂: 42 56 99 115 128 145 171 242 273 298 327

Annexe C

Publications

Non-racemic amino acid production by the UV irradiation of achiral interstellar ice analogs with circularly polarized light

The Astrophysical Journal Letters, **727**, L27 (2011)

Pierre de Marcellus, Cornelia Meinert, Michel Nuevo, Jean-Jacques Filippi, Grégoire Danger, Dominique Deboffe, Laurent Nahon, Louis Le Sergeant d'Hendecourt, Uwe J. Meierhenrich

Abstract

The delivery of organic matter to the primitive Earth via comets and meteorites has long been hypothesized to be an important source for prebiotic compounds such as amino acids or their chemical precursors that contributed to the development of prebiotic chemistry leading, on the Earth, to the emergence of life. Photochemistry of inter/circumstellar ices around protostellar objects is a potential process leading to complex organic species, although difficult to establish from limited infrared observations only. Here we report the first abiotic cosmic ice simulation experiments that produce species with enantiomeric excesses (e.e.'s). Circularly polarized ultraviolet light (UV-CPL) from a synchrotron source induces asymmetric photochemistry on initially achiral inter/circumstellar ice analogs. Enantioselective multidimensional gas chromatography measurements show significant e.e.'s of up to 1.34% for (¹³C)-alanine, for which the signs and absolute values are related to the helicity and number of CPL photons per deposited molecule. This result, directly comparable with some L excesses measured in meteorites, supports a scenario in which exogenous delivery of organics displaying a slight L excess, produced in an extraterrestrial environment by an asymmetric astrophysical process, is at the origin of biomolecular asymmetry on Earth. As a consequence, a fraction of the meteoritic organic material consisting of non-racemic compounds may well have been formed outside the Solar System. Finally, following this hypothesis, we support the idea that the protosolar nebula has indeed been formed in a region of massive star formation, regions where UV-CPL of the same helicity is actually observed over large spatial areas.

Experimental investigation of nitrile formation from VUV photochemistry of interstellar ice analogs : acetonitrile and amino acetonitrile

Astronomy & Astrophysics, **525**, A30 (2011)

Grégoire Danger, Jean-Baptiste Bossa, Pierre de Marcellus, Fabien Borget, Fabrice Duvernay, Patrice Theule, Thierry Chiavassa, Louis d'Hendecourt

Abstract

The studies of chemical reactivity in interstellar ices in astrophysical environments is an important tool to understand the origin of a part of the organic matter in molecular clouds and possibly in the Solar System as well as in protoplanetary disks. This contribution presents an experimental investigation of the synthesis of two nitriles under astrophysical like conditions. The acetonitrile formation at 20 K from UV irradiation of ethylamine is demonstrated with infrared spectroscopy. For the amino acetonitrile synthesis, its formation from an ice mixture of acetonitrile and ammonia is tested and mass spectrometry analysis shows that this formation occurs but with a low yield. These results are discussed in terms of astrophysical implications. Other formation pathways, always involving grains are discussed for both molecules.

Photochirogenesis : Photochemical Models on the Origin of Biomolecular Homochirality

Symmetry, **2**, 1055-1080 (2010)

Cornelia Meinert, Jean-Jacques Filippi, Laurent Nahon, Søren V. Hoffmann, Louis d'Hendecourt, Pierre de Marcellus, Jan Hendrik Bredehöft, Wolfram H.-P. Thiemann and Uwe J. Meierhenrich

Abstract

Current research focuses on a better understanding of the origin of biomolecular asymmetry by the identification and detection of the possibly first chiral molecules that were involved in the appearance and evolution of life on Earth. We have reasons to assume that these molecules were specific chiral amino acids. Chiral amino acids have been identified in both chondritic meteorites and simulated interstellar ices. Present research reasons that circularly polarized electromagnetic radiation was identified in interstellar environments and an asymmetric interstellar photon-molecule interaction might have triggered biomolecular symmetry breaking. We review on the possible prebiotic interaction of "chiral photons" in the form of circularly polarized light, with early chiral organic molecules. We will highlight recent studies on enantioselective photolysis of racemic amino acids by circularly polarized light and experiments on the asymmetric photochemical synthesis of amino acids from only one C and one N containing molecules by simulating interstellar environments. Both approaches are based on circular dichroic transitions of amino acids that will be presented as well.

**Prebiotic significance of extraterrestrial ices
photochemistry : from urea and glycolic acid to consecutive
hydantoin formation**

En préparation pour *Astrobiology*

Pierre de Marcellus, Marylène Bertrand, Michel Nuevo, Frances Westall, Louis Le Sergeant d'Hendecourt

Abstract

The delivery of extraterrestrial organic materials to primitive Earth, from meteorites or micro-meteorites, has long been postulated to be one of the prerequisites for the origin of favourable prebiotic conditions leading to the origin of life. Here we report a series of experiments in which vacuum ultraviolet photochemistry of inter/circumstellar ice analogs, are known to ultimately produce amino acids. Together with the production of urea, glycolic acid and glycerol in ice residues, above all, we detect the presence of hydantoin an important intermediate molecule known to be a strong agent in the formation of poly- and oligopeptides as described in the general scheme towards the start of autocatalytic reactions. In addition, hydantoin belongs to a class of molecules detected in meteorites. This result, with other recently reported enantiomeric excesses of one amino acid in similar residues, shows the potential importance of interstellar "dirty" ices photochemistry in early phases of prebiotic chemistry at the surface of the primitive Earth or other telluric planets.

Liste des figures

1	Figure récapitulative des objectifs et des capacités de l'expérience MICMOC	xii
2	Figure récapitulative des techniques utilisées pour l'étude du résidu organique	xiii
1.1	Le nuage moléculaire Barnard 68 obscurcissant la lumière visible des étoiles en arrière-plan	2
1.2	Modèle très simplifié d'un grain interstellaire proposé par Greenberg (1968)	6
1.3	Différentes formes possibles du carbone dans le milieu interstellaire	7
1.4	Contribution des grains à l'extinction du milieu interstellaire diffus	8
1.5	Le cycle de la matière dans le milieu interstellaire	9
1.6	Schéma du principe de l'observation des glaces interstellaires	11
1.7	Spectres ISO-SWS01 des objets protostellaires RAFGL 7009S et W33A	12
1.8	Spectre ISO-SWS06 de l'étoile de champ Elias 16	12
1.9	Spectre ISO-SWS01 de 2 étoiles OH-IR	13
1.10	Spectre ISO-SWS01 de la galaxie d'Andromède (M82)	13
1.11	Comparaison entre le spectre observationnel de la proto-étoile Orion BN et le spectre en laboratoire de la glace d'eau obtenu par Léger et al. (1979)	14
1.12	Détection de la glace de CO ₂ dans le MIS	15
1.13	Un chemin possible pour la formation des premières glaces	27
1.14	Schéma récapitulatif de l'évolution possible des glaces interstellaires sous irradiation UV	29
2.1	Comparaison entre un spectre infrarouge d'analogues de glaces interstellaire en laboratoire et un spectre astrophysique de l'objet protostellaire massif RAFGL 7009S obtenu par ISO	36
2.2	Photo du dispositif expérimental MICMOC à l'IAS	37
2.3	Schéma du cryostat dans l'expérience MICMOC	38
2.4	Spectre caractéristique d'émission de la lampe UV à décharge d'hydrogène	39
2.5	Schéma du spectromètre infrarouge	40
3.1	Spectre infrarouge d'un mélange H ₂ O :CH ₃ OH :CO :NH ₃ = 2 :1,5 :1 :0,5 d'analogues de glaces photolysées à 10 K	48

3.2	Spectres infrarouges de différents mélanges d'analogues de glaces photolysées à 80 K	49
3.3	Spectres infrarouges de cinq mélanges identiques d'analogues de glaces interstellaires photolysées à 80 K	50
3.4	Spectres IR de l'aminocétonitrile et du mélange d'acétonitrile et d'ammoniac photolysé	52
3.5	Spectres de masse et de pression partielle de référence de l'aminocétonitrile	53
3.6	Evolution de la pression partielle en fonction de la température à partir d'un mélange de glaces d'acétonitrile et d'ammoniac photolysées	54
3.7	Spectres infrarouges de résidus organiques issus de quatre mélanges différents d'analogues de glaces interstellaires photolysées à 80 K	55
3.8	Spectre infrarouge d'un résidu organique issu de quatre expériences cumulées d'irradiation UV à 80 K d'un mélange H ₂ O : ¹³ CH ₃ OH :NH ₃ = 2 :1 :1 d'analogues de glaces interstellaires	57
3.9	Spectres infrarouges de l'influence de l'UV et de l'air sur un résidu organique	58
4.1	Structure des 20 acides aminés protéiques	61
4.2	Les deux énantiomères L et D d'une molécule chirale	62
4.3	Spectre VUV de dichroïsme circulaire (CD) de la L-leucine en phase solide .	64
4.4	Schéma du GC×GC-TOFMS	68
4.5	Explication simplifiée de la construction du chromatogramme 2D	69
4.6	Chromatogramme 2D des acides aminés détectés dans le résidu "épais" . . .	71
4.7	Chromatogrammes 2D des acides aminés les moins abondants	72
4.8	Schéma simplifié du synchrotron SOLEIL	74
4.9	Spectres des trois polarisations de la radiation synchrotron utilisée pour l'irradiation des échantillons à SOLEIL	75
4.10	Schéma récapitulatif de l'expérience Chiral-MICMOC sur la ligne DESIRS du synchrotron SOLEIL	76
4.11	Chromatogramme de l'échantillon LPL montrant la séparation énantiomérique de l'alanine	79
4.12	Chromatogrammes multi-dimensionnels des énantiomères de l'alanine pour les 3 régimes de polarisation utilisés	80
4.13	Distributions gaussiennes associées aux résultats de la mesure des e.e.s pour les trois polarisations R-CPL, LPL et L-CPL	81
5.1	Abondances élémentaires dans la photosphère du Soleil comparées à celles des chondrites carbonées de type CI	87
5.2	La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)	89
5.3	Schéma d'une source par impact électronique	90
5.4	Chromatogramme de calibration GC-MS pour la détection d'HMT	93
5.5	Recherche de HMT dans les trois météorites Orgueil, Acfer 094 et GRA 95229	93
5.6	Spectres infrarouges des deux résidus organiques R1 et R2	94
5.7	Chromatogrammes des deux résidus organiques R1 et R2	94

5.8	Chromatogramme global de l'extrait soluble d'Orgueil	96
5.9	Chromatogramme global de l'extrait soluble de GRA 95229	98
5.10	Formule topologique de l'hydantoïne	100
5.11	Schéma de fonctionnalisation de l'hydantoïne avec l'agent MTBSTFA	100
5.12	Schéma de fragmentation de l'hydantoïne silylée menant à l'ion majoritaire à 271 amu	101
5.13	Chromatogrammes montrant la détection d'hydantoïne dans les résidus organiques R3 et R4	102
5.14	Spectres de masse de l'hydantoïne et des résidus R3 et R4 à 18.26 min	103
5.15	Intérêt prébiotique de l'hydantoïne	104
6.1	Schéma du principe du spectromètre de masse à temps de vol	107
6.2	Spectres de masse après désorption laser en mode positif	109
6.3	Spectre de masse après désorption laser en mode positif	110
6.4	Spectres de masse après désorption ionique (SF_5^+) en mode négatif	111
6.5	Spectres de masse après désorption ionique (SF_5^+) en mode négatif	112
6.6	Schéma simplifié de l'orbitrap	113
6.7	Spectre de masse du résidu R3 entre $m/z=130$ et 2000 obtenu avec l'orbitrap	114
6.8	Spectre de masse du résidu R3 entre $m/z=50$ et 200 obtenu avec l'orbitrap	115
6.9	Répartition des principales classes de molécules du résidu organique	116
6.10	Diagrammes de van Krevelen pour la classe CHNO	117
6.11	Diagrammes de Kendrick pour la classe CHNO	118
6.12	Résumé des principaux résultats	121

Liste des tableaux

1.1	Caractéristiques physiques des différentes phases du MIS	4
1.2	Caractéristiques des différents nuages interstellaires	4
1.3	Liste des raies d'absorption des glaces dans les nuages moléculaires	16
1.4	Abondances relatives des glaces dans différents objets astrophysiques observés par ISO	18
1.5	Abondances relatives des glaces et de la phase gazeuse des coeurs chauds moléculaires	20
1.6	Abondances relatives des espèces volatiles dans différentes comètes observées en infrarouge	22
1.7	Abondances relatives des espèces volatiles dans différentes comètes observées en radio	22
1.8	Abondances relatives des glaces interstellaires et cométaires	23
1.9	Liste des 154 molécules ou radicaux observées à ce jour dans les milieux interstellaire et circumstellaire	26
3.1	Liste des raies infrarouges observées lors de la photolyse UV à 10 K d'un mélange H ₂ O :CH ₃ OH :CO :NH ₃ = 2 :1,5 :1 :0,5 d'analogues de glaces interstellaires	47
3.2	Liste des raies infrarouges observées dans les résidus organiques de la figure 3.7	56
4.1	Caractéristiques des acides aminés identifiés	73
4.2	Résumé et caractéristiques des trois expériences menées sur la ligne DESIRS du synchrotron SOLEIL	77
4.3	Excès énantiomériques mesurés pour l'alanine	78
5.1	Classification des chondrites carbonées par leurs types chimiques et pétrologiques	85
5.2	Caractérisation physique et chimique des différents groupes de chondrites carbonées	86
5.3	Masses associées aux pics détectés dans le chromatogramme de l'extrait soluble d'Acfer 094	97
5.4	Masses associées aux pics détectés dans le chromatogramme de l'extrait soluble de GRA 95229	98

5.5	Masses associées aux pics détectés dans le chromatogramme de l'extrait soluble d'Orgueil	99
-----	--	----

Bibliographie

- Agarwal, V. K., Schutte, W., Greenberg, J. M., et al. 1985, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 16, 21
- Allamandola, L. J., Sandford, S. A., & Valero, G. J. 1988, *Icarus*, 76, 225
- Alves, J. F., Lada, C. J., & Lada, E. A. 2001, *Nature*, 409, 159
- Anders, E. & Ebihara, M. 1982, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 2363
- Apponi, A. J., Sun, M., Halfen, D. T., Ziurys, L. M., & Müller, H. S. P. 2008, *ApJ*, 673, 1240
- Aubrey, A. D., Cleaves, H. J., & Bada, J. L. 2009, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 39, 91
- Bada, J. L., Cronin, J. R., Ho, M., et al. 1983, *Nature*, 301, 494
- Bailey, J. 2001, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 31, 167
- Bailey, J., Chrysostomou, A., Hough, J. H., et al. 1998, *Science*, 281, 672
- Bailey, J. A., Ferrario, L., Wickramasinghe, D. T., Buckley, D. A. H., & Hough, J. H. 1995, *MNRAS*, 272, 579
- Baklouti, D., Hendecourt, L. D., & Cheynet, B. 2009, *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, 73, 78
- Balavoine, G., Moradpour, A., & Kagan, H. B. 1974, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 5152
- Barnard, E. E. 1919, *ApJ*, 49, 1
- Belloche, A., Garrod, R. T., Müller, H. S. P., et al. 2009, *A&A*, 499, 215
- Belloche, A., Menten, K. M., Comito, C., et al. 2008a, *A&A*, 482, 179
- Belloche, A., Menten, K. M., Comito, C., et al. 2008b, *A&A*, 492, 769

- Bernstein, M. P., Ashbourn, S. F. M., Sandford, S. A., & Allamandola, L. J. 2004, *ApJ*, 601, 365
- Bernstein, M. P., Dworkin, J. P., Sandford, S. A., Cooper, G. W., & Allamandola, L. J. 2002, *Nature*, 416, 401
- Bernstein, M. P., Sandford, S. A., & Allamandola, L. J. 1997, *ApJ*, 476, 932
- Bernstein, M. P., Sandford, S. A., Allamandola, L. J., Chang, S., & Scharberg, M. A. 1995, *ApJ*, 454, 327
- Bertrand, M., van der Gaast, S., Vilas, F., et al. 2009, *Astrobiology*, 9, 943
- Bisschop, S. E., Jørgensen, J. K., van Dishoeck, E. F., & de Wachter, E. B. M. 2007, *A&A*, 465, 913
- Bonner, W. A. 1991, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 21, 59
- Bonner, W. A. & Bean, B. D. 2000, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 30, 513
- Bonner, W. A. & Rubenstein, E. 1987, *Biosystems*, 20, 99
- Boogert, A. C. A., Blake, G. A., & Tielens, A. G. G. M. 2002, *ApJ*, 577, 271
- Boogert, A. C. A. & Ehrenfreund, P. 2004, in *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, Vol. 309, *Astrophysics of Dust*, ed. A. N. Witt, G. C. Clayton, & B. T. Draine, 547–+
- Boogert, A. C. A., Pontoppidan, K. M., Lahuis, F., et al. 2004, *ApJS*, 154, 359
- Bossa, J., Duvernay, F., Theulé, P., et al. 2009, *A&A*, 506, 601
- Botta, O. & Bada, J. L. 2002, *Surveys in Geophysics*, 23, 411
- Bottinelli, S., Ceccarelli, C., Lefloch, B., et al. 2004a, *ApJ*, 615, 354
- Bottinelli, S., Ceccarelli, C., Neri, R., et al. 2004b, *ApJ*, 617, L69
- Bottinelli, S., Ceccarelli, C., Williams, J. P., & Lefloch, B. 2007, *A&A*, 463, 601
- Brack, A. 2009, *Nature Geoscience*, 2, 8
- Brack, A. & Spach, G. 1979, *J. Mol. Evol.*, 13, 35
- Brack, A. & Spach, G. 1987, *Biosystems*, 20, 95
- Bradley, J., Dai, Z. R., Erni, R., et al. 2005, *Science*, 307, 244
- Brearley, A. J. 2005, *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, 69, 750
- Briggs, R., Ertem, G., Ferris, J. P., et al. 1992, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 22, 287

- Burton, W. B. 1974, in IAU Symposium, Vol. 60, Galactic Radio Astronomy, ed. F. J. Kerr & S. C. Simonson, 551–+
- Buschermöhle, M., Whittet, D. C. B., Chrysostomou, A., et al. 2005, *ApJ*, 624, 821
- Cazaux, S., Tielens, A. G. G. M., Ceccarelli, C., et al. 2003, *ApJ*, 593, L51
- Ceccarelli, C. 2004, in Astronomical Society of the Pacific Conference Series, Vol. 323, Star Formation in the Interstellar Medium : In Honor of David Hollenbach, ed. D. Johnstone, F. C. Adams, D. N. C. Lin, D. A. Neufeld, & E. C. Ostriker , 195–+
- Cerf, C. & Jorissen, A. 2000, *Space Science Reviews*, 92, 603
- Chen, Y., Nuevo, M., Hsieh, J., et al. 2007, *A&A*, 464, 253
- Chiavassa, T., Borget, F., Aycard, J. P., Dartois, E., & d'Hendecourt, L. 2005, *L'Actualité Chimique*, 283, 12
- Chyba, C. & Sagan, C. 1992, *Nature*, 355, 125
- Cleaves, H. J., Chalmers, J. H., Lazcano, A., Miller, S. L., & Bada, J. L. 2008, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 38, 105
- Combes, F., Q-Rieu, N., & Wlodarczak, G. 1996, *A&A*, 308, 618
- Commeyras, A., Boiteau, L., Vandenabeele-Trambouze, O., & Selsis, F. 2005, Peptide Emergence, Evolution and Selection on the Primitive Earth. I. Convergent Formation of N-Carbamoyl Amino Acids Rather than Free α -Amino Acids ?, ed. Gargaud, M., Barbier, B., Martin, H., & Reisse, J. (Springer-Verlag), 517–+
- Commeyras, A., Taillades, J., Collet, H., et al. 2004, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 34, 35
- Cooper, G. W. & Cronin, J. R. 1995, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 1003
- Cox, P. 1989, *A&A*, 225, L1
- Cronin, J. R. & Chang, S. 1993, in *The Chemistry of Life's Origins*, 209–258
- Cronin, J. R. & Moore, C. B. 1971, *Science*, 172, 1327
- Cronin, J. R. & Pizzarello, S. 1983, *Advances in Space Research*, 3, 5
- Cronin, J. R. & Pizzarello, S. 1997, *Science*, 275, 951
- Cronin, J. R. & Pizzarello, S. 1999, *Advances in Space Research*, 23, 293
- Crovisier, J. 2007, *Proceedings of the XVIIIemes Rencontres de Blois : Planetary Science : Challenges and Discoveries*

- Curie, P. 1894, *J. Phys. Theor. Appl.*, 3, 393
- Danger, G., Boiteau, L., Cottet, H., & Pascal, R. 2006, *JACS*, 128, 7412
- Dartois, E. 1998, PhD thesis, Université Paris VI
- Dartois, E. 2005, *Space Science Reviews*, 119, 293
- Dartois, E., Cox, P., Roelfsema, P. R., et al. 1998, *A&A*, 338, L21
- Dartois, E., Demyk, K., d'Hendecourt, L., & Ehrenfreund, P. 1999a, *A&A*, 351, 1066
- Dartois, E. & d'Hendecourt, L. 2001, *A&A*, 365, 144
- Dartois, E. & Muñoz-Caro, G. M. 2007, *A&A*, 476, 1235
- Dartois, E., Schutte, W., Geballe, T. R., et al. 1999b, *A&A*, 342, L32
- Dauphas, N., Remusat, L., Chen, J. H., et al. 2010, *ApJ*, 720, 1577
- de Graauw, T., Whittet, D. C. B., Gerakines, P. A., et al. 1996, *A&A*, 315, L345
- de Hoffmann, E. & Stroobant, V. 2005, *Spectrométrie de Masse*, ed. Dunond
- Demyk, K. 2000, PhD thesis, Université Paris-Sud XI
- Demyk, K., Jones, A. P., Dartois, E., Cox, P., & d'Hendecourt, L. 1999, *A&A*, 349, 267
- d'Hendecourt, L., Jourdain de Muizon, M., Dartois, E., et al. 1996, *A&A*, 315, L365
- d'Hendecourt, L. B. & Allamandola, L. J. 1986, *A&AS*, 64, 453
- d'Hendecourt, L. B., Allamandola, L. J., Baas, F., & Greenberg, J. M. 1982, *A&A*, 109, L12
- d'Hendecourt, L. B., Allamandola, L. J., & Greenberg, J. M. 1985, *A&A*, 152, 130
- d'Hendecourt, L. B., Allamandola, L. J., Grim, R. J. A., & Greenberg, J. M. 1986, *A&A*, 158, 119
- d'Hendecourt, L. B. & Jourdain de Muizon, M. 1989, *A&A*, 223, L5
- Djouadi, Z., d'Hendecourt, L., Leroux, H., et al. 2005, *A&A*, 440, 179
- Doty, S. D., van Dishoeck, E. F., & Tan, J. C. 2006, *A&A*, 454, L5
- Désert, F., Boulanger, F., & Puget, J. L. 1990, *A&A*, 237, 215
- Duley, W. W. & Williams, D. A. 1986, *MNRAS*, 223, 177
- Duprat, J. & Tatischeff, V. 2007, *ApJ*, 671, L69
- Ebel, D. S. 2000, *J. Geophys. Res.*, 105, 10363

- Eddington, A. S. 1937, *The Observatory*, 60, 99
- Ehrenfreund, P., Bernstein, M. P., Dworkin, J. P., Sandford, S. A., & Allamandola, L. J. 2001, *ApJ*, 550, L95
- Ehrenfreund, P. & Charnley, S. B. 2000, *ARA&A*, 38, 427
- Ehrenfreund, P., Kerkhof, O., Schutte, W. A., et al. 1999, *A&A*, 350, 240
- Elsila, J. E., Dworkin, J. P., Bernstein, M. P., Martin, M. P., & Sandford, S. A. 2007, *ApJ*, 660, 911
- Engel, M. H. & Macko, S. A. 1997, *Nature*, 389, 265
- Engel, M. H. & Nagy, B. 1982, *Nature*, 296, 837
- Epstein, S., Krishnamurthy, R. V., Cronin, J. R., Pizzarello, S., & Yuen, G. U. 1987, *Nature*, 326, 477
- Fadini, A. & Schnepel, F.-M. 1989, *Vibrational spectroscopy methods and applications*
- Ferrière, K. M. 2001, *Reviews of Modern Physics*, 73, 1031
- Flores, J. J., Bonner, W. A., & Massey, G. A. 1977, *J. Am. Chem. Soc.*, 11, 3622
- Fukue, T., Tamura, M., Kandori, R., et al. 2010, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 40, 335
- Garrod, R. T., Weaver, S. L. W., & Herbst, E. 2008, *ApJ*, 682, 283
- Geballe, T. R., Baas, F., Greenberg, J. M., & Schutte, W. 1985, *A&A*, 146, L6
- Gerakines, P. A., Moore, M. H., & Hudson, R. L. 2004, *Icarus*, 170, 202
- Gerakines, P. A., Schutte, W. A., & Ehrenfreund, P. 1996, *A&A*, 312, 289
- Gerakines, P. A., Schutte, W. A., Greenberg, J. M., & van Dishoeck, E. F. 1995, *A&A*, 296, 810
- Gibb, E. L., Whittet, D. C. B., Boogert, A. C. A., & Tielens, A. G. G. M. 2004, *ApJS*, 151, 35
- Gibb, E. L., Whittet, D. C. B., Schutte, W. A., et al. 2000, *ApJ*, 536, 347
- Gillett, F. C. & Forrest, W. J. 1973, *ApJ*, 179, 483
- Glavin, D. P. & Bada, J. L. 2004, in *Lunar and Planetary Inst. Technical Report, Vol. 35, Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, ed. S. Mackwell & E. Stansbery, 1022–+
- Glavin, D. P. & Dworkin, J. P. 2009, *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, 72, 5009

- Glavin, D. P., Dworkin, J. P., & Sandford, S. A. 2008, *Meteoritics and Planetary Science*, 43, 399
- Greenberg, J. M. 1968, *Interstellar Grains*, ed. Middlehurst, B. M. & Aller, L. H. (the University of Chicago Press), 221–+
- Greenberg, J. M. 1978, *Interstellar dust*, ed. McDonnell, J. A. M., 187–294
- Greenberg, J. M. & Yench, A. J. 1973, in *IAU Symposium, Vol. 52, Interstellar Dust and Related Topics*, ed. J. M. Greenberg & H. C. van de Hulst, 369–+
- Grim, R. J. A., Baas, F., Greenberg, J. M., Geballe, T. R., & Schutte, W. 1991, *A&A*, 243, 473
- Grim, R. J. A. & d’Hendecourt, L. B. 1986, *A&A*, 167, 161
- Grim, R. J. A. & Greenberg, J. M. 1987, *A&A*, 181, 155
- Grim, R. J. A., Greenberg, J. M., de Groot, M. S., et al. 1989, *A&AS*, 78, 161
- Guillois, O., Ledoux, G., & Reynaud, C. 1999, *ApJ*, 521, L133
- Habing, H. J. 1968, *Bull. Astron. Inst. Netherlands*, 19, 421
- Hagen, W., Allamandola, L. J., & Greenberg, J. M. 1979, *Ap&SS*, 65, 215
- Hagen, W., Allamandola, L. J., & Greenberg, J. M. 1980, *A&A*, 86, L3
- Hartmann, J. 1904, *ApJ*, 19, 268
- Harynyuk, J. J., Kwong, A. H., & Marriott, P. J. 2008, *Journal of Chromatography A*, 1200, 17, 31st International Symposium on Capillary Chromatography, Albuquerque, NM, NOV 28-30, 2007
- Hassel, G. E., Herbst, E., & Bergin, E. A. 2010, *A&A*, 515, A66+
- Herbst, E. & van Dishoeck, E. F. 2009, *ARA&A*, 47, 427
- Herschel, W. 1785, *Philos. Trans. Ser. I*, 75, 213
- Hollenbach, D. & Salpeter, E. E. 1971, *ApJ*, 163, 155
- Horneck, G. 2008, in *COSPAR, Plenary Meeting, Vol. 37, 37th COSPAR Scientific Assembly*, 1268–+
- Hoyle, F. & Wickramasinghe, N. C. 1962, *MNRAS*, 124, 417
- Hsieh, H. H. & Jewitt, D. 2006, *Science*, 312, 561
- Hudgins, D. M., Sandford, S. A., Allamandola, L. J., & Tielens, A. G. G. M. 1993, *ApJS*, 86, 713

- Huntress, Jr., W. T. & Mitchell, G. F. 1979, *ApJ*, 231, 456
- Hutchison, R. 2004, *Meteorites*, ed. Hutchison, R.
- Ikeda, M., Ohishi, M., Nummelin, A., et al. 2001, *ApJ*, 560, 792
- Jenniskens, P., Baratta, G. A., Kouchi, A., et al. 1993, *A&A*, 273, 583
- Jones, A. P. 2004, in *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, Vol. 309, *Astrophysics of Dust*, ed. A. N. Witt, G. C. Clayton, & B. T. Draine, 347–+
- Jones, A. P., Tielens, A. G. G. M., & Hollenbach, D. J. 1996, *ApJ*, 469, 740
- Jorissen, A. & Cerf, C. 2002, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 32, 129
- Joyce, G. F. 2002, *Nature*, 418, 214
- Kasting, J. F. & Catling, D. 2003, *ARA&A*, 41, 429
- Kawasaki, T., Hatase, K., Fujii, Y., et al. 2006, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 5395
- Keane, J. V., Boogert, A. C. A., Tielens, A. G. G. M., Ehrenfreund, P., & Schutte, W. A. 2001, *A&A*, 375, L43
- Kerkhof, O., Schutte, W. A., & Ehrenfreund, P. 1999, *A&A*, 346, 990
- Knacke, R. F., McCorkle, S., Puetter, R. C., Erickson, E. F., & Kraetschmer, W. 1982, *ApJ*, 260, 141
- Knez, C., Boogert, A. C. A., Pontoppidan, K. M., et al. 2005, *ApJ*, 635, L145
- Kobayashi, K., Kaneko, T., Kouchi, A., et al. 1999, *Advances in Space Research*, 23, 401
- Koch, D. M., Toubin, C., Peslherbe, G. H., & Hynes, J. T. 2008, *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 2972
- Kuan, Y., Charnley, S. B., Huang, H., Tseng, W., & Kisiel, Z. 2003, *ApJ*, 593, 848
- Kuan, Y., Huang, H., Charnley, S. B., et al. 2004, *ApJ*, 616, L27
- Kvenvolden, K., Lawless, J., Pering, K., et al. 1970, *Nature*, 228, 923
- Lacy, J. H., Baas, F., Allamandola, L. J., et al. 1984, *ApJ*, 276, 533
- Lacy, J. H., Carr, J. S., Evans, II, N. J., et al. 1991, *ApJ*, 376, 556
- Lacy, J. H., Faraji, H., Sandford, S. A., & Allamandola, L. J. 1998, *ApJ*, 501, L105+
- Lara, L. M., Lellouch, E., López-Moreno, J. J., & Rodrigo, R. 1996, *J. Geophys. Res.*, 101, 23261

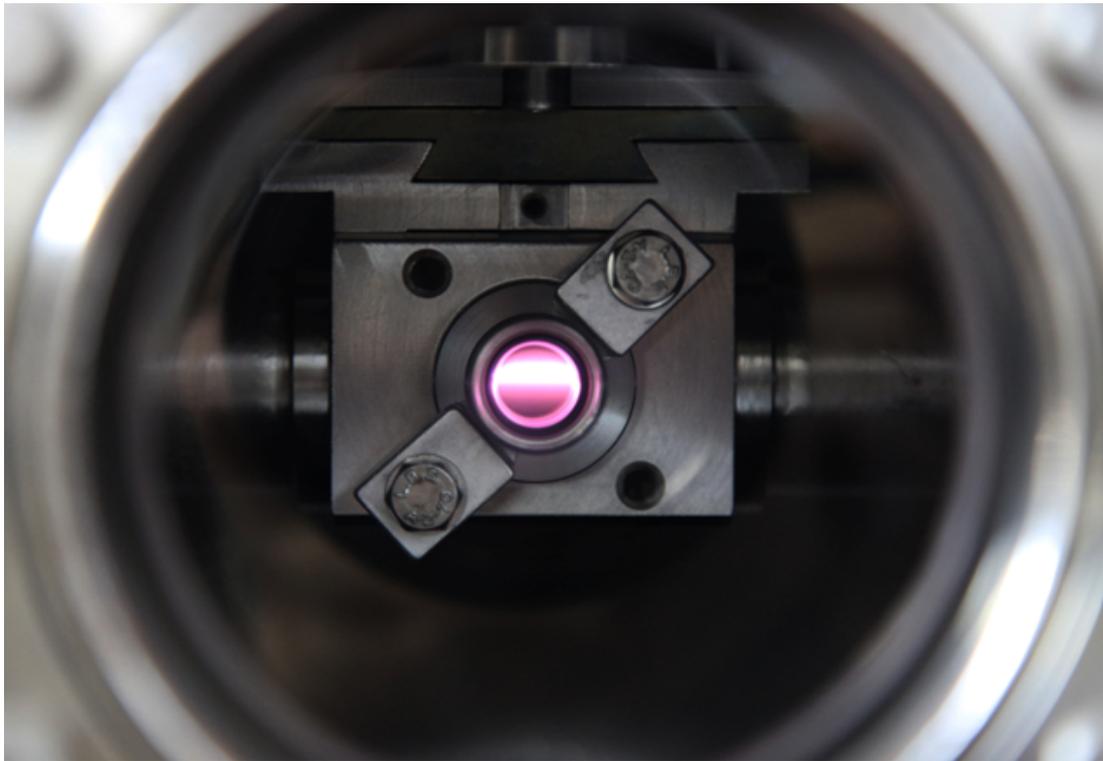
- Levison, H. F. 1996, in *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, Vol. 107, *Completing the Inventory of the Solar System*, ed. T. Rettig & J. M. Hahn, 173–191
- Léger, A., Jura, M., & Omont, A. 1985, *A&A*, 144, 147
- Léger, A., Klein, J., de Cheveigne, S., et al. 1979, *A&A*, 79, 256
- Linblad, B. 1935, *Nature*, 135, 133
- Lucas, P. W., Hough, J. H., Bailey, J., et al. 2005, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 35, 29
- Martins, Z., Alexander, C. M. O. D., Orzechowska, G. E., Fogel, M. L., & Ehrenfreund, P. 2007, *Meteoritics and Planetary Science*, 42, 2125
- Martins, Z., Botta, O., & Ehrenfreund, P. 2003, *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, 38, 5060
- Martins, Z., Watson, J. S., Sephton, M. A., et al. 2006, *Meteoritics and Planetary Science*, 41, 1073
- Mathis, J. S. 1990, *ARA&A*, 28, 37
- Mathis, J. S., Mezger, P. G., & Panagia, N. 1983, *A&A*, 128, 212
- Matrajt, G., Muñoz-Caro, G., Dartois, E., d’Hendecourt, L., & Borg, J. 2004, in *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, Vol. 35, *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, ed. S. Mackwell & E. Stansbery, 1637–+
- McKee, C. F. & Ostriker, J. P. 1977, *ApJ*, 218, 148
- McKellar, A. 1940, *PASP*, 52, 187
- McSween, Jr., H. Y., Sears, D. W. G., & Dodd, R. T. 1988, *Thermal metamorphism*, ed. Kerridge, J. F. & Matthews, M. S., 102–113
- Meierhenrich, U. J., Muñoz Caro, G. M., Hendrik Bredehöft, J., Jessberger, E. K., & Thiemann, W. 2004, *Proceedings of the National Academy of Science*, 101, 9182
- Meierhenrich, U. J., Nahon, L., Alcaraz, C., et al. 2005, *Angewandte Chemie-International Edition*, 44, 5630
- Meinert, C., Filippi, J.-J., Nahon, L., et al. 2010, *Symmetry*, 2, 1055
- Mennella, V., Muñoz Caro, G. M., Ruitkamp, R., et al. 2001, *A&A*, 367, 355
- Merrill, K. M., Russell, R. W., & Soifer, B. T. 1976, *ApJ*, 207, 763
- Miller, S. L. 1953, *Science*, 117, 528

- Mitchell, G. F., Kuntz, P. J., & Ginsburg, J. L. 1978, *ApJS*, 38, 39
- Moore, M. H., Ferrante, R. F., & Nuth, III, J. A. 1996, *Planet. Space Sci.*, 44, 927
- Moore, M. H. & Hudson, R. L. 1992, *ApJ*, 401, 353
- Muñoz Caro, G. M. & Dartois, E. 2009, *A&A*, 494, 109
- Muñoz Caro, G. M., Meierhenrich, U., Schutte, W. A., Thiemann, W., & Greenberg, J. M. 2004, *A&A*, 413, 209
- Muñoz Caro, G. M., Meierhenrich, U. J., Schutte, W. A., et al. 2002, *Nature*, 416, 403
- Muñoz Caro, G. M. & Schutte, W. A. 2003, *A&A*, 412, 121
- Nahon, L. & Alcaraz, C. 2004, *Appl. Opt.*, 43, 1024
- Neslušán, L. 2002, *Contributions of the Astronomical Observatory Skalnaté Pleso*, 32, 145
- Nielsen, P. E. 1993, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 23, 323
- Nuevo, M. 2005, PhD thesis, Université Paris-Sud XI
- Nuevo, M., Auger, G., Blanot, D., & d'Hendecourt, L. 2008, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 38, 37
- Nuevo, M., Bredehöft, J. H., Meierhenrich, U. J., d'Hendecourt, L., & Thiemann, W. 2010, *Astrobiology*, 10, 245
- Nuevo, M., Chen, Y., Yih, T., et al. 2007, *Advances in Space Research*, 40, 1628
- Nuevo, M., Meierhenrich, U. J., Muñoz Caro, G. M., et al. 2006, *A&A*, 457, 741
- Nuevo, M., Milam, S. N., Sandford, S. A., Elsila, J. E., & Dworkin, J. P. 2009, *Astrobiology*, 9, 683
- Öberg, K. I. 2009, PhD thesis, Leiden Observatory, Leiden University, P.O. Box 9513, 2300 RA Leiden, The Netherlands
- Öberg, K. I., Boogert, A. C. A., Pontoppidan, K. M., et al. 2008, *ApJ*, 678, 1032
- Öberg, K. I., Fraser, H. J., Boogert, A. C. A., et al. 2007, *A&A*, 462, 1187
- Öberg, K. I., Garrod, R. T., van Dishoeck, E. F., & Linnartz, H. 2009a, *A&A*, 504, 891
- Öberg, K. I., Linnartz, H., Visser, R., & van Dishoeck, E. F. 2009b, *ApJ*, 693, 1209
- Öberg, K. I., van Dishoeck, E. F., & Linnartz, H. 2009c, *A&A*, 496, 281
- Omont, A., Forveille, T., Moseley, S. H., et al. 1990, *ApJ*, 355, L27

- Oort, J. H. & van de Hulst, H. C. 1946, *Bull. Astron. Inst. Netherlands*, 10, 187
- Oró, J. 1961, *Nature*, 190, 389
- Palme, H. & Jones, A. 2005, *Solar System Abundances of the Elements*, ed. Davis, A. M., Holland, H. D., & Turekian, K. K. (Elsevier B), 41–+
- Pendleton, Y. J., Tielens, A. G. G. M., Tokunaga, A. T., & Bernstein, M. P. 1999, *ApJ*, 513, 294
- Pirronello, V., Accolla, M., Congiu, E., & Manico, G. 2007, in *Molecules in Space and Laboratory*
- Pizzarello, S. & Holmes, W. 2009, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 2150
- Pizzarello, S., Huang, Y., & Fuller, M. 2004, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 4963
- Pizzarello, S., Zolensky, M., & Turk, K. A. 2003, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 1589
- Pontoppidan, K. M., Boogert, A. C. A., Fraser, H. J., et al. 2008, *ApJ*, 678, 1005
- Prasad, S. S. & Huntress, Jr., W. T. 1980, *ApJS*, 43, 1
- Prasad, S. S. & Tarafdar, S. P. 1983, *ApJ*, 267, 603
- Raunier, S., Chiavassa, T., Duvernay, F., et al. 2004, *A&A*, 416, 165
- Remijan, A., Sutton, E. C., Snyder, L. E., et al. 2004, *ApJ*, 606, 917
- Requena-Torres, M. A., Martín-Pintado, J., Martín, S., & Morris, M. R. 2008, *ApJ*, 672, 352
- Requena-Torres, M. A., Martín-Pintado, J., Rodríguez-Franco, A., et al. 2006, *A&A*, 455, 971
- Robert, F. & Chaussidon, M. 2006, *Nature*, 443, 969
- Roueff, E., Dartois, E., Geballe, T. R., & Gerin, M. 2006, *A&A*, 447, 963
- Rubenstein, E., Bonner, W. A., Noyes, H. P., & Brown, G. S. 1983, *Nature*, 306, 118
- Sandford, S. A. & Allamandola, L. J. 1993, *ApJ*, 417, 815
- Schmitt-Kopplin, P., Gabelica, Z., Gougeon, R. D., et al. 2010, *PNAS*, 107, 2763
- Schrödinger, E. 1944, *What Is Life* (Cambridge University Press)
- Schutte, W. A., Allamandola, L. J., & Sandford, S. A. 1993, *Icarus*, 104, 118
- Schutte, W. A., Boogert, A. C. A., Tielens, A. G. G. M., et al. 1999, *A&A*, 343, 966
- Schutte, W. A., Gerakines, P. A., Geballe, T. R., van Dishoeck, E. F., & Greenberg, J. M. 1996a, *A&A*, 309, 633

- Schutte, W. A. & Greenberg, J. M. 1997, *A&A*, 317, L43
- Schutte, W. A., Greenberg, J. M., van Dishoeck, E. F., et al. 1998, *Ap&SS*, 255, 61
- Schutte, W. A. & Khanna, R. K. 2003, *A&A*, 398, 1049
- Schutte, W. A., Tielens, A. G. G. M., Whittet, D. C. B., et al. 1996b, *A&A*, 315, L333
- Sears, D. W., Grossman, J. N., Melcher, C. L., Ross, L. M., & Mills, A. A. 1980, *Nature*, 287, 791
- Sephton, M. A. 2002, *Nat. Prod. Rep.*, 19, 292
- Shen, C. J., Greenberg, J. M., Schutte, W. A., & van Dishoeck, E. F. 2004, *A&A*, 415, 203
- Shibata, T., Yamamoto, J., Matsumoto, N., et al. 1998, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 12157
- Shimoyama, A. & Ogasawara, R. 2002, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 32, 165
- Shock, E. L. 1990, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 20, 331
- Skinner, C. J., Tielens, A. G. G. M., Barlow, M. J., & Justtanont, K. 1992, *ApJ*, 399, L79
- Slipher, V. M. 1912, *Lowell Observatory Bulletin*, 2, 26
- Snow, T. P. & McCall, B. J. 2006, *ARA&A*, 44, 367
- Snyder, L. E., Lovas, F. J., Hollis, J. M., et al. 2005, *ApJ*, 619, 914
- Soai, K., Shibata, T., Morioka, H., & Choji, K. 1995, *Nature*, 378, 767
- Soifer, B. T., Puetter, R. C., Russell, R. W., et al. 1979, *ApJ*, 232, L53
- Stebbins, J., Huffer, C. M., & Whitford, A. E. 1939, *ApJ*, 90, 209
- Stecher, T. P. 1965, *ApJ*, 142, 1683
- Sternberg, A., Dalgarno, A., & Lepp, S. 1987, *ApJ*, 320, 676
- Stoeffler, D., Bischoff, A., Buchwald, V., & Rubin, A. E. 1988, *Shock effects in meteorites*, ed. Kerridge, J. F. & Matthews, M. S., 165–202
- Swings, P. & Rosenfeld, L. 1937, *ApJ*, 86, 483
- Takano, Y., Takahashi, J., Kaneko, T., Marumo, K., & Kobayashi, K. 2007, *Earth and Planetary Science Letters*, 254, 106
- Tatischeff, V., Duprat, J., & de Séréville, N. 2010, *ApJ*, 714, L26

- Tielens, A. G. G. M. 2005, *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*, ed. A. G. G. M. Tielens
- Tielens, A. G. G. M. & Allamandola, L. J. 1987, in *Astrophysics and Space Science Library*, Vol. 134, *Interstellar Processes*, ed. D. J. Hollenbach & H. A. Thronson Jr., 397–469
- Tielens, A. G. G. M., Allamandola, L. J., Bregman, J., et al. 1984, *ApJ*, 287, 697
- Tielens, A. G. G. M. & Charnley, S. B. 1997, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 27, 23
- Tielens, A. G. G. M. & Hagen, W. 1982, *A&A*, 114, 245
- Trumpler, R. J. 1930, *Lick Observatory Bulletin*, 14, 154
- Urey, H. C. 1952, *Proceedings of the National Academy of Science*, 38, 351
- van Broekhuizen, F. A., Keane, J. V., & Schutte, W. A. 2004, *A&A*, 415, 425
- van de Hulst, H. C. 1946, *Recherches Astronomiques de l'Observatoire d'Utrecht*, 11, 2
- van der Tak, F. F. S. 2004, in *IAU Symposium*, Vol. 221, *Star Formation at High Angular Resolution*, ed. M. Burton, R. Jayawardhana, & T. Bourke, 59–+
- van Dishoeck, E. F. 2004, *ARA&A*, 42, 119
- Vastel, C., Phillips, T. G., & Yoshida, H. 2004, *ApJ*, 606, L127
- Vidali, G., Li, L., Roser, J. E., & Badman, R. 2009, *Advances in Space Research*, 43, 1291
- Watanabe, N., Shiraki, T., & Kouchi, A. 2003, *ApJ*, 588, L121
- Westley, M. S., Baragiola, R. A., Johnson, R. E., & Baratta, G. A. 1995a, *Nature*, 373, 405
- Westley, M. S., Baragiola, R. A., Johnson, R. E., & Baratta, G. A. 1995b, *Planet. Space Sci.*, 43, 1311
- Williams, J. P., Blitz, L., & McKee, C. F. 2000, *Protostars and Planets IV*, 97
- Xu, S. & Wang, N. 2007, *Acta Physico-Chimica Sinica*, 23, 212
- Yashima, E. 2004, *Photochemistry of chiral polymers*, ed. Y. Inoue & V. Ramamurthy, 633–666
- Zinner, E. 1998, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 26, 147
- Zolensky, M. & McSween, Jr., H. Y. 1988, *Aqueous alteration*, ed. Kerridge, J. F. & Matthews, M. S., 114–143



Le faisceau UV-CPL sur la ligne DESIRS à SOLEIL, visible ici grâce à son interaction avec le filtre de xénon. Crédit : T. Lannes