# ADS DE CHIMIE

## THÈME : CHIMIE INTERSTELLAIRE

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 15 min
- Entretien avec le jury : 25 min

### DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « De la chimie du milieu interstellaire à la chimie prébiotique », p 31 à 35, l'Actualité Chimique n°363, mai 2012.

Article n°2 : « La photochimie des cyanopolyynes », p XV à XIX, l'Actualité Chimique n°315, janvier 2008.

Article n°3 : « La formation de molécules dans le milieu interstellaire », p III à IX, l'Actualité Chimique n°315, octobre 2008.

### ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

### TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur « la chimie interstellaire et prébiotique » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

# De la chimie du milieu interstellaire à la chimie prébiotique

## L'évolution de la matière organique vers le vivant ?

Grégoire Danger et Louis Le Sergeant d'Hendecourt

**Résumé** La formation et l'évolution de la matière organique commencent en grande partie au sein des nuages moléculaires denses. Ces nuages sont principalement formés de gaz ($H_2$ et diverses molécules) et de grains interstellaires pouvant inclure une partie importante de la matière organique du milieu interstellaire piégée dans des glaces constituées de molécules simples ($H_2O$, $CH_3OH$, $NH_3$…). Lors de l'évolution de ces grains au sein d'un nuage, ces molécules simples se transforment en matière organique en subissant de nombreuses modifications chimiques dues aux processus énergétiques (photons ultraviolets, protons énergétiques…) pour aboutir progressivement à une complexification de la glace originale vers une matière organique mal précisée mais probablement sous une forme macromoléculaire. Dans certaines zones, le nuage moléculaire va s'effondrer sous son propre effet gravitionnel pour former une nébuleuse préstellaire qui évoluera vers la formation d'une étoile, d'un disque d'accrétion protoplanétaire et potentiellement vers un système planétaire tel que le système solaire. Au cours de cette évolution, les grains interstellaires vont s'agglomérer pour former de petits objets incluant la matière organique originelle qui, suivant leur évolution autour de l'étoile, pourront être qualifiés de comètes ou d'astéroïdes. Ces petits objets pourront servir de réservoir de matière organique et d'eau pour le développement d'une chimie prébiotique à la surface de planètes telluriques telle que la planète Terre, prélude à l'émergence de biosystèmes, au moins dans un cas connu, celui de notre planète.

**Mots-clés** **Astrophysique, astrochimie, chimie prébiotique, milieu interstellaire, matière organique, endogène, exogène, MIEC-JIREC 2011.**

**Abstract** **From interstellar chemistry to prebiotic chemistry: organic matter evolution toward the life**
The formation and evolution of organic matter starts mostly in dense molecular clouds. These clouds are mainly composed of interstellar grains, including most of the organic matter of the interstellar medium embedded in molecular ices. During the evolution of these grains, this organic matter will undergo many chemical changes (ion bombardment, UV irradiations, and thermal effects) to achieve a true complexity of the organic matrix. In some areas, the cloud will collapse gravitationally on itself to form a "solar nebula" that will evolve into a protostar and potentially to a planetary system like our own. During this evolution, the interstellar grains will agglomerate to form small objects including the original organic matter, which from their evolution around the star can be described as comets or asteroids. These small objects can serve as a reservoir of organic matter for the development of prebiotic chemistry on the surface of terrestrial planets like the Earth, a prelude to the emergence of biosystems as it has indeed been the case on the Earth.

**Keywords** **Astrophysics, astrochemistry, prebiotic chemistry, interstellar medium, organic matter, endogenous, exogenous, MIEC-JIREC 2011.**

© NASA/CXC/Univ. of Potsdam/L. Oskinova *et al.*

Un organisme vivant pourrait être défini comme un ensemble de processus chimiques lui permettant de se maintenir hors équilibre par des échanges de matière et d'énergie avec son environnement, ainsi que de se reproduire et d'évoluer au sein de ce même environnement. L'interaction entre un ensemble de molécules et un environnement donné est donc à la base du fonctionnement d'un organisme vivant. Le vivant ne peut exister et évoluer sans processus chimiques, alors qu'une réaction chimique peut avoir lieu sans la nécessité du vivant. La chimie peut être considérée comme « universelle », toutefois les connaissances actuelles de notre galaxie ne semblent pas montrer que l'émergence de la vie soit un phénomène vraiment répandu et inéluctable. Actuellement, les seules formes de vie connues ne résident que sur le seul astre qu'est la planète Terre. Pour déterminer si d'autres systèmes

planétaires pourraient mener à l'émergence d'une biochimie, il semble important de retracer l'histoire de l'évolution chimique de la matière. Ceci permettra de comprendre quels processus chimiques ont pu être mis en place, dans quels environnements et à partir de quelles sources de matière et d'énergie. La connaissance de cette évolution chimique permettra d'apporter des indices sur la possibilité de trouver d'autres environnements susceptibles de mener à une émergence de biosystèmes, car c'est au sein de cette histoire de l'évolution de la matière qu'ont pu émerger des systèmes biochimiques à la surface de la Terre [1].

## L'astrochimie : étude de l'évolution de la matière organique dans le milieu interstellaire

L'histoire qui nous intéresse commence au sein des nuages moléculaires denses ($10^3$ à $10^5$ molécules d'hydrogène par $cm^3$), qui sont constitués de gaz et de poussières (*figure 1*). Ces dernières ne représentent que 1 % de la masse totale de ces nuages, mais elles portent la majeure partie des espèces moléculaires qui se trouvent en leur sein. Ces poussières sont formées d'un noyau réfractaire froid de silicates et/ou de matière carbonée dont la taille est inférieure au micromètre. Ces noyaux qui baignent dans le gaz interstellaire froid (10 à 50 K) vont pouvoir accréter[(1)] à leur surface un ensemble de molécules pour former un manteau de « glaces », un phénomène observé dans la plupart des nuages moléculaires. L'ensemble noyau + glaces forme un grain interstellaire. Les observations par spectrométrie infrarouge, essentiellement à l'aide de satellites, ont permis de déterminer que ces glaces interstellaires sont majoritairement formées d'eau, de méthanol, de monoxyde et de dioxyde de carbone, ainsi que d'ammoniac et de molécules organiques comme le formaldéhyde et l'urée [2]. Ces grains interstellaires ont une importance considérable dans les processus d'évolution chimique de la matière organique interstellaire qui nous intéresse, car à la différence de la phase gaz où les éléments moléculaires sont extrêmement dilués, la formation de ces glaces permet une concentration des molécules organiques à la surface des grains, ce qui facilite la réactivité et la complexification de la matrice organique originelle. Ces grains interstellaires peuvent être ainsi considérés comme des réacteurs chimiques, car suivant l'évolution stellaire, ces glaces interstellaires vont pouvoir subir de nombreuses évolutions chimiques.

Dans certaines zones du nuage moléculaire dense, celui-ci va s'effondrer sur lui-même pour mener à la formation d'une protoétoile. Cette protoétoile va évoluer et émettre divers rayonnements qui vont irradier l'enveloppe protostellaire, c'est-à-dire les grains interstellaires et le gaz entourant la zone de formation de la protoétoile. Ces rayonnements, associés aux rayonnements cosmiques (ions énergétiques chargés), vont altérer les molécules constitutives des glaces interstellaires. Les rayonnements ultraviolets (> 4 eV) vont activer les molécules en cassant les liaisons chimiques, permettant ainsi leur recombinaison, qui sera d'autant plus importante que la diffusion de ces

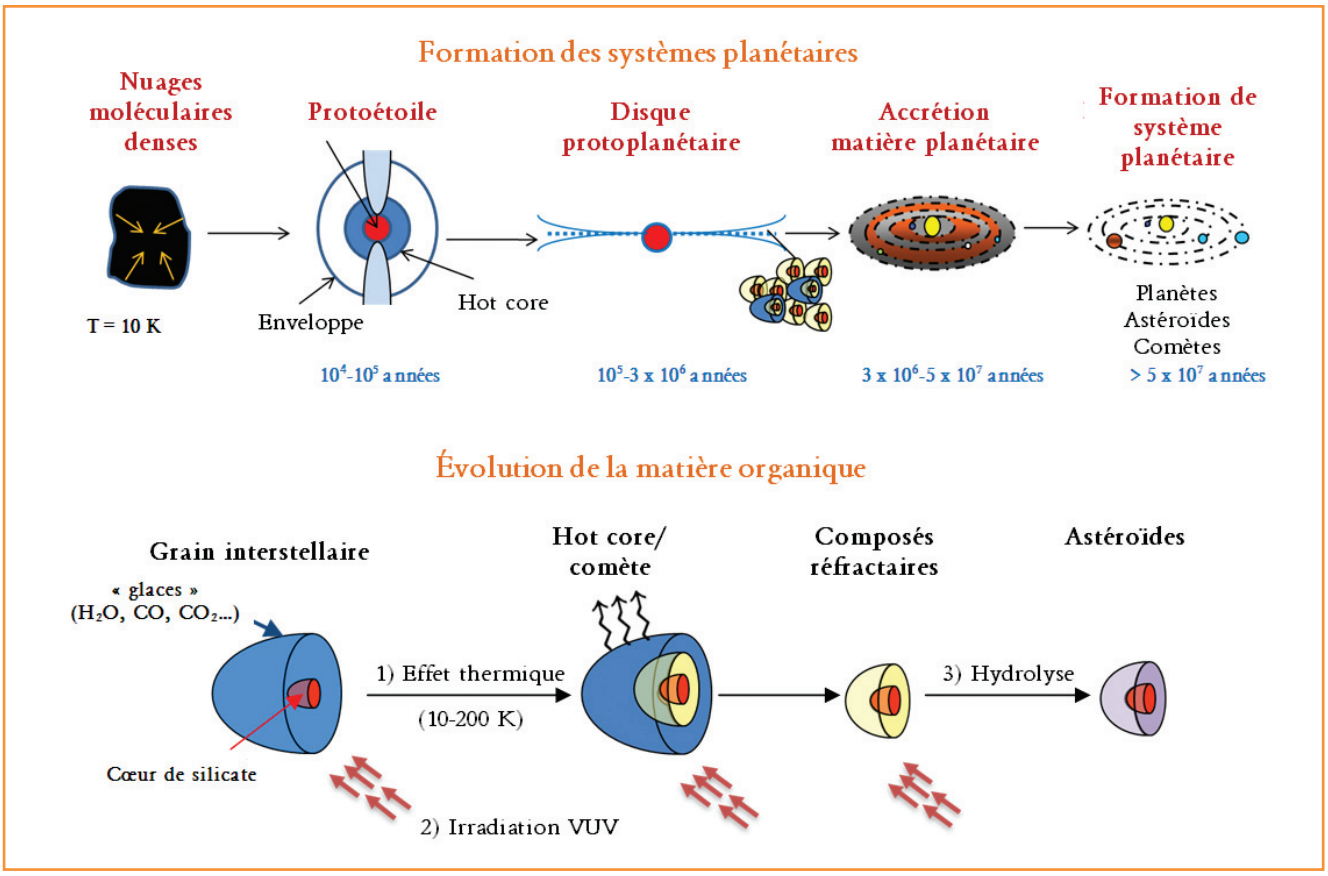


Figure 1 - Représentation schématique de l'évolution de la matière organique portée par les grains interstellaires lors de l'évolution stellaire.
Dans le nuage moléculaire dense, les grains interstellaires sont entourés d'une glace de composés qui vont être activés par irradiation UV et réchauffés sous l'effet du rayonnement infrarouge lors de la formation de la protoétoile. Par la suite, ces grains plus ou moins évolués vont s'agglomérer pour aboutir *in fine* à la formation d'un système planétaire.

molécules à la surface des grains sera facilitée par le réchauffement occasionnel de ceux-ci sous l'effet des rayonnements des étoiles environnantes et du constant transport de matière dans de tels nuages. Ainsi, l'altération et la recombinaison des molécules se trouveront majoritaires au sein de zones dites de « cœurs chauds », où les températures peuvent atteindre 200 K. Il faut d'ailleurs noter que dans ces cœurs chauds, la radioastronomie détecte un plus grand nombre de molécules dans la phase gazeuse dont l'origine semble bien provenir de l'évaporation partielle des grains.

Par la suite, les grains interstellaires qui auront été plus ou moins altérés vont se retrouver dans le plan moyen de la protoétoile pour former un disque protoplanétaire. Suivant la position de ces grains vis-à-vis de la protoétoile, les molécules constitutives vont pouvoir continuer à être altérées. De plus, ils pourront perdre une partie de leurs espèces volatiles pour aboutir à la formation de composés réfractaires. Les grains vont entrer en collision au sein de ce disque protoplanétaire et s'agglomérer pour aboutir à la formation de planétésimaux(2) et d'autres petits corps permettant de faire évoluer le disque protoplanétaire vers la formation d'un système planétaire tel que le système solaire. Ce processus d'évolution se produit sur plusieurs centaines de milliers d'années.

Au sein de ce système planétaire, la matière organique originelle va principalement se retrouver constitutive des comètes et d'astéroïdes, petits objets formés loin de la protoétoile et donc peu altérés. Ces objets sont principalement formés de glace d'eau, de silicates et de composés organiques présumés représentatifs des grains interstellaires originels. La récente mission *Stardust* de la NASA a montré que certains astéroïdes partagent beaucoup de propriétés avec les comètes dont ils constituent probablement un stade évolutif plus tardif où la glace s'est évaporée en partie. Les astéroïdes carbonés (riche en carbone) ont en outre subi une altération plus importante. Dans la plupart des cas, ils ont en effet subi des processus thermiques plus importants ayant mené à une perte d'espèces volatiles telles que l'eau, ainsi qu'à la présence d'une phase aqueuse liquide en leur sein. Il en découle que la matière organique qu'ils portent a été plus altérée que celle présente au sein des comètes. Enfin, la matière organique la plus altérée va se trouver à la surface des planètes, et notamment à la surface de planètes telluriques, dont la planète Terre est le meilleur exemple. En présence d'eau liquide et d'une atmosphère primitive, et grâce à des temps d'évolution très longs, ces surfaces constituent des lieux favorables à une chimie plus complexe que l'on peut réellement nommer « prébiotique ». Si ce scénario n'est pas définitivement admis, il n'en reste pas moins l'un des plus élaborés compte tenu de nos connaissances de plus en plus précises de la Terre primitive, et de l'indéniable fait que la vie s'y est développée.

## L'astrochimie expérimentale : l'exemple des excès énantiomériques météoritiques

L'étude de l'évolution chimique de la matière organique dans les milieux astrophysiques est une des principales préoccupations de l'astrochimie [3]. Les recherches en astrochimie peuvent se faire sur la base d'observations d'objets astrophysiques qui sont de plus en plus associées à des simulations expérimentales effectuées en laboratoire, et que l'on nomme « astrochimie expérimentale ». Un exemple de recherche récemment publié dans ce domaine concerne l'origine des excès énantiomériques des acides aminés détectés après hydrolyse de la phase soluble des météorites chondritiques(3) [4]. Pourquoi le fait de détecter des excès énantiomériques au sein des météorites est-il intéressant ?

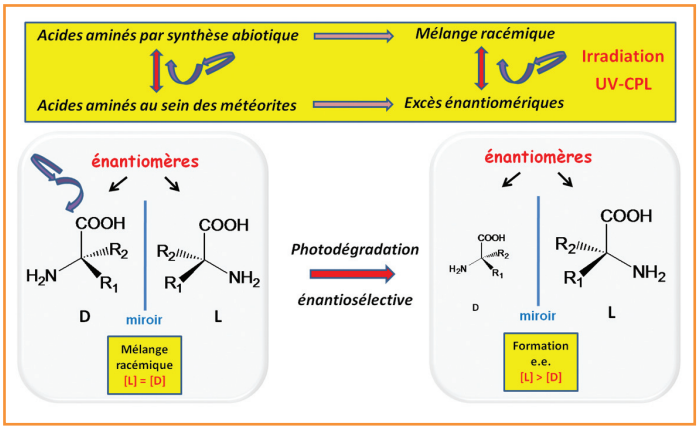


Figure 2 - Utilisation d'un rayonnement ultraviolet circulairement polarisé pour expliquer la détection d'acides aminés présentant des excès énantiomériques au sein des météorites.

Un acide aminé peut exister sous deux formes nommées énantiomères, qui ont la particularité d'absorber de manière différente une lumière circulairement polarisée. Si un mélange racémique d'acides aminés est soumis à un tel rayonnement dans le domaine de l'ultraviolet, suivant la polarisation de la lumière, l'un des deux énantiomères sera dégradé préférentiellement, aboutissant à la formation d'un excès énantiomérique.

En laboratoire, une synthèse abiotique utilisant les composés les plus abondants au sein des glaces interstellaires (eau, méthanol, dioxyde de carbone, ammoniac), composés ne présentant pas de caractères d'asymétrie chirale, soumis à un rayonnement ultraviolet linéairement polarisé, mène uniquement à la formation d'un mélange racémique d'acides aminés [5]. Or les analyses des acides aminés météoritiques ont montré qu'il est indéniable que ces acides aminés sont d'origine abiotique [6]. Ils ne devraient donc pas présenter d'excès énantiomérique (*figure 2*). Dans ces conditions, le seul moyen de former un excès énantiomérique est d'ajouter lors de la synthèse un facteur physique ou chimique extérieur permettant d'induire une asymétrie. Dans un scénario astrophysique, une hypothèse pour mener à la formation d'excès énantiomérique est l'utilisation d'un rayonnement ultraviolet circulairement polarisé [7-8]. En effet, deux énantiomères absorbent différemment une lumière circulairement polarisée [9-10]. Si un mélange initialement racémique est soumis à un tel rayonnement dans l'ultraviolet à une longueur d'onde permettant de casser des liaisons chimiques (Lyman $\alpha$), l'énantiomère qui absorbera préférentiellement ce rayonnement sera détruit. Il y aura une photodégradation énantiosélective et la formation d'un excès énantiomérique (*figure 2*).

Le système solaire aurait ainsi pu se former dans une région proche d'une étoile massive, cette dernière étant à l'origine de la formation d'un rayonnement circulairement polarisé effectivement observé, par exemple dans la nébuleuse d'Orion. Ce scénario a été testé expérimentalement en laboratoire dans des conditions proches des milieux astrophysiques [11-12]. Sur la ligne DESIRS du synchrotron SOLEIL, un mélange de méthanol, d'eau et d'ammoniac a été déposé à 77 K sous un rayonnement ultraviolet circulairement

polarisé durant 48 h, formant ainsi un analogue de glace interstellaire. Cet analogue a ensuite été réchauffé lentement pendant 24 h, toujours sous rayonnement ultraviolet circulairement polarisé, pour aboutir à la formation à température ambiante d'un résidu réfractaire. Ce résidu est ensuite hydrolysé en utilisant un protocole identique à ceux utilisés pour l'hydrolyse de la matière organique météoritique. L'analyse montre la présence d'acides aminés présentant des excès énantiomériques dépendant de la polarisation de la lumière utilisée. Ces simulations montrent donc la possibilité dans des conditions astrophysiques de former des excès énantiomériques à partir d'un mélange de molécules symétriques.

Un autre point intéressant concernant ces excès énantiomériques météoritiques réside dans le fait qu'ils sont de même configuration que l'homochiralité (configuration L pour les acides aminés) observée au sein des protéines des organismes vivants. En tenant compte de phénomènes d'amplification de ces excès énantiomériques qui auraient pu avoir lieu sur Terre, cette asymétrie présente au sein de la matière organique extraterrestre aurait pu servir de support asymétrique pour l'émergence de l'homochiralité à la surface de la Terre [13].

## La chimie prébiotique : la transition de l'abiotique au biotique

Une fois le système planétaire formé, deux réservoirs de matière organique peuvent être distingués : l'un exogène, l'autre endogène. Le réservoir exogène inclut la matière organique extérieure aux planètes, c'est-à-dire celle qui est la moins altérée et que l'on peut retrouver au sein des objets interplanétaires que sont les comètes et les astéroïdes. Cette matière organique exogène aurait pu être délivrée à la surface des planètes telluriques par l'impact de comètes, d'astéroïdes ou de poussières interplanétaires à leur surface. La meilleure preuve de cet apport réside dans la récupération de météorites à la surface de la Terre, qui sont les résultantes d'astéroïdes ayant traversé l'atmosphère terrestre. L'analyse de la composition de ces météorites a montré, notamment pour les chondrites carbonées, qu'elles présentent une quantité importante de matière organique abiotique plus ou moins évoluée, suivant qu'elle soit soluble ou insoluble, et que cette matière organique est constituée de molécules et macromolécules intéressantes pour la formation de systèmes biochimiques [14-15]. Par exemple, l'hydrolyse de la phase soluble de ces météorites mène à la formation d'un grand nombre d'acides aminés ainsi qu'à d'autres molécules pouvant jouer un rôle dans l'émergence de systèmes biochimiques, puisque la biochimie telle que nous la connaissons sur Terre est pour une part basée sur la condensation d'acides aminés pour former des protéines.

L'autre réservoir de matière organique est dit endogène et comprend la matière organique qui peut être formée au sein des planètes par des processus atmosphériques et géochimiques. L'expérimentation la plus connue pour démontrer la possibilité de former des molécules organiques complexes dans une atmosphère de type Terre primitive est l'expérience célèbre connue sous le nom de Miller-Urey [16]. En soumettant un mélange gazeux de méthane, d'ammoniac, d'eau et de dihydrogène à des décharges électriques, S. Miller a pu détecter la formation d'acides aminés. Même si le mélange gazeux initial est actuellement remis en question, il n'en reste pas moins que même en conditions plus oxydantes, la formation d'acides aminés est aussi observée [17].

La matière organique provenant de ces deux réservoirs va donc pouvoir être utilisée au sein des planètes pour développer une chimie plus complexe qui, suivant les conditions chimiques et physiques du milieu, va mener à l'émergence de systèmes biochimiques. Cependant, la transition de systèmes abiotiques, tels que représentés par l'astrochimie ou l'expérience de Miller, vers les systèmes biochimiques est loin d'être triviale. Cette transition de processus chimiques abiotiques, tels qu'ils peuvent être observés actuellement sur Titan, vers une chimie de plus en plus complexe, que ce soit au niveau de la composition moléculaire ou des réseaux de réactions chimiques, caractérise la chimie prébiotique, c'est-à-dire les processus chimiques qui, partant d'environnements abiotiques, ont permis d'aboutir au développement d'environnements biotiques.

Cette chimie prébiotique ne peut se développer que dans des environnements spécifiques, c'est-à-dire présentant des conditions physico-chimiques permettant le développement de réseaux réactionnels dynamiques et hors équilibres, alimentés par un flux constant de matière et d'énergie. La Terre primitive a été, il y a 4,5 Ga, un exemple de réacteur chimique prébiotique qui a permis cette transition d'une Terre primitive abiotique vers l'apparition de premiers biosystèmes, il y a 3,8 Ga environ. Cependant, il est difficile de généraliser l'environnement de la Terre primitive comme unique environnement permettant le développement d'un système biochimique, même s'il est vrai que la présence d'eau à l'état liquide, de par ses propriétés physico-chimiques spécifiques, semble primordiale pour le développement d'une chimie prébiotique efficace, et à terme d'une biochimie. Il est par contre admissible que les environnements exogènes, même s'ils sont potentiellement riches en matière organique, soient peu propices au développement d'une chimie dite prébiotique du fait des conditions de température, de pression et de concentration moléculaire qui y règnent. En d'autres termes, les contraintes imposées aux systèmes chimiques peuvent s'avérer très nombreuses et sont, à l'heure actuelle, loin d'être toutes recensées.

## Conclusion

La matière organique a longtemps été considérée, notamment à travers la théorie vitaliste, comme preuve de la présence de systèmes biochimiques. Mais comme nous avons pu le voir, tout au long de l'évolution stellaire, la matière organique peut être formée de manière abiotique, détruite ou disponible un peu partout dans l'Univers, sous des formes plus ou moins complexes. Ainsi la chimie basée sur le carbone, l'hydrogène, l'azote et l'oxygène en est universelle et non restreinte aux simples organismes vivants. Et ceci peut s'expliquer par les abondances cosmiques de ces quatre éléments, qui sont en fait les éléments réactifs parmi les plus abondants et les plus disponibles de l'Univers. Disposer de matière organique ne signifie donc pas l'émergence systématique d'une biochimie. La matière organique prend naissance au sein des nuages moléculaires denses et va pouvoir évoluer tout au long de la formation d'étoiles qui s'accompagne dans certains cas de la formation de systèmes planétaires. Au sein de ces systèmes planétaires, la matière organique originelle va se répartir entre les comètes, les astéroïdes et les planètes, et continuer ainsi ses processus d'évolution abiotique.

Comme nous le montre notre propre présence sur la planète Terre, dans certains environnements restreints capables de réunir les conditions favorables à l'apparition d'une chimie prébiotique, certains processus thermodynamiques et cinétiques ont permis la transition de l'abiotique au biotique. Une chimie du vivant va pouvoir émerger et donner naissance à une grande diversité d'espèces dont il faut cependant rappeler que toutes sont issues d'un ancêtre phylogénique commun, ce qui en soi constitue probablement l'extrême spécificité des réseaux chimiques à l'œuvre sur la Terre primitive. Ainsi la matière organique originelle, présente initialement dans les nuages moléculaires denses, se retrouve transformée au sein de systèmes et de réseaux chimiques extrêmement complexes que peuvent représenter les organismes vivants tels que l'être humain. Notre étoile, le Soleil, va continuer son évolution qui la mènera dans plusieurs milliards d'années à son expansion sous forme d'une géante rouge, puis à sa contraction sous forme d'une naine blanche. Quelle en sera l'évolution induite sur les biosystèmes encore présents à cette époque ?

## Notes et références

(1) L'*accrétion* désigne en astrophysique, en géologie, en médecine et en météorologie la constitution et l'accroissement d'un corps, d'une structure ou d'un objet par apport et/ou agglomération de matière, généralement en surface ou en périphérie de celui-ci (Wikipédia).

(2) *Planétésimal* : corps céleste constitué dans un disque protoplanétaire ou un disque de débris (Wikipédia).

(3) Les *chondrites* sont des météorites non différenciées, formées il y a 4,5 milliards d'années, et sont la mémoire du système solaire (http://www.carionmineraux.com/meteorite_chondrites.htm).


[1] Pascal R., Martin H., Gargaud M., Purificacion L.-G., Montmerle T., *Le Soleil, la Terre… la vie : la quête des origines*, Belin, **2009**, p. 304.

[2] d'Hendecourt L., Dartois E., Interstellar matrices: the chemical composition and evolution of interstellar ices as observed by ISO, *Spectrochim. Acta. A*, **2001**, *57(4)*, p. 669.

[3] Chiavassa T., Borget F., Aycard J.-P., Dartois E., d'Hendecourt L., La chimie des glaces interstellaires : à la recherche des molécules du vivant ?, *L'Act. Chim.*, **2005**, *283*, p. 12.

[4] Glavin D.P., Dworkin J.P., Enrichment of the amino acid L-isovaline by aqueous alteration on CI and CM meteorite parent bodies, *PNAS*, **2009**, *106(14)*, p. 5487.

[5] Bernstein M.P., Dworkin J.P., Sandford S.A., Cooper G.W., Allamandola L.J., Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues, *Nature*, **2002**, *416*, p. 401.

[6] Engel M.H., Macko S.A., Isotopic evidence for extraterrestrial non-racemic amino acids in the Murchison meteorite, *Nature*, **1997**, *389(6648)*, p. 265.

[7] Bailey J., Astronomical sources of circularly polarized light and the origin of homochirality, *Origins Life Evol. Biosphere*, **2001**, *31(1-2)*, p. 167.

[8] Bailey J., Chrysostomou A., Hough J.H., Gledhill T.M., McCall A., Clark S., Ménard F., Tamura M., Circular polarization in star-formation regions: implications for biomolecular homochirality, *Science*, **1998**, *281*, p. 672.

[9] Balavoine G., Moradpour A., Kagan H.B., Preparation of chiral compounds with high optical purity by irradiation with circularly polarized light, a model reaction for the prebiotic generation of optical activity, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96(16)*, p. 5152.

[10] Kagan H.B., Balavoine G., Moradpour A., Can circularly polarized light be used to obtain chiral compounds of high optical purity?, *J. Mol. Evol.*, **1974**, *4(1)*, p. 41.

[11] de Marcellus P., Danger G., Nahon L., Meierhenrich U., d'Hendecourt L., A possible astrophysical pathway to the origin of enantiomeric excess in primitive meteorites: laboratory simulations, *Origins Life Evol. Biosphere*, **2009**, *39(3-4)*, p. 287.

[12] de Marcellus P., Meinert C., Nuevo M., Filippi J.J., Danger G., Deboffle D., Nahon L., Le Sergeant d'Hendecourt L., Meierhenrich U.J., Non-racemic amino acid production by ultraviolet irradiation of achiral interstellar ice analogs with circularly polarized light, *Astrophys. J.*, **2011**, *727*, p. L27.

[13] Bada J.L., Enhanced: extraterrestrial handedness?, *Science*, **1997**, *275*, p. 942.

[14] Cronin J.R., Chang S., Organic matter in meteorites: molecular and isotopic analyses of the Murchison meteorite, *The Chemistry of Life's Origin*, J.M. Greenberg, C.X. Mendoza-Gómez, V. Pirronello (eds), Kluwer Academic Publishers, **1993**.

[15] Herd C.D.K., Blinova A., Simkus D.N., Huang Y.S., Tarozo R., Alexander C.M.O., Gyngard F., Nittler L.R., Cody G.D., Fogel M.L., Kebukawa Y., Kilcoyne A.L.D., Hilts R.W., Slater G.F., Glavin D.P., Dworkin J.P., Callahan M.P., Elsila J.E., De Gregorio B.T., Stroud R.M., Origin and evolution of prebiotic organic matter as inferred from the Tagish lake meteorite, *Science*, **2011**, *332(6035)*, p. 1304.

[16] Miller S.L., Production of some organic compounds under possible primitive Earth conditions, *Science*, **1953**, *117(3046)*, p. 2351.

[17] Cleaves H.J., Chalmers J.H., Lazcano A., Miller S.L., Bada J.L., A reassessment of prebiotic organic synthesis in neutral planetary atmospheres, *Origins Life Evol. Biosphere*, **2008**, *38(2)*, p. 105.

G. Danger


**Grégoire Danger** est maître de conférences au laboratoire PIIM, Aix-Marseille Université*.

**Louis Le Sergeant d'Hendecourt** est directeur de recherche CNRS, Équipe « Astrochimie et origines », Institut d'Astrophysique Spatiale et Université Paris-Sud, Orsay**.

L. Le Sergeant d'Hendecourt


* Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires (PIIM), Centre de Saint-Jérôme, UMR CNRS 7345, Avenue Escadrille Normandie-Niémen, F-13397 Marseille Cedex 20.
Courriel : gregoire.danger@univ-provence.fr

** Équipe « Astrochimie et origines », Institut d'Astrophysique Spatiale et Université Paris-Sud, UMR CNRS 8617, Campus d'Orsay, Bât. 121, F-91405 Orsay Cedex.
Courriel : louis.lesergeantdhendecourt@ias.u-psud.fr



INSTITUT CARNOT CIRIMAT

**Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux**

**(UMR CNRS-UPS-INPT) Toulouse - www.cirimat.cnrs.fr**

*Un éventail de compétences pluridisciplinaires en Science et l'Ingénierie de (nano)matériaux (élaboration, réactivité, instrumentation…) au service de nombreux secteurs socio-économiques*

**Conception, modélisation, élaboration, mise en forme, propriétés d'usage, durabilité des matériaux :**
- poudres, nanomatériaux, nanocomposites,
- couches fonctionnelles, revêtements de protection, traitement de surface,
- microstructure-mécanique en environnement sévère,
- physique des polymères et composites organiques.

**Principaux domaines d'application :**
- Transport (aéronautique, spatial, terrestre),
- Energie (stockage et conversion, nucléaire),
- Electronique et technologies de l'information,
- Environnement (corrosion, catalyseurs supportés),
- Santé (biomatériaux, ingénierie tissulaire, vectorisation).

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

## Notes et références


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

[1] Crovisier J., Physics and chemistry of comets: recent results from comets Hyakutake and Hale-Bopp, *Faraday Discussions*, **1998**, *109*, p. 437.
[2] Herbst E., The chemistry of interstellar space, *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, *30*, p. 168.
[3] Herbst E., Chemistry of star-forming regions, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, p. 4017.
[4] Glassgold A.E., Circumstellar photochemistry, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **1996**, *34*, p. 241.
[5] Jackson W.M., The photochemical formation of cometary radicals, *J. of Photochemistry*, **1976**, *5*, p. 107.
[6] Brooke T.Y., Toqunaga A.T., Weaver H.A., Crovisier J., Bockelée-Morvan D., Crisp D., Detection of acetylene in the infrared spectrum of comet Hyakutake, *Nature*, **1996**, *383*, p. 606.
[7] Boyé S., Campos A., Fillion J.H., Douin S., Shafizadeh N., Gauyacq D., Spectroscopy of acetylene Rydberg states studied by VUV absorption and (3+1)-resonantly enhanced multiphon ionisation, *Compte-Rendu de Physique de l'Académie des Sciences*, **2004**, p. 239.
[8] Alnama K., Boyé S., Douin S., Innocenti F., O'Reilly J., Roche A.-L., Shafizadeh N., Zuin L., Gauyacq D., Neutral excited radicals formed by ethylene photodissociation in the 8-24 eV region, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, *6*, p. 2093.
[9] O'Reilly J., Douin S., Boyé S., Shafizadeh N., Gauyacq D., Production of electronically excited CH *via* the vacuum ultraviolet photodissociation of ethylene and the possible role of the ethylidene isomer, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, p. 820.
[10] Campos A., Boyé S., Bréchignac P., Douin S., Fellows C., Shafizadeh N., Gauyacq D., Vacuum-ultraviolet photodissociation of $C_2H_2$ *via* Rydberg states: a study of the fluorescent pathways, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *314*, p. 91.
[11] Boyé S., Campos A., Douin S., Fellows C., Gauyacq D., Shafizadeh N., Halvick P., Boggio-Pasqua M., Visible emission from the vibrationally hot $C_2H$ radical following vacuum-ultraviolet photolysis of acetylene: Experiment and theory, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, p. 8843.
[12] Draine B.T., Photoelectric heating of interstellar gas, *Astrophys. J. Suppl.*, **1978**, *36*, p. 595.
[13] Rottman G.J., Woods T.N., Sparn T.P., Solar-stellar irradiance comparison experiment, *J. Geophys. Res.*, **1993**, *98*, p. 10667.

S. Boyé-Péronne


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

D. Gauyacq

* Laboratoire de Photophysique Moléculaire, UPR 3361 du CNRS, Université Paris-Sud 11, Bât. 210, 91405 Orsay Cedex.
Courriels : severine.boye@u-psud.fr, dolores.gauyacq@u-psud.fr


# La photochimie des cyanopolyynes

## Étape clé de la chimie interstellaire ?


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



**Résumé** Les observations astronomiques ont montré la présence de nombreuses molécules organiques dans le milieu interstellaire (MIS), particulièrement dans les nuages moléculaires. Une chimie extrêmement variée prend place sur les grains de poussières qui sont essentiellement constitués d'eau et soumis à des processus énergétiques tels que les rayonnements UV émanant des étoiles. Parmi ces molécules interstellaires, les cyanopolyynes ont été détectés dans des environnements astrochimiques aussi divers que les nuages moléculaires denses, les enveloppes circumstellaires riches en carbone, ou dans les atmosphères de certaines planètes ou de leurs satellites tel Titan. Premier membre de cette famille, le cyanoacétylène ($HC_3N$) est particulièrement intéressant car il constitue l'une des briques de la synthèse des acides aminés et des pyrimidines. Cet article présente les résultats des processus photochimiques intervenant lors de l'irradiation du cyanoacétylène en matrice cryogénique, isolé ou associé à l'acétylène $C_2H_2$, ou encore piégé au sein de glaces d'eau, afin de proposer de nouvelles voies de formation des molécules détectées dans le MIS. Il est ainsi montré que le cyanobutadiyne $HC_5N$ pourrait être dû à la photochimie d'un mélange de cyanoacétylène et d'acétylène, tous deux présents dans les mêmes environnements interstellaires. De même, la réaction du cyanoacétylène en présence d'eau conduit à la formation d'un énol, étape probable de la synthèse de la cytosine, un des constituants de l'ADN.



**Mots-clés** **Photochimie, milieu interstellaire, chimie prébiotique, cyanopolyynes, spectrométrie infrarouge.**



**Abstract** **Photochemistry of cyanopolyynes: a key of interstellar chemistry**
Astronomical observations have shown the presence of numerous organic molecules in the interstellar medium (ISM), particularly in the molecular clouds. A rich chemistry takes place on the surface of the grain mantles, essentially constituted of water. These icy grain mantles are submitted to energetic processes such as UV rays coming from stars that lead to the formation of many complex organic molecules. Among the interstellar molecules, cyanopolyynes have been detected in a variety of astronomical environments as dense molecular clouds, circumstellar regions and on planet satellites as Titan. The first member of this family, the cyanoacetylene ($HC_3N$), is of a great interest since it is one of the essential precursors in the synthesis of the amino-acids and pyrimidines. This paper is focused on the photochemistry of $HC_3N$ in cryogenic matrix, isolated and associated with the acetylene $C_2H_2$, and then trapped in water ices to propose

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

**Keywords** **Photochemistry, interstellar medium, prebiotic chemistry, cyanopolyynes, infrared spectroscopy.**

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

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

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

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

L'exemple le plus probant est la formation du premier élément de la série : le cyanoacétylène ($HC_3N$). En effet, il est fortement envisagé que ce composé soit issu de la réaction entre le radical $^{\bullet}CN$, provenant de la dissociation de HCN, et $C_2H_2$ [3] qui est quasiment toujours présent dans les environnements où se retrouvent les cyanopolyynes. L'acétylène a en effet été détecté dans un grand nombre d'environnements interstellaires comme les enveloppes circumstellaires (IRC+10216), les nuages moléculaires (Orion, Taurus) et les comètes (Hale-Bopp, Hyakutake).

Soumis aux rayonnements UV des étoiles, les cyanopolyynes donnent naissance aux radicaux $^{\bullet}C_{2n+1}N$ (avec $n \leq 4$) et $^{\bullet}CN$ à l'origine de processus de photoisomérisations et de recombinaisons. Ainsi, les homologues supérieurs pourraient être obtenus par la recombinaison d'un nitrile radicalaire avec l'acétylène ou un polyacétylène, lui-même formé à partir de la réaction du radical $^{\bullet}C_2H$ avec l'acétylène. La photodissociation de ce dernier, par absorption de rayonnements UV énergétiques ($\lambda \leq 200$ nm), conduit en effet à la formation du radical $^{\bullet}C_2H$ et à de longues chaînes carbonées.

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

À l'instar de $HC_3N$, le cyanobutadiyne ($HC_5N$), deuxième membre de la famille des cyanopolyynes [5], est observé dans un grand nombre de sources (*tableau I*). Un mélange $C_2H_2$:$HC_3N$ soumis aux rayonnements UV-visible des étoiles pourrait conduire à sa formation. Pour vérifier ces hypothèses, nous avons donc étudié la photochimie du

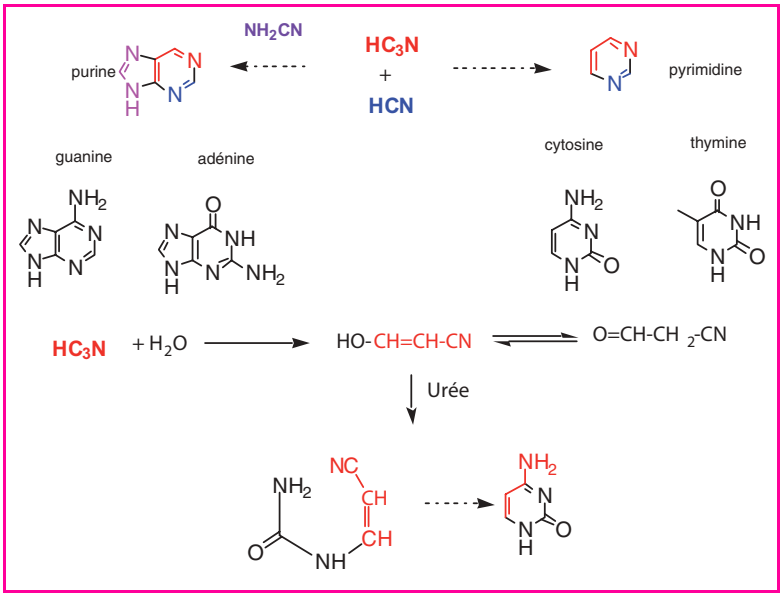


Figure 1 - HCN et $HC_3N$ : éléments constitutifs des bases purines.

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

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

| Sources | | Espèces détectées |
|---|---|---|
| Enveloppe circumstellaire | IRC+10216 | $C_2H_2$, $C_2H^{\bullet}$, $C_4H_2$, $C_6H_2$, HCN, $^{\bullet}CN$, $HC_3N$, $HC_5N$, $HC_7N$, $HC_9N$, $HC_{11}N$, $^{\bullet}C_3N$, $^{\bullet}C_5N$, $C_4H^{\bullet}$, $C_6H^{\bullet}$... |
| Nuage moléculaire H II ionisé « Hot molecular core » | Orion | $C_2H_2$, $C_2H^{\bullet}$, HCN, $^{\bullet}CN$, $HC_3N$, $HC_5N$, $HC_7N$, $HC_9N$ |
| Nuage moléculaire au centre de région galactique | Sgr $B_2$ | HCN, $^{\bullet}CN$, $HC_3N$, $C_2H^{\bullet}$, $HC_5N$ |
| « Dense dark cloud » | TMC-1 | HCN, $^{\bullet}CN$, $HC_3N$, $C_2H^{\bullet}$, $HC_5N$, $HC_7N$, $HC_9N$, $HC_{11}N$ |
| Nébuleuse protoplanétaire | CRL 618 | $HC_3N$, $C_2H_2$, $HC_5N$, $HC_7N$, $HC_9N$, HCN |
| Comète | Hale-Bopp | $C_2H_2$, $HC_3N$ |
| Satellite | Titan (Saturne) | HCN, $HC_3N$, $C_2H_2$, $C_4N_2$ |

## Dispositif expérimental en laboratoire

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

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

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

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

## Résultats expérimentaux

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

### *Photochimie en matrice cryogénique*

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

$$\left.\begin{array}{l} HC_3N + h\nu \rightarrow H^{\bullet} + {}^{\bullet}C_3N \\ HC_2H + h\nu \rightarrow H^{\bullet} + {}^{\bullet}C_2H \end{array}\right\} \text{Fragmentation majoritaire}$$

$$\left.\begin{array}{l} HC_3N + h\nu \rightarrow HC_2^{\bullet} + {}^{\bullet}CN \\ HC_2H + h\nu \rightarrow 2\,H^{\bullet} + {}^{\bullet}C_2 \end{array}\right\} \text{Fragmentation minoritaire}$$

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

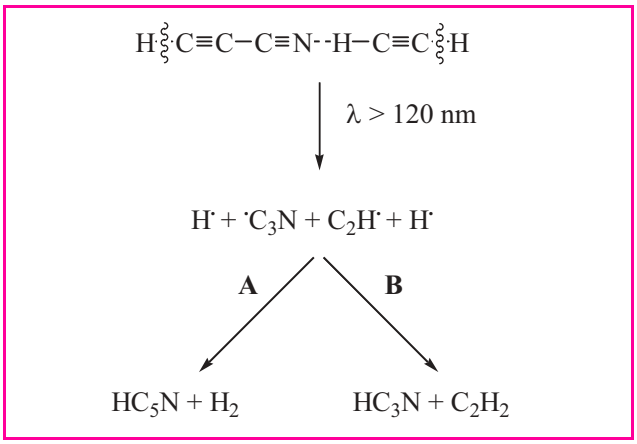


Figure 3 - Mécanisme proposé pour la formation du cyanobutadiyne $HC_5N$ lors de l'irradiation des complexes $C_2H_2$:$HC_3N$ à λ > 120 nm.

Taurus. Dans les mêmes conditions, l'irradiation de l'acétylène conduit à des chaînes carbonées telles $C_4$, $^{\bullet}C_4H$ et $C_4H_2$, également détectées dans le MIS. La formation de cyanopolyynes à chaînes carbonées plus longues peut également être envisagée à partir de la recombinaison de ces différents radicaux.

Ainsi, lorsque nous irradions un mélange de cyanoacétylène et d'acétylène [8] en matrice cryogénique à 10 K, les radicaux obtenus majoritairement ($H^{\bullet}$, $^{\bullet}C_2H$ et $^{\bullet}C_3N$) se recombinent et conduisent à la formation du $HC_5N$ (*figure 3*, voie A) ou à l'obtention des produits de départ (*figure 3*, voie B). La formation de $HC_5N$ dans le MIS pourrait donc être issue de la photolyse ou photoréactivité d'un mélange de cyanoacétylène et d'acétylène présents dans les mêmes environnements interstellaires.

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

Sous irradiation UV, la photolyse de l'eau conduit majoritairement à la formation des radicaux $H^{\bullet}$ et $OH^{\bullet}$. Par addition du $OH^{\bullet}$ sur l'espèce $^{\bullet}C_3N$, résultant de la photolyse de $HC_3N$, on obtient le cyanoéthynol qui se tautomérise en cyanocétène (*figure 4*, voie A). Par un autre processus photochimique, nous observons la formation d'un complexe $C_2O$:HCN obtenu par addition des radicaux $O^{\bullet}$ et $H^{\bullet}$ sur les espèces $C_2$ et $^{\bullet}CN$ respectivement (*figure 4*, voie B).

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

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

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

## Conclusion

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

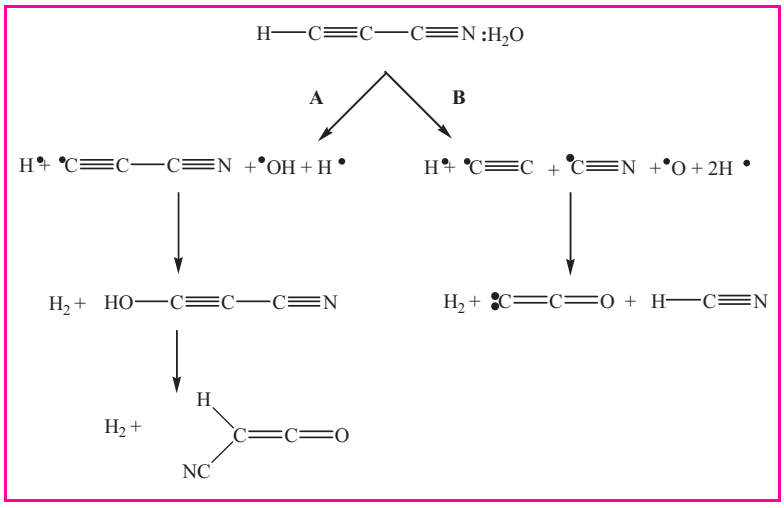


Figure 4 - Mécanisme proposé pour la formation du cyanocétène et du complexe $C_2O$:HCN lors de l'irradiation des complexes $HC_3N$:$H_2O$ à λ > 120 nm.

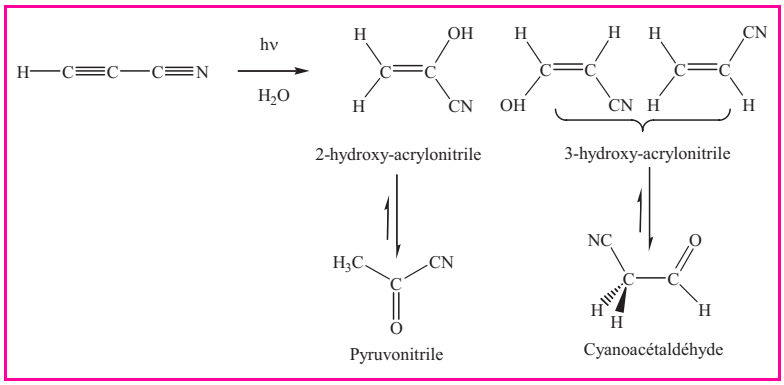


Figure 5 - Mécanisme proposé pour la formation du 2-hydroxy-acrylonitrile et du pyruvonitrile lors de l'irradiation d'un manteau de glace constitué d'eau et de $HC_3N$ à λ > 120 nm.

## Références


[1] Miller S.L., Urey H.C., Organic compound synthesis on the primitive Earth: several questions about the origin of life have been answered, but much remains to be studied, *Science*, **1959**, *130*, p. 245.

[2] Ehrenfreund P., Charnley S.B., Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites: a voyage from dark clouds to the early Earth, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **2000**, *38*, p. 427.

[3] Cherchneff I., Glassgold A.E., The formation of carbon chain molecules in IRC +10216, *Astrophys. J. Letters*, **1993**, *419*, p. L41.

[4] Robertson M.P., Miller S.L., An efficient prebiotic synthesis of cytosine and uracil, *Nature*, **1995**, *375*, p. 772.

[5] Ferris J.P., Sanchez R.A., Orgel L.E., Studies in prebiotic synthesis: III. Synthesis of pyrimidines from cyanoacetylene and cyanate, *J. Mol. Biol.*, **1968**, *33*, p. 693.

[6] Bernstein M.P., Sandford S.A, Allamandolla L.J., Chang S., Infrared spectrum of matrix-isolated hexamethylenetetramine in Ar and $H_2O$ at cryogenic temperature, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, p. 12206.

[7] Guennoun Z., Couturier-Tamburelli I., Piétri N., Aycard J.-P., UV photoisomerisation of cyano and dicyanoacetylene: the first identification of CCNCH and CCCNCN isomers. Matrix isolation, infrared and ab initio study, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *368*, p. 574.

[8] Coupeaud A., Kolos R., Couturier-Tamburelli I., Aycard J.-P., Piétri N., Photochemical synthesis of the cyanodiacetylene $HC_5N$: a cryogenic matrix experiment, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, p. 2371.

[9] Guennoun Z., Piétri N., Couturier-Tamburelli I., Aycard J.-P., Photoreactivity of cyanoacetylene trapped in water ice: an infrared, isotopic and theoretical study, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, p. 8299.

I. Couturier-Tamburelli

A. Coupeaud

N. Piétri

J.-P. Aycard

Z. Guennoun


**Isabelle Couturier-Tamburelli** (*auteur correspondant*) est maître de conférences au Laboratoire de physique des interactions ioniques et moléculaires, Équipe de « Spectrométries et dynamique moléculaire », Université de Provence et CNRS*. **Anne Coupeaud**, ATER, **Nathalie Piétri**, maître de conférences, et **Jean-Pierre Aycard**, professeur, travaillent dans la même équipe*.

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

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

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


# Photochimie dans les atmosphères planétaires

## À la recherche de la matière prébiotique


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



**Résumé** Le Laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques (LISA) développe des programmes de recherche dont l'objectif est de mieux comprendre les lois régissant l'évolution abiotique de la matière vers des matériaux organiques complexes dans un environnement planétaire. Dans ce cadre, nous cherchons en particulier à déterminer la nature et estimer les abondances relatives des espèces mineures (principalement organiques) susceptibles d'être présentes dans des milieux extraterrestres, à préciser leurs mécanismes de formation et d'évolution dans ces conditions d'environnement, et à participer à la recherche par télédétection ou par mesure *in situ* de ces composés organiques dans les milieux planétaires. Récemment, nos activités se sont concentrées sur Titan, le plus gros satellite de Saturne. Les recherches menées sont étroitement liées à la mission spatiale Cassini-Huygens, qui a consisté en l'envoi d'un orbiteur (Cassini) autour de Saturne et Titan et d'une sonde (Huygens) dans l'atmosphère de Titan. Cet article décrit trois programmes de recherche s'inscrivant dans les problématiques planétologique et/ou exobiologique : simulations expérimentales de l'atmosphère de Titan ; spectroscopie infrarouge de $NH_3$, $PH_3$ et $CH_3CN$ ; spectroscopie et photochimie VUV des molécules prébiotiques et biologiques.



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



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

# La formation de molécules dans le milieu interstellaire

## À la recherche des mécanismes de formation de la molécule $H_2$ sur les grains de poussière interstellaire : l'expérience FORMOLISM

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

**Résumé** Plus de 120 molécules sont observées dans le milieu interstellaire et la question de leur mécanisme de formation se pose évidemment. C'est le cas pour la plus simple d'entre elles, la molécule d'hydrogène. Alors qu'elle joue un rôle primordial dans la description de la dynamique du milieu interstellaire, notre connaissance de ses mécanismes de formation par catalyse hétérogène sur les grains de poussière demeure encore insuffisante. Cette réaction est étudiée ici à l'aide de l'expérience FORMOLISM, dans le cas des surfaces de glaces d'eau typiques de celles qui recouvrent les poussières du milieu interstellaire dense et froid. Les techniques d'ultravide, cryogénie, jets atomiques, spectrométrie de masse et spectroscopie UV sont réunies dans le but d'étudier les nombreux paramètres qui régissent l'efficacité de la réaction et son bilan énergétique. L'étude préliminaire de la désorption de l'hydrogène moléculaire s'est révélée indispensable à l'interprétation des expériences de formation. Nous avons mesuré les distributions d'énergie d'adsorption de $H_2$, HD et $D_2$ sur différents types de glaces d'eau. Un mécanisme de ségrégation isotopique a été mis en évidence, d'importance certaine pour expliquer le développement d'une chimie deutérée sur les manteaux de glace. Les expériences préliminaires sur la formation révèlent des différences de comportement entre glaces amorphes poreuses et non poreuses.

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

**Abstract** **Formation of molecules in the interstellar medium. In search for formation mechanisms of molecular $H_2$ on the interstellar dust grains: the FORMOLISM experiment**
More than 120 molecules are observed in the interstellar medium. The question obviously arises of their formation mechanisms. It is still the case for the simplest of them, the hydrogen molecule. Although it plays a role of paramount importance in the description of the dynamics of the interstellar medium, our knowledge of its reaction of formation by heterogeneous catalysis on dust grains still remains insufficient. This reaction is studied here using the FORMOLISM experimental setup, in the case of water ice surfaces typical of those which cover dust grains in the dense and cold interstellar medium. Techniques of ultra-high vacuum, cryogenics, atomic jets, mass spectrometry and UV spectroscopy are assembled together with the aim of studying the many parameters which govern the reaction efficiency and its energy balance. The preliminary study of molecular hydrogen desorption appeared essential to the interpretation of the experiments on formation. We have measured the distributions of adsorption energy for $H_2$, HD and $D_2$ on various types of water ices. An isotopic segregation mechanism has been highlighted which could be of great importance to explain the occurrence of a deuterated chemistry at the surface of icy mantles. Preliminary experiments on molecules formation reveal the different behaviour of porous and nonporous ices.

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

## Le contexte astrophysique

Plus de cent vingt molécules différentes ont été observées à ce jour dans le milieu interstellaire (MIS). Comme son nom l'indique, le terme « milieu interstellaire » englobe tout l'espace qui se trouve entre les étoiles ou à leur voisinage. Derrière un vocable simple, il recouvre en fait toute une variété de régions de densité, température et mode d'excitation très différents (*tableau I*) [1] : depuis des nuages diffus peu denses et chauds jusqu'à des nuages denses et froids au sein desquels des condensations vont se former qui pourront conduire à la formation de nouvelles étoiles. Trois questions fondamentales pour la connaissance de ce milieu et de son évolution sont toujours sans réponses : (i) comment expliquer l'abondance de l'hydrogène sous forme moléculaire $H_2$ ; (ii) quels sont les mécanismes réactionnels à l'origine des molécules simples ou complexes formées à partir des constituants principaux de ce milieu (H, O, N ainsi que C) ; (iii) comment expliquer, dans certaines régions, l'abondance anormale par rapport à la proportion galactique de molécules deutérées (c'est le cas des régions de formation d'étoiles de faible masse) ? La compréhension des mécanismes de formation de toutes ces molécules est une étape capitale puisque ce sont eux qui vont déterminer l'évolution et la dynamique dans les différents types du milieu interstellaire. Ce sont eux en particulier qui vont régir l'évolution de la formation des étoiles, depuis le grand nuage moléculaire primitif jusqu'à la formation de cœurs pré-stellaires denses.

## Glossaire

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

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

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

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

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

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

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

***MIS*** : milieu interstellaire.

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

***OMC1*** : « Orion Molecular Cloud 1 ».

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

***QMS*** : « Quadrupole Mass Spectrometer *ou* Spectrometry ».

***REMPI*** : « Resonantly Enhanced Multi Photon Ionization ».

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

***TDS*** : « Thermal Desorption Spectroscopy ».

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

***TPD*** : « Thermally Programmed Desorption ».

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

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

Le nombre croissant de données spectroscopiques (résultant d'observations au sol ou par satellites) sur $H_2$ et les autres molécules en phase gazeuse comme sur les matériaux constituant les grains de poussière interstellaire (comme ceux rapportés récemment par la mission Stardust*) renforce simultanément le besoin croissant de connaissances sur les interactions entre espèces atomiques et moléculaires, et principalement l'hydrogène, l'oxygène et l'azote (ainsi que les autres gaz ambiants) et divers matériaux représentatifs des grains, de nature et composition (matières carbonées, silicates, glaces) et de morphologie (amorphe, cristalline) variées, pour une vaste gamme de températures (8 K-$10^3$ K).

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

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

| Phase | Milieu | ***n*** ($cm^{-3}$) | **T** (K) | ***M*** ($10^9$ $M_\odot$) |
|---|---|---|---|---|
| Ionisée | coronal | $10^{-3}$ | $10^6$ | – |
| | diffus | 0,1 | 8 000 | 1,0 |
| Neutre | chaud | 0,5 | 8 000 | 2,8 |
| | froid | 50 | 80 | 2,2 |
| Moléculaire | | $10^2$-$10^6$ | 10 | 1,3 |

sont encore presque totalement méconnues. Le premier exemple est celui de $H_2$ qui est l'espèce moléculaire la plus importante dans l'Univers car 1) la plus abondante ; 2) entrant dans tous les schémas réactionnels en phase gazeuse conduisant à la formation d'autres molécules ; et 3) fournissant un mécanisme de refroidissement des nuages interstellaires favorisant la formation stellaire et influençant donc forme et dynamique des galaxies. D'autres exemples concernent des molécules simples comme $CO_2$ (observé quasi exclusivement en phase solide) et $H_2O$ (constituant majoritaire du manteau de glace des grains interstellaires dans les nuages denses). Les mêmes questions se posent pour $O_2$ et $N_2$, qui ont toutes les deux été observées récemment dans le milieu interstellaire, et pour les molécules de plus en plus complexes auxquelles elles peuvent donner naissance. De plus, aucun modèle physico-chimique ne parvient à expliquer l'abondance avec laquelle certaines molécules sont parfois observées, pas plus que les abondances isotopiques de leurs variétés deutérées. À la suite de quelles interactions, par quels mécanismes réactionnels ces molécules se forment-elles dans les conditions du MIS* et quel est le bilan énergétique de chaque processus de formation ? Résoudre ces questions est la finalité principale assignée à notre programme d'astrophysique de laboratoire.

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

## *L'hydrogène moléculaire dans le milieu interstellaire*

Un exemple de l'omniprésence de la molécule $H_2$ dans le milieu interstellaire est donné par la *figure 1* qui présente une partie de la région très complexe OMC1* située au sud du célèbre objet BN (Becklin-Neugebauer), très lumineuse dans l'infrarouge. Sur cette image trichrome en fausses couleurs, l'émission de l'hydrogène moléculaire à 2,12 µm est codée en rouge tandis que l'émission des continus à 2,24 et 2,27 µm est codée en vert et bleu, respectivement. Ainsi, l'émission des étoiles et celle du continu apparaissent en blanc. La transition de $H_2$ à 2,12 µm est une transition quadrupolaire interdite, c'est-à-dire ayant une très faible probabilité de se

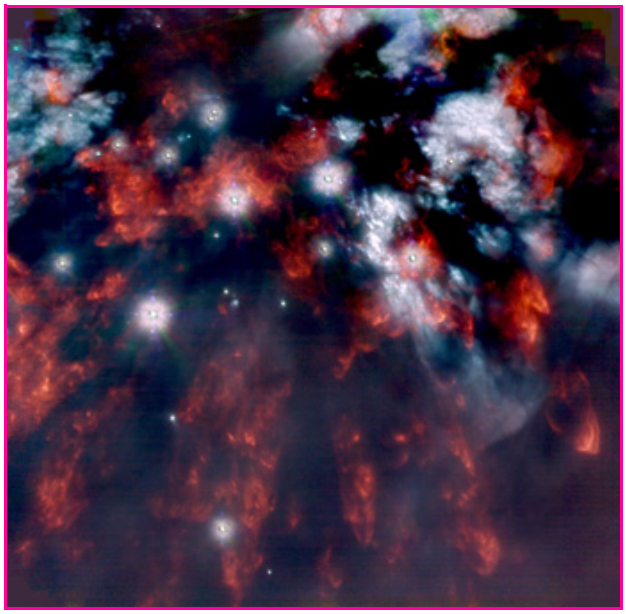

Figure 1 - Région sud de OMC1* (VLT-ESO*, instrument NAOS-CONICA*).
Voir [19] pour d'autres références à nos travaux dans ce domaine.

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

## L'expérience FORMOLISM

L'expérience FORMOLISM (pour « FORmation of MOLecules in the InterStellar Medium ») a été construite au LERMA/LAMAp* pour étudier la formation de molécules dans le milieu interstellaire. Afin de travailler au laboratoire dans les conditions les plus proches possibles de celles du milieu interstellaire, il est indispensable de disposer d'une enceinte ultravide (on atteint des pressions inférieures à $10^{-10}$ mbar après étuvage) ainsi que d'échantillons ultra-froids (on travaille jusqu'à 8 K).

### Le dispositif expérimental

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

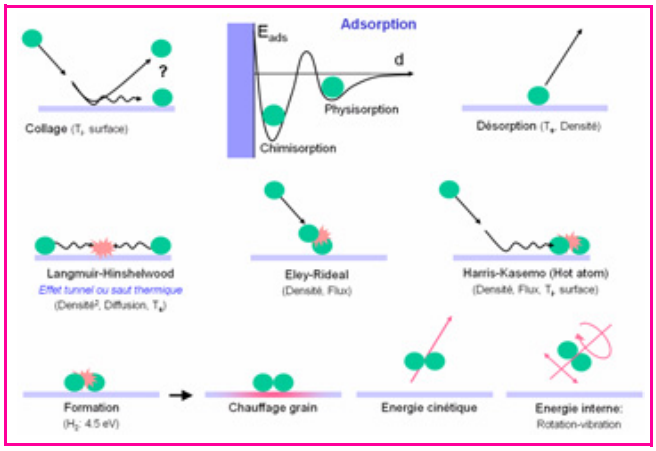


Figure 2 - Les trois lignes de cette figure décrivent successivement : 1) les processus de collage et de désorption ; 2) trois schémas réactionnels théoriques conduisant à la formation d'une molécule ; et 3) les trois modes de transfert de l'énergie de formation.
Pour chacun de ces processus sont donnés les paramètres importants qui les gouvernent : $T_i$ la température des atomes incidents, la densité d'atomes sur la surface, $T_s$ la température de surface et le flux d'atomes incidents.

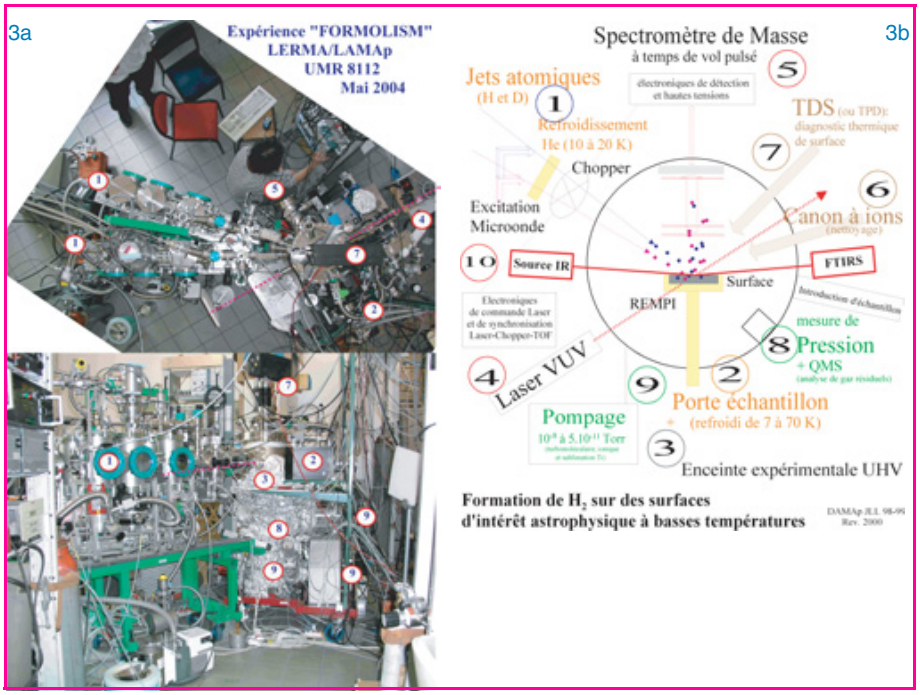


Figure 3 - L'expérience FORMOLISM*.
1) Jets de gaz atomique et/ou moléculaire, 2) cryogénérateur, 3) enceinte ultravide, 4) laser UV, 5) spectromètre de masse à temps de vol, 6) nettoyage de surface (non implanté), 7) spectromètre de masse à quadrupole, 8) mesures de pression, 9) pompages, 10) spectroscopie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

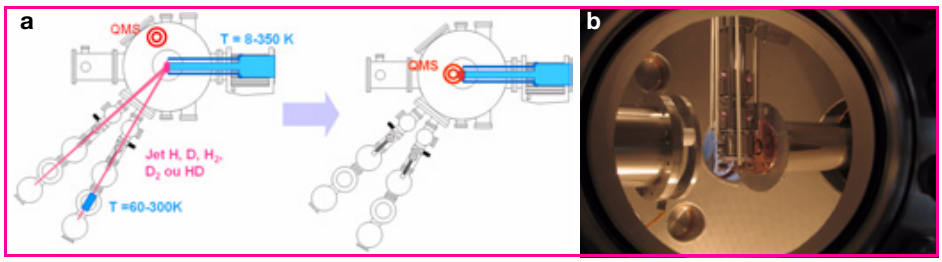


Figure 4 - Schéma d'une expérience de TPD*.
a) Dépôt de gaz (atomique ou moléculaire) sur l'échantillon, b) insertion du QMS* devant l'échantillon. La photo est vue dans l'axe des jets.

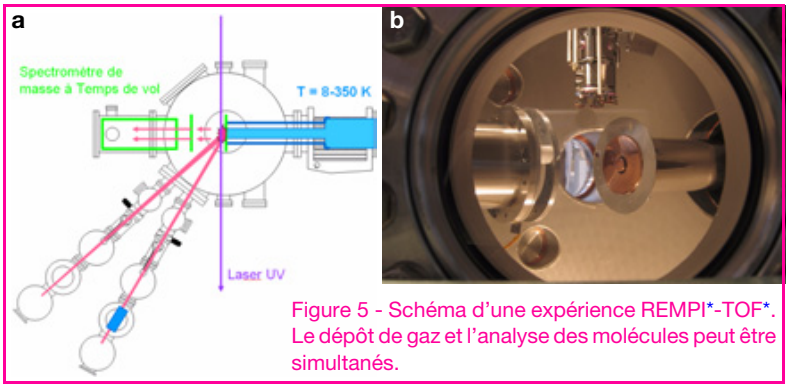


Figure 5 - Schéma d'une expérience REMPI*-TOF*. Le dépôt de gaz et l'analyse des molécules peut être simultanés.

l'enceinte est d'environ $5.10^{-11}$ mbar. L'échantillon à étudier est déposé sur un petit cylindre de cuivre fixé à l'extrémité du doigt froid d'un cryogénérateur capable d'atteindre théoriquement une température de 4,2 K. Les pertes thermiques avec les parois de l'enceinte et les appareils situés à l'intérieur font que la température de travail réelle la plus basse est de 8 K. Deux jets sont dirigés vers l'échantillon, la dissociation des gaz moléculaires étant réalisée par une source micro-onde à 2,45 GHz. La dissociation de $H_2$ ou $D_2$ n'est pas totale mais elle peut être mesurée à l'aide d'un spectromètre de masse à quadrupole (cf. ci-après).

## Les matériaux simulant les grains interstellaires

Il existe schématiquement deux types d'échantillons : soit des surfaces sèches, représentatives des grains dans les régions chaudes du milieu interstellaire comme les nuages diffus, soit des surfaces recouvertes de glaces (d'eau principalement), représentatives des grains dans les régions froides comme les nuages denses. Dans les deux cas, la composition chimique, la structure (cristalline, semi-cristalline ou amorphe) et la morphologie (dense ou poreux) des matériaux constituant ces surfaces jouent un rôle déterminant dans les mécanismes de formation de $H_2$. Dans les nuages froids, la présence majoritaire d'eau, solide ou gazeuse, a été prouvée grâce à la signature spectrale de cette molécule, par les observations du satellite infrarouge ISO* dans le milieu interstellaire. Nous nous sommes intéressés pour nos premières expériences à un substrat couvert d'une glace d'eau.

## Les diagnostics utilisés

Afin de caractériser les molécules désorbant de la surface, soit spontanément soit sous l'effet du réchauffement du substrat, trois types principaux d'expériences sont mis en œuvre. Pour les molécules légères, deux techniques sont utilisées qui relèvent de différentes variétés de la spectroscopie de masse : 1) la spectroscopie de désorption programmée en température (TPD* ou TDS*) faisant appel à un quadrupole de masse (QMS*) pour une analyse en quantité totale désorbée pour une masse donnée quand on augmente la température de l'échantillon (*figure 4*) ; et 2) l'analyse par spectroscopie laser (excitation multi-photonique résonante, REMPI*) associée à la spectrométrie de masse par temps de vol (TOF-MS*) (*figure 5*). Un laser UV est utilisé pour ioniser les molécules qui sont formées dans un état excité du fondamental (X $^1\Sigma_g^+$, v'',J''), puis celles-ci sont détectées par un spectromètre de masse à temps de vol classique. Cette dernière technique permet, pour chaque masse, la discrimination des états quantiques rovibrationnels (en ajustant la fréquence d'excitation du laser UV à la valeur de la transition X $^1\Sigma_g^+$, v'',J'' → E,F $^1\Sigma_g^+$, v',J' avec deux photons puis un photon pour l'ionisation dans l'état X $^2\Sigma_g^+$) et donc l'analyse niveau par niveau de l'état d'énergie interne des molécules formées sur une surface. Un exemple de spectre est présenté *figure 6*. Pour la formation de molécules plus lourdes, comme d'ailleurs pour le diagnostic des dépôts de glaces, il sera fait appel à la spectroscopie à transformée de Fourier par réflexion-absorption sous incidence rasante dans l'infrarouge (FT-RAIRS*). Ce dernier diagnostic est en cours d'installation sur l'expérience (*figure 7*). Il est important de noter que les expériences TPD-QMS qui nécessitent la descente et le positionnement du QMS au plus près de la surface (*figure 4*) ne peuvent être réalisées qu'après dépôt des gaz atomiques et moléculaires sur la surface. Le QMS, dont la tête de détection est à géométrie ouverte grâce à deux ouvertures symétriques, peut également, après rotation, être utilisé pour mesurer le taux de dissociation des jets moléculaires. Le QMS peut enfin servir, lorsqu'il est remonté au-dessus de la surface, à mesurer les pressions partielles des gaz résiduels dans l'enceinte (*figure 4*, schéma de gauche). Dans les expériences REMPI-TOF par contre, le sondage des molécules désorbant de la surface peut être réalisé, même pendant le dépôt (*figure 5*). Des expériences combinant analyse TPD et technique REMPI-TOF permettent d'étudier la désorption d'une espèce donnée dans un état quantique donné quand la température de la surface augmente. Elles seront utiles pour sonder, dans le cas de $H_2$ et $D_2$, la

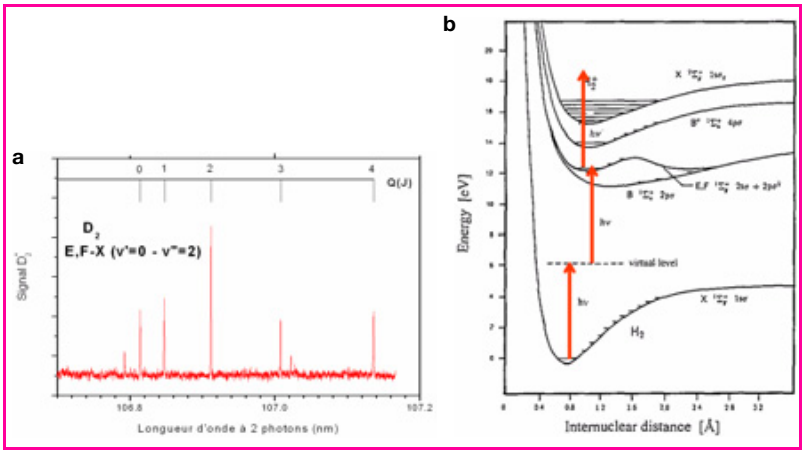


Figure 6 - Test du diagnostic REMPI*-TOF* : spectre de $D_2$ excité dans une lampe à filament chauffant.
On observe les populations dans les états rotationnels J = 0-4 du niveau vibrationnel v' = 2 du fondamental. La fréquence du laser balaye à deux photons les transitions X $^1\Sigma_g^+$, v'' = 2,J'' = 0-4 → E,F $^1\Sigma_g^+$, v' = 0,J' = 0 comme schématisé sur le diagramme des niveaux d'énergie.

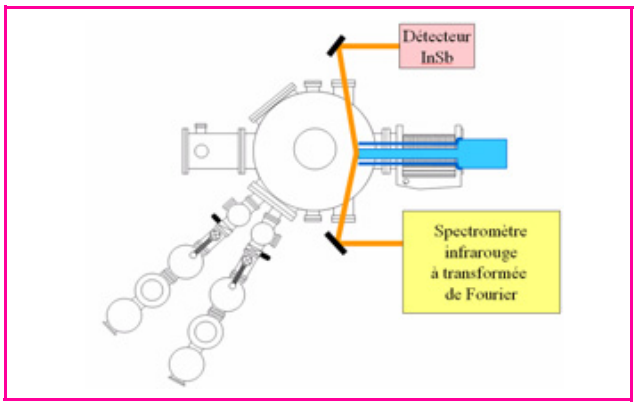


Figure 7 - Diagnostic FT-RAIRS* de la surface.

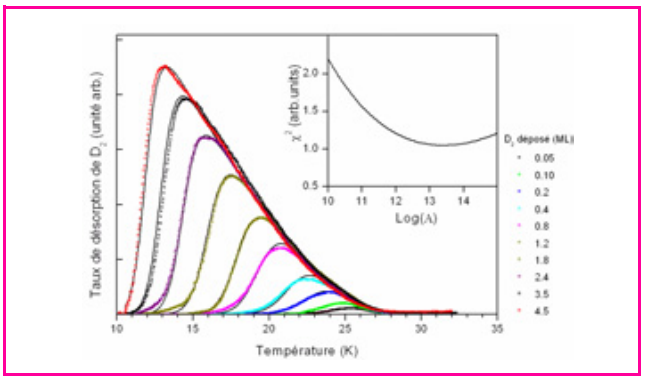


Figure 8 - Spectres de désorption TPD pour différents taux de couverture de $D_2$ déposés à 10 K sur une glace d'eau amorphe poreuse de 10 ML (symboles carrés). Simulation par le modèle (traits pleins).

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

### *Le contexte international*

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

## Les premiers résultats

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

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

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

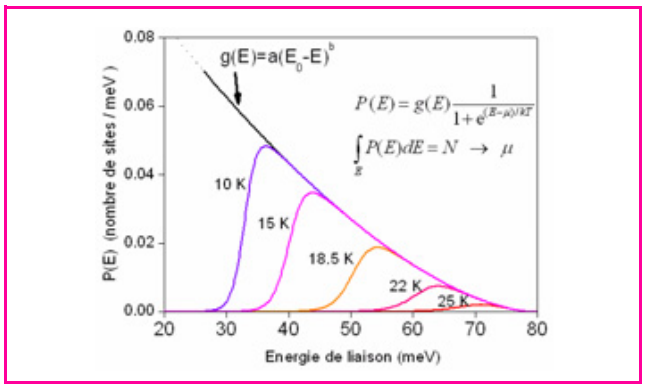


Figure 9 - Modèle.
g(E) : distribution des énergies de liaison sur les sites disponibles sur la surface d'eau ; P(E) : nombre de sites disponibles par unité d'énergie.

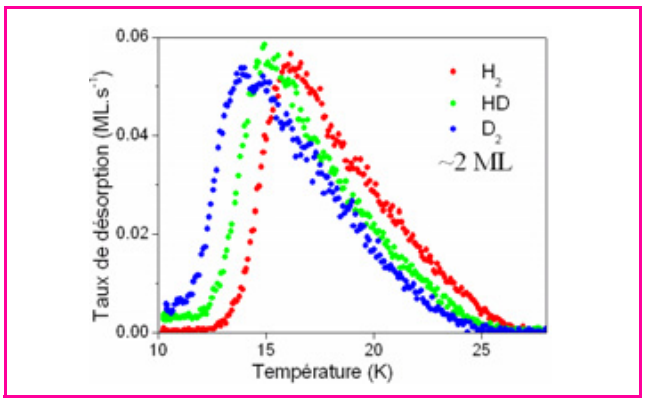


Figure 10 - Spectres de désorption TPD de $H_2$, HD et $D_2$ considérés séparément.

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

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

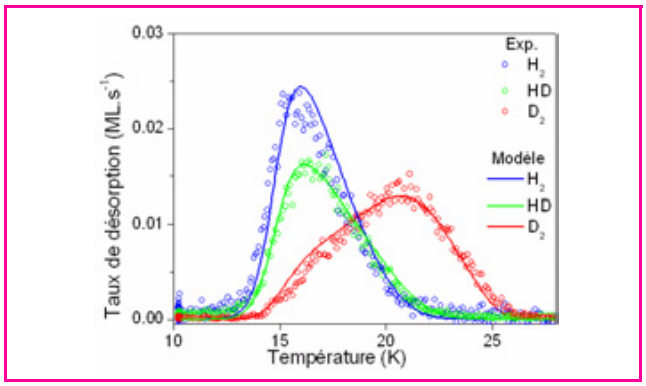


Figure 11 - Spectres de désorption TPD de $H_2$, HD et $D_2$ pour un mélange initial des trois isotopes.

## Conséquences possibles en astrophysique

Il est bien évident que cet effet doit avoir des conséquences extrêmement importantes concernant la physico-chimie du milieu interstellaire et plus particulièrement celle des milieux froids et denses, c'est-à-dire les régions de formation stellaire. Il pourrait en particulier fournir une clé pour interpréter la surabondance en éléments deutérés observée autour d'objets proto-stellaires ou de cœurs denses de faible masse [11-13]. En effet, on observe dans ces régions des espèces deutérées (méthanol, formaldéhyde, eau…) ayant une abondance, par rapport à celles hydrogénées, supérieure à l'abondance galactique D/H ~ $1{,}5.10^{-5}$. Un scénario possible a été proposé autrefois [14-15] qui semble confirmé par les observations récentes [16-17]. Les différentes étapes de ce scénario d'évolution sont les suivantes : 1) dans les nuages moléculaires denses, $H_2$ et $D_2$ collent sur les grains, qu'elles soient déjà présentes dans la phase gaz ou bien qu'elles résultent d'un processus de formation sur le grain ; 2) au tout début de l'effondrement gravitationnel du nuage et pendant qu'un cœur proto-stellaire se forme, $H_2$ est plus facilement désorbé dans la phase gaz suite au léger réchauffement du milieu, favorisant ainsi pendant cette période une chimie sur le manteau de glace du grain où le deutérium prévaut ; et 3) ultérieurement, à l'étape du jeune objet stellaire (YSO) et alors que la température augmente, l'évaporation de ce manteau intervient, relâchant dans la phase gaz une proportion plus importante de molécules deutérées. Les observations témoigneront de l'évolution de la température pendant les phases 2 et 3 et pourront fournir un diagnostic précis sur les conditions physiques juste avant l'effondrement gravitationnel de l'étoile. Notons enfin que le rayonnement d'une étoile nouvellement formée peut agir sur les restes du nuage moléculaire dont elle est issue. Si des glaces interstellaires subsistent dans ces nuages, se produit alors sous l'irradiation une chimie complexe [18] au cours de laquelle pourraient se former les molécules du vivant.

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

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

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

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

## Conclusions

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

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

### Remerciements

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

### Références

[1] Tielens A.G.G.M., *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*, Cambridge University Press, **2005**.
[2] Manico G., Ragunì G., Pirronello V., Roser J.E., Vidali G., Laboratory measurements of molecular hydrogen formation on amorphous water ice, *The Astrophysical J.*, **2001**, *548(2)*, p. L253.
[3] Roser J.E., Manicò G., Pirronello V., Vidali G., Formation of molecular hydrogen on amorphous water ice: Influence of morphology and ultraviolet exposure, *The Astrophysical J.*, **2002**, *581*, p. 276.
[4] Hornekaer L., Baurichter A., Petrunin V.V., Field D., Luntz A.C., Importance of surface morphology in interstellar $H_2$ formation, *Science*, **2003**, *302*, p. 1943.
[5] Hornekær L., Baurichter A., Petrunin V.V., Luntz A.C., Kay B.D., Al-Halabib A., Influence of surface morphology on $D_2$ desorption kinetics from amorphous solid water, *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*, p. 124701.
[6] Dulieu F., Amiaud L., Baouche S., Fillion J.-H., Momeni A., Lemaire J.-L., Isotopic segregation of molecular hydrogen on water ice surface at low temperature, *Chem. Phys. Letters*, **2005**, *404*, p. 187.
[7] Amiaud L., Fillion J.-H., Baouche S., Dulieu F., Momeni A., Lemaire J.-L., Interaction of $D_2$ with $H_2O$ amorphous ice studied by temperature programed desorption experiments, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *124*, p. 94702.
[8] Baouche S., Formation d'hydrogène moléculaire sur des surfaces d'intérêt astrophysique: premiers résultats sur des glaces d'eau à très basse température et sur le graphite à haute température, Thèse de doctorat, Université Paris 6 et Université de Cergy-Pontoise, **2004**.
[9] Amiaud L., Interaction d'atomes et de molécules d'hydrogène avec des glaces d'eau, à très basse température. Formation de $H_2$ dans le milieu interstellaire, Thèse de doctorat, Université de Cergy-Pontoise et Observatoire de Paris, **2006**.
[10] Dulieu F., Étude expérimentale de l'interaction gaz-poussière interstellaire : Formation et interaction de l'hydrogène sur des glaces d'eau, Habilitation à diriger les recherches, **2006**.
[11] Ceccarelli C., Castets A., Loinard L., Caux E., Tielens A.G.G.M., Detection of doubly deuterated formaldehyde towards the low-luminosity protostar IRAS 16293-2422, *Astronomy and Astrophysics*, **1998**, *338*, p. L43.
[12] Loinard L., Castets A., Ceccarelli C., Tielens A.G.G.M., Faure A., Caux E., Duvert G., The enormous abundance of $D_2CO$ in IRAS 16293-2422, *Astronomy and Astrophysics*, **2000**, *359*, p. 1169.
[13] Parise B., Castets A., Herbst E., Caux E., Ceccarelli C., Mukhopadhyay I., Tielens A.G.G.M., First detection of triply-deuterated methanol, *Astronomy and Astrophysics*, **2004,** *416*, p. 159.
[14] Tielens A.G.G.M., Surface chemistry of deuterated molecules, *Astronomy and Astrophysics*, **1983**, *119*, p. 177.
[15] Turner B.E., Detection of doubly deuterated interstellar formaldehyde ($D_2CO$) - an indicator of active grain surface chemistry, *The Astrophysical J.*, **1990**, *362*, p. L29.
[16] Vastel C., Caselli P., Ceccarelli C., Phillips T., Wiedner M.C., Peng R., Houde M., Dominik C., The distribution of ortho-$H_2D^+(1_{1,0}$-$1_{1,1})$ in L1544: Tracing the deuteration factory in prestellar cores, *The Astrophysical J.*, **2006**, *645*, p. 1198.
[17] Lis D.C., Gerin M., Roueff E., Vastel C., Philips T.G., Ground state rotational lines of doubly deuterated ammonia as tracers of the physical conditions and chemistry of cold interstellar medium, *The Astrophysical J.*, **2006**, *636*, p. 916.
[18] Chiavassa T., Borget F., Aycard J.-P., Dartois E., D'hendecourt L., La chimie des glaces interstellaires, *L'Act. Chim.*, **2005**, *283*, p. 12.
[19] Lemaire J.-L., Testor G., Field D., Rouan D., Galactic (OMC1) and extragalactic (MCs) star-forming regions observed in the infrared with adaptive optics, VIRA: Vision for InfraRed Astronomy Conference, March 2006, Paris, *Instrumentation, Mesure, Métrologie*, **2007**, *6*, p. 31.

J.-L. Lemaire

J.-H. Fillion

F. Dulieu

A. Momeni

**Jean-Louis Lemaire** est professeur à l'Université de Cergy-Pontoise[1] et chercheur au LERMA/LAMAp* de l'Observatoire de Paris[2].
**Jean-Hugues Fillion** a été maître de conférences à l'Université de Cergy-Pontoise et chercheur au LERMA/LAMAp. Depuis novembre 2006, il est professeur à l'Université Pierre et Marie Curie[3].
**François Dulieu**, **Anouchah Momeni** et **Vincent Cobut** sont maîtres de conférences à l'Université de Cergy-Pontoise[1] et chercheurs au LERMA/LAMAp de l'Observatoire de Paris[2].
**Saoud Baouche**[4] a effectué sa thèse de doctorat (2004) au LERMA/LAMAp. Après un post-doctorat à l'Université d'Odense (Dk) (2004-2006), il est actuellement en post-doctorat à l'Université d'Aarhus (Dk).
**Lionel Amiaud**[5] a effectué sa thèse de doctorat (2006) au LERMA/LAMAp. Depuis septembre 2006, il est post-doctorant au Centre d'étude des environnements terrestres et planétaires (CETP), Saint-Maur.

1 Université de Cergy-Pontoise, LERMA/LAMAp, UMR 8112, 95031 Cergy Cedex.
2 Observatoire de Paris, LERMA, Bât. 18, 92195 Meudon Cedex.
Courriels : jean-louis.lemaire@obspm.fr, francois.dulieu@u-cergy.fr, anouchah.momeni@u-cergy.fr, vincent.cobut@u-cergy.fr
3 Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de physique moléculaire pour l'atmosphère et l'astrophysique (LPMAA), UMR 1043 du CNRS, Case 76, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
Courriel : jean-hugues.fillion@upmc.fr
4 Courriel : baouche@fysik.sdu.dk
5 Courriel : lionel.amiaud@cetp.ipsl.fr

V. Cobut

S. Baouche

L. Amiaud

# Classification Périodique

**légende**

| | |
|---|---|
| numéro atomique | 4 |
| symbole (2) | Be |
| nom | Béryllium |
| masse atomique en g.mol$^{-1}$ (1) | 9,0 |

notes : (1) basé sur le $^{12}C$
(2) état physique du corps pur simple à 25°C et 1,013 bar :
Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Tc = préparé par synthèse

| période | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 1 1,0 H Hydrogène | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 4,0 He Hélium |
| II | 3 6,9 Li Lithium | 4 9,0 Be Béryllium | | | | | | | | | | | 5 10,8 B Bore | 6 12,0 C Carbone | 7 14,0 N Azote | 8 16,0 O Oxygène | 9 19,0 F Fluor | 10 20,2 Ne Néon |
| III | 11 23,0 Na Sodium | 12 24,3 Mg Magnésium | | | | | | | | | | | 13 27,0 Al Aluminium | 14 28,1 Si Silicium | 15 31,0 P Phosphore | 16 32,1 S Soufre | 17 35,5 Cl Chlore | 18 39,9 Ar Argon |
| IV | 19 39,1 K Potassium | 20 40,1 Ca Calcium | 21 45,0 Sc Scandium | 22 47,9 Ti Titane | 23 50,9 V Vanadium | 24 52,0 Cr Chrome | 25 54,9 Mn Manganèse | 26 55,8 Fe Fer | 27 58,9 Co Cobalt | 28 58,7 Ni Nickel | 29 63,5 Cu Cuivre | 30 65,4 Zn Zinc | 31 69,7 Ga Gallium | 32 72,6 Ge Germanium | 33 74,9 As Arsenic | 34 79,0 Se Sélénium | 35 79,9 Br Brome | 36 83,8 Kr Krypton |
| V | 37 85,5 Rb Rubidium | 38 87,6 Sr Strontium | 39 88,9 Y Yttrium | 40 91,2 Zr Zirconium | 41 92,9 Nb Niobium | 42 95,9 Mo Molybdène | 43 99 Tc Technétium | 44 101,1 Ru Ruthénium | 45 102,9 Rh Rhodium | 46 106,4 Pd Palladium | 47 107,9 Ag Argent | 48 112,4 Cd Cadmium | 49 114,8 In Indium | 50 118,7 Sn Étain | 51 121,8 Sb Antimoine | 52 127,6 Te Tellure | 53 126,9 I Iode | 54 131,3 Xe Xénon |
| VI | 55 132,9 Cs Césium | 56 137,3 Ba Baryum | 57 138,9 La Lanthane | 72 178,5 Hf Hafnium | 73 180,9 Ta Tantale | 74 183,9 W Tungstène | 75 186,2 Re Rhénium | 76 190,2 Os Osmium | 77 192,2 Ir Iridium | 78 195,1 Pt Platine | 79 197,0 Au Or | 80 200,6 Hg Mercure | 81 204,4 Tl Thallium | 82 207,2 Pb Plomb | 83 209,0 Bi Bismuth | 84 210 Po Polonium | 85 210 At Astate | 86 222 Rn Radon |
| VII | 87 223 Fr Francium | 88 226 Ra Radium | 89 227 Ac Actinium | | | | | | | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| VI | 58 140,1 Ce Cérium | 59 140,9 Pr Praséodyme | 60 144,2 Nd Néodyme | 61 145 Pm Prométhium | 62 150,4 Sm Samarium | 63 152,0 Eu Europium | 64 157,3 Gd Gadolinium | 65 158,9 Tb Terbium | 66 162,5 Dy Dysprosium | 67 164,9 Ho Holmium | 68 167,3 Er Erbium | 69 168,9 Tm Thulium | 70 173,0 Yb Ytterbium | 71 175,0 Lu Lutétium |
| VII | 90 232,0 Th Thorium | 91 231,0 Pa Protactinium | 92 238,0 U Uranium | 93 237,0 Np Neptunium | 94 242 Pu Plutonium | 95 243 Am Américium | 96 247 Cm Curium | 97 247 Bk Berkélium | 98 251 Cf Californium | 99 254 Es Einsteinium | 100 253 Fm Fermium | 101 256 Md Mendélévium | 102 254 No Nobélium | 103 257 Lr Lawrencium |

(H Prépa, Chimie PC SI)