



**THOMAS PINO\*, YVAIN CARPENTIER ET PHILIPPE BRECHIGNAC**

Laboratoire de Photophysique Moléculaire  
Laboratoire associé à l'Université Paris-Sud 11 et à la fédération de  
recherche Lumière Matière

# Sur la terre comme au ciel



© C. ENGELBRÄCHT (STEWART OBS.), ET AL. JPL, CALTECH, NASA

Le développement de la radio-astronomie dans la deuxième moitié du XX<sup>e</sup> siècle a permis la découverte de plus d'une centaine de molécules dans les nuages interstellaires. Cette chimie du cosmos peut aujourd'hui se poursuivre dans les laboratoires, grâce à des expériences qui reproduisent les conditions physico-chimiques à l'œuvre dans l'Univers.

**L**es poussières cosmiques représentent uniquement 0,5% de la masse totale de la galaxie, mais elles jouent un rôle primordial dans l'évolution physico-chimique et la dynamique des nuages interstellaires, et d'une façon générale dans la galaxie. Les plus accessibles proviennent du système solaire. On en trouve dans divers corps, des objets primitifs tels que les comètes, les objets trans-neptuniens\*, et les astéroïdes carbonés ou encore à la surface de certaines planètes. Ces poussières peuvent être observées par téledétection ou sur de la matière extraterrestre collectée dont on va pouvoir analyser des échantillons en laboratoire. En janvier 2006, la mission Stardust de la NASA a ainsi ramené sur Terre de précieux échantillons cométaires. Malgré ces progrès dans notre connaissance des molécules interstellaires, les synthèses et les évolutions de ces composés depuis la formation du système solaire à nos jours suivent des voies chimiques dont les mécanismes restent encore mal connus. En outre, au-delà du système solaire, les collectes de matériaux interstellaires sont actuellement impossibles. Seules quelques météorites contiennent des grains interstellaires piégés lors de la formation du corps parent et ont été, par « chance », préservées de toute altération dans la nébuleuse solaire. En dehors de ces quelques cas exceptionnels, seules les observations astronomiques à l'aide des télescopes terrestres et spatiaux nous donnent accès aux « empreintes spectroscopiques » des matériaux du milieu interstellaire : en étudiant la façon dont ces poussières absorbent et réémettent le rayonnement des étoiles environnantes, on peut remonter à la nature des atomes et molécules qui les composent. L'identification de ces matériaux est un enjeu majeur de l'astronomie actuelle, afin de comprendre et de donner un cadre théorique à l'évolution de la matière dans son cycle de vie à l'échelle de la galaxie. Ces avancées permettraient aussi de comprendre l'influence de la nature des poussières interstellaires, les matériaux primitifs, sur la composition et l'évolution des matériaux organiques du système solaire.

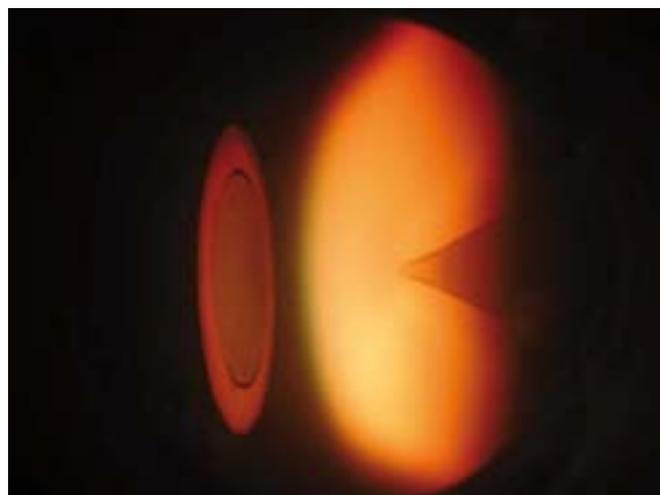
## La matière carbonée extraterrestre

Bien que des informations partielles et génériques sur la nature de ces matériaux soient connues, une analyse fine fait actuellement défaut. Il reste notamment à identifier les matériaux responsables de certains motifs spectraux observés que nous ne savons pas encore à quoi attribuer. Cela nous permettrait de diagnostiquer les conditions physiques et chimiques des régions du milieu interstellaire observées mais aussi de tirer parti de leur observation de plus en plus fréquente dans les galaxies extérieures. Les signatures spectrales de cette poussière couvrent tout le domaine de longueur d'onde, de l'infrarouge à l'ultraviolet. On pense à l'heure actuelle à des particules de taille nanométrique, majoritairement

organiques (c'est-à-dire qu'elles contiennent du carbone), dont le rôle en tant que composante de la matière interstellaire apparaît de plus en plus capital. A côté des observations faites par des télescopes terrestres ou spatiaux, les analyses en laboratoire fournissent un apport essentiel à l'étude de l'origine et de l'évolution de cette matière organique. L'un de nos programmes de recherche consiste à produire des matériaux organiques analogues aux particules extraterrestres et à les soumettre à différents traitements physico-chimiques censés reproduire ce que peut subir la matière dans la nébuleuse protosolaire et le milieu interstellaire. Les difficultés d'un tel programme sont principalement dues au déficit de données expérimentales et de connaissances sur la matière dans cette gamme de taille, à la frontière entre molécules et grains de solide, frontière que notre projet permet d'explorer au laboratoire en réunissant les compétences d'astrophysiciens, d'astrochimistes et de physiciens des molécules et des agrégats. Ce projet repose d'abord sur la caractérisation spectroscopique de matériaux carbonés produits au laboratoire. Il s'agit en premier lieu de définir les protocoles expérimentaux permettant de fabriquer des analogues de laboratoire de la poussière interstellaire. Ensuite l'étude de ces grains de matière est réalisée dans des conditions simulant au plus près celles régnant dans le milieu interstellaire afin d'obtenir des signatures spectrales directement comparables aux observations astrophysiques.

## Une flamme sous vide pour fabriquer des particules interstellaires

En brûlant un hydrocarbure sous vide dans des conditions favorables à la production de suies et autres particules lourdes, on dispose d'un réacteur chimique modèle pour l'étude des mécanismes phy-



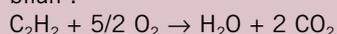
Flamme d'acétylène très riche en hydrocarbure.

sico-chimiques de la combustion. L'avancée des connaissances dans ce domaine de recherche a depuis longtemps servi la communauté des astrochimistes. En particulier, les constantes de vitesse des réactions chimiques ont permis d'alimenter les bases de données utilisées dans les modèles de la chimie interstellaire. Les modèles de croissance et d'évolution des particules carbonées lourdes issues de la combustion ont aussi permis d'inspirer les scénarios de formation et croissance des poussières carbonées dans les enveloppes circumstellaires, ces régions qui entourent les atmosphères des étoiles et dans le milieu interstellaire. Toutefois, il faut

noter que les modèles de combustion ne sont pas immédiatement transposables à de telles régions de l'espace. Les conditions y sont drastiquement différentes en termes de densité et de température. En effet nos flammes terrestres brûlent à des pressions de quelques dizaines de millibar (en laboratoire) à quelques dizaines de bar (en milieu industriel), avec des températures de l'ordre de 1 000 à 3 000°C, alors que les conditions les plus denses et chaudes de la galaxie où sont observées des poussières carbonées (dans les enveloppes circumstellaires) sont plutôt de l'ordre de  $10^{10}$  atomes /  $\text{cm}^3$  (soit le milliardième de mbar) et d'environ 1 000°C. Dans

## 1 Les expériences menées au laboratoire

Au laboratoire, nous brûlons un hydrocarbure de formule brute  $\text{C}_n\text{H}_m$  ( $n=1-3$ ,  $m=2-6$ ) avec du dioxygène à une pression de l'ordre de quelques dizaines de mbar. La combustion totale d'un hydrocarbure, par exemple de l'acétylène  $\text{C}_2\text{H}_2$ , peut être décrite par l'équation bilan :

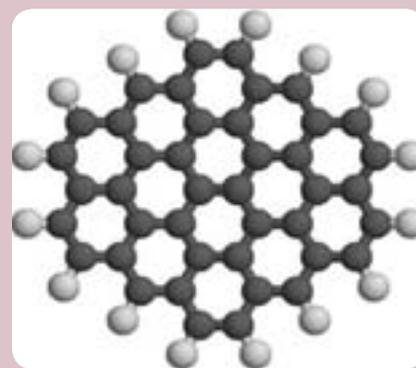


Dans les conditions stœchiométriques\* ci-dessus, seuls du dioxyde de carbone et de l'eau sont produits. Dans nos expériences, nous utilisons systématiquement un excès d'hydrocarbure : c'est ce qu'on appelle la flamme riche. C'est la condition nécessaire pour fabriquer les particules lourdes. Brûler à basse pression permet d'étirer spatialement la structure de la flamme.

Le gaz frais, puis brûlé, s'écoule perpendiculairement à la surface du brûleur : sa distance à la surface du brûleur a un lien direct avec le temps écoulé depuis le début de la combustion. Ainsi avec un échantillonneur, un cône profilé en quartz, nous pouvons prélever les produits de la combustion à une distance – un moment – donnée dans la flamme, afin de les étudier. Nous avons ainsi un réacteur chimique uni-dimensionnel, dont l'ensemble des paramètres ajustables donnent accès à des produits d'une grande variété. Ces paramètres sont la pression, le flux de gaz frais, les rapports de mélange C/O et la nature de l'hydrocarbure. Nous avons déjà démontré la pertinence pour l'astrophysique des matériaux condensables produits, les suies. Actuellement, nous

nous intéressons aux gros HAP (**figure**). Ces grosses molécules sont dans leur majorité restées inaccessibles au laboratoire, et l'efficacité d'une flamme pour les produire en phase gazeuse ouvre la possibilité de les caractériser spectroscopiquement. Après extraction par le cône, les produits de la flamme pénètrent dans une chambre de diffusion dont la température peut être ajustée, et où règne une pression de quelques mbar. Cela permet de choisir – plus ou moins facilement ! – la température à laquelle les espèces vont être analysées grâce à la spectroscopie-laser. Le passage au travers d'une tuyère dans une chambre à plus basse pression (quelques  $10^{-2}$  mbar) permet la formation d'un jet moléculaire. Grâce à ces étapes, nous avons des HAP et autres suies en écoulement sans collisions et sous vide, à une température contrôlée. Ces conditions sont similaires à celles dans lesquelles les poussières carbonées sont observées dans le milieu interstellaire, si la température est suffisamment basse (ce qui est le cas quand on utilise un refroidissement à l'azote liquide à 77K). Selon les produits que l'on souhaite étudier, différentes méthodes de caractérisation spectroscopiques sont choisies. Les suies, particules condensables, sont simplement déposées sur un substrat dans le jet à température ambiante, puis nous mettons à profit les méthodes d'analyses physico-chimiques des matériaux. Jusqu'à présent nous avons privilégié les études par spectroscopie

et microspectroscopie infrarouge et par spectroscopie Raman\*. Pour les HAP, nous utilisons la spectrométrie de masse par temps de vol couplée à des méthodes de spectroscopie laser. La spectrométrie de masse permet de trier les molécules en fonction de leur masse : on peut ainsi déterminer la distribution des tailles (nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène) des HAP produits. Grâce à la spectroscopie laser, on mesure l'absorption de ces espèces dans les domaines visible et l'ultraviolet, ce qui permet de caractériser leurs transitions électroniques.



*Représentation schématique du circumpyrène  $\text{C}_{42}\text{H}_{16}$ . Les édifices moléculaires voisins de ce type de molécules sont considérés comme contenant jusqu'à 20% du carbone cosmique dans certaines régions du milieu interstellaire. Au laboratoire, nous souhaitons étudier ces espèces pour un nombre d'atomes de carbone allant de quelques dizaines à quelques centaines.*

L'équipe « Astrophysique et Edifices Moléculaires » du LPPM, nous avons mis au point une flamme sous vide (**figure 1**) pour fabriquer des particules carbonées et les étudier telles qu'observées dans le milieu interstellaire. Grâce à ce réacteur chimique nous pouvons produire des édifices moléculaires allant des composés organiques lourds, comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP\*), aux particules de suies. Ces familles d'espèces, à la frontière entre molécules et solides, nous donnent l'opportunité d'étudier au laboratoire des analogues des nanograins composés de carbone et d'hydrogène présents dans le milieu interstellaire avec des tailles variant de quelques fractions de nanomètre (nm) à quelques dizaines de nm de diamètre. Il faut souligner que notre objectif n'est pas de reproduire les réactions chimiques interstellaires au laboratoire, car elles ont lieu sur des échelles de temps beaucoup plus longues dans l'espace (quelques milliers à quelques millions d'années), mais de produire les analogues pour les étudier dans les mêmes conditions que dans le milieu interstellaire, le temps de l'expérience. Notre spécificité réside dans la manipulation en phase gazeuse de ces systèmes moléculaires : de la fabrication aux diagnostics. En effet, l'essentiel des travaux expérimentaux réalisés jusqu'à présent sur

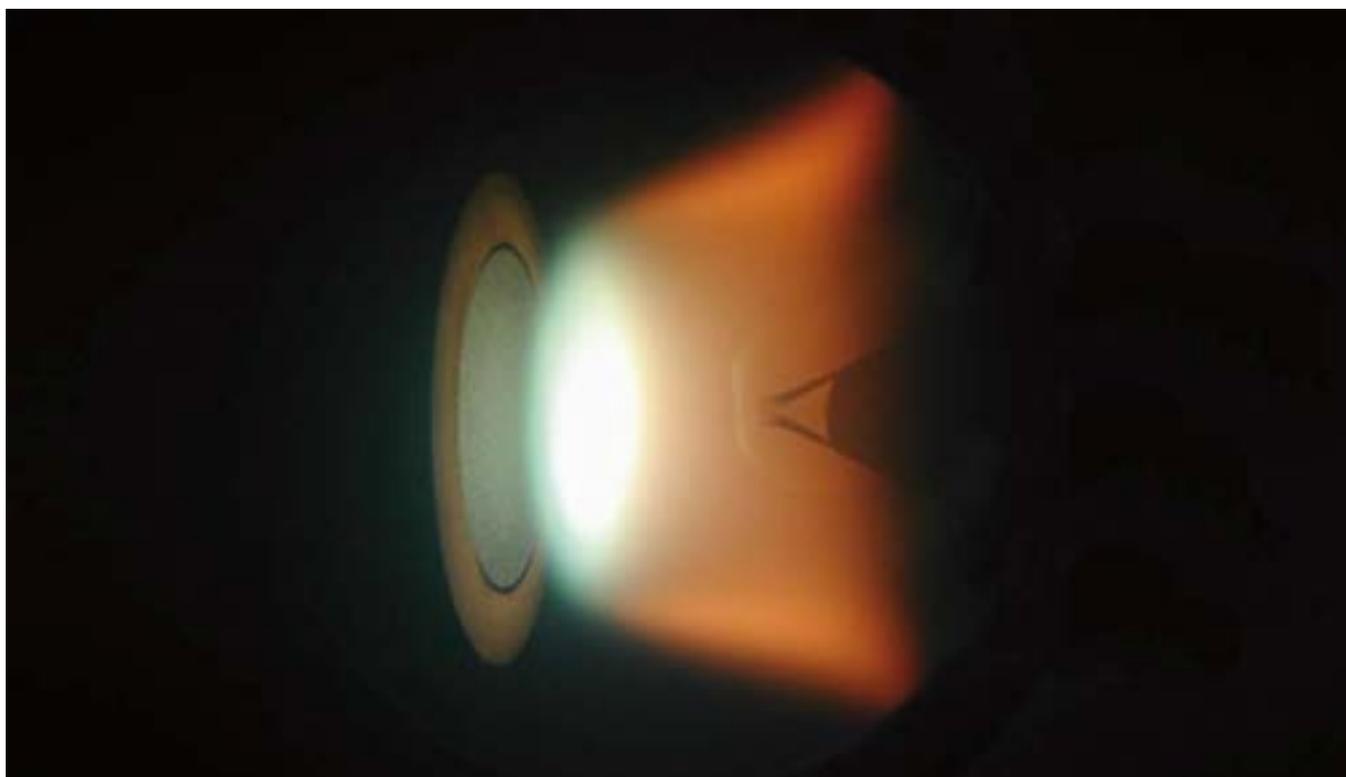
cette composante de la matière interstellaire a été effectué par le biais de réacteurs chimiques reposant sur la croissance de matériaux carbonés sur un substrat, c'est-à-dire en phase condensée. Ici nous avons privilégié une voie chimique exclusivement en phase gazeuse, sans négliger la chimie hétérogène associée au couplage entre les surfaces des suies formées et les composants « volatils » de la flamme. Puis, grâce aux techniques associant jet moléculaire et méthodes laser, nous pouvons caractériser les produits aussitôt formés dans le dispositif. Nous développons des méthodes pour mesurer les spectres d'absorption du visible à l'ultra-violet, ainsi que les spectres d'émission dans l'infrarouge moyen (**encadré 1**). Grâce à ces approches, nous espérons progresser sur l'identification des matériaux interstellaires responsables des signatures spectrales observées en absorption et en émission.

## Premiers pas vers un scénario d'évolution de la matière

Nous avons produit un large éventail de suies différentes, dont les structures intimes révélées par les techniques spectroscopiques utilisées, ont démontré

### FIGURE 1

Photo d'une flamme riche d'acétylène en excès avec le dioxygène, à 30 mbar. Le brûleur plat est visible, ainsi que le cône extracteur en quartz. Les différentes zones de la flamme sont discernables: la région avec les gaz frais, la zone de combustion (dite d'oxydation) dominée par la lumière blanche, une zone fine et jaune puis enfin la zone orange dite des gaz brûlés qui correspond à la zone de croissance des suies en flamme riche.



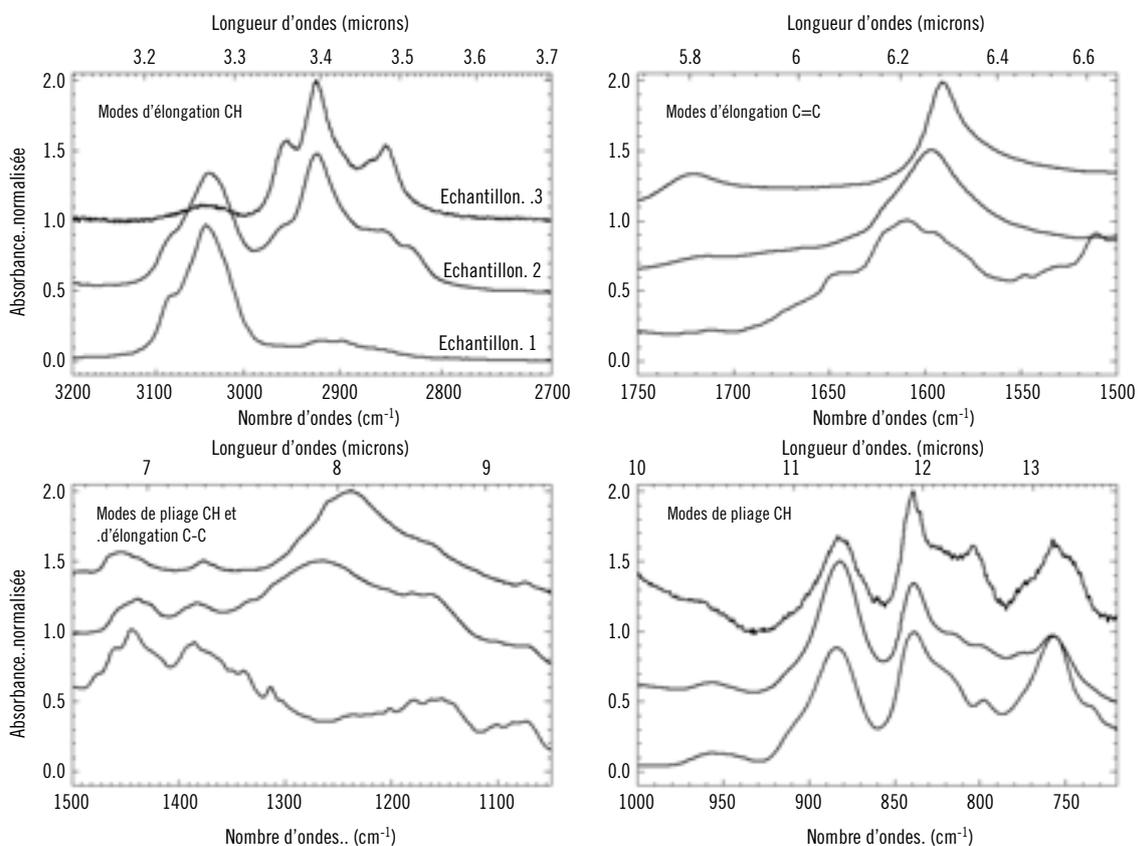


**FIGURE 2**

Ensemble de spectres d'absorption dans l'infrarouge moyen de 3 types de suies. L'échantillon 1 est une suie très aromatique, c'est-à-dire dominée par des motifs moléculaires similaires à la

molécule présentée dans la figure de l'encadré 1. L'échantillon 3 est une suie où les branches aliphatiques dominent le réseau carboné. L'échantillon n°2 est intermédiaire. Les 4 régions spectrales

correspondent à des modes de vibration bien identifiés dans les matériaux composés de carbone et d'hydrogène, et ils sont indiqués sur chaque cadre.



la capacité de la flamme sous vide à produire des espèces pertinentes pour l'étude de la matière interstellaire. Trois spectres infrarouges sont présentés dans la **figure 2**, les bandes observées sont typiques des matériaux composés de carbone et d'hydrogène. Ces bandes correspondent effectivement aux modes de vibration des liaisons chimiques CH et CC spécifiques aux structures aliphatiques saturées\*, oléfiniques\* et aromatiques\*. Grâce à ces travaux, réalisés en collaboration étroite avec nos collègues de l'équipe « Astrochimie et Origines » de l'Institut d'Astrophysique Spatiale, nous avons pu comparer nos spectres infrarouges de suies avec les spectres d'émission observés dans différentes régions astrophysiques. Nous avons ainsi pu mettre en évidence le lien entre variabilité spectrale des spectres astronomiques et évolution des poussières carbonées. Il nous apparaît maintenant clair que les poussières sont initialement dominées par des grains de grande taille (au delà du nanomètre) avec un réseau carboné majoritairement aliphatique puis, vraisemblablement sous l'effet du champ de rayonnement « dur » (rayons ultraviolets) du milieu interstellaire, les poussières carbonées observées sont converties en structures aromatiques de plus petites tailles (voisines du nanomètre, voire moins).

Nos résultats expérimentaux constituent le premier ensemble de données corroborant un tel scénario. Nous avons aussi identifié le potentiel de la bande observée à « 6.2 microns » comme traceur du stade de maturation de la composante aromatique des poussières carbonées (voir les spectres en haut à gauche de la figure 2). Lorsque la bande est mesurée à 6.3 microns, le réseau est peu aromatique. Lorsque la bande est mesurée à 6.2 microns, le réseau est dominé par des cycles aromatiques. C'est donc une première étape vers l'utilisation de l'information spectroscopique contenue dans ces bandes infrarouges comme traceur des conditions physico-chimiques du milieu interstellaire.

## Les perspectives

Il s'agit bien évidemment de poursuivre l'élaboration de ce scénario. D'un côté il faudra évaluer la contribution réelle des étoiles à forte perte de masse en tant que « producteurs » de la poussière carbonée et identifier les ingrédients pour la maturation des motifs aromatiques. De l'autre côté, il faudra poursuivre la quête de ces édifices nanométriques, à la frontière entre molécules et solides, dans nos expériences. C'est tout l'objet de nos prochaines études avec entre autre un spectromètre, que nous développons, pour mesurer l'émission dans l'infrarouge des particules carbonées suite à une excitation laser dans l'UV. En effet, ce type d'édifices moléculaires est le siège de transfert d'énergie intramoléculaire dont plusieurs manifestations sont à l'œuvre dans le milieu interstellaire, mais ça c'est une autre histoire... ■

## Glossaire

### **Aliphatique saturée :**

Se dit d'une molécule organique, cyclique ou non, sans double ou triple liaison.

### **Aromatique :**

Se dit d'un composé organique cyclique possédant des électrons délocalisés sur une partie de la molécule (ex : benzène).

### **HAP :**

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont des molécules ayant grossièrement l'aspect d'un anneau et constituées de carbone et d'hydrogène. De plus en plus de biologistes s'accordent à dire que les hydrocarbures aromatiques polycycliques étaient présents sur Terre il y a 4,5 milliards d'années, lorsque la vie est apparue. En servant de squelette permettant l'assemblage de grandes molécules, ils ont peut-être joué un rôle essentiel dans le processus chimique qui a mené à l'apparition de la vie.

### **Objets transneptuniens :**

Ce sont des petits corps glacés, en orbite autour du Soleil et situés aux confins du Système Solaire, juste au-delà des orbites de Neptune et Pluton.

### **Oléfinique :**

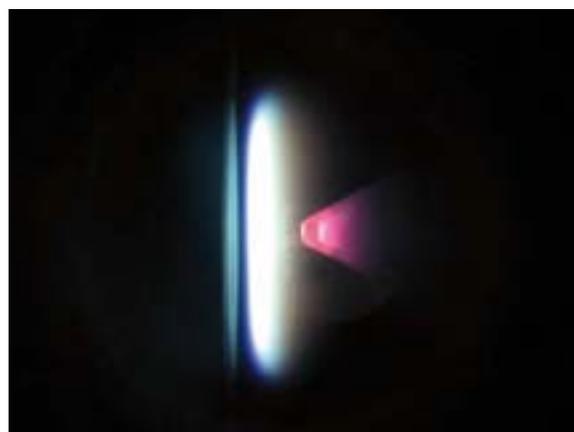
Se dit d'un hydrocarbure cyclique ou acyclique ayant au moins une double liaison C=C, à l'exception des composés aromatiques.

### **Raman (spectroscopie) :**

Technique de spectroscopie, complémentaire à la spectroscopie infra-rouge, qui, en envoyant de la lumière sur un ensemble de molécules et en analysant la longueur d'onde de la lumière diffusée par cet échantillon, permet de remonter aux fréquences de vibrations des molécules.

### **Stoechiométriques (conditions) :**

Les différents réactifs sont mis en présence dans les proportions indiquées par l'équation-bilan de la réaction (pas d'excès de l'un d'entre eux).



Flamme pauvre ou l'on peut apercevoir le chauffage du cône quartz permettant l'extraction des produits de combustion à une distance donnée du brûleur.»