

Lumière, molécules et Origines

Louis Le Sergeant d'Hendecourt

Louis Le Sergeant d'Hendecourt est directeur de recherche au Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), affecté au Laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires (PIIM) à l'Université Aix-Marseille (AMU). Il travaille sur les propriétés de la lumière interstellaire et ce qu'elle peut enseigner sur les origines de la vie. Il a reçu de nombreuses récompenses, en particulier la médaille d'argent du CNRS en 2003 pour les travaux de son équipe de l'époque, « Astrochimie & Origines » à l'Institut d'Astrophysique Spatiale à Orsay, sur le développement de l'astrophysique et de l'astrochimie de laboratoire.

En astronomie, 90 % de l'information vient de la lumière, même si la situation évolue rapidement puisque l'on peut désormais observer des ondes gravitationnelles et des neutrinos¹. On peut aussi analyser des échantillons extraterrestres tels que les météorites et autres échantillons ramenés par des sondes spatiales ou par des missions plus complexes comme les missions

lunaires au siècle dernier, et actuellement des missions en cours vers les astéroïdes. De nombreuses sources directes d'observations sont donc disponibles, mais le rôle de la lumière et des observations télescopiques reste largement prépondérant.

Dans ce chapitre, nous allons regarder comment se forment les molécules dans l'espace et les problèmes associés que l'on peut, d'une certaine manière, relier à l'origine de la vie.

1. Neutrino : particule élémentaire neutre, de masse pratiquement nulle.

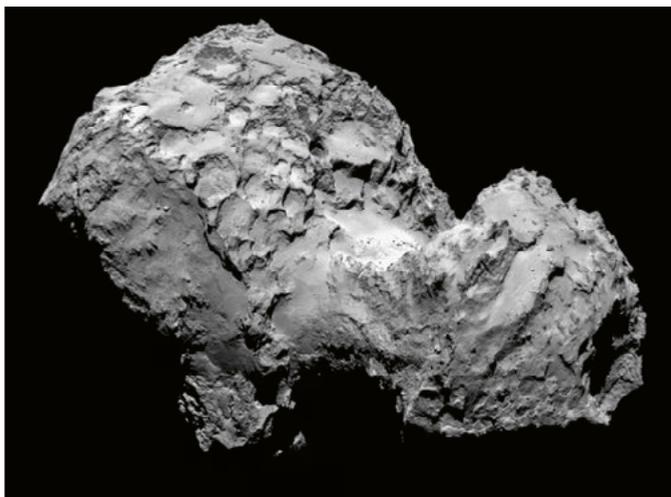


Figure 1

Image prise par la sonde Rosetta de la comète Tchourioumov-Guérassimenko/67P.
© ESA.

↑ Les comètes, l'origine de la vie ?

Il y a peu, l'Agence Spatiale Européenne ASE (ou « European Space Agency », ESA) a mené une superbe mission spatiale, Rosetta, pour aller visiter une comète (Figure 1), nommée 67P dans le jargon des astronomes (Tchourioumov-Guérassimenko).

À cette occasion, s'était tenue, sur la radio Europe 1, une interview de Jean-Yves Le Gall, président du Centre National d'Études Spatiales (CNES), le matin même où la sonde Rosetta s'était approchée au plus près de la comète. On lui demandait : « *Qu'est-ce qu'il y a derrière une comète ? À quoi cela sert d'aller observer une comète ?* ». Pris un peu de court, J.-Y. Le Gall avait répondu : « *Mais les comètes, c'est l'origine de la vie...* ». Et ma réaction fut : « *Ah bon, comment est-ce possible ?* ». C'est ce que ce chapitre va tenter d'expliquer.

Il existe un cycle de la matière solide dans le milieu interstellaire² (Figure 2) et un cycle de la matière en général. Tous les éléments, sauf l'hydrogène (H) et l'hélium (He), qui sont dits « primordiaux », sont fabriqués par nucléosynthèse³ à l'intérieur des étoiles et essentiellement relâchés dans le milieu interstellaire grâce aux explosions de supernovæ⁴. En fin de vie, une étoile (massive) peut devenir une supernova, mais, moins massive, elle peut aussi devenir une Super Géante AGB. L'étoile va s'entourer de poussières, qui se forment dans son atmosphère grâce à de puissants vents stellaires. Ces poussières, dont nous allons aborder la description, sont rejetées dans l'ISM (« *InterStellar Medium* »), un milieu extrêmement diffus avec une densité de l'ordre de quelques atomes par cm^3 (soit un grain de poussière tous les 10^{12} atomes d'hydrogène). Un grain de poussière est à un bon millier de kilomètres du suivant, néanmoins, avec les temps de vie qui se comptent en millions d'années, des interactions entre grains prennent place.

À partir de ces poussières, s'organisent de grands nuages interstellaires, instables d'un point de vue gravitationnel. L'astronome William Herschel pensait qu'il n'y avait « rien »

2. Milieu interstellaire : en astronomie, le milieu interstellaire est la matière qui, dans une galaxie, remplit l'espace entre les étoiles et se fond dans le milieu intergalactique environnant.

3. Nucléosynthèse : synthèse de noyaux atomiques par différentes réactions nucléaires.

4. Supernova : explosion très lumineuse qui marque la fin de la vie de certaines étoiles.

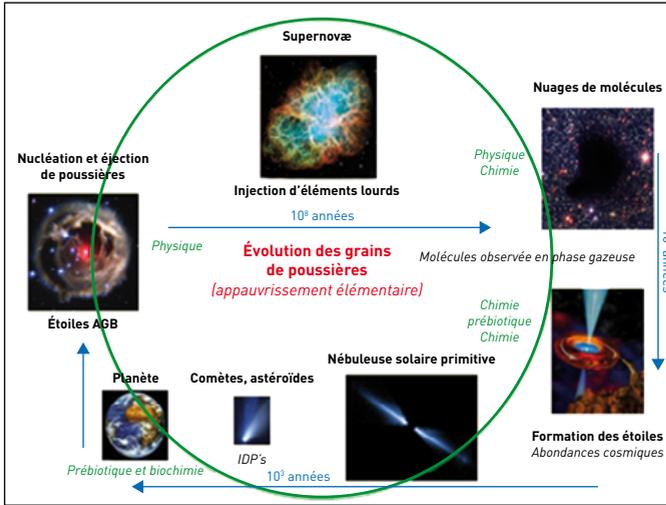


Figure 2

Cycle de la matière solide dans la galaxie : de la poussière d'atomes aux supernovæ, aux nuages moléculaires, puis aux comètes et planètes. Étoiles AGB : étoiles de masse faible à moyenne (de 0,6 à 10 masses solaires).

Source : Le Sergeant d'Hendecourt L., EPJ Web of Conferences (2011). EDP Science, 18 : 06001. Owned by the authors, published by EDP Sciences, 2011.

dans ces nuages ; on disait alors qu'il y avait des « trous » dans l'univers car il n'y aurait rien au milieu de ces nuages. Si on établit une carte infrarouge d'un nuage, on observe en réalité des centaines d'étoiles en formation qui sont justement des sources infrarouges. Mais Herschel, bien qu'il soit le découvreur du rayonnement infrarouge, n'avait pas idée de cela, il pensait qu'il y avait des « trous » dans le cosmos.

Ces nuages sont dénommés « nuages moléculaires », car on y trouve des molécules et en particulier quasiment tout l'hydrogène se trouve sous forme moléculaire. Dans l'ISM diffus, on n'a que des atomes dont l'abondance suit en gros leurs « abondances cosmiques » modifiées par leur caractère réfractaire ou non. Cette expression caractérise la présence d'hydrogène et des fameux éléments que la communauté astrobiologique appelle les CHNOPS, c'est-à-dire le carbone (C), l'hydrogène (H), l'azote (N), l'oxygène (O), le phosphore (P) et le soufre

(S), qui sont des éléments abondants et surtout formant des composés moléculaires volatils dans ces enveloppes d'AGB. Il se trouve que ce sont les éléments essentiels à la vie et qui composent les acides aminés, les sucres, l'ATP et surtout l'ARN et ADN, porteurs de l'information génétique.

Sous l'effet de la gravité, ces nuages ont pris, en s'effondrant, la forme de disques (conservant ainsi le moment cinétique), comme représenté sur la **Figure 2** (en haut à droite). L'image présente en son centre un disque noir ; c'est un artefact dû à l'instrument d'observation (coronographe) auquel on demande d'éteindre la lumière du centre du champ pour observer la poussière qui est autour de l'étoile centrale, éteinte par l'instrument. Cette poussière est un reste de l'accrétion, c'est-à-dire tout ce qui n'a pas formé de planètes. En fait, il ne s'agit de rien de moins que des comètes, des astéroïdes et surtout des nombreuses poussières, souvent appelés les petits corps du système solaire.

Astéroïdes et comètes sont des objets de la même famille. Une hypothèse considère que les astéroïdes, dits carbonés, sont en fait des comètes plus ou moins mortes, c'est-à-dire qui ont évaporé progressivement plus ou moins complètement leur eau et autres produits volatils. Les grains interplanétaires (IDP, « *Interplanetary dust particle* »), qui contiennent beaucoup de carbone et d'azote, vont pouvoir tomber sur la Terre, et, si les conditions sont favorables, permettre le développement d'une chimie prébiotique menant ultimement à la vie. Ces conditions ne sont pas si évidentes que cela ; il n'y a apparemment pas de vie sur Mars, pas de vie sur Vénus, en fait pas d'autres traces de vie connues à l'heure actuelle dans le système solaire.

Figure 3

Liste des molécules interstellaires.
Source : site du PCMI : <http://www.lra.ens.fr/~pcmi/table-mol.html>.

2 atomes	3 atomes	4 atomes	5 atomes	6 atomes	7 atomes	8 atomes	9 atomes	10 à 13 atomes
H ₂	H ₂ O	NH ₃	CH ₄	CH ₃ OH	CH ₂ CHOH	H ₂ C ₆	(CH ₃) ₂ O	(CH ₃) ₂ CO
CO	H ₂ S	H ₂ CO	SiH ₄	CH ₃ SH	c-C ₃ H ₄ O	HCOOCH ₃	CH ₃ CH ₂ CN	HOCH ₂ CH ₂ OH
CSi	HCN	H ₂ CS	CH ₂ NH	C ₂ H ₄	HCOCH ₃	CH ₂ OHCHO	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ CHO
CP	HNC	C ₂ H ₂	NH ₂ CN	H ₂ C ₄	CH ₃ CCH	CH ₃ C ₃ N	CH ₃ C ₄ H	CH ₃ C ₃ N
CS	CO ₂	HNCO	CH ₂ CO	CH ₃ CN	CH ₃ NH ₂	CH ₃ COOH	HC ₃ N	HC ₆ N
NO	SO ₂	HNCs	HCOOH	CH ₃ NC	CH ₂ CHCN	CH ₂ CHCHO	C ₃ H	CH ₃ C ₄ H
NS	MgCN	H ₃ O ⁺	HC ₃ N	NH ₂ CHO	HC ₃ N	CH ₂ CCHCN	C ₃ H ⁺	C ₂ H ₂ OCHO
SO	MgNC	SiC ₃	HC ₂ NC	HC ₂ CHO	C ₄ H	C ₃ H	CH ₃ CONH ₂	C ₄ H ₆
HCl	NaCN	C ₃ S	c-C ₃ H ₂	HC ₃ NH ⁺	C ₄ H ⁺	NH ₂ CH ₂ CN	CH ₂ CHCH ₃	C ₃ H ₃ CN
NaCl	N ₂ O	H ₂ CN	l-C ₃ H ₂	HC ₄ N				HC ₁₁ N
KCl	NH ₂	c-C ₃ H	CH ₂ CN	C ₃ N				
AlCl	OCs	l-C ₃ H	H ₂ COH ⁺	C ₃ H				
AlF	CH ₂	HCCN	C ₄ Si	H ₂ C ₄				
PN	HCO	CH ₃	C ₃	C ₃ N ⁺				
SiN	C ₃	C ₂ CN	HNC ₃	c-H ₂ C ₃ O				
SiO	C ₂ H	C ₃ O	C ₄ H					
SiS	C ₂ O	HCNH ⁺	C ₄ H ⁺					
NH	C ₂ S	HOCO ⁺	CNCHO					
OH	AlNC	C ₃ N ⁺						
C ₂	HNO	HCNO						
CN	SiCN	HSCN						
HF	N ₂ H ⁺							
FeO	SiNC							
LiH	c-SiC ₂							
CH	HCO ⁺							
CH ⁺	HOC ⁺							
CO ⁺	HCS ⁺							
SO ⁺	H ₁ ⁺							
SH	OCN ⁺							
O ₂	HCP							
N ₂	CCP							
CP ⁺								
PO								
AIO								

Les poussières nous intéressent parce qu'elles sont les supports des molécules organiques complexes dont on peut

penser qu'elles sont à l'origine de la chimie prébiotique sur la Terre, une chimie bien spécifique menant à la transition de l'inerte au vivant.

Un tableau très classique, qui date de 2010 (Figure 3), donne la liste de toutes les molécules observées à cette date dans l'espace interstellaire. Il s'agit essentiellement de molécules organiques. Les molécules inorganiques avec des éléments réfractaires⁵ sont en fait, principalement, des molécules circumstellaires, c'est-à-dire surtout présentes autour des étoiles AGB. Ce qui est à noter, c'est qu'on ne trouve plus si facilement à l'heure actuelle de nouvelles molécules pour allonger la liste. La raison en est essentiellement due aux biais de détection et à la grande difficulté de bien connaître les spectres rotationnels en infrarouge de molécules plus grandes. Mais une autre raison est de fait plus convaincante : l'abondance estimée de ces molécules décroît en effet d'un facteur dix à chaque fois qu'un atome est ajouté à une molécule, ce qui de fait traduit un problème de stabilité de molécules complexes en phase gaz et, d'une certaine manière, la lenteur relative de la croissance de la complexité dans un milieu aussi peu dense et très froid.

On trouve dans cette liste des molécules comme SiO, qui formeront des silicates, puis des grains avec des

5. Élément réfractaire : élément localisé préférentiellement dans les roches silicatées (manteau, croûtes) et qui n'ont aucune affinité pour le fer et ses alliages (noyau).

liaisons covalentes (Mg_2SiO_4 , par exemple). Ces grains ont un effet indirect, catalytique, sur la chimie de molécules dans le gaz. Par exemple, lorsque la molécule H_2 , qui est homopolaire⁶, se forme, elle n'a aucun moyen de se débarrasser de son énergie de formation de 4,5 eV. Si deux atomes d'hydrogène se rencontrent dans le gaz, ils forment pendant un temps de l'ordre de 10^{-10} seconde une molécule de H_2 électronique-ment puis vibrationnellement excitée, puis ils se séparent : la liaison chimique entre eux ne s'établit pas. En revanche, à la surface d'un grain, la vibration de la molécule va immédiatement se perdre dans le grain sous forme de chaleur, en un temps de l'ordre de la picoseconde, et la molécule de H_2 est formée.

On a ainsi besoin des grains pour former la molécule H_2 , et c'est une étape déterminante vers la formation des molécules interstellaires. Sous l'effet du rayonnement cosmique, H_2 va donner l'ion H_3^+ , qui est un passage privilégié vers les molécules, organiques ou non, plus complexes.

Le fait que les molécules interstellaires soient restées en nombre limité au niveau de leur détection est dû à la nature des réactions en phase gaz où, dans les milieux très dilués auxquels on a affaire, seules des réactions à deux corps ont lieu. Par ailleurs, les molécules étant situées à des kilomètres les unes des

autres, elles sont soumises à un grand nombre de voies de destruction, le rayonnement cosmique, le rayonnement UV, etc., et la diversité moléculaire a beaucoup de mal à s'établir. Certaines molécules de la **Figure 3** sont aussi observées dans les manteaux de glaces « sales » qui recouvrent les grains interstellaires dans les nuages moléculaires. Beaucoup de ces molécules se retrouvent ensuite dans les comètes, par exemple comme celle de la **Figure 4**. En s'approchant du soleil, la glace de ces comètes se sublime, entraînant la formation d'une chevelure de poussières où sont observées les molécules issues de ces glaces.

2 Simulation du milieu interstellaire en laboratoire

Afin d'étudier et de caractériser ce milieu moléculaire interstellaire, des observations directes au télescope ont d'abord été réalisées (**Encart : « Études directes au télescope »**). Ces observations ne se prêtent pas totalement à la détection ni à l'étude des détails des structures moléculaires, mais restent pertinentes pour interpréter certaines observations de nuages moléculaires et montrer la présence de grandes quantités de glaces « sales » autour de protoétoiles, un phénomène que l'on peut qualifier d'« universel ». On s'est ensuite dirigé vers la simulation des glaces interstellaires et cométaires en laboratoire (**Figure 5**).



Figure 4

Comète avec une chevelure brillant dans le blanc et suivie d'une longue traînée de poussières blanches.

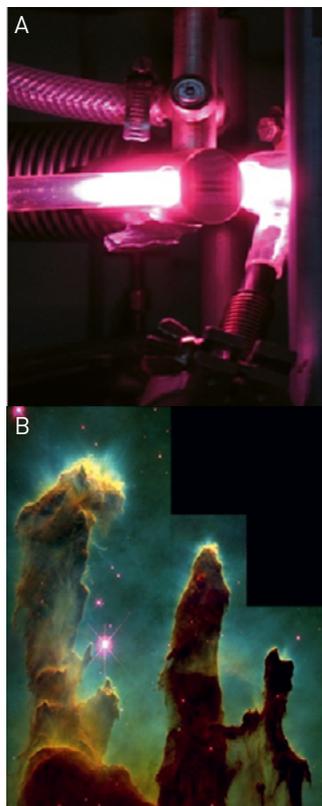


Figure 5

A) Simulation en laboratoire ;
B) conditions réelles interstellaires.

Source : © P. de Marcellus,
Thèse de l'Université Paris-Sud
[2012].

6. Homopolaire : caractérise la liaison entre deux atomes identiques, dont les charges électriques sont réparties également.

LES ÉTUDES DIRECTES AU TÉLESCOPE

L'étude directe des molécules interstellaires – c'est-à-dire sans utiliser la simulation en laboratoire – consiste à obtenir un spectre infrarouge d'un nuage interstellaire dense et généralement très sombre. Dans ce nuage, des étoiles appelées « protoétoiles » se forment par l'effondrement gravitationnel du nuage. La poussière près de l'étoile est chauffée par celle-ci et émet un fort rayonnement infrarouge, à la manière d'un corps noir. Sur le continuum spectral de cet objet apparaissent des bandes d'absorption de solides qui peuvent révéler différents composés chimiques tels que des silicates et des bandes de glaces « sales ». Ces bandes révèlent donc la présence de grains plus froids situés vers l'extérieur de ces objets et renseignent sur la nature des grains et des glaces.

Les télescopes d'observation comme IRAS (1984), ISO (1994) et Spitzer (2005) ont été utilisés au-dessus de l'atmosphère terrestre trop absorbante à ces longueurs d'onde (**Figure 6A**). Ces télescopes ont fonctionné de dix-huit mois à trois ans, épuisant leur liquide cryogénique. Le prochain télescope de ce type, très ambitieux (6,5 mètre de diamètre), sera envoyé par la NASA fin 2020 et constituera une avancée importante pour l'étude des glaces interstellaires, ainsi que des grains et des surfaces glacées planétaires et cométaires.

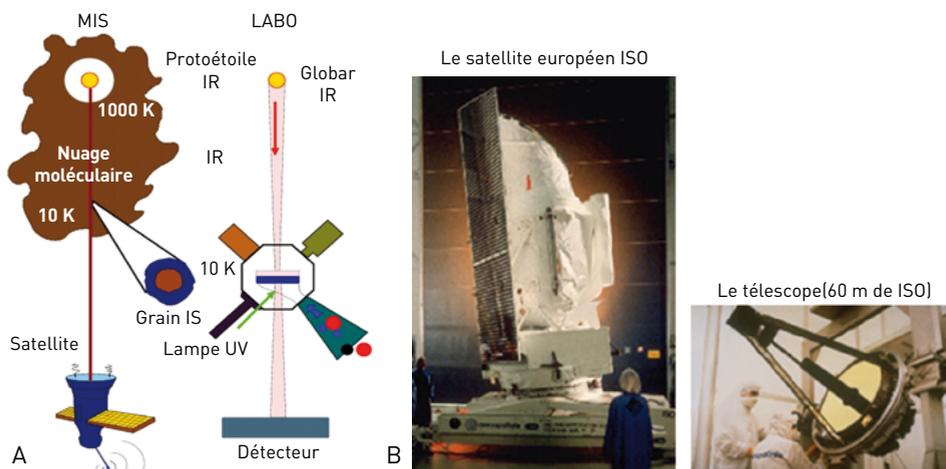


Figure 6

A) Comparaison directe entre les spectres astronomiques et ceux obtenus en laboratoire ;
B) satellite européen ISO lancé dans l'espace en 1994.

Le télescope utilisé pour l'image de la **Figure 6B** et utilisé pour l'observation de l'espace interstellaire était le télescope Européen ISO. C'est un petit télescope de 60 cm ; sa caractéristique est d'avoir une sensibilité et une résolution spectrale importantes lui permettant de capter les signaux caractéristiques des molécules. Son détecteur est refroidi à la température de 1,5 kelvins. La thermodynamique enseigne en effet que l'énergie s'écoule toujours d'une source chaude vers une source froide ; et c'est elle qui transporte l'information spectroscopique recherchée. Si l'on veut observer les grains interstellaires qui sont très froids, il faut que le détecteur soit à une température plus basse que les grains.

À l'heure actuelle, on regarde la lumière du Big Bang avec un télescope muni de détecteurs refroidis à 100 millikelvins du satellite Planck. Le prochain télescope, dénommé Euclide ; sera refroidi à 10 millikelvins au niveau de ses détecteurs et offrira donc des performances accrues.

Pour avoir des informations au niveau des molécules, préciser leur nature, comprendre les réactions chimiques qui ont conduit à leur formation, on ne peut pas en rester aux observations directes au télescope. Des méthodes de simulation des molécules interstellaires en laboratoire ont été développées, ouvrant la voie à l'utilisation d'un vaste ensemble de méthodes physico-chimiques. Il en est ainsi de la spectroscopie en matrice de gaz rare, qui permet d'étudier les réactions moléculaires dans des conditions extrêmes, par exemple de molécules instables dans les conditions de température ou de pression rencontrées usuellement. Elles sont très bien adaptées à l'étude des molécules des milieux interstellaires.

Le principe est de piéger les molécules dans un gaz rare (néon, argon ou xénon) à basse température ; en faisant diffuser ces molécules, en augmentant légèrement la température, on observe les types de réactions qui interviennent. La transposition au milieu interstellaire est naturelle : on remplace le gaz rare par la molécule interstellaire la plus abondante, H_2O , puis on introduit les molécules à étudier, c'est-à-dire par exemple l'ammoniac (NH_3), le méthane (CH_4), le méthanol (CH_3OH).

L'installation de simulation en laboratoire utilise un cryostat⁷, sous vide poussé, dans lequel

on dépose le mélange de gaz à étudier sur un support inerte et transparent à l'infrarouge, ce qui forme ce qu'on appelle une glace « sale » parce que composée d'eau, mais aussi d'autres molécules comme de l'ammoniac, du méthanol, du monoxyde de carbone, du méthane... On envoie sur cet échantillon un rayonnement UV pour réaliser une photochimie de ces glaces. L'analyse du spectre infrarouge, dans un premier temps, permet de mettre en évidence les réactions photochimiques et leurs mécanismes.

Un spectre infrarouge typique des glaces est montré sur la **Figure 7**. Il révèle la présence de diverses molécules observées en absorption sur le fond continu de l'émission infrarouge de la poussière chaude située près de la protoétoile. Les bandes de l'eau sont très larges – c'est une de leurs caractéristiques –, du fait de la présence de liaisons hydrogène pour certaines molécules, comme l'eau en particulier.

On observe aussi, sur le spectre de la **Figure 7**, la molécule de CO_2 et la molécule de monoxyde de carbone (CO). On arrive très bien à repérer les silicates et même, avec beaucoup de soin, identifier les types de silicates auxquels on a affaire. Ces expériences ont montré pour la première fois la présence dans le milieu interstellaire de CO_2 , non prévue dans les modèles de l'époque (en 1989) et non observable du sol, ainsi que de méthane, molécule qui n'a pas de moment dipolaire et est donc impossible à observer en radioastronomie.

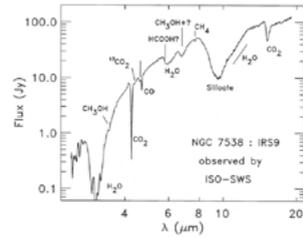


Figure 7

Spectroscopie infrarouge vibrationnelle des glaces : le matériau moléculaire le plus abondant et universel est attesté par les bandes autour de 3 et de 6 microns.

Source : Whittet et coll. (1996).
Astron. Astrophys Letters, 315 :
L357-L360.

7. Cryostat : récipient thermiquement isolé permettant de maintenir, pour une durée limitée, des produits à basse température.

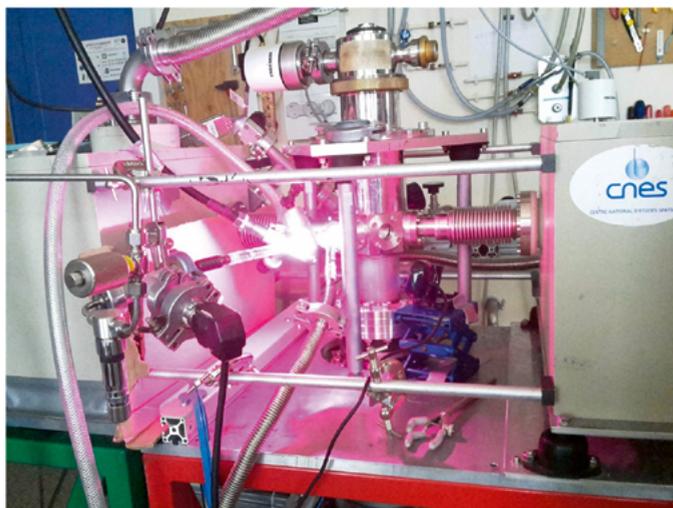


Figure 8

Montage de l'expérience MICMOC, ici montée au PIIM à Marseille.

3 L'expérience MICMOC

3.1. Les techniques expérimentales

La **Figure 8** montre le montage de l'expérience MICMOC, installée au laboratoire il y a une déjà une vingtaine d'années pour étudier les molécules organiques complexes de la matière interstellaire et cométaire à l'aide d'analogues simulés en laboratoire.

On remarque sur cette figure le cryostat mentionné plus haut, le spectromètre infrarouge,

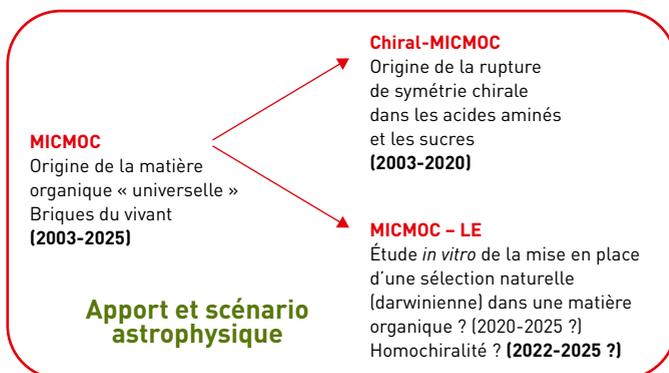
une puissante torche plasma (ici un plasma d'hydrogène), qui fournit une lumière intense (la longueur d'onde émise est celle de la raie Lyman-alpha⁸, à 1 216 Å).

L'installation MICMOC a été déclinée en plusieurs versions (**Figure 9**), Chiral-MICMOC et MICMOC-LE. Avec MICMOC, on étudie l'origine de la matière organique qui se forme par photo et thermochimie dans ces glaces, et en particulier ce qu'on appelle communément les briques du vivant que sont les acides aminés et les sucres. La **Figure 9** mentionne la période 2003-2025 car la comparaison avec la matière des météorites est encore en cours. Avec Chiral-MICMOC, on arrive à expliquer les ruptures de symétrie chirale dans certains acides aminés. MICMOC-LE est le même MICMOC d'origine, mais l'expérience est réalisée loin de l'équilibre et en ambiance Terre primitive. MICMOC-LE s'intéressera (dès 2021) à la chimie organique loin de

8. Lyman-alpha : un émetteur Lyman-alpha est une galaxie présentant une raie Lyman-alpha en émission (raie de l'hydrogène).

Figure 9

Introduction de deux sous-projets de la lignée MICMOC : MICMOC-LE et Chiral-MICMOC.

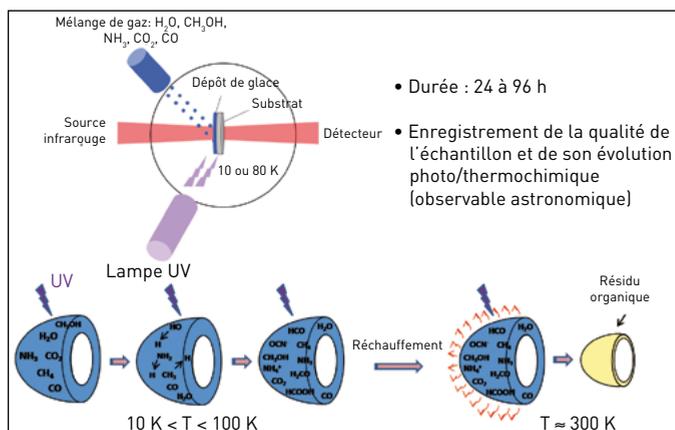


l'équilibre, une chimie qui pourrait reproduire certains aspects très spécifiques de la chimie prébiotique tels que l'auto-organisation et la répliation moléculaire, phénomènes présents dans le vivant.

Le montage expérimental et les différentes étapes de la préparation de l'échantillon à étudier – représentatif de la matière interstellaire/cométaire en ce qui concerne sa composition moléculaire – sont résumés sur la **Figure 10**.

L'échantillon est créé à partir d'un mélange de gaz qui devient solide (un solide de van der Waals⁹) au contact d'une fenêtre inerte portée à très basse température (10 kelvins). La condensation du mélange de gaz crée donc une couche moléculaire analogue à celle d'un manteau de glace à la surface d'un grain interstellaire ou cométaire. Cette matrice de glace d'eau est irradiée dans l'installation par un rayonnement UV, à l'instar de la matière interstellaire qui est irradiée par les rayonnements naturels ; cela produit des radicaux et d'autres molécules que l'on identifie par leur spectre infrarouge.

L'étape suivante consiste à réchauffer cet échantillon, simulant ainsi le réchauffement progressif d'une comète se rapprochant du soleil par exemple. À la fin de ce processus, l'évaporation du système à 300 kelvins donne un échantillon final dans lequel les molécules d'intérêt ont diffusé, réagi et formé un résidu



organique de couleur jaunâtre, stable à la température du laboratoire.

La **Figure 11** montre le résultat de ces opérations dans le dispositif expérimental : sur la fenêtre de sortie du cryostat, on observe le dépôt de sortes de bulles semi-huileuses intégralement solubles dans l'eau. 50 à 300 microgrammes sont produits par une manipulation assez longue qui peut durer entre une semaine et un mois, correspondant à une très longue durée à l'échelle astrophysique (des centaines de milliers d'années). Ce dépôt est constitué par un matériau macromoléculaire contenant des molécules libres ou liées (oligomères), de masses allant jusqu'à 4 000 daltons. Ces molécules se sont formées par voie totalement naturelle, la thermochimie qui se produit lors du réchauffement de l'échantillon.

3.2. L'identification des molécules

Pour identifier les très nombreuses molécules produites, la spectroscopie infrarouge ne suffit pas. Nous avons alors

Figure 10

Schéma du fonctionnement de l'expérience MICROC.



Figure 11

Vue de la fenêtre du cryostat et mise en évidence de la présence de bulles semi-huileuses.

Source : © P. Modica, Thèse Université Paris-Sud (2015).

9. Solide de van der Waals : solide où les interactions majoritaires qui permettent la cohésion des molécules sont celles de van der Waals.

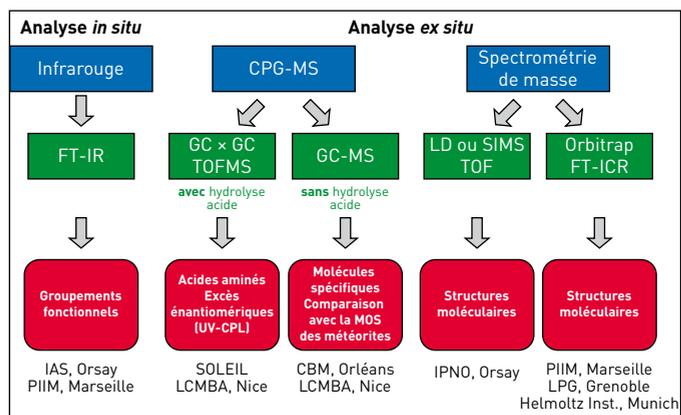


Figure 12

Synoptique de différentes méthodes analytiques et répartition des équipes scientifiques associées.

Source : © P. de Marcellus, Thèse de l'Université-Paris-Sud (2012).

recours à une panoplie de méthodes classiques en chimie analytique (Figure 12). Parmi la variété de méthodes utilisées, on peut souligner l'intérêt de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM) avec un appareil à très haute résolution de type Orbitrap.

On peut noter sur la Figure 12 la mention de l'Institut d'Astrophysique Spatiale (IAS), le laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires (PIIM) de Marseille, le synchrotron Soleil de Saclay, le LCMBA (devenu Institut de Chimie de Nice), ou encore l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay (IPNO). Aujourd'hui, une collaboration a été montée avec P. Schmit Kopplin, un spécialiste de protéomique¹⁰ qui travaille à Munich ; on utilise en effet des méthodes de protéomique très sophistiquées, en particulier la spectrométrie de masse à très haute résolution de l'ordre de 4 à 5 millions, pour

10. Protéomique : science qui étudie les protéomes, c'est-à-dire l'ensemble des protéines d'une cellule, d'un organisme, d'un tissu, d'un organe ou d'un organisme.

identifier un ensemble aussi complet que possible de molécules organiques, sans nécessairement se focaliser sur des molécules cibles comme les acides aminés ou les sucres, molécules ciblées spécifiquement par les autres méthodes.

Devant la myriade de molécules qui se trouvent dans nos échantillons, l'approche ne peut être de procéder à une identification systématique et complète de toutes les molécules présentes. On adopte souvent une démarche de « recherche de molécules ciblées », suggérées par les modèles qui sont la finalité de nos recherches liées à l'origine de la vie ; on cherchera donc des molécules dont la présence pourrait caractériser les mécanismes réactionnels à l'œuvre.

Il en a été ainsi des acides aminés. Pour des raisons de mécanisme chimique supposé, on a ainsi d'abord cherché la glycine, puis l'alanine, et enfin toute une liste d'acides aminés. La Figure 14 donne la liste de vingt acides aminés qui ont été identifiés par ces travaux. À l'occasion de ce travail, la présence d'aminéthyle-glycine a été découverte. C'est une molécule présente dans les météorites, elle a été proposée comme une alternative aux acides nucléiques¹¹. C'est un acide peptidique nucléique qui pourrait avoir précédé le

11. Acide nucléiques : molécules complexes et de très grande taille présentes dans les cellules. Il existe deux types d'acides nucléiques dans nos cellules : l'acide désoxyribonucléique (ADN) et l'acide ribonucléique (ARN).

fameux monde ARN¹² dont certains biologistes parlent mais qui reste tout de même très hypothétique dans ce cadre précis. Précisons que toutes ces molécules découvertes par nos recherches ciblées se sont faites de façon naturelle : aucune n'a été synthétisée de manière ciblée. En ce sens, MICMOC suit la même méthodologie que la fameuse expérience de Miller réalisée en 1953 et qui montrait la présence d'acides aminés synthétisés de manière non dirigée dans une atmosphère supposée être celle de la Terre primitive. MICMOC permet donc en quelque sorte de généraliser l'expérience de Miller dans certains environnements astrophysiques : les acides aminés sont, d'une certaine manière, assez faciles à produire et peuvent donc être considérés comme des molécules universelles qui pourraient être présentes sur d'autres planètes.

La méthode utilisée pour chercher des molécules particulières (recherche ciblée) nécessite d'établir au préalable des « standards », c'est-à-dire une bibliothèque de spectres à haute résolution enregistrés au laboratoire (Figure 13). Avec l'aide d'instruments les plus performants possibles (en l'occurrence la spectroscopie à deux dimensions), on sépare au maximum les pics voisins pour obtenir

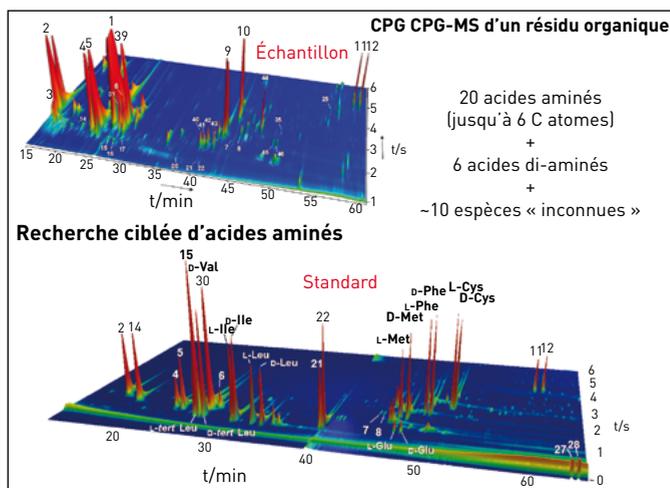


Figure 13

Spectres à deux dimensions d'acides aminés [comparaison d'un échantillon et d'un standard].

Source : Meinert C. et coll. (2012). *ChemPlusChem*, 77 : 186-191.

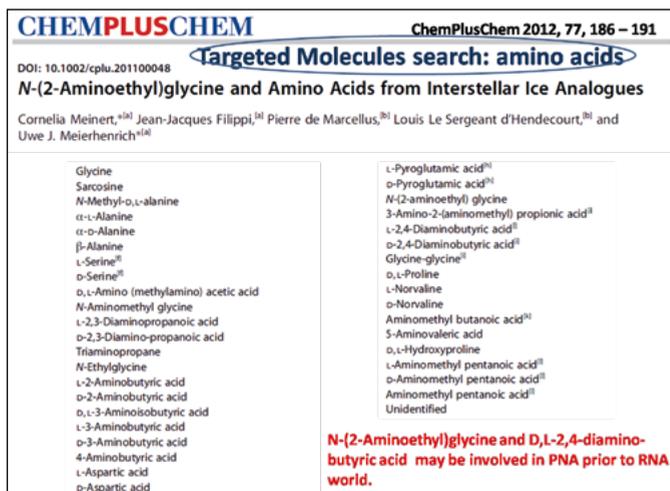


Figure 14

Liste des acides aminés provenant de la glace interstellaire et identifiés par « recherche ciblée » [voir la Figure 13].

12. Monde ARN : l'hypothèse du monde à ARN est une hypothèse suivant laquelle l'acide ribonucléique serait le précurseur de toutes les macromolécules biologiques, et particulièrement de l'ADN et des protéines.

des conclusions fiables à partir des comparaisons avec les standards.

Bien d'autres molécules ont été trouvées par ces méthodes. En plus de l'ainoéthyle-glycine,

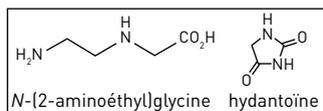


Figure 15

Acides aminés prébiotiques.

RESEARCH

REPORT

ASTROCHEMISTRY

Ribose and related sugars from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogs

Cristella Mittert,¹ Ildiá Myrnesová,^{1,2} Pierre de Marcois,³ Thomas Stuber,⁴ Laurent Nahon,⁵ Soeren V. Hoffmann,⁶ Louis Le Serreant d'Herbentot,⁷ Cécile J. Melnicki⁸

Figure 16

Du ribose a été détecté dans le résidu organique résultant de la photochimie de glaces analogue à celui du milieu interstellaire.

Source : Meinert C. et coll. (2016), Science, 352 : 208-212.

on peut citer l'hydantoïne (Figure 15), une molécule aussi détectée dans les météorites primitives, considérée dans les problèmes d'origine de la vie comme intermédiaire dans la formation de polypeptides. Ces molécules sont en quelque sorte « des briques du vivant ».

3.3. Les sucres et l'origine de la vie

Dans une étape suivante de ces recherches, nous nous sommes intéressés à la recherche de molécules de sucres dans cette matière organique issue de la photochimie des glaces (Figure 16). Les sucres sont beaucoup plus difficiles à détecter que des acides aminés. De grandes quantités de ribose¹³ ont été détectées, molécule contenant la fonction « sucre ». Le ribose est le sucre qui est à la base de l'acide ribonucléique, l'ARN. Jusqu'à début 2020, ce type de résultat laissait l'audience sceptique ; après nos travaux, du désoxyribose, le sucre de l'ADN, a été détecté dans une expérience similaire par des chercheurs de NASA Ames, en Californie. Finalement, la présence de sucres dans la météorite de Murchison a aussi été tout récemment rapportée.

La découverte de la présence de ribose a été l'occasion d'un débat scientifique animé, d'abord inspiré par le fait que la formation du ribose intervient grâce à une réaction particulièrement complexe, la « réaction autocatalytique de

formose », qu'on imagine mal adaptée au milieu interstellaire ou aux surfaces cométaires. Ce ribose appartient à la famille des aldopentoses, comme le thréose, le lyxose, l'arabinose, également identifiés dans nos résidus organiques issus des glaces en laboratoire. On pourrait imaginer une « chimie du vivant », dans laquelle le ribose ne serait pas le sucre principal, mais ce pourrait être le thréose ou le lyxose, par exemple.

Pourquoi cela ne s'est-il pas fait ? Pourquoi le seul sucre sélectionné a-t-il été le ribose ?

Un questionnement analogue peut se poser sur les acides aminés. La vie terrestre s'est construite avec vingt-deux acides aminés, mais on peut très bien imaginer des systèmes dans lesquels il s'agirait de vingt-cinq acides aminés ou de quinze... Pourquoi cette sélection sur vingt-deux acides aminés alors que sur les sucres, la nature n'a retenu que le ribose et le désoxyribose ? Même étonnants, ces résultats sont parfaitement indiscutables puisque les molécules que nous identifions dans nos glaces n'ont pas été « synthétisées », mais formées complètement naturellement lors du réchauffement progressif de nos glaces irradiées.

La question demeure donc : pourquoi, dans la myriade de molécules qui se forment dans ces conditions interstellaires et cométaires, la nature a-t-elle « choisi un petit nombre » de molécules retenues pour la vie ? Une question tout autant scientifique que philosophique.

L'extrême diversité moléculaire mise en évidence dans

13. Ribose : constituant de l'ARN utilisé dans la transcription génétique.

nos glaces interstellaires (Figure 17A) a été corroborée par des études réalisées directement sur des météorites comme Murchison (Figure 17B), ou la météorite dite « de Paris » (Encart : « La météorite de Paris »). Cette météorite, dénommée « Paris », a été retrouvée par hasard dans un carton de la salle des ventes de l'hôtel Drouot à Paris et est considérée comme des météorites primitives les moins altérées du système solaire.

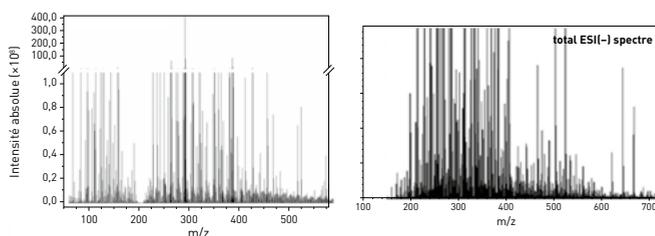


Figure 17

Richesses comparées des populations moléculaires des glaces et des météorites. A) Spectres de résidus organiques solubles sur une glace interstellaire faite en laboratoire ; B) spectre des résidus organiques de la météorite de Murchison.

Source : A) Danger G. et coll. (2013). *Cosmochim. Geochim. Acta*, 118 : 184-201 ; B) Schmitt-Kopplin, Ph. et coll., PNAS, www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0912157107.

3.4. La chiralité

Il est bien connu que la vie est organisée avec des molécules qui ne sont pas symétriques et sont dites chirales. Les acides aminés du vivant présentent presque tous la propriété d'être homochiraux, étant tous de la même forme appelée L, ou gauche. Pour prendre un exemple, le carbone d'un acide aminé

est attaché à quatre fonctions chimiques différentes, généralement un atome d'hydrogène, un groupe -COOH, un groupe -NH₂, puis un radical -R. On ne peut pas superposer une molécule avec son image dans un miroir : elle est asymétrique (Figure 18). Les deux isomères optiques s'appellent des énantiomères.

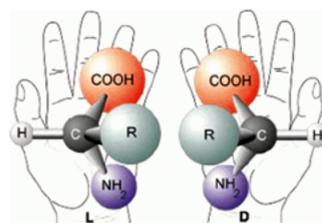


Figure 18

Schéma explicatif de la chiralité.

LA MÉTÉORITE DE PARIS

La comparaison entre la matière de nos glaces interstellaires et un « vrai » échantillon de météorite a pu être effectuée sur la « météorite de Paris » (Figure 19).

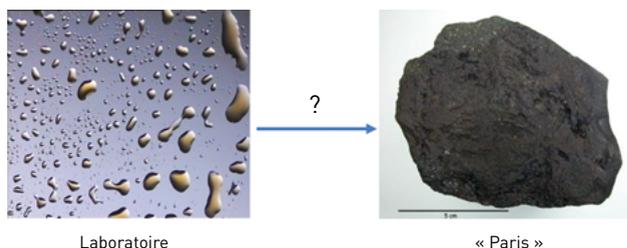


Figure 19

Comparaison des résidus organiques solubles du laboratoire avec ceux de la météorite Paris.

L'HISTOIRE DES INTERACTIONS LUMIÈRE/MOLÉCULES CHIRALES

1837 : Charles Biot : le pouvoir rotatoire des molécules chirales.

1848 : Louis Pasteur : les molécules du « vivant », les acides aminés, sont lévogyres, propriété fondamentale des molécules du vivant.

1897 : principe de Curie : « transfert de l'asymétrie chirale de la lumière CPL vers des molécules chirales.

1953 : expérience de Stanley Miller : acides aminés racémiques Terre primitive.

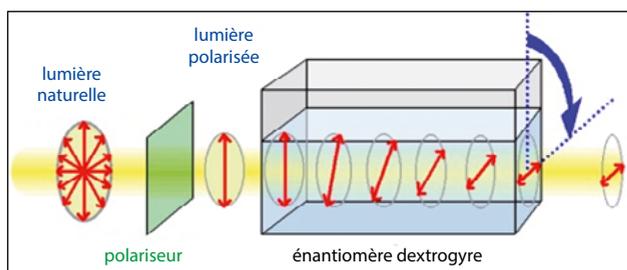


Figure 20

Fonctionnement d'un polarimètre.

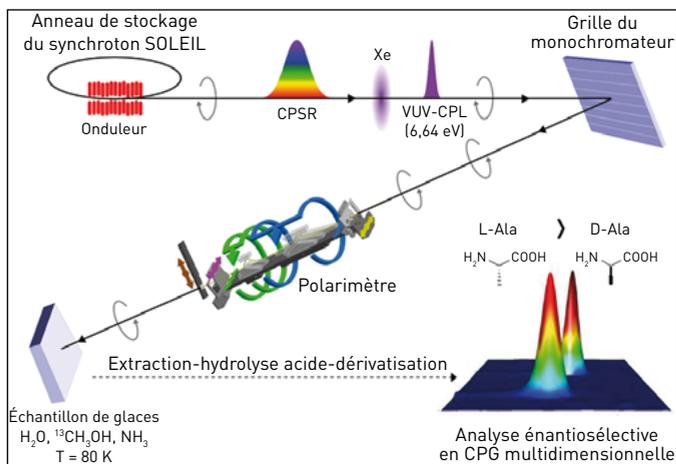


Figure 21

Schéma du fonctionnement de Chiral-MICMOC au synchrotron Soleil. L'objectif est de synthétiser du matériel organique chirale et détecter la photo-formation (ou destruction) asymétrique d'un énantiomère par rapport à l'autre, à partir de glaces achirales.

Source : de Marcellus P. et coll. (2011). *Astrophys. J. Letters*, 727 : L22-L27.

C'est une des grandes propriétés de la vie qui a été découverte par Biot, puis mieux définie par Pasteur, puis Curie tout au long du XIX^e siècle. Les molécules chirales ont la propriété de faire tourner le plan de polarisation linéaire de la lumière incidente soit vers la gauche, soit vers la droite (par rapport au vecteur de propagation de la lumière), et le sens de la rotation dépend de la chiralité (gauche ou droite) des molécules considérées (**Encart : « L'histoire des interactions lumière/molécules chirales »**).

Pour examiner nos mélanges moléculaires issus du dispositif MICMOC, on a placé l'expérience sur le synchrotron¹⁴ Soleil (**Figure 21**), sur la ligne DESIRS, installation qui fournit un faisceau de lumière polarisée à presque 100 %. La **Figure 22** montre l'installation Chiral-MICMOC sur Soleil.

L'expérience a montré directement l'effet de la polarisation circulaire de la lumière sur les fractions relatives d'énantiomères générés dans notre dispositif : en fonction du sens de la polarisation, on peut en fait détruire plus d'alanine gauche que de droite, comme il est bien montré par la **Figure 23**. On est donc capable de créer dans cette expérience de petits excès énantiomériques¹⁵ dont le sens, gauche ou droite, dépendra du sens

14. Synchrotron : grand instrument électromagnétique destiné à l'accélération à haute énergie de particules élémentaires.

15. Excès énantiomérique : mesure l'énantiosélectivité d'une réaction chimique, à savoir le taux d'énantiomère dominant par rapport à l'énantiomère opposé.

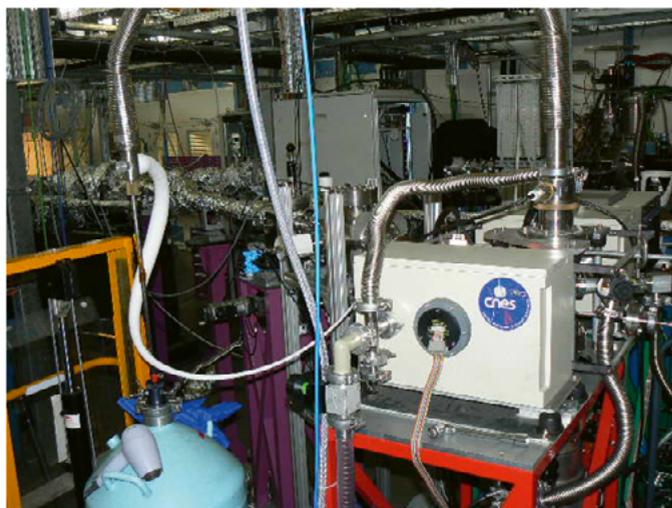


Figure 22

Chiral-MICMOC sur le synchrotron Soleil.

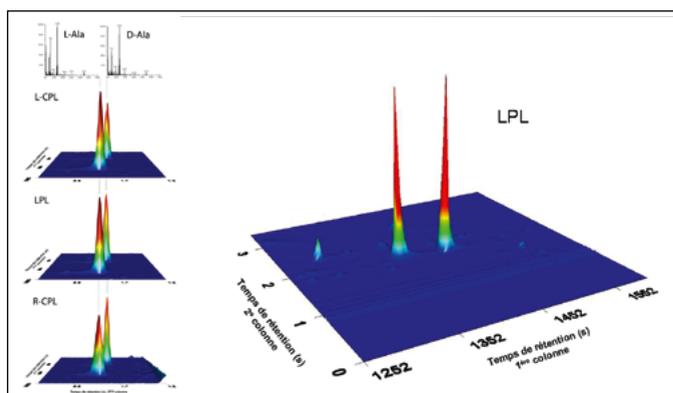


Figure 23

Comparaison des spectres obtenus pour l'alanine (voir la Figure 21).

de polarisation circulaire de la lumière utilisée.

Cet effet a donc été mesuré en laboratoire par l'expérience Chiral-MICMOC sur l'alanine en 2011, puis sur cinq acides aminés de plus en 2014. Bien que les excès mesurés soient faibles (de 1 à 2 %), ils sont significatifs au niveau de l'expérience et permettent par ailleurs aussi d'expliquer les excès énantiomériques (tous L) observés dans certaines météorites primitives. Ce résultat de laboratoire a une application astrophysique. En effet, la présence de rayonnement circulairement

polarisé est observée dans nombre d'objets protostellaires, cette polarisation résultant d'un alignement de grains par le champ magnétique local puis par une absorption dichroïque de la lumière de l'étoile qui va créer cette polarisation circulaire. D'autres tentatives sont en cours avec Chiral-MICMOC pour vérifier s'il est possible, dans les mêmes conditions expérimentales, d'obtenir des sucres avec un excès énantiomérique D (les sucres biologiques sont aussi homochiraux mais de signe D, opposé à celui des acides aminés).

De la chimie interstellaire à la chimie prébiotique ?

L'observation du milieu interstellaire montre que celui-ci engendre une chimie, essentiellement organique, très riche, particulièrement dans les nuages moléculaires, nuages sombres qui permettent la détection de dizaines de molécules. Ces nuages, en s'effondrant, donnent lieu à la formation d'étoiles mais aussi de disques protoplanétaires dans lesquels se forment les planètes et toutes sortes de débris que sont les petits corps du système solaire, les comètes et les astéroïdes. À l'intérieur de ces nuages moléculaires, de grandes quantités de glaces « sales » sont formées en présence de surfaces très froides que sont les grains interstellaires. Ces glaces, constituées d'eau, de méthanol, d'ammoniac, de monoxyde de carbone entre autres, sont ensuite transformées par la photo et la thermochimie générées par leur évolution en passant du nuage moléculaire parent au disque protoplanétaire. La simulation de ces glaces en laboratoire permet d'une part de mieux interpréter les observations satellitaires dans l'infrarouge, mais aussi, d'autre part, d'étudier l'évolution chimique de ces glaces dans des conditions qui s'efforcent de reproduire celles rencontrées de ces grains de glaces dans les environnements astrophysiques. La détection de nombreuses molécules « briques du vivant » dans les résidus organiques de laboratoire issus de ces glaces montre que de telles molécules sont compatibles avec la proposition selon laquelle la matière organique nécessaire au vivant aurait effectivement été apportée sur la Terre ou sur toute autre planète tellurique juste après sa formation, ce qui établirait donc un lien entre la chimie interstellaire et la chimie prébiotique à la surface de la Terre. Cette hypothèse est confortée par la présence

de nombreuses molécules considérées comme importantes pour la chimie prébiotique (acides aminés, sucres, bases azotées, peptides) dans les météorites carbonées retrouvées à la surface de la Terre. Toutefois, il ne s'agit ici que d'une hypothèse de travail. Le but de ce type d'expériences sera ensuite de proposer une évolution chimique de ces résidus organiques dans une ambiance de chimie prébiotique, prenant en compte ce qui peut être connu des conditions physico-chimiques et environnementales de la Terre primitive, afin de montrer si une certaine auto-organisation et répllication de ces molécules pourrait permettre une transition de l'« inerte vers le vivant ». À ce stade, la définition du vivant ne pourra être que minimale et considérera pour l'essentiel l'établissement d'un régime auto-entretenu loin de l'équilibre de ces molécules, une condition importante pour définir les toutes premières étapes de cette transition.

