
CHIMIE PREBIOTIQUE DANS L'ATMOSPHERE DE TITAN

INTRODUCTION

Les missions spatiales et les observations au sol ont révélé que l'atmosphère de Titan est le lieu d'une chimie extraordinairement complexe, dépassant de loin celle des autres environnements du système solaire. Ce laboratoire naturel nous donne l'occasion d'étudier la chimie organique complexe qui, très probablement, mène à la production des éléments de base, constituants des molécules biologiques. Les mesures de la sonde Cassini ont révélé la présence de molécules organiques ayant des masses moléculaires de plus de 100 u. Bien que ces nouvelles molécules ne puissent être identifiées à partir des données actuelles, la présence de carbone, d'azote, d'oxygène et d'hydrogène ainsi que des produits de photolyse comme des molécules aromatiques (benzène et toluène) auxquels s'ajoutent certains nitriles très réactifs suggère que les molécules de l'atmosphère de Titan sont semblable aux molécules prébiotiques sur Terre au niveau de la structure et contiennent les mêmes groupes fonctionnels.

Ainsi, une étude plus approfondie de la composition de la phase gazeuse et des aérosols de Titan nous permettrait d'améliorer les connaissances que nous avons des processus chimiques qui produisent les principaux éléments de la vie que sont les hétérocycles aromatiques, les acides aminés, les bases azotées, etc...

Etudier cette chimie est une étape nécessaire dans la quête pour comprendre l'origine de la vie en tant que processus naturel survenant dans les environnements planétaires. Titan est le seul objet dans notre système solaire à héberger une photochimie aussi complexe et à nous offrir cette occasion unique d'étudier le commencement de la synthèse biologique.

MOLECULES ORGANIQUES

La détection de méthane dans l'atmosphère de Titan par Kuiper en 1944 (Kuiper, 1944) initia l'étude de nombreuses autres molécules organiques. On découvrit à partir d'observations au sol que l'atmosphère contenait également des aérosols (Danielson and Caldwell, 1973). Les observations de Titan à partir de la sonde Voyager révélèrent ensuite la présence de nombreuses espèces, signe d'une chimie atmosphérique très riche (Hanel et al. 1982; Kunde, 1981). Il est depuis admis que les aérosols sont le produit final de cette chimie organique. Cela implique que la chimie qui se développe dans l'atmosphère de Titan produit toute une palette de molécules, relativement simples comme HCN ou C₂H₆ mais aussi de très grosses molécules. Les modèles photochimiques actuels doivent encore faire beaucoup de progrès

avant d'être capable de décrire cette chimie. La description est relativement satisfaisante jusqu'à la production de molécules avec 6-8 atomes (Yung 1984, Toubanc et al. 1995, Lara et al. 1996, Wilson and Atreya, 2004, Lavvas et al. 2008a, Lavvas et al. 2008b). Pour la formation de molécules plus complexes, les constantes cinétiques de réaction sont rares et les contraintes observationnelles sur les densités moléculaires insuffisantes à cause des limites de détection des instruments. Du point de vue des aérosols, les modèles commencent généralement par la production de noyaux de nucléation à partir de poids moléculaires de plusieurs dizaines de milliers d'unités de masse atomique (Toon et al. 1980, Cabane et al. 1992, Lavvas et al. 2008a, Lebonnois et al. 2002). En ce qui concerne la chimie de la région intermédiaire, celle des molécules organiques complexes, nos connaissances sont faibles or c'est un domaine essentiel pour comprendre comment les molécules biologiques sont synthétisées dans les environnements planétaires.

Les molécules biologiques, y compris les protéines, les sucres et les acides nucléiques sont formées à partir de petites structures telles que les acides aminés et les bases azotées (uracile, adénine, cytosine, guanine et thymine). Ces briques du vivant sont des molécules moyennement complexes avec des masses moléculaires de 100 à 200 u. Elles sont composées principalement de carbone, d'azote, d'oxygène et d'hydrogène, mais peuvent contenir aussi d'autres éléments comme le soufre. Bien qu'il soit généralement admis que les vraies molécules biologiques se forment en milieux aqueux, éventuellement aidées par catalyse hétérogène sur les surfaces, les briques biologiques peuvent aussi être synthétisées par chimie en phase gazeuse. En effet, des molécules d'une complexité comparable et ayant de nombreuses similitudes avec les acides aminés et les bases d'acides nucléiques sont synthétisées par photochimie dans les atmosphères planétaires. Cela devient évident au regard des observations de la sonde Cassini décrites ci-dessous. Que des petites molécules organiques soient produites par photochimie dans de nombreuses atmosphères planétaires est bien connu. Bien qu'il subsiste de nombreuses interrogations, la production de ces petites molécules organiques est assez bien comprise et les principales voies chimiques de formation ont été identifiées. Mais pour comprendre la chimie de la vie, il est nécessaire d'aller plus loin et d'étudier la chimie des briques biologiques.

La prochaine étape est donc l'étude de la production d'acides aminés, des composés aromatiques hétérocycliques et des bases azotées, à savoir les éléments de base des molécules biologiques. Titan est unique car la photochimie qui se produit dans son atmosphère va au-delà de la production de composés organiques simples jusqu'à la synthèse de molécules ayant une complexité comparable à ces éléments de base de la biologie. L'atmosphère de Titan semble bien être le meilleur laboratoire naturel à notre disposition pour l'étude de la synthèse de molécules organiques complexes.

LES CONTRIBUTIONS DE LA SONDE CASSINI

Cassini a fait progresser notre compréhension de la chimie de l'atmosphère de Titan en fournissant une plus grande précision et une meilleure couverture concernant les espèces abondante et stables dans la stratosphère, grâce principalement à la télédétection infrarouge (Vinatier et al. 2007, de Kok et al. 2007, Teanby et al. 2007, Coustenis et al., 2007). Ces progrès sont dus principalement à la possibilité d'effectuer des mesures au limbe ainsi que des séquences de cartographie uniquement possibles lors de missions orbitales comme Cassini. Ces observations sont désormais interprétées avec des modèles photochimiques contenant des milliers de réactions (Wilson and Atreya, 2004, Lavvas et al. 2008b, Hörst et al. 2008, Vuitton et al. 2008) ainsi que des modèles sophistiqués de circulation générale 2D capables de reproduire avec un certain succès les variations latitudinales observées (Lebonnois et al. 2001, Hourdin et al. 2004, Rannou et al. 2006). La poursuite des analyses et de l'interprétation de ces observations permettra d'atteindre une bonne base de connaissance sur la chimie de ces molécules simples. La télédétection est cependant limitée à des molécules relativement petites et suffisamment abondantes. La plus grande surprise dans les observations de Cassini sur Titan est venue des mesures in situ. Ces observations directes de l'atmosphère ont révélé l'existence de molécules plus lourdes et une chimie beaucoup plus complexe qu'on ne l'avait imaginé.

La figure 1a montre le signal d'ions enregistré dans l'ionosphère de Titan par le spectromètre de masse (INMS) à bord de l'orbiteur Cassini. Environ 50 ions moléculaires sont détectés avec des densités d'au moins un ordre de grandeur supérieur à ce qui serait

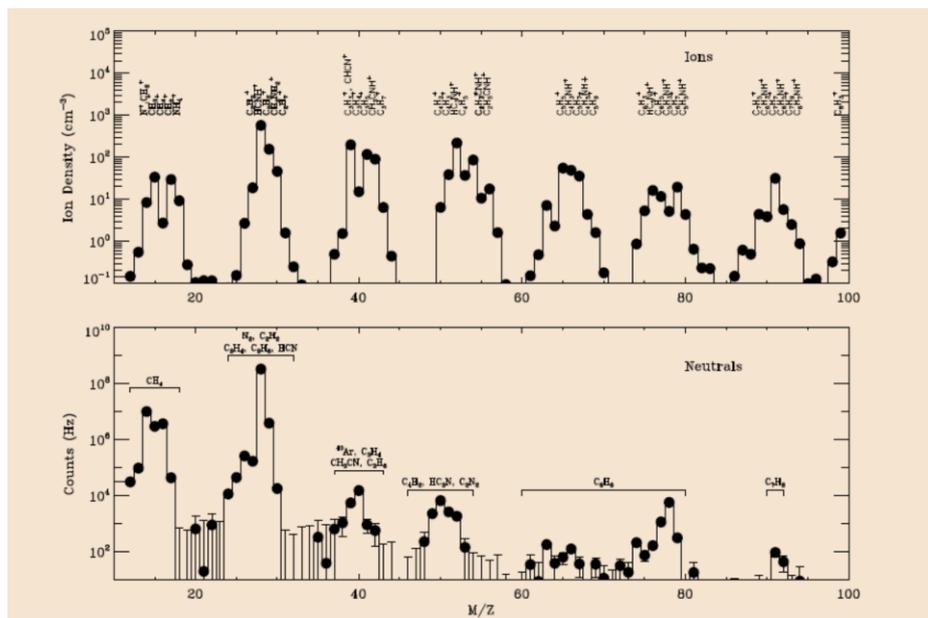


Figure 1: exemple de spectre d'ions et de neutres INMS

observé dans n'importe quelle autre atmosphère du système solaire. Ce spectre a été obtenu le 16 Avril 2005, lors du passage T5 entre 1000 et 1050 km d'altitude au dessus de l'atmosphère de Titan, assez proche du maximum ionosphérique. Le grand nombre d'espèces ionosphériques est dû à la composition riche en neutres. De nombreux ions sont tout simplement des espèces neutres auxquelles se sont fixé un proton (par exemple, le CH₄ et le CH₅⁺, C₆H₆ et C₆H₇⁺, etc..) ce qui permet d'estimer la densité des neutres associés (Vuitton et al. 2007). Les ions apparaissent en groupe suivant le nombre d'atomes lourds (C ou N) contenus dans les ions moléculaires. La lente diminution de la densité d'ions en

fonction de la masse indique clairement qu'il y a beaucoup d'ions lourds au-delà de la limite de détection de 100 u d'INMS. Le spectre de masse des neutres obtenu également par INMS (Fig. 1b) montre aussi des molécules lourdes, en particulier le benzène, mais n'est pas aussi précis que le spectre d'ions à cause de la sensibilité. La figure 2a montre les observations du spectromètre (IBS) de l'instrument Cassini Plasma Spectrometer (CAPS) (Waite et al. 2007, Cray et al. 2009). Cet instrument a été conçu principalement pour détecter les grosses molécules énergétiques dans la magnétosphère de Saturne, mais est capable d'enregistrer la présence d'ions lourds ionosphériques à chaque passage de la sonde Cassini au dessus de l'atmosphère de Titan. Les données montrent la présence d'ions positifs avec des masses allant jusqu'à 340 u. La résolution de l'instrument ne permet pas d'identifier les ions, mais la périodicité de 12 u, frappante dans les spectres INMS, est clairement présente et implique l'existence de molécules ayant jusqu'à 28 atomes lourds (C ou N). Compte tenu de la composition de base de l'atmosphère, ces molécules lourdes sont sans aucun doute organiques. L'identification de ces molécules et l'étude de la chimie associée pourraient nous apprendre beaucoup de choses sur les processus chimiques naturels qui mènent à la synthèse de ces grosses molécules organiques.

La figure 2b montre les données d'un autre spectromètre (ELS) de l'instrument CAPS (Waite et al. 2007, Coates et al. 2007). Ce détecteur de CAPS a été conçu pour mesurer la distribution des électrons énergétiques dans la magnétosphère de Saturne et de l'ionosphère de Titan. La détection d'ions négatifs lourds dans la haute atmosphère de Titan n'était pas prévue, mais ils ont été observés à chaque passage dans l'ionosphère (Coates et al. 2007). Les résultats montrent des pics de faibles masses qui ont été identifiés comme les radicaux CN^- , C_3N^- et éventuellement C_5N^- (Vuitton et al. 2009). Le spectre s'étend à des masses de près de 10000 u. Il est peu vraisemblable qu'il s'agisse de molécules individuelles, mais plutôt d'aérosols chargés négativement. Les masses indiquées supposent une charge simple mais si

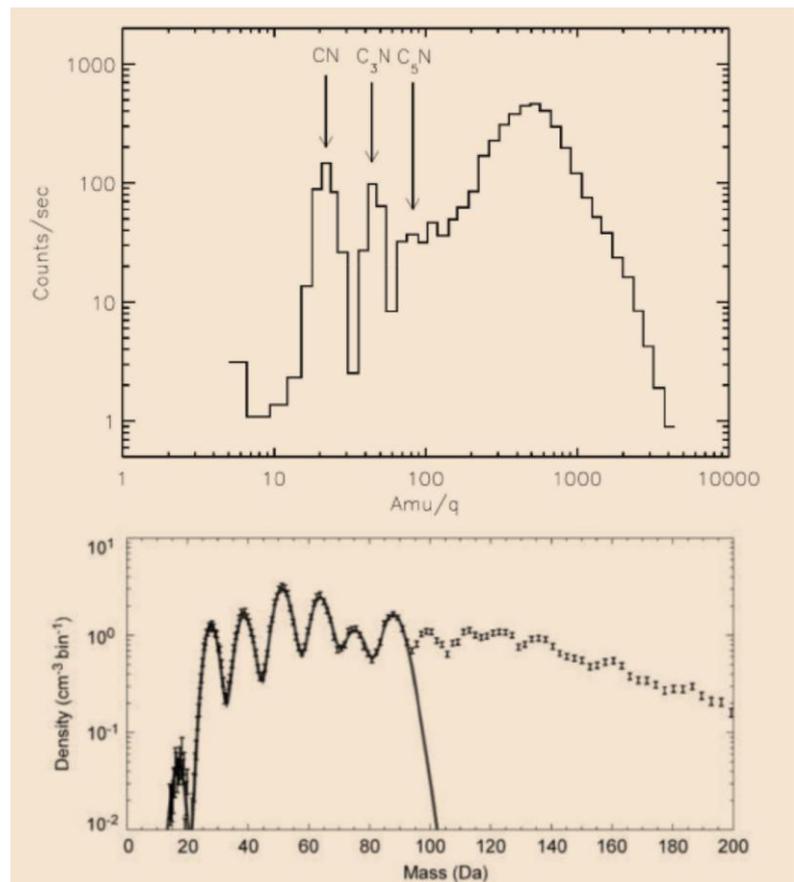


Figure 2: (a) spectre d'ions négatifs obtenu par CAPS/ELS; (b) spectre d'ions positifs obtenu par CAPS/IBS

les aérosols possèdent des charges multiples les masses doivent être multipliées par un facteur égal au nombre de charges, de sorte que la véritable masse pourrait être de plusieurs dizaines de milliers de u.

La résolution en masse des instruments est insuffisante pour permettre l'identification des molécules dans la région intermédiaire entre les molécules simples et les aérosols. Le caractère lisse du spectre indique que la gamme des masses est continue. Ceci est cohérent avec les résultats de l'instrument IBS pour les ions positifs. Les molécules atteignent des tailles de plusieurs centaines d'unités de masse atomique dans la haute atmosphère de Titan.

Les aérosols découverts par l'instrument ELS s'étendent sans doute à toute la haute atmosphère. Des données supplémentaires sur les aérosols de haute altitude sont fournies par l'instrument UVIS lors de mesures par occultation stellaire dans l'ultraviolet (Liang et al. 2007, Lavvas et al., 2009). Les données d'occultation UV descendent jusqu'à 700 km, où le signal d'extinction devient trop faible pour être mesuré. D'autres part, les caméras à bord de Cassini permettent d'observer la brume de la surface jusqu'à une altitude de 600 km avant que le signal ne devienne trop faible pour être mesuré. Aucune de ces observations n'indique d'arrêt brutal de la présence d'aérosols et il semble donc probable que la répartition des aérosols soit continue dans toute cette région. La présence d'aérosols à ces altitudes implique qu'ils se forment dans la haute atmosphère. L'estimation des flux indique que le taux de production dans la haute atmosphère correspond à une partie significative de la production totale d'aérosols sur Titan (Lavvas et al. 2009).

Il est étonnant que ces molécules lourdes et ces aérosols se trouvent dans la haute atmosphère alors qu'ils devraient diffuser rapidement vers les altitudes inférieures. Cela indique clairement que ces molécules et ces aérosols sont bien formés dans la partie supérieure de l'atmosphère. On en déduit que la chimie est amorcée par le rayonnement UV extrême, qui est absorbé dans la haute atmosphère, plutôt que par le rayonnement UV lointain dans la stratosphère. A noter que la chimie est aussi en partie due aux particules chargées provenant de la magnétosphère. Dans certains cas, cela a pu être étudié en détail. Par exemple, Vuitton et al. (Vuitton et al. 2008) montrent que le benzène se forme dans la haute atmosphère de Titan principalement par chimie ionique, puis diffuse jusqu'aux altitudes inférieures où il est converti en molécules cycliques plus complexes. Des expériences en laboratoire faites par Imanaka (Imanaka and Smith, 2007) montrent que la chimie ionique est essentielle à la formation du benzène. En réalisant que les photons UV extrême sont responsables de la production de molécules aussi complexes, on découvre une nouvelle direction à donner aux recherches sur la chimie de Titan. Ce résultat fut inattendu car malgré un équipement très complet, Cassini n'était pas équipé pour une étude approfondie de cette chimie.

SIMULATIONS EN LABORATOIRE

L'identification des molécules complexes découverte par Cassini n'est possible ni avec l'instrumentation de Cassini ni à partir des observations au sol, mais heureusement, les simulations en laboratoire de la chimie de Titan peuvent nous donner des indices. Les premières expériences ont été effectuées à l'Université de Cornell aux USA dans les années 1970 et sont désormais réalisées dans des dizaines de laboratoires dans le monde.

Les «tholins» ou aérosols de laboratoire sont réalisés en exposant des mélanges d'azote et de méthane, similaires à ceux de l'atmosphère de Titan, à une source énergétique (électrons énergétiques ou/et photons). La pression et l'apport d'énergie par molécule sont nettement plus élevés dans le laboratoire que sur Titan, mais la chimie de base est similaire. Les aérosols ou tholins produits dans ces simulations en laboratoire sont essentiellement des agglomérations de nombreuses molécules présentant une large gamme de tailles et de composition élémentaires. Ces molécules sont incorporées dans les tholins à partir de la phase gazeuse et peuvent donc nous fournir une trace de la phase gazeuse responsable de la création des aérosols. Bien qu'il existe de toute évidence des différences entre les tholins de laboratoire et les aérosols de Titan, les tholins ont le grand avantage de pouvoir être analysés avec des équipements beaucoup plus sophistiqués que sur les engins spatiaux.

La figure 3 montre un spectre de masse de tholins créés dans la chambre de simulation PAMPRE (Szopa et al. 2006). Ce spectre est obtenu en dissolvant les tholins dans du méthanol. Les tholins se décomposent en molécules élémentaires et la solution est injectée dans le spectromètre de masse à travers une buse électrospray, qui en mode positif, ajoute un proton aux molécules neutres les rendant visibles au spectromètre de

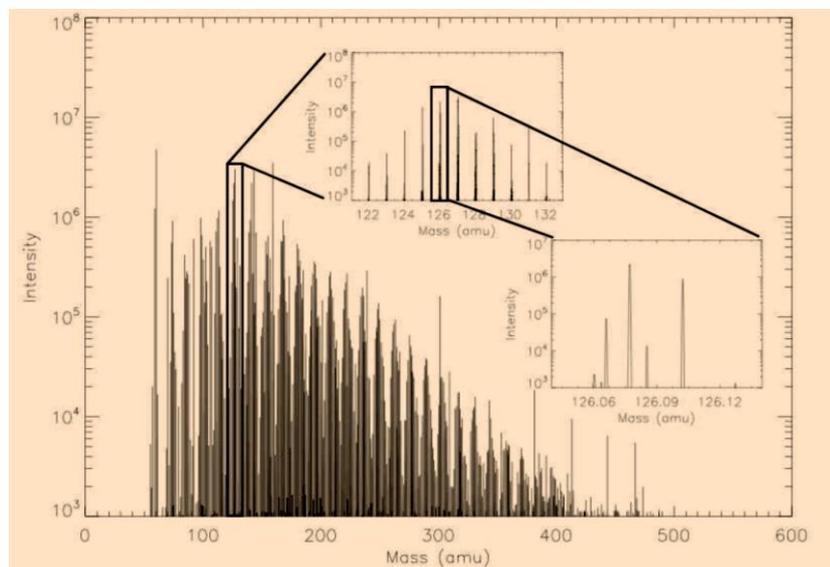


Figure 3: spectre de masse haute résolution de tholins produit par l'expérience PAMPRE

masse. Les caractéristiques des tholins nous rappellent les observations de Titan de plusieurs façons. La périodicité observée dans les spectres de masse d'INMS et d'IBS est clairement présente. Cela indique qu'il y a relativement peu de molécules très fortement saturées ou insaturées présentes. Le spectre de masse de tholins s'étend à des centaines d'unités de

masse atomique, ce qui ressemble aussi aux résultats obtenus pas CAPS/IBS. Bien sûr, nous ne pouvons pas dire que la composition des tholins est la même que celle des aérosols de Titan, mais la similarité des caractéristiques brute suggère que les aérosols de Titan ont certainement une composition aussi complexe que les tholins.

Avec l'instrumentation appropriée nous pourrions obtenir des spectres des gaz et des aérosols de l'atmosphère de Titan avec une complexité similaire à ce qui est obtenu dans ce spectre de tholins. Ce type de données permettrait d'obtenir les informations nécessaires à l'étude de la synthèse des composés organiques complexes par photochimie naturelle.

Bien que les simulations en laboratoire des tholins puissent nous fournir des indices, il y a sans aucun doute des différences avec ce qui se passe sur Titan où les aérosols sont produits dans un environnement subissant un rayonnement beaucoup plus faible que dans les simulations en laboratoire. De plus, la présence de parois peut affecter la chimie au laboratoire. Enfin, le transport à des altitudes différentes et donc des conditions très différentes de pression, température et flux UV peut significativement influencer les cycles chimiques dans une atmosphère planétaire, or il n'y a rien de comparable dans un laboratoire. Ainsi, bien que les tholins soient très utiles à l'étude de certains aspects de la chimie, nous ne parviendrons pas à comprendre la chimie atmosphérique de Titan tant que nous n'aurons pas une description détaillée de la composition de l'atmosphère de Titan.

Références :

- Cabane, M., Chassefiere, E., Israel, G., Formation and Growth of Photochemical Aerosols in Titans Atmosphere, *Icarus*, 96, 176-189, 1992
- Coates, A. J., Crary, F. J., Lewis, G. R., Young, D. T., Waite, J. H., Sittler, E. C., Discovery of Heavy Negative Ions in Titan's Ionosphere, *Geophysical Research Letters*, 34, 6, 2007
- Coustenis, A., Achterberg R. K., Conrath B. J., Jennings D. E., Marten A., Gautier D.; Nixon C. A., Flasar F. M., Teanby N. A., Bézard B. Samuelson R. E., Carlson R. C., Lellouch E., Bjoraker G. L., Romani P. N., Taylor F. W., Irwin P. G. , Fouchet T., Hubert A., Orton G. S., Kunde V. G., Vinatier S., Mondellini J.; Abbas M. M., Courtin R., The Composition of Titan's Stratosphere from Cassini/CIRS Mid-Infrared Spectra, *Icarus*, 189, 35-62, 2007
- Crary, F. J., Magee, B. A., Mandt, K., Waite, J. H., Westlake, J., Young, D. T., Heavy Ions, Temperatures and Winds in Titan's Ionosphere: Combined Cassini Caps and Inms Observations, *Planetary and Space Science*, 57, 1847-1856, 2009
- Danielson, R. E., Caldwell, J. J., An Inversion in the Atmosphere of Titan, *Icarus*, 20, 437, 1973
- de Kok, R., Irwin, P. G. J., Teanby, N. A., Lellouch, E., Bezard, B., Vinatier, S., Nixon, C. A., Fletcher, L., Howett, C., Calcutt, S. B., Bowles, N. E., Flasar, F. M., Taylor, F. W., Oxygen Compounds in Titan's Stratosphere as Observed by Cassini CIRS, *Icarus*, 186, 354-363, 2007
- Hanel, R., Conrath, B., Flasar, F. M., Kunde, K., Infrared Observations of the Saturnian System from Voyager 2, *Science*, 215, 544, 1982
- Hörst, S. M., Vuitton, V., Yelle, R. V., Origin of Oxygen Species in Titan's Atmosphere, *Journal of Geophysical Research-Planets*, 113, 14, 2008
- Hourdin, F., Lebonnois, S., Luz, D., Rannou, P., Titan's Stratospheric Composition Driven by Condensation and Dynamics, *Journal of Geophysical Research-Planets*, 109, 15, 2004
- Imanaka, H., Smith, M. A., Role of Photoionization in the Formation of Complex Organic Molecules in Titan's Upper Atmosphere, *Geophysical Research Letters*, 34, 5, 2007
- Kuiper, G. P., Titan : A Satellite with an Atmosphere, *Astrophys. J.*, 100, 378-383, 1944

- Kunde, V. G., Aikin, A.C., Hanel, R.A., Jennings, D.E., Maguire, W.C., Samuelson, R.E., C₄H₂, Hc₃N and C₂N₂ in Titan's Atmosphere, *Nature*, 292, 686-688, 1981
- Lara, L. M., Lellouch, E., Lopez-Moreno, J. J., Rodrigo, R., Vertical Distribution of Titan's Atmospheric Neutral Constituent, *JGR*, 101, 23,261-23,283, 1996
- Lavvas, P., Yelle, R. V., Vuitton, V., The Detached Haze Layer in Titan's Mesosphere, *Icarus*, 201, 626-633, 2009
- Lavvas, P. P., Coustenis, A., Vardavas, I. M., Coupling Photochemistry with Haze Formation in Titan's Atmosphere, Part I: Model Description, *Planetary and Space Science*, 56, 27-66, 2008a
- Lavvas, P. P., Coustenis, A., Vardavas, I. M., Coupling Photochemistry with Haze Formation in Titan's Atmosphere, Part II: Results and Validation with Cassini/Huygens Data, *Planetary and Space Science*, 56, 67-99, 2008b
- Lebonnois, S., Bakes, E. L. O., McKay, C. P., Transition from Gaseous Compounds to Aerosols in Titan's Atmosphere, *Icarus*, 159, 505-517, 2002
- Lebonnois, S., Toublanc, D., Hourdin, F., Rannou, P., Seasonal Variations of Titan's Atmospheric Composition, *Icarus*, 152, 384-406, 2001
- Liang, M. C., Yung, Y. L., Shemansky, D. E., Photolytically Generated Aerosols in the Mesosphere and Thermosphere of Titan, *Astrophysical Journal*, 661, L199-L202, 2007
- Rannou, P., Montmessin, F., Hourdin, F., Lebonnois, S., The Latitudinal Distribution of Clouds on Titan, *Science*, 311, 201-205, 2006
- Szopa, C., Cernogora, G., Boufendi, L., Correia, J. J., Coll, P., Pampre: A Dusty Plasma Experiment for Titan's Tholins Production and Study, *Planetary and Space Science*, 54, 394-404, 2006
- Teanby, N. A., Irwin, R. J., de Kok, R., Vinatier, S., Bezaud, B., Nixon, C. A., Flasar, F. M., Calcutt, S. B., Bowles, N. E., Fletcher, L., Howett, C., Taylor, F. W., Vertical Profiles of HCN, Hc(3)N, and C(2)H(2) in Titan's Atmosphere Derived from Cassini/CIRS Data, *Icarus*, 186, 364-384, 2007
- Toon, O. B., Turco, R. P., Pollack, J. B., A Physical Model of Titan's Clouds, *Icarus*, 43, 260-282, 1980
- Toublanc, D., Parisot, J. P., Brillet, J., Gautier, D., Raulin, F., McKay, C. P., Photochemical Modeling of Titan's Atmosphere, *Icarus*, 113, 2-26, 1995
- Vinatier, S., Bézard B., Fouchet T., Teanby N. A., de Kok R., Irwin P. G. J., Conrath B. J., Nixon C. A., Roman P. N., Flasar F. M., Coustenis A., Vertical Abundance Profiles of Hydrocarbons in Titan's Atmosphere at 15° S and 80° N Retrieved from Cassini/CIRS Spectra, *Icarus*, 188, 120-138, 2007
- Vuitton, V., Yelle, R. V., Cui, J., Formation and Distribution of Benzene on Titan, *Journal of Geophysical Research-Planets*, 113, 18, 2008
- Vuitton, V., Yelle, R. V., Lavvas, P., Composition and Chemistry of Titan's Thermosphere and Ionosphere, *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 367, 729-741, 2009
- Vuitton, V., Yelle, R. V., McEwan, M. J., Ion Chemistry and N-Containing Molecules in Titan's Upper Atmosphere, *Icarus*, 191, 722-742, 2007
- Waite, J. H., Young, D. T., Cravens, T. E., Coates, A. J., Crary, F. J., Magee, B., Westlake, J., The Process of Tholin Formation in Titan's Upper Atmosphere, *Science*, 316, 870-875, 2007
- Wilson, E. H., Atreya, S. K., Current State of Modeling the Photochemistry of Titan's Mutually Dependent Atmosphere and Ionosphere, *Journal of Geophysical Research-Planets*, 109, 39, 2004
- Yung, Y. L., Allen M., Pinto J.P., Photochemistry of the Atmosphere of Titan: Comparison between Model and Observations, *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 55, 465-506, 1984