



**HAL**  
open science

# Distribution et évolution de la matière organique dans le système solaire : une approche instrumentale

Cyril Szopa

► **To cite this version:**

Cyril Szopa. Distribution et évolution de la matière organique dans le système solaire : une approche instrumentale. Planétologie et astrophysique de la terre [astro-ph.EP]. Université Pierre et Marie Curie (UPMC Paris 6), 2012. tel-01591162

**HAL Id: tel-01591162**

**<https://hal.science/tel-01591162>**

Submitted on 21 Sep 2017

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Habilitation à Diriger des Recherches  
Université Pierre et Marie Curie

**Présentée par Cyril SZOPA**

Spécialité : Astronomie et Astrophysique

---

**DISTRIBUTION ET EVOLUTION DE LA MATIERE  
ORGANIQUE DANS LE SYSTEME SOLAIRE :  
UNE APPROCHE INSTRUMENTALE**

---

Version du 17 Octobre 2012

devant le jury composé de :

Reggie HUDSON	Rapporteur
Sylvestre MAURICE	Rapporteur
Bernard SCHMIDT	Rapporteur
Eric CHASSEFIERE	Examineur
Bruno SICARDY	Président
Michel VISO	Examineur
Frances WESTALL	Examineur

# Table des matières

I.	Pourquoi étudier la matière organique (MO) dans le système solaire et l'Univers ?	3
I.1.	La vie et la matière organique	3
I.2.	L'implication de la MO dans les propriétés physico-chimiques des objets du système solaire	3
I.3.	La MO et l'origine du système solaire	4
I.4.	Objectifs de mes recherches : l'étude des espèces organiques primordiales et des bio-indicateurs organiques dans le système solaire	4
II.	Une approche instrumentale spatiale <i>in situ</i> associée à des expériences de laboratoire pour étudier la MO du système solaire	5
II.1.	Méthodologies en planétologie comparée et en exo/astrobiologie	5
II.2.	L'exploration spatiale <i>in situ</i> : une nécessité ?	5
II.3.	L'apport des simulations expérimentales de laboratoire	6
II.4.	Méthodologie choisie : synergie entre analyses <i>in situ</i> et simulations expérimentales	6
II.5.	Considérations préalables	8
III.	Nature et destin des molécules organiques de Titan, Mars et des petits corps	9
III.1.	Titan	9
III.1.1.	Un laboratoire planétaire pour la chimie prébiotique et le climat	9
III.1.2.	Les aérosols de l'atmosphère de Titan	10
III.1.3.	Premières données directes sur les aérosols de Titan : retour sur la mission Cassini-Huygens	12
III.1.4.	La physico-chimie des aérosols de Titan vue à travers l'expérience PAMPRE	16
III.1.5.	Approches complémentaires dans l'étude de la physico-chimie de l'atmosphère de Titan	29
III.1.6.	Conclusions	32
III.2.	Mars	33
III.2.1.	Berceau d'une vie ou d'une chimie prébiotique extraterrestre ?	33
III.2.2.	La matière organique et Mars	34
III.2.3.	Recherche <i>in situ</i> de matière organique sur Mars	36
III.2.4.	Le destin des molécules organiques à la surface de Mars vu au travers du programme de simulations expérimentales MOMIE	47
III.2.5.	Approches complémentaires dans l'étude de la physico-chimie de la surface de Mars	51
III.2.6.	Conclusions	52
III.3.	Les « petits corps » du système solaire	53
III.3.1.	Les comètes	53
III.3.2.	Phobos	60
III.3.3.	Conclusions	63
IV.	Conclusions et évolution de cette recherche	64
IV.1.	Bilan intermédiaire des études	64
IV.2.	Futurs objets d'étude	64
IV.3.	Analyses <i>in situ</i>	66
IV.4.	Expériences de laboratoire	68
	Bibliographie	71
	Annexes	75
	CV	77

La recherche portant sur les processus de formation et d'évolution des systèmes planétaires a connu un essor formidable ces dernières années grâce à la multiplication des découvertes d'exoplanètes dans l'univers. En particulier, la découverte d'exoplanètes telluriques laisse envisager la découverte prochaine de planètes semblables à celles de la Terre. Elles pourraient ainsi rassembler toutes les conditions reconnues aujourd'hui nécessaire à l'apparition de la vie telle que nous la connaissons, comme cela pourrait être le cas pour l'une des planètes du système M DWARF GJ 667C (Anglada-Escude, Arriagada et al. 2012). En parallèle, les connaissances sur notre système solaire et son histoire se sont accrues en grande partie grâce à l'amélioration des techniques d'observation à distance, et à la multiplication des missions spatiales d'exploration des objets du système solaire. L'ensemble de ces découvertes nous permettent aujourd'hui de mieux appréhender la manière dont la Terre a pu se former, ainsi que les processus qui s'y déroulent aujourd'hui.

En dépit de ces fantastiques avancés, la Terre reste aujourd'hui le seul objet sur lequel la vie est présente, à notre connaissance. Ce constat soulève aujourd'hui de nombreuses questions, les principales étant : y a-t-il d'autres objets dans l'Univers qui abritent la vie ? Comment la vie est apparue sur Terre, et dans quelles conditions ? Cela peut-il se répéter ailleurs dans l'univers ? Le processus d'apparition du vivant est-il unique, ou en existe-t-il plusieurs ?

Pour l'essentiel de ces questions, la compréhension des mécanismes qui ont abouti à la formation des premiers êtres vivants sur Terre est un élément de référence de premier ordre. Seulement, les recherches associées à cette problématique sont fortement limitées par la forte évolution du vivant et de son environnement depuis l'apparition des premiers êtres vivants, aujourd'hui estimée remonter à 3,5 à 4 milliards d'années. Aussi, la recherche d'autres formes de vie et d'indices sur ce que pouvait être la Terre primitive dans des objets du système solaire (ou de l'Univers) est devenue d'un intérêt crucial pour établir le cheminement de l'apparition de la vie sur Terre, et de la vie au sens large du terme.

C'est dans ce cadre que s'inscrivent mes recherches, que j'ai choisi d'orienter vers l'étude de la distribution et de l'évolution de la matière organique dans le système solaire (voire au-delà).



# **I. Pourquoi étudier la matière organique (MO) dans le système solaire et l'Univers ?**

## **I.1. La vie et la matière organique**

De par sa définition originelle, la matière organique devrait être une matière liée au vivant. Si nous savons aujourd'hui que ce type de matière peut être synthétisée de manière abiotique, la matière organique reste cependant nécessaire aux organismes vivants afin de les constituer et de les entretenir. L'étude de la matière organique dans le système solaire a donc deux vocations principales vis-à-vis du vivant.

La première est de rechercher des formes de vie extra-terrestres présentes ou passées. A ce jour, le seul astre sur lequel la vie est aujourd'hui connue est la Terre. Cependant, les avancées des connaissances sur les formes de vie existant dans des environnements extrêmes sur Terre (voir (Rothschild and Mancinelli 2001) par exemple), ainsi que sur les objets du système solaire, permettent d'imaginer que certaines formes de vie (essentiellement primitives, i.e. des bactéries) pourraient être apparues sur des planètes ou des satellites du système solaire et pourraient toujours y être actifs. Dans ce cadre, l'objectif de l'étude de la matière organique vise à rechercher des bio-indicateurs organiques, c'est-à-dire des molécules organiques dont l'origine ne peut être que biologique.

La seconde est de déterminer comment la vie a pu apparaître sur la Terre, ou sur d'autres objets du système solaire. Si la théorie de l'évolution chimique est aujourd'hui reconnue comme étant la plus probable pour l'expliquer, il est nécessaire de déterminer dans quelles conditions l'initiation et le développement d'une telle chimie ont pu être réalisées et comment elles ont pu être réunies. Il est également important de caractériser les mécanismes physico-chimiques ayant abouti à l'apparition du vivant afin de mieux contraindre la chimie prébiotique. Si l'étude des molécules biologiques des organismes vivants terrestres fournit aujourd'hui des clés sur la chimie prébiotique, elle ne permet pas cependant de remonter aux origines de cette chimie. De plus, en raison de l'activité géologique et climatique de la Terre, nous n'avons aujourd'hui que très peu d'informations sur l'environnement terrestre à l'époque présumée de l'apparition de la vie, soit environ 3,8 Ga. L'étude d'autres astres du système solaire peut donc permettre de remonter, ou d'estimer, quelles pouvaient être ces propriétés et le type de chimie prébiotique qui pouvait y prendre place, et ce au travers des molécules organiques.

## **I.2. L'implication de la MO dans les propriétés physico-chimiques des objets du système solaire**

La matière organique n'a pas qu'une influence sur l'apparition de la vie. Elle peut également avoir un impact sur les propriétés physico-chimique et l'évolution des objets du système solaire où elle est présente.

Parmi les impacts les plus significatifs, les molécules organiques peuvent jouer un rôle important dans les atmosphères planétaires via leur interaction avec le rayonnement. Elles ont alors une influence sur la structure de l'atmosphère, et par conséquent sa dynamique, ainsi que sur son évolution temporelle à court et long terme, au travers de la chimie qu'elles induisent. L'exemple le plus spectaculaire est celui de l'atmosphère dense de Titan, satellite de Saturne, qui contient une part significative de méthane générant une chimie organique intense. Le méthane joue alors un rôle important dans le transfert radiatif de l'atmosphère de Titan en absorbant une partie du rayonnement solaire et thermique du satellite, et en générant, au travers de la chimie organique qu'il initie, des aérosols organiques en grande quantité qui interagissent eux même avec le rayonnement solaire (voir (Friedson, West et al. 2009) pour exemple).

La matière organique peut également avoir un rôle important sur la structure et les propriétés de surface et interne des objets du système solaire. Par exemple, la présence en nombre d'aérosols organiques à la surface de Titan induit la génération de dunes à sa surface (Lorenz, Mitchell et al. 2008), ou la présence d'hydrocarbures simples détectés dans les panaches de geysers d'Encelade par la mission Cassini (Waite, Combi et al. 2006) laisse présager de l'existence d'une chimie organique à la surface, voire à l'intérieur du satellite de Saturne.

### **I.3. La MO et l'origine du système solaire**

Des observations du milieu interstellaire permettent aujourd'hui d'avoir une meilleure vision de la formation des systèmes planétaires, via la formation de nébuleuses stellaires, et de la composition des nuages interstellaires qui en sont à l'origine. Entre autres, des signatures spectrales de minéraux composant les grains interstellaires ont été détectées, ainsi que de nombreuses molécules organiques. On peut donc penser qu'une partie de la matière organique présente aujourd'hui dans notre système solaire provient directement des nuages interstellaires (Ehrenfreund and Charnley 2000). L'étude de la matière organique du système solaire, notamment dans les petits corps ou les satellites glacés, peut donc permettre de déterminer quel peut être le lien entre la matière du milieu interstellaire et celle ayant formé les objets du système solaire, et ainsi mieux appréhender les mécanismes d'accrétion des nébuleuses.

### **I.4. Objectifs de mes recherches : l'étude des espèces organiques primordiales et des bio-indicateurs organiques dans le système solaire**

J'ai choisi d'orienter mon travail de recherche vers l'étude des molécules organiques présentes dans le système solaire. Plus particulièrement, je vise à déterminer la distribution et l'évolution de la matière organique dans le système solaire.

**Mon principal objectif est d'étudier les molécules organiques dans le contexte de la caractérisation de la chimie prébiotique primitive**, en amont de l'apparition de molécules biologiques telles que l'ADN et l'ARN, et également dans celui de la recherche de vie extraterrestre. Ce travail requiert donc de déterminer la nature des espèces organiques « primordiales » des environnements potentiellement favorables à l'existence d'une forme de vie présente ou passée, mais également d'y rechercher des bio-indicateurs organiques. D'autres part, certains environnements du système solaire ne sont à priori pas favorables à la vie, mais développent une activité chimique pouvant s'apparenter à une forme de chimie prébiotique compte tenu de la génération de molécules organiques complexes par des procédés naturels. Par conséquent, l'étude des mécanismes physico-chimiques dans lesquels est impliquée cette matière organique est pertinente dans le cadre de mes études.

**Mon second objectif est d'étudier les processus qui permettent de réunir les conditions propices à une chimie prébiotique.** Ceci nécessite, entre autres, de déterminer l'origine des molécules primordiales impliquées dans l'initiation de cette chimie. A cette fin, il est nécessaire de comprendre où l'on peut trouver de la matière organique dans le système solaire, quelle est sa nature, ainsi que la manière dont elle a pu être apportée ou générée à cet endroit.

## II. Une approche instrumentale spatiale *in situ* associée à des expériences de laboratoire pour étudier la MO du système solaire

### II.1. Méthodologies en planétologie comparée et en exo/astrobiologie

Il existe deux principaux moyens d'étude en planétologie comparée et en exo/astrobiologie (Figure 1).

Le premier est l'observation au sens large qui fournit des données directes des milieux étudiés, capitales pour formuler des hypothèses quant à l'origine, l'évolution et le fonctionnement des environnements étudiés. Ces observations peuvent être menées à distance grâce à des méthodes spectrales, *in situ* à l'aide d'instrumentation spécifique de l'environnement sondé, ou grâce à l'étude d'échantillons de ces environnements rapportés sur Terre.

Le second est la simulation du fonctionnement partiel ou global de ces environnements. Ces simulations de nature variée ont différentes fonctions : interpréter les observations, estimer des propriétés, caractériser des processus... Ce travail peut être mené à partir de formalismes physiques qui permettent de mener des simulations numériques, comme par exemple pour les circulations atmosphériques planétaires. Il peut également faire appel à des expériences de laboratoires qui permettent de simuler tout ou partie d'environnements du système solaire pour obtenir des informations précises quant à leur fonctionnement. Quelle que soit leur nature, ces simulations doivent cependant toujours être confrontées aux observations pour estimer la validité des résultats obtenus, et les améliorer.

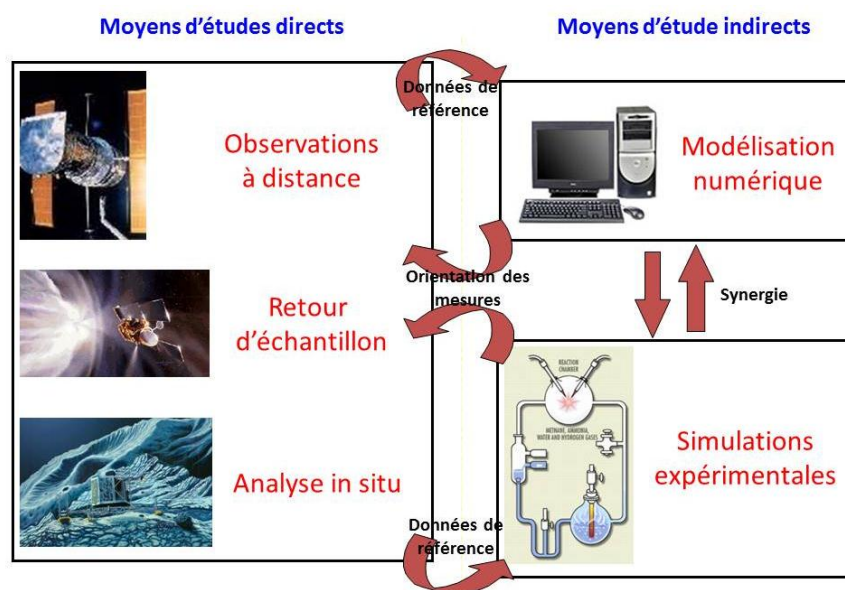


Figure 1 : Complémentarité des moyens d'études en planétologie et astrobiologie

### II.2. L'exploration spatiale *in situ* : une nécessité ?

Si les observations à distance restent aujourd'hui les principales sources d'informations sur les objets du système solaire, elles ne permettent cependant pas d'avoir accès à de nombreuses propriétés physiques et chimiques de ces objets et de leur environnement. Ceci provient essentiellement de leur limitation à accéder à certains environnements (e.g. sous-sols planétaires), ou de leur impossibilité de mesurer certaines propriétés (e.g. gaz nobles dans les atmosphères planétaires). Pour ces raisons, l'exploration *in situ* est aujourd'hui un outil d'étude complémentaire des observations à distance. L'autre intérêt majeur de l'exploration *in situ* est de fournir des sensibilités de mesure bien plus grandes que les moyens d'observation à distance.



De plus, le retour d'échantillons physiques sur Terre est actuellement en train de prendre un essor important dans l'exploration spatiale (voir les missions spatiales Stardust, Genesis, Hayabusa, Osiris-Rex...). L'accès aux matériaux rapportés par différents laboratoires spécialisés dans des mesures physico-chimiques fines permet théoriquement de soumettre ces matériaux à un grand nombre d'analyses avec les meilleures sensibilités que l'on obtienne aujourd'hui, optimisant le retour scientifique. Cependant, la matière rapportée sur Terre par les sondes spatiales peut être altérée, comme l'a montré la mission Stardust, pour laquelle tous les grains cométaires et interplanétaires rapportés ont été dégradés lors de leur collecte par la sonde (Sandford, Aleon et al. 2006). La contamination de l'échantillon par l'environnement terrestre soulève également des questions lors des analyses, comme le montrent les débats existant sur la contamination de météorites qui sont des échantillons extraterrestres apportés sur Terre de manière naturelle. A nouveau, l'analyse *in situ* apporte un éclairage complémentaire aux données collectées après une mission de retour d'échantillon. La caractérisation *in situ* permet en effet d'obtenir des données de référence sur les échantillons collectés. Bien que limitées en nombre, ces informations sont précieuses pour estimer l'état d'évolution des échantillons rapportés sur Terre, et replacer les mesures obtenues en laboratoire dans le contexte du milieu dans lequel a été collecté l'échantillon.

L'analyse *in situ* par l'exploration du système solaire est donc un moyen d'étude indissociable et parfaitement complémentaire des observations à distance et des missions de retour d'échantillons. C'est pour cette raison que cette méthode est aujourd'hui un élément central de l'étude du système solaire en dépit de certaines limitations inhérentes à sa nature. En particulier, le nombre d'expériences qu'il est possible d'embarquer dans une sonde spatiale est limité en raison des ressources disponibles (e.g. masse utile, volume, énergie), induisant une limitation des données qu'il est possible de collecter.

### **II.3. L'apport des simulations expérimentales de laboratoire**

En dépit de leur importance, les observations des objets du système solaire et de leur environnement sont généralement difficiles à interpréter. En effet, les propriétés physico-chimiques de ces objets sont très différentes de celles de la Terre (e.g. composition chimique principale, température de surface). Les données de référence nécessaires au traitement et à l'interprétation des observations sont par conséquent fortement limitées, voire inexistantes. Pour pallier ces lacunes, les simulations expérimentales permettent, entre autre, de produire ce type de données de référence, comme par exemple, des données spectrales obtenues dans les conditions de température et de pression de l'environnement étudié (voir (Wang, Kassi et al. 2010) pour exemple, ou obtenues sur des matériaux produits en laboratoire qui sont analogues à des matériaux générés dans ces environnements (e.g. glaces, aérosols) (voir (Hasenkopf, Beaver et al. 2010) pour exemple).

De plus, le suivi de l'évolution spatio-temporel des objets du système solaire, permettant de caractériser leur fonctionnement saisonnier à des courtes échelles de temps, ou leur évolution aux échelles de temps géologiques, n'est également pas possible avec les observations. Dans le premier cas, les limitations techniques des missions spatiales ne permettent pas un suivi continu de l'ensemble des régions d'un objet ou de son environnement. Dans le second cas, il est évident que la durée de l'ère spatiale est extrêmement limitée comparativement à l'âge du système solaire. L'utilisation des simulations expérimentales est un moyen de simuler les processus physico-chimiques prenant place dans les objets du système solaire, et en conséquence de simuler leur potentielle évolution temporelle. En combinant ces informations aux données observationnelles actuelles, il est alors possible d'extrapoler la nature des mécanismes physico-chimiques impliqués dans l'évolution saisonnière des objets, ainsi que les propriétés physico-chimiques qu'il pouvait avoir par le passé.

Les simulations expérimentales constituent par conséquent un outil puissant de soutien aux observations, que ce soit pour le traitement des signaux collectés par les instruments, ou pour la remise en perspectives des mesures ponctuelles à des échelles spatiotemporelles plus grandes.

### **II.4. Méthodologie choisie : synergie entre analyses *in situ* et simulations expérimentales**

Pour mener à bien mon projet de recherche sur la distribution et l'évolution de la matière organique dans le système solaire, j'ai choisi de mettre en place une double approche instrumentale en saisissant les opportunités de développer et de contribuer à la fois à des expériences spatiales

embarquées sur des sondes d'exploration du système solaire, et à des expériences de laboratoire visant à simuler le fonctionnement d'environnements planétaires (Figure 2).

**J'ai donc choisi de produire des informations directes sur la nature des molécules organiques présentes sur différents objets du système solaire et leur environnement.** A cette fin, je développe et exploite des expériences spatiales d'analyse moléculaire embarquées sur des missions spatiales d'exploration *in situ* d'objets du système solaire. Afin de guider le développement de ces instruments spatiaux et l'interprétation des données qu'ils produisent, je mets également en œuvre des expériences de laboratoire liées aux mesures effectuées par ces instruments. Ces expériences sont des simulations globales des environnements sondés. Elles permettent d'évaluer quelle peut être la nature des molécules organiques présentes dans ces environnements, ainsi que les processus physico-chimiques (production, évolution) dans lesquels elles sont impliquées.

Ces approches complémentaires permettent, au-delà de mes travaux, de fournir des données observationnelles *in situ* à la communauté, ainsi que des données et des échantillons de référence produits en laboratoire. Ces éléments contribuent à l'interprétation de données observationnelles à distance, ou d'instruments d'analyse *in situ*.

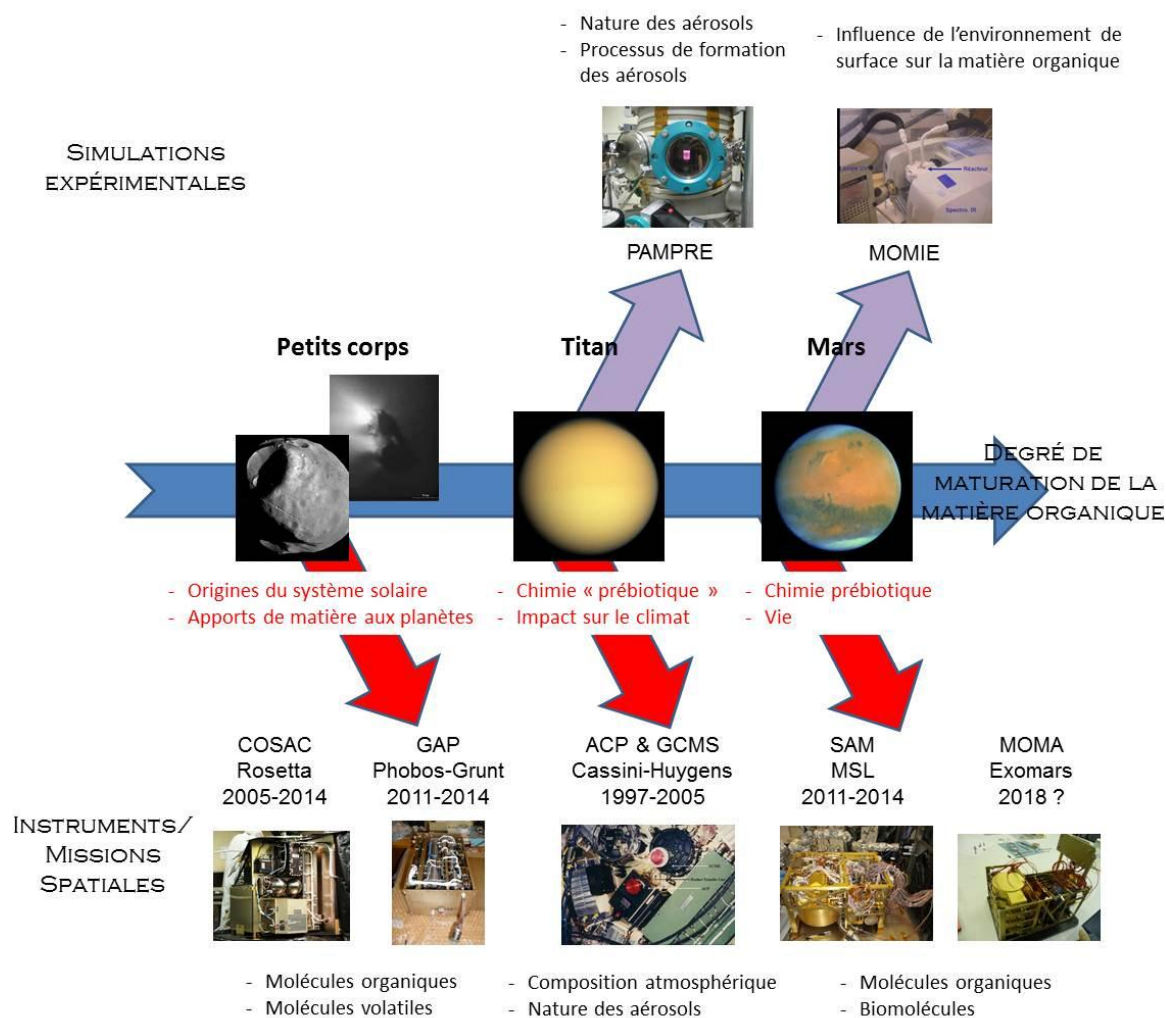


Figure 2 : Articulation de mes activités de recherche menées jusqu'à aujourd'hui

## II.5. Considérations préalables

L'exploration spatiale est une activité fortement dépendante des programmes développés par les agences spatiales fortement impliquées dans cette activité, c'est-à-dire essentiellement les agences américaine (NASA) et européenne (ESA). Cette activité regroupe aussi bien l'exploration scientifique, que l'exploration habitée. Dans ces méandres, l'exploration à caractère planétologique ou exo/astrobiologique tient une part limitée. De fait, le nombre d'objets étudiés à l'aide de sondes d'exploration *in situ* reste limité, et la recherche liée à cette investigation doit s'adapter à la sélection des missions opérée par les agences, qui dépend de facteurs économiques, politiques, technologiques et bien sûr, scientifiques. Les objets explorés ne sont donc pas systématiquement originaux (e.g. Mars) ou à plus fort potentiel scientifique (e.g. Encelade), mais ils sont accessibles et fournissent des informations de premier plan pour la planétologie et l'exo/astrobiologie.

Compte tenu de l'approche méthodologique que j'ai choisie, mes travaux ont été, et sont en grande partie conditionnés par la programmation spatiale. Au cours des années, j'ai cependant pris soin de me focaliser sur des objets du système solaire qui présentent un intérêt significatif vis-à-vis de mon principal sujet de recherche, à savoir la matière organique dans le système solaire. Ceci a abouti à ce que je structure ma recherche de la manière synthétisée par la Figure 2, l'ensemble des activités présentées étant détaillées dans la suite de ce manuscrit.

### III. Nature et destin des molécules organiques de Titan, Mars et des petits corps

#### III.1. Titan

##### III.1.1. Un laboratoire planétaire pour la chimie prébiotique et le climat

Titan est le plus grand satellite de Saturne. C'est un corps de type tellurique qui possède la propriété rare d'avoir une atmosphère dense, comme la Terre, Vénus et, dans une moindre mesure, Mars (Figure 3). De plus, après le diazote ( $N_2$ ), le méthane ( $CH_4$ ) est le second composé majoritaire de l'atmosphère (quelques pourcents) de Titan, rendant cette dernière chimiquement réductrice. Enfin, les modèles prédisant l'existence d'étendues de méthane et d'autres hydrocarbures liquides en surface ont été récemment confirmés par la mission Cassini-Huygens (Turtle, Perry et al. 2009). Le méthane joue donc un rôle analogue à celui de l'eau sur Terre, un cycle du méthane (évaporation, condensation, précipitations) prenant place sur Titan. Par conséquent, Titan est l'objet du système solaire dont la structure superficielle se rapproche le plus de celle de la Terre.

De plus, le méthane est la source d'une chimie organique dans l'atmosphère, sous l'effet du rayonnement solaire ultra-violet (UV) et des bombardements de particules énergétiques. Cette chimie génère de nombreuses espèces organiques en phase gazeuse (hydrocarbures, nitriles...) dont la complexité se développe suffisamment pour former des aérosols organiques dans les conditions environnementales de l'atmosphère de Titan. Cette chimie est totalement différente de celle se développant actuellement sur Terre, basée sur l'oxygène et des processus oxydants. La chimie de Titan génère majoritairement des espèces organiques azotées, aucune espèce oxygénée n'y ayant été détectée jusqu'à aujourd'hui. Ceci s'explique par la faible quantité d'oxygène contenue dans l'atmosphère de Titan (porté essentiellement par CO). Comme de nombreuses molécules organiques azotées sont impliquées dans la chimie du vivant (e.g. bases azotées, amines...), l'étude de la chimie de Titan fournit une opportunité de déterminer comment de telles molécules peuvent être générées naturellement dans un environnement planétaire.

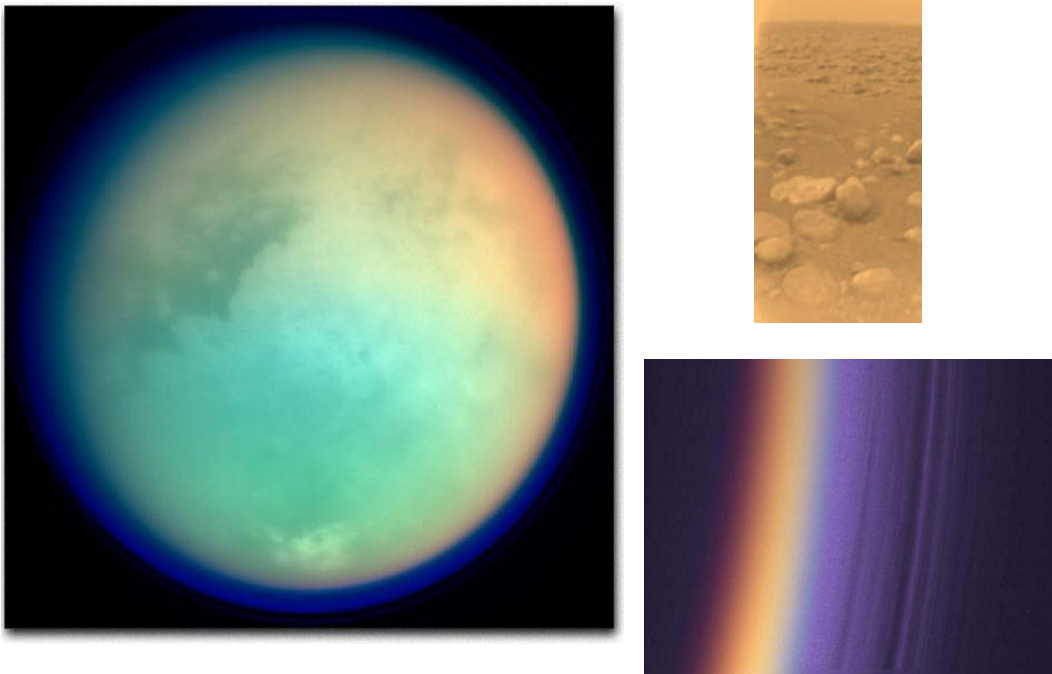


Figure 3 : Images de Titan et de son atmosphère obtenues à partir des instruments des sondes Cassini et Huygens. Ces images montrent la complexité de sa surface et l'existence de nuages jamais observés auparavant (gauche), la présence de blocs de glace et d'un sol granuleux au site d'atterrissage de Huygens (en haut à droite), et la complexité de la structure atmosphérique via les différentes couches d'aérosols observées en bleu (en bas à droite) (Crédits : NASA et ESA).

Par conséquent, l'étude de ce satellite de Saturne s'inscrit complètement dans ma thématique de recherche. **J'ai choisi de travailler sur cette problématique, avec un intérêt plus particulier sur l'étude de la formation et l'évolution des aérosols organiques** (Figure 4), en intégrant les équipes des instruments de la sonde Huygens dédiés à l'analyse chimique de l'atmosphère de Titan, ainsi qu'une équipe simulant la chimie atmosphérique globale.

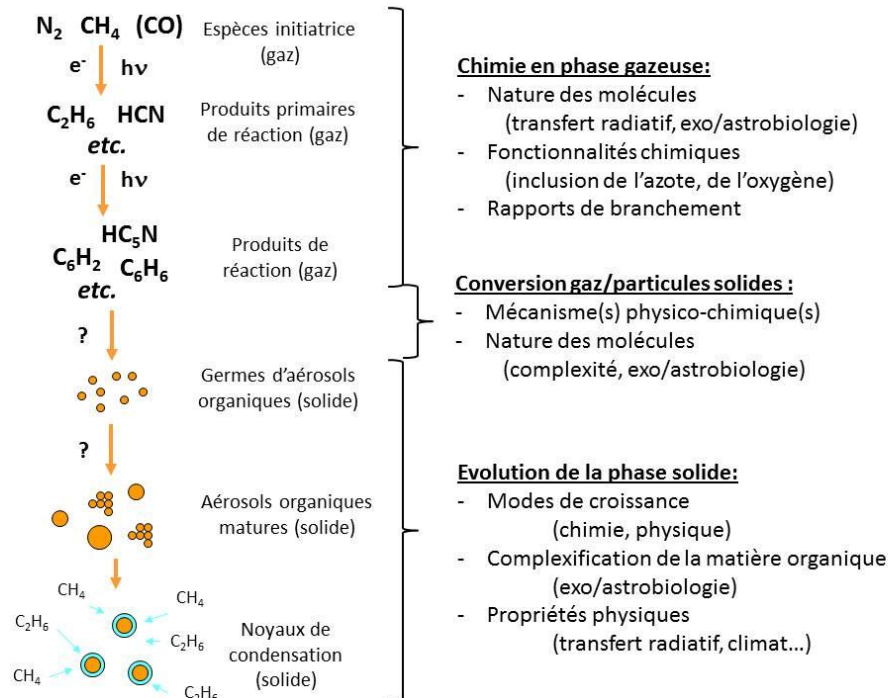


Figure 4 : Evolution de la matière organique dans l'atmosphère de Titan et questionnement.

### III.1.2. Les aérosols de l'atmosphère de Titan

Les aérosols de Titan sont présents à grande échelle dans l'ensemble de l'atmosphère du satellite (Figure 3), lui conférant son aspect orangé dans le domaine d'observation visible, tel qu'observé par la sonde Voyager 1 en 1980. Avant l'arrivée des sondes Cassini et Huygens dans le système de Saturne (2004), leur omniprésence dans l'atmosphère leur conférait un intérêt très particulier dans l'étude de Titan car :

- ils sont soupçonnés être les espèces chimiques organiques les plus complexes de l'atmosphère, et donc probablement les espèces les plus intéressantes du point de vue de l'étude d'une potentielle chimie prébiotique.
- ils seraient au cœur des échanges entre l'atmosphère et la surface de Titan, se formant à partir de la phase gazeuse et précipitant sous forme solide à la surface du satellite en servant de noyaux de condensation (puits de matière organique atmosphérique).
- ils auraient un impact significatif sur le climat de Titan du fait de leur nombre important et de leurs propriétés d'interaction avec le rayonnement solaire (action sur le transfert radiatif et donc, sur le profil atmosphérique de température) (Samuelson, 2003).

Les aérosols de Titan doivent par conséquent jouer un rôle clé dans l'évolution de la matière organique du satellite, ainsi que sur son climat.

Seulement, les informations directes concernant les aérosols se résument, à l'époque de l'arrivée des sondes Cassini et Huygens, aux observations à distance depuis la Terre et depuis les sondes spatiales Pioneer 11, et Voyager 1 et 2 qui ont survolé Titan entre 1979 et 1981. Ces observations, au travers de mesures de diffusion de la lumière solaire par les aérosols, ont permis d'estimer leur morphologie à l'aide de modèles d'agrégats fractals dont les résultats s'ajustent au mieux aux observations. Ces modèles, en fonction de leurs auteurs, montrent que les aérosols seraient composés de plusieurs dizaines, voire centaines, de grains de forme sphérique ayant un

diamètre moyen de l'ordre de quelques centaines de nanomètres (voir (Hadamcik, Renard et al. 2009) et les références citées).

Au vu de l'importance des aérosols de Titan pour l'exo/astrobiologie et pour le climat du satellite, et du nombre très limité de données les concernant, une partie de l'instrumentation de la mission Cassini-Huygens a été développée en vue de collecter des informations directes à leur sujet. En particulier, les expériences Aerosol Collector and Pyrolyzer (ACP) et Gas Chromatograph-Mass Spectrometer (GCMS) de la sonde Huygens ont été spécialement développées pour pallier l'absence d'informations sur la composition chimique des aérosols. **Dans le cadre de mes recherches post-doctorales, j'ai intégré les équipes scientifiques de ces deux instruments qui ont produit les premières données directes concernant la composition moléculaire des aérosols de Titan.**

L'intérêt suscité par les aérosols après le survol de Titan par les sondes Voyager conjugué à l'absence de données directes les concernant, a également incité au développement d'une approche expérimentale de laboratoire visant à produire des analogues d'aérosols, également appelés tholins de Titan, afin de pouvoir faire des conjectures quant à leurs propriétés physico-chimiques. L'initiateur de ce type d'étude pour Titan, i.e. Bishun Khare (Khare, Sagan et al. 1984), a poursuivi une approche mise en place pour les planètes géantes (par Carl Sagan) et l'atmosphère primitive terrestre des dizaines d'années auparavant par Stanley Miller. Le travail pionnier de Bishun Khare a montré la possible complexité chimique des aérosols de Titan, et a également permis de fournir des données cruciales utilisées dans le traitement des observations de Titan et dans les modèles numériques visant à simuler le climat, tels que les indices optiques de tholins (Khare, Sagan et al. 1984). Depuis, plusieurs expériences de laboratoire différentes visant à simuler la chimie atmosphérique de Titan et à produire des tholins ont été développées de par le monde.

Deux grandes familles se dégagent pourtant de ces expériences : les expériences de photochimie UV et les plasmas réactifs froids (comme celui utilisé par Bishun Khare). Si les expériences d'irradiation UV semblent plus représentatives de la photochimie stratosphérique, couche de l'atmosphère où on imaginait à l'époque que les aérosols sont produits, les sources de rayonnement UV utilisées en laboratoire ne semblent pas représentatives du spectre solaire arrivant dans cette couche atmosphérique, et elles ne permettent pas de dissocier  $N_2$  ce qui nécessite d'introduire des espèces organiques azotées dans les mélanges réactifs, introduisant un biais expérimental. De plus, la photochimie induit un faible rendement réactionnel, aboutissant à une production de tholins trop faible pour permettre leur étude de manière poussée. De l'autre côté, les expériences de plasma froid ont de bien meilleurs rendements de production, et elles peuvent être menées dans des conditions expérimentales (pression, mélange réactif initial...) plus proches des conditions atmosphériques de Titan que ne le peut la photochimie. Cependant, les mécanismes d'initiation de la chimie (collision électronique) sont très différents des mécanismes de photochimie (absorption d'un photon), soulevant des interrogations quant à la représentativité de ce type de dépôt d'énergie vis-à-vis de la chimie atmosphérique de Titan.

Au-delà de ces clivages mécanistiques, si on s'intéresse aux données générées à partir des tholins obtenus à l'aide de l'ensemble de ces expériences avant 2004, on remarque d'une part, que les propriétés physico-chimiques étudiées restent peu nombreuses (essentiellement la composition élémentaire, et quelques données sur les propriétés optiques et chimiques) et qu'elles sont loin d'être identiques d'une expérience à une autre ((Cabane and Chassefière 1995; McKay, Coustenis et al. 2001)), que ce soit pour la photochimie ou les plasmas froids. Il est évident que ces différences proviennent de biais introduits par les différents réacteurs et leurs conditions d'utilisation. Cependant, il apparaît difficile de comparer une expérience à une autre et de comprendre les biais introduits en raison d'un manque, voire d'une absence, d'étude des milieux réactionnels utilisés, et ainsi des processus physico-chimiques aboutissant à la formation de tholins.

C'est pour ces raisons que **je me suis impliqué**, dès mon post-doctorat, **dans le développement d'une expérience de laboratoire de simulation de la chimie de l'atmosphère de Titan par plasma froid Radio Fréquence à couplage capacitif**, imaginée par le Pr G. Cernogora. Cette expérience permet en effet de produire des tholins et d'étudier les propriétés du milieu réactionnel utilisé. Mes objectifs au travers de ce programme d'étude étaient de :



- étudier les propriétés physico-chimiques de tholins produits dans différentes conditions expérimentales s'approchant le plus possible des conditions environnementales de l'atmosphère de Titan.
- déterminer les processus physico-chimiques mis en jeu pour former les tholins solides depuis une phase gazeuse neutre.
- caractériser les propriétés des milieux réactionnels dans lesquels sont produits les tholins.
- produire des analogues d'aérosols de Titan servant de matériau d'étalonnage pour les expériences ACP et GCMS de la sonde Huygens initialement, mais également pour toute expérience ayant besoin de ce type d'analogues.

Au travers de ces deux approches instrumentales et expérimentales, j'ai donc pu mettre en place un plan d'étude des caractéristiques physico-chimiques des aérosols de Titan schématisé par la Figure 5.

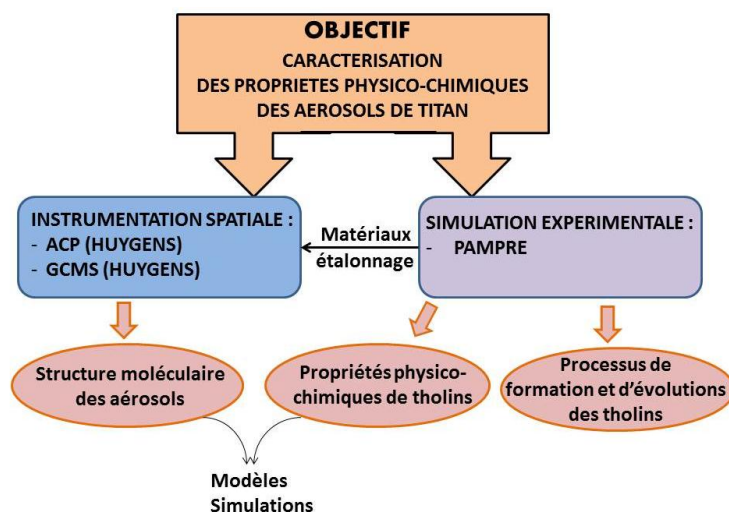


Figure 5 : Diagramme du plan d'étude que j'ai mis en place pour la caractérisation des propriétés physico-chimiques des aérosols de Titan

### III.1.3. Premières données directes sur les aérosols de Titan : retour sur la mission Cassini-Huygens

#### La mission Cassini-Huygens

La mission Cassini-Huygens a été dédiée à l'étude du système de Saturne avec un intérêt plus particulier pour Titan. Pour mener à bien ses objectifs, la mission était composée d'un orbiteur de Saturne (la sonde Cassini de la NASA, toujours en activité) et d'une sonde de descente atmosphérique de Titan (la sonde Huygens de l'ESA). Les principaux objectifs de la sonde Huygens étaient de caractériser des propriétés physiques et chimiques de la basse atmosphère de Titan et de sa surface (inaccessibles par les observations à distance), et de fournir des données sur la chimie atmosphérique depuis la haute stratosphère jusqu'à la surface. Les objectifs de la sonde Cassini vis-à-vis de Titan sont de caractériser la surface et l'atmosphère du satellite à l'échelle globale, et d'opérer un suivi temporel de leur évolution durant toute la durée de la mission.

Les sondes ont atteint le système de Saturne fin 2004. La sonde Huygens est descendue dans l'atmosphère de Titan en janvier 2005 et a atterri de manière sûre à sa surface, fournissant les seules images à haute résolution de la surface du satellite (Figure 3). Son activité n'a duré que quelques heures en raison de la durée de vie limitée des batteries qui l'alimentaient en énergie. La sonde Cassini quant à elle poursuit ses survols réguliers de Titan, au nombre de 86 lorsque ce manuscrit est écrit. La sonde poursuivra sa mission au moins jusqu'en 2017, année actuellement définie pour la fin de la mission.

La complémentarité des deux sondes sur notre connaissance de Titan est indéniable au regard de certains résultats marquants obtenus pas chacune d'entre elle, dont entre autres :

- pour la sonde Huygens : détails de la morphologie et de la composition d'une région de la surface de Titan (Tomasko, Archinal et al. 2005), structure thermique et dynamique de la basse couche atmosphérique, mesures des propriétés électriques (Fulchignoni, Ferri et al. 2005)...
- pour la sonde Cassini : cartographie globale de la surface (Vixie, Barnes et al. 2012), mise en évidence de lacs dans les régions de hautes latitudes (Turtle, Perry et al. 2009), mise en évidence d'une chimie organique complexe à très haute altitude (Waite, Young et al. 2007)...

Cette complémentarité s'observe également dans la caractérisation des propriétés physiques et chimiques des aérosols, décrite dans les deux parties qui suivent.

#### Premières données directes sur la chimie des aérosols et de la basse atmosphère de Titan à partir des expériences GC-MS et ACP de la sonde Huygens

Bien que n'ayant pas participé à leur conception (achevée en 1996), j'ai intégré les équipes des deux instruments de la sonde Huygens spécifiquement dédiés à l'analyse chimique de l'atmosphère et des aérosols, pour travailler au traitement et à l'interprétation des données chromatographiques et spectrométriques dont je suis spécialiste :

- l'expérience Gas Chromatograph-Mass Spectrometer (GCMS), constituée d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse quadrupolaire pour l'analyse des gaz en fonction de l'altitude, et développé par le centre NASA/GSFC (Niemann, Atreya et al. 1997);
- l'expérience Aerosol Collector and Pyrolyzer (ACP) dédiée à la collecte d'aérosols à différentes altitudes et à leur pyrolyse, les gaz produits par ce procédé étant analysés par l'expérience GC-MS. Cet instrument a été développé par le Service d'Aéronomie (aujourd'hui LATMOS) (Israel, Niemann et al. 1997).

La fonction de ces deux expériences était donc fortement complémentaire du point de vue scientifique : l'expérience GCMS permettait de caractériser le cycle de production des aérosols dans ses premières étapes (à partir du diazote et du méthane) alors que l'expérience ACP permettait de caractériser pour la première fois la nature chimique du produit terminal le plus complexe de cette chimie, les aérosols organiques.

Les principaux résultats que j'ai pu obtenir avec l'équipe ACP sur les aérosols de Titan sont les suivants (Israel, Szopa et al. 2005) :

- confirmation de la présence, jusque-là supposée, d'un noyau organique solide au cœur des aérosols à partir d'une corrélation entre les températures de pyrolyse et les espèces dégazées par l'échantillon.
- présence dans ce noyau solide d'oligomères qui relâchent par chauffage à haute température de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et probablement de l'acide cyanhydrique (HCN) (voir Figure 6). Cette observation confirme l'intégration d'azote dans l'oligomère, les espèces observées étant typiques d'une décomposition thermique d'amines (groupement fonctionnel de type  $-\text{NH}_2$ ) et de nitriles (groupement fonctionnel -CN).
- possible non variation de la composition des aérosols entre 130 et 20 km d'altitude, ce qui indiquerait un mélange homogène des aérosols à ces altitudes, imputable à la circulation atmosphérique.

Cependant, en raison de problèmes fonctionnels, les mesures effectuées avec l'expérience ACP n'ont pas permis d'obtenir d'informations plus précises sur la structure moléculaire des aérosols, ni de déterminer l'existence d'une phase liquide condensée à la surface du noyau solide, information importante pour s'assurer physiquement du rôle de noyau de nucléation des aérosols pour former des nuages.

En ce qui concerne les résultats obtenus par l'expérience GCMS, H. Niemann et al. (Niemann, Atreya et al. 2005; Niemann, Atreya et al. 2010) ont essentiellement mis en évidence, à partir des analyses atmosphériques effectuées par spectrométrie de masse directe, l'évolution du rapport de mélange du méthane dans la basse atmosphère (augmentant de 1,4% dans la stratosphère à 4,8% à la surface), et la présence d' $^{40}\text{Ar}$  qui permet de contraindre les processus de dégazage depuis l'intérieur du satellite. En revanche, en raison d'un niveau de bruit de fond instrumental élevé, la détection et la quantification des molécules organiques a été limitée aux espèces majoritaires qui, pour la plupart, étaient déjà connues à partir des observations à distance.



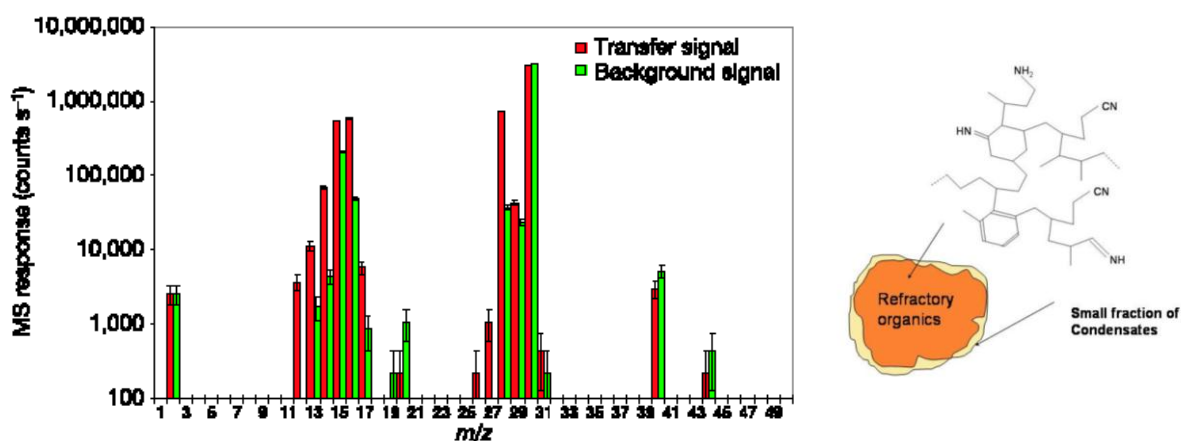


Figure 6 : A gauche : Signal résultant de l'analyse par l'expérience GC-MS des gaz provenant de la pyrolyse à 600°C du second échantillon d'aérosols prélevés par l'expérience ACP entre 25 et 20 km d'altitude. La comparaison du signal de fond de l'expérience GC-MS (en vert) et du signal d'analyse des pyrolysats (en rouge) montre une augmentation des signaux obtenus pour  $m/z=17$  et  $m/z=27$ . Ces deux ions sont respectivement attribuables à  $NH_3$  et  $HCN$ , molécules qui proviennent donc de la dégradation du cœur organique solide des aérosols prélevé. (tiré de (Israel, Niemann et al. 2005)). A droite : Représentation et structure d'un aérosol de Titan, imaginées à partir des mesures de l'expérience ACP. Pour la structure moléculaire, seules les fonctions terminales azotées ont été clairement identifiées (tiré de (Israel, Niemann et al. 2005)).

Les analyses effectuées via la chromatographie en phase gazeuse ont, quant à elles, mené à des résultats très limités. En effet, en dépit d'un travail préparatoire d'interprétation que j'ai mené au cours de mes études post-doctorales entre le LISA et le LATMOS, en partie au travers de l'encadrement du stage de master 2 de M<sup>elle</sup> Freguglia (Szopa, Freguglia et al. 2006), le dépouillement des données chromatographiques ne m'ont pas permis de mettre en évidence de signature chimique claire hors du bruit de fond. Une analyse poussée m'a cependant permis de mettre en évidence, sur l'une des trois colonnes chromatographiques embarquées, une détection et une séparation de deux espèces atmosphériques majoritaires à savoir  $^{40}Ar$  et le  $CH_4$  (Figure 7). Cette lacune de signal significatif observable est vraisemblablement attribuable au mode d'échantillonnage du chromatographe (i.e. faible volume d'échantillon à faible pression), choisie par le Principal Investigateur (PI) de l'expérience, et à l'existence d'un diviseur de flux de gaz entre le chromatographe et le spectromètre de masse. Tous deux contribuent à limiter la quantité de matière introduite dans l'analyseur de manière trop importante. La pollution des sources ioniques utilisées pour la chromatographie a également généré un niveau de fond trop important pour permettre la détection des composés traces. On peut cependant souligner qu'en dépit de l'absence de résultats d'intérêt scientifique de cette partie de l'expérience, les mesures réalisées ont permis de valider le bon fonctionnement du chromatographe et de ses composants après un voyage de près de 8 années dans l'espace, alors que ce type d'instrumentation n'avait pas été utilisée depuis les missions Viking, près de 30 ans plus tôt (Biemann, Oro et al. 1977).

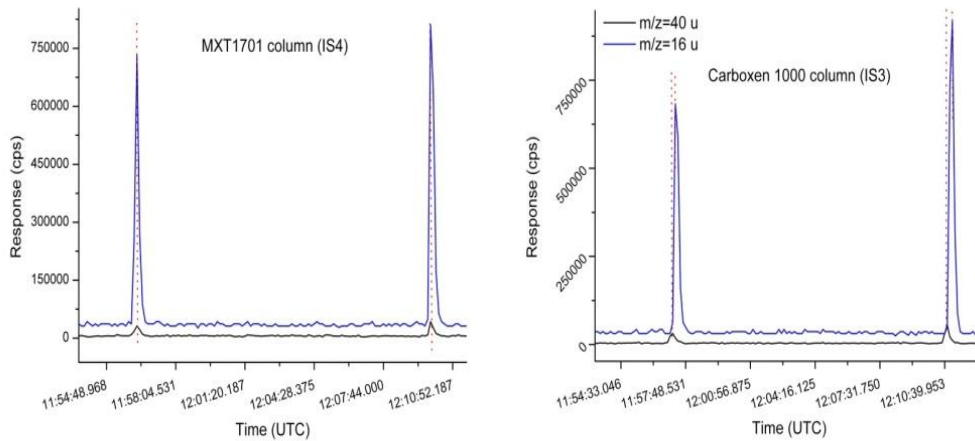


Figure 7 : Comparaison des signaux de  $^{140}\text{Ar}$  (en noir) et du méthane (en bleu) obtenus par des analyses GC-MS de l'atmosphère de Titan après que la sonde Huygens se soit posée à la surface. On observe qu'avec la colonne dédiée à l'analyse de molécules organiques de poids moléculaire moyen et élevé (typiquement  $m/z > 30$ ), le méthane et  $^{140}\text{Ar}$  sont élués de la colonne exactement au même instant (chromatogramme de gauche), alors que la colonne dédiée aux gaz nobles et légers sépare légèrement (de l'ordre de 8 sec) ces deux composés, ce qui est en accord avec les pré-étalonnages des colonnes que nous avons menés en laboratoire (Sternberg, Szopa et al. 1999; Szopa, Freguglia et al. 2006).

#### Autres résultats de la mission Cassini-Huygens sur les aérosols.

En plus des expériences ACP et GCMS, l'expérience DISR de la sonde Huygens a fourni des informations sur les aérosols ((Tomasko, Archinal et al. 2005; Tomasko, Doose et al. 2008)), essentiellement par des mesures de diffusion de la lumière solaire effectuées directement dans l'atmosphère. Ces mesures ont permis de conforter le modèle fractal déjà validé par les observations hors de l'atmosphère en affinant la distribution en taille des aérosols en fonction de l'altitude. De plus, le spectre de réflectance mesuré à la surface de Titan par cette expérience a permis de mettre en évidence une composante spectrale s'apparentant à celle obtenue à partir d'analogues d'aérosols produits en laboratoire, confirmant la présence d'une quantité significative d'aérosols à la surface du satellite (Keller, Grieger et al. 2008). Cette dernière découverte serait appuyée par la mesure de la conductivité électrique du sol au site d'atterrissage de la sonde Huygens par l'expérience PWA-HASI, qui semblerait montrer la présence d'un matériau pouvant s'apparenter aux aérosols (Fulchignoni, Ferri et al. 2005). Malheureusement, ces informations restent imprécises compte tenu de la complexité du traitement des signaux obtenus par ces expériences. Les principales avancées concernant les aérosols de Titan viennent en fait d'instruments de la sonde Cassini. En effet, si les mesures optiques (essentiellement avec les expériences CIRS et VIMS) continuent à fournir des données permettant de remonter à la morphologie et à la distribution des aérosols, l'expérience VIMS a, pour la première fois, réussi à mettre en évidence une signature chimique des aérosols par la détection d'une bande d'absorption dans l'infrarouge liée aux aérosols (Bellucci, Sicardy et al. 2009; Kim, Jung et al. 2011).

La découverte la plus spectaculaire reste cependant la mise en évidence d'une chimie gazeuse complexe dans la haute atmosphère à l'aide de l'expérience Ion Neutral Mass Spectrometer (INMS) (Waite and al. 2005). En effet, les molécules détectées par ce spectromètre de masse incluent des espèces de relativement grande taille en abondance significative, montrant l'existence d'une chimie beaucoup plus complexe que celle que l'on imaginait à ces altitudes où l'atmosphère est ténue. La gamme de détection de cette expérience étant limitée au maximum à  $m/z=100$ , il n'a pas été possible de détecter des molécules plus grandes. Néanmoins, ces observations, associées à des mesures effectuées par l'expérience CAPS permettent de supposer la présence de macromolécules de taille allant jusqu'à  $m/z=8000$  qui seraient les noyaux des aérosols de Titan (Waite, Young et al. 2007). Cette découverte remet en cause le schéma imaginé jusqu'alors dans lequel les aérosols sont produits dans la stratosphère, à des altitudes bien inférieures où la densité de gaz est plus grande. De plus elle permet de mettre en évidence l'action des particules énergétiques, relativement efficaces dans la haute atmosphère, dans le processus de formation des aérosols et dans l'intégration de l'azote dans leur structure (Vuitton, Yelle et al. 2007; Vuitton, Yelle et al. 2009).

### Conclusions des observations directes sur notre connaissance des aérosols de Titan

Les mesures effectuées avec la mission Cassini-Huygens ont permis de produire des données de référence sur les aérosols de Titan, en nature et en nombre, bien plus importantes que ce que les missions Pioneer et Voyager, et les observations à distance avaient produites à leur époque. De plus, de nombreuses mesures semblent enregistrer une contribution des aérosols de Titan, mais elles sont la plupart du temps difficiles à interpréter par manque de données de référence. Enfin certaines mesures soulèvent de nouvelles questions quant aux modes et aux régions de formation des aérosols. Les données de la mission Cassini-Huygens restent donc aujourd'hui trop limitées pour déterminer la nature des aérosols de Titan et leur mode de formation.

Nous allons voir dans le chapitre suivant comment l'approche par simulation expérimentale que j'ai adoptée permet d'apporter des éléments d'interprétation et de compréhension des données observationnelles.

### Articles en lien avec cette partie avec une contribution personnelle

1. Sternberg R., Szopa C., Coscia D., Zubrzycki S., Raulin F., Vidal-Madjar C., Niemann H. et Israel G., Gas chromatography in space exploration : capillary and micropacked columns for in situ analysis of Titan's atmosphere, *Journal of Chromatography A*, 846 (1999) 307-315.
2. Pietrogrande M.C., Coll P., Sternberg R., Szopa C., Navarro-Gonzalez R., Vidal-Madjar C. et Dondi F., Analysis of complex mixtures recovered from space missions. Statistical approach to the study of Titan atmosphere analogues (tholins), *Journal of Chromatography A*, 939 (2001) 69-77.
3. Israel G., Szopa C., Raulin F., Cabane M., Niemann H., Atreya S., et al., Complex organic matter in Titan's atmospheric aerosols from in situ pyrolysis and analysis, *Nature*, 438 (2005) 797-799.
4. Szopa C., Freguglia G., Sternberg R., Nguyen M. J., Coll P., Raulin F., Pietrogrande C., Niemann H., Performances under representative pressure and temperature conditions of the gas chromatography-mass spectrometry space experiment to investigate Titan's atmospheric composition, *Journal of Chromatography A*, 1131 (2006) 215-226.

### III.1.4. La physico-chimie des aérosols de Titan vue à travers l'expérience PAMPRE

#### L'expérience de laboratoire PAMPRE pour la simulation de la formation des aérosols de Titan

En 2003, peu avant l'arrivée de la sonde Cassini-Huygens dans le système de Saturne, j'ai développé, avec le Pr G. Cernogora, une expérience de laboratoire visant à produire des analogues d'aérosols de Titan dans des conditions contrôlées analogues à celles de l'atmosphère de Titan. Les objectifs principaux de l'expérience sont de produire des matériaux de référence dont l'analyse fournit des données nécessaires à l'interprétation des observations et des mesures *in situ*, mais également de comprendre les mécanismes de formation et de croissance de ces aérosols solides directement à partir d'une chimie en phase gazeuse.

Cette expérience, développée au Service d'Aéronomie (aujourd'hui LATMOS) sous la responsabilité du Pr Guy Cernogora, s'appelle Production d'Aérosols en Microgravité par Plasma REactif (PAMPRE)(Figure 8). Elle repose sur une décharge plasma radio-fréquence (RF) à couplage capacitif basse pression. Nous avons choisi ce dispositif expérimental car, comparativement à d'autres types de plasmas ou d'expériences d'irradiation UV utilisées pour simuler la chimie atmosphérique de Titan, le type de plasma utilisé permet de former des analogues d'aérosols (plus communément appelés tholins de Titan) en phase homogène et sans effet de paroi. Ceci est rendu possible par l'existence d'une force électrostatique appliquée aux tholins, et qui s'oppose à la force de gravité, permettant ainsi de les maintenir en lévitation jusqu'à ce qu'ils atteignent une masse critique les expulsant du plasma (Szopa, Cernogora et al. 2006). Cette originalité permet également de mener un suivi *in situ* de la formation et de la croissance des tholins dans leur milieu de formation. De plus, les conditions expérimentales dans lesquelles les tholins sont produits s'approchent de celles de Titan, même si la température du milieu réactionnel (300 K) reste plus élevée que celle de l'atmosphère de Titan (100 K). L'utilisation de particules énergétiques pour initier la chimie gazeuse est quant à elle aujourd'hui acceptée compte tenu des découvertes faites par l'expérience Ion Neutral Mass Spectrometer de la sonde Cassini (voir III.1.3.). Enfin, la quantité de tholins produits par cette expérience est suffisante pour mener des études *ex situ* des propriétés des particules formées avec de nombreux diagnostics analytiques.

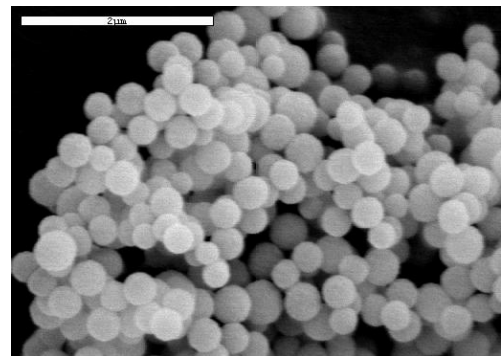
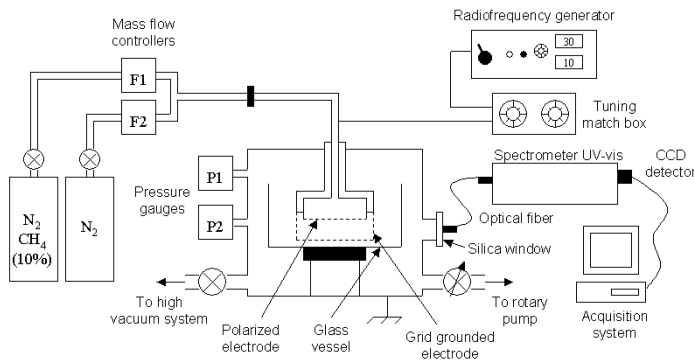
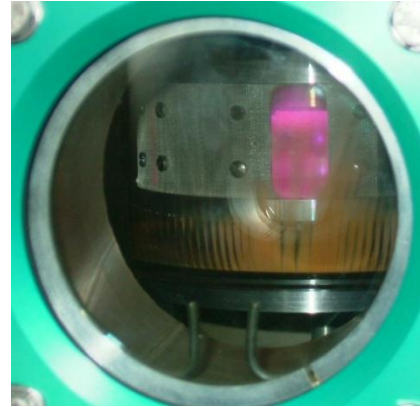


Figure 8 : Photos du réacteur PAMPRE (en haut à gauche), d'un plasma réactif dans un mélange de  $N_2$  et  $CH_4$  produisant des tholins bruns (en haut à droite), de tholins observés au microscope électronique à balayage (en bas à droite), et schéma de principe de l'expérience (en bas à gauche).

Après une mise en place qui a duré près de trois ans, l'expérience PAMPRE est depuis 2007 sous la responsabilité de trois membres permanents du LATMOS aux compétences complémentaires : le Pr G. Cernogora, spécialiste des plasmas ; N. Carrasco, spécialiste de chimie en phase gazeuse et de Titan et qui pilote aujourd'hui l'expérience ; et moi-même, spécialiste de l'analyse chimique et de Titan. Les principaux objectifs actuels de l'équipe concernent essentiellement la caractérisation :

- des propriétés physiques et chimiques des tholins, et leur variabilité en fonction des conditions de productions.
- de la réactivité chimique du plasma, depuis la phase gazeuse jusqu'à la formation et la croissance des tholins.
- des propriétés physiques du plasma réactif.

En raison du caractère ambitieux de ce projet et du travail requis pour le mener à bien, nous avons décliné chacun des trois objectifs précédents en sous thèmes d'étude de PAMPRE, chacun étant piloté par un des responsables de l'expérience (Figure 9). Compte tenu de mon intérêt scientifique pour les aérosols de Titan et de mes compétences de physico-chimie analytique, j'ai choisi de piloter la caractérisation des propriétés physiques et chimiques des tholins.

De plus, pour mener à bien l'ensemble de nos objectifs, nous avons développé de nombreuses collaborations pour apporter au projet des compétences et un accès à des diagnostics physico-chimiques complémentaires de ceux que nous avons au LATMOS. Si beaucoup de ces collaborations sont locales (e.g. Observatoire de Meudon, UVSQ, UPMC, IPSL, Ecole Centrale Paris), nous en avons également développé plusieurs au niveau national (e.g. Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble, Groupe de Recherche sur l'Energie des Milieux Ionisés) et international (e.g. Lunar and Planetary Laboratory (USA), Institut Polytechnique de Lisbonne (Por.)). Il faut enfin souligner que notre équipe est composée exclusivement d'enseignants chercheurs et que le soutien de personnels techniques, de doctorants, de post-doctorants, et de stagiaires de différents niveaux est

capitale dans l'obtention des résultats passés et à venir. C'est pour cela que nous avons déjà reçus dans l'équipe plusieurs dizaines d'étudiants pour lesquels PAMPRE a pu servir d'outil de recherche, mais également bien souvent d'outil pédagogique.

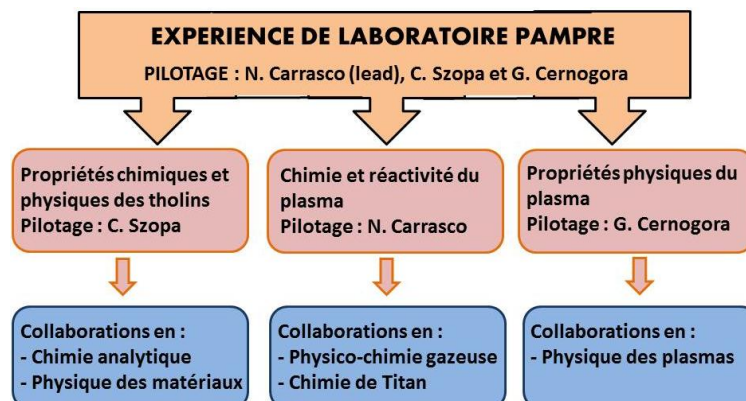


Figure 9 : Schéma de l'organisation actuelle du projet PAMPRE

### Propriétés physico-chimiques des tholins de PAMPRE

#### *Composition et structure chimique*

Depuis le montage et la mise en œuvre du dispositif expérimental, je travaille à la caractérisation chimique des tholins produits avec PAMPRE. L'ensemble de ces analyses ont été menées *ex situ* après le prélèvement des tholins dans le réacteur. Ces analyses peuvent être séparées en deux catégories :

- les analyses directement corrélées à l'interprétation de données instrumentales des sondes Cassini et Huygens ;
- les analyses destinées à caractériser de manière précise la sensibilité des propriétés physico-chimiques des tholins à leurs conditions de production. Ce dernier point est particulièrement important car la transposition des résultats obtenus en laboratoire à l'atmosphère de Titan requiert une connaissance satisfaisante des conditions expérimentales dans lesquelles les tholins sont produits, alors que ce type d'études n'a été que très rarement mené auparavant et dans des conditions expérimentales variant peu. Or nous avons mis en évidence grâce à nos études, une influence significative des conditions expérimentales sur la nature des tholins produits. Les principaux paramètres expérimentaux étudiés jusqu'à aujourd'hui ont été la pression, l'énergie injectée dans le gaz, et la concentration de méthane dans le milieu réactif.

Dès 2004, j'ai focalisé en premier lieu l'analyse chimique à la Pyrolyse-Chromatographie en Phase Gazeuse-Spectrométrie de Masse pour soutenir mon travail de traitement et d'interprétation des données de l'expérience spatiale ACP qui devait effectuer ses mesures en janvier 2005, mais également pour évaluer l'influence de conditions de production (essentiellement la quantité de CH<sub>4</sub> présente dans le mélange réactionnel) sur la composition des tholins. Les premiers pyrogrammes obtenus (Szopa, Cernogora et al. 2006), ont mis en évidence que les principales molécules produites par la décomposition de la phase solide sont des hydrocarbures, des nitriles et quelques amines, en adéquation avec ce qui avait été obtenu par la pyrolyse d'autres types de tholins par d'autres équipes (voir pour exemple (Khare, Sagan et al. 1984; Ehrenfreund, Boon et al. 1995; Coll, Coscia et al. 1997; Coll, Navarro-González et al. In press). Bien que l'influence de ce travail sur le traitement des données de l'expérience ACP ait été limité en raison du peu d'espèces chimiques détectées par les instruments de la sonde Huygens, j'ai mis en évidence que la technique analytique utilisée était loin de permettre la détermination de la structure moléculaire des tholins, ainsi que de comparer strictement leur composition avec ceux d'autres tholins. En conséquence, j'ai initié un travail d'extension et de diversification de la nature des analyses physico-chimiques des tholins en développant des collaborations au niveau national et international. Ce travail se poursuit aujourd'hui au sein de l'équipe PAMPRE dans les différentes voies d'étude que nous avons entrepris de mener (Figure 10).



Les principaux axes des investigations actuelles portent sur :

- la composition élémentaire et isotopique permettant de déterminer la nature des éléments composant les tholins.
- la fonctionnalité chimique afin de déterminer la nature des liaisons entre atomes existant dans les tholins, et les fonctions moléculaires terminales qui sont généralement les plus réactives du point de vue chimique.
- la structure moléculaire pour déterminer la nature des molécules présentes dans les oligomères qui composent les tholins.

Compte tenu de la multitude des études effectuées et de la quantité importante de données obtenues par l'équipe PAMPRE, je résumerai ici les principaux résultats obtenus.

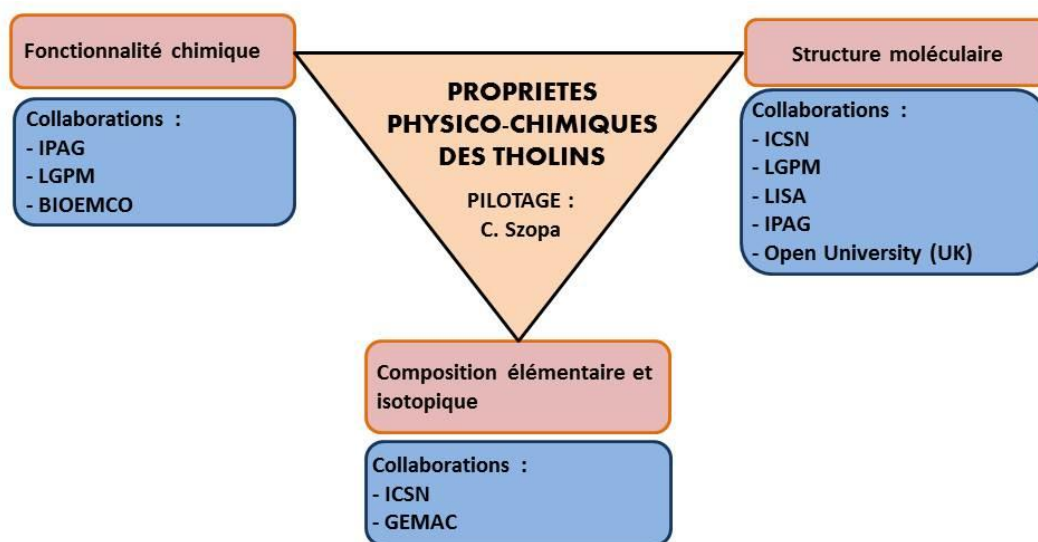


Figure 10 : Schéma de l'organisation de l'étude des propriétés chimiques des tholins

#### Composition élémentaire

L'étude de la composition élémentaire des tholins, soit par une méthode globale soit par une analyse locale en Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS), montre globalement des rapports entre les atomes de carbone, d'azote et d'hydrogène proches de ceux obtenus pour des tholins générés par d'autres dispositifs expérimentaux utilisant des décharges électriques, à savoir C/N~1 à 2 et C/H~0,7 à 1 en fonction des conditions expérimentales utilisées. Les résultats les plus intéressants concernant ces analyses sont :

- un fort taux d'incorporation de l'azote dans les tholins, quelle que soit la concentration de méthane.
- une évolution continue de ces rapports lorsque nous faisons varier la quantité initiale de méthane introduit dans le gaz réactif (afin de simuler différentes couches de l'atmosphère de Titan ou une évolution temporelle aux échelles de temps géologiques). En effet, l'augmentation de cette concentration jusqu'à 10% induit une augmentation de l'incorporation de l'hydrogène et une diminution de l'incorporation d'azote.

En conséquence, nous devons étudier une chimie fortement liée à l'azote qui est mal connue car très différente de celle de l'environnement terrestre. De plus, nous avons pu observer une influence significative de la concentration de méthane sur la composition des tholins, qui se traduit également par une modification de l'apparence des tholins dans le domaine de rayonnement visible. En effet, la couleur des tholins change du jaune orangé au brun foncé au fur et à mesure de la diminution de la concentration de méthane dans le mélange réactif. Cette modification peut s'expliquer par une modification de la structuration des éléments entre eux dans les tholins, ainsi que par une modification de la morphologie des tholins.

#### Fonctionnalités chimiques

Pour aller plus en avant, nous avons donc poursuivi en étudiant les fonctionnalités chimiques présentes dans les tholins à l'aide de différentes techniques spectrales adaptées. Cependant, nous avons rapidement pris conscience de la difficulté de cette tâche en raison du fait que nous étudions de la matière condensée (solide) dans laquelle de nombreuses interactions entre atomes voisins génèrent des élargissements significatifs des bandes spectrales. C'est pourquoi nous avons exploré

plusieurs voies complémentaires afin d'augmenter nos chances d'attribution. Les deux principales techniques utilisées ont été la spectroscopie infrarouge, effectuée en collaboration avec l'Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG) et le Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux (LGPM) de l'École Centrale de Paris (Quirico, Montagnac et al. 2008; Derenne, Coelho et al. In press), la spectroscopie Raman, effectuée avec l'IPAG, et la résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide effectuée avec le laboratoire de Biogéochimie et Ecologie des Milieux Continentaux (BioEMCO). Pour chacune de ces analyses, notre volonté était de travailler directement sur les tholins, sans aucun traitement préalable afin d'éviter quelque altération que ce soit de la composition chimique.

Les principales fonctions chimiques mises en évidence au travers de ces études sont des groupements alkyls terminaux ou présents dans le squelette carboné, et des fonctions incluant l'azote (Figure 11). La nature de ce dernier type de fonction est fortement débattue dans la communauté car elles sont importantes pour la compréhension de la manière dont l'azote est inclus dans les tholins, et également pour estimer la nature de la réactivité des tholins. La fonction amine est par exemple importante dans la formation d'acides aminés. Nos études ont ainsi permis de mettre en évidence que les fonctions majoritaires incluant l'azote sont la fonction cyanide (CN), et la fonction amine (NH<sub>2</sub>). D'autres fonctions azotées avancées par d'autres travaux, sont montrées être minoritaires dans nos tholins de Titan voire probablement non existantes, comme la fonction carbodiimide (CNC). Mais l'apport le plus intéressant de cette étude est la mise en évidence, pour la première fois, de l'inclusion de l'azote dans des cycles aromatiques, dont vraisemblablement des cycles C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ce qui est particulièrement intéressant du point de vue de l'exo/astrobiologie puisque les bases puriques et pyrimidiques utilisées par le vivant sont constituées de ce type d'hétérocycles aromatiques.

Ces études ont également montré l'importance de la quantité de méthane disponible dans le mélange réactionnel puisque l'augmentation de sa concentration s'accompagne d'une diminution de l'insaturation des chaînes carbonées. De fait, les chaînes carbonées qui composent l'oligomère sont beaucoup moins connectées chimiquement entre elles, et la formation de cycles aromatiques est défavorisée, contribuant à une modification structurale significative. C'est probablement cette modification structurale qui est en grande partie responsable du changement de couleur des tholins dans le domaine visible lorsque la quantité de méthane du mélange réactif est modifiée. Ce résultat permet de faire l'hypothèse que si des tholins sont produits à différentes altitudes de l'atmosphère de Titan, pour lesquelles les concentrations de méthane sont différentes (Niemann, Atreya et al. 2005), alors plusieurs types d'aérosols pourraient exister. De même, la concentration de méthane dans l'atmosphère ayant pu varier à l'échelle des temps géologiques d'après certains modèles, la nature chimique des aérosols produits à différentes époques a donc pu également varié. En conséquence, la composition des aérosols pourrait servir de traceur de leurs conditions de formation, lié soit à des environnements de production différents sur Titan, soit à des époques de production différentes.

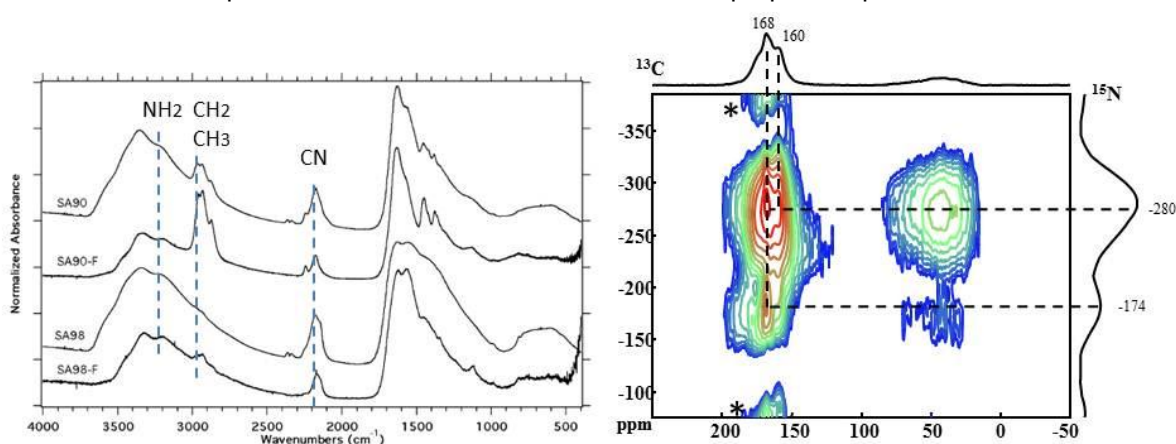


Figure 11 : Spectres infrarouge (à gauche) de tholins de Titan produit avec 2 et 10% de méthane dans le mélange de gaz initial, et spectre RMN 2D <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N-<sup>13</sup>C CP MAS de tholins produits avec 10% de méthane (à droite). Les résultats concordants montrent que l'azote est essentiellement intégré dans les tholins sous forme de fonctions nitriles ou amines. De plus, elles laissent penser également à leur incorporation dans des cycles hétéroaromatiques.

### Structure moléculaire

Le plus grand challenge à relever dans la caractérisation chimique des tholins est de déterminer la structure des molécules qui composent les tholins. Cette tâche est rendue complexe par la nature du matériau qui compose les tholins, qui est un agglomérat de molécules volatiles et de macromolécules. Comme pour les fonctionnalités chimiques, compte tenu de la complexité chimique des tholins, notre équipe s'est orientée vers une approche multi-analytique afin d'obtenir des informations complémentaires que nous pouvons comparer pour conforter nos identifications. Les principales approches utilisées ont été la pyrolyse-CPG-SM, que nous réalisons au LATMOS et au LGPM, et la spectrométrie de masse à haute résolution (HR-SM) que nous effectuons en collaboration avec l'IPAG et l'Institut de Chimie des Substances Naturelles (ICSN). Si la première technique nous permet d'analyser principalement la fraction volatile des tholins, la seconde permet l'analyse des composés moléculaires pouvant avoir des masses moléculaires élevées. De plus, elle fournit la masse de ces molécules avec une précision suffisante pour déterminer la composition élémentaire de molécules (Figure 12).

Ces analyses montrent toutes deux une forte incorporation de l'azote dans les molécules. Parmi les molécules volatiles les plus abondantes détectées par pyr-CPG-SM, nous trouvons des nitriles, des hydrocarbures et quelques cycles monoaromatiques. Ceci tendrait à confirmer que les tholins ne sont pas générés par la formation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) excepté si de ces HAPs sont de grande taille, ce qu'excluent des mesures de microscopie à transmission. Les mesures de spectrométrie à haute résolution montrent quant à elle que la partie soluble des tholins est composée de molécules dont la masse peut atteindre jusqu'à  $m/z=500$  environ. Ceci confirme que des macromolécules sont présentes dans les tholins. Comme l'ont montré Carrasco et al. ((Carrasco, Schmitz-Afonso et al. 2009)), lorsque nous étudions finement ces spectres, on remarque que ces macromolécules peuvent être séparées en un nombre de familles chimiques limitées, les molécules d'une même famille chimique ne se différenciant que par l'ajout d'un motif chimique (e.g. un groupement alkyl typiquement). Ceci laisse présager que la croissance des molécules qui composent les tholins pourrait s'effectuer de manière relativement linéaire.

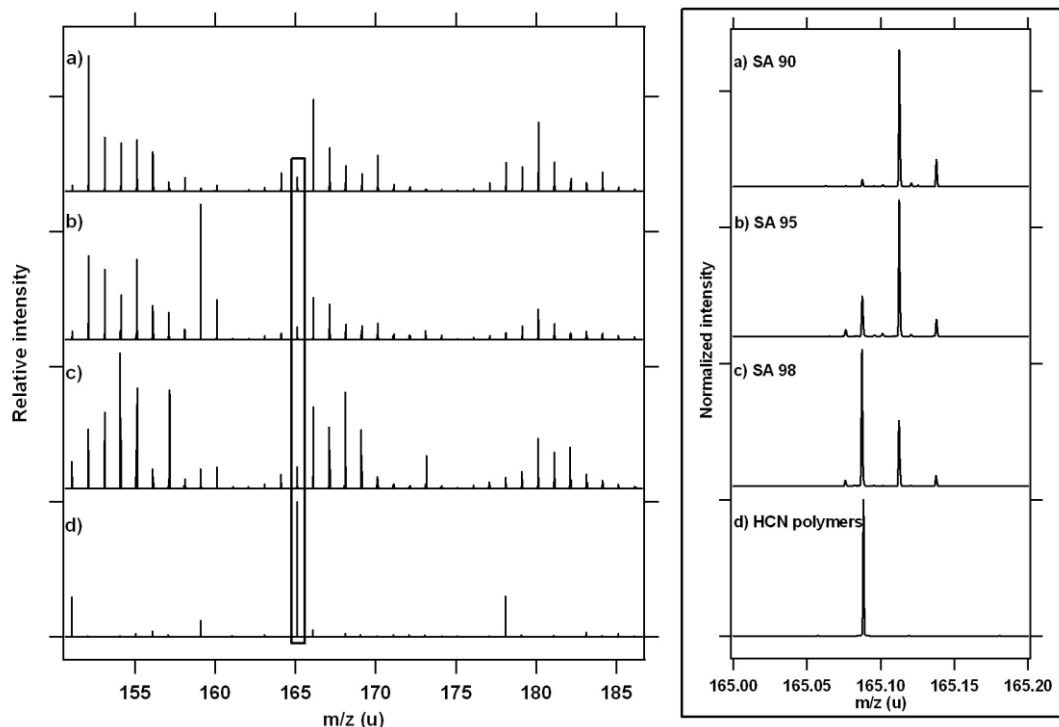


Figure 12 : Comparaison de spectres de masse obtenus en ESI-Orbitrap, pour différents tholins produits avec différentes quantités de méthane (2% de  $CH_4$  pour l'échantillon SA98, 5% pour SA95 et 10% pour SA90) et un polymère de HCN.



De plus, notre équipe associée à des collaborateurs du Lunar and Planetary Laboratory (LPL, Arizona, USA) a pu mettre en évidence, en couplant des analyses par SM-HR et CPG-SM, que parmi les molécules composant la partie soluble des aérosols, nous pouvons identifier des bases puriques et des acides aminés, le gaz réactif ayant été initialement dopé avec du C<sup>18</sup>O, principal composé oxygéné de l'atmosphère de Titan. Si nous ne pouvons malheureusement pas certifier que les composés oxygénés ne sont pas produits à partir d'espèces contaminant le réacteur (e.g. vapeur d'eau) en raison de la présence d'au moins un atome d'<sup>16</sup>O dans ces composés, l'adénine qui ne contient pas d'oxygène est assurément formée à partir du CH<sub>4</sub> et du N<sub>2</sub> représentatifs de l'atmosphère de Titan (Horst, Yelle et al. 2012).

				%N <sub>2</sub>	P2CO	P2COi	P5CO	P5COi
				96.2	96.2	93.2	93.2	93.2
				2	2	5	5	5
				1.8	1.8 C <sup>18</sup> O	1.8	1.8 C <sup>18</sup> O	1.8 C <sup>18</sup> O
Name	Mass	Formula	Fig.					
Nucleotide base								
cytosine	111	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O	2	OT	OT	OT/GC-MS	OT	
uracil	112	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		OT	OT	OT/GC-MS	OT	
thymine	126	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		OT	OT	OT/GC-MS	OT	
adenine <sup>a</sup>	135	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub>	2	OT		OT/GC-MS		
guanine	151	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub> O		OT		OT/GC-MS		
Biological amino acid								
glycine	75	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>		OT		OT/GC-MS		
alanine	89	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>		OT		OT/GC-MS		
serine	105	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>		OT		OT		
proline	115	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>		OT		OT		
valine	117	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>		OT		OT		
threonine	119	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>		OT				
isoleucine/ leucine <sup>b</sup>	131	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>		OT		OT		
asparagine	132	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		OT		OT		
glutamine	146	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		OT		OT		
lysine	146	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		OT		OT		
histidine	155	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	2	OT		OT		OT
phenylalanine	165	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>		OT		OT		
arginine	174	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>		OT		OT		

Tableau 1 : Molécules d'intérêt pour l'exo/astrobiologie, détectées dans des tholins de Titan produits avec une fraction de CO injectée dans le mélange gazeux. OT et GC-MS signifient que l'espèce a été identifiée par Orbitrap ou GC-MS.

Cette étude montre donc le fort potentiel de la chimie atmosphérique de Titan à produire des molécules d'intérêt biologique hors solution, même si des études complémentaires doivent être menées en ce qui concerne les molécules oxygénées. Ce dernier résultat montre l'importance de la synergie entre les méthodes analytiques dans l'identification des molécules complexes qui composent les tholins.

Compte tenu de la complexité de la détermination de la structure moléculaire des espèces détectées par SM-HR en dépit de la connaissance de la structure élémentaire exacte de ces molécules, nous poursuivons donc l'association de l'analyse des spectres avec des techniques analytiques complémentaires. Les deux approches que nous mettons actuellement en œuvre est la fonctionnalisation-GC-MS et le couplage Chromatographie Liquide SM-HR (LC-SMHR), effectuées respectivement en collaboration avec A. Buch (ECP) et l'ICSN. La première technique doit permettre l'analyse et l'identification des molécules les plus légères observées grâce à la SM-HR et qui contiennent des fonctions chimiques ne permettant pas leur analyse directe par GC-MS, alors que la seconde technique doit permettre de simplifier l'analyse SM-HR en pré séparant les principales familles chimiques présentes dans la partie soluble. Ce travail est actuellement en cours et devrait fournir des résultats au cours de l'année 2013.

#### Propriétés morphologiques et optiques

Le second grand axe d'étude que nous explorons porte sur la morphologie des tholins et l'interaction des tholins avec le rayonnement. Ces paramètres sont importants car l'essentiel des informations que nous collectons aujourd'hui sur les aérosols de Titan sont liées à leur interaction avec le rayonnement solaire (i.e. absorption, diffusion). De plus, l'interprétation des mesures

spectrales des instruments de la sonde Cassini nécessite également une bonne connaissance des propriétés des aérosols pour améliorer l'interprétation des observations, par exemple en soustrayant la contribution des tholins pour dans le cadre de l'imagerie.

### Morphologie des tholins

La première propriété que nous étudions depuis l'origine du projet est la morphologie des tholins. Ce travail est effectué avec E. Hadamcik du LATMOS, et a été grandement porté par G. Alcouffe que j'ai co-encadré durant sa thèse au LATMOS. Comme pour la composition chimique des tholins, nous avons étudié la morphologie des tholins produits dans plusieurs conditions expérimentales compatibles avec l'atmosphère de Titan. A travers des observations par microscopie électronique à balayage que j'ai initiées, G. Alcouffe a montré que les tholins que nous formons sont sphériques avec des rayons typiques de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$  en fonction des conditions opératoires du plasma (Alcouffe, Cavarroc et al. 2010). Cette taille de particules est compatible avec des observations de diffusion de la lumière solaire par les aérosols de Titan, si des modèles d'agrégats fractals de monomères sphériques sont utilisés (Tomasko, Doose et al. 2008).

Compte tenu de ces résultats, nous avons alors mené, au travers du travail d'E. Hadamcik, des expériences d'étude de la diffusion lumineuse des tholins que nous produisons pour mener des comparaisons avec les observations. Ce travail a été mené *ex situ* avec des tholins collectés dans le réacteur PAMPRE. Il se trouve que via ce procédé, les particules sphériques interagissent pour former des agrégats. Or, d'après les modèles utilisés pour l'atmosphère de Titan, il semble que les aérosols existent sous forme d'agrégats de particules sphériques également. Les mesures de diffusion effectuées ont donc été menées sur des agrégats (Figure 13). En dépit des différences de longueurs d'ondes utilisées par les sondes spatiales pour effectuer l'observation de l'atmosphère de Titan, et celles utilisées pour le dispositif expérimental, nous observons par comparaison dans le domaine de rayonnement visible que les courbes de polarités obtenues en laboratoire à partir des tholins de PAMPRE sont fort semblables à celles obtenues par observations à distance. En conséquence, ceci nous conforte dans le fait que nous produisons des tholins dont la morphologie doit être proche de celle des aérosols de la haute atmosphère de Titan.

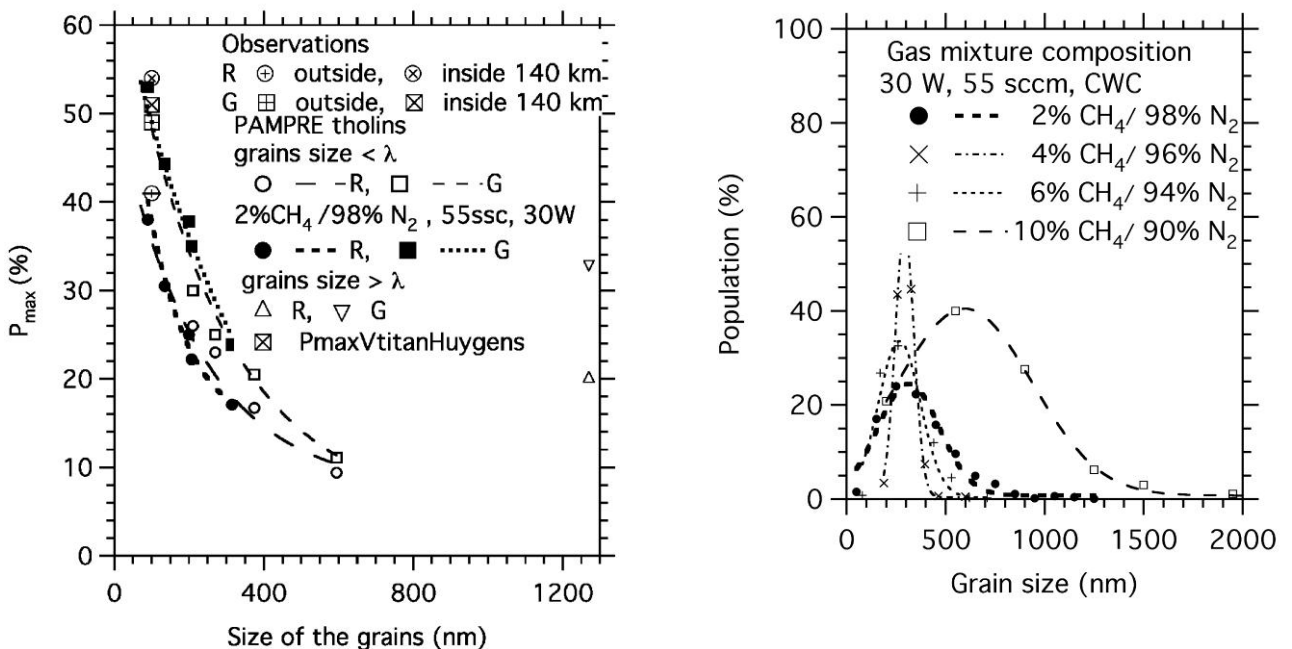


Figure 13 : A gauche : comparaison de la polarisation maximum ( $P_{max}$ ) obtenues en laboratoire pour des tholins de PAMPRE produits avec 2% de méthane, avec des données observationnelles extrapolées aux longueurs d'onde utilisées en laboratoire (632,8 nm pour R et 543,5 nm pour G). On constate un bon ajustement des observations avec les mesures de laboratoire.

A droite : distribution en taille des monomères de tholins produits avec différentes concentrations dans le mélange réactionnel initial.

### Constantes optiques

Enfin, nous avons également récemment débuté la détermination des constantes optiques des tholins de PAMPRE car c'est une donnée clé dans le traitement et l'interprétation des observations optiques. Ce travail a été mené par des post-doctorants (E. Sciamma-O'Brien et A. Majhoub) que nous avons recrutés à l'aide d'une ANR jeunes chercheurs pilotée par N. Carrasco. Le Pr P.R. Dahoo du LATMOS, a été incorporé à l'équipe pour son expertise dans le domaine des matériaux et de l'ellipsométrie, technique utilisée dans la détermination des constantes optiques des matériaux. Les premiers résultats obtenus récemment (Sciamma-O'Brien, Dahoo et al. 2012), sur un seul type de tholins (produits avec un mélange contenant 5% de méthane) que nous avons produits, montrent que si la tendance d'évolution globale des indices optiques réel et imaginaire est semblable à celle obtenue pour des tholins produits avec d'autres expériences de laboratoires, ou celle des aérosols de Titan déduite des observations, il existe des différences ponctuelles à certaines longueurs d'onde, ainsi qu'une différence dans la valeur absolue de ces indices. En conséquence, nous ne pouvons pas conclure que nos tholins ont des indices optiques identiques à ceux des aérosols de Titan d'après les données actuelles. Nous avons cependant constaté qu'il existe une différence des valeurs d'indices déterminés pour des tholins obtenus à partir de différents dispositifs expérimentaux, dans des conditions opératoires différentes (Figure 14). En conséquence, ceci indique que la valeur des indices optiques est dépendante du dispositif expérimental et des conditions opératoires. C'est pourquoi nous poursuivons nos investigations sur les indices optiques par l'étude de différents tholins de PAMPRE produits dans des conditions différentes, afin de voir l'influence de ces conditions sur les valeurs d'indice optique. Enfin, il faut souligner que les indices optiques des aérosols de Titan ont été obtenus à partir des observations et de modèles qui introduisent des paramétrisations. Ces dernières introduisent des incertitudes dans les valeurs d'indice optique des aérosols qui pourraient également expliquer la différence de valeur absolue entre les indices optiques des aérosols et ceux des tholins de PAMPRE.

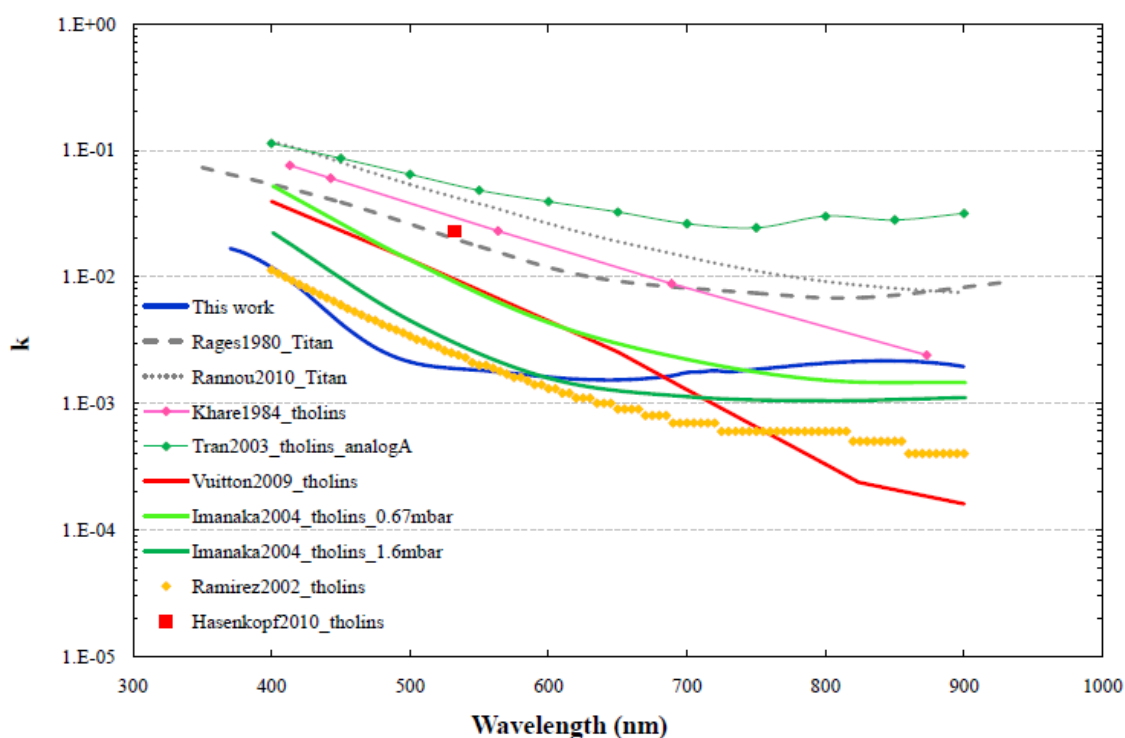


Figure 14 : Comparaison de l'évolution de l'indice de réfraction complexe  $k$  de tholins de PAMPRE, produits avec 5% de méthane dans le mélange initial, avec celles obtenues par d'autres équipes sur différents types de tholins.

### Formation et croissance des tholins dans le plasma RF

L'étude des conditions de formation et de croissance des tholins dans le plasma est importante afin de déterminer les mécanismes qui amènent à leur formation. Elle doit permettre également de pouvoir transposer au mieux les résultats que nous obtenons en laboratoire à l'atmosphère de Titan. Trois axes d'étude principaux et complémentaires ont été choisis : 1. les propriétés physiques du

plasma ; 2. la chimie du plasma ; 3. la croissance des tholins. Une grande partie de ces travaux ont été réalisés dans le cadre de la thèse de G. Alcouffe et de T. Gautier (UVSQ).

Je ne détaillerai pas ici l'étude des propriétés physiques du plasma, menée en collaboration avec des collègues du Groupe de Recherche sur l'Energie des Milieux Ionisés (GREMI), de l'Institut Polytechnique de Lisbonne (Por.) à et de l'Université de Porto (Por.), n'ayant que très peu participé à cette activité, et ce juste au tout début du projet PAMPRE.

### *Chimie du plasma*

La composition chimique et la réactivité du plasma sont à la base des processus de génération des tholins, et de leurs propriétés chimiques. Aussi, la caractérisation de l'évolution chimique du plasma est un élément clé dans la détermination de la nature chimique des tholins, mais surtout des processus chimiques impliqués dans la formation et la croissance des tholins. Nous étudions par conséquent la composition chimique du plasma et son évolution au travers des deux méthodes complémentaire déjà employées pour l'étude des tholins, à savoir une étude *in situ* en temps réel de la composition du plasma, et une étude *ex situ* des gaz piégés en aval du réacteur.

Si l'analyse *in situ* en temps réel est a priori l'étude qui présente l'intérêt le plus important pour répondre à notre objectif, elle souffre cependant du manque de sensibilité des techniques analytiques que nous pouvons mettre en œuvre dans ce cadre. Nous utilisons en effet deux techniques spectroscopiques, à savoir la spectrométrie de masse et la spectroscopie optique d'émission, qui ne permettent d'observer que les espèces majoritaires présentes dans le plasma, à savoir le méthane et l'azote ainsi que des produits primaires de réaction. La spectroscopie optique d'émission ne nous permet malheureusement pas d'obtenir d'informations sur beaucoup d'espèces, et ces données sont souvent insuffisantes pour mener à bien un travail quantitatif. C'est pourquoi cette technique est plutôt utilisée pour l'étude des propriétés physiques du plasma.

En revanche, la spectrométrie de masse permet d'opérer un suivi quantitatif de l'évolution de la concentration des espèces majoritaires au cours de temps une fois le plasma déclenché. L'étude de cette étude, opérée par E. Sciamma-O'Brien au cours de son post-doctorat au LATMOS (Sciamma-O'Brien, Carrasco et al. 2010), a permis de mettre en évidence que le méthane n'était pas intégralement consommé lorsque le plasma était allumé, et que sa concentration atteignait un état quasi-stationnaire au bout de quelques dizaines de secondes de fonctionnement. La concentration quasi-stationnaire atteinte est dépendante de la concentration initiale de méthane injectée dans le mélange gazeux. L'existence de ce méthane « de fond » et sa concentration sont des paramètres importants dans la réactivité du plasma, et le résultat le plus saisissant lié à ce paramètre est la variabilité du taux de production des tholins dans le plasma en fonction de la concentration de méthane. Il apparaît que le taux maximum de production est obtenu pour une concentration initiale de méthane dans le mélange gazeux de 5% qui aboutit à une concentration quasi-stationnaire de 2% lors du fonctionnement du plasma (Figure 15). Or cette concentration correspond à la concentration moyenne de méthane dans l'atmosphère de Titan. Il est évident que les processus de production des aérosols de Titan et des tholins de PAMPRE ne sont pas identiques, cependant ce résultat montre la possibilité que le taux de production des aérosols de Titan soit variable avec la concentration de méthane qui peut varier soit spatialement, soit temporellement dans l'atmosphère. Au-delà du méthane, nous pouvons également observer quelques produits primaires de réaction avec cette technique, notamment les hydrocarbures contenant deux atomes de carbone, ou l'acide cyanhydrique. Cependant, ces composés ont des fragments moléculaires dont les masses sont identiques ou proches de celles des fragments de  $N_2$  et  $CH_4$ . Par conséquent leur étude est rendu complexe par ce recouvrement. Elle est cependant actuellement en cours.

Compte tenu de nos connaissances de la réactivité de ce type de plasma, et d'études de productions de tholins antérieures à la nôtre, nous savons que de nombreux composés sont produits dans ce type de décharge réactive. Aussi, nous avons cherché à compléter la caractérisation *in situ* de la chimie du plasma par l'utilisation de l'analyse *ex situ* des gaz produits. A cette fin, nous avons procédé au piégeage cryogénique à azote liquide des gaz sortant de l'expérience pour les analyser. Cette technique peut entraîner des biais dans la détermination de la nature des espèces présentes dans le plasma car certaines ont une réactivité (ions, radicaux) qui ne permet pas leur conservation dans le piège cryogénique. Cependant, elle permet d'accumuler une quantité suffisante de matière

pour procéder à une analyse d'espèces peu concentrées dans le plasma. Nous pouvons faire l'hypothèse qu'au premier ordre, les espèces analysées par ce moyen sont les espèces majoritaires présentes dans le plasma, les espèces réactives étant par définition peu concentrées. Cette étude a été essentiellement menée par T. Gautier au cours de sa thèse au LATMOS.

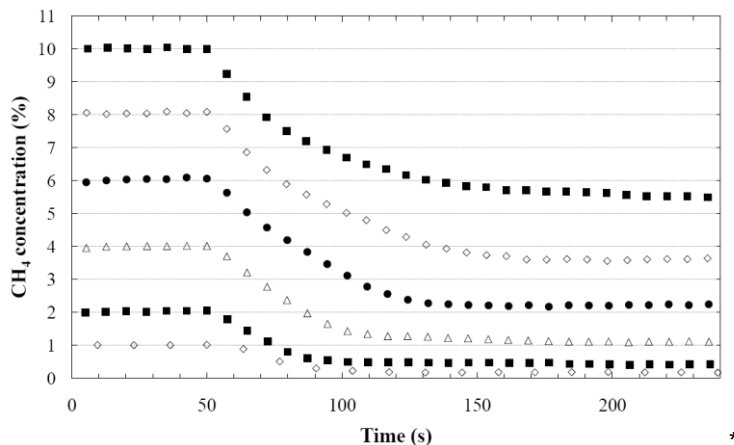


Figure 15 : Evolution de la concentration de méthane dans le plasma réactif en fonction du temps pour différentes concentrations initiales de méthane. On observe l'établissement rapide d'un régime stationnaire à partir du démarrage du plasma à  $t=50$  s.

Nous avons pu mettre en évidence la présence de plusieurs dizaines d'espèces moléculaires réparties en trois catégories principales (Gautier, Carrasco et al. 2011) : les nitriles ; les hydrocarbures saturés et insaturés ; les composés aromatiques qui sont essentiellement azotés (Tableau 1). Le nombre important d'espèces azotées semble indiquer qu'ils doivent être des éléments clé dans la croissance des molécules qui permettent la formation des tholins de Titan. En revanche, il reste difficile de définir à partir de ces expériences la part relative prise par les espèces chimiques linéaires et les espèces aromatiques dans la formation et la croissance des tholins. C'est pourquoi nous poursuivons ces investigations sur la matière gazeuse pour mieux caractériser ces différentes voies réactionnelles. De plus, ces analyses chimiques nous ont permis de développer un modèle prédictif de la concentration des nitriles linéaires en fonction du nombre d'atomes de carbone intégrés dans la chaîne. Ce modèle s'ajuste correctement avec les mesures faites dans l'atmosphère de Titan concernant les nitriles les plus légers, ce qui permet d'imaginer que ce modèle doit pouvoir fournir une estimation de la concentration des nitriles linéaires plus lourds qui n'ont pas été observés jusqu'à présent. Ce type d'outil prédictif est important pour orienter les observations actuelles ou futures.

#### Formation et croissance des tholins

A l'instar de ce que nous avons fait *ex situ*, nous avons tenté d'étudier la diffusion de la lumière par les tholins formés dans le plasma. Une telle étude, menée en temps réel, est destinée à comprendre de quelle manière les particules croissent en taille dans le plasma, et à comparer les propriétés morphologiques des tholins de PAMPRE avec celles des aérosols de Titan déduites d'observations. Cependant, la mise en place d'une telle mesure sur le réacteur PAMPRE s'est vite avérée très complexe. Nous avons donc procédé à ce type d'étude, durant la thèse de G. Alcouffe, en nous limitant à un nombre d'angle de phase extrêmement limité. Pour compléter ces mesures limitées, nous avons également choisi de collecter les tholins à l'issue d'expériences menées avec des durées d'activation croissantes du plasma. Ainsi, nous avons pu étudier la cinétique de croissance des tholins dans le plasma.

Cette étude a permis de montrer que la cinétique de croissance des tholins dans le plasma dure environ 100 s dans les conditions utilisées. La taille minimum des particules que nous arrivons à détecter par collecte est légèrement inférieure à 100 nm de diamètre (Figure 16). En dessous, nous n'observons pas de particules ce qui peut avoir plusieurs explications. Par exemple, la chimie du plasma ne dure pas suffisamment longtemps pour produire des particules solides, ou les particules

produites, du fait de leur faible masse, sont entraînées par le gaz. Ceci permet de contraindre un peu mieux les limites de formation des tholins à partir de la phase gazeuse, mais nous sommes probablement loin d'avoir atteint la transition que nous cherchons à caractériser. De plus, même si nous comptons étudier la composition des tholins de tailles différentes que nous avons produits au cours de ces expériences, nous n'avons pas encore pu le faire car la quantité de tholins de petite taille produits a été insuffisante. Le temps nécessaire pour produire les particules de plus petite taille est en effet relativement long (plusieurs jours).

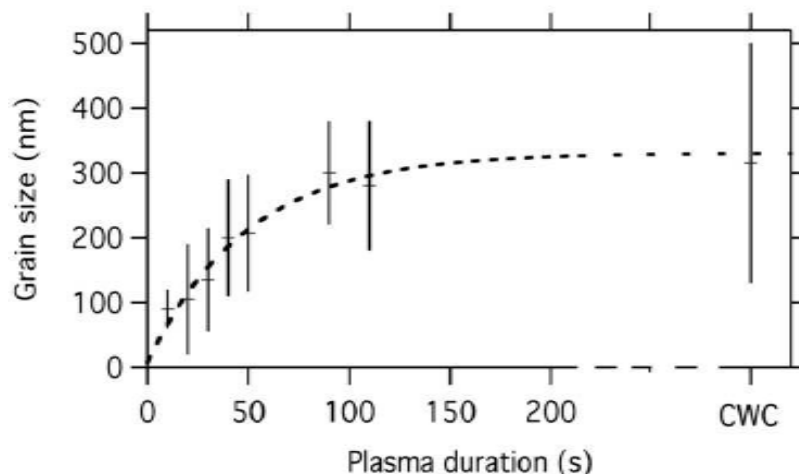


Figure 16 : Evolution de la taille des tholins produits avec PAMPRE en fonction du temps d'activation du plasma. Pour ces expériences, le plasma est pulsé à un temps fixe pour limiter la durée de la chimie de production des tholins.

#### Conclusions sur l'apport de l'expérience PAMPRE sur notre connaissance des aérosols de Titan

L'expérience PAMPRE, utilisant un plasma froid radio-fréquence à couplage capacitif, est un nouveau moyen d'étudier la chimie globale de l'atmosphère de Titan, et en particulier ses aérosols. Les expériences que nous menons depuis près de 10 ans avec ce dispositif expérimental nous ont apporté une connaissance sur la chimie gazeuse qui initie la formation des tholins, ainsi que sur la croissance et les propriétés physico-chimiques de ces tholins. Nous avons ainsi pu générer des informations utilisées pour traiter des données observationnelles (e.g. expériences ACP et VIMS de la mission Cassini-Huygens), ou des prédictions sur la chimie et les propriétés physico-chimiques des aérosols de Titan.

Le travail effectué jusqu'à aujourd'hui n'a cependant pas encore permis de mettre en évidence la transition entre la phase gazeuse et les tholins. De plus notre connaissance sur la composition structurale des tholins est encore loin d'être complète, et ce en dépit de progrès en cours, permis par l'utilisation de mesures par spectrométrie de masse haute résolution. Enfin, nous avons fait le constat que les conditions (physiques et chimiques) dans lesquelles étaient produits les tholins influaient de manière notable sur leurs propriétés physico-chimiques. Ces différences se retrouvent également dans la comparaison des propriétés des tholins produits par PAMPRE avec celles des tholins d'autres simulations expérimentales. Il apparaît donc clair qu'une étude systématique de l'influence des paramètres expérimentaux sur les propriétés des tholins générés soit capitale pour interpréter ces différences, et pouvoir transposer au mieux les résultats que nous obtenons à l'atmosphère. Si une telle approche a été brièvement abordée par H. Imanaka ((Imanaka, Khare et al. 2004)) avec un plasma à couplage inductif, et par B. Tran sur la photochimie ((Tran and al. 2005)), aucun travail exhaustif n'a été mené jusqu'à ce jour. C'est pourquoi une grande partie du travail que nous devons mener avec PAMPRE aujourd'hui porte sur cet aspect. Si nous avons porté nos principaux efforts sur l'influence de la concentration de méthane dans le mélange réactif initial, nous devons progresser dans les conditions physiques dans lesquelles nous menons nos expériences. Principalement, la température pourrait avoir un impact sur la cinétique chimique, et donc sur l'ensemble du processus de formation et de croissance des aérosols. C'est donc un champ d'étude que nous devons développer dans les années à venir. De plus, nous effectuons l'essentiel de nos analyses de tholins *ex situ* ce qui nécessite un contact des échantillons avec l'air ambiant, induisant une contamination

par des espèces oxygénées. Aussi, même si l'influence de cette contamination est incertaine, il sera important dans l'avenir de limiter cette contamination, soit par l'utilisation de techniques d'analyses in situ dans le plasma, soit dans le développement de technique de prélèvement et d'analyse résolvant ce problème.

L'ensemble de ces efforts nous permettra de nous rapprocher au plus près de l'atmosphère de Titan, et ainsi d'analyser la physico-chimie actuellement en activité, mais également probablement de pouvoir estimer l'évolution que peut avoir cette chimie en fonction des endroits et des époques à laquelle elle prend place.

Compounds detected in	Formula	Peak identification in	Detected in Titan	Detected in simulated
<b>Nitrogen bearing compounds</b>				
Hydrogen cyanide	HCN	6	a	b,c
Ammonia	NH <sub>3</sub>	4	a	b
Ethanedinitrile	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	5	a	b,c
Methyl isocyanide	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N	13	a	
Acetonitrile	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	17	a	b,c,d
Propiolonitrile	HC <sub>3</sub> N	16	a	b,d
2-Propenenitrile	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	19	a	c
Propanenitrile	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	23	a	c
2-methylpropanenitrile	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N	25		c
Butanenitrile	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N	27		c
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N isomer	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	24	a	
Butanedinitrile	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>			
Butanenitrile,3-dimethyl	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N			
<b>Hydrocarbons</b>				
C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N isomer	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N			
Pentanenitrile	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N			
Pentanedinitrile	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>			
Acetylene	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2	a	b,c,d
Ethylene	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1	a	b,c,d
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3	a	b,c,d
Allene	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	8		b,c
Propyne	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	9	a	b,c,d
Propene	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		a	c,d
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	7	a	b,c,d
1-Buten-3-yne	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	14		c
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> isomer	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	18	a	c,d
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> isomer	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	12		c,d
n-Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	15		c,d
i-Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	11		c,d
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> isomer	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	22		c
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> isomer	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	20		c,d
n-Pentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	21		c,d
<b>Aromatic species</b>				
Tetrazolo[1,5-b]pyridazine	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	26		
Triazine	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub>			
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		a	c,d
Pyrrole	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N			
<b>Other species</b>				
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	10		
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH			
Acetone	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O			

Tableau 2 : Liste des molécules volatiles piégées en aval du réacteur PAMPRE générant un plasma réactif N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>(5%), comparée aux molécules volatiles détectées par d'autres expériences simulant la chimie de l'atmosphère de Titan (a : Cui et al., 2009 (Cui and al. 2009); Robertson et al., 2009 (Robertson and al. 2009); Vuitton et al., 2007 (Vuitton, Yelle et al. 2007); b : Bernard et al., 2003(Bernard, Coll et al. 2003) ; c : Ramirez et al., 2001 (Ramirez, Navarro-Gonzalez et al. 2001); Ramirez et al., 2005 (Ramirez and al. 2005); d : Tran et al., 2005 (Tran and al. 2005)). Les numéros de pics correspondent aux pics chromatographiques détectés et reportés dans Gautier et al., 2011 (Gautier, Carrasco et al. 2011)).

### Articles en lien avec cette partie avec une contribution personnelle

1. 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** (2006) 394-404.
2. Nguyen M.-J., Raulin F., Coll P., Derenne S., Szopa C., Cernogora G., Israel G., Bernard J.-M., Carbon isotopic enrichment in Titan's tholins? Implications for Titan's aerosols, *Planetary and Space Science*, **55** (2007) 2010-2014
3. Nguyen M.-J., Raulin F., Coll P., Derenne S., Szopa C., Cernogora G., Israel G., Bernard J.-M., From Titan's tholins to Titan's aerosols: Isotopic study and chemical evolution at Titan's surface, *Advances in Space Research*, **42** (2008) 48-53
4. Quirico E., Montagnac G., Lees V., McMillan P.F., Szopa C., Cernogora G., Rouzaud J.-N., Simon P., Bernard J.-M., Coll P., Fray N., Minard R.D., Raulin F., Reynard B., Schmitt B., New experimental constraints on the composition and structure of tholins, *Icarus*, **198** (2008) 218-231
5. Carrasco N., Schmitz-Afonso I., Bonnet J.-Y., Quirico E., Thissen R., Dutuit O., Bagag A., Laprevote O., Buch A., Giuliani A., Adande G., Ouni F., Hadamcik E., Szopa C., Cernogora G., Chemical Characterization of Titan's Tholins: Solubility, Morphology and Molecular Structure Revisited, *Journal of Physical Chemistry A* **113** (2009) 11195-11203
6. Hadamcik E., Renard J.-B., Alcouffe G., Cernogora G., Lévassieur-Regourd A. C., Szopa C., Laboratory light scattering measurements with Titan's aerosols analogues produced by dusty plasma, *Planetary and Space Science* **57** (2009) 1631-1641
7. Alcouffe G., Cavarroc M., Cernogora G., Ouni F., Jolly A., Boufendi L., Szopa C., Capacitively coupled plasma used to simulate Titan's atmospheric chemistry, *Plasma Sources Science and Technology* **19** (2010) 015008
8. Sciamma-O'Brien E., Carrasco N., Szopa C., Buch A., Cernogora G., Titan's atmosphere: An optimal gas mixture for aerosol production ?, *Icarus* **209** (2010) 704-714
9. Vuitton V., Bonnet J.-Y., Frisari M., Thissen R., Quirico E., Dutuit O., Schmitt B., Le Roy L., Fray N., Cottin H., Sciamma-O'Brien E., Carrasco N., Szopa C., Very high resolution mass spectrometry of HCN polymers and tholins, *Faraday Discussions* **147** (2010) 495-508
10. Gautier T., Carrasco N., Buch A., Szopa C., Sciamma-O'Brien E., Cernogora G., Nitrile gas chemistry in Titan's atmosphere, *Icarus* **213** (2011) 625-635
11. Horst S.M., R.V. Yelle, et al., Formation of amino acids and nucleotide bases in a Titan atmosphere simulation experiment, *Astrobiology* **12** (2012).
12. Derenne, S., C. Coelho, C. Anquetil, C. Szopa, P. McMillan, E. Quirico, C. Bonhomme, A new insight in tholin chemical structure through  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  solid state nuclear magnetic resonance, *Icarus* (sous presse).

### Principales sources de financements obtenues avec une contribution personnelle

Financement de l'ANR, proposition jeunes chercheurs sur la Chimie Atmosphérique de Titan (CAT), co-proposant avec N. Carrasco (LATMOS), A. Buch (LGPM) et R. Modolo (LATMOS).

Financements du Programme National de Planétologie. Plusieurs fois proposant ou co-proposant depuis 2004.

Financement du Groupe de Recherche Exobiologie, proposant en 2006.

### III.1.5. Approches complémentaires dans l'étude de la physico-chimie de l'atmosphère de Titan

Si PAMPRE est actuellement l'outil principal que j'utilise dans l'étude de Titan avec mes collègues d'équipe, nous sommes conscients de biais expérimentaux qui peuvent exister dans la technique que nous utilisons, comme par exemple, la représentativité du mode de dépôt d'énergie dans le milieu réactionnel. Nous sommes donc également intéressés à explorer des voies différentes de production et d'évolution de tholins, nous permettant de confronter les propriétés de tholins générés par plasma froids et par photolyse, aucun tholin photochimique n'ayant à ce jour été étudié du



point de vue chimique (car produits en trop faible quantité). Grâce à des contacts liés dans le cadre de l'étude de la chimie atmosphérique de Titan, nous avons récemment eu l'opportunité d'explorer une telle voie et nous l'avons saisi. Ce champ d'exploration se décline en deux volets explicités dans ce paragraphe.

#### L'expérience APSIS d'irradiation UV-VUV synchrotron

La simulation de la photochimie de Titan en laboratoire est rendue difficile par la disponibilité de lampes UV reproduisant le spectre solaire de manière suffisamment intense pour mener à bien des expériences dans un temps raisonnable. C'est pourquoi la plupart des expériences d'irradiation UV utilisent des lampes à flux UV important, mais dont le spectre d'émission ne permet pas la dissociation du diazote. En conséquence, afin d'insérer de l'azote atomique dans les réactions chimiques simulant celle de l'atmosphère de Titan, les expérimentateurs introduisent des produits primaires de réaction contenant de l'azote et détectés dans l'atmosphère de Titan, ces produits étant dissociables pas le rayonnement UV des lampes. En conséquence, ces expériences induisent des biais (*e.g.* pression, rayonnement UV, chimie) vis-à-vis de la représentativité des conditions de Titan (voir (Tran, Force et al. 2008) par exemple). De plus, elles ne permettent pas la production de tholins dans des quantités significatives.

Pour tenter de limiter les biais expérimentaux, notre équipe a saisi l'opportunité de mener à bien des simulations d'irradiation UV-VUV de mélanges  $N_2$ - $CH_4$  au synchrotron du CNRS-CEA SOLEIL. Ces expériences, appelées Atmospheric Photochemistry Simulated by Synchrotron (APSYS), sont pilotées par N. Carrasco (LATMOS) et A. Giuliani (INRA-SOLEIL), et menées en collaboration avec le LISA et le Laboratoire de Chimie Physique (LCP). Leur objectif est de mettre en évidence les principales différences qu'il peut exister entre la chimie simulée de l'atmosphère de Titan par photochimie et par plasma réactif, en l'occurrence PAMPRE ici. Pour mener à bien ce travail, nous effectuons des irradiations en lumière blanche des principaux gaz de l'atmosphère de Titan ( $N_2$ ,  $CH_4$ ) afin de mener à bien des simulations globales, et ce dans une enceinte spécialement développée pour le couplage avec la ligne DISCO du synchrotron SOLEIL (Figure 17). Cette approche n'a été utilisée qu'une fois, et ce que très récemment, par une équipe américaine (Imanaka and Smith 2007). Seulement, cette équipe n'a procédé qu'à des irradiations monochromatiques afin de discriminer l'impact de photons d'énergies différentes sur la chimie de Titan, ce qui démarque leur approche de la nôtre qui souhaitons simuler l'irradiation de notre gaz par l'ensemble du spectre solaire.

Mon implication dans ce travail est essentiellement liée à la production possible de tholins dont il faudrait caractériser les propriétés chimiques, l'analyse des gaz neutres piégés en sortie d'expérience, mais également aux contraintes de fonctionnement de cet équipement qui nécessite une équipe conséquente pour pouvoir faire fonctionner l'expérience 24 heures sur 24 pendant quelques jours. Cette contrainte nous a par ailleurs conduit à organiser les expériences en y impliquant doctorants et post-doctorants de l'équipe PAMPRE. Ce projet, débuté en 2010, se poursuit actuellement et une première publication est attendue pour le début de l'année 2013.



Figure 17 : Photo du réacteur APSIS couplé à la ligne DISCO du synchrotron SOLEIL

### Exposition de tholins et de phase gazeuse au rayonnement solaire en orbite basse

Pour les mêmes raisons de représentativité du rayonnement UV solaire que celles pour lesquelles nous avons développé APSIS, le LISA a développé avec le soutien du CNES une série d'expériences d'exposition de matériaux organiques ou biologiques au flux solaire sur des plateformes en orbite terrestre basse. Ces expériences pilotées H. Cottin du LISA, sont aujourd'hui au nombre de trois :

- UVolution, montée sur une capsule orbitale russe Foton qui a orbité un mois en septembre 2007 autour de la Terre.
- PROCESS, qui fait partie de la plateforme d'exposition EXPOSE-E montée sur le module européen Columbus de la station spatiale internationale (ISS). Cette expérience est restée en activité 1,5 an et a été redescendue sur Terre en septembre 2009.
- AMINO, qui fait partie de la plateforme d'exposition EXPOSE-R montée sur le module russe d'ISS. EXPOSE-R, a été montée en février 2009 sur ISS pour revenir sur Terre en février 2011, soit après 2 ans d'activité.

Bien que techniquement plus complexe à mettre en œuvre, l'avantage de ce type d'expérience, comparativement au rayonnement synchrotron, repose principalement sur la possibilité d'obtenir des durées d'irradiation beaucoup plus longues et une exposition au rayonnement solaire réel. Les durées d'exposition ont été différentes pour chacune des expériences, permettant théoriquement d'obtenir des valeurs expérimentales rendant possibles une étude cinétique des processus mis en jeu ((Cottin, Coll et al. 2008)).

J'apporte ma contribution à ces expériences en partie pour l'étude de Titan avec deux objectifs. En premier lieu, étudier la chimie en phase gazeuse d'un mélange  $N_2-CH_4$  directement exposé au rayonnement solaire, afin d'une part d'évaluer comment s'incorpore l'azote dans les molécules organiques dans ces conditions, et d'autre part, d'étudier de potentiels tholins formés au cours de l'expérience. En second lieu, les aérosols de Titan ont une durée de résidence dans l'atmosphère relativement longue. Tributaires de la circulation atmosphérique, les aérosols sont exposés au rayonnement solaire susceptible de faire évoluer leurs propriétés physico-chimiques. Afin d'estimer une possible influence de ce processus sur les aérosols, nous avons lancé une série d'expériences d'exposition de tholins de Titan au rayonnement solaire. Ma contribution à ces expériences porte sur la fourniture de différents tholins produits avec le réacteur PAMPRE (Figure 18), et sur le traitement et l'interprétation des analyses chimiques des échantillons liés à Titan (gaz et tholins).

Les résultats obtenus jusqu'ici pour la phase gazeuse n'ont malheureusement pas d'intérêt car divers problèmes de conception des cellules étanches utilisées pour ces expériences ont abouti à des résultats inexploitable. Une amélioration de conception est actuellement en cours pour de futures expériences d'exposition.

En ce qui concerne les tholins, si les échantillons emportés par UV-olution n'ont pas montré d'évolution, probablement en raison d'une durée d'exposition trop faible au cours de cette mission, nous étudions toujours les résultats obtenus avec les expériences PROCESS et AMINO.

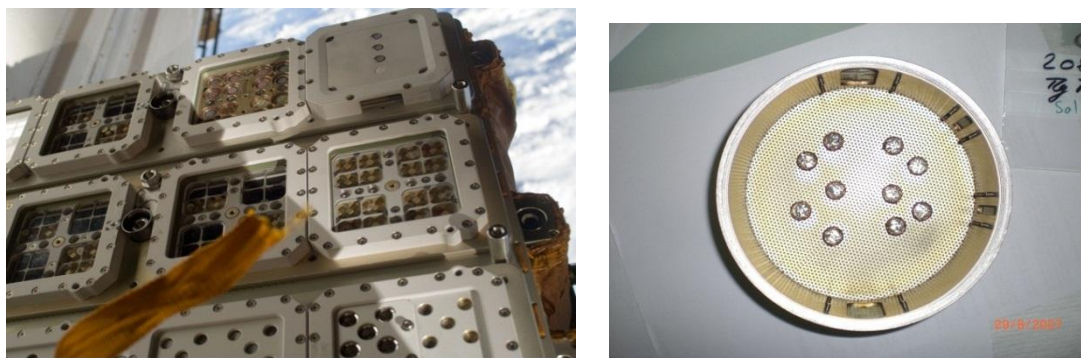


Figure 18 : L'expérience EXPOSE-R à bord de l'ISS et fenêtres d'exposition de tholins dans la cage de PAMPRE après dépôt.

### Principaux articles en lien avec cette partie avec une contribution personnelle

1. Cottin H., Coll P., Coscia D., Fray N., Guan Y.Y., Macari F., Raulin F., Rivron C., Stalport F., Szopa C., Chaput D., Viso M., Bertrand M., Chabin A., Thirkell L., Westall F., Brack A., Heterogeneous solid/gas chemistry of organic compounds related to comets, meteorites, Titan, and Mars: Laboratory and in lower Earth orbit experiments, *Advances in Space Research*, 42 (2008) 2019-2035

### Principales sources de financements obtenues avec une contribution personnelle

CNES Exobiologie, 2009 contributeur.

#### III.1.6. Conclusions

Dans le cadre de l'étude de Titan, j'ai pu développer une approche originale instrumentale d'étude par le couplage de l'analyse chimique *in situ* de l'atmosphère (expériences ACP et GCMS) et la simulation expérimentale (expérience PAMPRE). Au travers de ma participation aux expériences ACP et GCMS de la sonde Huygens, j'ai pu compléter mon expérience personnelle vis-à-vis de l'instrumentation spatiale acquise au cours de ma thèse, en participant aux actions opérationnelles des instruments (bien que limitées dans ce cas) et à la valorisation des données qu'ils ont fourni. De plus, j'ai également acquis une forte expérience concernant les simulations expérimentales via le développement et la mise en œuvre de l'expérience PAMPRE depuis l'origine de l'expérience. Il faut cependant reconnaître que les résultats des analyses *in situ* ayant été trop limités, l'interaction entre les deux approches n'a pas été très forte dans ce cas précis. Cependant, l'extension de cette approche à des expériences spatiales de la mission Cassini-Huygens, développées par d'autres équipes, a permis de mettre en application la synergie que je cherche à entretenir, en particulier en ce qui concerne les observations spectrales.

En termes d'avancées scientifiques, ce travail a permis d'obtenir des informations clé sur les aérosols de Titan et leur composition. Ces résultats corroborent les modèles qui avaient été développés avant l'arrivée de la sonde Huygens sur Titan. De plus, la mise en place, pour la première fois, de l'étude exhaustive (milieu réactionnel, produits de simulation...) et coordonnée d'une expérience de laboratoire produisant des tholins de Titan a permis de faire progresser de manière significative notre connaissance des propriétés physico-chimiques des tholins et notamment leur structure chimique. Un certain nombre de données que nous avons pu générer sur ces tholins sont d'ailleurs aujourd'hui reprises par une partie de la communauté s'intéressant à Titan afin de contribuer au traitement et à l'interprétation de données observationnelles. Enfin, le suivi du milieu réactionnel, tant du point de vue chimique que physique nous permet aujourd'hui de commencer à appréhender l'influence des paramètres opérationnels de PAMPRE sur les propriétés des tholins que nous formons.

L'objectif initial de caractérisation de la composition moléculaire des aérosols de Titan et de leur mode de production depuis la phase gazeuse est cependant aujourd'hui loin d'être achevé. Si la détermination de la composition des aérosols paraît aujourd'hui difficile à atteindre sans le renvoi d'une sonde d'exploration *in situ* sur Titan, une exploitation plus fine des données ACP et GC-MS à partir des informations obtenues en laboratoire sur les tholins pourrait permettre de contraindre un peu plus la nature des aérosols analysés et leur origine. C'est pourquoi je compte mener un tel travail à court terme. En revanche, la poursuite des études de laboratoire avec l'expérience PAMPRE doit nous permettre de progresser rapidement à moyen terme sur le lien qu'il existe entre le milieu réactionnel et les tholins produits, avec l'ambition de pouvoir transposer au mieux ce que nous faisons en laboratoire à l'atmosphère de Titan. Ce travail bénéficiera fortement du soutien des équipes travaillant à l'interprétation des données observationnelles de Titan, et qui font appel aux données que nous produisons sur les tholins de Titan. En ce qui concerne la compréhension du processus de conversion direct des gaz en particules solides, je pense que le travail sera plus long à aboutir, même si bien évidemment nous le poursuivons dans le cadre de PAMPRE. La Figure 19 montre l'évolution possible des recherches que je mène sur la chimie de Titan avec mes collaborateurs.

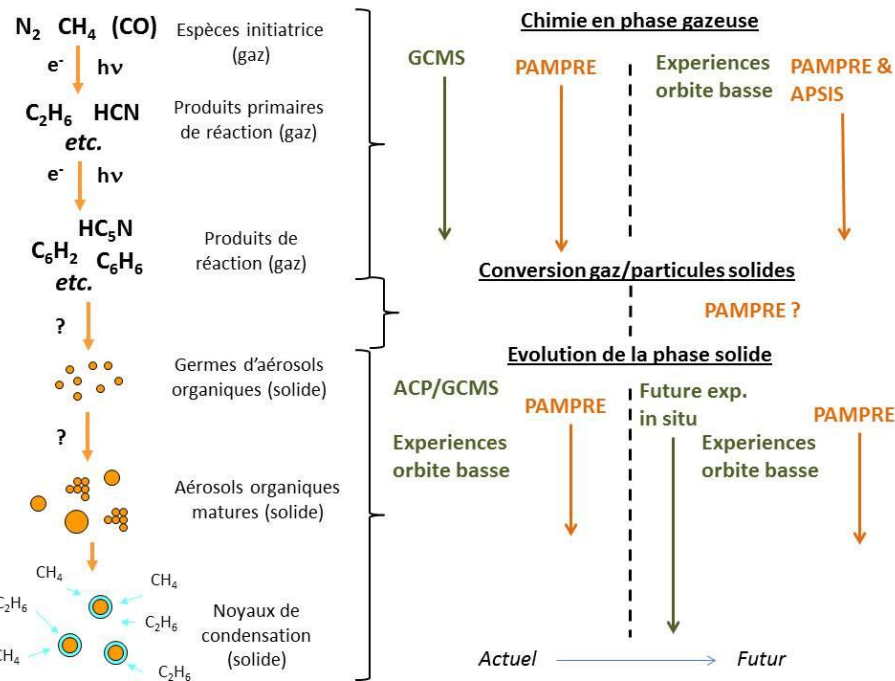


Figure 19 : Bilan et évolution possible des recherches que je mène actuellement sur la chimie atmosphérique de Titan

## III.2. Mars

### III.2.1. Berceau d'une vie ou d'une chimie prébiotique extraterrestre ?

Les données collectées par les missions spatiales récentes d'exploration de Mars ont montré que dans son état primitif, cette planète a probablement eu une évolution similaire à celle de la Terre. En particulier, de nombreux indices géomorphologiques (voir (Mangold and Ansan 2006) pour exemple) et géochimiques (voir (Bibring, Langevin et al. 2006) pour exemple) montrent la présence à sa surface d'eau à l'état liquide pendant de longues périodes par le passé (Figure 20). Pour permettre à l'eau d'être à l'état liquide, la présence d'une atmosphère dense générant un effet de serre suffisant est requise. Ainsi, il est aujourd'hui fort probable que le climat de Mars ait été proche du climat de la Terre durant les premières centaines de millions d'années d'existence du système solaire. Dans ce cas, il est tout à fait possible qu'une chimie prébiotique se soit développée simultanément sur les deux planètes, et même que la vie ait émergé à la surface ou dans le sous-sol de Mars (McKay 1997). L'identification de molécules organiques d'intérêt prébiotique dans des météorites pouvant provenir de cette planète renforce cette idée (McKay, Gibson et al. 1996). Bien qu'étant peu probable, cette vie pourrait aujourd'hui s'être maintenue dans des milieux particuliers de Mars où l'eau liquide peut exister (pôles, sources hydrothermales). Elle pourrait également s'être éteinte au cours des âges à cause des bouleversements climatiques qu'a connus Mars. Mais l'absence d'activité tectonique sur la planète permet de penser que des traces fossiles de l'existence d'une vie passée, ainsi que des conditions environnementales qui régnaient à l'époque sur Mars, ont pu être conservées dans les terrains les plus anciens de la planète.

Ces découvertes font donc aujourd'hui de Mars le meilleur candidat pour trouver des formes de vie extraterrestres existantes ou fossiles dans le système solaire, et pour fournir des informations sur les conditions environnementales qui régnaient à l'époque de l'émergence de la vie sur Terre. C'est pourquoi plusieurs missions spatiales en cours de développement sont aujourd'hui dédiées à la recherche d'indices liés à la vie ou à une chimie prébiotique sur Mars. Cette putative vie martienne ayant probablement été limitée au stade bactérien, il semble aujourd'hui compliqué de trouver, à l'aide de missions d'exploration spatiales, un indice unique permettant de prouver l'existence passée de bactéries qui soit non équivoque, comme le démontrent les résultats produits par les instruments dédiés à la biologie des sondes Viking. Si la recherche de fossiles, ou de signatures biologiques conservées dans les roches (comme l'existence de biominéraux par exemple, voir l'Annexe)



présentent aujourd'hui un fort intérêt, la détection de molécules organiques liées au vivant ou à sa fabrication reste un enjeu majeur dans la recherche d'une activité biologique ou prébiotique.

Par conséquent, l'étude de la surface de Mars présente un grand intérêt dans le cadre de ma thématique de recherche. C'est la raison principale pour laquelle **j'ai choisi d'orienter une partie de mes études sur Mars, notamment en participant au développement de deux instruments d'analyse chimique *in situ* de la surface de Mars pour les missions Mars Science Laboratory et Exomars, et à la mise en place d'une expérience de laboratoire liée à la problématique de la présence de molécules organiques à la surface de Mars, et à leur évolution.** La Figure 21 résume l'état actuel de nos connaissances sur ces molécules.

Il faut également souligner que la recherche d'espèces organiques à la surface de Mars m'intéresse également du point de vue de l'apport exogène de matière organique sur les planètes, en lien avec les études que je mène sur les petits corps (voir III.3.).

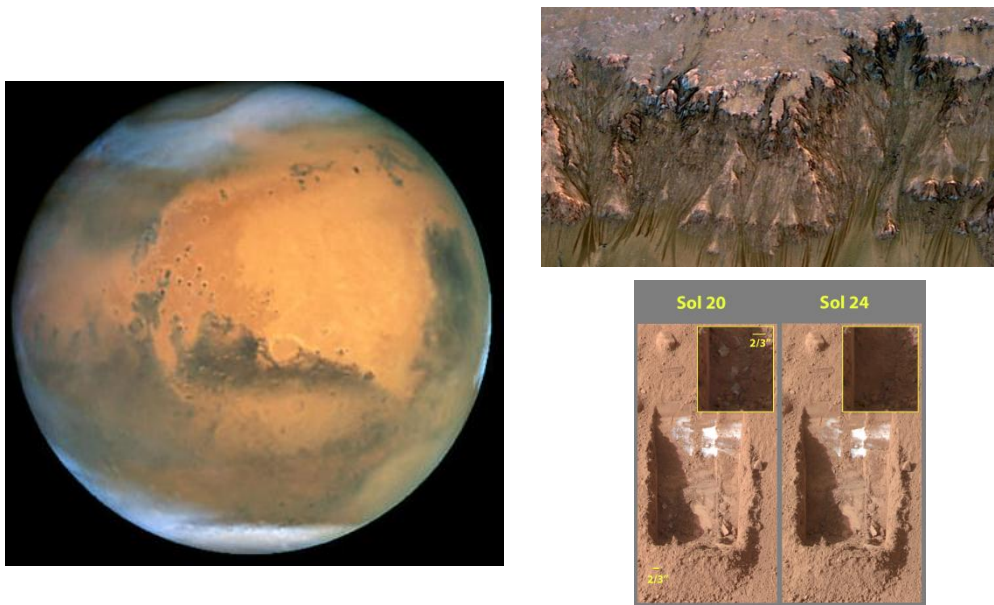


Figure 20 : Photos de Mars, de probables écoulements d'eau liquide contemporains (haut à droite) et de glace d'eau découverte par la sonde Phoenix (Crédits NASA).

### III.2.2. La matière organique et Mars

La matière organique présente à la surface de Mars peut avoir trois origines principales (Figure 21) :

- les petits corps du système solaire
- une évolution chimique ayant eu lieu en surface, notamment en présence d'eau liquide par le passé, ou sous l'action de paramètres environnementaux (radiations, oxydants...) qui prévalent à la surface de Mars dans son histoire contemporaine.
- une forme de vie qui se serait développée.

La recherche de telles molécules ne pouvant être menée à partir d'observations à distance ou en orbite, la surface de Mars a fait l'objet d'investigations *in situ* par les sondes Viking dans les années 70 , et plus récemment (de manière indirecte) par la sonde Phoenix en 2008 (Hoffman, Chaney et al. 2008) en vue de trouver de la matière organique. Seulement, les instruments embarqués n'ont mis en évidence aucun composé organique dans les échantillons de sol analysés (Biemann, Oro et al. 1977). Ce résultat peut aboutir à plusieurs conclusions différentes :

- la concentration en composés organiques dans les échantillons était inférieure à la limite de détection des instruments utilisés.
- les instruments étaient inaptes à analyser la matière organique présente en surface (traitement de l'échantillon inadapté par exemple (Benner, Devine et al. 2000) ou présence de réactifs détruisant les espèces organiques (Navarro-González, Vargas et al. 2010))

➤ les composés organiques sont absents de la surface de Mars, en raisons de processus de destruction liés aux conditions environnementales de surface comme le rayonnement UV ou la présence de peroxyde d'hydrogène (récemment détecté par Encrenaz et al., IAU 8254) qui serait produit par oxydation de la vapeur d'eau atmosphérique.

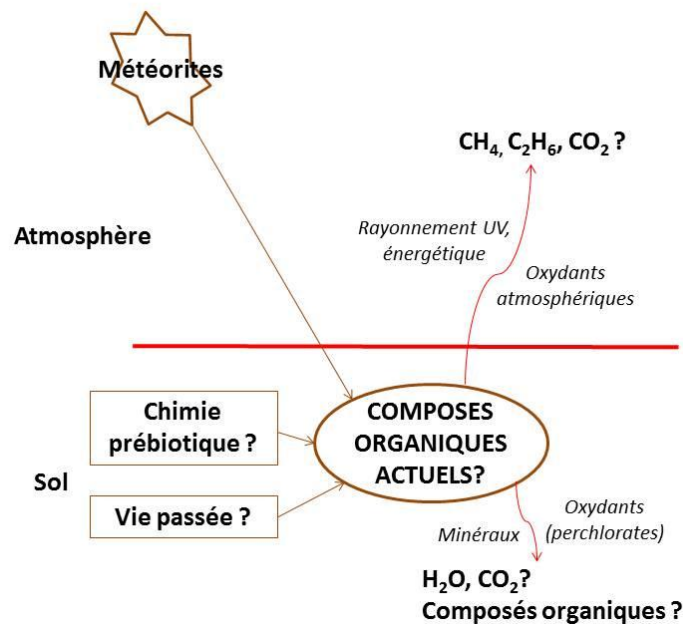


Figure 21 : Schéma résumant nos connaissances sur la matière organique sur Mars

Compte tenu de l'histoire supposée de Mars, de l'apport continuels contemporains de matière organique à sa surface par les micrométéorites ( $2,6 \cdot 10^6 \text{ kg} \cdot \text{an}^{-1}$  à notre époque d'après Flynn ((Flynn 1996)), et du nombre de paramètres qui permettent d'expliquer la non détection d'espèces organiques martiennes par les sondes d'exploration de Mars par le passé (e.g. (Navarro-Gonzalez, Navarro et al. 2006)), l'absence totale de matière organique est exclue. Il apparaît fort probable de pouvoir mettre en évidence des espèces organiques sur Mars, à la condition d'utiliser des techniques d'analyse capables de pallier les différents problèmes qui ont empêché leur détection jusqu'à aujourd'hui. De même si nous collectons des échantillons dans les environnements les plus propices à la conservation de la matière organiques (e.g. sous-sol). C'est pour cette raison que je me suis engagé dans la proposition d'expériences spatiales d'analyse *in situ* ayant pour objectif de rechercher des molécules organiques. Ces propositions ont abouti à la sélection des instruments Sample Analysis at Mars (SAM) de la mission Mars Science Laboratory 2011, et Mars Organic Molecular Analyser (MOMA) de la mission Exomars 2018, pour lesquels je suis aujourd'hui respectivement Instrument Scientist et Co-responsable des instruments de chromatographie en phase gazeuse.

Cependant, il ne faut pas exclure que la matière organique puisse évoluer, voire être détruite, dans les conditions environnementales de la surface de Mars, qui sont contraignantes pour ce type de matériaux. Afin de pouvoir interpréter les résultats des instruments spatiaux recherchant de la matière organique, il est nécessaire d'appréhender les transformations que peuvent subir les matériaux organiques à la surface de Mars. Ce type d'étude peut également orienter les mesures à mener en fournissant, par exemple, la nature des espèces organiques susceptibles d'être les plus abondantes. Enfin, l'évolution de la matière organique à la surface de Mars pourrait avoir une influence sur l'atmosphère de proche surface. Pourtant, à l'origine de mon étude de Mars en 2004, peu d'études expérimentales ont été menées dans ce but. L'essentiel de ces études portaient sur l'effet direct des radiations UV sur quelques espèces organiques, dans des conditions expérimentales ne reproduisant pas suffisamment correctement les conditions de la surface de Mars. Pour ces raisons, avec le Pr P. Coll (LISA), nous avons décidé de développer l'expérience de laboratoire Mars Organic Molecules Irradiation and Evolution (MOMIE). Son objectif est de simuler différents processus de la surface de Mars pouvant avoir une action sur la matière organique, avec pour motivation de préparer l'interprétation des données des expériences spatiales *in situ* auxquelles nous participons tous deux.

Au travers de ces deux approches parallèles et complémentaires, j'ai donc pu mettre en place un plan d'étude de la matière organique à la surface de Mars schématisé par la Figure 22.

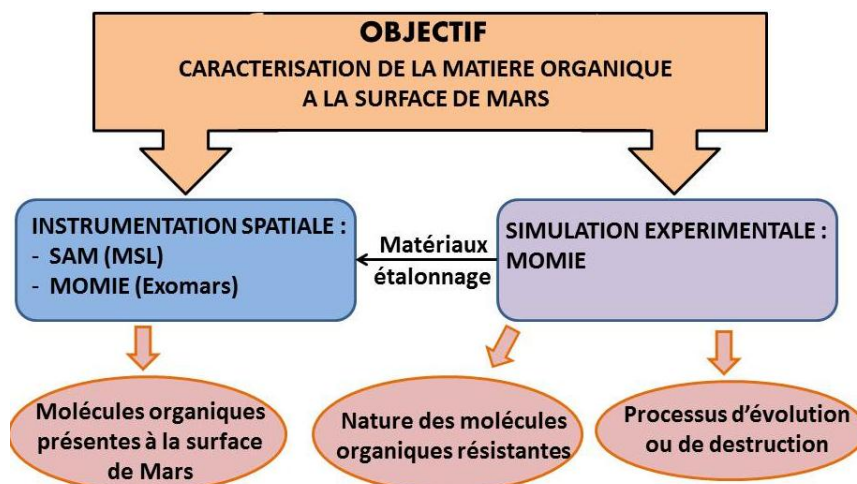


Figure 22 : Articulation de mes travaux sur l'étude de la matière organique à la surface de Mars.

### III.2.3. Recherche *in situ* de matière organique sur Mars

#### La mission Mars Science Laboratory 2011

En 2004, l'agence spatiale américaine (NASA) a sélectionné la mission Mars Science Laboratory (MSL) pour explorer la surface de Mars à partir de 2012. Les principaux objectifs de cette mission sont :

- l'évaluation de l'existence d'une vie potentielle passée.
- la caractérisation du climat présent et passé.
- la caractérisation de la géologie de la surface.
- la préparation au programme d'exploration humaine.

La recherche d'indices de vie passée ou d'activité chimique prébiotique est donc une des priorités de la mission depuis la mission Viking lancée et exploitée dans les années 1970, les dernières missions de surface (i.e. MER, Phoenix) ayant plutôt vocation à une exploration géologique.

La sonde MSL 2011 a été lancée avec succès le 25 novembre 2011 depuis Cap Canaveral (Fl., USA) et a atterri le 6 août 2012 dans le cratère Gale récemment sélectionné pour son intérêt scientifique (évidences de la présence d'eau liquide par le passé, intérêt pour la géologie...) et sa compatibilité avec les contraintes techniques liées à l'atterrissage de la sonde. Une fois le déploiement de la sonde terminé en novembre 2012, la sonde spatiale mènera une exploration de la surface de Mars pendant au moins deux ans terrestres, en couvrant une distance d'une vingtaine de kilomètres. La sonde mobile de surface (rover) Curiosity, ressemblant aux Mars Exploration Rovers mais deux fois plus grande, se déplacera à la surface sur de longues distances. Ce paramètre est primordial car la mission Mars Exploration Rovers a démontré l'importance de la mobilité qui, dans ce cas précis, a permis de trouver des indices de la présence d'eau liquide à la surface de Mars pendant de longues périodes.

Pour répondre aux objectifs scientifiques de la mission, la sonde effectuera des analyses des conditions environnementales sur son trajet, des analyses de la minéralogie de la surface, et des analyses chimiques de la composition de l'atmosphère et du sol. Ces analyses seront effectuées à l'aide de 11 instruments embarqués, dont deux sont spécifiquement dédiés à l'analyse des échantillons solides, à savoir Chemin pour la minéralogie (diffractomètre X) et SAM pour la composition chimique en espèces volatiles. La particularité de Curiosity est, en effet, d'embarquer un système d'échantillonnage de matière pouvant provenir du sol ou de roches. Les échantillons solides seront soit directement prélevés dans le sol, sur les premiers centimètres de profondeur que pourra atteindre le préleveur, soit sur des roches par abrasion et carottage de celles-ci. Ce dernier type de prélèvement devrait permettre de collecter des échantillons qui ont été protégés des conditions

environnementales de la surface de Mars aux échelles de temps géologiques. Les matériaux ainsi collectés seront délivrés à Chemin ou SAM en vue de leur analyse.

### L'expérience Sample Analysis at Mars : à la recherche de matière organique

#### *L'expérience SAM*

L'expérience Sample Analysis at Mars (SAM) est la seule expérience dédiée à la recherche de molécules organiques de la mission MSL. Elle aura également pour but de caractériser la composition atmosphérique de surface, et de fournir des éléments d'information quant à la minéralogie de surface à partir de la pyrolyse des échantillons jusqu'à 1100°C. Cette expérience est développée par le centre Goddard de la NASA (NASA/GSFC), le PI étant Paul Mahaffy, en collaboration avec le JPL (Co-PI C. Webster) et le LATMOS/LISA (Co-PI M. Cabane et P. Coll). Pour répondre à ces objectifs, SAM est l'expérience la plus lourde et la plus volumineuse de la sonde car elle est constituée de quatre sous-ensembles instrumentaux (Figure 23) :

- un système de manipulation et de pyrolyse des échantillons solides. Ce système est constitué d'un carrousel qui contient 74 fours pouvant atteindre des températures de 1100°. Quinze de ces fours contiennent également des agents réactifs permettant l'analyse de composés organiques lourds ne pouvant être vaporisés sans dégradation, ainsi que des agents d'étalonnage pour les différents modes de mesure de l'expérience.
  - un Spectroscopie à Absorption Laser (TLS), développé au Jet Propulsion Laboratory (JPL, USA) ayant pour vocation de mesurer avec une grande précision la concentration atmosphérique de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O et de leurs isotopes. Ces mesures doivent permettre de mieux contraindre l'origine du méthane si celui-ci est bien détecté, et de mieux comprendre les cycles de H<sub>2</sub>O et du CO<sub>2</sub> sur Mars.
  - un Spectromètre de Masse Quadrupolaire (QMS), développé par le NASA/GSFC, et destiné à l'analyse atmosphérique, ainsi qu'à l'analyse des produits issus de la chauffe des échantillons solides prélevés par le rover. L'analyse atmosphérique vise notamment à mieux contraindre les rapports isotopiques des gaz nobles, et ainsi mieux estimer l'origine et l'évolution de l'atmosphère de Mars.
  - un Chromatographe en Phase Gazeuse (GC), développé par le LATMOS et le LISA, destiné à séparer et analyser les espèces chimiques prélevées dans l'atmosphère ou issues des traitements des échantillons solides, avec pour principales cibles les espèces moléculaires organiques.
- Les trois instruments analytiques peuvent fonctionner de manière indépendante ou couplés.

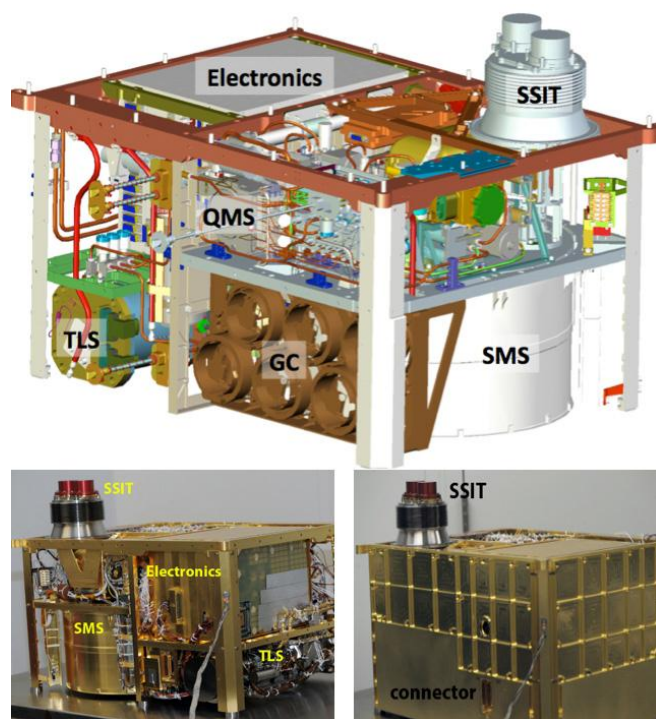


Figure 23 : Schéma de l'expérience SAM (en haut) montrant ses trois instruments (GC, TLS et QMS) et son système de manipulation d'échantillons (SMS) ainsi que le système d'introduction de l'échantillon (SSIT), et photo du modèle de vol de SAM (en bas).



### *Objectifs scientifiques*

L'intérêt scientifique de l'équipe française contribuant à cette expérience est essentiellement lié à la recherche de matériaux organiques, même si nous portons également un intérêt significatif pour des analyses isotopiques de gaz inorganiques ou des analyses minérales (voir l'Annexe) que pourra mener l'expérience SAM en regard de leur intérêt pour l'exo/astrobiologie. **Mon objectif principal dans le projet est la détection de matériaux organiques pour la première fois sur Mars, la détermination de leur origine (source exogène, molécules biologiques...), et l'évaluation de leur contribution possible à une forme de chimie prébiotique, voire de vie.**

A partir de l'établissement d'une liste de composés organiques (et inorganiques volatils) potentiellement présents à la surface de Mars, ou en lien avec des molécules du vivant, il est apparu que le nombre de composés potentiellement présents dans des échantillons de surface de Mars pourrait être important. En conséquence, l'utilisation d'un spectromètre de masse seul pourrait aboutir à une impossibilité d'identification des espèces analysées en raison de la superposition des signatures spectrales des différentes espèces analysées. De plus, les spectromètres ne permettent pas d'analyser des propriétés moléculaires d'intérêt pour l'exo/astrobiologie, comme les rapports énantiomériques de molécules chirales. Ces rapports sont importants car les molécules biologiques n'utilisent qu'une seule forme énantiomérique d'acides aminés et de sucres. En conséquence, l'homochiralité de ces molécules est aujourd'hui considérée comme un bioindicateur. On cherche également à mesurer des déséquilibres énantiomériques afin de déterminer si l'origine de l'homochiralité a pu être induite originellement par l'existence d'un tel déséquilibre dans les molécules impliquées dans la chimie prébiotique. C'est pour ces raisons que nous avons proposé d'associer un chromatographe en phase gazeuse au spectromètre de masse développé par le NASA/GSFC afin de constituer l'instrument de référence pour effectuer l'analyse moléculaire organique des échantillons collectés par le rover. Notre proposition ayant été acceptée en 2004, le LATMOS et le LISA ont donc conjointement développé le chromatographe en phase gazeuse.

Compte tenu de mon expérience d'instrumentaliste acquise en thèse sur l'expérience COSAC de la mission Rosetta (voir partie III.3.1), j'ai tenu le rôle d'Instrument Scientist pour SAM-GC. Ce rôle consiste à développer l'instrument en lien avec les objectifs analytiques définis par l'équipe scientifique de l'instrument (dont je fais partie), en tenant compte des contraintes techniques liées à l'instrumentation spatiale (ressources, conditions spatiales...) et à la réalisation prise en charge par l'équipe technique. Ce rôle implique également la vérification du bon fonctionnement de l'instrument par la réalisation de tests et d'étalonnages tout au long de la conception de l'instrument, jusqu'à son lancement.

### *Développement instrumental de SAM-GC*

Les objectifs analytiques que nous avons fixés initialement pour le chromatographe sont de séparer, identifier et quantifier :

- les espèces inorganiques volatiles atmosphériques, ou issues de la décomposition de minéraux pyrolysés.
- les espèces organiques volatiles atmosphériques ou issues du traitement (pyrolyse, dérivatisation) des échantillons solides.
- les énantiomères des espèces organiques chirales.

A l'instar du travail mené pour l'expérience COSAC, une liste des espèces chimiques cibles a alors été établie en recensant les espèces inorganiques détectées sur Mars, les espèces organiques susceptibles d'être apportées par des sources exogènes et leurs produits d'évolution potentiels à la surface de Mars (d'après certains modèles théoriques corrélés à des observations), et des espèces organiques liées la chimie prébiotique et au vivant (e.g. acides aminés). Ceci représente plusieurs dizaines, voire centaines, d'espèces chimiques allant des gaz permanents aux composés organiques les plus lourds analysables par chromatographie en phase gazeuse (pouvant contenir une vingtaine d'atome de carbone). L'ensemble de ces molécules pouvant avoir un intérêt pour l'étude de Mars et de son évolution, ou pour l'établissement d'une possible chimie prébiotique ou une activité biologique sur Mars, nous avons fait le choix de développer un chromatographe en phase gazeuse capable d'analyser le maximum des espèces organiques volatiles recensées.

En tenant compte de ces objectifs analytiques et de critères techniques (essentiellement les ressources disponibles pour l'instrument, et l'articulation du chromatographe dans la suite expérimentale SAM), nous avons abouti à la conception d'un chromatographe autonome composé de six voies analytiques montées sur une structure mécanique (Figure 24). Chaque voie est destinée à l'analyse d'une gamme spécifique de composés. Un canal analytique type est un « mini-chromatographe » structuré en trois parties distinctes connectées « en ligne » :

➤ **un piège à physisorption** dédié à concentrer spatialement les espèces gazeuses provenant du traitement de l'échantillon solide, et de les injecter de manière très rapide par désorption thermique. Nous avons introduit pour la première fois ce mode d'injection dans un chromatographe spatial en tenant compte de notre expérience liée aux expériences GCMS de la sonde Huygens et COSAC de la sonde Philae. J'ai en effet mis en évidence que les modes d'injection directs des gaz dans le chromatographe de ces expériences entraînent respectivement une limitation de la sensibilité de détection, et une dégradation des performances de séparation du chromatographe (Szopa, Goesmann et al. 2007). Deux types de pièges sont utilisés dans SAM-GC, en fonction de la nature des espèces chimiques à analyser (Tableau 3). A l'origine du projet, nous désirions que ces pièges soient connectés au système pneumatique de SAM de telle manière que l'on puisse utiliser un mode efficace de désorption appelé « retrodésorption ». Ce mode permet de piéger les gaz en balayant le piège, maintenu à basse température) dans un sens donné, et de les désorber du piège chauffé rapidement en le balayant par le gaz vecteur en sens opposé. Le PI de l'expérience n'ayant pas accepté cette solution pour des raisons techniques, nous avons dû connecter notre piège à désorption « en ligne » avec la colonne chromatographique. En fonction des voies analytiques utilisées, et donc de la nature des espèces chimiques à analyser, nous avons sélectionné deux types d'adsorbants capables de piéger soit les espèces volatiles légères, soit les espèces organiques volatiles. De même, par choix du PI de SAM, nous n'avons pu équiper que 3 des 6 voies analytiques avec ces pièges à thermodésorption, les autres voies devant être utilisées avec d'autres modes d'injection (e.g. atmosphère directement).

➤ **une colonne chromatographique** capillaire servant à la séparation d'une catégorie spécifique d'espèces chimiques. Ces colonnes ont été sélectionnées en grande partie grâce au travail que j'ai mené au cours de ma thèse pour la définition du chromatographe de l'expérience COSAC, et de mes études post-doctorales. Le Tableau 3 présente l'ensemble des colonnes chromatographiques sélectionnées et les espèces chimiques qu'elles ciblent. On peut souligner que globalement, 2 des 6 colonnes peuvent être utilisées pour l'analyse de l'atmosphère et que 5 des 6 colonnes peuvent servir à l'analyse des espèces provenant du traitement des échantillons solides.

➤ **un détecteur à conductibilité thermique** qui donne une réponse physique pour la détection des espèces en sortie avec une limite de détection de l'ordre de 1 ppmv. L'introduction de ce capteur physique, en plus du spectromètre de masse, a été grandement motivée par la défaillance de la détection du spectromètre de masse de l'expérience GC-MS pour la partie chromatographique. Bien que moins sensible qu'un spectromètre de masse, le détecteur que nous avons sélectionné permet la détection des composés les plus abondants, assurant une redondance vis-à-vis du spectromètre de masse pour ces espèces en cas de problème. De plus, ils permettent de quantifier ces espèces dont l'abondance sort du domaine de linéarité de réponse du spectromètre. Ainsi, ces détecteurs physiques complètent les données quantitatives du spectromètre. Enfin, compte tenu de limitations techniques du spectromètre de masse, nous nous sommes aperçus que cette détection permettait de produire un meilleur traitement des analyses faites par le QMS en permettant de définir un profil de pic chromatographique résolu.

Le gaz vecteur nécessaire pour entraîner l'échantillon dans les modules est de l'hélium, fourni par deux réservoirs de gaz situés dans l'expérience SAM, ce gaz servant également à transférer l'échantillon gazeux dans les différentes parties de l'expérience. Nous avons sélectionné l'hélium car c'est un gaz inerte qui possède une des plus grandes conductibilités thermiques. L'aval du chromatographe est connecté au spectromètre de masse via un système de couplage expulsant une majorité du flux de la colonne chromatographique dans l'atmosphère martienne afin de maintenir une pression de fonctionnement correcte dans le spectromètre. Hors mis le système de distribution de gaz (vannes, réservoir) piloté par l'expérience SAM pour plus de commodité, nous avons donc développé un chromatographe en phase gazeuse spatial complet.

Colonne	Phase stationnaire	Espèces chimiques ciblées
<b>GC1</b> –MXT 20 (WCOT)	polydiméthylsiloxane contenant 20% de phenyl	Molécules organiques volatiles (VOCs) de masse moyenne (contenant de 5 à 15 atomes de carbones)
<b>GC2</b> –MTX 5 (WCOT)	polydiméthylsiloxane contenant 5% de phenyl	VOCs de grande masse (plus de 15 atomes de carbone) et espèces fonctionnalisées
<b>GC3</b> –Carbobond (PLOT)	Tamis moléculaire carboné	Gaz permanents et VOCs légers (1 à 2 atomes de carbone)
<b>GC4</b> –Chirasil-β Dex CB (WCOT)	polydiméthylsiloxane contenant de la β-cyclodextrine	VOCs, espèces fonctionnalisées et leurs énantiomères
<b>GC5</b> –MXT CLP (WCOT)	polydiméthylsiloxane contenant du phenyl et du cyanopropyle	VOCs de masse moyenne (contenant de 5 à 15 atomes de carbones)
<b>GC6</b> –MXT Q (PLOT)	Divinylbenzene substitué	VOCs légers (1 à 4 atomes de carbone), NH <sub>3</sub> , espèces contenant du soufre
<b>PLOT</b> = porous layer open tubes; <b>WCOT</b> = wall coated open tublar		
Piège	Adsorbant	Espèces chimiques ciblées
<b>IT1 et IT2</b> –Tenax GR	Polymère poreux	VOCs
<b>IT3</b> –Carbosieve SIII	Tamis moléculaire carboné	Gaz permanents et VOCs légers

Tableau 3 : Liste des colonnes chromatographiques et des pièges à thermodésorption sélectionnés pour l'instrument SAM-GC

En plus de ce développement instrumental, j'ai également contribué dans le cadre de ce projet à la définition des protocoles analytiques spécifiques dédiés à l'analyse de molécules d'intérêt pour l'exo/astrobiologie mais qui sont difficiles à analyser par chromatographie en phase gazeuse, soit parce qu'elles sont difficilement vaporisables, soit parce que leurs fonctionnalités chimiques empêchent leur analyse par chromatographie en phase gazeuse. L'approche employée est la dérivation (ou fonctionnalisation) chimique qui consiste essentiellement à substituer les atomes d'hydrogène labiles des molécules organiques par des groupements fonctionnels différents. Ce processus permet de rendre des molécules telles que les acides aminés ou les amines, parfaitement analysables par chromatographie gazeuse. Ce travail, initié au LISA en 2001 par C. Rodier (aujourd'hui Univ. Poitiers) et aujourd'hui piloté par A. Buch (Ecole Centrale Paris), mené au sein de l'équipe de chromatographie en phase gazeuse spatiale du LATMOS et du LISA, a abouti à la définition de deux méthodes de dérivation compatibles avec le fonctionnement de l'expérience SAM, et qui ont été incluses dans cette expérience. Ces techniques sont la silylation et la thermochemolyse, chacune d'entre elle permettant d'atteindre des informations complémentaires de celles des autres. La silylation (effectuée avec du Methyl-ter-butyl silyl trifluoro acétal, MTBSTFA) est une technique universelle qui permet de dériver toutes les espèces chimiques portant un atome d'hydrogène labile, et qui permet d'obtenir de bonnes sensibilités d'analyse par spectrométrie de masse. La thermochemolyse (effectuée ici à l'aide d'hydroxyde de tétraméthylammonium, TMAH) permet de mener des analyses chimiques sur un échantillon porté à haute température en conservant une grande partie de l'information structurale des grandes molécules organiques sujettes à la dégradation thermique. En complément de ces études portant sur la dérivation, la préparation de l'échantillon en vue d'obtenir des mesures optimales du contenu en molécules organiques est également étudié. Ce travail, auquel je contribue, est piloté par A. Buch et porte essentiellement sur des techniques d'extraction liquide-solide. Malheureusement, ces techniques n'ont pas pu être implémentées dans SAM pour des raisons technologiques. Une alternative est aujourd'hui recherchée pour SAM, dans l'extraction thermique de ces molécules qui est techniquement possible.

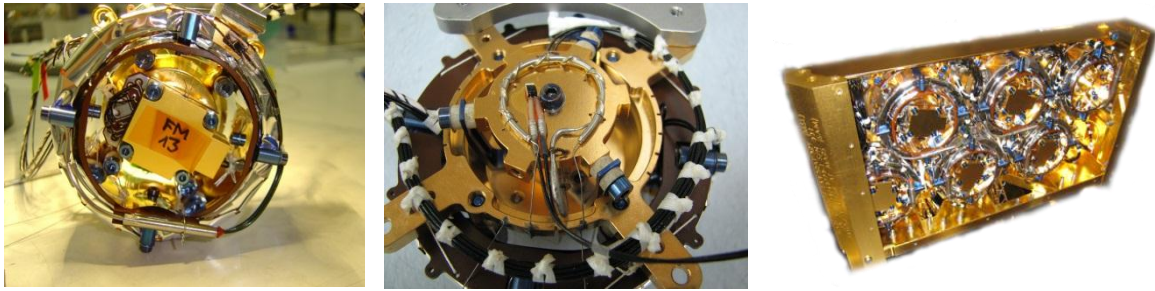


Figure 24 : Photos d'un module analytique vue de dessus (à gauche) et de dessous (au centre) et de l'ensemble du chromatographe en phase gazeuse de SAM (à droite).

Si la description du développement du chromatographe et des difficultés rencontrées ne fait volontairement pas l'objet d'une partie de ce manuscrit, par manque d'intérêt scientifique vis-à-vis de la planétologie, je tenais à souligner que ce fut un travail de longue haleine. Ce travail, porté par toute une équipe, alliant personnels scientifiques et techniques, a permis d'aboutir, non sans difficultés à l'instrument performant aujourd'hui embarqué dans Curiosity. Au cours de toutes les étapes de son développement, le chromatographe a été testé analytiquement pour vérifier sa bonne santé, et nous avons constaté que ses performances analytiques étaient restées constantes tout au long du processus. En tant qu'Instrument Scientist, j'ai personnellement mené ou supervisé, via l'encadrement de personnels techniques, les tests menés sur les composants analytiques individuels ainsi que sur les différents modèles développés au cours du projet. Nous avons également effectué des tests d'interfaçage avec le spectromètre de masse auquel est couplé le chromatographe. L'essentiel de ces tests n'ont pu être effectués que tardivement dans le projet par manque de moyens d'essais adaptés du côté de l'équipe ayant développé le QMS. Nous avons abouti au dernier test effectué dans l'expérience SAM, dans un environnement simulé de Mars, au centre NASA/GSFC, qui a permis de qualifier le fonctionnement de l'ensemble de l'instrument dans des conditions représentatives. Un ultime test, auquel j'ai activement participé, a été effectué après intégration de SAM dans le rover Curiosity, dans des conditions environnementales martiennes, au centre JPL de la NASA. Des problèmes de communication entre les instruments et l'ordinateur de bord de la sonde ont cependant abouti à l'abandon de la plupart des tests du chromatographe excepté le tout dernier qui montre son bon fonctionnement (Figure 25) mais qui ne permet pas d'étalonnage précis. Ces problèmes de communication ont depuis été complètement résolus mais aucun test de l'expérience SAM n'est désormais possible.

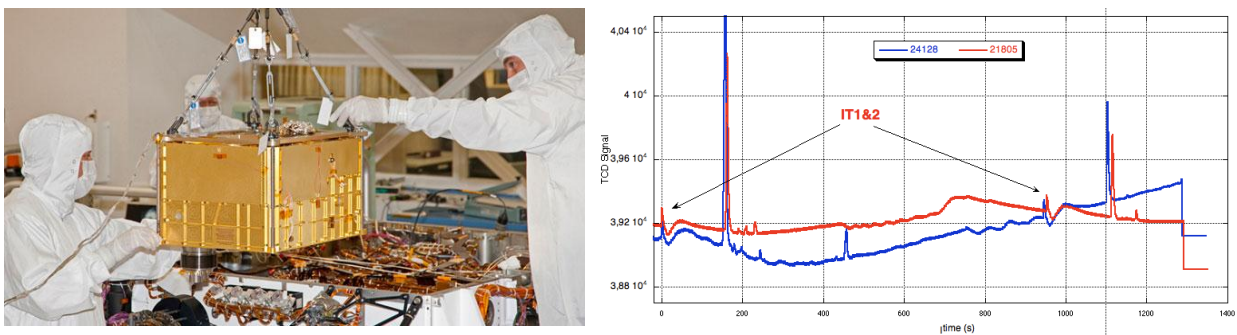


Figure 25 : Photo de l'intégration de l'expérience SAM dans la sonde Curiosity (à gauche) et comparaison de chromatogrammes tests obtenus avant intégration (en rouge) et après intégration (en bleu) dans des conditions environnementales de la surface de Mars reproduites en chambre à vide. On constate que mis à part l'évolution de la ligne de base, les chromatogrammes obtenus en analysant le même échantillon d'étalonnage sont quasiment identiques.

### *Exploitation des mesures de SAM*

L'expérience SAM a été activée plusieurs fois depuis l'arrivée de Curiosity sur Mars. Si des analyses de l'atmosphère ont été effectuées avec les instruments TLS et QMS, ces mesures sont encore difficiles à exploiter compte tenu de réglages techniques à effectuer. Ces deux instruments maintenant réglés, les prochaines mesures qu'ils doivent effectuer dans les premiers jours du mois d'octobre, doivent amener à une caractérisation de l'atmosphère. Le chromatographe en phase gazeuse devrait être activé pour la première fois à la même période afin d'effectuer un premier test de bon fonctionnement ainsi qu'un premier réglage des paramètres de la séquence analytique. Dans l'attente de ce jour, l'équipe française s'investit fortement dans la préparation au traitement et à l'interprétation des données collectées par SAM-GC, ainsi que dans le traitement des données collectées par SAM-QMS.

De plus, nous nous investissons dans les rôles tactiques de management des opérations du rover. Premièrement, nous nous sommes fortement investis dans les exercices d'opération du rover, notamment au travers du Fast Motion Field Test de mai et juin 2011. Ceci nous a permis de nous familiariser avec le fonctionnement de la structure du projet, et des équipes travaillant sur MSL, qui sont fortement contraintes par les opérations temporelles de la sonde. Notre action s'est essentiellement concentrée dans le groupe scientifique dédié à l'étude de la matière volatile à la surface de Mars. Ce travail s'est prolongé dans l'implication de plusieurs membres de l'équipe française dans les opérations d'entraînement ORT en vue d'acquérir les compétences pour jouer les rôles d'opérateur de l'instrument, que ce soit dans la retranscription rapide des données transmises par l'instrument ou la sonde MSL sur l'environnement de SAM dans le cadre du calendrier tactique des opérations, ou dans l'émission des commandes visant au fonctionnement de l'instrument. Dans ce cadre, j'ai été accrédité pour devenir opérateur de SAM et participer activement aux opérations de la mission MSL.

Ensuite, sous l'incitation du CNES, nous avons développé avec le centre d'opération du CNES (FIMOC) de Toulouse, un centre d'opérations dédié à l'expérience SAM. Le but de ce centre d'opération sera principalement de recevoir et de traiter les données brutes de SAM, et d'archiver ces données ainsi que les produits de leur traitement. Ce circuit sera parallèle à celui opéré par le NASA/GSFC, servant ainsi de circuit redondant en cas de problèmes techniques rencontrés outre Atlantique, mais il permettra également d'effectuer les traitements scientifiques et techniques sur les données de manière suffisamment rapide pour respecter le calendrier tactique d'une journée d'opération de la sonde MSL. Ce centre opérationnel pourrait également, si l'équipe américaine le permet, servir à piloter l'instrument SAM par l'envoi des commandes à opérer, à l'instar de ce qui est fait pour l'expérience Chemcam, mais cette fonction n'est aujourd'hui pas considérée dans le projet. Ce travail a pu être mené avec l'aide d'E. Lorigny (CNES), responsable du FIMOC, qui a également travaillé à la mise en place d'un outil informatique permettant une visualisation rapide des données de l'instrument, et notamment les données de contrôle qui sont précieuses pour interpréter le signal recueilli par l'instrument. Ce centre nous servira à assurer une partie des opérations de SAM depuis la France, et dupliquera le circuit américain, permettant ainsi de pallier toute défection de celui-ci.

Nous travaillons également au développement d'outils de traitement des chromatogrammes en concertation avec l'équipe de SAM. Compte tenu de la spécificité de notre instrumentation et des données qu'elle fournit, nous développons des moyens de traitement rapides des données. Je pilote cette action dont la réalisation est menée par un ingénieur financé par le CNES.

Enfin, nous sommes entrés dans une phase d'étalonnage en laboratoire de SAM et de son chromatographe. Cet étalonnage s'effectuera jusqu'à la fin de la mission, voire au-delà, pour l'interprétation des signaux collectés par le modèle présent dans Curiosity. Cet étalonnage est mené sur différents bancs de tests dont principalement, pour le chromatographe :

- la réplique du modèle de vol de SAM monté au centre NASA/GSFC, qui permet de reproduire le comportement complet de l'instrument de vol, et ce dans les conditions environnementales de la surface de Mars.
- une réplique du modèle de vol du chromatographe localisée au LATMOS. Ce modèle d'ingénierie est fonctionnel et reproduit avec fidélité le modèle de vol. Une chambre à vide est en cours de fabrication pour permettre de mener des étalonnages de cet instrument dans des conditions

s'approchant des conditions de surface de Mars. Nous utiliserons ce modèle pour caractériser le comportement du chromatographe. Etant localisé en France et sous la responsabilité de l'équipe française uniquement, cet outil apportera plus de souplesse dans la quantité et la nature des étalonnages que nous voulons effectuer.

➤ des pièces de rechange du chromatographe en phase gazeuse toujours en notre possession. L'étalonnage extensif de ces différents composants (e.g. colonnes chromatographiques (Figure 26)) nous permettra d'évaluer leurs performances optimales et ainsi de mieux comprendre le fonctionnement et les performances dans son ensemble. L'intérêt sera également de pouvoir pousser ces composants aux limites de leurs capacités sans risquer d'endommager le modèle complet.

Ce travail fait depuis la rentrée universitaire 2011 l'objet d'une partie de la thèse de M<sup>elle</sup> P. François que je co-encadre avec le Pr P. Coll (LISA).

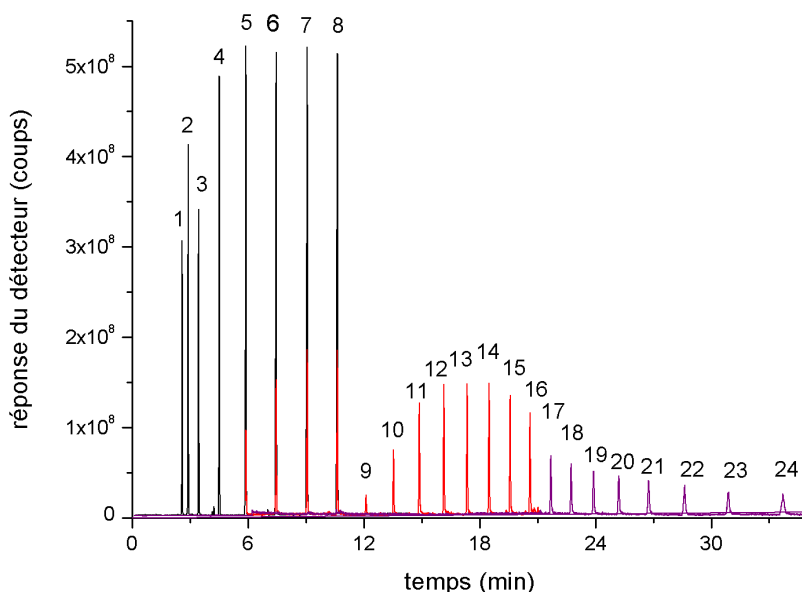


Figure 26 : Superposition de chromatogrammes d'alcane obtenus sur en laboratoire avec la colonne chromatographique MXT CLPesticide utilisée dans le canal GC5 de SAM-GC. Chaque couleur correspond à un chromatographe donné. Les mesures ont été effectuées avec un GCMS Varian dans des conditions opératoires similaires à celles de SAM-GC (Ti=40°C puis augmentation à 10°C/min jusqu'à 250°C tenus pendant 15 min ; Pi=1,03 bar et Po~0 bar).

Identification des pics : 1 pentane, 2 hexane, 3 benzène, 4 octane, 5 nonane, 6 decane, 7 undecane, 8 dodecane, 9 tridecane, 10 tétradecane, 11 pentadecane, 12 hexadecane, 13 heptadecane, 14 octadecane, 15 nonadecane, 16 eicosane, 17 heneicosane, 18 docosane, 19 tricosane, 20 tetracosane, 21 pentacosane, 22 hexacosane, 23 heptacosane, 24 octacosane.

### La mission Exomars 2018

A l'instar de la NASA, l'Agence Spatiale Européenne a décidé d'envoyer en 2018 un rover à la surface de Mars. Cette mission s'inscrit dans programme d'exploration qui a subi beaucoup de modifications ces derniers mois, que ce soit pour des raisons techniques ou politiques. Ce programme, tel qu'il est défini aujourd'hui, vise à envoyer vers Mars, en 2016, un orbiteur dédié à l'étude de l'atmosphère, et en 2018 un rover européen. Ce programme s'inscrit aujourd'hui dans le cadre d'une collaboration bilatérale entre l'ESA et l'agence spatiale russe, Roscosmos. Bien que cette collaboration reste aujourd'hui encore vague, l'ESA maintient toujours son calendrier de développement d'Exomars.

Les principaux objectifs de la mission impliquant le rover seront :

- la recherche d'indices de vie présente ou passée à la surface de Mars.
- la caractérisation du proche sous-sol en termes de structure physique, de présence d'eau et sa géochimie.

Bien que semblant se rapprocher de la mission MSL, la mission Exomars 2018 s'en différencie cependant grandement par deux aspects : 1. L'utilisation d'une foreuse devant permettre de collecter des échantillons à plusieurs dizaines de centimètres de profondeur. Ces échantillons sont donc susceptibles d'avoir été abrités des conditions environnementales de surface potentiellement agressives pour différents types de matériaux dont les molécules organiques ; 2. La sélection dans la charge utile d'une majorité d'instruments dédiés à la recherche d'indices de vie, premier objectif de la mission.

Le lancement d'Exomars est aujourd'hui toujours planifié pour 2018 pour un atterrissage prévu en 2019 et un fonctionnement de plusieurs mois. Le site d'atterrissage n'est pas encore choisi, mais sera certainement différent, en termes d'environnement, du cratère Gale sélectionné pour la mission MSL. A l'instar de Curiosity, le rover sera capable de se déplacer sur plusieurs centaines de mètres afin d'étudier la surface, le sous-sol, et de collecter et analyser des échantillons. En dépit de ses dimensions plus modestes que Curiosity, le rover Exomars 2018 devrait être susceptible d'embarquer une charge utile conséquente. Sur les 9 instruments actuellement développés pour la mission, 5 ont une vocation à rechercher des indices de vie par des approches et techniques complémentaires : microscopie optique pour CLUPPI, et recherche de molécules organiques de différentes complexités par MOMA, MicrOmega (spectroscopie IR), Raman Spectrometer (spectroscopie Raman), LMC (reconnaissance génétique).

### L'expérience Mars Organic Molecules Analyzer (MOMA) : à la recherche d'indices de vie

#### *L'expérience MOMA*

Les objectifs scientifiques de l'expérience MOMA sont communs à ceux de l'expérience SAM. Le principal d'entre eux est la détection et l'identification de la matière organique présente dans le sol de Mars, avec un accent plus particulier pour la recherche de molécules organiques qui peuvent être en lien avec une activité biologique (e.g. acides aminés, macromolécules). Pour répondre à ce challenge, l'expérience MOMA, sous la responsabilité de l'institut Max Planck d'étude du système solaire (MPS) de Lindau (All.) (PI F. Goesmann) en collaboration avec le LATMOS/LISA (Co-PI F. Raulin et C. Szopa), et le centre NASA/GSFC (Co-PI W. Brinkerhoff), est constituée de 4 sous-ensembles instrumentaux :

- un système de pyrolyse, de préparation, et de traitement des échantillons solides. Ce système est constitué d'un carrousel qui contient un ensemble de fours. Une partie de ces fours est dédié à la pyrolyse des échantillons jusqu'à 1100°. Une partie des fours doit également contenir des agents réactifs de fonctionnalisation permettant l'analyse de composés organiques lourds ne pouvant être vaporisés sans dégradation. Ces agents réactifs sont identiques à ceux utilisés dans l'expérience SAM, plus le diméthylformamide-diméthylacétal (DMF-DMA) qui est un agent de méthylation des fonctions chimiques à hydrogène labile. La dernière partie des fours doit contenir des agents d'étalonnage pour les instruments de l'expérience. Enfin, une partie des positions du carrousel sont occupées par des porte échantillons permettant l'analyse par désorption laser (LD, voir plus loin).
- un laser UV destiné à vaporiser et ioniser les molécules organiques présentes à la surface des échantillons solides pour analyse par le spectromètre de masse.
- un Spectromètre de Masse de type piège à ion (ITMS), développé par le NASA/GSFC, et destiné à analyser les composés provenant de la désorption laser (opérée avec le laser UV) ou du chromatographe en phase gazeuse.
- un Chromatographe en Phase Gazeuse (GC), développé par le LATMOS et le LISA, destiné à séparer les espèces chimiques prélevées issues des traitements des échantillons solides.

Cette structure instrumentale doit permettre à MOMA d'apporter des informations complémentaires à celles fournies par SAM, notamment grâce au système de LDMS qui permet l'analyse de molécules organiques de poids moléculaire plus élevé que les molécules pouvant être analysées par GC. La complémentarité de MOMA vis-à-vis de SAM tient également dans la nature des échantillons prélevés et analysés, qui seront obtenus à une localisation différente de celle de la sonde MSL, et qui pourront provenir du proche sous-sol où les molécules organiques pourraient avoir été conservées dans de meilleures conditions qu'en surface.

L'équipe française développe donc le chromatographe en phase gazeuse de l'expérience MOMA en tenant compte de l'expérience acquise lors du développement de SAM. Comme



précédemment, en plus du rôle de co-responsable de la contribution française à MOMA avec F. Raulin, j'ai tenu le rôle d'Instrument Scientist avec pour but d'améliorer le concept instrumental du GC.

#### *Développement instrumental de MOMA-GC*

Comme pour l'expérience SAM, le chromatographe est développé pour l'analyse et l'identification des composés organiques volatils provenant de l'échantillon solide, et qui pourraient être nombreux. L'analyse atmosphérique est exclue dans ce projet en raison de limitations qui ne permettent pas d'atteindre les performances analytiques de l'expérience SAM pour ce type d'analyse. Le principe global de l'instrument est proche de celui développé pour SAM, mais dans ce cas, nous développons un instrument entièrement autonome, et d'utilisation plus versatile que le chromatographe de SAM, en tenant compte de l'expérience que nous avons précédemment acquise.

Le chromatographe de MOMA est entièrement autonome car il contient toutes ses fonctionnalités (*i.e.* gaz vecteur dans son réservoir, circuit de distribution des gaz, modules analytiques, cartes électroniques). Au niveau de la partie analytique, les composants utilisés sont très proches de ceux utilisés pour SAM-GC. Cependant, nous avons fait le choix de découpler les parties liées à l'injection, la séparation, et la détection. Ce choix permet, en fonction des cas, de sélectionner le circuit d'analyse le plus adapté en associant les composants choisis. De plus, nous pouvons utiliser le mode de retro flux permettant de désorber plus facilement les pièges d'injection. Il reste que schématiquement, le nombre de voies d'analyse a été limité à 4 dans ce chromatographe compte tenu des ressources disponibles. Ce travail de conception est actuellement en cours avec le développement et la mise en œuvre d'un prototype représentatif du modèle de vol (Figure 27), et qui devrait avoir été testé et soumis à des tests de qualification d'ici le début de l'année 2013. Au-delà de tests intrinsèques au chromatographe, ce prototype est également destiné à être associé à un prototype du spectromètre de masse, afin de démontrer la viabilité de l'expérience MOMA telle qu'elle a été conçue par l'ensemble des équipes y contribuant. Une fois cette phase achevée, nous devrions passer dans une phase de conception du modèle d'ingénierie, nécessaire à quantifier plus précisément les ressources consommées par l'instrument, et à tester sa robustesse lors de sa soumission aux contraintes environnementales de la mission.

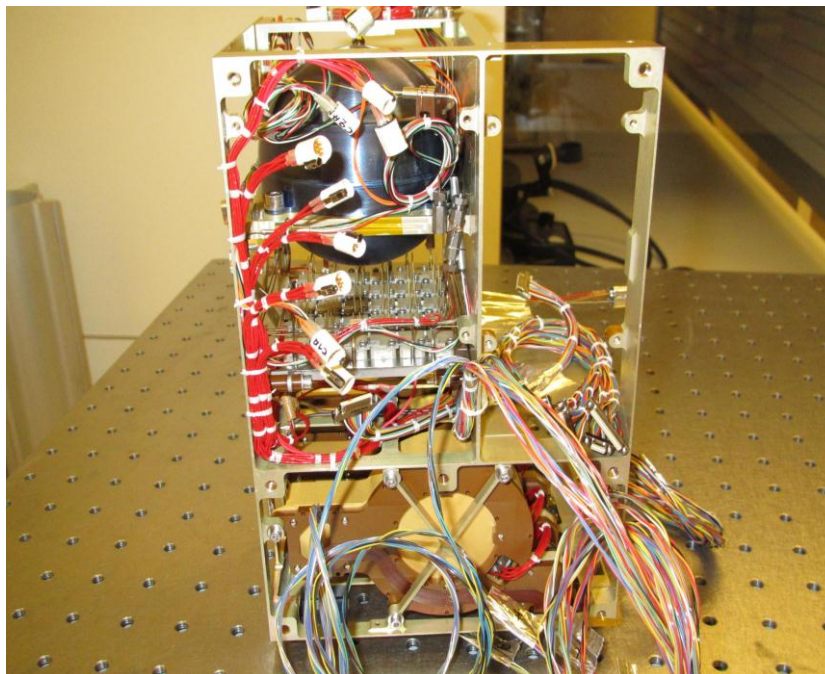


Figure 27 : Photo du prototype du chromatographe de l'expérience spatiale MOMA en cours de câblage électrique en janvier 2012. On peut y distinguer les trois éléments principaux à savoir le réservoir de gaz vecteur (en haut), la plaque de vannes pneumatique servant à la sélection des voies pneumatiques (au milieu) et le premier module d'analyse (en bas) qui contient une colonne chromatographique, et un détecteur à conductibilité thermique.



En parallèle du développement du chromatographe, nous poursuivons le travail portant sur la fonctionnalisation chimique d'espèces organiques polaires d'intérêt pour nos objectifs scientifiques et développons des solutions techniques pour les implémenter dans l'expérience. En effet, contrairement à l'expérience SAM, nous sommes chargés pour l'expérience MOMA de mettre en œuvre cette technique. Pour cela, nous développons des capsules insérables dans les fours. Nous utilisons différents alliages capables de fondre à relativement basse température, permettant ainsi de libérer l'agent de dérivatisation et initier sa réaction avec l'échantillon de sol. Nous essayons également d'implémenter une séquence d'extraction thermique des molécules organiques du sol afin de tenter d'améliorer la sensibilité de l'analyse.

#### Principaux articles en lien avec cette partie avec une contribution personnelle

1. Rodier C., Vandenabeele-Trambouze O., Sternberg R., Coscia D., Coll P., Szopa C., Raulin F., Vidal-Madjar C., Cabane M., Israel G., Grenier-Loustalot M. F., Dobrijevic M. et Despois D., Detection of martian amino acids by chemical derivatization coupled to gas chromatography : in situ and laboratory analysis, *Advances in Space Research*, **27** (2001) 195-199.
2. Rodier C., Laurent C., Szopa C., Sternberg R. et Raulin F., Chirality and the origin of life: in situ enantiomeric separation for future space missions, *Chirality*, **14** (2002), 527-532
3. Cabane M., Coll P., Szopa C., Israel G., Raulin F., Sternberg R., Mahaffy P., Person A., Rodier C., Navarro-Gonzalez R., Niemann H., Harpold D., Brinckerhoff W., Paschalidis N., Did life exist on Mars ? Search for organic and inorganic signatures, one of the goals for "SAM" (Sample Analysis at Mars), *Advances in Space Research*, **33** (2004) 2240-2245.
4. Rodier C., Sternberg R., Szopa C., Buch A., Cabane M., Raulin F., Search for organics in extraterrestrial environments by in situ gas chromatography analysis, *Advances in Space Research*, **36** (2005) 195-200
5. Buch A., Glavin D.P., Sternberg R., Szopa C., Rodier C., Navarro-Gonzalez R., Raulin F., Cabane M., Mahaffy P.R., A new extraction technique for in situ analyses of amino and carboxylic acids on Mars by gas chromatography mass spectrometry, *Planetary and Space Science*, **54** (2006) 1592-1599.
6. Meunier D., Sternberg R., Mettetal F., Buch A., Coscia D., Szopa C., Rodier C., Coll P., Cabane M., Raulin F., A laboratory pilot for in situ analysis of refractory organic matter in Martian soil by gas chromatography-mass spectrometry, *Advances in Space Research*, **39** (2007) 337-344
7. Buch A., Sternberg R., Szopa C., Freissinet C., Garnier C., Bekri E.J., Rodier C., Navarro-Gonzalez R., Raulin F., Cabane M., Stambouli A., Glavin D.P., Mahaffy P.R., Development of a gas chromatography compatible Sample Processing System (SPS) for the in-situ analysis of refractory organic matter in martian soil: preliminary results, *Advances in Space Research*, **43** (2009) 143-151
8. Freissinet, C., Buch A., Sternberg R., Szopa C., Geffroy-Rodier C., Jelinek C., Stambouli M., Search for evidence of life in space: Analysis of enantiomeric organic molecules by N,N-dimethylformamide dimethylacetal derivative dependant Gas Chromatography–Mass Spectrometry, *Journal of Chromatography A*, **1217** (2010) 731-740
9. Stalport F., Glavin D. P., Eigenbrode J.L., Bish, D., Blake, D., Coll P., Szopa C., Buch A., McAdam, A., Dworkin J. P., and Mahaffy P. R., The influence of mineralogy on recovering organic acids from Mars analogue materials using the "one-pot" derivatization experiment on > the Science Analysis at Mars instrument suite *Planetary and Space Science*, **67** (2012) 1-13
10. Mahaffy P.R. & 40 co-authors, The Sample Analysis at Mars Investigation and Instrument Suite, *Space Science Review* (accepté)

### Principales sources de financements obtenues avec une contribution personnelle

Financements CNES pour les projets d'instrumentation spatiale :

- depuis 2003 pour l'expérience SAM (contributeur puis co-proposant depuis 2008 pour les phases de délai de lancement et d'exploitation de l'expérience)
- depuis 2007 pour l'expérience MOMA (co-proposant)

Plusieurs actions R&T CNES Exobiologie, depuis 2002 contributeur (projets sur les études d'extraction et de dérivation).

### III.2.4. Le destin des molécules organiques à la surface de Mars vu au travers du programme de simulations expérimentales MOMIE

Dans le cadre des efforts faits dans la recherche de matière organique à la surface de Mars, deux questions principales émergent quant à la détection de molécules organiques :

- quels endroits sont favorables à trouver ces molécules ?
- quelle pourrait être l'origine des molécules organiques détectées sur Mars ?

De nombreuses considérations biogéochimiques sont actuellement prises en compte pour estimer la localisation de matière organique originaire d'époques primitives de l'existence de Mars. Seulement, la prise en compte des conditions environnementales à la surface de Mars dans la conservation de tels matériaux, ainsi que la considération de la présence de matière organique contemporaine apportée par des sources extérieures (e.g. micrométéorites) sont trop peu souvent évoquées, vraisemblablement par l'absence de données quantifiées. De même, il serait difficile d'attribuer la source exacte de matériaux organiques qui seraient détectés sur Mars. Cela tient du nombre de sources potentielles de tels matériaux (e.g. sources exogènes, endogènes...) et de leur possible évolution à la surface de Mars où ils peuvent être soumis à des conditions environnementales contraignantes pour la matière organique.

Pour ces raisons, et pour accompagner les futures recherches de molécules organiques opérées par les expériences SAM et MOMA dans lesquelles je suis fortement impliqué, le Pr P. Coll et moi-même développons depuis 2004 un programme de simulations expérimentales conjoint entre le LISA et le LATMOS. Ce programme s'appelle Mars Organic Molecules Irradiation and Evolution (MOMIE) et vise à déterminer la réaction de molécules organiques soumises aux conditions environnementales que l'on peut trouver à la surface de Mars et dans son proche sous-sol (e.g. oxydation, irradiation...). Ce programme se décline en plusieurs volets dédiés à des processus spécifiques, à savoir :

- l'irradiation par le rayonnement UV supposé atteindre la surface de Mars ;
- l'oxydation par des espèces oxydantes présentes, ou potentiellement présentes, à la surface de Mars et dans son proche sous-sol, qu'elles soient d'origine moléculaires ou minérales ;
- l'irradiation par des rayonnements ionisants de source extérieure (rayonnement cosmique et des particules énergétiques solaire) ou internes. Ce dernier volet se fait en partenariat avec le laboratoire d'astrochimie du centre NASA/GSFC à Greenbelt (USA) qui possède un canon à protons.

### Rôle des radiations UV à la surface de Mars sur les molécules organiques

En raison de la faible densité de l'atmosphère de Mars et de sa composition chimique, le rayonnement solaire parvenant au niveau du sol de Mars est plus énergétique que celui parvenant à la surface de la Terre. Sur Mars, des photons de longueurs d'onde allant jusqu'à 190 nm atteignent la surface alors que sur Terre, ils sont limités à une longueur d'onde de 220 nm. Bien que cette différence paraisse limitée à l'échelle du spectre solaire, elle est importante dans le cas des molécules organiques car celles-ci absorbent généralement de manière significative des rayonnements UV en dessous de 220 nm (Stalport, Guan et al. 2010). En conséquence, des molécules organiques présentes à la surface de Mars et qui seraient directement exposées au rayonnement solaire peuvent réagir ou être détruite sous l'effet de ce rayonnement. C'est pourquoi plusieurs expériences de simulations d'irradiation de molécules organiques ont été menées par différentes équipes dans le monde, dont certaines, juste après le retour des résultats des sondes Viking (Oro and Holzer 1979). Cependant, il nous est apparu qu'aucune de ces expériences n'avait été menée dans des conditions opératoires représentatives de celles de l'environnement de la surface de Mars. Il est donc légitime de s'interroger sur la validité des résultats obtenus et de leur transposition à l'environnement martien. C'est pour cette raison que nous avons originellement développé l'expérience de laboratoire MOMIE, dans une première version qui a été un des principaux sujets de la thèse de F. Stalport (2007), que j'ai co-encadré.

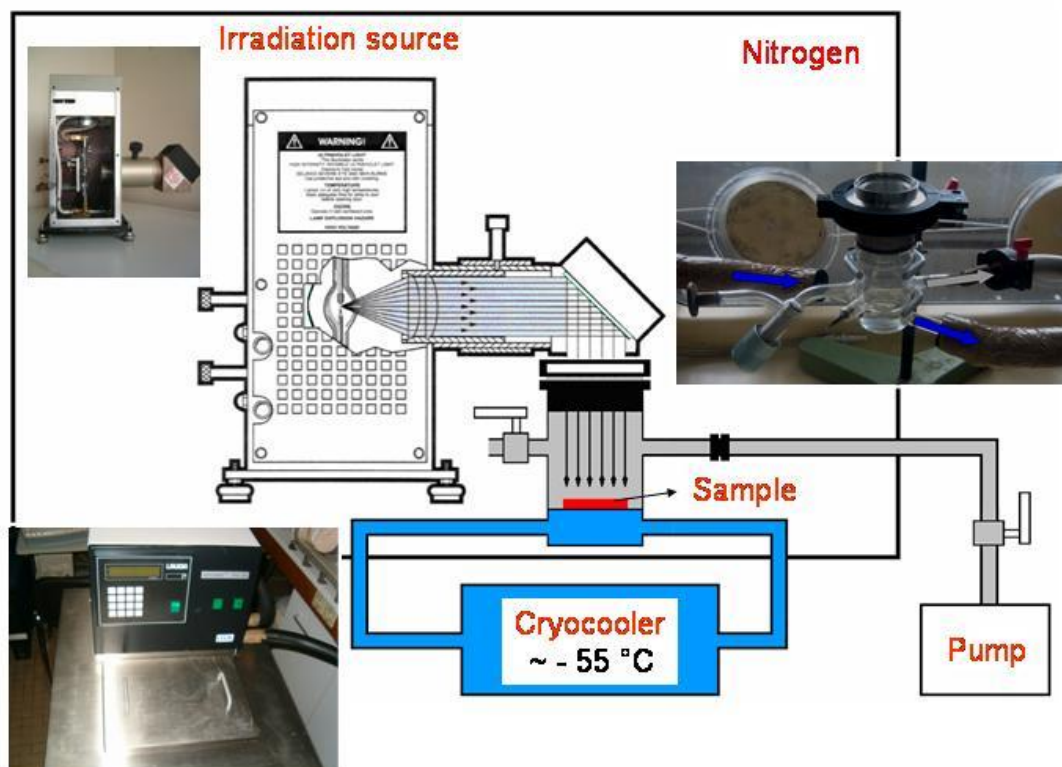
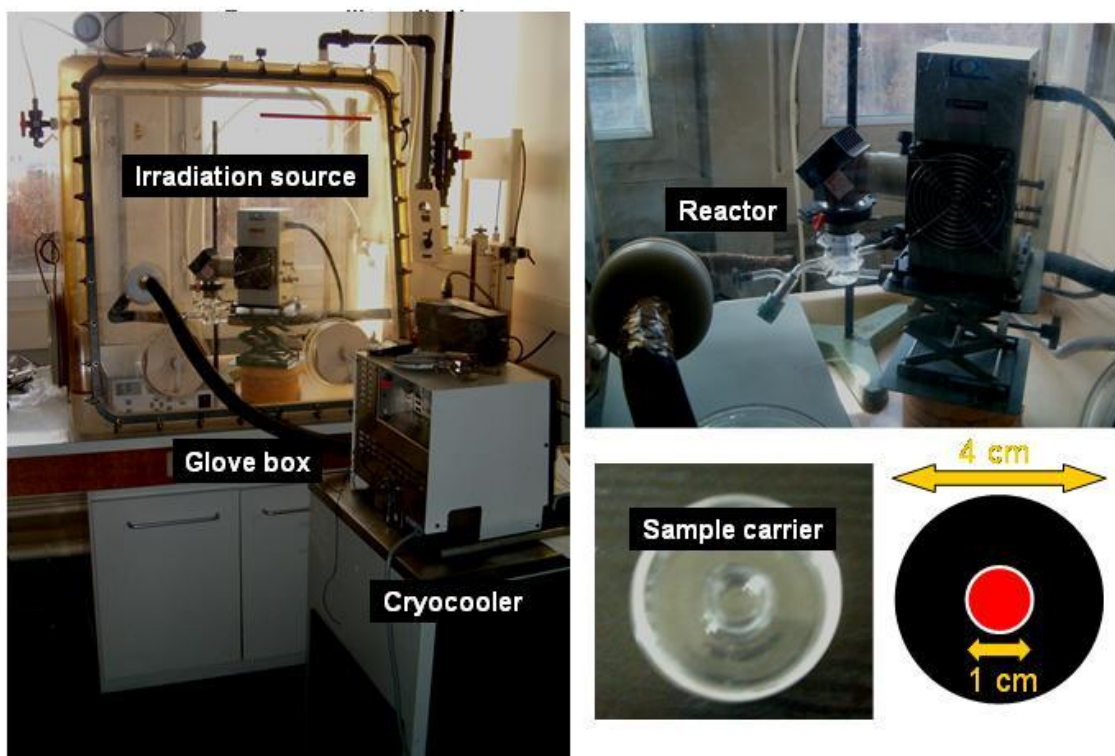


Figure 28 : Schéma de principe et photos du dispositif expérimental MOMIE dans sa première version

Afin de reproduire au mieux les conditions de température, de pression et de radiation UV de la surface de Mars, nous avons construit un réacteur placé sous une pression de l'ordre de 8 mbar, soumis aux radiations d'une lampe à xénon reproduisant qualitativement le rayonnement solaire UV atteignant la surface d'après des modèles de transfert radiatif (Figure 28). Les échantillons placés dans ce réacteur peuvent être portés aux températures de la surface de Mars grâce à un système de cryogénie. Dans cette première version du réacteur MOMIE, l'évolution des échantillons est suivie par perte de masse et analyse chimique ex-situ. Nous avons mené l'étude de l'impact de ces conditions sur plusieurs molécules organiques, sélectionnées pour leurs différentes origines possibles (e.g. météorites) ou leur intérêt pour l'exo/astrobiologie (e.g. acides aminés). Les résultats montrent que la plupart des molécules étudiées sont très rapidement dégradées lorsqu'elles sont soumises au rayonnement UV, à des échelles de temps relativement courtes. En revanche, nous avons pu montrer qu'une molécule, l'acide mellitique, se transforme en son anhydre qui lui s'avère capable de résister aux rayonnements UV. Ce résultat a une valeur importante puisqu'il semble indiquer que l'acide mellitique anhydre pourrait se trouver à la surface de Mars compte tenu de sa résistance aux rayonnements UV (Figure 29).

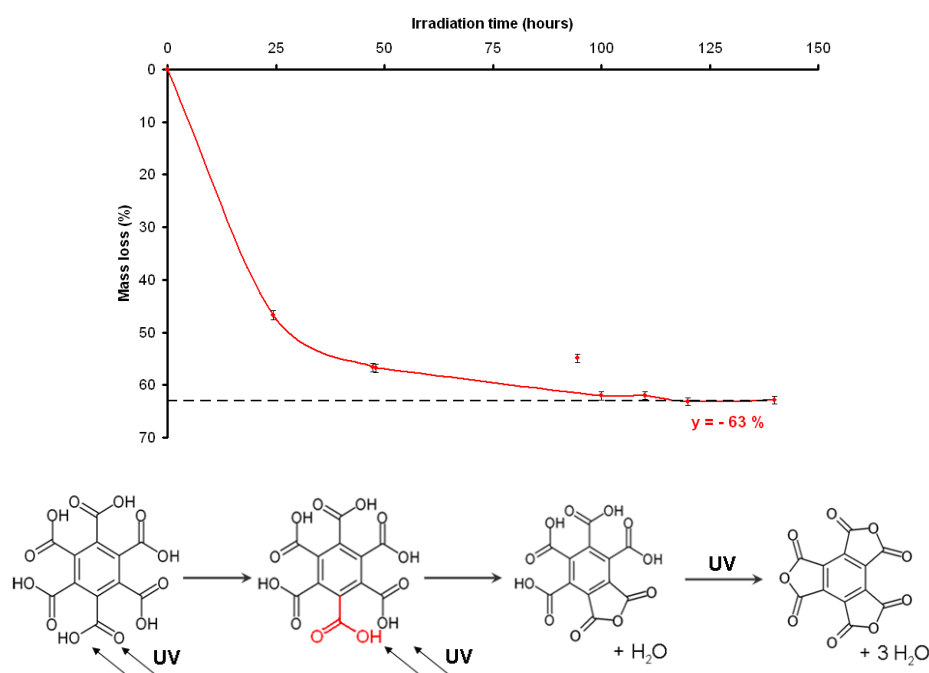


Figure 29 : Evolution de la masse d'un échantillon d'acide mellitique soumis aux conditions de radiations UV simulées de la surface de Mars (en haut) montrant l'arrêt de la décroissance de masse au-delà de 120 h d'irradiation. Ce comportement s'interprète par la génération d'une molécule qui ne se dégrade pas (ou extrêmement lentement) sous le rayonnement UV et qui protégerait les molécules placées en dessous (rôle d'écran). L'espèce chimique probablement responsable de ce comportement est l'acide mellitique anhydre qui pourrait être produit par le mécanisme de déshydratation présenté sur cette figure (en bas).

#### Processus oxydants à la surface et dans le sous-sol de Mars

L'étude de l'influence du rayonnement UV à la surface de Mars est importante, mais ce processus ne représente qu'une contribution parmi l'ensemble des mécanismes physico-chimiques prenant place à la surface de Mars, et qui peuvent avoir un impact sur la matière organique. C'est pourquoi nous avons fait évoluer le dispositif expérimental afin de simuler des processus plus globaux de la surface qui tiennent compte de la présence simultanée :

- de rayonnements UV, simulés à l'aide d'une lampe à Xe.
- de glace d'eau.
- de minéraux.
- de peroxyde d'hydrogène produit dans l'atmosphère.

La mise en place d'un dispositif expérimental capable de reproduire ces conditions a nécessité de modifier le cœur du réacteur afin de permettre le dépôt de couches de glace, et de mettre au point une procédure de dépôt des différents constituants de l'échantillon (i.e. espèce organique, minéral et glace d'eau). De plus, afin de mener un suivi de l'évolution temporelle de l'échantillon dans ce type de

simulation, il n'est pas possible d'arrêter l'expérience pour sortir l'échantillon et en faire une analyse *ex situ*, au risque de faire sublimer la couche de glace d'eau déposée. Nous avons donc asservi au réacteur un diagnostic analytique *in situ*, à savoir un spectromètre infrarouge (Figure 30). L'essentiel de ce travail a été mené par A. Noblet, dans le cadre de sa thèse (2011) que j'ai co-encadrée avec P. Coll du LISA.

Compte tenu de la complexité du dispositif à mettre en place, de nombreuses difficultés techniques et expérimentales ont été rencontrées, aboutissant notamment à l'abandon de l'insertion de peroxyde d'hydrogène dans l'échantillon. Malgré ces difficultés, A. Noblet a réussi à finaliser le dispositif et à définir une méthodologie d'étude, à partir de la glycine, permettant d'aboutir à des simulations rigoureuses des processus. La principale conclusion de ce travail est que la présence de glace d'eau semble accélérer le processus de dégradation de la glycine, comparativement au rayonnement UV seul, indiquant l'importance des processus d'oxydation dans les études que nous menons. Ce travail conclu récemment, est en cours d'extension au travers de la thèse de O. Poch (débutée en 2010) que je co-encadre avec P. Coll du LISA.

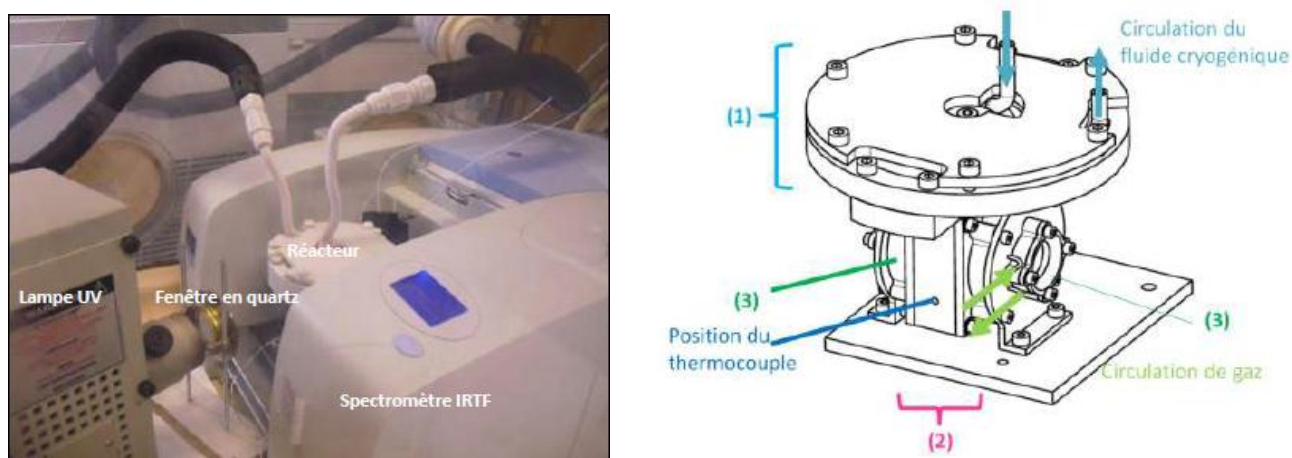


Figure 30 : Photo du dispositif expérimental MOMIE dans sa seconde version et schéma du réacteur

La thèse d'A. Noblet a également montré l'absence d'influence de la phase minérale dans la réactivité de la glycine. Ce constat semble surprenant compte tenu de différentes études montrant le potentiel impact catalytique de minéraux identifiés à la surface de Mars sur des espèces organiques. Une analyse des expériences menées au cours de la thèse d'A. Noblet apportent deux explications possibles, hormis l'absence réelle d'effet de la phase minérale :

- la phase minérale utilisée n'est pas la plus pertinente pour étudier ce type de processus.
- la surface de contact entre la phase minérale et l'échantillon organique n'est pas suffisante pour aboutir à un résultat mesurable.

C'est pourquoi, en plus de la continuité des études initiées par A. Noblet, O. Poch travaille à l'amélioration de la technique de dépôt de la phase minérale sur l'échantillon, ainsi que sur les interactions entre les minéraux et les espèces organiques. De telles interactions peuvent en effet avoir lieu dans le sous-sol de Mars, en l'absence de rayonnement UV, et il est important d'estimer leur impact seul en vue de déterminer la nature des molécules que l'on pourrait trouver dans le sous-sol en dépit de ces interactions, et également à quelle profondeur.

### Principaux articles en lien avec cette partie avec une contribution personnelle

1. Stalport F., Coll P., Szopa C., Raulin F.,  
Search for organic molecules at the Mars surface: The "Martian Organic Material Irradiation and Evolution" (MOMIE) project,  
*Advances in Space Research*, 42 (2008) 2014-2018.
2. Stalport F., Coll P., Szopa C., Cottin H., Raulin F.,  
Investigating the photostability of carboxylic acids exposed to Mars surface UV radiation conditions,  
*Astrobiology* 9 (2009) 543-549.
3. Noblet A., Coll P., Szopa C., Stalport F., Navarro-González R. and Atreya S.K.  
Possible oxidants at the surface and sub-surface of Mars: a review,  
*Planetary and Space Science* (en cours de revue)
4. Noblet A., Coll P., Szopa C., Poch O. and Stalport F.,  
Fate of organic matter at the Mars surface : laboratory study of oxidation processes with the MOMIE experiment  
*Planetary and Space Science* (soumis)

### Principales sources de financements obtenues avec une contribution personnelle

Groupe de Recherche Exobiologie, 2008 Proposant

Programme National de Planétologie, 2005 Co-proposant

Programme Interdisciplinaire Environnements Planétaires et Origines de la Vie, 2010 Co-proposant

Institut Pierre Simon Laplace, 2006 Proposant, 2009, 2011 Co-proposant

### III.2.5. Approches complémentaires dans l'étude de la physico-chimie de la surface de Mars

#### Exposition en orbite de molécules organiques d'intérêt pour Mars

A l'aide de l'expérience de laboratoire MOMIE, nous avons pu évaluer l'effet du rayonnement UV présent à la surface de Mars sur des molécules organiques, et montré la possibilité que de telles molécules puissent survivre dans des conditions représentatives de la surface de Mars (voir chapitre III.2.4). Seulement, il est légitime de s'interroger sur le degré de représentativité de la source lumineuse utilisée en laboratoire pour effectuer l'irradiation, comparativement au rayonnement solaire. C'est pourquoi, à l'instar de ce que nous avons fait pour des tholins de Titan (voir partie III.1.5), nous avons exposé des molécules organiques d'intérêt pour Mars au rayonnement solaire en basse orbite terrestre afin de comparer les résultats de laboratoire avec un environnement radiatif plus réaliste. Les plateformes d'exposition, sous la responsabilité de H. Cottin (LISA) ont déjà été présentées au chapitre III.1.5.

Dans le cadre des expériences dédiées à Mars, j'ai contribué à la conception de cellules d'échantillons adaptées à la problématique. A cette fin, nous avons notamment pris soin de développer des cellules d'échantillons pour lesquelles le rayonnement a été coupé en dessous de 200 nm de longueur d'onde, afin de respecter les modèles de rayonnement parvenant à la surface de Mars. Ceci a été effectué à l'aide d'une fenêtre optique faite de quartz. Le rayonnement ainsi obtenu est qualitativement semblable à celui atteignant le sol de Mars. Ma seconde contribution a consisté à apporter mon expertise pour l'analyse des échantillons, et le traitement et l'interprétation des données obtenues lors du retour des échantillons au sol.

Les premiers résultats, obtenus avec l'expérience UVolution, viennent confirmer ceux obtenus avec l'expérience MOMIE, excepté pour l'acide mellitique qui semble se dégrader de manière continue alors qu'il a été montré être résistant en laboratoire. Cependant, cette différence de résultat pourrait être attribuée à la limitation de la durée d'exposition en orbite avec la plateforme UVolution (seulement quelques heures en temps cumulé). Elle pourrait en effet être inférieure à la durée minimum nécessaire à la formation d'une quantité d'acide mellitique anhydre suffisante pour rendre



l'échantillon stable lorsqu'il est soumis au rayonnement UV, comme ce que l'on a observé avec MOMIE (Stalport, Guan et al. 2010).

L'expérience PROCESS, restée beaucoup plus longtemps en orbite autour de la Terre que UVolution, laissait espérer avoir une information sur la cinétique d'évolution plus de l'acide mellitique. Seulement, toutes les molécules organiques d'intérêt pour Mars que nous avons utilisées dans cette expérience ont été totalement dégradées, y compris l'acide mellitique. En conséquence, la durée d'exposition a cette fois-ci été trop longue pour pouvoir obtenir des données cinétiques que l'on puisse comparer aux expériences effectuées avec MOMIE ou UVolution. Nous n'avons obtenu qu'une valeur maximum de la durée de vie de l'acide mellitique. De plus nous avons pu constater qu'il y avait un effet de seuil quantitatif à partir duquel l'acide mellitique anhydre n'est pas produit, ou en quantité trop faible pour pouvoir protéger l'échantillon.

#### Articles en lien avec cette partie avec une contribution personnelle

1. Cottin H., Coll P., Coscia D., Fray N., Guan Y.Y., Macari F., Raulin F., Rivron C., Stalport F., Szopa C., Chaput D., Viso M., Bertrand M., Chabin A., Thirkell L., Westall F., Brack A., Heterogeneous solid/gas chemistry of organic compounds related to comets, meteorites, Titan, and Mars: Laboratory and in lower Earth orbit experiments, *Advances in Space Research*, 42 (2008) 2019-2035.
2. Stalport F., Guan Y.Y., Coll P., Szopa C., Macari F., Cottin H., Raulin F., UV-olution, a photochemistry experiment in Low Earth Orbit": investigation of the photostability of carboxylic acids exposed to Mars surface UV radiation conditions, *Astrobiology* 10 (2010) 449-461.
3. Noblet A., Stalport F., Guan Y.Y., Poch O., Coll P., Szopa C., Cloix M., Macari F., Raulin F., Chaput D., Cottin H., The PROCESS Experiment: Amino and Carboxylic Acids Under Mars-Like Surface UV Radiation Conditions in Low-Earth Orbit *Astrobiology*. 12 (2012) 436-444.

### III.2.6. Conclusions

Dans le cadre de l'étude de Mars, j'ai pu répéter une approche instrumentale d'étude par le couplage de l'analyse chimique *in situ* de la surface de Mars (expériences SAM et MOMA) et la simulation expérimentale (expérience MOMIE). SAM est la première expérience spatiale à laquelle je participe depuis la conception jusqu'à l'exploitation des données et j'en attends les premiers résultats à l'heure d'écrire ce manuscrit. L'essentiel du travail actuel concernant ces analyses, consiste dans l'étalonnage de l'expérience de recharge au sol, ainsi que de composants discrets, qui doit permettre de traiter au mieux les données que nous obtiendrons.

Si nous attendons les résultats des analyses *in situ*, nous avons déjà obtenu des données de simulation de laboratoire, au travers de l'expérience MOMIE, nous permettant de préparer l'interprétation des mesures effectuées par SAM. Ces expériences visent à déterminer les raisons de la présence ou de l'absence de molécules organiques dans les échantillons de sol analysés. Ce travail doit se poursuivre en parallèle de la mission MSL, et il pourra être adapté aux mesures à venir.

Ce travail est donc bien moins avancé que celui fait pour Titan, mais il constituera l'essentiel de mon activité dans les mois à venir. La Figure 31 résume les événements en cours et à venir en lien avec cette activité. Nous espérons ainsi pouvoir, au cours des années à venir, déterminer si de la matière organique est présente sur Mars. Si tel est le cas, nous espérons pouvoir estimer quelles en sont les conséquences sur nos connaissances des origines de la vie, et sur les processus physico-chimiques prenant place aujourd'hui à la surface de la planète.

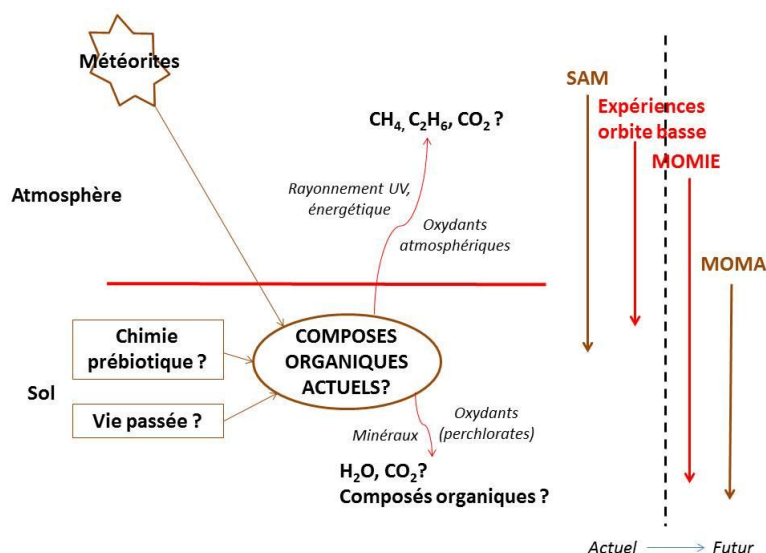


Figure 31 : Bilan et évolution possible des recherches que je mène actuellement sur la chimie organique de Mars

### III.3. Les « petits corps » du système solaire

Les petits corps, à savoir essentiellement les astéroïdes et les comètes, sont des objets extrêmement précieux dans la compréhension de l'histoire du système solaire, et de la mise en place des conditions environnementales favorables à l'émergence d'une chimie prébiotique. Ces objets sont des reliques contemporaines d'objets qui ont servi de briques de construction des planètes par leur accréation. Ils ont pu conserver une part plus ou moins importante de leurs propriétés originelles, jouant ainsi le rôle d'archives de la période de formation du système solaire. De plus, les observations ainsi que l'analyse de météorites et micrométéorites tombant sur Terre, ont permis de montrer qu'un grand nombre de ces objets (comètes, chondrites carbonées) contiennent de la matière organique en quantité significative. Par conséquent, les petits corps sont aujourd'hui considérés comme des vecteurs de matière organique qu'ils ont pu délivrer à la surface des planètes par collision, la période de bombardement tardif (il y a environ 4 Gans) ayant probablement été la plus efficace pour ce processus. Ils ont donc pu jouer un rôle dans la fourniture de molécules organiques qui ont été utilisées dans les processus initiaux de la chimie prébiotique.

L'étude de ces objets s'intègre donc parfaitement dans le cadre de mon champ d'étude, et mon intérêt porte plus particulièrement sur la détermination de la composition de la matière organique présente dans ces objets.

Cette partie de mes études repose essentiellement sur l'analyse *in situ* de la composition de ces objets au travers d'expériences spatiales. En effet, la mise en place d'expériences de simulation de laboratoire globales pour ces objets est soit lourde (cas des glaces cométaires par exemple) soit non pertinente (pour les astéroïdes par exemple). De plus, ce type d'expériences existent déjà au sein de la communauté (à l'Institut d'Astrophysique Spatiale (IAS) ou au LISA pour les glaces cométaires par exemple), ne rendant pas prioritaire le développement de cette approche, contrairement à ce que j'ai fait dans le cadre de Titan et Mars. Ceci n'exclut cependant pas de développer à long terme des expériences spécifiques en lien avec les analyses *in situ* (par exemple, maturation des molécules organiques à la surface des petits corps dans les conditions du milieu interplanétaire).

#### III.3.1. Les comètes

##### Témoins du passé, vecteurs de matière sur les planètes

Les comètes sont considérées comme les objets les plus primitifs du système solaire (Ehrenfreund and Charnley 2000). Leur composition peut donc refléter celle du système solaire à l'époque de sa formation (Greenberg 1998). De plus, comme elles ont participé aux bombardements des planètes du système solaire primitif, elles ont pu y apporter une partie significative des espèces volatils (Delsemme 2000) et des espèces organiques (Oro, Mills et al. 1992) qui les composent.



**L'étude des comètes, et plus particulièrement de leur chimie, peut donc contribuer à la compréhension de l'origine du système solaire, de son évolution, mais aussi de l'état de la matière organique à son origine et de la manière dont elle a pu être distribuée.** L'étude de la composition chimique des comètes s'intègre donc dans le cadre de l'étude de la distribution et de l'évolution de la matière organique dans le système solaire.

L'essentiel des informations que nous ayons sur la composition chimique des comètes viennent des observations spectroscopiques de l'atmosphère (ou coma) qu'elles produisent lorsqu'elles approchent du Soleil (Crovisier and Bockelée-Morvan 1999), et de quelques analyses *in situ* effectuées dans la coma de la comète P/Halley (Kissel and Krueger 1995; Altwegg, Balsiger et al. 1999). Bien qu'issues du noyau, les espèces de la coma ne sont que des versions évoluées des espèces du noyau qui ont subi divers processus physico-chimiques (sublimation, photodégradation, thermodégradation, réactions chimiques...). Par conséquent, aucune information directe de la composition des noyaux cométaires n'est aujourd'hui disponible. De plus, les expériences de laboratoire qui visent à produire des analogues cométaires génèrent un nombre significatif de composés organiques qui ne sont pas détectés dans la coma (Schutte, Allamandola et al. 1993; Bernstein, Sandford et al. 1995), et certaines mesures *in situ* de poussières de la comète P/Halley laissent apparaître la présence potentielle d'espèces organiques plus complexes que celles actuellement identifiées dans la coma (voir (Krueger, Korth et al. 1991) par exemple). Cette potentielle complexité est également mise en évidence dans les mesures effectuées de grains cométaires et interplanétaires rapportés sur Terre par la mission spatiale Stardust. Certains grains d'origine cométaire analysés contiennent en effet de la glycine, un acide aminé (Elsila, Glavin et al. 2009). Cependant, toutes ces informations restent parcellaires et liées à de la matière ayant potentiellement évolué lors de son relargage par le noyau cométaire. Enfin, il reste beaucoup de composés organiques générés dans des simulations expérimentales cométaires (e.g. (Munoz-Caro, Meierhenrich et al. 2002)), qui n'ont jamais été détectés par les observations des comètes, ce qui reste à expliquer.

**En conséquence, il apparaît nécessaire pour franchir un cap dans la caractérisation des comètes, de mener des analyses directement sur le noyau. En ce qui concerne la composition chimique cométaire, il est donc nécessaire d'effectuer l'analyse directe du matériau qui constitue le noyau.** Comme les observations spectroscopiques ne le permettent pas, il faut employer une autre méthode. Le retour d'échantillons cométaires intacts n'est actuellement pas envisageable compte tenu de nombreuses difficultés techniques. L'analyse *in situ* est alors apparue à l'ESA comme le meilleur moyen d'effectuer cette caractérisation, ce qui s'est concrétisé par la mission cométaire Rosetta. Il y a 15 ans maintenant, c'est dans cette voie que j'ai débuté mes activités de recherche, initiées par le biais de mon doctorat en participant à cette mission spatiale.

#### La mission Rosetta pour l'exploration d'un noyau cométaire

Afin d'obtenir les premières données exhaustives concernant un noyau cométaire et son évolution au cours de son trajet autour du Soleil, l'ESA a décidé de développer la mission spatiale Rosetta (Schwehm and Schulz 1999) d'exploration d'une comète. Les principaux objectifs de cette mission sont :

- déterminer la nature des matériaux composants un noyau cométaire, ce qui inclut la matière organique.
- caractériser la structure interne d'un noyau cométaire.
- établir les relations qu'il existe entre le noyau et son environnement.
- suivre l'évolution de l'activité d'une comète de son aphélie à son périhélie.

La sonde d'exploration cométaire Rosetta a été lancée en 2005 et doit atteindre la comète P/Churyumov-Gerasimenko en mai 2014. Pendant environ 6 mois, l'orbiteur Rosetta de la mission effectuera des mesures à distance de propriétés physiques et chimiques du noyau (notamment spectrales) et des sondages *in situ* de son environnement. Rosetta effectuera entre autres une cartographie qui sera utilisée pour déterminer le site d'atterrissage de l'atterrisseur Philae, à la fin de l'année 2014. La mission se poursuivra jusqu'en décembre 2015, permettant ainsi de suivre le passage de la comète à son périhélie qui aura lieu en août 2015. Philae sera la première sonde spatiale à se poser sur un noyau cométaire. Elle effectuera donc les premières mesures *in situ* de propriétés physico-chimiques d'un tel objet durant quelques mois. Cette sonde de surface emporte 10

instruments dont certaines seront dédiés à l'analyse chimique et minéralogique des matériaux de la surface du noyau qui seront collectés par un échantillonneur.

### L'expérience COSAC et la détermination de la composition chimique des espèces volatiles du noyau cométaire

#### *L'expérience COSAC*

Parmi les expériences embarquées à bord de Philae, l'expérience COmetary SAMpling and Composition (COSAC), développée par le Pr. Rosenbauer du MPS de Lindau (All.) en collaboration avec le LISA, le LATMOS et l'Université de Brême (Goesmann, Rosenbauer et al. 2006), est, avec les expériences Ptolemy (dédiée à l'analyse isotopique (Wright, Barber et al. 2007)) et CIVA (dédiée à l'analyse spectrale des échantillons (Bibring, Lamy et al. 2007)), le seul instrument ayant pour objectif l'analyse spécifique de la composition chimique du noyau. COSAC visera plus particulièrement à identifier et à quantifier les espèces volatiles présentes proches de la surface du noyau, ainsi que la nature de la glace et des composés solides réfractaires collectées par l'atterrisseur. Pour répondre à ces objectifs, l'expérience est composée de trois parties principales (voir Figure 32 et Figure 33) :

- un système de manipulation et de pyrolyse des échantillons solides. Ce système est constitué d'un carrousel qui contient plusieurs fours pouvant atteindre des températures de 600°C. Une partie de ces fours contiennent également un agent réactif de fonctionnalisation permettant l'analyse de composés organiques lourds ne pouvant être vaporisés sans dégradation. L'agent de fonctionnalisation retenu est le diméthylformamide-diméthylacétal (DFM-DMA) car il permet d'effectuer des analyses de rapports énantiomériques de molécules chirales.
- un spectromètre de masse à temps de vol développé par le MPS.
- un chromatographe en phase gazeuse, développé conjointement par le MPS, le LISA, le LATMOS et l'Université de Brême (All.).



Figure 32 : Photos de l'expérience COSAC intégrée dans l'atterrisseur Philae (à gauche) et du chromatographe en phase gazeuse avec ses 8 modules analytiques (à droite)

L'intérêt scientifique de l'équipe française contribuant à cette expérience est encore une fois liée à la recherche de matériaux organiques, même si nous portons également un intérêt significatif pour les analyses de gaz nobles et inorganiques qui fourniront des données importantes quant à la formation et à l'histoire de la comète, ainsi que la contribution qu'elles ont pu apporter dans la formation des atmosphères planétaires, et des océans terrestres, en regard de leur intérêt pour l'exo/astrobiologie. Notre objectif principal dans le projet porte donc sur la détection de matériaux organiques, leur caractérisation devant nous permettre de :

- évaluer la nature des espèces organiques que les comètes ont pu (ou peuvent) apporter sur Terre en relation avec la chimie prébiotique.
- évaluer le lien qu'il peut exister entre la matière cométaire et la matière du milieu interstellaire.
- contribuer à préciser le lien existant entre les matériaux du noyau cométaire et ceux de la coma, afin de permettre une meilleure interprétation des observations à distance de ces objets.

## Développement du chromatographe en phase gazeuse de l'expérience COSAC

Au cours de ma thèse et de mon post-doctorat, j'ai développé et testé la partie séparative du chromatographe en phase gazeuse de l'expérience COSAC (voir (Szopa, Sternberg et al. 2003; Szopa, Goesmann et al. 2007) et les références citées). A partir d'une liste de composés volatils, ou organiques réfractaires, recensant les espèces organiques susceptibles d'être présentes dans un noyau cométaire (Cottin, Gazeau et al. 1999), et en tenant compte des contraintes opérationnelles drastiques de l'instrument (e.g. température faible en raison du manque de puissance disponible), j'ai sélectionné un jeu de cinq colonnes chromatographiques permettant l'analyse des espèces chimiques générales. Le jeu de colonnes que j'ai retenues permet l'analyse d'une large gamme de composés volatils allant des gaz nobles jusqu'à des molécules organiques complexes. Trois autres colonnes dédiées à l'analyse des énantiomères organiques ont été développées par l'Université de Brême. Le chromatographe assemblé par le MPS, est donc composé de huit voies analytiques, chacune étant destinée à l'analyse d'une gamme de composés en particulier. Chaque canal analytique est composé d'une colonne chromatographique et d'un détecteur à conductibilité thermique (Figure 33). L'injection dans la partie séparative s'effectue à partir d'un volume, placé en amont de l'ensemble des 8 colonnes, que vient remplir le gaz provenant des fours du carrousel par simple détente et diffusion des composés gazeux issus de l'échantillon. Le gaz vecteur est encore une fois de l'hélium, fourni par un réservoir de gaz développé par le Service d'Aéronomie (aujourd'hui LATMOS). L'aval du chromatographe est connecté au spectromètre de masse à temps de vol via un système de couplage expulsant une majorité du flux gazeux sortant de la colonne chromatographique dans l'environnement de l'instrument, qui sera à très basse pression lors des analyses de COSAC sur le noyau cométaire.

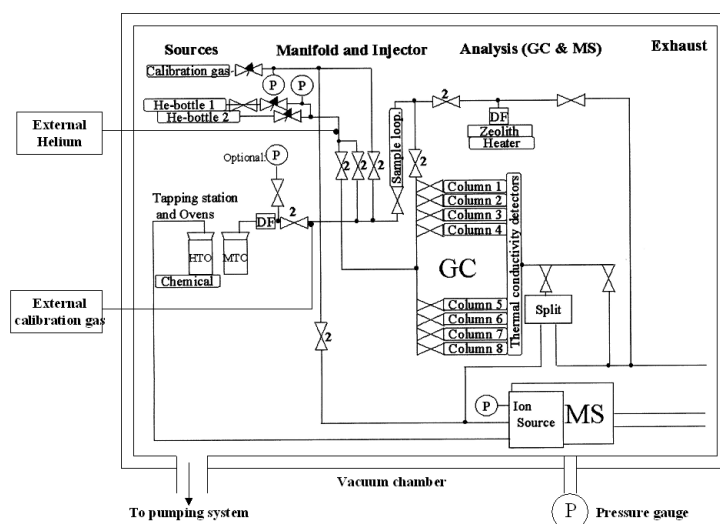


Figure 33 : Schéma de l'expérience COSAC

Au cours de ma thèse, j'ai mené le travail de sélection des colonnes chromatographiques généralistes (Szopa 2001). Une étude systématique des performances analytiques de l'ensemble des colonnes chromatographiques commerciales disponibles à l'époque m'a permis d'aboutir à une intercomparaison dans les conditions opératoires de COSAC, et de sélectionner les 5 colonnes chromatographiques généralistes les plus appropriées à répondre aux objectifs analytiques de COSAC (Figure 34). Au-delà de l'aspect analytique, j'ai également mené un travail de qualification des colonnes pour la longue durée de la mission, ce qui n'avait jamais été fait jusque-là. Pour cela, j'ai soumis les colonnes à l'ensemble des conditions environnementales auxquelles elles sont soumises en vol. L'ensemble de ce travail a donné lieu à de nombreuses publications (Szopa, Sternberg et al. 1999; Szopa, Sternberg et al. 2000; Szopa, Sternberg et al. 2001; Szopa, Sternberg et al. 2001; Szopa, Meierhenrich et al. 2002; Szopa, Sternberg et al. 2002).

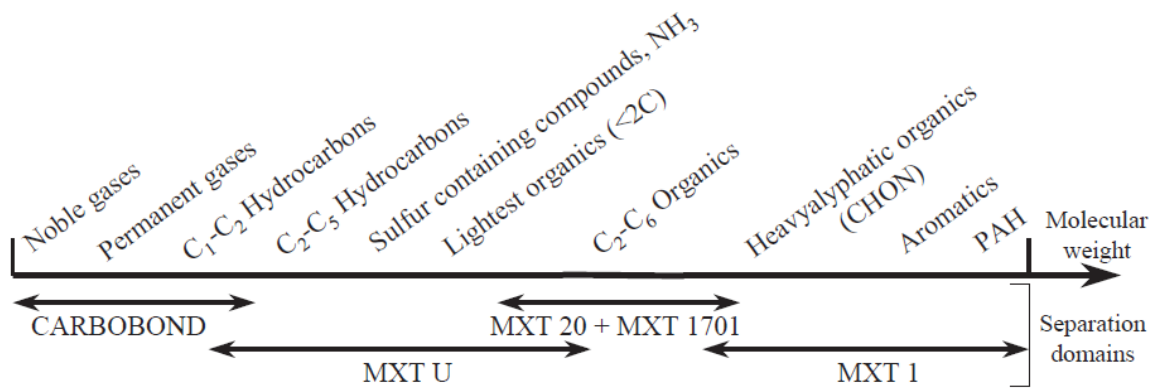


Figure 34 : Schéma représentant la nature des espèces analysées par le jeu de colonnes chromatographiques COSAC

Aujourd'hui, notre équipe de chromatographie spatiale tire toujours le fruit de ce travail puisque les colonnes étudiées à l'époque sont toujours produites par les fournisseurs, et une grande part de la sélection des colonnes embarquées sur SAM (voir III.2.3) et GAP (voir III.3.2) a été orientée par ce travail.

#### Exploitation des données de COSAC

L'instrument est aujourd'hui embarqué dans la sonde Philae en route vers la comète P/Churyumov-Gerasimenko. Le peu de tests en vol possibles sur l'instrument jusqu'à la mise en hibernation de la sonde en 2011, a permis de démontrer que COSAC fonctionne correctement. Le seul élément défaillant est le système de multi-réflexion du spectromètre de masse à temps de vol qui limitera la résolution spectrale de l'instrument. Si les choses restent en l'état, l'instrument conservera néanmoins une capacité de détection, d'identification et de quantification des espèces volatiles cométaires satisfaisante par rapport aux objectifs analytiques. Cette capacité a été démontrée lors d'essais menés au sol avec l'expérience de recharge, aujourd'hui conditionnée au MPS, à Lindau (All.). Ce modèle est placé depuis le lancement de Rosetta dans une cuve à vide où elle restera jusqu'à l'arrivée de Philae, et durant les opérations afin de mener des étalonnages dans des conditions de pression représentatives de la surface cométaire. Des tests d'étalonnage que j'ai effectués avec ce modèle ont certes montré des limitations comparativement aux instruments de laboratoires sur lesquels les colonnes chromatographiques ont été évaluées, mais les performances qualitatives et quantitatives restent satisfaisantes pour les opérations à mener *in situ* (Figure 35). Ce travail, dans lequel je suis impliqué, se poursuivra avant l'arrivée de Rosetta, mais en raison de la durée du vol de croisière depuis le lancement, il est mis en attente au profit d'autres projets.

En plus de ma participation aux étalonnages et aux opérations en tant que Col pour le LATMOS, je contribuerai dès 2014 et les premières analyses, à l'interprétation des données obtenues sur la nature et la quantité des espèces organiques et inorganiques détectées à l'aide de COSAC.

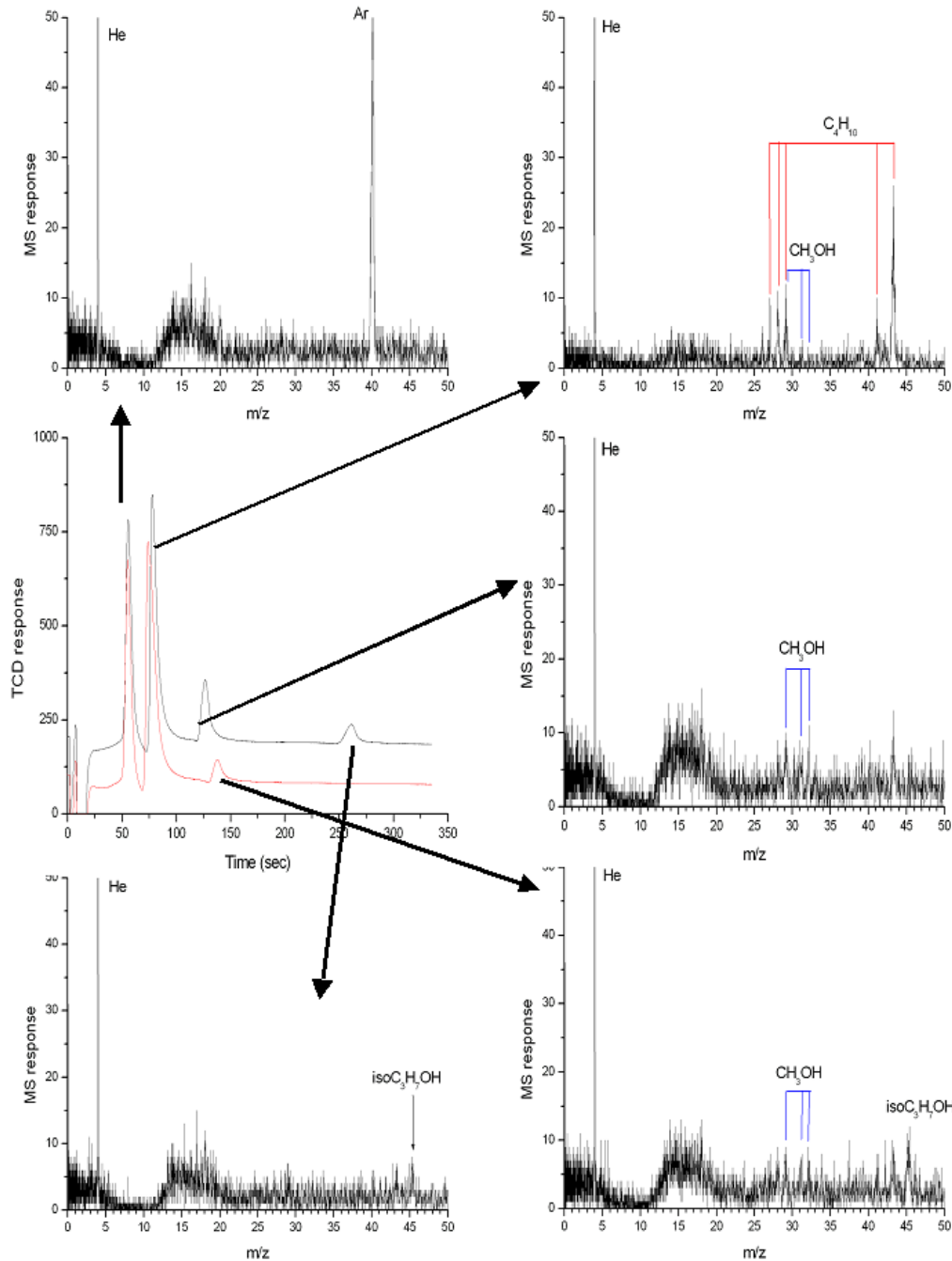


Figure 35 : Chromatogrammes (colonne de gauche, ligne du milieu) et spectres de masse des différents pics chromatographiques observés, obtenus à partir de l'analyse d'un mélange d'alcools sur le modèle de rechange de COSAC dans des conditions environnementales s'approchant de celles de la surface d'un noyau cométaire. L'analyse chromatographique a été effectuée en utilisant deux colonnes chromatographiques simultanément, le spectromètre de masse analysant l'effluent des deux colonnes en aval du chromatographe. Cet étalonnage montre la complémentarité des deux colonnes chromatographiques utilisées pour l'analyse des espèces organiques légères (différents temps d'analyse pour différentes espèces chimiques), et le bon fonctionnement du couplage entre le chromatographe et le spectromètre de masse. On constate cependant que le rapport signal sur bruit observé sur les spectres de masse est faible. Ceci peut s'expliquer par l'importance du bruit de fond généré par le dégazage interne du spectromètre de masse (important à l'époque car le spectromètre venait d'être mis en cuve à vide), et le niveau de signal faible induit par le diviseur de flux existant entre le chromatographe et le spectromètre de masse, ainsi que par l'utilisation du mode « simple reflexion » du spectromètre de masse à temps de vol.

### Articles en lien avec cette partie avec une contribution personnelle

1. Szopa C., Sternberg R., Coscia D., Cottin H., Raulin F., Goesmann F. et Rosenbauer H.  
Gas chromatography for in situ analysis of a cometary nucleus: characterization and optimization of diphenyl/dimethylpolysiloxane stationary phase,  
*Journal of Chromatography A*, 863 (1999) 157-169.
2. Szopa C., Sternberg R., Coscia D., Raulin F. et Vidal-Madjar C.  
Gas chromatography for in situ analysis of a cometary nucleus. II. Analysis of permanent gases and light hydrocarbons with a carbon molecular sieve porous layer open tubular column,  
*Journal of Chromatography A*, **904** (2000) 73-85.
3. Szopa C., Sternberg R., Coscia D. et Raulin F.  
In Situ Chemical Investigation of a Cometary Nucleus by Gas Chromatography : Porous Layer Open Tubular Columns for the Separation of Light Volatile Compounds,  
*Chromatographia*, 56 (2001) 369-376.
4. Cottin H., Szopa C. et Moore M.  
Production of hexamethylenetetramine in photolyzed and irradiated interstellar cometary ice analogs,  
*The Astrophysical Journal*, 561 (2001) L139-L142.
5. Szopa C., Sternberg R., Coscia D., Raulin F., Vidal-Madjar C. et Rosenbauer H.  
Gas chromatography for in situ analysis of a cometary nucleus. III. Multi-capillary column system for the COmetary Sampling And Composition experiment of the Rosetta lander probe,  
*Journal of Chromatography A*, 953 (2002), 165-173.
6. Szopa C., Meierhenrich U.J., Coscia D., Janin, L., Goesmann F., Sternberg R., Brun J.-F., Israel G., Cabane M., Roll R., Raulin F., Thiemann W., Vidal-Madjar C. et Rosenbauer H.  
Gas chromatography for in situ analysis of a cometary nucleus : IV. Study of capillary gas chromatographic columns robustness for space application,  
*Journal of Chromatography A*, 982 (2002) 303-312.
7. Szopa C., Sternberg R., Raulin F., Rosenbauer H.,  
What can we expect from the in situ chemical investigation of the 46/P Wirtanen cometary nucleus by gas chromatography : first results from laboratory studies,  
*Planetary and Space Science*, .51 (2003) 863-877.
8. Szopa C., Pietrogrande M.C., DePra M., Tellini I., Sternberg R., Vidal-Madjar C., Raulin F.,  
Dual column capillary gas chromatographic system for the in situ analysis of volatile organic compounds on a cometary nucleus,  
*Journal of Separation Science*, 27 (2004) 495-503.
9. Goesmann F., Rosenbauer H., Roll R., Szopa C., Raulin F., Sternberg R., Israel G., Meierhenrich U., Thiemann W., Muñoz-Caro G.,  
COSAC, the cometary sampling and composition experiment on Philae,  
*Space Science Review*, 128 (2007) 257-280.
10. Szopa C., Goesmann F., Rosenbauer H., Sternberg R. and the COSAC team,  
The COSAC experiment of the Rosetta mission: Performance under representative conditions and expected scientific return,  
*Advances in Space Research*, 40 (2007) 180-186.
11. Goesmann F., McKenna-Lawlor S., Roll R., Bredehöft J.H., Meierhenrich U., Raulin F., Thiemann W., Muñoz Caro G.M., Szopa C.,  
Interpretation of COSAC mass spectrometer data acquired during Rosetta's Lutetia fly-by 10<sup>th</sup> of July 2010,  
*Planetary and Space Science* 66 (2012) 187-191.

### Principales sources de financements obtenues avec une contribution personnelle

Financements CNES pour les projets d'instrumentation spatiale pour l'expérience COSAC : depuis 1999 contributeur puis depuis 2008 co-proposant principal pour la phase d'exploitation.

### III.3.2. Phobos

#### Un autre témoin du passé du système solaire ?

Phobos est un satellite de Mars de diamètre approximatif 22 km, orbitant à environ 10000 km du centre de la planète. Il s'agit d'un corps relativement sombre, dont l'origine est encore mal connue. Bien que Phobos ne soit pas un petit corps à proprement parlé, tel que défini par l'Union Astronomique Internationale (IAU), il pourrait s'agir d'un astéroïde capturé gravitationnellement par Mars. En effet, Phobos a déjà été étudié par télédétection. Les mesures ainsi effectuées montrent que c'est un corps de faible densité, et par conséquent non différencié, et que son albedo correspond à celui d'un corps sombre. Par conséquent, il est raisonnable de penser que Phobos pourrait être un astéroïde de type chondrite carbonée de type C (voir (Pang, Pollack et al. 1978) par exemple) ou une achondrite (voir (Giuranna, Roush et al. 2011)) qui serait condamné à disparaître d'ici quelques dizaines de millions d'années en raison de l'attraction gravitationnelle de Mars. Ce type de chondrite est connu pour renfermer de la matière organique en quantité significative

De plus la sonde Phobos 2 aurait observé en 1989 des panaches gazeux provenant du satellite, sans avoir le temps de pouvoir les analyser, ce qui suggère la présence de composés volatils à la surface même du satellite, et qui pourraient être présents sous forme de glace (H<sub>2</sub>O par exemple). Par conséquent, l'étude de Phobos présente un intérêt majeur, d'une part pour déterminer avec plus de précision la nature des planétésimaux qui sont à l'origine de la formation des planètes du système solaire, et d'autre part pour l'exo/astrobiologie puisque ces corps ont pu être un vecteur de matière organique à la surface de la Terre primitive, à l'instar des comètes. Certains indices (e.g. la météorite Kaidun) laissent aussi penser que Phobos pourrait avoir été bombardé par des éjectas provenant de Mars. L'étude de Phobos, incluant la composition de sa surface, présente donc un intérêt certain pour l'étude de l'évolution de Mars et de son environnement proche.

La Russie a depuis de nombreuses années mis en œuvre des moyens importants pour l'étude de Phobos, notamment au travers des missions Phobos 1 et 2 à la fin des années 1980. Elle a donc décidé récemment de renouer avec l'exploration spatiale (depuis la mission Mars'96) en développant la mission Phobos-Grunt d'analyse de la surface de Phobos associé à un retour d'échantillons. Compte tenu des relations qu'il existe entre la France et le Russie du point de vue des sciences spatiales, la Russie a sollicité la France pour participer au développement d'une partie de l'instrumentation d'analyse *in situ* de la surface de Phobos. C'est dans ce cadre, et compte tenu de l'intérêt scientifique de Phobos pour nos activités de recherche, que les équipes de chromatographie spatiale du LATMOS et le LISA se sont engagées dans le développement d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse, dans la continuité du travail que nous menions à l'époque pour l'expérience SAM.

#### La mission Phobos-Grunt

Pour mener à bien l'exploration de la surface de Phobos, l'agence spatiale russe Roskosmos a défini la mission Phobos-Grunt qui visait à caractériser *in situ* certaines propriétés physico-chimiques du satellite, et également d'en rapporter des échantillons. Les principaux objectifs scientifiques de cette mission étaient de déterminer :

- quelle est l'origine de Phobos.
- quelle est son évolution en relation avec Mars.
- quel est le rôle joué par les impacts d'astéroïdes dans la formation et l'évolution des planètes, ainsi que dans la chimie prébiotique.

La sonde Phobos-Grunt a été lancée en Novembre 2011, pour atterrir à la surface de Phobos en 2013 après quelques mois d'étude à distance en orbite autour de Mars. Cette sonde était capable de collecter puis de retourner sur Terre, à l'aide d'une capsule spatiale, quelques centaines de grammes d'échantillons de la surface du satellite de Mars, à l'horizon 2014. En parallèle à ce retour d'échantillons, des analyses *in situ* de la surface de Phobos devaient être menées pendant plusieurs semaines au cours de l'année 2013. Malheureusement, en dépit d'un lancement réussi, la sonde spatiale ne s'est pas mise sur sa trajectoire de vol vers Mars et a fini par retomber sur Terre en janvier 2012. Sur la vingtaine d'instruments embarqués à bord de Phobos-Grunt, environ la moitié étaient dédiés à l'analyse *in situ* dont une expérience spécifiquement dédiée à l'analyse de la matière volatile et des molécules organiques qui peuvent être présents dans le régolithe de Phobos.



## L'expérience GAP et l'étude des espèces chimiques volatiles du régolithe de Phobos

### *L'expérience GAP*

L'expérience Gas Analytical Package (GAP) était la seule expérience de la sonde Phobos-Grunt dédiée à l'analyse des espèces volatiles présentes dans le régolithe de Phobos et dont des échantillons devaient être collectés par la sonde. Elle devait contribuer à déterminer la nature des molécules organiques et inorganiques volatiles, ainsi que certains gaz nobles, présents dans les échantillons. De plus elle visait à analyser les gaz de structures de minéraux issus de leur pyrolyse effectuée jusqu'à jusqu'à ~1000°C. Cette expérience a été développée par l'Institut de Recherche Spatiale Russe de Moscou (IKI, PI M. Gerasimov), en collaboration avec l'Institut Vernadsky de Géochimie (GEOKHI, Col Managadze), le LATMOS/LISA (Col M. Cabane et P. Coll), et le Groupe de Spectroscopie Moléculaire et Atmosphérique de Reims (GSMA, Col G. Durry). Pour répondre aux objectifs analytiques, cette expérience incluait :

- un Pyrolyseur - Analyseur Thermique Différentiel (TDA) développé par l'IKI.
- un chromatographe en phase gazeuse, développé par le LATMOS/LISA.
- un spectroscope laser à absorption (TDLAS) développé par le GSMA.
- un spectromètre de masse monopole développé par GEOKHI.

Cet instrument était exclusivement dédié à l'analyse d'échantillons solides délivrés par le système d'échantillonnage de la sonde aux fours à pyrolyse.

Comme dans le cas des comètes, l'intérêt scientifique de l'équipe française est lié à la recherche de matériaux organiques, en regard de leur intérêt pour la chimie prébiotique exo/astrobiologie. Notre objectif principal dans le projet portait donc sur la détection de matériaux organiques, leur caractérisation devant nous permettre de :

- évaluer la nature des espèces organiques que les astéroïdes ont pu (ou peuvent) apporter sur Terre en relation avec la chimie prébiotique ;
- définir l'origine de Phobos et son lien avec Mars
- évaluer le lien qu'il peut exister entre la matière composant Phobos et la matière du milieu interstellaire.

Nous avons également comme objectif secondaire de caractériser les gaz nobles et les molécules inorganiques volatiles afin de fournir des données importantes quant à la formation et à l'histoire de Phobos, ainsi que la contribution possible des astéroïdes à la formation des atmosphères et des océans planétaires, à l'instar des comètes. Ces espèces sont recensées dans le Tableau 4.

<b>Espèces inorganiques (canal analytique 1)</b>	<b>Espèces organiques (canal analytique 2)</b>
H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> Ar, Kr, Xe	CH <sub>4</sub> (ciblée par le canal 1 également) Hydrocarbures C <sub>2</sub> -C <sub>12</sub> Naphthalène, anthracène, phénanthrène

*Tableau 4 : Liste des espèces ciblées par l'expérience GAP-GC. Les espèces inorganiques ciblées par le premier canal analytiques sont les gaz nobles, et les principales espèces chimiques composant les glaces trouvées dans le système solaire. Les espèces organiques, ciblées par le second canal analytique, sont essentiellement les hydrocarbures volatils légers, que l'on retrouve dans les glaces du système solaire, ainsi que des hydrocarbures incluant des hydrocarbures aromatique polycycliques, que l'on retrouve communément dans les météorites carbonées. La capacité d'analyse du second canal s'étendait cependant à une gamme plus variée de composés organiques volatils (e.g. alcools).*

### *Développement du chromatographe en phase gazeuse de l'expérience GAP*

Le plan de développement de la mission Phobos-Grunt étant initialement le même que celui de la mission MSL, et le temps de développement instrumental extrêmement limité, nous avons reproduit pour Phobos-Grunt ce que nous avons techniquement développé pour l'expérience SAM tout en l'adaptant à cette nouvelle sonde spatiale. En prenant en compte les critères analytiques et techniques, nous avons donc développé un chromatographe en phase gazeuse possédant deux canaux analytiques. Le premier était dédié à l'analyse des molécules inorganiques et des gaz nobles, le second visait à analyser des espèces organiques volatiles. En dépit des contraintes calendaires, nous avons pu amener quelques améliorations techniques au chromatographe comparativement à celui développé pour MSL, la principale étant le découplage des deux pièges à physisorption (dédiés chacun aux mêmes familles chimiques que les colonnes analytiques) que nous avons développés pour GAP, des modules de séparation. Cette modification nous permet d'effectuer une injection dans



les pièges par méthode « backflush », qui permet d'améliorer considérablement l'injection des espèces échantillonnées par le chromatographe (Figure 36). Le gaz vecteur nécessaire à entraîner l'échantillon dans les modules est de l'hélium, fourni par un réservoir fabriqué par l'IKI mais que nous avons intégré au chromatographe. Ce gaz sert également à transférer l'échantillon gazeux dans les différentes parties de l'expérience grâce à un système de distribution de gaz que nous avons intégralement développé. L'aval du chromatographe est connecté au spectromètre de masse via un système de couplage expulsant une majorité du flux de la colonne chromatographique dans l'atmosphère martienne afin de maintenir une pression de fonctionnement correcte dans le spectromètre.

Comme pour le chapitre dédié à l'expérience SAM, je ne décrirai pas les étapes de développement du chromatographe de l'expérience GAP, ni les difficultés rencontrées. J'insisterai sur la qualité, la volonté, et la réactivité d'une équipe, alliant chercheurs et personnels techniques, qui ont permis de mener ce projet à son terme dans un temps extrêmement limité, aboutissant à la livraison des modèles de vol et de rechange à l'IKI au printemps 2009. Au cours de toutes les étapes de son développement, le chromatographe a été testé analytiquement pour vérifier sa bonne santé, et nous avons constaté que ses performances analytiques étaient restées constantes tout au long du processus. Comme pour SAM, des tests ont également été menés dans des conditions contrôlées semblables à celles dans lesquelles devait fonctionner l'instrument sur Phobos. Comme précédemment, nous n'avons noté aucune modification des performances de l'instrument. Par manque de temps cependant, nous n'avons pu mener des tests de couplage avec le spectromètre de masse que de manière extrêmement limitée en raison de la livraison tardive de cette dernière partie de l'instrument. En revanche, le fonctionnement de TDLAS à quant à lui été validé comme pour le GC. En conséquence, de nombreux étalonnages devaient être menés sur le modèle de rechange qui est aujourd'hui monté et localisé à l'IKI (Moscou, Rus.), mais ceux-ci n'auront pas lieu dans le cadre de l'étude de Phobos.

Si ce travail ne profitera plus à Phobos-Grunt, il pourrait malgré tout être mené à terme dans le cadre de nouvelles perspectives de missions spatiales Russe (Luna-Globe) ou Européennes (Exomars nouvelle version) dans lesquelles nous pourrions nous impliquer avec nos collègues russes. C'est la raison pour laquelle nous poursuivons un travail commun de caractérisation et d'amélioration des performances de ce système.

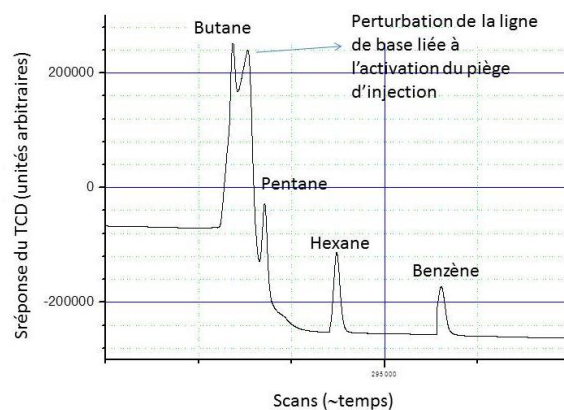
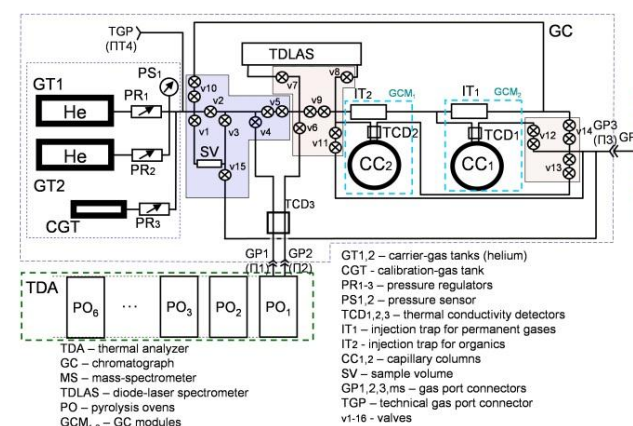
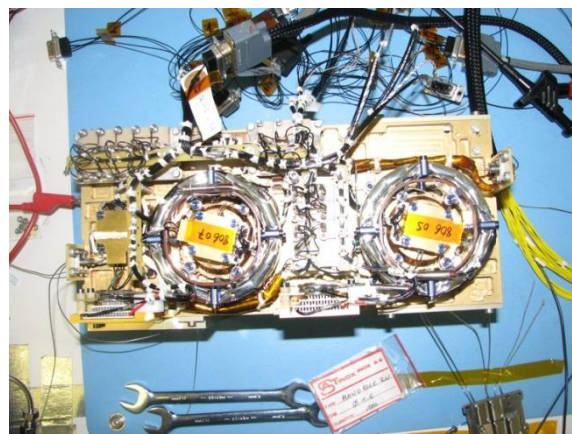
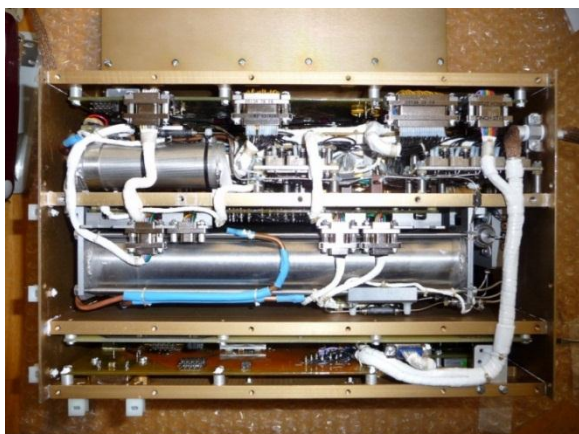


Figure 36 : Photos de la partie du modèle de vol de l'expérience GAP (en haut à gauche) contenant GAP-GC et TDLAS, du chromatographe en phase gazeuse (en haut à droite) avec ses deux modules analytiques, schéma de principe pneumatique de l'expérience (en bas à gauche) et chromatogramme d'étalonnage du modèle de vol (en bas à droite).

### Principales sources de financements obtenues avec une contribution personnelle

Financements CNES pour les projets d'instrumentation spatiale pour l'expérience GAP-GC : depuis 2005 contributeur puis depuis 2008 co-proposant pour la phase de report de tir et d'exploitation.

### III.3.3. Conclusions

Si le travail que je mène sur les petits corps n'a pas encore produit de résultats, il n'en reste pas moins important pour compléter mes recherches sur la matière organique dans le système solaire. Plus particulièrement, il est important d'obtenir des données directes sur la composition de ces objets pour les confronter aux modélisations numériques et expérimentales développées jusqu'à aujourd'hui. Ces résultats nous permettent ainsi de déterminer la nature des espèces chimiques dont les petits corps ont pu, et peuvent toujours, être les vecteurs à la surface des planètes.

Le travail que j'effectue sur la composition cométaire devrait trouver un premier aboutissement lors de l'atterrissage de Philae sur le noyau de la comète P/Churyumov-Gerasimenko. A partir de là j'effectuerai, avec l'équipe de l'instrument COSAC, un inventaire des espèces chimiques organiques et inorganiques du noyau. Ces résultats devront être confrontés aux résultats des instruments de l'orbiteur dédiés à l'analyse chimique, comme COSIMA, permettant ainsi d'optimiser le recensement de ces espèces, et d'avoir une idée de leur évolution avec la distance au noyau. En attendant ce jour, je vais participer au redémarrage des actions d'étalonnage de COSAC et de ses composants afin de préparer la campagne de mesure *in situ*. Ces étalonnages doivent non seulement servir à établir des bases de données de référence pour l'interprétation des mesures obtenues en vol, mais également à tenter d'optimiser les conditions d'analyse en tenant compte de la faible latitude que nous avons à modifier ces paramètres, et du scénario de mise en œuvre de Philae.

Si l'échec de la mission Phobos-Grunt ne permettra pas d'avoir d'informations sur la composition de cet objet, il n'en reste pas moins que l'étude d'astéroïdes carbonés reste importante pour compléter la vue que nous aurons de l'autre grande familles de petits objets après la mission Rosetta, i.e. les comètes. C'est pourquoi les astéroïdes carbonés font partie des objets du système solaire que j'aimerais étudier dans l'avenir.

## **IV. Conclusions et évolution de cette recherche**

### **IV.1. Bilan intermédiaire des études**

A l'heure d'écrire ce manuscrit, en dépit de l'échec de la mission Phobos-Grunt, l'expérience SAM, à bord du rover Curiosity, a commencé à fonctionner à la surface de Mars, et l'expérience COSAC est en route vers la comète Churyumov-Gerasimenko. Après avoir effectué un travail amont conséquent dans la définition et le développement de ces 2 expériences, je suis sur le point de voir se concrétiser le fruit de mon travail, initié il y a plus de 10 ans, par l'acquisition et l'exploitation des mesures effectuées par ces expériences.

En parallèle, les expériences de laboratoire auxquelles je contribue aujourd'hui sont loin d'avoir été exploitées de manière exhaustive dans la compréhension des processus liés à la matière organique dans l'atmosphère de Titan et sur Mars. Si les résultats obtenus avec PAMPRE sur la nature possible des aérosols de Titan n'ont pas apporté la plus-value escomptée pour l'expérience spatiale ACP, par défaut de données *in situ*, ils ont montré leur intérêt vis-à-vis de l'interprétation d'autres mesures, telles que les mesures spectrales opérées par la sonde Cassini. Ils ont également apporté des éléments d'information supplémentaires sur la formation des aérosols organiques de l'atmosphère de Titan. Ce travail doit donc être pérennisé et je compte poursuivre mon implication dans ce projet au niveau de l'étude des analogues d'aérosols. En ce qui concerne MOMIE, nous attendons avec impatience les premières mesures du sol de Mars effectuées par l'instrument SAM afin de pouvoir interpréter au mieux les premiers résultats obtenus. Cependant, nous n'en sommes aujourd'hui qu'au tout début de l'obtention en laboratoire de résultats probants, ce qui justifie de poursuivre cette expérience dont les résultats pourront être amenés à servir d'autres missions aujourd'hui programmées, comme Exomars par exemple.

Même si je suis conscient de certaines limites des instruments ou des expériences auxquelles je participe, j'ai le sentiment d'avoir atteint une partie des objectifs que je m'étais fixés au départ (en particulier pour l'étude de Titan), et également d'être parvenu à mettre en place l'approche expérimentale que je désirais utiliser pour étudier la matière organique dans le système solaire. Cependant, ce travail est loin de marquer un achèvement dans le progrès de mes recherches car beaucoup reste à faire, et j'ai l'ambition de poursuivre et d'étendre ce travail au travers de différentes actions décrites dans la suite de ce chapitre.

### **IV.2. Futurs objets d'étude**

Les objets du système solaire que j'étudie actuellement dans le cadre de mes recherches sont loin de représenter l'ensemble des corps où l'on puisse trouver de la matière organiques et des processus d'intérêt vis-à-vis de la chimie prébiotique. C'est pour cela que je compte m'impliquer dans les années à venir dans l'étude d'objets complémentaires. Loin de vouloir lister l'ensemble des objets qui pourraient inclure de la matière organique, je présente dans cette partie les objets que j'aimerais étudier et la justification vis-à-vis de mes objectifs de recherche. Il est évident que cette liste n'est pas exclusive et que je pourrais participer à l'investigation d'autres objets d'intérêt pour l'exo/astrobiologie, au gré de la sélection des missions d'exploration spatiales par les différentes agences spatiales mondiales.

#### Les chondrites carbonées, cousines des comètes

A l'instar des comètes, les astéroïdes sont des vecteurs importants de matière dans le système solaire primitif. Ils ont ainsi pu délivrer différents types de matériaux sur les surfaces planétaires. Les chondrites carbonées de type C sont des astéroïdes qui devraient contenir de la matière organique en quantité significative, d'après plusieurs études menées sur des météorites issu de la chute de tels astéroïdes sur Terre. Les molécules ainsi détectées dans ces météorites présentent une diversité et une richesse telle que certaines molécules d'intérêt pour la chimie prébiotique (typiquement des acides aminés) y ont été retrouvées en grand nombre. Pour cette raison, les chondrites de type C ont

pu être des pourvoyeurs de matière organique entrant en jeu dans la chimie prébiotique à la surface de la Terre, à l'instar des comètes. La question est de déterminer la nature de ces molécules. En effet, si l'analyse des météorites permet d'effectuer des analyses chimiques fines, plusieurs questions se posent quant à l'origine des molécules détectées. De nombreuses discussions sur l'altération et la contamination des météorites par l'environnement terrestre, au cours de et après l'impact, sont ouvertes. Si il semble acquis qu'une partie des molécules organiques provient bien des météorites, il reste difficile de différencier la source terrestre d'une source endogène dans de nombreux cas.

En conséquence, une analyse directe de la matière organique contenue dans les astéroïdes carbonés permettrait de faire leur inventaire en l'absence de contamination terrestre. Cette analyse permettrait ainsi de déterminer la nature de la matière que peuvent délivrer les chondrites carbonées sur les surfaces planétaires, mais elle permettrait également d'établir les liens qu'il peut exister entre les astéroïdes carbonés et les comètes. Pour ces raisons, l'étude des chondrites carbonées, et plus spécifiquement des chondrites de type C, viendrait parfaitement compléter les études que j'ai entreprises sur les petits corps du système solaire.

#### Europe et Encelade, de l'eau liquide sous la glace et des molécules organiques

Europe et Encelade sont deux satellites glacés du système solaire qui doivent posséder un océan d'eau liquide piégé sous l'épaisse couche de glace visible depuis l'espace. L'existence de tels océans, associé à un possible volcanisme sous-marin, pourrait générer une chimie organique en solution en l'absence de sources de rayonnement atteignant ces profondeurs. L'existence sur Terre de sources hydrothermales générant une chimie d'intérêt vis-à-vis de la chimie prébiotique laisse donc entrevoir l'existence possible d'une chimie semblable sur Europe et Encelade. Aussi, l'analyse de la composition en molécules organiques des océans de ces deux satellites glacés présente un grand intérêt vis-à-vis des origines de la vie. Si l'exploration *in situ* de ces océans paraît peu probable à court terme, l'investigation de la composition des océans semble loin d'être impossible compte tenu des mesures effectuées récemment par la sonde Cassini qui a traversé un geyser de matière, contenant des molécules organiques, éjecté par Encelade (Waite, Combi et al. 2006). Aussi il semble possible d'avoir accès à cette matière via des geysers ou via l'analyse de matériaux collectés en surface qui proviendraient de ces océans. Aussi, je serais fortement intéressé par l'étude de la matière présente en surface de tels satellites, essentiellement pour la matière organique. De plus, à l'instar des comètes, l'analyse des espèces chimiques inorganiques présenterait un intérêt fort pour améliorer notre compréhension de la formation de ces astres à partir de la nébuleuse solaire.

#### Titan comme on ne l'a jamais vu

Bien que Titan soit un objet d'étude déjà intégré à mon programme de recherche, je tenais à souligner l'intérêt fort que j'ai pour l'envoi d'une nouvelle mission d'exploration *in situ*. En effet, les découvertes effectuées au travers des mesures de la sonde Huygens et de la sonde Cassini montrent la complexité de cet environnement planétaire. Du point de vue des espèces chimiques organiques, les mesures effectuées à l'aide des instruments ACP et GCMS ont été somme toute millimétrées alors que la sonde Cassini a montré la richesse des molécules organiques dans la haute atmosphère. J'ai le sentiment qu'une exploration, même limitée de la surface de Titan à l'aide d'une instrumentation adaptée, nous permettrait d'en apprendre beaucoup plus sur la complexité des matériaux qui composent les aérosols de Titan (nombreux à la surface), mais également des éléments volatils présents à la surface de Titan (glaces, liquides). Si la mission Titan Mare Explorer (TiME) pré-sélectionnée par la NASA pourrait fournir des informations sur la composition chimique des lacs de Titan, elle n'en produirait pas ni sur la composition des aérosols de Titan ni sur la chimie qui mène à leur formation. Aussi, une nouvelle mission d'étude *in situ* de l'atmosphère de Titan sur une période plus longue que les 2 h de descente de la sonde Huygens, associée à un atterrisseur qui pourrait prélever et analyser des échantillons en surface représenterait une formidable opportunité de compléter nos connaissances sur la chimie organique de Titan et son intérêt vis-à-vis de la chimie prébiotique. Une telle mission, soutenue par des équipes européennes et américaines, a été proposée dans le cadre du programme Cosmic-Vision de l'ESA, mais n'a pas été retenue, au bénéfice de la mission JUICE pour l'étude de Jupiter. Je serai fortement intéressé dans l'avenir à participer à ce type de mission spatiale afin de poursuivre le travail entamé sur la chimie organique de Titan.

## Les exoplanètes et la recherche de vie extraterrestre

Aujourd'hui, les capacités d'observation permettent de détecter des exoplanètes et les progrès menés dans ce domaine ces 5 dernières années ont abouti à la détection de super Terres. Avec l'avènement de futurs télescopes spatiaux, nous devrions être prochainement capables d'observer directement ces objets, ainsi que leur atmosphère si elles en possèdent une, voire même leur surface. Des mesures de composition d'atmosphères de super Jupiter ont déjà eu lieu et ont permis de mettre en évidence la présence de méthane et d'eau (Swain, Vasisht et al. 2008). Aussi, il est fort probable que nous pourrions dans un avenir proche, observer des natures d'atmosphères variées en composition et en propriétés physiques (densité, température) dans lesquelles une chimie organique pourrait se développer. L'étude de ces différents types d'atmosphères permettrait de déterminer la nature de la chimie qui pourrait y prendre place, et son lien avec une forme de chimie prébiotique, voire même d'une activité biologique. Bien évidemment, une exploration *in situ* est aujourd'hui difficilement imaginable compte tenu des connaissances actuelles et des capacités technologiques. Cependant, j'envisage d'utiliser la plateforme expérimentale PAMPRE afin de simuler les processus physico-chimiques qui pourraient prendre place dans les atmosphères d'exoplanètes observées. A l'instar de ce que nous faisons pour Titan, ce type d'approche permettrait à la fois d'apporter des informations quant aux processus fondamentaux prenant place dans ce type d'environnement, mais également de produire des données qui permettraient d'exploiter au mieux les observations.

### **IV.3. Analyses *in situ***

Ma volonté à moyen terme est de poursuivre le développement d'instrumentation d'analyse moléculaire *in situ* afin de produire des données directes sur la composition d'environnements planétaires ou d'échantillons inaccessibles par l'observation à distance. Pour mener à bien cette tâche, il est cependant nécessaire de faire évoluer l'instrumentation capable de répondre aux objectifs analytiques.

Naturellement, la chromatographie en phase gazeuse reste une instrumentation de base précieuse mais l'évolution des exigences techniques et scientifiques de futures missions requiert de faire progresser cette technique. C'est pour cette raison que plusieurs pistes, présentes ou futures, doivent être explorées. J'ai l'intention de mener une partie de ces développements, et de contribuer à certains autres dans le cadre de mes activités de recherche (Figure 37).

#### Méthodes chromatographiques spatiales

##### *La détection chromatographique*

En premier lieu, il apparaît nécessaire d'améliorer la détection physique des chromatographes en phase gazeuse spatiaux. En effet, si il est important d'avoir des détecteurs chromatographiques indépendants de la spectrométrie de masse pour prévenir tout problème de potentiel de couplage entre les instruments, tout problème lié au MS (exemple de GCMS Huygens), ou pour s'en affranchir dans le cas de milieux d'étude chimiquement « simples », les détecteurs actuels restent limités en sensibilité de détection (de l'ordre de la partie par million en volume). C'est pourquoi je pilote depuis 3 ans une action de R&T du CNES qui vise à tenter de spatialiser des détecteurs à ionisation d'hélium (HID), qui sont bien plus performants en terme analytique (détection de l'ordre de la partie par milliard en volume), mais plus complexes que les détecteurs à conductibilité thermique (TCD) aujourd'hui embarqués dans COSAC, SAM et MOMA. Les études menées jusqu'à aujourd'hui en partenariat avec un industriel allemand (société SRI) a permis d'aboutir à la fabrication d'un HID miniaturisé, aussi petit que les TCDs en terme mécanique, ayant une limite de détection de l'ordre de 100 fois plus faible. Ce travail est toujours en cours pour ce qui concerne la partie spatialisation (électronique, résistance mécanique et thermique), et pourrait aboutir à un prototype spatial à l'échelle de l'année à venir.

##### *Micro-chromatographie en phase gazeuse et chromatographie liquide spatiale*

Une seconde voix d'évolution de la chromatographie gazeuse spatiale consiste en une tentative d'ultra-miniaturisation des systèmes chromatographiques. De telles systèmes pourraient être utilisables dans des charges utiles de sondes d'exploration pour lesquelles les ressources fonctionnelles seraient trop limitées pour des chromatographes spatiaux classiques. Ceci pourrait permettre d'intégrer des GC dans de petites charges utiles à destination, par exemple, de la surface de satellites glacés. Pour cela, notre objectif est de développer des GCs basés sur les technologies MEMS et ce travail fait l'objet actuellement d'une action R&T du CNES que je pilote. Compte tenu de

l'ampleur du travail nécessaire au développement d'un ensemble complet de micro-chromatographie, et des investissements financiers qui doivent l'accompagner, nous nous focalisons aujourd'hui sur le développement de sous-systèmes miniaturisés, comme la colonne chromatographique ou le système d'injection. Si les résultats obtenus sont convaincants, cette action pourra servir de point de départ au développement d'un système plus complet.

Cependant, les prospections que nous avons menées ont montré que de nombreux composants de type MEMS existaient dans le cadre d'analyses en phase liquide. En conséquence, le développement d'un chromatographe en phase liquide compatible avec une utilisation spatiale semble aujourd'hui accessible. Ce type d'analyse permettrait de donner un accès à des molécules beaucoup plus complexes que celles analysables par chromatographie en phase gazeuse qui doivent nécessairement être volatiles. Ainsi, dans des environnements à chimie organique complexe, nous aurions la possibilité avec cette technique de détecter des molécules s'approchant de molécules d'intérêt biologique. Pour cette raison, P. Coll (LISA) initie actuellement une action R&T CNES à laquelle le LATMOS et l'Ecole Centrale Paris contribuent.

#### *Préparation d'échantillons*

Le dernier point d'étude en chromatographie sur lequel nous nous concentrons concerne les méthodes préparatoires pour l'analyse d'échantillons. Cette partie est en effet importante dans le cadre de l'analyse de molécules d'intérêt biologique par chromatographie en phase gazeuse (voire pour la chromatographie en phase liquide). En effet, ce type de molécule est généralement peu volatile à l'état naturel, et possède une polarité relativement importante. Nous nous focalisons donc sur des techniques permettant, d'une part, d'extraire la matière organique de matrices qui pourraient la contenir, puis du traitement chimique des espèces organiques d'intérêt pour leur analyse par chromatographie gazeuse. Ces études ont débuté il y a une dizaine d'années au LISA et une partie d'entre elles ont abouti à la sélection de procédés aujourd'hui embarqués dans l'expérience SAM. Cependant, de nombreux progrès restent à faire, tant en termes analytiques que techniques, et c'est pourquoi nous participons, avec le LISA, à des actions R&T spécifiques aujourd'hui pilotées par A. Buch (Ecole Centrale Paris) (voir (Buch, Sternberg et al. 2009) pour exemple).

#### Spectrométrie de masse spatiale pour l'analyse des molécules organiques

La seconde voie instrumentale que je souhaite explorer concerne la spectrométrie de masse moléculaire. En effet, cette technique d'analyse est d'une part complémentaire de la chromatographie en phase gazeuse, et d'autre part, permet d'atteindre aujourd'hui des degrés d'analyse très précis en laboratoire grâce à des techniques de spectrométrie de masse à haute résolution performantes. Dans ce cadre, j'aurais deux objectifs précis.

#### *Spectrométrie de masse pour l'analyse de milieux denses*

Je désirerais développer un spectromètre de masse simple et robuste qui puisse être couplé avec les chromatographes en phase gazeuse que nous développons pour le domaine spatial. Le développement d'un tel instrument pourrait nous permettre de développer une expérience GCMS à l'IPSL qui nous permettrait de développer une expérience complète et intégrée, et aussi de nous affranchir de la dépendance à des collaborations internationales. Une des possibilités actuelles réside dans la reprise et l'adaptation d'un concept de spectromètre de masse à temps de vol développé au CETP (maintenant LATMOS) par J.J. Berthelier, originellement pour le projet d'expérience PALOMA. Il apparaît que cet instrument pourrait être adapté à nos besoins. Le Pr C. Chapuis du LATMOS reprend aujourd'hui cette activité à laquelle je contribuerai dans l'optique du couplage entre la chromatographie et la spectrométrie de masse.

#### *Spectrométrie de masse à haute résolution pour l'analyse de milieux dilués*

L'autre voie de développement est la spectrométrie de masse à très haute résolution et son adaptation à l'analyse *in situ*. L'intérêt de la haute résolution est qu'elle permet de remonter à la composition élémentaire exacte des ions moléculaires analysés par l'instrument. Un tel outil serait précieux pour l'analyse directe d'environnements planétaires. En effet, comme pour la spectroscopie optique, l'analyse d'un milieu complet aboutit à la superposition des réponses de l'ensemble des constituants du milieu, aboutissant à des spectres complexes à interpréter si le milieu est composé de nombreuses espèces chimiques. En conséquence, plusieurs analyses menées par des spectromètres de masse spatiaux à la résolution limitée, ont abouti à des spectres difficilement interprétables pour



l'expérience INMS de la mission Cassini (Waite and al. 2005) et le spectromètre PUMA de la mission cométaire Giotto (Kissel and Krueger 1987). Dans ces deux cas, l'utilisation de la spectrométrie de masse à très haute résolution aurait permis de lever des ambiguïtés d'identification de certaines molécules, et d'obtenir une meilleure quantification des espèces. C'est avec cet objectif que je m'implique dans une action R&T CNES pilotée par R. Thissen (IPAG, Univ. Grenoble), destinée à estimer la spatialisation du concept commercial de l'Orbitrap, un spectromètre de masse à très haute résolution commercialisé par la société Thermo-Electron. Etant donnée la complexité de l'instrument, cette action implique actuellement quatre laboratoires spatiaux français (l'IPAG, le LPC2E, le LATMOS et le LISA), et le concepteur de l'instrument de laboratoire, A. Makarov de la société Thermo-Electron. Si nous arrivons, au travers de cette étude, à montrer la spatialité de l'instrument, nous pourrions à moyen terme proposer un instrument spatial capable d'analyser des milieux complexes de très faible densité comme de très hautes atmosphères, ou la surface d'objet dépourvues d'atmosphère. L'analyse de milieux de densité plus importante, ainsi que le couplage avec des systèmes de chromatographie, apparaît cependant fortement compromis compte tenu de la très faible pression ( $\sim 10^{-10}$  mbar) à laquelle doit être porté le cœur de l'analyseur pour obtenir sa résolution optimale.

#### Principales sources de financements obtenues avec une contribution personnelle

Financements CNES pour actions de Recherche et Technologie (R&T) :

1. Détecteur à ionisation d'hélium et micro-chromatographie en phase gazeuse : proposant
2. Chromatographie liquide, préparation d'échantillons et spectrométrie de masse à haute résolution : contributeur.

#### **IV.4. Expériences de laboratoire**

Le développement et la mise en œuvre des expériences de laboratoire que j'utilise dans le cadre de mes activités de recherche sur Mars et Titan ayant été relativement longs et sensibles, je n'envisage pas à moyen terme de développer de nouvelles expériences de simulation de laboratoire équivalentes. En revanche, je compte poursuivre et faire évoluer cette activité expérimentale au travers de deux actions principales : faire évoluer ces expériences pour obtenir des résultats complémentaires à ceux obtenus jusqu'à aujourd'hui, mais également en vue de l'étude de nouveaux objets du système solaire ; développer de petites expériences de laboratoire à objectifs scientifiques précis, en fonction des missions d'exploration spatiale à venir.

##### Chimie organique d'atmosphères planétaires denses

###### *Titan*

Comme souligné dans la conclusion de la partie III.1.4, l'expérience PAMPRE nous a permis de progresser de manière significative dans notre connaissance des tholins et de la physico-chimie qui les génère. Cependant, il reste encore beaucoup de travail à effectuer pour arriver à une compréhension de la chaîne conduisant à former des aérosols organiques à partir des espèces gazeuses majoritaires. En particulier, nous devons progresser dans deux voies importantes pour l'amélioration de nos résultats.

En premier lieu, nous devons améliorer la qualité des échantillons solides que nous produisons. En effet nous nous interrogeons sur la possible contamination des échantillons de tholins lors de leur prélèvement, qui nécessite aujourd'hui qu'ils soient mis en contact avec l'air ambiant du laboratoire. Il n'est pas à exclure qu'une partie des matériaux composant les tholins réagissent partiellement avec les composés présents dans l'air. En conséquence, l'une des principales améliorations à mener sur notre dispositif expérimental consiste à mener des analyses sur les tholins produits sans qu'ils aient été en contact avec l'air. A cette fin, nous sommes en train de développer des méthodes d'analyses spectrales *in situ* des tholins, qui fourniront des données de référence permettant de savoir si les tholins évoluent lorsqu'ils sont en contact avec l'air ambiant, et si oui dans quelle mesure. L'une d'entre elle, basée sur la spectrométrie de masse à désorption laser d'aérosols, est actuellement mise en œuvre en collaboration avec M. Schwell (LISA) qui a développé cet outil.

Ensuite, nous devons évaluer l'influence des conditions environnementales de l'expérience sur la formation des tholins. En effet, la variation des paramètres de température et de pression de l'expérience doivent permettre d'investiguer leur impact sur la chimie qu'ils pilotent en partie. Une telle

investigation doit nous permettre ainsi de nous rapprocher des conditions régnant dans l'atmosphère de Titan. A l'inverse, elle devrait nous permettre d'estimer comment cette chimie peut varier en fonction de l'endroit et l'époque auxquels elle prend place sur Titan.

#### *Exoplanètes : chimies organiques atmosphériques et lien avec le vivant*

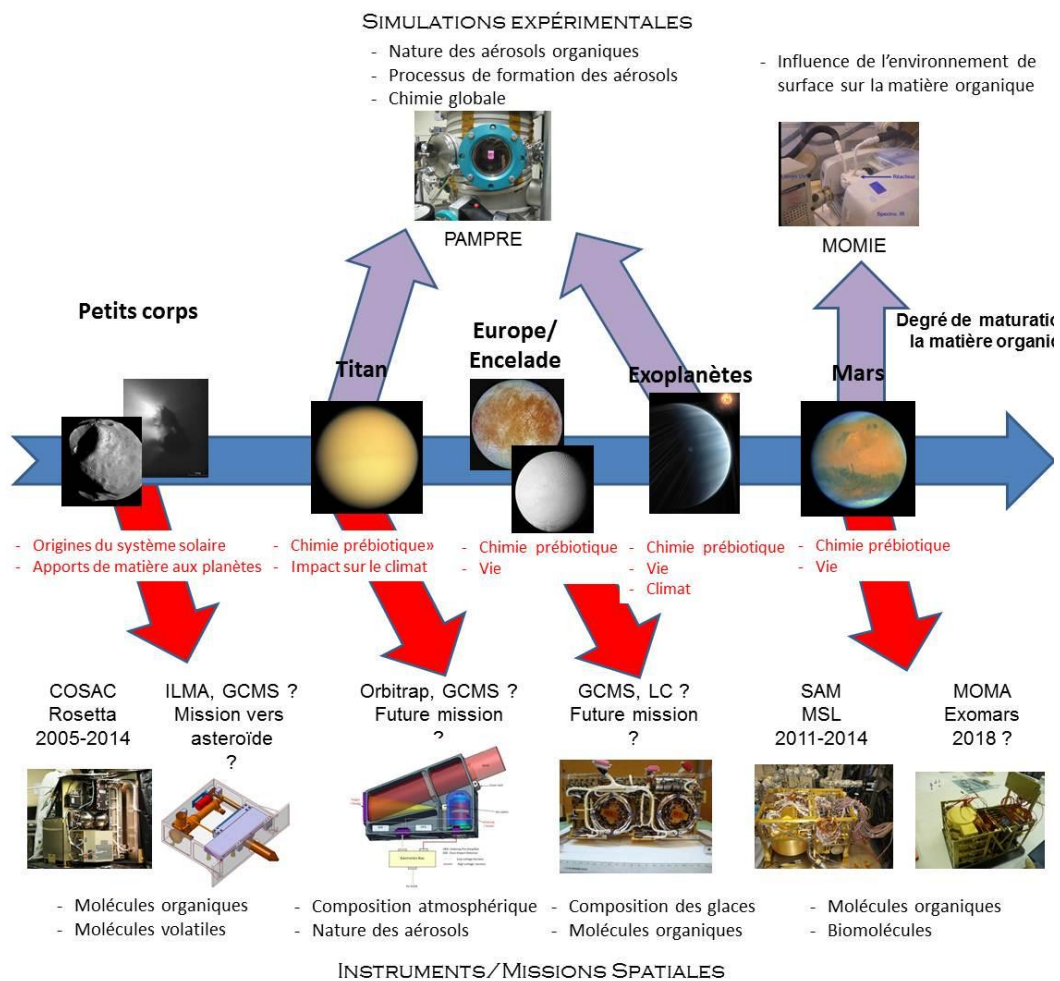
Les progrès établis dans le domaine de la détection d'exoplanètes ces 10 dernières années ont permis d'aboutir aujourd'hui à une fréquence soutenue de leur détection par différentes méthodologies. Il est aujourd'hui possible de détecter des super Terres, et on ne peut douter de la capacité à venir de détecter des objets encore plus petits et plus éloignés de leur étoile, notamment grâce à l'avènement de nouveaux télescopes spatiaux. Le parallèle peut être établi avec l'observation de l'atmosphère de telles planètes. En effet, si cette observation est aujourd'hui quasi impossible, de rares mesures obtenues dans des conditions favorables ont notamment permis de détecter la présence de méthane et d'eau dans l'atmosphère d'une planète de type Jupiter chaude (Swain, Vasisht et al. 2008). Aussi, il n'est pas exclu que nous puissions effectuer des mesures de propriétés physico-chimiques d'atmosphères de planètes telluriques dans les années à venir. Compte tenu du nombre potentiel de planètes telluriques qui restent à détecter, il est probable que différentes compositions atmosphériques seront également observées et qu'une chimie organique pourra y être en cours. Aussi, à l'instar du travail mené pour Titan, l'étude de la réactivité et de l'évolution de telles atmosphères présentera un intérêt dans le cadre de la détermination des espèces moléculaires que peuvent engendrer ces chimies, et qui peuvent avoir un lien avec la chimie prébiotique. Il n'est pas non plus à exclure que la chimie atmosphérique soit en relation avec une activité biologique (si elle existe). Aussi, un champ d'investigation potentiellement large s'ouvre et j'ambitionne d'utiliser PAMPRE pour simuler de telles atmosphères afin d'estimer la nature de la chimie qui y prend place, ainsi que la nature des molécules générées et leur lien potentiel avec la chimie prébiotique. Il est probable que la présence d'espèces organiques induisent la génération d'aérosols, comme dans le cas de Titan, auquel cas leur étude sera précieuse également pour avoir une meilleure vision du climat d'un tel objet. Les données obtenues permettront de soutenir l'interprétation des observations effectuées. Si les premières informations sur de telles atmosphères sont encore loin d'être acquise, je désirerais mener prochainement un travail préliminaire sur cette problématique, qui rejoint le thème développé par ma collègue N. Carrasco sur l'étude de la chimie atmosphérique de la Terre primitive.

#### Devenir des molécules organiques à la surface des objets du système solaire

La problématique liée à l'évolution des molécules organiques à la surface des objets du système solaire est importante pour l'interprétation des données collectées par les sondes spatiales, dont les mesures restent généralement limitées à la surface. Si avec mon collègue P. Coll (LISA), nous avons mis en place une telle étude pour la surface de Mars, elle pourrait être étendue à d'autres objets d'intérêt pour mes recherches. C'est pourquoi il me paraît intéressant d'étendre cette approche, par exemple à la surface des astéroïdes. L'exploration de ce type d'environnement, entamée avec la sonde Hayabusa, devrait se poursuivre dans les années à venir avec un probable retour d'échantillon. Aussi, la connaissance de l'évolution de la matière organique à la surface de tels objets permettrait d'établir le lien entre la matière détectée et l'histoire de l'astéroïde..

Au-delà de l'évolution dans la nature des objets à étudier, un certain nombre de questions se pose quant à l'interaction entre l'atmosphère de Mars et sa surface. Un problème posé récemment est de connaître l'origine du méthane potentiellement détecté dans l'atmosphère de Mars. Bien que cela soit peu probable, ce méthane pourrait avoir pour origine de la matière organique contenue dans le sol de Mars et qui se décomposerait en méthane sous l'effet de différents processus, comme suggéré par des modèles numériques récents (Schuerger, Clausen et al. 2011). Même si ce scénario est peu probable, il révèle que des espèces organiques issues de molécules présentes dans le régolithe pourraient être libérées dans l'atmosphère. C'est pourquoi il me semble intéressant de développer cette hypothèse en étudiant la phase gazeuse qui nous générons dans nos expériences liées à MOMIE. Pour cela, nous devons faire évoluer le réacteur et nous devrions y ajouter un diagnostic d'analyse *in situ* de la phase gazeuse, probablement un spectromètre de masse.

Enfin, je compte bien rester impliqué dans des expériences ponctuelles complémentaires comme les expositions en orbite terrestre basse, ou l'étude de la matière organique soumise à d'autres types de rayonnement que le rayonnement UV, afin d'avoir une vision générale de l'interaction entre la matière organique et le rayonnement à la surface d'objets du système solaire.



**Analyse in situ des molécules volatiles et organiques**

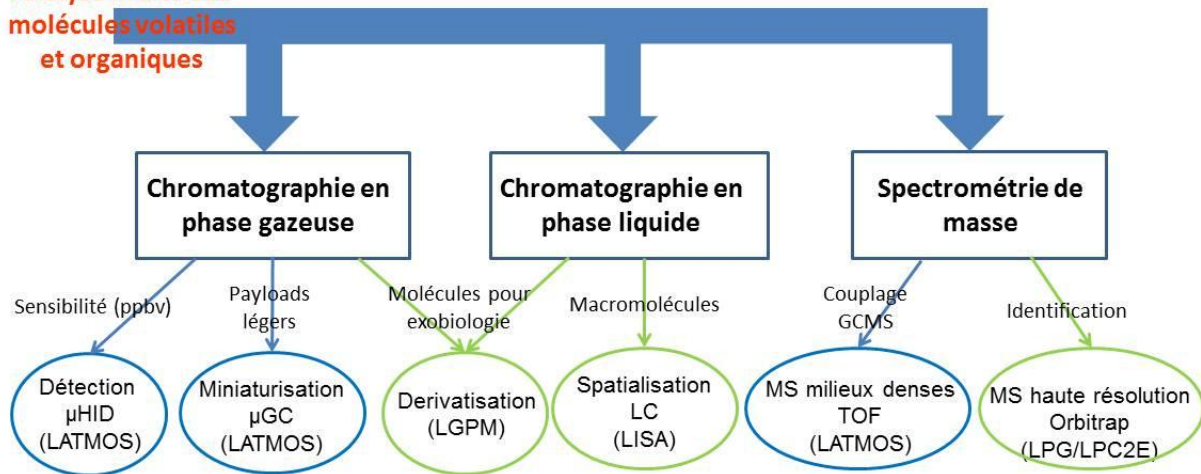


Figure 37 : Articulation de mes activités de recherche à venir.

## Bibliographie

- Alcouffe, G., M. Cavarroc, et al. (2010). "Capacitively coupled plasma used to simulate Titan's atmospheric chemistry." Plasma Sources Science and Technology **19**(1): 015008.
- Altwegg, K., H. Balsiger, et al. (1999). "Composition of the volatile material in Halley's coma from in situ measurements." Space Science Review **90**: 3-18.
- Anglada-Escude, G., P. Arriagada, et al. (2012). "A PLANETARY SYSTEM AROUND THE NEARBY M DWARF GJ 667C WITH AT LEAST ONE SUPER-EARTH IN ITS HABITABLE ZONE." Astrophysical Journal Letters **751**(1): 6.
- Bellucci, A., B. Sicardy, et al. (2009). "Titan solar occultation observed by Cassini/VIMS: Gas absorption and constraints on aerosol composition." Icarus **201**(1): 198-216.
- Benner, S. A., K. G. Devine, et al. (2000). "The missing organic molecules on Mars." Proceedings of the National Academy of Science of the USA **97**(6): 2425-2430.
- Bernard, J.-M., P. Coll, et al. (2003). "Experimental simulation of Titan's atmosphere : detection of ammonia and ethylene oxide." Planetary and Space Science **51**: 1003-1011.
- Bernstein, M. P., S. A. Sandford, et al. (1995). "Organic Compounds Produced By Photolysis of Realistic Interstellar and Cometary Ice Analogs Containing Methanol." The Astrophysical Journal **454**: 327-344.
- Bibring, J. P., P. Lamy, et al. (2007). "CIVA." Space Science Reviews **128**(1-4): 397-412.
- Bibring, J. P., Y. Langevin, et al. (2006). "Global mineralogical and aqueous Mars history derived from OMEGA/Mars Express data." Nature **312**: 400.
- Biemann, K., J. Oro, et al. (1977). "The search for organic substances and inorganic volatile compounds in the surface of Mars." Journal of Geophysical Research **82**(28): 4641-4658.
- Buch, A., R. Sternberg, et al. (2009). "Development of a gas chromatography compatible Sample Processing System (SPS) for the in-situ analysis of refractory organic matter in martian soil: preliminary results." Advances in Space Research **43**: 143-151.
- Cabane, M. and E. Chassefière (1995). "Laboratory simulations of Titan's atmosphere: organic gases and aerosols." Planetary and Space Science **43**: 47-65.
- Carrasco, N., I. Schmitz-Afonso, et al. (2009). "Chemical Characterization of Titan's Tholins: Solubility, Morphology and Molecular Structure Revisited." Journal of Physical Chemistry A **113**(42): 11195-11203.
- Coll, P., D. Coscia, et al. (1997). "Review and latest results of laboratory investigations of Titan's aerosols." Origins of Life and Evolution of the Biosphere **28**: 195-213.
- Coll, P., R. Navarro-González, et al. (In press). "Can laboratory tholins mimic the chemistry producing Titan's aerosols? A review in light of ACP experimental results." Planetary and Space Science.
- Cottin, H., M.-C. Gazeau, et al. (1999). "Cometary organic chemistry : a review from observations, numerical and experimental simulations." Planetary and Space Science **47**: 1141-1162.
- Crovisier, J. and D. Bockelée-Morvan (1999). "Remote observations of the composition of cometary volatiles." Space Science Reviews **90**(1/2): 19-32.
- Cui, J. and e. al. (2009). "Analysis of Titan's neutral upper atmosphere from Cassini Ion Neutral Mass Spectrometer measurements." Icarus **200**: 581-615.
- Delsemme, A. H. (2000). "Cometary origin of the biosphere." Icarus **146**: 125-131.
- Derenne, S., C. Coelho, et al. (In press). "A new insight in tholin chemical structure through <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N solid state nuclear magnetic resonance." Icarus.
- Ehrenfreund, P., J. J. Boon, et al. (1995). "Analytical pyrolysis experiments of Titan aerosol analogues in preparation for the Cassini Huygens mission." Advances in Space Research **15**(3): 335-342.
- Ehrenfreund, P. and S. B. Charnley (2000). "Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites: A voyage from dark clouds to the early earth." Annual Review of Astronomy and Astrophysics **38**: 427-+.
- Ehrenfreund, P. and S. B. Charnley (2000). "Organic Molecules in the Interstellar Medium, Comets, and Meteorites: A Voyage from Dark Clouds to the Early Earth." Annual Review of Astronomy and Astrophysics **38**: 427-483.
- Elsila, J. E., D. P. Glavin, et al. (2009). "Cometary glycine detected in samples returned by Stardust." Meteoritics & Planetary Science **44**(9): 1323-1330.
- Flynn, G. J. (1996). "The delivery of organic matter from asteroids and comets to the early surface of Mars." Earth, Moon, and Planets **71**(3): 469-474.
- Friedson, A. J., R. A. West, et al. (2009). "A global climate model of Titan's atmosphere and surface." Planetary and Space Science **57**(14-15): 1931-1949.

- Fulchignoni, M., F. Ferri, et al. (2005). "In situ measurements of the physical characteristics of Titan's environment." Nature **438**: 785-791.
- Gautier, T., N. Carrasco, et al. (2011). "Nitrile gas chemistry in Titan's atmosphere." Icarus **213**(2): 625-635.
- Giuranna, M., T. L. Roush, et al. (2011). "Compositional interpretation of PFS/MEx and TES/MGS thermal infrared spectra of Phobos." Planetary and Space Science **59**(13): 1308-1325.
- Goesmann, F., H. Rosenbauer, et al. (2006). "COSAC, the cometary sampling and composition experiment on Philae." Space Science Review **128**: 257-280.
- Greenberg, J. M. (1998). "Making a Comet Nucleus." Astronomy and Astrophysics **330**: 375-380.
- Hasenkopf, C. A., M. R. Beaver, et al. (2010). "Optical properties of Titan and early Earth haze laboratory analogs in the mid-visible." Icarus **207**(2): 903-913.
- Hoffman, J. H., R. C. Chaney, et al. (2008). "Phoenix Mars Mission--The Thermal Evolved Gas Analyzer." Journal of the American Society for Mass Spectrometry **19**(10): 1377-1383.
- Horst, S. M., R. V. Yelle, et al. (2012). "Formation of amino acids and nucleotide bases in a Titan atmosphere simulation experiment." Astrobiology.
- Imanaka, H., B. N. Khare, et al. (2004). "Laboratory experiments of Titan tholins formed in cold plasma at various pressures : implications for nitrogen containing polycyclic aromatic compounds in Titan haze." Icarus **168**: 344-366.
- Imanaka, H. and M. A. Smith (2007). "Role of photoionization in the formation of complex organic molecules in Titan's upper atmosphere." Geophysical Research Letters **34**(2): L02204.
- Israel, G., H. Niemann, et al. (2005). First results of the aerosol collector pyrolyser experiment of Huygens. European Geophysical Union.
- Israel, G., C. Szopa, et al. (2005). "Complex organic matter in Titan's atmospheric aerosols from in situ pyrolysis and analysis." Nature **438**: 797-799.
- Keller, H. U., B. Grieger, et al. (2008). "The properties of Titan's surface at the Huygens landing site from DISR observations." Planetary and Space Science Titan as seen from Huygens - Part 2 **56**(5): 728-752.
- Khare, B. N., C. Sagan, et al. (1984). "Optical constants of organic tholins produced in a simulated titanian atmosphere : from X-ray to microwave frequencies." Icarus **60**: 127-137.
- Kim, S. J., A. Jung, et al. (2011). "Retrieval and tentative identification of the 3 [mu]m spectral feature in Titan's haze." Planetary and Space Science **59**(8): 699-704.
- Kissel, J. and F. R. Krueger (1987). "The organic component in dust from comet Halley as measured by the PUMA mass spectrometer on board Vega 1." Nature **326**(April): 755-760.
- Kissel, J. and F. R. Krueger (1995). "Mass-spectrometric in situ studies of cometary organics for P/Halley and options for the future." Advances in Space Research **15**(3): (3)59-(3)63.
- Krueger, F. R., A. Korth, et al. (1991). "The organic matter of comet Halley as inferred by joint gas phase and solid phase analyses." Space Science Reviews **56**: 167-175.
- Lorenz, R. D., K. L. Mitchell, et al. (2008). "Titan's inventory of organic surface materials." Geophysical Research Letters **35**: L02206.
- Mangold, N. and V. Ansan (2006). "Detailed study of an hydrological system of valleys, a delta and lakes in the Southwest Thaumasia region, Mars." Icarus **180**(1): 75-87.
- McKay, C. P. (1997). "The Search for Life on Mars." Origins of Life and Evolution of the Biosphere **27**: 263-289.
- McKay, C. P., A. Coustenis, et al. (2001). "Physical properties of the organic aerosols and clouds of Titan." Planetary and Space Science **49**: 79-99.
- McKay, D. S., E. K. Gibson, et al. (1996). "Search for past life on Mars : possible relic biogenic activity in martian meteorite ALH84001." Science **273**: 924-930.
- Munoz-Caro, G. M., U. J. Meierhenrich, et al. (2002). "Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues." Nature **416**: 403-406.
- Navarro-Gonzalez, R., K. F. Navarro, et al. (2006). "The limitations on organic detection in Mars-like soils by thermal volatilization-gas chromatography-MS and their implications for the Viking results." Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **103**(44): 16089-16094.
- Navarro-González, R., E. Vargas, et al. (2010). "Reanalysis of the Viking results suggests perchlorate and organics at midlatitudes on Mars." Journal of Geophysical Research **115**(E12): E12010.
- Niemann, H., S. K. Atreya, et al. (2005). "The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe." Nature **438**: 779-784.

- Niemann, H. B., S. K. Atreya, et al. (2010). "Composition of Titan's lower atmosphere and simple surface volatiles as measured by the Cassini-Huygens probe gas chromatograph mass spectrometer experiment." Journal of Geophysical Research-Planets **115**: 22.
- Oro, J. and G. Holzer (1979). "The photolytic degradation and oxidation of organic compounds under simulated martian conditions." Journal of Molecular Evolution **14**: 153-160.
- Oro, J., T. Mills, et al. (1992). "The cometary contribution to prebiotic chemistry." Advances in Space Research **12**(4): 33-41.
- Pang, K. D., J. B. Pollack, et al. (1978). "COMPOSITION OF PHOBOS - EVIDENCE FOR CARBONACEOUS CHONDRITE SURFACE FROM SPECTRAL ANALYSIS." Science **199**(4324): 64-66.
- Quirico, E., G. Montagnac, et al. (2008). "New experimental constraints on the composition and structure of tholins." Icarus **198**(1): 218-231.
- Ramirez, S. A. and e. al. (2005). "Organic chemistry induced by corona discharges in Titan's troposphere: laboratory simulations." Advances in Space Research **36**: 274-280.
- Ramirez, S. I., R. Navarro-Gonzalez, et al. (2001). "Possible contribution of different energy sources to the production of organics in Titan's atmosphere." Adv. Space Res. **27**(2): 261-270.
- Robertson, I. P. and e. al. (2009). "Structure of Titan's ionosphere: Model comparisons with Cassini data." Planetary and Space Science **57**: 1834-1846.
- Rothschild, L. J. and R. L. Mancinelli (2001). "Life in extreme environments." Nature **409**(6823): 1092-1101.
- Sandford, S. A., J. Aleon, et al. (2006). "Organics captured from comet 81P/Wild 2 by the Stardust spacecraft." Science **314**(5806): 1720-1724.
- Schuerger, A. C., C. Clausen, et al. (2011). "Methane evolution from UV-irradiated spacecraft materials under simulated martian conditions: Implications for the Mars Science Laboratory (MSL) mission." Icarus **213**(1): 393-403.
- Schutte, W. A., L. J. Allamandola, et al. (1993). "An Experimental Study of the Organic Molecules Produced in Cometary and Interstellar Ice Analogs by Thermal Formaldehyde Reactions." Icarus **104**: 118-137.
- Schwehm, G. and R. Schulz (1999). "Rosetta goes to comet Wirtanen." Space Science Review **90**: 313-319.
- Sciamma-O'Brien, E., N. Carrasco, et al. (2010). "Titan's atmosphere: An optimal gas mixture for aerosol production?" Icarus **209**(2): 704-714.
- Sciamma-O'Brien, E., P. R. Dahoo, et al. (2012). "Optical constants from 370 nm to 900 nm of Titan tholins produced in a low pressure RF plasma discharge." Icarus **218**(1): 356-363.
- Stalport, F. (2007). Recherche d'indices de vie sur Mars : détermination de signatures spécifiques de biominéraux et étude expérimentale de l'évolution de molécules organiques dans des conditions environnementales martiennes Paris, University Paris 7.
- Stalport, F., P. Coll, et al. (2005). "Search for past life on Mars: physical and chemical characterisation of minerals of biotic and abiotic origin. Part 1: Calcite." Geophysical Research Letters **32**: L23205.
- Stalport, F., P. Coll, et al. (submitted). "Thermal stability of carbonates: A physical signature for detecting life on Mars." Proceedings of the National Academy of Science of the USA.
- Stalport, F., P. Coll, et al. (2007). "Search for past life on Mars: Physical and chemical characterization of minerals of biotic and abiotic origin: part 2 - Aragonite." Geophysical Research Letters **34**: L24102.
- Stalport, F., Y. Y. Guan, et al. (2010). "UVolution, a Photochemistry Experiment in Low Earth Orbit: Investigation of the Photostability of Carboxylic Acids Exposed to Mars Surface UV Radiation Conditions" Astrobiology **10**: 449-461.
- Sternberg, R., C. Szopa, et al. (1999). "Gas chromatography in space exploration : capillary and micropacked columns for in situ analysis of Titan's atmosphere." Journal of Chromatography A **846**: 307-315.
- Swain, M. R., G. Vasisht, et al. (2008). "The presence of methane in the atmosphere of an extrasolar planet." Nature **452**(7185): 329-331.
- Szopa, C. (2001). Analyse moléculaire in situ d'un noyau cométaire : Développement et évaluation des performances d'un système de chromatographie en phase gazeuse pour la mission Rosetta. Créteil, University Paris 12 Créteil.
- Szopa, C., G. Cernogora, et al. (2006). "PAMPRE, a dusty plasma experiment for Titan's tholins production and study." Planetary and Space Science **54**: 394-404.



- Szopa, C., G. Freguglia, et al. (2006). "Performances under representative pressure and temperature conditions of the gas chromatography-mass spectrometry space experiment to investigate Titan's atmospheric composition." Journal of Chromatography A **1131**(1-2): 215-226.
- Szopa, C., F. Goesmann, et al. (2007). "The COSAC experiment of the Rosetta mission: performance under representative conditions and expected scientific return." Advances in Space Research **40**: 180-186.
- Szopa, C., U. J. Meierhenrich, et al. (2002). "Gas chromatography for in situ analysis of a cometary nucleus. IV. Study of capillary gas chromatographic columns robustness for space application." Journal of Chromatography A **982**: 303-312.
- Szopa, C., R. Sternberg, et al. (1999). "Gas chromatography for in situ analysis of a cometary nucleus: characterization and optimization of diphenyl/dimethylpolysiloxane stationary phase." J. Chromatogr. **863**: 157-169.
- Szopa, C., R. Sternberg, et al. (2001). "In Situ Chemical Investigation of a Cometary Nucleus by Gas Chromatography : Porous Layer Open Tubular Columns for the Separation of Light Volatile Compounds." Chromatographia **56**(5/6): 369-376.
- Szopa, C., R. Sternberg, et al. (2000). "Gas chromatography for in situ analysis of a cometary nucleus. II. Analysis of permanent gases and light hydrocarbons with a carbon molecular sieve porous layer open tubular column." J. Chromatogr. A **904**(1): 73-85.
- Szopa, C., R. Sternberg, et al. (2002). "Gas chromatography for in situ analysis of a cometary nucleus. III. Multi-capillary column system for the COmetary Sampling And Composition experiment of the Rosetta lander Probe." Journal of Chromatography A **953**(1/2): 165-173.
- Szopa, C., R. Sternberg, et al. (2001). "Development and analytical aspects of gas chromatography for space application." LC-GC Europe **14**(2): 114-120.
- Szopa, C., R. Sternberg, et al. (2003). "What can we expect from the in situ chemical investigation of a cometary nucleus by gas chromatography : first results from laboratory studies." Planetary and Space Science **51**: 863-877.
- Tomasko, M. G., B. Archinal, et al. (2005). "Results from the Descent Imager/Spectral Radiometer instrument on the Huygens Probe of Titan." Nature **This volume**.
- Tomasko, M. G., L. Doose, et al. (2008). "A model of Titan's aerosols based on measurements made inside the atmosphere." Planetary and Space Science **Titan as seen from Huygens - Part 2** **56**(5): 669-707.
- Tran, B. N. and e. al. (2005). "Photochemical processes on Titan: irradiation of mixtures of gases that simulate Titan's atmosphere." Icarus **177**: 106-115.
- Tran, B. N., M. Force, et al. (2008). "Titan's atmospheric chemistry: Photolysis of gas mixtures containing hydrogen cyanide and carbon monoxide at 185 and 254 nm." Icarus **193**(1): 224-232.
- Turtle, E. P., J. E. Perry, et al. (2009). "Cassini imaging of Titan's high-latitude lakes, clouds, and south-polar surface changes." Geophysical Research Letters **36**.
- Vixie, G., J. W. Barnes, et al. (2012). "Mapping Titan's surface features within the visible spectrum via Cassini VIMS." Planetary and Space Science **60**(1): 52-61.
- Vuitton, V., R. V. Yelle, et al. (2009). "Composition and chemistry of Titan's thermosphere and ionosphere." Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **367**(1889): 729-741.
- Vuitton, V., R. V. Yelle, et al. (2007). "Ion chemistry and N-containing molecules in Titan's upper atmosphere." Icarus **191**(2): 722-742.
- Waite, J. H. and e. al. (2005). "Ion neutral mass spectrometer results from the first flyby of Titan." Science **308**: 982-986.
- Waite, J. H., M. R. Combi, et al. (2006). "Cassini ion and neutral mass spectrometer: Enceladus plume composition and structure." Science **311**(5766): 1419-1422.
- Waite, J. H., D. T. Young, et al. (2007). "The Process of Tholin Formation in Titan's Upper Atmosphere." Science **316**: 870-875.
- Wang, L., S. Kassi, et al. (2010). "High sensitivity absorption spectroscopy of methane at 80 K in the 1.58  $\mu$  m transparency window: Temperature dependence and importance of the CH<sub>3</sub>D contribution." Journal of Molecular Spectroscopy **261**(1): 41-52.
- Wright, I. P., S. J. Barber, et al. (2007). "Ptolemy - An instrument to measure stable isotopic ratios of key volatiles on a cometary nucleus." Space Science Reviews **128**(1-4): 363-381.

## Annexes

### **Les minéraux comme bioindicateurs : étude comparative des propriétés physico-chimiques de minéraux terrestres produits à la fois par biominéralisations et géochimie en vue d'une application pour Mars**

Certains minéraux sont connus sur Terre pour être générés à la fois par des mécanismes purement géochimiques (abiotiques), et par des processus biologiques. Ces derniers sont appelés biominéraux, les plus communément connus étant les carbonates. Les carbonates d'origine biotique sont généralement produits en milieu aqueux, dans des conditions qui ont pu exister sur Mars. Par conséquent, il est possible que des biominéraux aient été formés sur Mars, et qu'ils aient pu conserver l'information biologique à travers les âges. De tels minéraux peuvent être considérés comme bioindicateurs et présentent donc un intérêt majeur dans la recherche d'indices de vie sur Mars.

L'un des objectifs secondaires de l'expérience SAM étant d'étudier la minéralogie des échantillons collectés à travers le relargage des gaz de structure de certains minéraux (hydrates, sulfates...), l'équipe s'est penchée sur cette problématique d'intérêt pour l'exobiologie de Mars.

Au travers du travail de F. Stalport, nous avons décidé de débiter un travail exploratoire en 2005 en vue de montrer la possibilité d'identifier des minéraux d'origine biologique sur Mars. L'approche choisie a été de travailler sur l'étude d'échantillons connus d'origine terrestre qui sont des références accessibles et relativement bien documentés par la géologie. Nous avons sélectionnés les carbonates car ils sont très abondants sur Terre, tant en nombre qu'en quantité. On peut légitimement s'interroger sur ce choix puisque aucun dépôt à grande échelle de carbonate n'a été aujourd'hui mis en évidence. Ceci peut être interprété de différentes manières : soit ils n'ont jamais existé, soit ils sont aujourd'hui non observables, soit ils ont existé mais ont disparu depuis leur formation. Parmi ces possibilités, la première est à exclure puisque des carbonates ont été détectés dans les poussières de Mars à des rapports de masse de quelques pourcents. La seconde est possible car l'érosion des roches martiennes a permis une distribution de poussières sur l'ensemble de la surface de la planète. Il reste cependant difficilement concevable que des affleurements de carbonates ne soit pas observés (modulo les difficultés observationnelles). La disparition des dépôts de calcite sont possibles et différents mécanismes peuvent y avoir contribué : l'érosion ; la destruction. Plusieurs mécanismes de destruction existent mais aucun n'a été mis en évidence jusqu'à aujourd'hui. L'érosion est un processus identifié qui peut expliquer la présence de carbonates dans les poussières martienne.

Quoiqu'il en soit, les carbonates sont aujourd'hui présents en quantité significatives dans les poussières de Mars et rien ne peut exclure aujourd'hui l'existence de dépôts.

Nous avons orienté cette étude vers les propriétés thermiques de ces minéraux puisque c'est cette caractéristique qui sera caractérisée par l'instrumentation à laquelle nous participons. Cette mesure sera complémentaire d'analyses minéralogiques (spectroscopie IR qui elles-mêmes ne permettent à elles seules l'identification).

Le travail mené a consisté dans la réunion d'un nombre maximum d'échantillons de carbonates d'origine biologique ou géochimique. Ce travail capital mené par F. Stalport a nécessité la collaboration d'instituts spécialisés dans ce type d'échantillons. Nous avons donc naturellement fait appel à A. Person du Laboratoire de Sédimentologie de l'UPMC, et à R. Navarro-Gonzalez de l'UNAM. Grâce à ces collaborations de nombreux échantillons ont été collectés dont une partie est d'origine biologique. La comparaison des températures de dégradation thermiques de ces minéraux, documentée dans la série d'articles que nous avons publié (Stalport, Coll et al. 2005; Stalport 2007; Stalport, Coll et al. 2007; Stalport, Coll et al. submitted), a permis de mettre en évidence une différence de températures de dégradation d'au moins 10°C entre les carbonates biologiques et géochimiques (Figure 38). Ceci est interprété par le fait que les carbonates d'origine biologique incluent beaucoup plus de défauts structuraux au niveau du minéral que les carbonates géochimiques du fait des différences dans les mécanismes de fabrication. De ce fait, les carbonates biotiques sont plus fragiles que les carbonates géochimiques et ils se dégradent à des températures plus faibles. F. Stalport a confirmé cette interprétation grâce à des analyses par diffraction de rayonnement X.

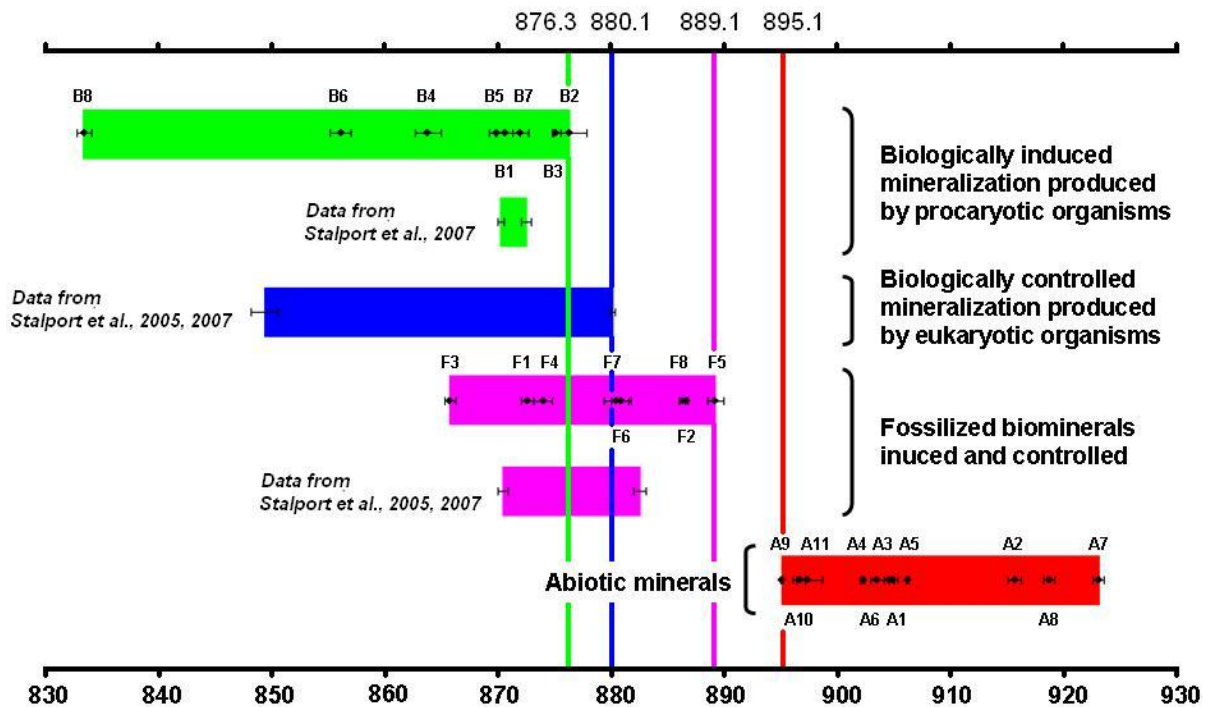


Figure 38 : Températures de dégradation des échantillons de carbonates mesurés dans les mêmes conditions par Analyse Thermique Différentielle. Les carbonates sont divisés en 4 principales familles d'origine biotique (à gauche de la figure) et une famille d'origine abiotique (à droite sur la figure). On voit une différence nette d'au moins 4°C entre les températures de dégradation maximales des fossiles carbonates biotiques et la température minimale de décomposition des carbonates d'origine abiotique. Il est cependant probable que les organismes qui auraient pu apparaître sur Mars soient procaryotes, ce qui augmente cet écart de température à au moins 19°C. Une telle différence pourrait être mesurée par une analyse thermique *in situ*.

Evidemment, ces résultats encourageants soulèvent cependant beaucoup de questions. On peut par exemple s'interroger sur la transposition de ces résultats « terrestre » à Mars. En effet, les conditions de production des carbonates sur Mars ont pu être très différentes de celles connues sur Terre, que ce soit pour des raisons physiques (e.g. gravité, pression atmosphérique) ou chimiques (e.g. sels présents dans l'eau). L'étude de ces paramètres dans des simulations de laboratoire pourrait être une voie d'intérêt à poursuivre.

**CV**  
**Cyril SZOPA**

36 ans  
Marié / 2 enfants



LATMOS, Laboratoire Atmosphères, Milieux, Observations Spatiales UMR CNRS-UPMC-UVSQ 8190,  
Institut Pierre Simon Laplace (IPSL), Campus de Jussieu  
4 Place Jussieu, 75005 Paris Cedex, France  
☎ : 06 87 51 84 90  
✉ : cyril.szopa@latmos.ipsl.fr

Maître de Conférences de l'Université Pierre et Marie Curie Paris 6 – Sorbonne Universités, spécialité Astronomie et Astrophysique (Section CNU 34).

Recherches portant sur l'étude de la distribution de la matière organique dans le système solaire, et l'étude des processus physico-chimiques associés.

## CARRIERE ET CURSUS

- Depuis 2004 Maître de Conférences de l'Université Pierre et Marie Curie Paris 6.  
Spécialité Astronomie et Astrophysique (section CNU 34).  
Recherches menées au Laboratoire des ATmosphères Milieux Observations Spatiales (LATMOS, Universités Pierre et Marie Curie et Versailles Saint-Quentin).
- 2002-2004 Post-doctorant du Centre National d'Etudes Spatiales (CNES).  
Recherches menées au Service d'Aéronomie (devenu LATMOS en 2009).
- 2001-2002 Attaché Temporaire à l'Enseignement et la Recherche de l'Université Denis Diderot Paris 7.  
Recherches menées au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA, Universités Paris 7 & 12).
- 1998-2001 Thèse de doctorat de l'Université Paris Val de Marne Créteil Paris 12  
Effectuée au LISA sous la direction du Pr François Raulin et du Dr Robert Sternberg :  
"Analyse in situ d'un noyau cométaire : développement et évaluation des performances d'un chromatographe en phase gazeuse pour la mission Rosetta".  
Mention : Très honorable avec les félicitations du jury.
- 1997-1998 DEA de Chimie de la Pollution Atmosphérique et Physique de l'Environnement (Universités Paris 7, Paris 12, Grenoble, Orléans).  
Mention : Très bien, major de promotion.

## DOMAINES DE COMPETENCES

Physico-Chimie organique terrestre et extra-terrestre/Exo-Astrobiologie & Planétologie comparée/  
Plasmas Froids/ Physico-Chimie générale et analytique  
Comètes/Mars/Titan/Phobos/astéroïdes.

Instrumentation spatiale (in situ en particulier)/Modélisation expérimentale  
Chromatographie en phase gazeuse et techniques associées (pyrolyse, dérivatisation...)/Spectrométrie de masse/Spectroscopie optiques (UV-vis-IR)

# ACTIVITES DE RECHERCHE

## *Recherche accomplie*

Mon travail de recherche, débuté il y a 13 ans, porte sur **l'étude de la distribution de la matière organique dans le système solaire et des processus physico-chimiques associés**. Il est motivé par l'importance que présente la matière organique pour répondre à des questions clés pour la planétologie et l'exo-astrobiologie. Une meilleure connaissance des propriétés de la matière organique dans le système solaire doit permettre notamment de mieux comprendre les mécanismes de formation des systèmes planétaires, l'histoire et l'évolution des planètes du système solaire, dont la Terre, ainsi que l'évolution chimique qui a pu aboutir à l'apparition de la vie sur notre planète.

La **première approche** que j'ai adoptée vise à **caractériser précisément la composition moléculaire organique et inorganique d'environnements d'objets du système solaire** qui sont aujourd'hui reconnus comme abritant, ou pouvant abriter, de la matière organique. A cette fin, je contribue à la conception et au développement d'instruments spatiaux capables d'aller sonder ces environnements in situ. Ces mesures viennent en complément des données obtenues par les méthodes d'observation spectrales à distances. En effet, ces dernières ne permettent généralement pas d'avoir accès à des environnements d'intérêt, tels que les sous-sols planétaires, ni de détecter des composés chimiques trace qui pourraient être les plus importants du point de vue d'une chimie prébiotique, par exemple. L'instrumentation que je développe dans ce cadre repose sur la chromatographie en phase gazeuse et des procédés analytiques associés (e.g. pyrolyse, fonctionnalisation chimique) qui permettent l'analyse, l'identification, et la quantification des molécules volatiles. Depuis ma thèse, l'importance de mon implication s'est accrue, passant du développement de composants indépendants à fournir au responsable instrumental, à la co-gestion scientifique et la conception aujourd'hui de chromatographes en phase gazeuse autonomes. Ces développements se font au sein d'une équipe inter-laboratoires de l'Institut Pierre Simon Laplace (IPSL), qui comprend cinq enseignants-chercheurs et une petite dizaine de personnels techniques affectés par les laboratoires aux projets, ou recrutés sur contrats financés par l'agence spatiale française (CNES). Les enseignants-chercheurs, dont je fais partie, ont pour charges de répondre aux appels d'offre des agences spatiales internationales et du CNES pour inclure nos expériences dans les charges utiles des missions spatiales, de définir les cahiers de charges scientifiques de l'expérience et de les faire respecter, de faire l'interface avec scientifiques des laboratoires collaborant au développement des expériences, et de gérer les projet en étroite interaction avec le chef de projet de l'expérience. Ces instruments, développés en collaboration avec différents laboratoires en Europe ou aux USA, se retrouvent aujourd'hui intégrés, ou en cours d'intégration, dans différentes sondes d'exploration de différents environnements d'intérêt : ACP-GCMS de la sonde Huygens (Titan), COSAC de la sonde Philae (noyau cométaire), GAP de la sonde Phobos-Grunt (Phobos), SAM de la sonde MSL et MOMA de la sonde Exomars (surface de Mars). Excepté la sonde Huygens, arrivée en 2005 à la surface de Titan, ces sondes sont actuellement en route vers leur cible, ou en cours de développement pour des lancements à moyen terme. Seule la sonde Phobos-Grunt semble définitivement perdue à l'heure où ce rapport est rédigé.

Cependant, malgré l'importance des données fournies par ces instruments spatiaux, qui sont capitales car directes, et peuvent donc servir de référence aux approches de modélisation numérique, elles restent limitées en nombre, et en terme d'échelles spatiales et temporelles. J'ai donc choisi de développer en parallèle de cette approche instrumentale, **une seconde approche expérimentale de laboratoire**, visant à **simuler les processus physico-chimiques dans lesquels peuvent être impliquées les molécules organiques** dans le système solaire. Ce travail a pour objectif de simuler, à l'aide d'un dispositif expérimental, les conditions environnementales des environnements étudiés, en l'occurrence l'atmosphère de Titan et la surface de Mars. Ces simulations expérimentales ont deux vocations :

- l'étude des processus physico-chimiques dans lesquels sont impliquées les molécules organiques. L'avantage de cette approche est qu'elle permet d'étudier avec précision ces processus à l'aide des instruments de laboratoire requis pour cette caractérisation, et qui de plus ont une grande sensibilité. De plus, elles permettent un suivi temporel de ces processus, tâche rarement accomplie par les sondes d'exploration in situ à la durée de vie particulièrement limitée.

- la production de matériaux et de données de référence pour l'interprétation des données collectées par les sondes d'exploration, voire à l'orientation des développements de l'instrumentation spatiale, incluant celle à laquelle je contribue.

Dans cette optique, j'ai initié et développé avec des collègues du LATMOS et du LISA deux grands programmes d'expérimentation de laboratoire.

Le premier programme s'appelle Production d'Aérosols en Microgravité par Plasma REactif (PAMPRE). Il est développé au LATMOS et vise à simuler et étudier la production des aérosols de Titan à partir de la phase gazeuse. Ce programme, débuté en 2003 a d'ores et déjà permis d'apporter des éléments de compréhension sur la morphologie de ces aérosols, ainsi que sur leur mode de croissance. Ces analogues d'aérosols sont également étudiés afin de déterminer leur structure moléculaire complexe. Enfin, ces analogues ont été et sont utilisés pour déterminer leurs propriétés d'interaction avec les rayonnements lumineux (e.g. absorption, diffusion) afin de produire des données de référence pour interpréter les observations spectrales.

Le second programme s'appelle Mars Organic Molecules Irradiation and Evolution (MOMIE). Il est développé au LISA depuis 2005 et vise à étudier le comportement des molécules organiques lorsqu'elles sont soumises aux conditions environnementales (e.g. radiations, minéralogie) de la surface de Mars. Cette expérimentation est essentiellement destinée à déterminer la nature des molécules organiques qui pourraient survivre à la surface de Mars, et le type d'environnement dans lequel elles pourraient survivre. Ce travail doit permettre de déterminer la nature des molécules organiques les plus susceptibles d'être détectées in situ avec les instruments d'analyse chimiques. Il doit également permettre de contribuer à l'interprétation des données collectées par ces instruments même en l'absence de signaux positifs (e.g. destruction des molécules organiques par oxydation). Les études menées jusqu'à aujourd'hui ont essentiellement porté sur les processus liés aux radiations UV atteignant la surface de Mars. Ce travail a permis de montrer que l'exposition directe à ces radiations était la plupart du temps destructrice à court terme (à l'échelle géologique) pour la plupart des espèces chimiques étudiées. Nous avons néanmoins pu mettre en évidence plusieurs molécules survivant à ces radiations, la plupart du temps par leur transformation en une espèce plus stable. Nous avons débuté récemment le second volet du programme lié aux processus d'oxydation de surface.

Ces développements se font au sein d'une équipe inter-laboratoires de l'Institut Pierre Simon Laplace (IPSL) et de l'Ecole Centrale Paris, qui comprend environ 6 enseignants-chercheurs avec un soutien technique fourni par les laboratoires. Bien que moins exigeante en termes techniques, cette activité requiert cependant une gestion importante de la part des participants. En effet, pour mener à bien ces activités, il est nécessaire de développer et de gérer de nombreuses collaborations avec des laboratoires français ou étrangers, qui apportent des connaissances, des compétences et des moyens expérimentaux complémentaires de ceux existants dans notre équipe.

Pour conclure, les deux approches expérimentales que j'ai choisies sont donc complémentaires pour répondre à mes objectifs de recherche, les simulations permettant d'interpréter les mesures in situ, et les mesures permettant de contraindre les simulations. Ces programmes sont cependant exigeants en terme de temps et ne sont réalisables qu'au travers d'un travail mené en interaction forte avec des équipes techniques pour l'instrumentation spatiale ou l'expérimentation de laboratoire, et du travail accompli par des étudiants, de License jusqu'en post-doctorat, que j'ai encadré ou co-encadré.

## ***Projet de recherche à moyen terme***

Mon intention est de poursuivre le travail précité et de le faire évoluer à moyen terme. Cette volonté est légitimement liée au fait que les instruments spatiaux que j'ai contribué à développer ne fourniront leurs résultats qu'au cours de la décennie à venir (Mars Science Laboratory entre 2012 et 2014, Phobos-Grunt en 2014, Philae en 2014, Exomars en 2019).

Au travers des résultats obtenus à l'aide de ces expériences, les objectifs seront de :

1. déterminer la composition d'un noyau cométaire. Cette information importante doit nous permettre par la suite, entre autre : d'évaluer la contribution possible des comètes aux molécules prébiotiques terrestres ; d'estimer la possibilité que les comètes puissent être à l'origine de l'excès énantiomérique des molécules du vivant ; préciser le lien qu'il existe entre la comète et la nébuleuse solaire ; déterminer la relation entre le noyau cométaire et son environnement, notamment à l'approche du Soleil
2. trouver ou non des molécules organiques à la surface de Mars. Une découverte de telles molécules



dans le sol serait inédite puisqu'aucune molécule organique n'a encore été fermement découverte sur Mars. Cette découverte pourrait alors permettre, entre autre : de mettre en évidence des biomarqueurs extraterrestres ; de déterminer la nature de molécules prébiotiques dont les traces ont aujourd'hui été effacées sur Terre ; déterminer la nature de molécules organiques qui peuvent être apportées par des sources exogènes (e.g. micrométéorites) ; établir quels peuvent être les mécanismes d'évolution des molécules organiques à la surface de Mars. On peut noter qu'en l'absence de détection de molécules organiques, les analyses menées à la surface pourraient aussi fournir des indices sur l'évolution des molécules organiques à la surface de Mars.

3. Trouver ou non des molécules organiques à la surface de Phobos. Cette découverte, à l'instar de Mars, serait une première. Elle pourrait permettre, entre autre : déterminer la nature de molécules organiques qui peuvent être délivrés sur les surfaces planétaires ; déterminer les mécanismes d'évolution des molécules organiques à la surface des petits corps du système solaire ; contribuer à la détermination de l'origine de Phobos. Malheureusement, la sonde Phobos-Grunt semblant aujourd'hui perdue, cette partie du projet ne pourra être menée à bien à travers cette mission.

En plus de l'exploitation de ces missions en cours, ou en cours de développement, je m'impliquerai à nouveau dans de nouvelles missions d'exploration in situ en lien avec la recherche de molécules organiques dans le système solaire. Il semble par exemple aujourd'hui probable qu'une sonde soit envoyée prochainement vers un Near Earth Object (NEO) pour en faire une analyse de surface et un retour d'échantillon. Ce type d'objet, si c'est un astéroïde de type C, présente un fort intérêt pour ma recherche car ces objets sont à l'origine des chondrites carbonées, connues pour être riches en molécules organiques. Une mission de surface vers Europe ou Titan serait également très stimulante, mais celles-ci ne sont pas d'actualité.

Pour mener à bien ces futures missions, il sera nécessaire de disposer d'une instrumentation performante et sensible, adaptée à l'analyse de molécules contenues à l'état de trace dans les sols par exemple. C'est pourquoi je compte poursuivre le développement d'actions de Recherche et Technologie, que j'ai mis en place récemment, ou auxquelles je suis associées. Ces actions viseront essentiellement à : limiter la consommation des ressources requises pour le fonctionnement des chromatographes, en travaillant sur des procédés de miniaturisation industriels ; améliorer la sensibilité des chromatographes par le développement d'un nouveau détecteur ; améliorer la préparation des échantillons à analyser avec des techniques préparatoires (e.g. dérivatisation) spatialisables ; développer de nouvelles instrumentations complémentaires de la chromatographie en phase gazeuse (e.g. chromatographie liquide, spectrométrie de masse haute résolution).

En parallèle de ces activités instrumentales, je vais poursuivre les activités expérimentales de laboratoire.

Dans le cadre de l'étude de la physico-chimie de l'atmosphère de Titan à l'aide de l'expérience PAMPRE, de nombreuses études restent à mener. Les principales sont : la détermination des mécanismes de formation de particules organiques solides à partir de la phase gazeuse homogène ; la caractérisation de la (les) structure(s) moléculaire(s) des analogues des aérosols de Titan ; la caractérisation des propriétés optiques des analogues dans l'ensemble de la gamme spectrale couverte par les instruments d'observation de la sonde Cassini ; l'évolution des propriétés physico-chimiques (vieillessement) des analogues soumis aux conditions environnementales de la haute atmosphère de Titan, ou de sa surface.

Dans le cadre de l'étude de l'évolution des molécules organiques à la surface de Mars et d'autres objets du système solaire, nous poursuivrons le travail débuté sur la surface de Mars en accompagnement des missions spatiales de surface. Les principaux objectifs seront de : multiplier le nombre de molécules étudiées, en accord avec l'évolution des connaissances sur les propriétés de surface de Mars ; progresser dans la représentativité de ces simulations en tenant compte des paramètres minéralogiques et chimiques de surface.

Je souhaite également faire évoluer les simulations faites avec l'expérience PAMPRE à de nouveaux environnements planétaires. Il serait possible de, par exemple, naturellement s'orienter vers la simulation des atmosphères des géantes gazeuses. Il apparaît plus intéressant encore, pour l'objet de mes recherches, de s'orienter plutôt vers la simulation de l'atmosphère terrestre primitive, mais surtout vers la simulation d'atmosphères d'exoplanètes. En effet, la multiplication de la détection d'exoplanètes, la détection récente de signatures atmosphériques sur certaines d'entre elles, et le développement de nouveaux télescopes qui seront capables d'observer directement les atmosphères planétaires et leur

surface, poussent à générer des données qui permettront l'interprétation des observations. Il est certain que certaines de ces atmosphères, voir un grand nombre, incluront du méthane à l'origine d'une chimie organique. Cette chimie pourra être plus ou moins complexe en fonction de la composition atmosphérique globale, et pourra voir se former des aérosols organiques. Mon objectif ici sera donc d'explorer la chimie organique d'atmosphères planétaires hypothétiques afin d'en déduire les grandes caractéristiques, et le potentiel de formation de molécules d'intérêt prébiotique.

## ***Contribution à des expériences spatiales et de modélisation expérimentale pour la planétologie***

### **Expériences spatiales**

- Depuis 2000 Co-Investigateur instrumental de l'expérience COmetary SAMpling and Composition (COSAC) à bord de la sonde Philae, Mission Rosetta de l'Agence Spatiale Européenne (ESA) pour l'étude d'une comète (2005-2014).
- Depuis 2003 Instrument Scientist de l'instrument de chromatographie en phase gazeuse de l'expérience Sample Analysis at Mars (SAM), Mission Mars Science Laboratory (MSL) de l'agence spatiale américaine (NASA) pour l'étude in situ de la surface de Mars (2011-).
- Depuis 2003 Co-Investigateur scientifique de l'expérience Aerosol Collector and Pyrolyser (ACP) à bord de la sonde Huygens, Mission Cassini-Huygens conjointement développée par la NASA et l'ESA pour l'étude du système de Saturne et Titan (1998-).
- Depuis 2005 Co-Investigateur scientifique des expériences UVolution, PROCESS, et AMINO embarquées à bord de capsules de l'agence spatiale Russe FOTON (UVolution, 2007) et la station spatiale internationale (PROCESS, 2007-2009 ; et AMINO, 2008-2010). Ces expériences sont des plateformes dédiées à l'exposition de matériaux d'intérêt pour l'exobiologie au rayonnement solaire en orbite terrestre basse.
- Depuis 2006 Instrument Scientist de l'instrument de chromatographie en phase gazeuse de l'expérience Gas Analytical Package (GAP), Mission Phobos Grunt de l'agence spatiale russe Roscosmos pour l'étude de la surface de Phobos, associée à un retour d'échantillons (2009-).
- Depuis 2006 Co-Principal Investigateur de l'instrument de chromatographie en phase gazeuse de l'expérience Mars Organic Molecules Analyzer (MOMA), Mission ExoMars de l'ESA pour l'étude in situ de la surface et du proche sous sol de Mars (2018-).
- Depuis 2009 Responsable d'actions R&T du CNES pour le développement de nouvelles technologies de chromatographie gazeuse spatialisables (détecteur à ionisation, microtechnologies)  
Co-responsable d'une action R&T du CNES pour le développement d'un spectromètre de masse à très haute résolution spatialisable (projet ORBITRAP coordonné par R. Thissen du Laboratoire de Planétologie de Grenoble)
- Depuis 2012 Co-Investigateur instrumental de l'expérience Dust OrbiTrap Sensor (DOTS).  
Expérience proposée dans le cadre du projet de mission JUICE à destination de Jupiter.

### **Simulations expérimentales de laboratoire**

- Depuis 2002 Co-responsable et co-développeur de l'expérience Production d'Aérosols en Microgravité par Plasmas REactif (PAMPRE) d'étude de la physico-chimie de l'atmosphère de Titan et des aérosols organiques (au LATMOS).
- Depuis 2003 Co-responsable et co-développeur des expériences Mars Organic Molecules Irradiation Experiment (MOMIE) d'étude du comportement de matériaux d'intérêt pour l'exobiologie soumis aux conditions de surface de Mars (au LISA)

## ***Animation de la recherche***

### **Implications nationales et internationales**

2004-2008 Correspondant au LATMOS du projet de réseau européen de planétologie (Europlanet) accepté du 6<sup>ème</sup> Programme Cadre de Recherche et Développement Technologique européen.

2006-2008 Membre du Conseil Scientifique du Groupe de Recherche Exobiologie du CNRS.

Depuis 2006 Membre du Conseil Scientifique du Programme National de Planétologie.

Depuis 2011 Membre suppléant du Comité National des Universités Section 34

Referee de plusieurs articles dans des revues à comité de lecture dont Nature, Planetary and Space Science, Journal of Geophysical Research, Advances in Space Research et Journal of Chromatography.

### **Implications locales**

Membre élu au conseil de laboratoire du LISA (étudiants).

Membre du Comité Interne des Thèses du LISA de 1999 à 2002

2005-2008 Membre élu au conseil de laboratoire du Service d'Aéronomie (rangs B).

Depuis 2006 Responsable de la page web des équipes APACHE du SA et IMPEC du LATMOS

Depuis 2009 Membre nommé au conseil de laboratoire du LATMOS (rangs B)

Suppléant au Conseil de Direction du LATMOS pour l'équipe IMPEC

Développeur et responsable de sites web tous publics liés aux recherches de C. Szopa et aux expériences spatiales auxquelles il contribue (Ex. site de l'expérience SAM [http://sam.projet.latmos.ipsl.fr/SAM\\_GC\\_Accueil.html](http://sam.projet.latmos.ipsl.fr/SAM_GC_Accueil.html))

## ***Affiliation à des sociétés savantes***

Depuis 2003 Membre de l'European Astrobiology Network Association (EANA)

Depuis 2000 Membre de l'European Geophysical Union (EGU)

Depuis 2004 Membre associé du COmmittee on SPAce Research (COSPAR).

Depuis 2006 Membre de l'American Astronomical Society (AAS), Division for Planetary Sciences (DPS).

Depuis 2010 Membre de l'American Geophysical Union (AGU)

Membre de la Société Française d'Exobiologie (SFE)

## ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

### Enseignement académique

- 1998-2001 64h/an équivalent TD dans le cadre d'un monitorat à l'université Paris 7
- DEUG Sciences de la Matière : chimie générale
- 2001-2002 96h équivalent TD dans le cadre d'un poste d'ATER à l'université Paris 7
- Licence de médecine : chimie générale
  - IUP de Génie de l'environnement : chimie analytique
- 2002-2004 48h/an équivalent TD dans le cadre de vacances à l'Université de Versailles Saint Quentin.
- DEUG Sciences de la vie : électrocinétique et optique géométrique
- Depuis 2004 192h/an équivalent TD dans le cadre du service de Maître de Conférences
- Master mentions « Sciences de l'Univers, Environnement, Ecologie » : Parcours de Planétologie (M2) :  
Responsable et enseignant de l'unité d'enseignement n°3 de master 2 du parcours intitulée : capteurs pour l'exploration spatiale.  
Créateur du site web du parcours de planétologie.
    - Master mention « Sciences de l'Univers, Environnement, Ecologie » et « Physique et Applications » : Océans, Atmosphères, Climat et Observations Spatiales (OACOS)  
Enseignement sur les Atmosphères Planétaires dans le cadre de l'UE « Grandes Questions Environnementales » (UE MU002)  
Enseignement de la Microphysique des Nuages dans le cadre de l'UE « Physique des Nuages » (UE MU066)
      - Licence de Physique : Electrocinétique et Optique Géométrique (UE LP103)  
Dispense de TDs, TPs et Cours Magistraux  
Responsable du renouvellement de la plateforme de TP d'optique en 2005  
Co-responsable de l'UE depuis 2010
    - Licence de Médecine : dispense de TDs de Physique Générale

### Encadrement pédagogique

- Depuis 2011 **Mme FRANCOIS, Thèse de l'Université Paris 7** (direction Pr P. COLL)
- 2011-2012 M. GARNIER, Master 1 de Physique et Application de l'Université Paris 6
- 2010-2011 Mme GROS, License 3 de Sciences de la Terre de l'Université Paris 7
- M. CONDAMIN, Master 1 d'Astronomie/Astrophysique d'Ile de France
- Mme PLANTET, Ecole Normale Supérieure de Chimie de Montpellier

Depuis 2010 **M. POCH, Thèse de l'Université Paris 7** (direction Pr P. COLL)

**Mme JING, Thèse de l'Ecole Centrale Paris** (direction Dr A. BUCH).

2009-2010.1 M. GHYSEL, Master 2 Parcours de Planétologie de l'Université Paris 6.

Mme BERBER, Licence 3 de Chimie de l'Université Paris 7.

Depuis 2008 **Mme NOBLET, Thèse de l'Université Paris 7** (direction Pr P. COLL).

2006-2009 **M. ALCOUFFE, Thèse de l'UVSQ** (direction Pr G. CERNOGORA)

2005-2006 M. GALEGOS et DELOISON, Master 1 de Sciences Physiques (PGA) de l'Université Paris 6

2004-2007 **M. STALPORT, Thèse de l'Université Paris 7** (direction Pr. P. COLL).

2003-2004 M. THOMAS et ALCOUFFE, Licence 3 de Sciences Physiques de l'UVSQ

2002-2003 M. MOUSSET, DEA Molécules, Matériaux, Milieux Réactifs de l'UVSQ

M. ROUSSELLE, Maîtrise de Sciences Physiques de l'UVSQ

M. BONIFACIO et BOUMGHAR, Licence 3 de Sciences Physiques de l'UVSQ

2000-2001 Mme TELLINI, DEA de Chimie Analytique de l'Université de Ferrara (It.)

1999-2000 M. BIN, DEA de Chimie Analytique de l'Université de Ferrara (It.)

M. TRUONG, DEA de Chimie Analytique de l'Université Paris 6

M. CHAN et SINSEAU, Maîtrise de Chimie de l'Université Paris 12

1998-1999 Mmes HUET et DEMIGNE, DEA de Chimie de la Pollution Atmosphérique et Physique de l'Environnement des Universités Paris 7 et 12.

M. RIBIERE, Maîtrise de Chimie de l'Université Paris 5

1997-1998 Mme BOQUET et M. NARANJO, Maîtrise de Chimie de l'Université Paris 12

Mmes POTIER et VIEIRA, Maîtrise de Sciences et Techniques de l'Environnement de l'Université Paris 12

Encadrement de projets méthodologiques (1 par an, ~1 semaine de stage) des Master 2 recherche d'Astronomie et Astrophysique Ile de France (Université Paris 6...), et de Physique de Plasmas (Université Paris 11).

Encadrement de stagiaires volontaires de Licence 1 ou 2 (ex : Mlles SAUVAGET et DANG de L1 à l'Université Paris 6 en 2010).



## PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

### Articles publiés dans des revues à comité de lecture

A ce jour, 55 articles publiés dont 10 en tant que premier auteur, et 10 articles premier auteur d'étudiants en thèse co-encadrées.

1. Sternberg R., Szopa C., Coscia D., Zubrzycki S., Raulin F., Vidal-Madjar C., Niemann H. et Israel G.  
Gas chromatography in space exploration : capillary and micropacked columns for in situ analysis of Titan's atmosphere,  
*Journal of Chromatography A*, **846** (1999) 307-315.
2. Szopa C., Sternberg R., Coscia D., Cottin H., Raulin F., Goesmann F. et Rosenbauer H.  
Gas chromatography for in situ analysis of a cometary nucleus: characterization and optimization of diphenyl/dimethylpolysiloxane stationary phase,  
*Journal of Chromatography A*, **863** (1999) 157-169.
3. Szopa C., Sternberg R., Coscia D., Raulin F. et Vidal-Madjar C.  
Gas chromatography for in situ analysis of a cometary nucleus. II. Analysis of permanent gases and light hydrocarbons with a carbon molecular sieve porous layer open tubular column,  
*Journal of Chromatography A*, **904** (2000) 73-85.
4. Rodier C., Vandenabeele-Trambouze O., Sternberg R., Coscia D., Coll P., Szopa C., Raulin F., Vidal-Madjar C., Cabane M., Israel G., Grenier-Loustalot M. F., Dobrijevic M. et Despois D.  
Detection of martian amino acids by chemical derivatization coupled to gas chromatography : in situ and laboratory analysis,  
*Advances in Space Research*, **27** (2001) 195-199.
5. Szopa C., Sternberg R., Coscia D. et Raulin F.  
In Situ Chemical Investigation of a Cometary Nucleus by Gas Chromatography : Porous Layer Open Tubular Columns for the Separation of Light Volatile Compounds,  
*Chromatographia*, **56** (2001) 369-376.
6. Cottin H., Szopa C. et Moore M.  
Production of hexamethylenetetramine in photolyzed and irradiated interstellar cometary ice analogs,  
*The Astrophysical Journal*, **561** (2001) L139-L142.
7. Pietrogrande M.C., Coll P., Sternberg R., Szopa C., Navarro-Gonzalez R., Vidal-Madjar C. et Dondi F.  
Analysis of complex mixtures recovered from space missions. Statistical approach to the study of Titan atmosphere analogues (tholins),  
*Journal of Chromatography A*, **939** (2001) 69-77.
8. Szopa C., Sternberg R., Coscia D., Raulin F., Vidal-Madjar C. et Rosenbauer H.  
Gas chromatography for in situ analysis of a cometary nucleus. III. Multi-capillary column system for the COmetary Sampling And Composition experiment of the Rosetta lander probe,  
*Journal of Chromatography A*, **953** (2002), 165-173.
9. Rodier C., Laurent C., Szopa C., Sternberg R. et Raulin F.  
Chirality and the origin of life: in situ enantiomeric separation for future space missions,  
*Chirality*, **14** (2002), 527-532.
10. Szopa C., Meierhenrich U.J., Coscia D., Janin, L., Goesmann F., Sternberg R., Brun J.-F., Israel G., Cabane M., Roll R., Raulin F., Thiemann W., Vidal-Madjar C. et Rosenbauer H.  
Gas chromatography for in situ analysis of a cometary nucleus : IV. Study of capillary gas chromatographic columns robustness for space application,  
*Journal of Chromatography A*, **982** (2002) 303-312.
11. Pietrogrande M.C., Tellini I., Felinger A., Dondi F., Szopa C., Sternberg R., Vidal-Madjar C.,  
Chemometric decoding of complex chromatograms by Fourier analysis : application to space mission analysis,  
*Journal of Separation Science*, **26** (2003) 566-569.

12. Szopa C., Sternberg R., Raulin F., Rosenbauer H.,  
What can we expect from the in situ chemical investigation of the 46/P Wirtanen cometary nucleus by gas chromatography : first results from laboratory studies,  
*Planetary and Space Science*, **51** (2003) 863-877.
13. Pietrogrande M.C., Tellini I., Pasti L., Dondi F., Szopa C., Sternberg R., Vidal-Madjar C.,  
Interpretation of chromatographic data recovered from space missions. Identification of molecular structures,  
*Journal of Chromatography A*, **1002** (2003) 179-192.
14. Pietrogrande M.C., Tellini I., Szopa C., Felinger A., Coll P., Navarro-Gonzales R., Sternberg R., Vidal-Madjar C., Raulin F., Dondi F.,  
Interpretation of chromatographic data recovered from space missions: decoding of complex chromatograms by Fourier analysis,  
*Planetary and Space Science*, **51** (2003) 581-590.
15. Szopa C., Pietrogrande M.C., DePra M., Tellini I., Sternberg R., Vidal-Madjar C., Raulin F.,  
Dual column capillary gas chromatographic system for the in situ analysis of volatile organic compounds on a cometary nucleus,  
*Journal of Separation Science*, **27** (2004) 495-503.
16. Cabane M., Coll P., Szopa C., Israel G., Raulin F., Sternberg R., Mahaffy P., Person A., Rodier C., Navarro-Gonzalez R., Niemann H., Harpold D., Brinckerhoff W., Paschalidis N.,  
Did life exist on Mars ? Search for organic and inorganic signatures, one of the goals for "SAM" (Sample Analysis at Mars),  
*Advances in Space Research*, **33** (2004) 2240-2245.
17. Pietrogrande M.C., Zampolli M.G., Dondi F., Szopa C., Sternberg R., Buch A., Raulin F.,  
In situ analysis of the Martian soil by gas chromatography: Decoding of complex chromatograms of organic molecules of exobiological interest,  
*Journal of Chromatography A*, **1071** (2005) 255-261
18. Rodier C., Sternberg R., Szopa C., Buch A., Cabane M., Raulin F.,  
Search for organics in extraterrestrial environments by in situ gas chromatography analysis,  
*Advances in Space Research*, **36** (2005) 195-200
19. Israel G., Szopa C., Raulin F., Cabane M., Niemann H., Atreya S., et al.,  
Complex organic matter in Titan's atmospheric aerosols from in situ pyrolysis and analysis,  
*Nature*, **438** (2005) 797-799
20. Stalport F., Coll P., Cabane M., Person A., Navarro-González R., Vaulay M.J., Ausset P., McKay C.P., Szopa C., Raulin F.,  
Search for past life on Mars: physical and chemical characterisation of minerals of biotic and abiotic origin. Part 1: Calcite,  
*Geophysical Research Letters*, **32** (2005) L23205.
21. Zampolli M. Meunier, D., Sternberg R., Raulin F., Szopa C., Pietrogrande M. C., Dondi F.,  
GC-MS analysis of amino acid enantiomers, as their N(O,S)-perfluoroacyl perfluoroalkyl esters: Application to space analysis,  
*Chirality*, **18** (2006) 279-295.
22. Szopa C., Freguglia G., Sternberg R., Nguyen M. J., Coll P., Raulin F., Pietrogrande C., Niemann H.,  
Performances under representative pressure and temperature conditions of the gas chromatography-mass spectrometry space experiment to investigate Titan's atmospheric composition,  
*Journal of Chromatography A*, **1131** (2006) 215-226.
23. Buch A., Glavin D.P., Sternberg R., Szopa C., Rodier C., Navarro-Gonzalez R., Raulin F., Cabane M., Mahaffy P.R.,  
A new extraction technique for in situ analyses of amino and carboxylic acids on Mars by gas chromatography mass spectrometry,  
*Planetary and Space Science*, **54** (2006) 1592-1599.

24. 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** (2006) 394-404.
25. Goesmann F., Rosenbauer H., Roll R., Szopa C., Raulin F., Sternberg R., Israel G., Meierhenrich U., Thiemann W., Munoz-Caro G., COSAC, the cometary sampling and composition experiment on Philae, *Space Science Review*, **128** (2007) 257-280.
26. Zampolli M.G., Basaglia G., Dondi F., Sternberg R., Szopa C., Pietrogrande M. C., Gas chromatography-mass spectrometry analysis of amino acid enantiomers as methyl chloroformate derivatives: Application to space analysis, *Journal of Chromatography A*, **1150** (2007) 162-172.
27. Nguyen M.-J., Raulin F., Coll P., Derenne S., Szopa C., Cernogora G., Israel G., Bernard J.-M., Carbon isotopic enrichment in Titan's tholins? Implications for Titan's aerosols, *Planetary and Space Science*, **55** (2007) 2010-2014.
28. Stalport F., Coll P., Szopa C., Person A., Gonzalez R., Cabane M., Ausset P., Vaulay M. J., Search for past life on Mars: Physical and chemical characterization of minerals of biotic and abiotic origins, *Geophysical Research Letters*, **34** (2007) L24102.
29. Szopa C., Goesmann F., Rosenbauer H., Sternberg R. and the COSAC team, The COSAC experiment of the Rosetta mission: Performance under representative conditions and expected scientific return, *Advances in Space Research*, **40** (2007) 180-186.
30. Meunier D., Sternberg R., Mettetal F., Buch A., Coscia D., Szopa C., Rodier C., Coll P., Cabane M., Raulin F., A laboratory pilot for in situ analysis of refractory organic matter in Martian soil by gas chromatography-mass spectrometry, *Advances in Space Research*, **39** (2007) 337-344.
31. Nguyen M.-J., Raulin F., Coll P., Derenne S., Szopa C., Cernogora G., Israel G., Bernard J.-M., From Titan's tholins to Titan's aerosols: Isotopic study and chemical evolution at Titan's surface, *Advances in Space Research*, **42** (2008) 48-53.
32. Quirico E., Montagnac G., Lees V., McMillan P.F., Szopa C., Cernogora G., Rouzaud J.-N., Simon P., Bernard J.-M., Coll P., Fray N., Minard R.D., Raulin F., Reynard B., Schmitt B., New experimental constraints on the composition and structure of tholins, *Icarus*, **198** (2008) 218-231.
33. Cottin H., Coll P., Coscia D., Fray N., Guan Y.Y., Macari F., Raulin F., Rivron C., Stalport F., Szopa C., Chaput D., Viso M., Bertrand M., Chabin A., Thirkell L., Westall F., Brack A., Heterogeneous solid/gas chemistry of organic compounds related to comets, meteorites, Titan, and Mars: Laboratory and in lower Earth orbit experiments, *Advances in Space Research*, **42** (2008) 2019-2035.
34. Stalport F., Coll P., Szopa C., Raulin F., Search for organic molecules at the Mars surface: The "Martian Organic Material Irradiation and Evolution" (MOMIE) project, *Advances in Space Research*, **42** (2008) 2014-2018.
35. Buch A., Sternberg R., Szopa C., Freissinet C., Garnier C., Bekri E.J., Rodier C., Navarro-Gonzalez R., Raulin F., Cabane M., Stambouli A., Glavin D.P., Mahaffy P.R., Development of a gas chromatography compatible Sample Processing System (SPS) for the in-situ analysis of refractory organic matter in martian soil: preliminary results, *Advances in Space Research*, **43** (2009) 143-151.
36. Coustenis A., Atreya S.K., Balint T., et al., TandEM: Titan and Enceladus mission, *Experimental Astronomy*, **23** (2009) 893-946.

37. Carrasco N., Schmitz-Afonso I., Bonnet J.Y., Quirico E., Thissen R., Dutuit O., Bagag A., Laprevote O., Buch A., Giuliani A., Adande G., Ouni F., Hadamcik E., Szopa C., Cernogora G., Chemical Characterization of Titan's Tholins: Solubility, Morphology and Molecular Structure Revisited, *Journal of Physical Chemistry A* **113** (2009) 11195-11203.
38. Stalport F., Coll P., Szopa C., Cottin H., Raulin F., Investigating the photostability of carboxylic acids exposed to Mars surface UV radiation conditions, *Astrobiology* **9** (2009) 543-549.
39. Hadamcik E., Renard J.-B., Alcouffe G., Cernogora G., Levasseur-Regourd A. C., Szopa C., Laboratory light scattering measurements with Titan's aerosols analogues produced by dusty plasma, *Planetary and Space Science* **57** (2009) 1631-1641.
40. Freissinet C., Buch A., Sternberg R., Szopa C., Geffroy-Rodier C., Jelinek C., Stambouli M., Search for evidence of life in space: Analysis of enantiomeric organic molecules by N,N-dimethylformamide dimethylacetal derivative dependant Gas Chromatography–Mass Spectrometry, *Journal of Chromatography A*, **1217** (2010) 731-740.
41. Stalport F., Guan Y.Y., Coll P., Szopa C., Macari F., Cottin H., Raulin F., UV-olition, a photochemistry experiment in Low Earth Orbit": investigation of the photostability of carboxylic acids exposed to Mars surface UV radiation conditions, *Astrobiology* **10** (2010) 449-461.
42. Alcouffe G., Cavarroc M., Cernogora G., Ouni F., Jolly A., Boufendi L., Szopa C., Capacitively coupled plasma used to simulate Titan's atmospheric chemistry, *Plasma Sources Science and Technology* **19** (2010) 015008.
43. Sciamma-O'Brien E., Carrasco N., Szopa C., Buch A., Cernogora G., Titan's atmosphere: An optimal gas mixture for aerosol production ?, *Icarus* **209** (2010) 704-714.
44. Stalport F., Yong Guan Y., Noblet A., Coll P., Szopa C., Macari F., Person A., Chaput D., Raulin F., Cottin H., UVolution, a photochemistry experiment in low earth orbit: Investigation of the photostability of carbonates exposed to martian-like UV radiation conditions, *Planetary and Space Science*, **58** (2010) 1617-1624.
45. Vuitton V., Bonnet J.-Y., Frisari M., Thissen R., Quirico E., Dutuit O., Schmitt B., Le Roy L., Fray N., Cottin H., Sciamma-O'Brien E., Carrasco N., Szopa C., Very high resolution mass spectrometry of HCN polymers and tholins, *Faraday Discussions* **147** (2010) 495-508.
46. Gautier T., Carrasco N., Buch A., Szopa C., Sciamma-O'Brien E., Cernogora G., Nitrile gas chemistry in Titan's atmosphere, *Icarus* **213** (2011) 625-635.
47. Sciamma-O'Brien E., Dahoo P.-R., Hadamcik E., Carrasco N., Quirico E., Szopa C., and Cernogora G., Optical constants from 370 nm to 900 nm of Titan tholins produced in a low pressure RF plasma discharge, *Icarus* **218** (2012) 356-363
48. Hörst S.M., Yelle R.V., Buch A. Carrasco N., Cernogora G. Dutuit O., Quirico E. Sciamma-O'Brien E., Smith M.A., Somogyi Á., Szopa C., Thissen R., Vuitton V., Formation of amino acids and nucleotide bases in a Titan atmosphere simulation experiment *Astrobiology* **12** (2012) 809-817
49. Goesmann F., McKenna-Lawlor S., Roll R., Bredehöft J.H., Meierhenrich U., Raulin F., Thiemann W., Muñoz Caro G.M., Szopa C., Interpretation of COSAC mass spectrometer data acquired during Rosetta's Lutetia fly-by 10<sup>th</sup> of July 2010, *Planetary and Space Science* **66** (2012) 187-191

50. Stalport F., Glavin D. P., Eigenbrode J.L., Bish, D., Blake, D., Coll P., Szopa C., Buch A., McAdam, A., Dworkin J. P., and Mahaffy P. R.  
The influence of mineralogy on recovering organic acids from Mars analogue materials using the "one-pot" derivatization experiment on the Sample Analysis at Mars instrument suite  
*Planetary and Space Science* 67 (2012) 1-13
51. Cottin H., Guan Y.Y, Noblet A., Poch O., Saiagh K., Cloix M., Macari F., Jérôme M., Coll P., Raulin F., Stalport F., Szopa C., Bertrand M., Chabin A., Westall F., Chaput D., Demets R., Brack A.,  
The PROCESS Experiment: An Astrochemistry Laboratory for Solid and Gaseous Organic Samples in Low-Earth Orbit,  
*Astrobiology*. 12 (2012) 412-425.
52. Noblet A., Stalport F., Guan Y.Y, Poch O., Coll P., Szopa C., Cloix M., Macari F., Raulin F., Chaput D., Cottin H.,  
The PROCESS Experiment: Amino and Carboxylic Acids Under Mars-Like Surface UV Radiation Conditions in Low-Earth Orbit  
*Astrobiology*. 12 (2012) 436-444.
53. Wilson, Colin Frank; Chassefiere, Eric; Hinglais, Emmanuel; et al.  
The 2010 European Venus Explorer (EVE) mission proposal,  
*Experimental Astronomy* 33 (2012) 305-335
54. Derenne S., Coelho C., Anquetil C., Szopa C., Rahman A.S., McMillan P.F., Corà F., Pickard C.J., Quirico E., Bonhomme C.,  
New insights into the structure and chemistry of Titan's tholins *via* <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy,  
*Icarus* (accepté)
55. Mahaffy P.R. & 40 co-authors,  
The Sample Analysis at Mars Investigation and Instrument Suite,  
*Experimental Astronomy* (accepté)
56. Noblet A., Coll P., Szopa C., Stalport F., Navarro-González R. and Atreya S.K.  
Possible oxidants at the surface and sub-surface of Mars: a review,  
*Planetary and Space Science* (soumis)
57. Noblet A., Coll P., Szopa C., Poch O. and Stalport F.,  
Fate of organic matter at the Mars surface: Laboratory study of oxidation processes with the MOMIE experiment  
*Planetary and Space Science* (soumis)

## **Principales communications dans des conférences internationales**

Sont recensées dans ce chapitre les communications orales auxquelles j'ai été associé (orateur identifié en gras). A ce jour, 74 communications orales, dont 14 sollicitées et 12 présentées par moi-même, ont porté sur des travaux auxquels j'ai contribué.

1. **Szopa C.**, Sternberg R., Coscia D., Cottin H., Gazeau M.-C. et Raulin F.  
Chemical analysis of a cometary nucleus by gas chromatography,  
*25th EGS general assembly (European Geophysical Society)* (Oral), Nice, France, 2000.
2. **Cottin H.**, Gazeau M. C., Szopa C., Sternberg R. et Raulin F.  
Cometary organic chemistry: what can we learn from laboratory simulations ?,  
*25th EGS general assembly (Oral solicited)*, Nice, France, 2000.
3. **Szopa C.**, Sternberg R., Coscia D. et Raulin F.  
What can we expect from the in situ chemical investigation of a cometary nucleus by gas chromatography ?,  
*26th EGS general assembly* (Oral), Nice, France, 2001.
4. **Pietrogrande M.C.**, Coll P., Sternberg R., Szopa C., Navarro-Gonzales R., Vidal-Madjar C. et Dondi F.  
A new tool for analysis of complex signals recovered from space mission: example of Titan's atmosphere,  
*26th EGS general assembly* (Oral), Nice, France, 2001.

5. **Szopa C.**, Rodier C., Coscia D., Laurent C., Coll P., Cabane M., Brun J.F., Israel G., Vidal-Madjar C., Raulin F. et Sternberg R.

In situ analysis of extraterrestrial environments by gas chromatography : application to the atmosphere of Titan (mission Cassini-Huygens), the nucleus of comet P/Wirtanen (mission Rosetta) and to the Martian soil, *1st European Workshop on Exo/Astrobiology* (Oral), Frascati, Italy, 2001.

6. **Cabane M.**, Coll P., Mahaffy P., Buch A., **Szopa C.**, Brinckerhoff W., Israël G., Navarro-González R., Niemann H., Person A., Raulin F., Rodier C., Sternberg R. Sample Analysis at Mars : the SAM experiment, *3<sup>rd</sup> European Workshop on Exo/Astrobiology* (Oral), Madrid, Spain, 2003.

7. **Szopa C.**, Cernogora G., Boufendi L., Correia J.J., Coll P., Ausset P.  
Production and study of Titan's aerosols analogues by radio-frequency low pressure plasma discharge, *1st EGU General assembly* (Oral), Nice, France, 2004.

8. **Buch A.**; Sternberg R.; **Szopa C.**; Meunier D.; Raulin F.; Cabane M.; Glavin D.P.; Mahaffy P.R.  
Solvent extraction and chemical derivatization of organic molecules of exobiological interest for in situ analysis of the martian soil, *35<sup>th</sup> COSPAR meeting* (Oral), Paris, France, 2004.

9. **Israel G.**, Cabane M.; **Szopa C.**, Coll P., Brun J.-F., Raulin F., Nguyen M.-J., Coscia D., Niemann H.  
The Huygens Aerosol Collector and Pyrolyzer experiment : first results on the haze particles in Titan's Atmosphere, *2nd EGU General assembly (Oral solicited)*, Vienna, Austria, 2005.

10. **Szopa C.**, Cernogora G., Correia J.J., Boufendi L., Jolly A., Coll P., Pintassilgo C.  
Production and study of Titan's aerosols analogues with a RF low pressure plasma discharge, *2nd EGU General assembly* (Oral), Vienna, Austria, 2005.

11. **Coll P.**,  
SAM, *2<sup>nd</sup>e Assemblée Générale de l'E.G.U.* (Oral), Vienne, Autriche, 2005.

12. **Bernard J.-M.**, Quirico E., Schmitt B., Coll P., Nguyen M.J., Montagnac G., Reynard B., Derenne S., Mc Millan P., Rouzaud J.-N., **Szopa C.**  
Using Titan's tholins and condensates produced in laboratory for interpreting Cassini-Huygens data, *2nd EGU General assembly* (Oral), Vienna, Austria, 2005.

13. **Israel G.**; **Szopa C.**, Cabane M., Brun J.F., Coll P., Nguyen M.J., Coscia D., Raulin F., the ACP team,  
Titan's aerosols properties determined with the Aerosol Collector and Pyrolyzer experiment of the Huygens probe, *36<sup>th</sup> COSPAR meeting (Oral solicited)*, Beijing, China, 2006.

14. **Hadamcik E.**, Renard J.-B., **Szopa C.**, Cernogora G., Lévassieur-Regourd A.C.,  
Light scattering measurements with Titan's aerosols analogues produced by dusty plasma, *36<sup>th</sup> COSPAR meeting* (Oral), Beijing, China, 2006.

15. **Nguyen N.**, Raulin R, Coll C, Derenne D, **Szopa C.**, Israël G, Cernogora C, Bernard J.M.,  
Carbon isotopic enrichment in Titan's Tholins: implications for Titan's aerosols, *36<sup>th</sup> COSPAR meeting (Oral solicited)*, Beijing, China, 2006.

16. **Szopa C.**, Cernogora G., Boufendi L., Cavarroc M., Quirico E., Bernard J.M., Coll P., Jolly A.,  
Production of Titan's aerosols analogues by radio frequency plasma discharge, *36<sup>th</sup> COSPAR meeting* (Oral), Beijing, China, 2006.

17. Quirico E., Bernard J.-M., Montagnac G., Rouzaud J.-N., **Szopa C.**, Cernogora G., Coll P., Raulin F., Raynard B., McMillan P., ,  
Investigation of the chemical structure and optical properties of Titan's tholins and "HCN polymer" by spectral analyses. Implications for the analysis of Cassini-Huygens observations and refractory organics in cometary grains *36<sup>th</sup> COSPAR meeting* (Oral), Beijing, China, 2006.

18. **Raulin, F.**; Coll, P.; Cabane, M. ; Hébrard, E.; Israël, G.; Nguyen, M.-J.; **Szopa, C.**;  
The exo-, astro- and cosmo-biology of Titan, *36<sup>th</sup> COSPAR meeting (Oral solicited)*, Beijing, China, 2006.

19. **Coll P.**, Cabane M., **Szopa C.**, Coscia D., Mahaffy P.R., McLennan D.  
Search for past (present ?) life on Mars by InSitu Exploration, *36<sup>th</sup> COSPAR meeting (Oral solicited)*, Beijing, China, 2006.



20. **Stalport S**, Coll C, Szopa S, Raulin R,  
Search for past/present life on Mars, studies of organics biomarkers: the MOMIE project  
36<sup>th</sup> COSPAR meeting (**Oral solicited**), Beijing, China, 2006.
21. **Coll P.**, Stalport F., Szopa C., Cabane M., Raulin F., Cottin H.,  
Martian Organic Material Irradiation and Evolution  
36<sup>th</sup> COSPAR meeting (Oral), Beijing, China, 2006.
22. **Cottin H.**, Benillan Y., Fray N., Gazeau M.C., Raulin F., Sternberg R., Szopa C., Thirkell L., Thomas R.,  
Laboratory work on cometary organic matter in support of space missions,  
36<sup>th</sup> COSPAR meeting (**Oral solicited**), Beijing, China, 2006.
23. Cabane M.; **Coll P.**; Szopa C.; Coscia D.; Mahaffy P.; McLennan D.; ,  
Search for organic molecules on Mars: the gas chromatograph SAM-GC, French participation to SAM analytical  
laboratory aboard NASA 2009 Mars Science Lander.  
36<sup>th</sup> COSPAR meeting (Oral), Beijing, China, 2006.
24. **Stalport S**; Coll P; Cabane M; Navarro González R., Raulin F., Vaulay V; Ausset P.; Szopa C.; McKay C.,  
Search for past life on Mars: Physical and chemical characterization of calcite minerals of biotic and abiotic origin,  
36<sup>th</sup> COSPAR meeting (Oral), Beijing, China, 2006.
25. **Buch, A.**; Sternberg, R.; F.Mettetal, F.; Szopa, C.; Coscia, D.; Rodier, C.; Coll, P.; Cabane, M.; Raulin, F.; ,  
Development of a "one-pot" sample preparation procedure for the in situ analysis by GC/MS of extraterrestrial  
environments : application to the Sample Analysis at Mars experiment (SAM for MSL 2009),  
36<sup>th</sup> COSPAR meeting (Oral), Beijing, China, 2006.
26. Sternberg, R; Szopa, C.; Buch, A.; Mettetal, F.; Coscia, D.; Coll, P.; Cabane, M.; Rodier, C.; Vidal-Madjar, C.;  
Raulin, F.,  
Gas chromatography for space exploration : application to the in situ analysis of Titan's atmosphere, comets  
nucleus and martian soil  
36<sup>th</sup> COSPAR meeting (Oral), Beijing, China, 2006.
27. Zampolli M.; Sternberg R.; Szopa C.; Pietrogrande M.C.; Buch A.; Dondi F.; **Raulin F.**,  
GC-MS analysis of amino acid enantiomers as their N(O,S)-perfluoroacyl perfluoroalkyl esters: application to space  
exploration  
36<sup>th</sup> COSPAR meeting (Oral), Beijing, China, 2006.
28. Bernard, J.M., E. Quirico, G. Montagnac, J.N. Rouzaud, **C. Szopa**, G. Cernogora, P. Coll, M.J. Nguyen, F.  
Raulin, B. Reynard, and B. Schmitt,  
Chemical structure and optical properties of Titan's tholins. Implications for the analysis of spectral data of Cassini-  
Huygens mission,  
1st European Planetary Science Congress (EPSC) (Oral), Berlin (All.) 2006.
29. **Nguyen, M.J.**, F. Raulin, P. Coll, S. Derenne, C. Szopa, G. Cernogora, G. Israel, and J.M. Bernard,  
Carbon isotopic enrichment in Titan's tholins? Implications for Titan's aerosols,  
1st European Planetary Science Congress (EPSC) (Oral), Berlin (All.) 2006.
30. **Raulin, F.**, P. Coll, M. Cabane, E. Hebrard, G. Israel, M.J. Nguyen, C. Szopa, and T.G. Team,  
The astrobiology of Titan,  
1st European Planetary Science Congress (EPSC) (Oral), Berlin (All.) 2006.
31. Szopa, C., G. Cernogora, J.M. Bernard, P. Coll, and F. Raulin,  
Implications of the organic aerosols in the chemical carbon cycle on Titan,  
1st European Planetary Science Congress (EPSC) (**Oral Solicited**), Berlin (All.) 2006
32. Szopa, C., G. Cernogora, C.D. Pintassilgo, M. Cavarroc, L. Boufendi, and J. Loureiro,  
Study and modelling of a RF plasma producing analogues of Titan's aerosols,  
1st European Planetary Science Congress (EPSC) (Oral), Berlin (All.) 2006
33. Adandé, G.; Ouni, F.; **Thissen, R.**; Szopa, C.; Dutuit, O.; Cernogora, G.; Laprévote, O.,  
Chemical analysis of Titan's aerosol analogues (tholins) by high resolution mass spectrometry,

2nd European Planetary Science Congress (EPSC) (Oral), Berlin (All.) 2007

34. Derenne, S.; Quirico, E.; Szopa, C.; Cernogora, G.; Schmidt, B.; Less, V.; McMillan, P. F.,  
New Insights in Tholin Chemical Structure Using Solid State  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  NMR Spectroscopy,  
39th Lunar and Planetary Science Conference, (Oral), League City (USA), 2008

35. Stalport F.; Coll P.; Szopa C.; Cottin, H.,  
Study of Martian Organic Molecules Irradiation and Evolution: The Momie Experiment,  
5th EGU General assembly (Oral), Vienna, Austria, 2008.

36. **Cottin H.**; Guan Y.; Coll P; Coscia D; Fray N; Macari F; Raulin F; Stalport F; Szopa C; Chaput D; Viso M;  
Bertrand M; Chabin A; Thirkell L; Westall F; Maurel M.-C.; Vergne J; Brack A.,  
Photochemistry of organic molecules in the Solar System : Experiments in Terrestrial orbit and laboratory  
simulations,  
37th COSPAR meeting (Oral), Montreal, Canada, 2008.

37.; **Cottin, H.**, Guan Y; Coll P; Coscia D; Fray N; Macari F; Stalport F; Raulin F; Szopa C; Chaput D; Viso M;  
Bertrand M; Chabin A; Thirkell L; Westall F; Maurel M.-C.; Vergne J; Brack A,  
Photochemistry in the laboratory and in Earth Orbit: new tools to study the Solar System organic chemistry,  
37th COSPAR meeting (Oral), Montreal, Canada, 2008

38. **Freissinet C**; Buch A; Sternberg R; Stambouli M; Szopa C,  
Analysis of chirality in space: GC-MS analysis of amino acids enantiomers assisted by DMF-DMA chemical  
derivatization,  
37th COSPAR meeting (Oral), Montreal, Canada, 2008

39. Stalport F; **Coll P**; Szopa C,  
Organics at Mars: potential sources and localizations,  
37th COSPAR meeting (Oral), Montreal, Canada, 2008

40. **Stalport F**; Person A; Cabane M; Ausset P; Coll P; Szopa C; Navarro-Gonzalez R,  
Biominerals on Mars: the potential for carbonates to be life indicators,  
37th COSPAR meeting (Oral), Montreal, Canada, 2008

41. **Stalport F**; Coll P; Noblet A; Stalport F; Szopa C; Cottin H; Raulin F,  
Evolution of organics on the Mars surface: laboratory studies with the MOMIE experiments,  
37th COSPAR meeting (Oral), Montreal, Canada, 2008

42. **Stalport F**; Coll P; Szopa C; Noblet A; Mahaffy P,  
How to search for organic molecules at Mars? In Situ exploration and laboratory studies,  
37th COSPAR meeting (Oral), Montreal, Canada, 2008

43. **Quirico, E.**; Szopa, C.; Cernogora, G.; Lees, V.; Derenne, S.; McMillan, P. F.; Montagnac, G.; Reynard, B.;  
Rouzaud, J.-N.; Fray, N.; Coll, P.; Raulin, F.; Schmitt, B.; Minard, B.  
Tholins and their relevance for astrophysical issues,  
IAU Workshop Organic Matter in Space (Oral), Hong-Kong, China, 2008

44. **Carrasco N**; Pernot P.; Szopa C.; Cernogora G.,  
Growth Processes of the Organic Matter in Titan Upper Atmosphere,  
40th DPS Conference (Oral), Ithaca, USA, 2008

45. **Simoës F.**, Cernogora G., J.-J. Correia, M. Hamelin, G. Ruffie, and Szopa C.,  
Measurements of dielectric properties of tholins in a cryogenic environment,  
4th European Planetary Sciences Conference (Oral), Potsdam, Germany, 2009.

46 **Buch A.**, Sternberg R., Freissinet C., Szopa C., P. Coll, C. Rodier, F. Raulin and the MOMA Team  
Development of a Sample Processing System (SPS) for the in situ analysis of organic compounds on Mars by Gas  
Chromatography : application to the Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) experiment  
4th European Planetary Sciences Conference (Oral), Potsdam, Germany, 2009.

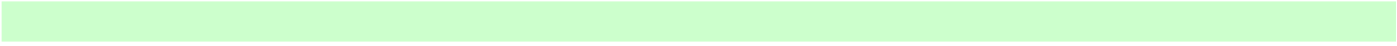
47. **Noblet A.**, Stalport F., Coll P., Szopa C.,  
Evolution of organics of astrobiological interest under simulated martian environmental conditions,  
41<sup>th</sup> DPS Conference (Oral), Puerto Rico (USA), 2009
48. **Carrasco N.**, O'Brien E., Szopa C., Cernogora G.,  
Titan's atmosphere: an optimized mixture for particle production ?,  
41<sup>th</sup> DPS Conference (Oral), Puerto Rico (USA), 2009
49. **Freissinet C.**, Buch, A., Sternberg, R., Szopa C., Coll P., Rodier C., Stambouli M., Raulin F., Goesmann F.,  
MOMA GC-team,  
How To Exploit Chirality As A Biomarker; GC-MS Analysis Of The Martian Soil In The Moma Experiment,  
41<sup>th</sup> DPS Conference (Oral), Puerto Rico (USA), 2009
50. **Buch A.**, Sternberg R., Freissinet C., Szopa C., Coll P., Garnier C., Rodier C., Phillipon C., Elbekri J.,  
Stambouli M., Goesmann F., Raulin F., MOMA GC-team,  
In Situ Analysis of Organic Compounds on Mars by Gas Chromatography : Application to the Mars Organic  
Molecule Analyzer (MOMA) Experiment,  
41<sup>th</sup> DPS Conference (Oral), Puerto Rico (USA), 2009
51. **Horst S.**, Adams R., Carrasco N., Djehahirdjian L., Pernot P., Sciamma-O'Brien E., Szopa C., Thissen R.,  
Vuitton V., Yelle R.V.,  
Mass Spectral Analysis of PAMPRE Tholins,  
41<sup>th</sup> DPS Conference (Oral), Puerto Rico (USA), 2009
52. **Stalport F.**, Coll P., Szopa C., Person A., Navarro Gonzalez R., Cabane M., Ausset P., Vaulay M.,  
Thermal Stability of Carbonates: A Physical Signature for Detecting Life on Mars  
41<sup>th</sup> DPS Conference (Oral), Puerto Rico (USA), 2009
53. **Vuitton V.**, Frisari M., Thissen R., Dutuit O., Bonnet J.-Y., Quirico E., Sciamma O'Brien E., Szopa C., Carrasco  
N., Somogyi A., Smith M., Hörst S.M., Yelle R.,  
Structural Analysis of Titan's Tholins by Ultra-High Resolution Mass Spectrometry  
*Astrobiology Science Conference* (Oral), League City, USA, 2010.
54. **Szopa C.**, Carrasco N. Sciamma-O'Brien E., Cernogora G., Gautier T., Hadamcik E., Vuitton V, Bonnet J.-Y.,  
Thissen R., Quirico E., Horst S., Yelle R., Buch A., Derenne S,  
Titan's aerosols modes of production and properties, as seen with the PAMPRE laboratory experiment,  
38<sup>th</sup> COSPAR meeting (Oral), Bremen, Germany, 2010.
55. **Szopa C.**, Noblet A., Stalport F., Coll P., Cottin H., Buch A.,  
Studies of the stability of complex organics in a Martian environment - current knowledge and future questions,  
38<sup>th</sup> COSPAR meeting (Oral solicited), Bremen, Germany, 2010
56. **Raulin F.**, Coll P., Buch A., Cloix M., Guan Y., Jerome M., Poch O., Ramirez S.I., Szopa C. and Cottin H.,  
Titan's astrobiology: some new data,  
38<sup>th</sup> COSPAR meeting (Oral solicited), Bremen, Germany, 2010
57. **Buch A.**, Sternberg R., Freissinet C., Pinnick V., Szopa C., Coll P., Rodier C., Raulin F., Goesmann F. and the  
Moma GC-team,  
The Mars Organic Molecule Analyzer : *in situ* analysis of organic compounds on Mars by Gas Chromatography-  
mass spectrometry,  
38<sup>th</sup> COSPAR meeting (Oral), Bremen, Germany, 2010
58. **Freissinet C.**, Buch A., Sternberg R., Coll P., Szopa C., Geffroy-Rodier C., Raulin F.,  
An integrated device for space investigation of chirality; analysis of organic enantiomers to search life on Mars,  
38<sup>th</sup> COSPAR meeting (Oral), Bremen, Germany, 2010
59. **Hadamcik E.**, Lasue J., Lvasseur-Regourd A.C., Renard J.-B., Buch A., Carrasco N., Cottin H., Fray N., Guan  
Y.Y., Szopa C.,  
Physical properties of interplanetary dust: laboratory and numerical simulations,  
38<sup>th</sup> COSPAR meeting (Oral), Bremen, Germany, 2010

60. **Cottin H.**, Arezki B., Berthelier J.J., Bouabdellah A., Boukrara A., Briois C., Carrasco N., Gilbert P., Engrand C., Grand N., Hilchenbach M., Krüger H., Makarov A., Pennanech C., Puget P., Quirico E., Szopa C., Thirkell L., Zapf P. and Thissen R.,  
ILMA: Ion Laser Mass Analyser. A Mass-Spectrometer for In-Situ Characterization of a Near Earth Object (NEO)  
38<sup>th</sup> COSPAR meeting (**Oral solicited**), Bremen, Germany, 2010
61. **Coll P.**, Szopa C., Buch A., Carrasco N., Ramirez S.I., Quirico E., Sternberg R., Poch O., Brasse C., Cabane M., Israel G., Navarro-Gonzalez R., Raulin F.,  
Prebiotic chemistry on Titan ? The nature of Titan's aerosols and their potential evolution at the satellite surface,  
38<sup>th</sup> COSPAR meeting (**Oral solicited**), Bremen, Germany, 2010
62. **Noblet A.**, Coll P., Szopa C., Cottin H., and Stalport F.,  
Stability of organics at Mars: Characterization of oxidation processes impact on organics under Mars surface environmental conditions,  
38<sup>th</sup> COSPAR meeting (Oral), Bremen, Germany, 2010
63. **Poch O.**, Noblet A., François P., Stalport F., Jaber M., Lambert J.-F., Szopa C., and Coll P.,  
Studying processes impacting organic matter at Mars surface and subsurface,  
43<sup>th</sup> DPS & 6<sup>th</sup> EPSC joint Conferences (Oral), Nantes (Fr.), 2011
64. **Hörst, S.M.**, Yelle R.V., Carrasco N., Sciamma-O'Brien E., Smith M.A., Szopa C., Thissen R., and Vuitton V.,  
Unraveling the Composition of Tholins Using Very High Resolution Mass Spectrometry,  
43<sup>th</sup> DPS & 6<sup>th</sup> EPSC joint Conferences (Oral), Nantes (Fr.), 2011
65. **Derenne S.**, Coelho C., Anquetil C., Szopa C., Quirico E., and Bonhomme C.,  
New insight in tholin chemical structure through 13C and 15N solid state nuclear magnetic resonance,  
43<sup>th</sup> DPS & 6<sup>th</sup> EPSC joint Conferences (Oral), Nantes (Fr.), 2011
66. **Freissinet C.**, Glavin D.P., Stalport F., Buch A., Coll P., Szopa C., and Mahaffy P.R.,  
Looking for organics on Mars: using MTBSTFA derivatization to detect organic compounds in a SAM-like experiment,  
43<sup>th</sup> DPS & 6<sup>th</sup> EPSC joint Conferences (Oral), Nantes (Fr.), 2011
67. **Bonnet J.-Y.**, Quirico E., Buch A., Szopa C., Fray N., Cottin H., and Thissen R.,  
Thermal degradation of N-rich organic laboratory analogues: new insight on the cosmomaterials organic precursor composition,  
43<sup>th</sup> DPS & 6<sup>th</sup> EPSC joint Conferences (Oral), Nantes (Fr.), 2011.
68. **Majhoub A.**, Carrasco N., Dahoo P.-R., Gautier T., Szopa C., and Cernogora G.,  
Optical properties of organic material produced in a dusty plasma,  
21<sup>st</sup> Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (Oral), Viano do Costello (Por.)
69. **Szopa C.**, Carrasco N., Correia J.J., Hadamcik E., Dahoo P.R., Gautier T., Mahjoub A., He J., Buch A., and Cernogora G.,  
Understanding the formation and properties of Titan's aerosols with the PAMPRE laboratory experiment,  
22<sup>nd</sup> V.M. Goldschmidt Conference (Oral), Montréal (Ca.), 2012
70. **Gautier T.**, Carrasco N., Mahjoub A., Vinatier S., Giulliani A., Szopa C., Anderson C.M., Correia J.J., Dumas, P., and Cernogora G.,  
Mid- and far-infrared absorption spectroscopy of Titan's tholins  
22<sup>nd</sup> V.M. Goldschmidt Conference (Oral), Montréal (Ca.), 2012
71. **Poch O.**, Noblet A., Jaber M., Lambert J.-F., Jorgelin T., Szopa C., and Coll P.,  
Laboratory simulation of organic molecules evolution at the surface of Mars,  
44<sup>th</sup> DPS (Oral), Reno (USA), 2012
72. **Francois P.**, Coll P., Szopa C., Buch A., Sternberg R. and Cabane M.  
On the Sample Analysis at Mars Gas Chromatograph (SAM-GC) ability to detect organic molecules at the Mars surface,  
44<sup>th</sup> DPS (Oral), Reno (USA), 2012

73. Buch A., Brault A., Sternberg R., **Szopa C.**, Coll P., Pinnick V., Raulin F. and the Moma GC-team, Mars Organic Molecule Analyzer : Search For Biosignatures And Biohints On Mars, 44<sup>th</sup> DPS (Oral), Reno (USA), 2012

74. **Szopa C.**,

La spectrométrie de masse dans l'histoire de l'exploration du système solaire,  
*Journées Françaises de Spectrométrie de Masse (Oral solicited)* Orléans (Fr.), 2012



## PUBLICATIONS JOINTES AU MEMOIRE

1. Szopa C., Sternberg R., Raulin F., Rosenbauer H., What can we expect from the in situ chemical investigation of the 46/P Wirtanen cometary nucleus by gas chromatography : first results from laboratory studies, *Planetary and Space Science*, **51** (2003) 863-877.
2. Israel G., Szopa C., Raulin F., Cabane M., Niemann H., Atreya S., et al., Complex organic matter in Titan's atmospheric aerosols from in situ pyrolysis and analysis, *Nature*, **438** (2005) 797-799
3. Szopa C., Freguglia G., Sternberg R., et al., Performances under representative pressure and temperature conditions of the gas chromatography-mass spectrometry space experiment to investigate Titan's atmospheric composition, *Journal of Chromatography A*, **1131** (2006) 215-226.
4. 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** (2006) 394-404.
5. Stalport F., Coll P., Szopa C., Cottin H., Raulin F., Investigating the photostability of carboxylic acids exposed to Mars surface UV radiation conditions, *Astrobiology* **9** (2009) 543-549.



PERGAMON

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Planetary and Space Science 51 (2003) 863–877

Planetary  
and  
Space Science

[www.elsevier.com/locate/pss](http://www.elsevier.com/locate/pss)

# What can we expect from the in situ chemical investigation of a cometary nucleus by gas chromatography: First results from laboratory studies

C. Szopa<sup>a,\*</sup>, R. Sternberg<sup>a</sup>, F. Raulin<sup>a</sup>, H. Rosenbauer<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR 7583, CNRS, Université Paris 7 and Paris 12, C.M.C., 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

<sup>b</sup>Max Planck Institut für Aeronomie, Max-Planck-Strasse 2, Katlenburg-Lindau D-37191, Germany

Received 2 October 2002; received in revised form 11 March 2003; accepted 10 July 2003

## Abstract

Comets are probably the most primitive bodies of the solar system, and they participated in the early bombardment of the primitive planets. Consequently, the knowledge of their composition can play a key role in our understanding of the solar system formation, the origin of the planetary volatile constituents, and the origin of the organics implied in terrestrial prebiotic chemistry. However, we still do not have any direct information about the molecular composition of the cometary nucleus. This is why the COmetary SAMpling and Composition experiment (COSAC), onboard the surface landing probe of the Rosetta cometary mission, is specifically devoted to the molecular and enantiomeric analysis of a cometary nucleus. This experiment includes a gas chromatograph instrument dedicated to the specific identification and quantification of the general molecular species present in samples collected at the nucleus surface. In order to evaluate the performances of the integrated chromatographic system which was selected for the flight model instrument, experiments were carried out with a laboratory set up that reproduced the flight configuration and mimicked the in situ operating conditions. The obtained results demonstrate the ability for the gas chromatograph to identify a wide range of organic and inorganic volatile compounds, even those present at trace level, within the constrained space operating conditions. The aim of this paper is to present, for the first time, the performances of this system and to discuss the potential role of in situ gas chromatographic measurements in the future cometary, planetological and prebiotic chemistry studies.

© 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Comets; Composition; COSAC experiment; Rosetta mission; In situ analysis

## 1. Introduction

### 1.1. Importance of the cometary chemical composition

Comets are probably the most primitive bodies of our planetary system. Indeed, formed and held in the coldest and farthest regions of the solar system, they could have kept their original composition in a pristine form. This composition could thus reflect that of the molecular cloud which gave birth to the solar system, according to Greenberg's model which proposed that comets are aggregates of interstellar

grains (Greenberg, 1982). However, different observations show that part of the cometary material significantly differs from the interstellar matter. This demonstrates a probable alteration of the interstellar grains during the formation of the primitive solar nebula (Fegley, 1999; Jewitt et al., 1997; Lunine et al., 1991; Bockelée-Morvan et al., 2000). This is the reason why it is currently assumed that comets are composed of a mixture of interstellar and nebular material (Ehrenfreund and Schutte, 2000; Irvine, 1999; Irvine et al., 2000). However, the extent of alteration of this pristine matter is unknown. Therefore, the cometary composition can provide interesting information on the relationship between the state and composition of the solar nebula and the parent molecular cloud.

Comets are also witnesses of the conditions of their region of formation. Indeed, it may be possible to retrieve

\* Corresponding author. Service d'Aéronomie, UMR 7620 CNRS, Réduit de Verrières, BP 3, 91371 Verrières le Buisson Cedex, France. Tel.: +33(0)1-64-47-43-84; fax: +33(0)1-69-20-29-99.

E-mail address: [cyril.szopa@aerov.jussieu.fr](mailto:cyril.szopa@aerov.jussieu.fr) (C. Szopa).



the temperature of formation of comets and to get information on the gas composition of their formation environment from the current measured composition. This can also be reached from laboratory experiments related to the gas trapping in ices (Notesco et al., 1999), as it was demonstrated for comet 1P/Halley (Bar-Nun and Kleinfeld, 1989). Thus, the knowledge of cometary composition may provide important constraints on the location where the comet was formed and the nature of its environment.

Finally, comets are probably partially responsible for the intense bombardment that occurred on Earth during the first stages of its history (Chyba, 1990a). They could have delivered their content to our planet, bringing water and volatile compounds which are part of the current Earth's atmosphere and oceans (Owen and Bar-Nun, 1995), although the importance of this contribution is still under discussion (Dauphas et al., 2000; Delsemme, 2000). In the same way, significant amounts of organic molecules (Chyba, 1990b) could have been delivered to the Earth and contributed to the prebiotic chemistry that led to the emergence of life on our planet (Chyba et al., 1990; Huebner and Boice, 1992; Oro, 1961; Oro et al., 1992). Beyond the Earth, such contributions can obviously be extended to the other planets of the solar system which were also subjected to these bombardments, and more particularly to Mars which could have followed the same evolution as the Earth in its early history (Flynn, 1996; Owen, 2001). The knowledge of the cometary composition may therefore allow an estimate of the role that comets played in the formation of planetary atmospheres and in the origin of life.

As a consequence, the chemical and molecular composition of cometary nuclei appears to be an important source of information for planetological and exo/astrobiological studies, and this determination is a current priority in cometary science.

### 1.2. Means of investigation

Spectroscopic observations of several comae both in IR, UV, visible and radio domains enabled the detection of more than 20 neutral molecules (Cottin et al., 1999; Crovisier, 1998; Irvine et al., 2000). Nearly all of these have been observed and quantified in the comae of two bright long period comets C/1995 O1 (Hale-Bopp) and C/1996 B2 (Hyakutake) (Crovisier and Bockelée-Morvan, 1999). From these observations, models have been developed to try to retrieve the nucleus composition (Huebner et al., 1991). However, this task is made difficult since the physics and chemistry of the processes producing the cometary atmosphere are complex, as shown by the possible conversion of HCN to HNC in the coma (Irvine et al., 1998), and the possible chemical reactions taking place in the coma (Rodgers and Charnley, 2001a). Moreover, these models are limited to the volatile species identified in the coma whereas it is quite probable

that less abundant volatile molecules are also present, that cannot be detected because of the quality of the currently available spectra (Crovisier and Bockelée-Morvan, 1999). Finally, there is evidence for the existence of non-identified complex species that produce extended sources of molecules or radicals, such as H<sub>2</sub>CO (Meier et al., 1993), CO (Di Santi, 1999; Crovisier, 1999), or CN radical (Klavetter and A'Hearn, 1994).

The presence of such heavy organic species were also suggested by in situ measurements in the coma of comet P/Halley, performed with the mass spectrometers onboard the Giotto and Vega probes that analysed the composition of gas and dust grains released by the cometary nucleus (Kissel and Krueger, 1987). However, due to the complexity of the resulting mass spectra, only a few compounds were clearly identified (Cottin et al., 1999). These mass spectra nevertheless show the presence of heavy molecular fragments (up to  $m/z = 163$ ), demonstrating the existence of complex organic compounds including C, H, O and N atoms (designated CHON) that could be prevalent in the nucleus. Among these CHON species, polymeric structures based on H<sub>2</sub>CO (Huebner, 1987) or HCN (Huebner et al., 1989; Rodgers and Charnley, 2001b) may be present in the spectra, and these could be responsible for extended sources in comae (Cottin et al., 2001a).

Another source of information is derived from laboratory experiments that produce interstellar ice analogs by UV or charged particles irradiation of simple ice mixtures that can be found in the interstellar medium (ISM). These experiments produce more complex volatile molecules than those present in the initial ices as well as a refractory residue of organic compounds (Bernstein et al., 1995, 1997, 2002; Briggs et al., 1992; McDonald et al., 1996; Mendoza-Gomez and Greenberg, 1993; Moore and Hudson, 1998; Munoz-Caro et al., 2002; Schutte et al., 1993a). These species could be present at the surface of the interstellar dust grains that were subjected to these sources of radiation, and could be preserved in the cometary matter. However, a significant set of these species have not been observed in cometary comae yet (Table 1).

All these methods allow an indirect determination of the molecular composition of cometary nuclei but do not provide any exact chemical composition due to the following factors: insufficient sensitivity of the observations; simplifying assumptions in extrapolation from laboratory experiments; alteration of the material analysed in the coma of comet P/Halley; and unknowns remaining in the interpretation of in situ measurements. But the most important drawback of these methods is that they even do not provide any direct information about the nucleus composition. In fact, the only ways to ensure a reliable determination of this composition are the in situ analysis and the analysis of cometary samples returned to Earth. Indeed, direct sample collection of the nucleus would enable to have a material the less possible altered. It would prevent from bias induced by transformation that can occur in

Table 1

List of the compounds considered for the study (Abbreviations: d: detected in comae; s: generated during experimental simulations; a: analysable by the COSAC GC subsystem within the space conditions; p: potentially; italic: compounds not vaporisable without decomposition)

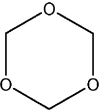
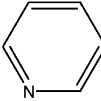
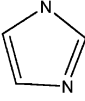
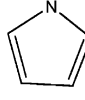
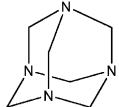


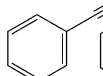
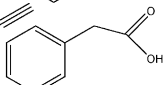
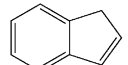
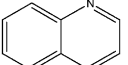
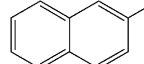
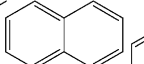
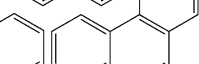
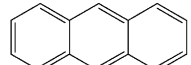
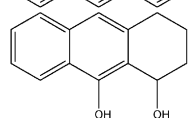
Compounds	Formula	d	s	a	Compounds	Formula	d	s	a
<u>Hydrocarbons</u>					<u>Alcohols</u>				
Methane	CH <sub>4</sub>	x	x	x	Methanol	CH <sub>3</sub> OH	x	x	x
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	x	x	x	Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		x	x
Ethene	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		x	x	Propan-2-ol	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH			x
Acetylene	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	x	x	x	2-Me-Propan-1-ol	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> OH		x	x
Allene	H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>		x	x	Butan-1-ol	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH			x
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		x	x	Pentan-1-ol	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH		x	x
Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		x	x	1,4-Butanediol	HOC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> OH		x	x
Pentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		x	x	Ethylene glycol	HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH		x	x
Cyclopentane	Cyclo-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>		x	x	Glycerol	(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub> CHOH		x	x
3-Me-Pentane	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>		x	x					
Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>		x	x	<u>Ketones</u>				
Heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>		x	x	Acetone	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>		x	x
Octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>			x	Hydroxypropanone	HOCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>		x	x
Nonane	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>			x	3-Hydroxybutan-2-one	HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COCH <sub>3</sub>		x	
Decane	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>			x	Cyclopentanone	Cyclo-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> CO		x	x
					Cyclohexanone	Cyclo-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> CO		x	x
<u>Aldehydes</u>					<u>Esters</u>				
Formaldehyde	H <sub>2</sub> CO	x	x	x	Methyl formate	HCOCH <sub>3</sub>	x	x	x
Acetaldehyde	CH <sub>3</sub> CHO	x		x	Methyl acetate	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>		x	x
					Methyl propionate	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub>		x	x
<u>Etheroxides</u>					<u>Rare gases and inorganics</u>				
Dimethylether	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>		x	x	Helium	He			
Diethylether	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		x	x	Neon	Ne			x
Dimethoxymethane	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		x	x	Argon	Ar	p		x
Trioxane			p	x	Krypton	Kr			x
					Xenon	Xe			x
<u>Amides</u>					<u>Amines</u>				
Formamide	HCONH <sub>2</sub>	x	x	x	Methanamine	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>			
Acetamide	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>		x	x	Ethaneamine	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>			
Urea	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO		x		2-Ethanolamine	NH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH		x	x
Biurea	H <sub>2</sub> NCONNCONH <sub>2</sub>		x		Formamidine	HCNH(NH <sub>2</sub> )		x	
Hydroxyacetamide	HOCH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>		x		Pyridine		p		x
Oxamide	NH <sub>2</sub> COCONH <sub>2</sub>		x		Imidazole		p		x
Glyceramide	HOCH <sub>2</sub> CH(OH)CONH <sub>2</sub>		x		Pyrrrole		p		x
<u>Carboxylic acids</u>					<u>Sulfur species</u>				
Formic acid	HCOOH	x	x	x	Disulfur	S <sub>2</sub>	x		
Acetic acid	CH <sub>3</sub> COOH		x	x	Sulfur dioxide	SO <sub>2</sub>	x		x
Oxamic acid	H <sub>2</sub> NCOCOOH		x		Hydrogensulfide	H <sub>2</sub> S	x		x
3-Hydroxypropionic acid	HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOH		x		Thioformaldehyde	HCHS	x		
					Carbonylsulfide	OCS	x		x
Glycolic acid	HOCH <sub>2</sub> COOH		x		Carbon disulfide	CS <sub>2</sub>	x		x
Glyceric acid	HOCH <sub>2</sub> CH(OH)COOH		x		Sulfurmonoxide	SO	x		
<u>Nitriles</u>									
Cyanic acid	HCN	x		x					
Isocyanic acid	HNC	x							
Acetonitrile	CH <sub>3</sub> CN	x		x					
Acrylonitrile	CH <sub>2</sub> CHCN			x					
Methacrylonitrile	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )CN			x					
Propanenitrile	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN	p		x					
Butanenitrile	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CN			x					
Isobutanenitrile	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCN			x					

Table 1 (continued)

Compounds	Formula	d	s	a	Compounds	Formula	d	s	a
Cis-crotonitrile	cis-CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> CN			x	<b>Others</b>				
Trans-crotonitrile	trans-CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> CN			x	Polyoxymethylene	(-CH <sub>2</sub> -O-) <sub>n</sub>	p		x
<b>Amino acids</b>					Hydrazine	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>			x
<i>Glycine</i>	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH		x		<i>Carbonic acid</i>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			x
<i>Alanine</i>	CH <sub>3</sub> CH(NH <sub>2</sub> )COOH		x		<i>Hydrogen Peroxide</i>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			x
<i>α-ABA</i>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH(NH <sub>2</sub> )COOH		x		<i>Carbon suboxide</i>	OC <sub>3</sub> O			x
<i>β-ABA</i>	CH <sub>3</sub> CH(NH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> COOH		x		<i>Isocyanic acid</i>	HNCO	x		x
<i>AIBA</i>	(CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> )(CH <sub>3</sub> )CHCOOH		x		Water	H <sub>2</sub> O	x		x
					Hexamethylenetetramine			x	x
<b>Aromatics</b>									
Benzene									
Toluene									
Phenylacetylene		p		x					
Benzeneacetic acid		p		x					
Indene			x	x					
Quinoline			x	x					
2-Me-Naphthalene			x	x					
Naphthalene				x					
Anthracene									
Phenanthrene									
Dioltetrahydro-anthracene			x						

the coma, and that can process the grain composition to an uncertain degree. But such a method was not used so far.

### 1.3. The COSAC experiment

The main scientific objectives of the ESA Rosetta mission is to determine the chemical composition of a cometary nucleus (Schwehm and Schulz, 1999). The space mission includes a lander probe to study the physical and chemical properties of the cometary material, directly at the nucleus surface. As part of the payload of the Rosetta lander probe, the COmetary SAMpling and Composition experiment (COSAC) (Rosenbauer et al., 1999, 2001) is specifically devoted to the molecular characterisation of the cometary material. This experiment contains a gas chromatograph system to achieve the separation and detection of compounds evolving from heated collected samples. It also includes a mass spectrometer that can operate either as a stand alone instrument or coupled to the gas chromatograph to help identifying specific species when required. To ensure the independence of the two analytical systems, the gas chromatograph contains eight different chromatographic

columns connected in parallel, each having its own detector, in order to have the capability to analyse the widest possible range of compounds including noble gases and numerous organic species. Three of these columns, developed at the University of Bremen (Ger.) are more specifically devoted to the separation of enantiomeric species (Meierhenrich et al., 1999; Thiemann and Meierhenrich, 2001). These may reveal the presence of an enantiomeric excess, providing a better understanding of the origin of the homochirality in the living systems on Earth (Bonner, 1995; Thiemann, 1998). Our team developed and selected the five other columns, dedicated to the general chemical composition analysis. The main part of the related work aimed at defining the most appropriate chromatographic system to achieve the separation and identification of nucleus compounds (Szopa et al., 2002c).

This work is now over and the instrument is integrated in the Rosetta lander probe. The aim of this paper is to present the final chromatographic system and to demonstrate its potential analytical capabilities using a laboratory system that simulates the flight experiment and the in situ operating conditions. This will allow us to estimate what can be expected from this subsystem of the COSAC experiment in the future in situ measurements. We anticipate that the cometary

chemistry results will advance studies of planetology and of the origin of life.

## 2. Experimental

### 2.1. Samples

The principle of capillary gas chromatography is to separate the components of a gaseous mixture by circulating a small sample volume in an open column, coated with a layer of adsorbent or polymeric gum, designated as the stationary phase. Once introduced in the column, the different gaseous components interact with the stationary phase either by adsorption/desorption processes or by gas–liquid exchange equilibrium processes. Depending on their nature and that of the stationary phase, the compounds are differently retained in the column and separated. A detector located at the column exhaust enables the detection of compounds on their exit and the determination of the time spent in the open tube since their injection. This so called retention time is specific to a given compound, for given operating conditions, enabling the identification of species (Grob, 1995).

Depending on the nature of the compounds to be separated, different kinds of stationary phases are required. Thus, in order to develop the chromatographic columns that are the core of the instrument, a list of compounds likely to be present in the cometary nuclei is needed. A list of all stable compounds detected by remote sensing observations of cometary comae or ISM, measured in situ by the mass spectrometers of Giotto and Vega probes, or produced in laboratory experiments (Cottin et al., 1999; Ehrenfreund and Charnley, 2000), was used as a starting point. Some species belonging to the listed chemical families that were not observed by these methods were then added, as were species not detected so far but likely present in the nucleus, such as alkylated hydrocarbons or noble gases. All these compounds are presented in Table 1. Some of these were nevertheless not experimentally investigated (in italic in Table 1) because they are known to be not significantly volatile and very polar (amino acids for example). Therefore, they cannot be analysed by direct gas chromatography. Finally, heavy molecules not listed in Table 1, such as alkylated aromatics, were used to study the limitation of the system to analyse such species.

To carry out the analyses, standards of analytical grade of all the studied compounds were used. The gaseous species were provided by Air Liquid (Moissy Cramayel, France) and Linde (Lyon, France) whereas solid and liquid species were delivered by Aldrich (Strasbourg, France) and Acros (Nogent-sur-Marne, France). Distilled water was used and HCN prepared by acidification of sodium cyanide with sulfuric acid (Do and Raulin, 1989). The different liquid and gaseous mixtures were obtained as described in the previous paper (Szopa et al., 2001a).

### 2.2. Instrumentation

In order to reproduce the measurements expected by COSAC experiment, we used a gas chromatograph (GC) CP 3800 (Varian Inc., Les Ulis, France) equipped with: (i) both electro-pneumatic sampling valves (Valco) and split/splitless syringe injector for both gaseous and liquid samples; (ii) new nano technology thermal conductivity detectors (TCD), strictly identical to the flight detectors. This system, with the selected flight chromatographic columns, is similar to the flight system, except for the injection system and connections. In addition to the hardware configuration, the in situ chromatographic operating conditions (i.e. temperature ( $60^{\circ}\text{C} \geq T \geq 30^{\circ}\text{C}$ ), and inlet ( $p_i$ ) and outlet ( $p_o$ ) column pressures) have also been reproduced. A pumping system equipped with a regulation valve and connected to the detectors outlet enabled us to produce reduced pressure at the column outlet, to simulate the cometary surface pressure. The carrier gas was helium (purity  $> 99.999\%$ ) as it will be used in the flight experiment.

The five columns dedicated to the general molecular composition analysis of the cometary nucleus sample were developed and selected in our laboratory (Szopa et al., 1999, 2000, 2001a, 2002c). Their ability to withstand the strong vibration constraints of the space instrumentation (vibration), and the vacuum and radiation of the space environment has been demonstrated (Szopa et al., 2002a).

## 3. Results

### 3.1. Separation power

The number and the chemical diversity of the targeted compounds (Table 1) and the constrained operating conditions imposed by the space experiment limitations (low operating temperature and analysis time limited to 17 min) require the use of five different chromatographic columns connected in parallel to achieve the needed separations. The selected capillary columns and stationary phases target four main groups of compounds:

- Column no. 1 (Carbobond) is specifically dedicated to the separation of the lightest compounds including the noble gases and the smallest hydrocarbons (Szopa et al., 2000). As shown in Fig. 1, this column clearly enables the separation of nearly all targeted species. However, helium cannot be analysed because it is used as the carrier gas. Moreover,  $\text{N}_2$  and Ar cannot be separated. An increase of the column stationary phase content would be required to separate these two compounds, but it would also significantly increase the retention of the other separated species and prevent them from eluting within the 17 min limited time of analysis.
- Column no. 2 (MXT U) is coated with a porous polymer as adsorbent. It is dedicated to the separation of the light

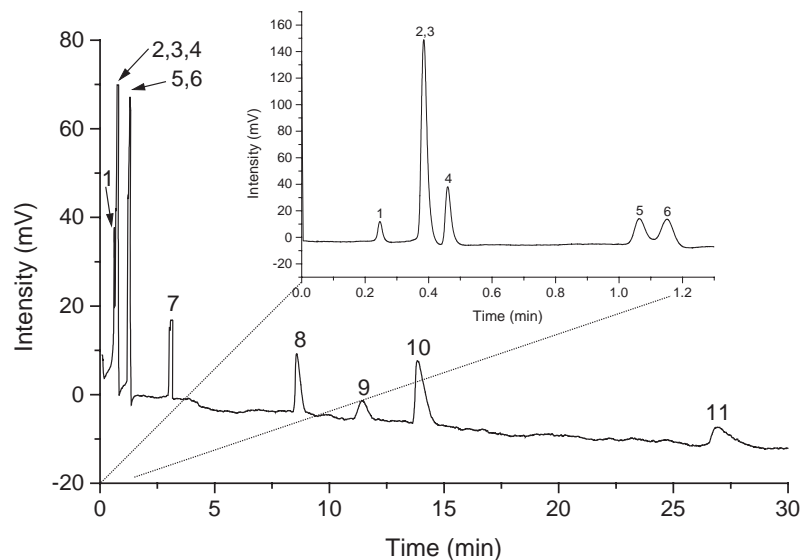


Fig. 1. Separation of the lightest targeted species with the Carbond column. Operating conditions:  $p_i = 150$  kPa,  $p_o = 1$  kPa,  $T = 30^\circ\text{C}$ . Peaks: 1 = Ne, 2 =  $\text{N}_2$ , 3 = Ar, 4 = CO, 5 =  $\text{CH}_4$ , 6 = Kr, 7 =  $\text{CO}_2$ , 8 =  $\text{C}_2\text{H}_2$ , 9 = Xe, 10 =  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 11 =  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

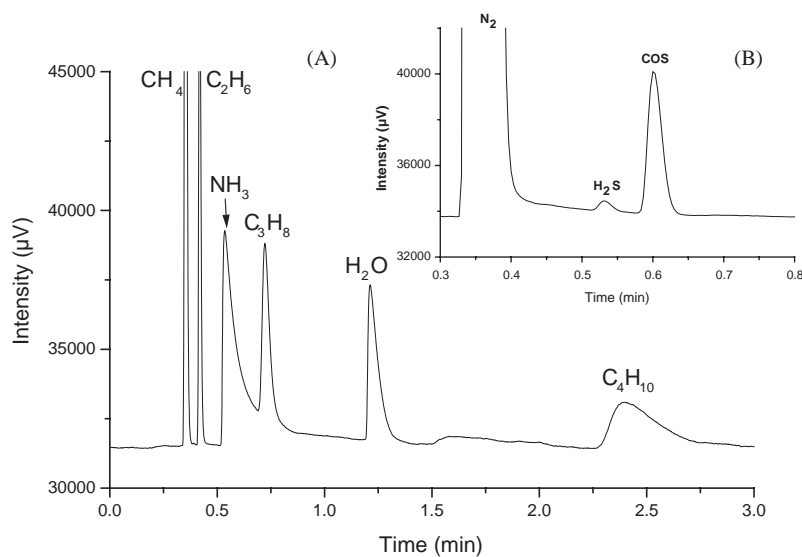


Fig. 2. Separation of the small organic molecules (A) and sulfur species (B) with the MXT U PLOT column. Operating conditions:  $p_i = 150$  kPa,  $p_o = 2$  kPa,  $T = 60^\circ\text{C}$ .

organic and inorganic molecules (Szopa et al., 2001a). Fig. 2 illustrates the type of separation that can be obtained with this column. Obviously, the analysis is not optimal, as significant peak tailing is observed instead of the normal Gaussian shape of a chromatographic peak. This is due to the small content of porous polymer in the column, required to reduce the retention time of the target compounds. This limits the column loading capacity. Thus, a saturation of the adsorption sites of the polymer occurs very quickly, resulting in the peaks tailing. In spite of this limitation, the identification of the compounds

analysed with this column is possible as the overloading gives a repetitive and predictable signal as a function of the amount of compound injected in the column. This column is unique in allowing clear separation under space operational conditions of several compounds of cometary importance such as formaldehyde, ammonia and even water, the most abundant volatile in comets. Finally, we note that sulfur bearing species, present in observed comae, can also be analysed with this column (Fig. 2B).

- Column nos. 3 and 4 (MXT 20 and MXT 1701) were selected for the separation of organic compounds that



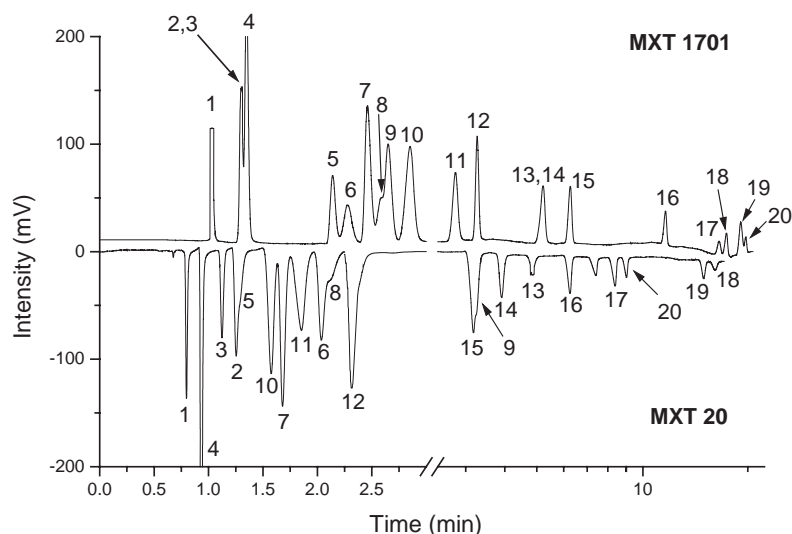


Fig. 3. Comparative chromatograms obtained by injecting the same sample mixture simultaneously in columns MXT 20 and MXT 1701 connected to two different detectors (inverse signal for column MXT 20). Operating conditions:  $p_i = 150$  kPa,  $p_o = 7$  kPa,  $T = 30^\circ\text{C}$ . Peaks: 1 = acetaldehyde, 2 = pentane, 3 = methyl formate, 4 = methanol, 5 = ethanol, 6 = methyl pentane, 7 = acetone, 8 = hexane, 9 = methyl acetate, 10 = propanol, 11 = methyl propanol, 12 = acrylonitrile, 13 = heptane, 14 = methyl propanoate, 15 = propanenitrile, 16 = *cis*-crotonitrile, 17 = butanenitrile, 18 = cyclopentane, 19 = toluene, 20 = *trans*-crotonitrile.

contain up to about six carbon atoms (depending on their chemical nature). Indeed, the number of species targeted by these columns is significant (Table 1) and the risk of overlapping of several peaks associated with different species increases if only one column was to be used. The use of two columns limits the risk of non-identification of such species (Szopa et al., 2002c). Fig. 3 illustrates the separation of the same sample mixture simultaneously with the two columns connected in parallel. It shows differences in the separation achieved by the chromatographic columns due to different selectivities of the stationary phases, i.e. different interactions between the analysed compounds and the phases. Thus, the elution order of the species are modified from one column to the other and some peaks unresolved with one column are well resolved with the other (see peaks 3, 13 and 14 in Fig. 3 for example). Moreover, this property is also of value because it enables to collect two sets of data for one compound, to ensure its identification by cross-checking between the chromatograms. This is true even when peaks overlap as two different compounds do not eluate simultaneously on the two columns. This facilitates the interpretation of the data and the autonomy of the gas chromatograph is reinforced. This also provides redundancy in the unlikely event of the failure of these columns.

- Column no. 5 (MXT 1) was optimised to achieve the separation of heavier molecular weight compounds (with more than six carbon atoms). Fig. 4A shows the separation of high boiling point compounds including alkylated aromatic compounds. The small PAHs can also be directly analysed with this column (Fig. 4B). But within

the COSAC experimental operating conditions, the analysis will be limited to naphthalene and its derivatives (the smallest PAHs). Phenanthrene, which has been tentatively identified in comet P/Halley (Moreels et al., 1994), is unfortunately eluted after more than 17 min with the current maximum operating temperature ( $T = 60^\circ\text{C}$ ). Nevertheless the possibility exists to analyse this molecule even though its residence time is longer than 17 min. It could be observed in a chromatogram obtained after a second injection as a “ghost peak”. The issue with this analysis is that the strict identification of the peak requires an accurate measurement of the time spent since the injection of the species. In addition, there will be a loss of sensitivity due to the peak broadening with time which could be too high to discriminate a well defined peak from the background signal. Finally, we note that species having “polymeric” structures that are found in the refractory part of cometary analogs, such as HMT or trioxane (Cottin et al., 1999), can also be analysed with this column. They will elute with deformed peak shapes (Cottin et al., 2001b) due to strong interaction between these species and the stationary phase.

As illustrated in Table 1, with the exception of the alkylated aromatics, most of the initially targeted volatile species are detectable by the GC subsystem. The chromatographic system therefore fulfils its main objective, despite the fact that the space application brings strong constraints to bear on the column characteristics and operating conditions. These prevent us from obtaining results as efficient as in classical laboratory applications (Szopa et al., 2001b). The qualitative performance of the system is summarised in Fig. 5 that

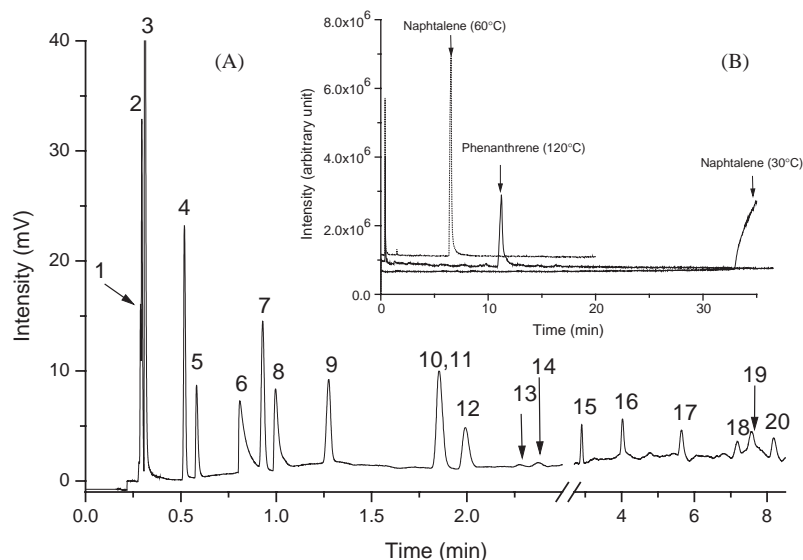


Fig. 4. Analysis of heavy molecular weight compounds (A) and polyaromatic hydrocarbons (B) with MXT 1 column. Operating conditions:  $p_i = 150$  kPa,  $p_o = 1$  kPa,  $T = 30^\circ\text{C}$  (A),  $T$  given on the chromatogram (B). Peaks: 1 = nitrogen, 2 = water, 3 = methanol, 4 = benzene, 5 = formamide, 6 = pyridine, 7 = toluene, 8 = pentanol, 9 = octane, 10 = ethyl benzene, 11 = *m*-xylene, 12 = *p*-xylene, 13 = cyclohexanone, 14 = *o*-xylene, 15 = nonane, 16 = propyl benzene, 17 = trimethyl benzene, 18 = decane, 19 = *p*-cymene, 20 = indene.

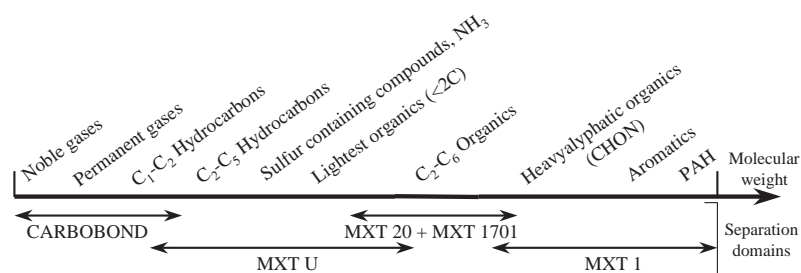


Fig. 5. Schematic representation of the domains of separation of the columns selected for the GC subsystem.

shows the targeted species and the domain of separation of each column. These separation domains overlap each other. Thus, all the volatile species, from the noble gases to the PAHs, will be potentially analysed. The only limitation is imposed by the MXT 1 column dedicated to the separation of the heavy molecular mass compounds. Those species having a too strong retention on this column will not be eluted within 17 min, and their detection and identification with the gas chromatograph will not be insured.

The only unknown aspect related to the qualitative performances of the chromatographic system comes from the possible presence of species in the sample that have not been considered. If such compounds are present, it will be difficult to estimate the number of species that can be firmly identified as there may be coelutions. Nevertheless, the system has been demonstrated to be efficient for the separation of compounds in the same mass range than those initially targeted, and even of species heavier than those considered (Szopa, 2001). Species identification by the flight chromatograms will require the availability of an extended data base using

chemical standards. Furthermore, a chemiometric approach is currently being developed that will give fundamental information about the chromatograms (potential number of eluted compounds, peak width, etc.). This analysis may enable the determination of additional species (Pietrogrande et al., 2002, 2003a, 2003b). Finally, dedicated in situ GC-MS coupling will allow the identification of species from their mass spectra. All together, these data should enable the identification of species not considered in this study.

The only exceptions to these rules are amines and acids bearing more than three carbon atoms. The acidic or basic function of these species tend to interact strongly with the liquid stationary phase, and this chemical interaction precludes their analysis. In such a case, a coupling of the presented chromatographic system with the sample preparative system (Meierhenrich et al., 2001) nominally developed for the analysis of enantiomers would be of interest. Indeed, this chemical process neutralises the acidic and basic functions of the species without modifying their structure, and therefore, this enables their strict identification by GC.



Table 2  
Minimum detectable quantity (MDQ) of species analysed with the gas chromatographic system. Operating conditions:  $p_i=150$  kPa,  $p_o=1$  kPa,  $T=30^\circ\text{C}$

Column	Compounds	Measured upper limit (mol)	Estimated MDQ (mol)
Carbobond	Methane	$(2.1 \pm 0.1) \times 10^{-10}$	$5.0 \times 10^{-11}$
MXT U	Methanol	$(9 \pm 1) \times 10^{-10}$	—(non-linear domain)
MXT 20	Ethyl acetate	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-10}$	$5.4 \times 10^{-11}$
	Isobutyronitrile	$(1.3 \pm 0.2) \times 10^{-10}$	$3.7 \times 10^{-11}$
MXT 1701	Ethyl acetate	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-10}$	$7.3 \times 10^{-11}$
	Isobutyronitrile	$(1.6 \pm 0.1) \times 10^{-10}$	$5.3 \times 10^{-11}$
MXT 1	Nonane	$(1.5 \pm 0.3) \times 10^{-10}$	$9.5 \times 10^{-12}$
	Propyl benzene	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-10}$	$1.6 \times 10^{-11}$

### 3.2. Sensitivity

Once species that can be analysed are identified, it is important to estimate the system sensitivity. A quantitative parameter for the chemical analysis is the minimum detectable quantity (MDQ) of compounds. This MDQ depends on the operating conditions and the nature of the analysed species. In order to evaluate the sensitivity of the gas chromatographic system, MDQs have been determined for all five columns towards several compounds selected as representative of the chemical families targeted by each column. The MDQ is defined as the amount of compound injected in one column which results in a signal intensity (peak height) equal to twice the noise level (background level). It is determined by extrapolating linearly the peak height as a function of the injected amount to twice the noise level intensity. Upper limits were also obtained in the least favourable chromatographic operating conditions ( $T=30^\circ\text{C}$ ) corresponding to the weakest signal. A margin error was calculated for these upper limits from experimental uncertainties introduced by the generation of the used samples (mainly liquid dilution) and by the introduction of the sample in the columns. These results are presented in Table 2.

The obtained results are in good agreement as the upper limits are slightly greater than the MDQs (less than one order of magnitude). Moreover, they show an homogeneity of the MDQs values in the range  $10^{-10}$ – $10^{-11}$  mol and of the upper limits ones of about  $10^{-10}$  mol. This demonstrates that the nature of the analysed species does not have a significant influence on this value, probably because their thermal conductivity is similar. The MXT U column results are different since MDQ cannot be determined for this column because it works in a non-linear chromatographic range (as evidenced by the non-gaussian peak shape), and also because the measured upper limit is about one order of magnitude greater than those of the other studied columns. The tailing of the peaks in this column tends to decrease the peak height compared with columns that exhibit linear chromatographic conditions. This decreases the signal to noise ratio compared to other columns. Nevertheless, as most of the species targeted

with this column are observed in the cometary comae, one can expect to find them in significantly greater abundance than heavier species. Thus, it should compensate the loss of sensitivity. Finally, we can deduce the minimum concentration of species to be present in the sample able to be detected by the GC system. Indeed, the gaseous samples are provided by heating the solid samples collected at the surface of the nucleus. By gaseous diffusion, they expand from the oven to the GC sampling loop via manifold. If we consider the sampling conditions of the COSAC experiment (a temperature of 300 K, a gaseous pressure of 1.5 bar and a sampling volume of about 1 ml), calculations show that upper limits and MDQs are equivalent to mixing ratios 10 and 1 ppm, respectively, in the case of a full sampling volume. As the minimum detected quantity obtained so far with remote sensing of the coma is about 0.02% relative to water (Cottin et al., 1999), the most abundant compound observed in the comae near the sun, the sensitivity of the chromatograph should be at least 10 to 100 times greater. Thus, trace compounds should be detected with the GC system. This result must however be moderated as the detector response is also dependent on the hardware system. As electronic elements of the detector are different between the laboratory GC and the flight experiment, differences in response could be observed. One cannot therefore conclude that the presented values are strictly identical to the COSAC experiment ones, until tests are performed with the spare model, identical to the flight model. Nevertheless, the similarity between the laboratory and the flight systems and their working conditions enables to assume that they should have quite comparable sensitivities (same order of magnitude).

## 4. Discussion

On the basis of the results presented in this paper, we can make a preliminary evaluation of the role that the gas chromatographic system can play in the increased knowledge of cometary chemistry, and the implications for space sciences and exo/astrobiology.

### 4.1. Origins of comets and planetary atmospheres

Experiments that studied the trapping of gaseous mixtures in ices demonstrated that the low molecular weight gases content of comets mainly depends on their temperature of formation, and on the temperature of sublimation of the considered species (Mumma et al., 1993). Below 30 K, the gases condense uniformly from the gas phase while they exhibit an increasing degree of fractionation as the temperature of condensation increases (Notesco et al., 1997; Owen et al., 1991). Thus, these low molecular weight species are sensitive thermometers of the temperature of formation, and of the subsequent thermal history of comets. In the Uranus–Neptune region, one can expect that icy grains trapped very light gases (Ar, Kr, Xe, CO, N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>) that should not be present in the significantly warmer Jupiter–Saturn region

(Notesco and Bar-Nun, 1997). For comet P/Halley, the temperature of formation was deduced to be 48 K (Bar-Nun and Kleinfeld, 1989) and for Hyakutake, 64–66 K (Notesco et al., 1997). Even if speculative, these estimated temperatures enable to estimate that the region of formation of these comets should be located either at the outskirts of the molecular cloud (warm and exposed to radiation), or at the outer part of the solar nebula. This information thus gives a clue on the place where comets formed. Moreover, the gaseous mixing ratio in the precometary environment can also be estimated. For example, the CO:CH<sub>4</sub> ratio in the formation region of the comet P/Halley was estimated to be at least 100 (Bar-Nun and Kleinfeld, 1989). This suggests that the comet formed outside the region of formation of planets. However, interpretation of the data dealing with molecular species is difficult because of their chemical reactivity. This is why noble gases should be preferred because of their chemical stability. Sought for a long time, it is only recently that one of them (Ar) has been tentatively detected in the coma of comet Hale-Bopp (Stern et al., 2000). If this detection is correct, the presence of argon in comet would mean that the interior of its nucleus was not subjected to temperatures higher than 35–40 K. This could mean that either the solar nebula was far colder and far richer than predicted by the current models, or the comet formed in the Kuiper belt region, and then was ejected towards the Oort cloud. Detection of these gases could also give information about the amount of material delivered by comets to planets of the solar system and more particularly to Earth. Indeed, presence of heavy noble gases (Kr and Xe) in the terrestrial planets atmosphere could be explained both by a major internal planetary source and an external contribution mainly coming from comets (Owen and Bar-Nun, 1995, 2001; Owen et al., 1992; Owen, 1997). Identification of heavy noble gases could thus confirm this hypothesis, and could enable a rough estimate of the contribution from the cometary material to the atmosphere composition. As the separation operated by column nos. 1 and 2 enable the analysis and identification of nearly all species quoted above, the COSAC experiment could thus give important clues on the origins of comets. Only the coelution of N<sub>2</sub> with Ar, species of primary interest in this case, could raise a problem. Therefore, if a peak is detected at the retention time of N<sub>2</sub> and Ar, a coupling with the mass spectrometer should be of interest: to identify the species responsible for the presence of the peak (only one or both); to quantify their amount in the sample. To conclude, it must be underlined that as the GC is limited to a global chemical characterisation, it cannot provide as accurate information on this topic as isotopic analyses of the noble gases.

#### 4.2. Comets and the origins of life

If comets brought light volatiles on Earth, they could also have brought complex organic molecules, such as those

identified in meteorites (Cronin and Pizzarello, 1990, 1997). The only problem raised by this hypothesis is the survivability of these molecules when comets enter the Earth atmosphere. Indeed, thermal degradation could occur because of the intense heating of the nucleus during its entry in the atmosphere. However, models show that complex molecules have a significant probability to survive if Earth had a dense atmosphere (10 bars of CO<sub>2</sub>) during its bombardment. They also suggest that a significant part of the organics on Earth could originate from comets (Chyba et al., 1990). Other theoretical studies led to this conclusion (Pierazzo and Chyba, 1999; Svetsov, 2002). In addition to the bombardment of the early Earth, it is also known that each year, particles coming from asteroids and comets are delivered to Earth (Delsemme, 2000). Even if their volatile part has evaporated during their journey in space, their refractory organic matter could survive and contribute to the organic species on Earth. Therefore, it seems important to determine the nature of organic and inorganic matter in comets in order to estimate the material that comets could have brought to Earth. This is particularly important since these species may have contributed to the prebiotic chemistry which led to the emergence of life on Earth, as first proposed by Oro (Oro, 1961).

Indeed, HCN, H<sub>2</sub>CO, CO and HC<sub>3</sub>N are important precursors of building blocks of life when they are placed in liquid water (present on Earth) in presence of NH<sub>3</sub> and Urea (Oro and Cosmovici, 1997). All these species have already been detected in comae (Crovisier and Bockelée-Morvan, 1999) or synthesised in laboratory experiments that mimic interstellar organic chemistry (Agarwal et al., 1985). Heavier molecules could also be present in cometary nuclei and could also have taken part to the prebiotic chemistry (Greenberg and Mendoza-Gomez, 1993). This includes alcohols that produce sugars, or aldehydes which are precursors of amino acids (Oro et al., 1992). In the same way, hexamethylenetetramine (HMT) was shown to be one of the main products in simulated interstellar refractory material synthesised by irradiation of polar ices containing CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> and CO (Bernstein et al., 1995). This molecule is known to produce amino acids by acidic hydrolysis (Wolman et al., 1971). This thus demonstrates that comets are likely to be an important source of molecules of prebiotic interest. As all these species can be detected by the GC system of the COSAC experiment (even HC<sub>3</sub>N, from the data obtained during the development of the GC-MS of the Huygens experiment (Coll et al., 1995)), the in situ data could therefore enable to estimate the contribution of the cometary material to the prebiotic chemistry.

However, in spite of its interesting performances, the chromatograph is unable to directly detect other important molecules for prebiotic chemistry, such as amino acids, mainly because of their low volatility, and their high polarity. Their presence is nevertheless suspected in comets from the mass spectra of the PUMA experiment (Kissel and Krueger, 1987), and from laboratory experiments that reproduce interstellar organic materials (Bernstein et al., 2002;

Briggs et al., 1992; Kobayashi et al., 1995; Munoz-Caro et al., 2002). For this reason, the sample preparation system developed, and nominally devoted to the chiral experiment (Meierhenrich et al., 2001) of the COSAC instrument, could be used to achieve their analysis with the GC system presented in this article. More particularly, column no. 5, dedicated to the identification of the most complex molecules, could be used for their separation. Indeed, this system enables the transformation of refractory molecules into volatile by a chemical reaction process that do not alter the skeleton of the molecules (derivatisation process). The reaction also neutralises the acidic function of these species, which is responsible for the bad solute/stationary phase interaction. The signature given by the reaction product of each amino acid is thus specific to the derivatised amino acid. As chiral molecules are rather refractory and very polar species, such a process is required to enable their analysis with chiral GC columns. Even though the coupling of the two systems is technically possible in the flight experiment, it was not considered for the nominal sequence of analysis. However, results of preliminary experiments showed that this coupling could enable the identification of numerous molecules of prebiotic interest (amines, amides, amino acids, carboxylic acids). If these results are confirmed by further complementary experiments, the sequence of analysis of the flight instrument could be modified to allow this coupling.

In the same way, pyrolysis (primarily dedicated to direct MS analysis) coupled to GC could be of interest for identification of non-volatile complex organic molecules which cannot be derivatised. The best targets for such an analysis are polyaromatic hydrocarbons and polymeric structures. Indeed, the detection and the identification of the polyaromatic hydrocarbons (PAHs) is of interest for several reasons: it should reinforce the link between the comets and the interstellar material that is rich in this type of compounds; PAHs can be precursors, by photodissociation process, of much smaller species detected in comae, such as C<sub>2</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) and C<sub>3</sub> hydrocarbons (Moreels et al., 1994); it has been shown that irradiation of water ices containing PAHs could produce aromatic ketones, aromatic alcohols, aromatic ethers and polycyclic aromatic aliphatic hydrocarbons, and some of these synthesised species are directly implicated in biological mechanisms (Bernstein et al., 1999). The identification of such species by the experiment would demonstrate that the inventory of the molecules brought to Earth by comets includes molecules much more complex than those thought so far. Concerning the polymeric species strongly suspected to be present in cometary nuclei, such as POM (Cottin et al., 2001a; Huebner, 1987) or poly-HCN structure (Huebner et al., 1989), their detection is of interest as they are important precursors of prebiotic molecules. Whereas poly-HCN can be indirectly identified by pyrolysis-GC as the signal recorded produces a specific signature of this polymer (Szopa et al., 2002b), POM cannot be identified due to its degradation in simpler species which are present in comets (H<sub>2</sub>CO and CO for example) when subjected to soft

heating (Cottin et al., 2000). This demonstrates the limits of the instrumentation developed here, and this shows the need for complementary techniques for the identification of such species, such as IR spectroscopy that can, for example, detect POM.

#### 4.3. Comets and the origin of the solar system

Knowledge of the nucleus composition could enable a determination of the relevance of the cometary composition to the ISM or the nebular ones. It could thus enable a determination of the link between the solar system and the interstellar cloud from which it originates. For example, detection of homologous series of organic volatiles could enable to determine whether cometary material was last processed in the ISM or in the solar nebula. Indeed, abundance of the homologues depends on the chemical processes that control their production (thermodynamics or kinetic) prior to their incorporation in the nucleus. Ionic and radical chemistry at non-equilibrium and at low pressure predominates in the ISM, whereas molecular chemistry predominates in the solar nebula if we take into account the higher temperature and pressure conditions (Allamandola et al., 1999; Ehrenfreund and Charnley, 2000). This enables an estimate from the measured abundance of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (Brooke et al., 1996), HCN and HNC (Irvine et al., 1996), and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and CH<sub>4</sub> (Mumma, 1996) in Hyakutake's coma that ices of this comet are probably of interstellar origin. It was also shown that abundance of compounds present in comet Hale-Bopp was similar to that observed in the ISM (Bockelée-Morvan et al., 2000). Therefore, the determination of the nature of the cometary species and their relative abundance should improve our knowledge on the link between ISM and cometary material, and such a characterisation can be achieved by the chromatographic system.

Moreover, the Rosetta mission will investigate exhaustively and for the first time a short period comet from the Jupiter family comets: either comet 46/P Wirtanen (Rickman and Jorda, 1998) or comet Churyumov-Gerasimenko. From the observations, comets seem to be these representative of the Jupiter family comets (Rickman and Jorda, 1998; Stern et al., 1998). Therefore, the characterisation of their composition should bring important clues for the comparison between the Jupiter family comets and the Oort cloud family comets. The Oort cloud family comets are currently better known. This is the case of the Halley type comets, for which numerous accurate data are available from the Giotto and Vega space missions, and long period comets which are regularly observed during their passage near the sun. This could thus enable to determine the way of formation of these different types of comets, to compare their respective origin, and to complete classifications of comets that have been tentatively established from observational data (A'Hearn et al., 1995; Biver et al., 2002; Fink and Hicks, 1996).

#### 4.4. Cometary chemistry

Knowledge of the detailed cometary composition could enable a determination of the energetic process (UV photolysis, irradiation by charged particles, or thermal process) that led to their formation, either in the ISM or in the solar nebula. If acetone, XCN,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  and HMT were successively proposed as witnesses of radiation or photolysis reactions, it was recently demonstrated that they were all produced by these two processes (Cottin et al., 2001b; Gerakines et al., 2000; Hudson and Moore, 2000; Hudson et al., 2001). In spite of this, differences in the production rate of these species are observed, depending on the energetic source (Gerakines et al., 2000). Hence, this could allow a determination of the source of energy that produces the cometary nucleus species from their relative abundance. But the  $\text{N}_3$  radical (not analysable by GC) was shown to be so far the unique species only produced by irradiation of ices with charged particles (Hudson and Moore, 2002). It therefore shows that it is possible to identify the sources of energy from qualitative characterisation of the cometary composition. In the same way, it was demonstrated that heating of  $\text{H}_2\text{CO}$  ices produces more complex molecules (Schutte et al., 1993a). The nature of these molecules depends on the initial ice mixture composition, but the produced species are different from those produced by UV photolysis. Therefore, detection of these specific molecules in comets could show if comets were subjected to thermal processes during their history. From the current knowledge of the P/Halley comet composition, it is estimated that about 3% of the organics found in the coma of the comet are produced by thermal reactions of  $\text{H}_2\text{CO}$  (Schutte et al., 1993b). The analyses operated with the chromatograph of the COSAC experiment could thus reveal the origin of the organic molecules in the comet, and the way they were formed.

Knowledge of the nucleus chemical composition should also enable a determination of the complex link existing between the composition of the nuclei and the observed composition of their coma. A great contribution should come from the identification of potential parents of molecules and radicals which have an extended source in the coma, such as CO or CN for example (Crovisier, 1999; Korsun and Jockers, 2002). Such identification could be achieved with the chromatograph. It is for example possible to analyse  $\text{C}_2\text{N}_2$  (a presumed parent of the CN radical in the coma), which was not observed in comets so far as it is difficult to detect by spectroscopy (Woodney et al., 2001). Chromatography can thus enable an analysis of species that cannot be detected by spectroscopy, either due to their molecular structure, or because of the sensitivity. Ultimately, knowledge of the nucleus composition should enable the development of tools to estimate the composition of the nuclei from the composition of their coma determined from spectroscopic observations. This would give a means to classify comets from their observed coma composition.

In addition to these improvements, the listing of the chemical species that will be identified with the GC could also enable an identification of the organic compound(s) that give rise to the cometary 3.2–3.5  $\mu\text{m}$  emission observed in different comets (Bockelée-Morvan et al., 1995). Among the possible sources, carbonaceous material has been proposed, including complex material such as kerogens, found in meteorites (Kerridge, 1999; Moroz et al., 1998) or hydrogenated amorphous carbon (Colangeli et al., 1990), analysable by pyrolysis-GC-MS. Finally, this could allow a determination of the form of nitrogen in comets, as well as whether comets are depleted in nitrogen or not. This important question is indeed still debated (Charnley and Rodgers, 2002).

#### 5. Conclusions

The gas chromatograph of the COSAC experiment is an efficient tool for characterising the volatile material of the cometary nucleus. Its design enables a separation and identification of numerous inorganic and organic chemical species expected to be found in cometary nuclei. Only the non-volatile species cannot be directly analysed with this system. A coupling with preparative sampling systems present in the experiment must therefore be achieved to demonstrate the benefit these coupling can bring for detection and identification of amino-acids and complex refractory material (polymers, PAHs). Therefore, the gas chromatograph of the COSAC experiment could provide results that should reveal for the first time the chemical composition of a cometary nucleus. It would thus bring important information to planetology, exo/astrobiology and cometary chemistry.

But beyond the analysis, the most complicated work will consist in interpreting the data collected by the experiment. As the analyses will be achieved on surface material, the most important problem should be to estimate the degree of processing of the cometary surface composition. Indeed, as short period comets, P/Wirtanen and P/Churyumov-Gerasimenko were subjected several times to heating/cooling cycles when covering its orbit. In this case, thermodynamic models applied to very volatile compounds (Benkhoff and Boice, 1996; De Sanctis et al., 2001) seem to show that a differentiation in the cometary composition occurs: the most volatile compounds are strongly depleted at the surface layer whereas the composition should not be affected in the core of the comet. This means that the most volatile species (mainly noble gases) could be absent from the surface layer, or present at a very low concentration that make them not easily detectable. Moreover, models show that all the species do not evolve the same way. The relative concentration of the volatile species at the surface could have been therefore significantly modified. The problem is even more complex if we consider that the nature and the amount of the volatile species released by the nucleus evolves with the distance to the sun. It was indeed shown that



CO is the volatile species released in large amount the farthest from the sun (Senay and Jewitt, 1994; Crovisier et al., 1996; Biver et al., 1996), whereas close to the sun, H<sub>2</sub>O becomes predominant (Combes et al., 1988; Krankowsky et al., 1986). These considerations thus demonstrate that an accurate relative quantification could also be difficult to achieve. To overcome this problem, it should therefore be necessary to analyse samples collected deeper in the cometary nucleus, and preferentially in the core. For the moment, no Rosetta like mission is planned in detail to achieve such measurements. However, the next NASA Deep Impact mission, dedicated to impact a nucleus, should bring a first view of the interior of a cometary nucleus. The remote sensing instruments onboard the probe should thus provide the first information on the composition of the interior of a nucleus. With these information, it should be possible to estimate the degree of differentiation of comets, that will be important for the preparation of future cometary space mission including a lander probe. Until then, the investigation led with the Rosetta lander probe will remain the most exhaustive one of a cometary nucleus.

## Acknowledgements

This work was supported by a grant from the French national space agency, the Centre National d'Etudes Spatiales (CNES). Thanks are due to the whole COSAC team, and more particularly to D. Coscia from LISA, F. Goesmann and R. Roll from Lindau, and U.J. Meierhenrich and W. Thiemann from Bremen university. Authors also thank J. Crovisier and P. Mahaffy for their helpful comments on the paper. C.S. also wants to especially thanks H. Cottin to have initiated cometary studies at LISA, which were useful for this work.

## References

- Agarwal, V.K., Schutte, W., Greenberg, J.M., Ferris, J.P., Briggs, R., Connor, S., Van de Bult, C.P.E.M., Baas, F., 1985. Photochemical reactions in interstellar grains photolysis of CO, NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O. *Origins Life* 16, 21–40.
- A'Hearn, M.F., Millis, R.L., Schleicher, D.G., Osip, D.J., Birch, P.V., 1995. The ensemble properties of comets: Results from narrowband photometry of 85 comets, 1976–1992. *Icarus* 118, 223–270.
- Allamandola, L.J., Bernstein, M.P., Sandford, S.A., Walker, R.L., 1999. Evolution of interstellar ices. *Space Sci. Rev.* 90, 219–232.
- Bar-Nun, A., Kleinfeld, I., 1989. On the temperature and gas composition in the region of comet formation. *Icarus* 80, 243–253.
- Benkhoff, J., Boice, D.C., 1996. Modelling the thermal properties and the gas flux from a porous, ice-dust body in the orbit of P/Wirtanen. *Planet. Space Sci.* 44, 665–673.
- Bernstein, M.P., Sandford, S.A., Allamandola, L.J., Chang, S., Scharberg, M.A., 1995. Organic compounds produced by photolysis of realistic interstellar and cometary ice analogs containing methanol. *Astrophys. J.* 454, 327–344.
- Bernstein, M.P., Allamandola, L.J., Sandford, S.A., 1997. Complex organics in laboratory simulations of interstellar/cometary ices. *Adv. Space Res.* 19, 991–998.
- Bernstein, M.P., Sandford, S.A., Allamandola, L.J., Gillette, J.S., Clemett, S.J., Zare, R.N., 1999. UV irradiation of polycyclic aromatic hydrocarbons in ices: production of alcohols, quinones and ethers. *Nature* 283, 1135–1138.
- Bernstein, M.P., Dworkin, J.P., Sandford, S.A., Cooper, G.W., Allamandola, L.J., 2002. Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues. *Nature* 416, 401–403.
- Biver, N., Rauer, H., Despois, D., Moreno, R., Paubert, G., Bockelée-Morvan, D., Colom, P., Crovisier, J., Gérard, E., Jorda, L., 1996. Substantial outgassing of CO from comet Hale-Bopp at large heliocentric distance. *Nature* 380, 137–139.
- Biver, N., Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., Colom, P., Henry, F., Moreno, R., Paubert, G., Despois, D., Lis, D.C., 2002. Chemical composition diversity among 24 comets observed at radio wavelengths. *Earth Moon Plan.* 90, 323–333.
- Bockelée-Morvan, D., Brooke, T.Y., Crovisier, J., 1995. On the origin of the 3.2–3.6 μm emission features in comets. *Icarus* 116, 18–39.
- Bockelée-Morvan, D., Lis, D.C., Wink, J.E., Despois, D., Crovisier, J., Bachiller, R., Benford, D.J., Biver, N., Colom, P., Davies, J.K., Gerard, E., Germain, B., Houde, M., Moreno, R., Paubert, G., Phillips, T.G., Rauer, H., 2000. New molecules found in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). Investigating the link between cometary and interstellar material. *Astron. Astrophys.* 353, 1101–1114.
- Bonner, W.A., 1995. Chirality and life. *Origins Life Evol. Biosph.* 25, 175–190.
- Briggs, R., Ertem, G., Ferris, J.P., Greenberg, J.M., McCain, P.J., Mendoza-Gomez, C.X., Schutte, W., 1992. Comet Halley as an aggregate of interstellar dust and further evidence for the photochemical formation of organics in the interstellar medium. *Origins Life Evol. Biosph.* 22, 287–307.
- Brooke, T.Y., Tokunaga, A.T., Weaver, H.A., Crovisier, J., Bockelée-Morvan, D., Crisp, D., 1996. Detection of acetylene in the infrared spectrum of comet Hyakutake. *Nature* 383, 606–608.
- Charnley, S.B., Rodgers, S.D., 2002. The end of interstellar chemistry as the origin of nitrogen in comets and meteorites. *Astrophys. J.* 569, L133–L137.
- Chyba, C.F., 1990a. Impact delivery and erosion of planetary oceans in the early inner solar system. *Nature* 343, 129–133.
- Chyba, C., 1990b. Seeding earth—Comets, oceans and life. *Planet. Rep.* 10, 20–23.
- Chyba, C.F., Thomas, P.J., Brookshaw, L., Sagan, C., 1990. Cometary delivery of organic molecules to the early earth. *Science* 249, 366–373.
- Colangeli, L., Schwehm, G., Bussoletti, E., Fonti, S., Blanco, A., Orofino, V., 1990. Hydrogenated amorphous carbon grains in comet Halley? *Astrophys. J.* 348, 718–724.
- Coll, P., Coscia, D., Gazeau, M.-C., Vanssay, E.D., Guillemin, J.C., Raulin, F., 1995. Organic chemistry in Titan's atmosphere: new data from laboratory simulations at low temperature. *Adv. Space Res.* 16, 93–103.
- Combes, M., Moroz, V.I., Crovisier, J., Encrenaz, T., Bibring, J.P., Grigoriev, A.V., Sanko, N.F., Coron, N., Crifo, J.F., Gispert, R., Bockelée-Morvan, D., Nikolsky, Y.V., Krasnopolsky, V.A., Owen, T., Emerich, C., Lamarre, J.M., Rocard, F., 1988. The 2.5–12 μm spectrum of Comet Halley from the IKS-VEGA experiment. *Icarus* 76, 404–436.
- Cottin, H., Gazeau, M.-C., Raulin, F., 1999. Cometary organic chemistry: a review from observations, numerical and experimental simulations. *Planet. Space Sci.* 47, 1141–1162.
- Cottin, H., Gazeau, M.C., Doussin, J.F., Raulin, F., 2000. An experimental study of the photodegradation of polyoxymethylene at 122, 147 and 193 nm. *J. Photochem. Photobiol.* 135, 53–64.
- Cottin, H., Gazeau, M.C., Benilan, Y., Raulin, F., 2001a. Polyoxymethylene as parent molecule for the formaldehyde extended source in comet Halley. *Astrophys. J.* 556, 417–420.
- Cottin, H., Szopa, C., Moore, M.H., 2001b. Production of hexamethylenetetramine in photolyzed and irradiated interstellar cometary ice analogs. *Astrophys. J.* 561, L139–L142.

- Cronin, J.R., Pizzarello, S., 1990. Aliphatic hydrocarbons of the Murchison meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 2868–2869.
- Cronin, J.R., Pizzarello, S., 1997. Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids. *Science* 275, 951–955.
- Crovisier, J., 1998. Physics and chemistry of comets: recent results from comets Hyakutake and Hale-Bopp. *Faraday Discuss.* 109, 437–457.
- Crovisier, J., 1999. Putting the CO in the coma. *Nature* 399, 640–641.
- Crovisier, J., Bockelée-Morvan, D., 1999. Remote observations of the composition of cometary volatiles. *Space Sci. Rev.* 90, 19–32.
- Crovisier, J., Brooke, T.Y., Hanner, M.S., Keller, H.U., Lamy, P.L., Altieri, B., Bockelée-Morvan, D., Jorda, L., Leech, K., Lellouch, E., 1996. The infrared spectrum of comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) at 4.6 AU from the Sun. *Astron. Astrophys.* 315, L385–L388.
- Dauphas, N., Robert, F., Marty, B., 2000. The late asteroidal and cometary bombardment of Earth as recorded in water deuterium to protium ratio. *Icarus* 148, 508–512.
- Delsemme, A.H., 2000. Cometary origin of the biosphere. *Icarus* 146, 125–131.
- De Sanctis, M.C., Capria, M.T., Coradini, A., 2001. Thermal evolution and differentiation of Edgeworth-Kuiper belt objects. *Astron. J.* 121, 2792–2799.
- Di Santi, M.A., 1999. Identification of two sources of carbon monoxide in comet Hale-Bopp. *Nature* 399, 662–665.
- Do, L., Raulin, F., 1989. Gas chromatography of Titan's atmosphere. I. Analysis of low-molecular-weight hydrocarbons and nitriles with a Poraplot Q porous polymer coated open-tubular capillary column. *J. Chromatogr.* 481, 45–54.
- Ehrenfreund, P., Charnley, S.B., 2000. Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites: a voyage from dark clouds to the early Earth. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 38, 427–483.
- Ehrenfreund, P., Schutte, W.A., 2000. ISO observations of interstellar ices: implications for the pristinity of comets. *Adv. Space Res.* 25, 2177–2188.
- Fegley, B., 1999. Chemical and physical processing of presolar materials in the solar nebula and the implications for preservation of presolar materials in comets. *Space Sci. Rev.* 90, 239–252.
- Fink, U., Hicks, M.D., 1996. A survey of 39 comets using CCD spectroscopy. *Astrophys. J.* 459, 729–743.
- Flynn, G.J., 1996. The delivery of organic matter from asteroids and comets to the early surface of Mars. *Earth Moon Plan.* 72, 469–474.
- Gerakines, P.A., Moore, M.H., Hudson, R.L., 2000. Carbonic acid production in H<sub>2</sub>O : CO<sub>2</sub> ices. UV photolysis vs. proton bombardment. *Astron. Astrophys.* 357, 793–800.
- Greenberg, J.M., 1982. What are comets made of? A model based on interstellar dust. In: Wilkening, L.L. (Ed.), *Comets*. Arizona Univ. Press, Tucson, pp. 131–163.
- Greenberg, J.M., Mendoza-Gomez, C.X., 1993. Interstellar dust evolution: a reservoir of prebiotic molecules. In: Greenberg, J.M., et al. (Ed.), *The Chemistry of Life's Origin*. Kluwer Academic, The Netherlands, pp. 1–32.
- Grob, R.L., 1995. In: Grob, R.L., Barry, E.F. (Eds.), *Modern Practice of Gas Chromatography*. Wiley, New York.
- Hudson, R.L., Moore, M.H., 2000. IR spectra of irradiated cometary ice analogues containing methanol: a new assignment, a reassignment, and a non assignment. *Icarus* 145, 661–663.
- Hudson, R.L., Moore, M.H., 2002. The N<sub>3</sub> radical as a discriminator between ion-irradiated and UV-photolyzed astronomical ices. *Astrophys. J.* 568, 1095–1099.
- Hudson, R.L., Moore, M.H., Gerakines, P.A., 2001. The formation of cyanate ion (OCN<sup>-</sup>) in interstellar ice analogs. *Astrophys. J.* 550, 1140–1150.
- Huebner, W.F., 1987. First polymer in space identified in comet Halley. *Science* 237, 628–630.
- Huebner, W.F., Boice, D.C., 1992. Comets as a possible source of prebiotic molecules. *Origins Life Evol. Biosph.* 21, 299–315.
- Huebner, W.F., Boice, D.C., Korth, A., 1989. Halley's polymeric organic molecules. *Adv. Space Res.* 9, 29–34.
- Huebner, W.F., Boice, D.C., Schmidt, H.U., Wegmann, R., 1991. Structure of the coma: chemistry and solar wind interaction. In: Newburn, R.L., et al. (Ed.), *Comets in the Post Halley Era*. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, pp. 907–936.
- Irvine, W.M., 1999. The composition of interstellar molecular clouds. *Space Sci. Rev.* 90, 203–218.
- Irvine, W.M., Bockelée-Morvan, D., Matthews, H.E., Biver, N., Crovisier, J., Davies, J.K., Dent, W.R.F., Gautier, D., Godfrey, P.D., Keene, J., Lovell, A.J., Owen, T.C., Phillips, T.G., Rauer, H., Schloerb, F.P., Senay, M., Young, K., 1996. Spectroscopic evidence for interstellar ices in comet Hyakutake. *Nature* 383, 418–420.
- Irvine, W.M., Bergin, E.A., Dickens, J.E., Jewitt, D., Lovell, A.J., Matthews, H.E., Schloerb, F.P., Senay, M., 1998. Chemical processing in the coma as the source of cometary HNC. *Nature* 393, 547–550.
- Irvine, W.M., Schloerb, F.P., Crovisier, J., Mumma, M.J., 2000. Comets: a link between interstellar and nebular chemistry. *Protostars Plan. IV*, 1159–1200.
- Jewitt, D.C., Matthews, H.E., Owen, T., Meier, R., 1997. Measurements of <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C, <sup>14</sup>N/<sup>15</sup>N, and <sup>32</sup>S/<sup>34</sup>S ratios in comet Hale-Bopp (C/1995 O1). *Science* 278, 90–93.
- Kerridge, J.F., 1999. Formation and processing of organics in the early solar system. *Space Sci. Rev.* 90, 275–288.
- Kissel, J., Krueger, F.R., 1987. The organic component in dust from comet Halley as measured by the PUMA mass spectrometer on board Vega 1. *Nature* 326, 755–760.
- Klavetter, J.J., A'Hearn, M.F., 1994. An extended source for CN jets in comet P/Halley. *Icarus* 107, 322–334.
- Kobayashi, K., Kaneko, T., Tsuchiya, M., Saito, T., Yamamoto, T., Koike, J., Oshima, T., 1995. Formation of bioorganic compounds in planetary atmospheres by cosmic radiation. *Adv. Space Res.* 15, 127–130.
- Korsun, P.P., Jockers, K., 2002. CN, NH<sub>2</sub>, and dust in the atmosphere of comet C/1999 J3 (LINEAR). *Astron. Astrophys.* 381, 703–708.
- Krankowsky, D., Lammerzahl, P., Herwerth, I., 1986. In situ gas and ion measurements at comet Halley. *Nature* 321, 326–329.
- Lunine, J.I., Engel, S., Bashar, R., Horanyi, M., 1991. Sublimation and reformation of icy grains in the primitive solar nebula. *Icarus* 94, 333–344.
- McDonald, G.D., Whited, L.J., DeRuiter, C., Khare, B.N., Patnaik, A., Sagan, C., 1996. Production and chemical analysis of cometary ice tholins. *Icarus* 122, 107–117.
- Meier, R., Eberhardt, P., Krankowsky, D., Hodges, R.R., 1993. The extended formaldehyde source in comet P/Halley. *Astron. Astrophys.* 277, 677–691.
- Meierhenrich, U., Thiemann, W.H.P., Rosenbauer, H., 1999. Molecular parity violation via comets? *Chirality* 11, 575–582.
- Meierhenrich, U.J., Thiemann, W.H.P., Goesmann, F., Roll, H., Rosenbauer, H., 2001. Enantiomer separation of hydrocarbons in preparation for ROSETTA's chirality-experiment. *Chirality* 13, 454–457.
- Mendoza-Gomez, C.X., Greenberg, J.M., 1993. Laboratory simulation of organic grain mantles. *Origins Life Evol. Biosph.* 23, 23–28.
- Moore, M.R., Hudson, R.L., 1998. Infrared study of ion-irradiated water-ice mixtures with hydrocarbons relevant to comets. *Icarus* 135, 518–527.
- Moreels, G., Clairemidi, J., Hermine, P., Brechignac, P., Rousselot, P., 1994. Detection of a polycyclic aromatic molecule in comet P/Halley. *Astron. Astrophys.* 282, 643–656.
- Moroz, L.V., Arnold, G., Korochantsev, A.V., Wäsch, R., 1998. Natural solid bitumens as possible analogs for cometary and asteroid organics: I. reflectance spectroscopy of pure bitumens. *Icarus* 134, 253–268.
- Mumma, M.J., 1996. Hyakutake's interstellar ices. *Nature* 383, 581–582.
- Mumma, M.J., Weissman, P.R., Stern, S.A., 1993. Comets and the origin of the solar system—Reading the Rosetta Stone. *Protostars and Plan. III* 1177–1252.
- Munoz-Caro, G.M., Meierhenrich, U.J., Schutte, W., Barbier, B., Arcones-Segovia, A., Rosenbauer, H., Thiemann, W.H.-P., Brack, A.,

- Greenberg, J.M., 2002. Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues. *Nature* 416, 403–406.
- Notesco, G., Bar-Nun, A., 1997. Trapping of methanol, hydrogen cyanide, and n-hexane in water ice, above its transformation temperature to the crystalline form. *Icarus* 126, 336–341.
- Notesco, G., Laufer, D., Bar-Nun, A., 1997. The source of the high C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/CH<sub>4</sub> ratio in comet Hyakutake. *Icarus* 125, 471–473.
- Notesco, G., Laufer, D., Bar-Nun, A., 1999. The formation temperature of comets Halley, Hyakutake and Hale-Bopp. *Earth Moon Plan.* 77, 1997–1999.
- Oro, J., 1961. Comets and the formation of biochemical compounds on the primitive Earth. *Nature* 190, 389–390.
- Oro, J., Cosmovici, C.B., 1997. Comets and life in the primitive Earth. In: Cosmovici, C.B., Bowyer, S., Werthimer, D. (Eds.), *Astronomical and Biochemical Origins and the Search for Life in the Universe*. Editrice Compositori, Bologna, pp. 97–120.
- Oro, J., Mills, T., Lazcano, A., 1992. The cometary contribution to prebiotic chemistry. *Adv. Space Res.* 12, 33–41.
- Owen, T.C., 1997. From planetesimals to planets: contributions of icy planetesimals to planetary atmospheres. In: Pendleton, Y.J., Tielens, A.G.G.M. (Eds.), *From Stardust to Planetesimals*, ASP Conference Series, pp. 435–450.
- Owen, T.C., 2001. Inner planet atmospheres: the case for cometary contributions. *Meteor. Plan. Sci.* 36, A156.
- Owen, T., Bar-Nun, A., 1995. Comets, impacts, and atmospheres. *Icarus* 116, 215–226.
- Owen, T.C., Bar-Nun, A., 2001. Contributions of icy planetesimals to the Earth's early atmosphere. *Origins Life Evol. Biosph.* 31, 435–458.
- Owen, T.C., Bar-Nun, A., Kleinfeld, I., 1991. Noble gases in terrestrial planets: Evidence for cometary impacts? In: Newburn, R.L., et al. (Ed.), *Comets in the Post Halley Era*. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, pp. 429–439.
- Owen, T., Bar-Nun, A., Kleinfeld, I., 1992. Possible cometary origin of heavy noble gases in the atmosphere of Venus, Earth and Mars. *Nature* 358, 43–45.
- Pierazzo, E., Chyba, C.F., 1999. Amino acid survival in large cometary impacts. *Meteor. Planet. Sci.* 34, 909–918.
- Pietrogrande, M.C., Tellini, I., Dondi, F., Felinger, A., Sternberg, R., Szopa, C., Vidal-Madjar, C., 2002. Gas chromatography in solar system exploration: decoding complex chromatograms recovered from space missions. *EGS General Assembly 2002, Nice (Fr)*.
- Pietrogrande, M.C., Tellini, I., Felinger, A., Dondi, F., Szopa, C., Sternberg, R., Vidal-Madjar, C., 2003a. Chemometric decoding of complex chromatograms by Fourier analysis: application to space mission analysis. *J. Sep. Sci.* 26, 569–577.
- Pietrogrande, M.C., Tellini, I., Szopa, C., Felinger, A., Coll, P., Navarro-Gonzalez, R., Sternberg, R., Vidal-Madjar, C., Raulin, F., Dondi, F., 2003b. Interpretation of chromatographic data recovered from space missions: decoding of complex chromatograms by Fourier analysis. *Planet. Space Sci.* 51, 581–590.
- Rickman, H., Jorda, L., 1998. Comet 46P/Wirtanen, the target of the Rosetta mission. *Adv. Space Res.* 21, 1491–1504.
- Rodgers, S.D., Charnley, S.B., 2001a. Organic synthesis in the coma of comet Hale-Bopp? *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 320, L61–L64.
- Rodgers, S.D., Charnley, S.B., 2001b. On the origin of HNC in comet Lee. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 323, 84–92.
- Rosenbauer, H., Fuselier, S.A., Ghielmetti, A., Greenberg, J.M., Goesmann, F., Ulamec, S., Israel, G., Livi, S., McDermott, J.A., Pillinger, C.T., Raulin, F., Roll, R., Thiemann, W., 1999. The COSAC experiment on the lander of the ROSETTA mission. *Adv. Space Res.* 23, 333–340.
- Rosenbauer, H., Goesmann, F., Roll, R., Raulin, F., Sternberg, R., Szopa, C., Israel, G., Brun, J.F., Thiemann, W., Meierhenrich, U., Wollnik, H., 2001. The COSAC experiment. *ESA-SP* 1165.
- Schutte, W.A., Allamandola, L.J., Sandford, S.A., 1993a. An experimental study of the organic molecules produced in cometary and interstellar ice analogs by thermal formaldehyde reactions. *Icarus* 104, 118–137.
- Schutte, W.A., Allamandola, L.J., Sandford, S.A., 1993b. Formaldehyde and organic molecule production in astrophysical ices at cryogenic temperatures. *Science* 259, 1143–1145.
- Schwehm, G., Schulz, R., 1999. Rosetta goes to comet Wirtanen. *Space Sci. Rev.* 90, 313–319.
- Senay, M.C., Jewitt, D., 1994. Coma formation driven by carbon-monoxide release from comet Schwassmann-Wachmann 1. *Nature* 371, 229–231.
- Stern, S.A., Parker, J.W., Festou, M.C., A'Hearn, M.F., Feldman, P.D., Schwehm, G., Schulz, R., Bertaux, J.-L., Slater, D.C., 1998. HST mid-ultraviolet spectroscopy of comet 46P/Wirtanen during its approach to perihelion in 1996–1997. *Astron. Astrophys.* 335, L30–L36.
- Stern, S.A., Slater, D.C., Festou, M.C., Parker, J.W., Gladstone, G.R., A'Hearn, M.F., Wilkinson, E., 2000. The discovery of argon in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). *Astrophys. J.* 544, L169–L172.
- Svetsov, V.V., 2002. Evaluating cometary delivery of organics to the early Earth. *Solar Sys. Res.* 36, 50–61.
- Szopa, C., 2001. In situ molecular analysis of a cometary nucleus: development and evaluation of the performances of a gas chromatograph system for the Rosetta mission. Ph.D. Thesis, University Paris 12, France.
- Szopa, C., Sternberg, R., Coscia, D., Cottin, H., Raulin, F., Goesmann, F., Rosenbauer, H., 1999. Gas chromatography for in situ analysis of a cometary nucleus: characterization and optimization of diphenyl/dimethylpolysiloxane stationary phase. *J. Chromatogr. A* 863, 157–169.
- Szopa, C., Sternberg, R., Coscia, D., Raulin, F., Vidal-Madjar, C., 2000. Gas chromatography for in situ analysis of a cometary nucleus. II. Analysis of permanent gases and light hydrocarbons with a carbon molecular sieve porous layer open tubular column. *J. Chromatogr. A* 904, 73–85.
- Szopa, C., Sternberg, R., Coscia, D., Raulin, F., 2001a. In situ chemical investigation of a cometary nucleus by gas chromatography: Porous Layer Open Tubular columns for the separation of light volatile compounds. *Chromatographia* 56, 369–376.
- Szopa, C., Sternberg, R., Coscia, D., Rodier, C., Raulin, F., 2001b. Development and analytical aspects of gas chromatography for space application. *LC-GC Europe* 14, 114–120.
- Szopa, C., Meierhenrich, U.J., Coscia, D., Janin, L., Goesmann, F., Sternberg, R., Brun, J.-F., Israel, G., Cabane, M., Roll, R., Raulin, F., Thiemann, W., Vidal-Madjar, C., Rosenbauer, H., 2002a. Gas chromatography for in situ analysis of a cometary nucleus. IV. Study of capillary gas chromatographic columns robustness for space application. *J. Chromatogr. A* 982, 303–312.
- Szopa, C., Meierhenrich, U.J., Coscia, D., Sternberg, R., Thiemann, W., Goesmann, F., Roll, R., Rosenbauer, H., Israel, G., Brun, J.-F., Cabane, M., Raulin, F., 2002b. Analysis of cometary matter by the COSAC instrumentation onboard the Rosetta lander. Part I: inorganic and organic molecules. *EGS General Assembly, Nice (Fr)*.
- Szopa, C., Sternberg, R., Coscia, D., Raulin, F., Vidal-Madjar, C., Rosenbauer, H., 2002c. Gas chromatography for in situ analysis of a cometary nucleus. III. Multi-capillary column system for the Cometary Sampling And Composition experiment of the Rosetta lander Probe. *J. Chromatogr. A* 953, 165–173.
- Thiemann, W.H.-P., 1998. Homochirality of the evolution of biospheres. *Biol. Sci. Space* 12, 73–77.
- Thiemann, W.H.-P., Meierhenrich, U., 2001. ESA mission ROSETTA will probe for chirality of cometary amino acids. *Origins Life Evol. Biosph.* 31, 199–210.
- Wolman, Y., Miller, S.L., Ibanez, J., Oro, J., 1971. *Science* 174, 1039.
- Woodney, L.M., A'Hearn, M.F., Schleicher, D.G., Farnham, T.L., McMullin, J.P., Wright, M.C.H., Veal, J.M., Snyder, L.E., Pater, I.D., Forster, J.R., Palmer, P., Kuan, Y.J., Williams, W.R., Cheung, C.C., Smith, B.R., 2001. Morphology of HCN and CN in Comet Hale-Bopp (1995 O1). *Icarus* 157, 193–209.



# Complex organic matter in Titan's atmospheric aerosols from *in situ* pyrolysis and analysis

G. Israël<sup>1</sup>, C. Szopa<sup>1</sup>, F. Raulin<sup>2</sup>, M. Cabane<sup>1</sup>, H. B. Niemann<sup>3</sup>, S. K. Atreya<sup>4</sup>, S. J. Bauer<sup>5</sup>, J.-F. Brun<sup>1</sup>, E. Chassefière<sup>1</sup>, P. Coll<sup>2</sup>, E. Condé<sup>6</sup>, D. Coscia<sup>2</sup>, A. Hauchecorne<sup>1</sup>, P. Millian<sup>7</sup>, M.-J. Nguyen<sup>2</sup>, T. Owen<sup>8</sup>, W. Riedler<sup>9</sup>, R. E. Samuelson<sup>10</sup>, J.-M. Siguier<sup>7</sup>, M. Steller<sup>11</sup>, R. Sternberg<sup>2</sup> & C. Vidal-Madjar<sup>12</sup>

**Aerosols in Titan's atmosphere play an important role in determining its thermal structure<sup>1-3</sup>. They also serve as sinks for organic vapours<sup>4</sup> and can act as condensation nuclei for the formation of clouds<sup>5,6</sup>, where the condensation efficiency will depend on the chemical composition of the aerosols<sup>5,7</sup>. So far, however, no direct information has been available on the chemical composition of these particles. Here we report an *in situ* chemical analysis of Titan's aerosols by pyrolysis at 600 °C. Ammonia (NH<sub>3</sub>) and hydrogen cyanide (HCN) have been identified as the main pyrolysis products. This clearly shows that the aerosol particles include a solid organic refractory core. NH<sub>3</sub> and HCN are gaseous chemical fingerprints of the complex organics that constitute this core, and their presence demonstrates that carbon and nitrogen are in the aerosols.**

Although the Gas Chromatograph and Mass Spectrometer (GCMS) was primarily devoted to the analysis of atmospheric gases<sup>8</sup>, it was also used for the analysis of vaporized particulates through coupling to the Aerosol Collector and Pyrolyser (ACP) experiment. The ACP instrument<sup>9,10</sup> collected two distinct atmospheric samples over separate altitude ranges (130–35 km and 25–20 km, respectively) during the Huygens probe descent (see Supplementary Information). The composition of each sample was analysed by the GCMS in three stages (see Table 1). First, the most volatile part of a given sample was analysed by the GCMS at 'ambient' collection temperature. Second, the remaining part of the sample was heated in the ACP oven to 250 °C in order to vaporize all volatile components of the collected aerosols, and analysis of the gaseous products was then carried out. Last, the remainder of the sample was subjected in the oven to a temperature of 600 °C. The high temperature in this last stage ensured that the refractory material composing the aerosol particles was thermally decomposed (pyrolysed) into molecular gaseous products. These products contribute to the composition of the gaseous sample to be analysed by GCMS. An in-depth technical description of the ACP experiment and its coupling with the GCMS has been given in earlier articles<sup>9-11</sup>. Relevant temperatures and altitudes during descent are also given in Table 1.

In this report we focus on the composition of the refractory material making up the collected aerosols, and hence restrict our attention to the third stage of the analysis, in which the sample is heated to 600 °C before transferring the gaseous products of pyrolysis to the GCMS. Only data obtained using the direct Mass Spectrometry (MS) mode are analysed here. As explained in the companion paper<sup>8</sup>,

all data related to the gas chromatograph part of the GCMS will be reported later. In the obtained spectra, values of mass to charge ratio ( $m/z$ ) above 50 are close to the noise level and are difficult to determine. We therefore restrict our analysis to the range  $m/z = 2-50$ .

Results from the transfer of the evolved gases to the GCMS experiment after heating the samples at 600 °C are compared with results for the reference background in Figs 1 and 2. Two of the most noticeable enhancements of signal for the transfer samples (that are not associated with molecular nitrogen) are those at  $m/z = 17$  and 27.

Mass spectra measured during the transfer of the gases that evolved from the first aerosol sample (after pyrolysis at 600 °C) reveal a pyrolysis fragment feature at  $m/z = 17$  (Fig. 1). According to the National Institute of Standards and Technology (NIST) library on mass spectrometry, this specific feature can be attributed to CH<sub>3</sub>D, <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> or NH<sub>3</sub>. A comparison of relative strengths of the features at  $m/z = 16$  and  $m/z = 17$  indicates that CH<sub>3</sub>D must have no noticeable contribution at  $m/z = 17$ , given the known D/H ratio in Titan's atmosphere (about  $(2.3 \pm 0.5) \times 10^{-4}$ ; ref. 12). <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> must contribute, but if the  $m/z = 17$  signal was entirely due to this compound, our data would provide a <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C ratio of 48. This is much lower than the value of 82.3 measured in the gas phase by the GCMS. It would then correspond to an unexplainable isotopic enrichment in <sup>13</sup>C in the aerosols when compared with the gaseous phase, whereas it is expected that kinetically driven chemical processes favour <sup>12</sup>C insertion, as already observed in laboratory experiments<sup>13</sup>. Consequently, the  $m/z = 17$  signature must be attributed to another species, in combination with the contribution of <sup>13</sup>CH<sub>4</sub>. The only possible candidate for this contribution is NH<sub>3</sub>. A similar interpretation can be made for the  $m/z = 17$  feature in Fig. 2. In this case, the <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C ratio is 56. Finally, further evidence can be seen in Fig. 3a and b, where the evolution of the signal at  $m/z = 16$  and  $m/z = 17$  respectively, during the transfer of the gases evolved from the second sample pyrolysed at 600 °C, strongly favours identification of ammonia.

When the second aerosol sample is pyrolysed at 600 °C (Fig. 2), the signal intensity increases, compared with the signal presented in Fig. 1, possibly owing to the collection of a larger number of particles; in addition, a pyrolysis fragment feature that was lost in the background in Fig. 1 appears in Fig. 2 at  $m/z = 27$ . The NIST library molecular fragment list suggests that several compounds may contribute to this feature at  $m/z = 27$ . These compounds are C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,

<sup>1</sup>Service d'Aéronomie UMR 7620 CNRS, ISPL, Universities Paris 6 and Versailles-Saint Quentin, Verrières-le-Buisson, F 91371, France. <sup>2</sup>Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, UMR 7583 CNRS, Universities Paris 12 and Paris 7, Créteil, F 94010, France. <sup>3</sup>NASA Goddard Space Flight Centre, Greenbelt, Maryland 20771, USA. <sup>4</sup>University of Michigan, Ann Arbor, Michigan 48109, USA. <sup>5</sup>Institute for Meteorology and Geophysics, University of Graz, Graz A 8010, Austria. <sup>6</sup>Centre National d'Etudes Spatiales (CNES), Toulouse, F 31401, France. <sup>7</sup>Office National d'Etudes et de Recherches Aéropatiales, Toulouse, F 31055, France. <sup>8</sup>Institute for Astronomy, University of Hawaii at Manoa, Honolulu, Hawaii 96822, USA. <sup>9</sup>Space Research Institute, Graz A 8010, Austria. <sup>10</sup>Department of Astronomy, University of Maryland, College Park, Maryland 20742, USA. <sup>11</sup>Institut für Weltraumforschung, Österreichische Akademie der Wissenschaften, Graz A 8042, Austria. <sup>12</sup>Laboratoire de Recherche sur les Polymères, UMR 7581 CNRS, Thiais, F 94320, France.

**Table 1 | Results for the two aerosol samples collected and analysed by ACP**

Parameters	Sample 1			Sample 2		
Sampling altitudes (km)	130–35			25–20		
Atmospheric pressure (mbar)	3–176			320–430		
Analysis altitudes (km)	32	30	27	16	15	13
Atmospheric pressure (mbar)	250	275	325	640	685	760
Sample temperature in the ACP oven (°C)*	'Ambient': –120 to –90	250	600	–74	250	600

Altitudes corresponding to sampling and analysis were provided by the HASI experiment. All samples were analysed using direct mass spectrometry measurements with the Huygens GCMS instrument.

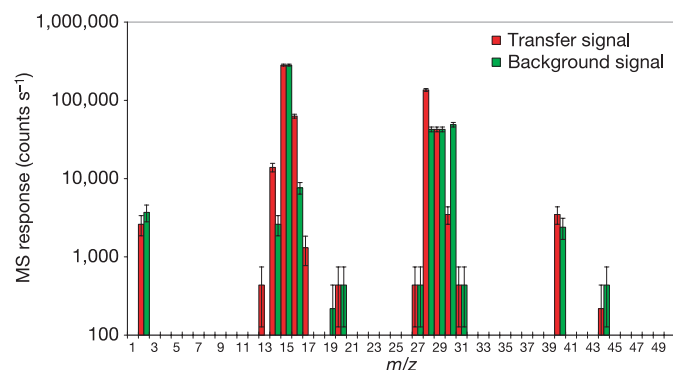
\*Values are  $\pm 10^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  and HCN. The main fragments of  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  and  $\text{C}_3\text{H}_8$  detected by MS are observed at  $m/z = 28$  and  $29$  according to the NIST library. As the atmospheric nitrogen, and the labelled molecular nitrogen  $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$  used in ACP, are strong contributors to the signal obtained at these  $m/z$  values, it is not possible to point out the presence of  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  and  $\text{C}_3\text{H}_8$  with these features. However, if these compounds were contributing to the feature at  $m/z = 27$ , we should see a noticeable contribution of the  $\text{C}_2$  hydrocarbons at  $m/z = 26$  and noticeable contributions of  $\text{C}_3\text{H}_8$  at  $m/z = 39$ ,  $41$  and  $43$ . In the present case, the pyrolysis feature at  $m/z = 26$  is much smaller than that at  $m/z = 27$ , and no features are evident at  $m/z = 39$ ,  $41$  and  $43$ . We conclude (although it is not easy to verify this owing to the poor resolution of the Mass Spectrometer) that HCN is the main contributor to the feature at  $m/z = 27$  in the same way that  $\text{NH}_3$  is the dominant contributor to the feature at  $m/z = 17$ .

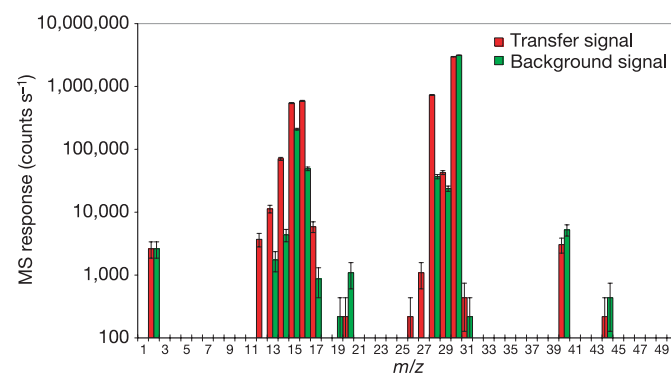
If these organic molecules had simply been condensed onto aerosol particles, they would have been driven off during the second analysis stage (at  $250^\circ\text{C}$ ) and further cleaning of the oven. We can therefore conclude that the  $\text{NH}_3$  and HCN observed in the third stage are pyrolysis products from the refractory aerosol material itself. This is confirmed by the fact that the GCMS experiment did not observe

$\text{NH}_3$  and HCN in its atmospheric sampling<sup>8</sup>. This ACP result, predicted by theoretical models<sup>4</sup>, is of prime importance, as it is the first evidence of the presence of complex macromolecular organic matter in Titan's atmosphere.

Possible chemical pathways proposed for the production of aerosols from the gaseous chemistry<sup>4,12</sup> are: (1) polymerization of  $\text{C}_2\text{H}_2$ ; (2) polymerization of nitriles; (3) formation of polyaromatic molecules; and (4) copolymerization (aliphatic and aromatic). Our data clearly indicate that nitrogen is incorporated into the chemical structure of Titan's aerosols, ruling out the possibility that these aerosols consist solely of polyacetylenes or other pure hydrocarbon compounds. To go further in the determination of Titan aerosol production pathways, one needs to rely on data obtained from experimental simulations—either by photochemistry<sup>14,15</sup> or cold plasma discharges<sup>16–19</sup>—that provide laboratory analogues (called



**Figure 1 | Signal resulting from the mass spectrometry (MS) analysis of the gases evolved from pyrolysis of the first aerosol sample.** Red, ion count rates per second versus mass per unit charge ( $m/z$ ) measured during the transfer of the gases evolved from the first aerosol sample pyrolysed at  $600^\circ\text{C}$ , and green, its corresponding background. Mass scans from  $m/z = 2$  to  $141$  are acquired in unit mass steps every  $0.937\text{ s}$ . One count on the detector during the acquisition is equal to  $217.7\text{ counts s}^{-1}$ . Labelled  $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$  is used to achieve the gas transfers from ACP to GCMS. Error bars represent  $\pm$  one standard deviation. After completion of the heating cycle, and transfer of gaseous pyrolysis products to the GCMS for analysis, the ACP oven is vented to the atmosphere and the background gas measurements are undertaken by GCMS. Thus, atmospheric gases contribute to the background signal along with the main  $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$  carrier gas. The signals at  $m/z = 14$ ,  $15$  and  $16$  can be mainly ascribed to methane, and to  $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$  (for  $m/z = 14$ ) and  $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$  (for  $m/z = 15$ ). The intensity of the feature at  $m/z = 17$  increases from  $0\text{ counts s}^{-1}$  (background) to  $1,306\text{ counts s}^{-1}$  (analysis), demonstrating that the molecule responsible is a pyrolysis product. Analysis of the  $m/z = 17$  signal demonstrates a contribution of  $\text{NH}_3$  in addition to that of  $^{13}\text{CH}_4$ .

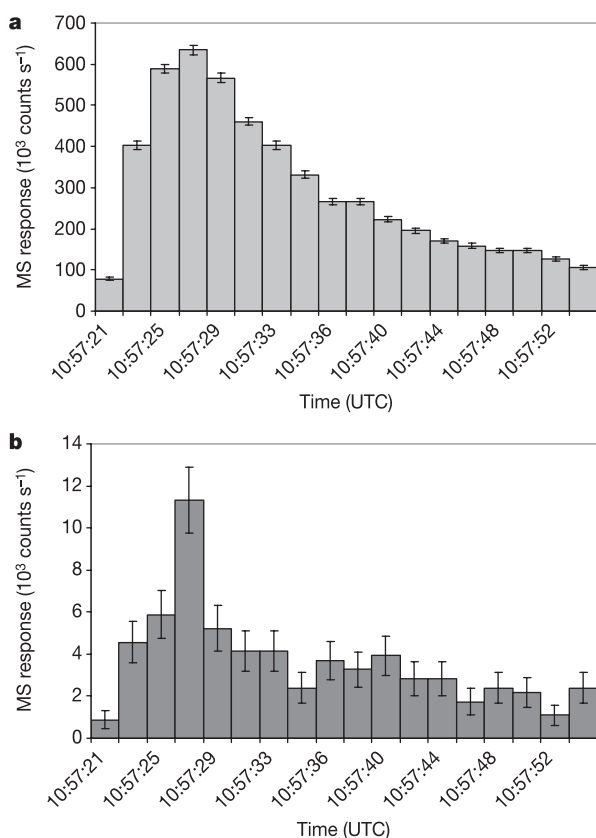


**Figure 2 | Signal resulting from the MS analysis of the gases evolved from pyrolysis of the second aerosol sample.** Red and green, as for Fig. 1 but for the second aerosol sample; error bars represent  $\pm$  one standard deviation. In these spectra, and according to the measurements made by the GCMS<sup>9</sup>, features at  $m/z = 40$  and  $m/z = 44$  must be attributed respectively to instrument background  $^{40}\text{Ar}$  and  $\text{CO}_2$ . The features at  $m/z = 28$  and  $30$  can be attributed mainly to  $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$  and  $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$ , respectively. The fragment at  $m/z = 17$  is enhanced (from  $1,306$  to  $7,000\text{ counts s}^{-1}$ ), which might be attributed to a greater amount of aerosols collected during the second ACP aerosol sampling. Furthermore, a potential pyrolysis fragment feature appears at  $m/z = 27$ , the intensity of which increases from  $0$  (background) to  $1,100\text{ counts s}^{-1}$  (analysis signal) on the spectra; on Fig. 1, this feature was obviously lost in the background. Although the NIST library molecular fragment list suggests that several compounds ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  and HCN) may contribute to this feature at  $m/z = 27$ , a chain of deduction (see main text) allows us to conclude that HCN is the main contributor to the feature at  $m/z = 27$ . It is possible that there is instrumental crosstalk between adjacent features at  $m/z = 27$  and  $28$ ; that is, some ions with  $m/z = 28$  can be detected at  $m/z = 27$ , as observed by the GCMS experiment<sup>9</sup>. This crosstalk should depend on the intensity of the  $m/z = 28$  signal and vary in proportion to it. In fact, we noticed a strongly varying ( $m/z = 28$ )/( $m/z = 27$ ) ratio, which indicates that the crosstalk plays here a minor role (see Supplementary Fig. 5). An experimental confirmation is expected by performing the injection of HCN into the laboratory models of the ACP-GCMS experiments, identical to the models having flown on the Huygens probe.

tholins) of Titan's aerosols. These tholins have optical properties similar to those of Titan's aerosols<sup>16</sup>, and the simulation experiments that produce them also yield a suite of organic gases qualitatively representative of the hydrocarbon and nitrile gases observed in Titan's stratosphere<sup>20</sup>.

A few important but limited pyrolysis-GCMS analyses of tholin material show the release of NH<sub>3</sub> and HCN<sup>15,19,21</sup>, but a more detailed and systematic laboratory investigation is clearly needed.

Some limitations of the ACP-GCMS data are apparent. For example, as found in recent laboratory experiments (see Supplementary Fig. 1), a feature at  $m/z = 78$  is diagnostic of the main MS fragment of benzene, an aromatic compound expected to be present in Titan's aerosol according to certain chemical models<sup>4,12</sup>. As the data are not sufficiently reliable above  $m/z = 50$ , such aromatics are not directly detectable. The best approach is to infer higher-mass products using quantitative analyses from laboratory experiments now in progress. In particular, the presence of NH<sub>3</sub> in the pyrolysis



**Figure 3 | Temporal evolution of the intensity of the MS signatures attributed to ammonia for the second aerosol sample pyrolysis. a, b**, The temporal evolution of the signal for  $m/z = 16$  (a) and  $m/z = 17$  (b) during the transfer of the gases evolved from the second aerosol sample pyrolysis at 600 °C (named ACP 2-3). Error bars represent  $\pm$  one standard deviation ( $\pm 1\sigma$ ) to the experimental value measured. A signature at  $m/z = 17$  is observed on the mass spectra measured during the transfer of the gases evolved from the first and the second aerosol samples pyrolysed at 600 °C (see Figs 1 and 2). The rate at which the signal of the feature builds during successive sweeps of the MS decays with time. This is characteristic of a real signal, and not of noise (if the event at  $m/z = 17$  was due to noise, its intensity would not decrease with time during the successive injections in the MS). As seen on this figure, during the considered transfer, the signal at  $m/z = 17$  evolves in the same way as the signal at  $m/z = 16$  during ACP 2-3 transfer. However this behaviour cannot be explained by the contribution of the <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> alone. It requires the contribution of another species. Taking into account the distribution of the mass spectrum and the NIST MS library, the only possible candidate is NH<sub>3</sub>. A similar behaviour is observed on the mass spectra measured during the transfer of the gases evolved from the first aerosol sample pyrolysis at 600 °C.

products provides information about the general class of aerosols in Titan's atmosphere. Analytic diagnoses of some tholins have indicated the presence of the NH<sub>2</sub> chemical group, which should be the major contributor to NH<sub>3</sub> released by pyrolysis (see Supplementary Information, Section 3). Evidence supporting this idea has been obtained from recent mass spectrometric measurements<sup>22</sup>. The presence of HCN is less informative, as this molecule is generally observed in the thermal decomposition of polymeric species that include nitrile CN chemical groups or structural CN bonds<sup>23,24</sup> (see Supplementary Information, Section 3). The presence of both NH<sub>3</sub> and HCN does demonstrate, however, that nitrogen can be incorporated into Titan's aerosol in different ways, and the general presence of nitrogen in the aerosol suggests that the aerosol acts as an important sink for atmospheric nitrogen<sup>25</sup>.

Finally, our measurements do not indicate any substantial difference between the two samples collected at different altitudes, covering the range from the middle stratosphere down to the middle troposphere. This is consistent with an aerosol of homogeneous composition between altitudes of 130 and 20 km, suggesting a common source. Such a source is generally associated with a photochemical production layer well above 200 km (ref. 7). From this upper region of the atmosphere the aerosol is transported to lower levels by diffusion, precipitation and atmospheric circulation.

The results presented here show that the complex organic matter produced by Titan's atmospheric chemistry is being carried irreversibly to the surface by the aerosols. This material should thus contribute to the composition of the surface and to its spectral signatures, in particular in the infrared range. Other complementary information on the optical and radiometric properties of the aerosols can be obtained from the Descent Imager/Spectral Radiometer instrument<sup>26</sup> on the Huygens probe, and from the Visible and Infrared Mapping Spectrometer and the Composite Infrared Spectrometer on board the Cassini spacecraft.

Received 27 May; accepted 20 October 2005.  
Published online 30 November 2005.

- McKay, C. P., Pollack, J. B. & Courtin, R. The greenhouse and antigreenhouse effects on Titan. *Science* **253**, 1118–1121 (1991).
- Rannou, P., Hourdin, F., McKay, C. P. & Luz, D. A coupled dynamics-microphysics model of Titan's atmosphere. *Icarus* **170**, 443–462 (2004).
- DelGenio, A. D., Zhou, W. & Eichler, T. P. Equatorial superrotation in a slowly rotating GCM – Implications for Titan and Venus. *Icarus* **101**, 1–17 (1993).
- Lebonnois, S., Bakes, E. L. O. & McKay, C. P. Transition from gaseous compounds to aerosols in Titan's atmosphere. *Icarus* **159**, 505–517 (2002).
- Barth, E. L. & Toon, O. W. Properties of methane clouds on Titan: results from microphysical modelling. *Geophys. Res. Lett.* **31**, L17S07 (2004).
- Mayo, L. A. & Samuelson, R. E. Condensate clouds in Titan's north polar stratosphere. *Icarus* **176**, 316–330 (2005).
- McKay, C. P. *et al.* Physical properties of the organic aerosols and clouds of Titan. *Planet. Space Sci.* **49**, 79–99 (2001).
- Niemann, H. *et al.* The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe. *Nature* doi:10.1038/nature04122 (this issue).
- Israel, G., Cabane, M., Raulin, F., Chassefière, E. & Boon, J. J. Aerosols in Titan's atmosphere: models, sampling techniques and chemical analysis. *Ann. Geophys.* **9**, 1–13 (1991).
- Israel, G. *et al.* Huygens Probe Aerosol Collector Pyrolyser Experiment. *Space Sci. Rev.* **104**, 435–466 (2002).
- Niemann, H. *et al.* The Gas Chromatograph Mass Spectrometer for the Huygens Probe. *Space Sci. Rev.* **104**, 551–590 (2002).
- Wilson, E. H. & Atreya, S. K. Chemical sources of haze formation in Titan's atmosphere. *Planet. Space Sci.* **51**, 1017–1033 (2003).
- Chang, S., DesMarais, D., Mack, R., Miller, S. L. & Strathearn, G. E. in *Earth's Earliest Biosphere: Its Origin and Evolution* (ed. Schopf, J. W.) 53–92 (Princeton Univ. Press, Princeton, 1982).
- Bar-Nun, A., Kleinfeld, I. & Ganor, E. Shape and optical properties of aerosols formed by photolysis of acetylene, ethylene and hydrogen cyanide. *J. Geophys. Res.* **93**, 8383–8387 (1988).
- Clarke, D. W. & Ferris, J. P. Titan haze: structure and properties of cyanoacetylene and cyanoacetylene-acetylene photopolymers. *Icarus* **127**, 158–172 (1997).
- Khare, B. N. *et al.* Optical constants of organic tholins produced in a simulated titanian atmosphere: from X-ray to microwave frequencies. *Icarus* **60**, 127–137 (1984).

17. Coll, P. *et al.* Experimental laboratory simulation of Titan's atmosphere: aerosols and gas phase. *Planet. Space Sci.* **47**, 1331–1340 (1999).
18. Imanaka, H. *et al.* Laboratory experiments of Titan tholins formed in cold plasma at various pressures: implications for nitrogen containing polycyclic aromatic compounds in Titan haze. *Icarus* **168**, 344–366 (2004).
19. Khare, B. N. *et al.* The organic aerosols of Titan. *Adv. Space Res.* **4**, 59–68 (1984).
20. Coll, P., Coscia, D., Gazeau, M.-C., Guez, L. & Raulin, F. Review and latest results of laboratory investigations of Titan's aerosols. *Orig. Life Evol. Biosph.* **28**, 195–213 (1997).
21. Ehrenfreund, P. *et al.* Analytical pyrolysis experiments of Titan aerosol analogues in preparation for the Cassini Huygens mission. *Adv. Space Res.* **15**, 335–342 (1995).
22. Somogyi, A., Oh, C.-H., Smith, M. A. & Lunine, J. I. Organic environments on Saturn's moon, Titan: simulating chemical reactions and analysing products by FT-ICR and ion trap mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **16**, 850–859 (2005).
23. Thompson, W. R., Henry, T. J., Schwartz, J. M., Khare, B. N. & Sagan, C. Plasma discharge in  $N_2 + CH_4$  at low pressures: experimental results and applications to Titan. *Icarus* **90**, 57–73 (1991).
24. Minard, R. D., Hatcher, P. G., Gourley, R. C. & Matthews, C. N. Structural investigations of hydrogen cyanide polymers: new insights using TMAH thermochemolysis/GC-MS. *Orig. Life Evol. Biosph.* **28**, 461–473 (1998).
25. McKay, C. P. Elemental composition, solubility, and optical properties of Titan's organic haze. *Planet. Space Sci.* **44**, 741–747 (1996).
26. Tomasko, M. G. *et al.* Rain, winds and haze during the Huygens probe's descent to Titan's surface. *Nature* doi:10.1038/nature04126 (this issue).

**Supplementary Information** is linked to the online version of the paper at [www.nature.com/nature](http://www.nature.com/nature).

**Acknowledgements** We acknowledge financial support from CNES, CNRS, the Austrian Ministry of Research and NASA. For the fabrication and qualification of ACP's mechanical and pneumatic components, the prime industrial contractor was SNECMA, and we acknowledge CNES Toulouse who strongly supported the CNRS ACP team. In particular, we thank C. Gelas, R. Salomé and E. Condé. We also thank the other main contractors, The Joanneum Research Institute and Austrian Aerospace, for the quality of their work. We acknowledge the support of the following people during the development of the instrument: M.-C. Gazeau and the LISA team at Créteil, R. Sablé and the ONERA/CERT in Toulouse, C. Cordelle and F. Marchandise at SNECMA, and G. Zeynard at Austrian Aerospace. We are also much indebted to the ESA Huygens Project Team for its constant support.

**Author Information** Reprints and permissions information is available at [npg.nature.com/reprintsandpermissions](http://npg.nature.com/reprintsandpermissions). The authors declare no competing financial interests. Correspondence and requests for materials should be addressed to G.I. ([Guy.israel@aerov.jussieu.fr](mailto:Guy.israel@aerov.jussieu.fr)).

Provided for non-commercial research and educational use only.  
Not for reproduction or distribution or commercial use.



Volume 1131, Issues 1-2, 27 October 2006 ISSN 0021-9673  
Complete in one issue

## JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A

INCLUDING ELECTROPHORESIS, MASS SPECTROMETRY AND  
OTHER SEPARATION AND DETECTION METHODS

### EDITORS

J.G. Dorsey (Tallahassee, FL)  
R.W. Gliese (Boston, MA)  
P.R. Haddad (Hobart)  
C.F. Poole (Detroit, MI)  
M.-L. Riekkola (Helsinki)  
P.J. Schoonmakers (Amsterdam)  
V. Schurig (Tübingen)  
N. Tanaka (Kyoto)  
S. Terabe (Hyogo)

### EDITORS, SPECIAL VOLUMES

U.A.Th. Bineman (Amsterdam)  
E. Heftmann (Walnut Creek, CA)

### EDITORIAL BOARD

K.D. Allen (Burling)  
A. Berthod (Fribourg)  
M. Caseri (Pavia)  
V.A. Dzau (Boston)  
G.J. de Jong (Utrecht)  
S. Desmet (Ghent)  
S. Fanali (Rome)  
F. Fieschi (Rome)  
R. Frey (Zurich)  
M.C. Garcia-Alvarez-Coepe (Valencia)  
T. Gendreau (Chaz)  
S.A. Giddens (Knoxville, TN)  
A. Gutman (Orlando)  
Y. Hashizume (Tokyo)  
B.L. Karger (Boston, MA)  
R. Kowalski (Ann Arbor, MI)  
M.D. Knecht (Raleigh, NC)  
H.K. Lee (Singapore)  
C.A. Lucy (Edmonton)  
P.J. Marriott (Melbourne)  
I. Molnar-Peter (Budapest)  
U.D. Neue (Milford, MA)  
W.M.A. Niessen (Lelidse)  
H. Nishi (Osaka)  
D. Pauli (Delft)  
H. Purnell (Winnipeg)  
M. Petrovic (Barcelona)  
D.G. Ripstein (Miami)  
K. Roberts (Wagga Wagga)  
M. Rivett (London)  
L.C. Sander (Gallatinburg, MD)  
P. Sandra (Kortrijk)  
A. Szejtli (Magdeburg)  
A.K. Sinha (Mumbai)  
R.M. Smith (Loughborough)  
L.R. Snyder (Davis, CA)  
F. Svec (Berkeley, CA)  
R.E. Speiser (Seattle, WA)  
T.A. van Beeck (Wageningen)  
P. van Zeeuw (Bilthoven)  
Gy. Vigh (College Station, TX)  
R.D. Williams (Research Triangle Park, NC)  
S.T. Weintraub (San Antonio, TX)  
Y.K. Zhang (Dallas)  
H. Zou (Dallas)

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)  
ScienceDirect

This article was originally published in a journal published by Elsevier, and the attached copy is provided by Elsevier for the author's benefit and for the benefit of the author's institution, for non-commercial research and educational use including without limitation use in instruction at your institution, sending it to specific colleagues that you know, and providing a copy to your institution's administrator.

All other uses, reproduction and distribution, including without limitation commercial reprints, selling or licensing copies or access, or posting on open internet sites, your personal or institution's website or repository, are prohibited. For exceptions, permission may be sought for such use through Elsevier's permissions site at:

<http://www.elsevier.com/locate/permissionusematerial>



# Performances under representative pressure and temperature conditions of the gas chromatography–mass spectrometry space experiment to investigate Titan’s atmospheric composition

C. Szopa<sup>a,\*</sup>, G. Freguglia<sup>b,c</sup>, R. Sternberg<sup>b</sup>, M.J. Nguyen<sup>b</sup>,  
P. Coll<sup>b</sup>, F. Raulin<sup>b</sup>, C. Pietrogrande<sup>c</sup>, H. Niemann<sup>d</sup>

<sup>a</sup> *Service d’Aéronomie (SA), IPSL, UMR CNRS 7620, BP3 - Réduit de Verrières, 91371 Verrières le Buisson Cedex, France*

<sup>b</sup> *Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR 7583, CNRS, Université Paris 7 and Paris 12, C.M.C., 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France*

<sup>c</sup> *Department of Chemistry, University of Ferrara, Via L. Borsari, 46, 44100 Ferrara, Italy*

<sup>d</sup> *NASA/Goddard Space Flight Center, Greenbelt, MD, USA*

Received 17 January 2006; received in revised form 11 July 2006; accepted 17 July 2006

Available online 21 August 2006

## Abstract

In the frame of the calibration of the aerosol collector and pyrolyser, and gas chromatography–mass spectrometry experiments of the Huygens probe arrived at Titan, systematic experimental studies were led to estimate the influence of the operating conditions on the analyses that should have been achieved in the Titan’s atmosphere. The primary objective of this study was to estimate the influence of operating conditions variations induced by (i) instrumental modifications made shortly before the probe launch which can have changed the operating pressures; (ii) the change of the probe environmental conditions (pressure, temperature) during its descent in the atmosphere; (iii) a possible deviation of pressure and temperature regulations from their nominal values because of the long journey of the instrument in space, or of other external events. The secondary objective of this work was to create an analytical database that can be used as a reference to treat the chromatograms obtained in situ, and help to identify chromatographically the analyzed species, complementary to mass spectrometry. Beyond the application to a specific instrument, this work was also useful to experimentally estimate the fundamental evolution of the separation as a function of the changes of operating conditions with time. The obtained results show (i) the significant influence of inlet and outlet pressure variation on the time of analysis, but not on the separation power. It thus enables to significantly shorten the analysis duration, and thus to analyze more compounds within the fixed time of analysis of the instrument; (ii) the significant influence of temperature on the retention. In this frame, the enthalpies of exchange between the gas phase and the stationary phase of the species were determined to be used to retrieve the analyzed species in case of deviation of the operating temperature; (iii) that the possible aging of the columns does not have influence on the columns efficiency and separation power; (iv) the analytical capabilities of the gas chromatography–mass spectrometry experiment within operating conditions representative of those encountered in situ. Finally, in spite of possible operating condition changes, it is shown that results coming from the gas chromatography–mass spectrometer experiment, which are currently under analysis, could bring important information on the Titan’s atmosphere and its history.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Space gas chromatography; Titan’s atmosphere composition; Laboratory calibration; Operating conditions; Vacuum outlet; Experimental study

## 1. Introduction

After a 7 years journey in space, the Cassini–Huygens probes have successfully entered the Saturn’s system in July 2004, where they will investigate Saturn, its rings and its satellites for a

few years. Among the satellites, Titan is one of the most amazing as it is the only body of the solar system with Earth to simultaneously get a solid surface with possible liquid areas, and a dense atmosphere. In term of structure, it makes it a kind of twin of the Earth, at the exception of temperature (far colder than on Earth) and atmospheric minor composition dominated by methane, instead of CO<sub>2</sub> on Earth [1]. This particularity makes it even more interesting as the presence of reduced compounds in the atmosphere generates a rich atmospheric chemistry which pro-

\* Corresponding author. Tel.: +33 1 64 47 43 84; fax: +33 1 69 20 29 99.  
E-mail address: [cyril.szopa@aerov.jussieu.fr](mailto:cyril.szopa@aerov.jussieu.fr) (C. Szopa).

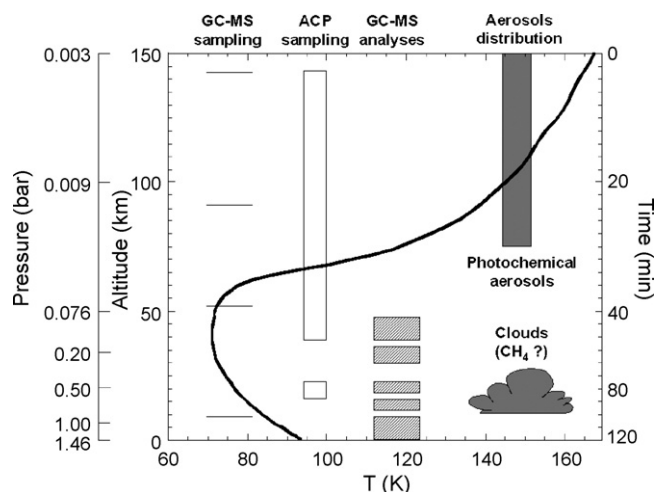


Fig. 1. Scheme of the Titan's low atmosphere properties and of the sampling and analysis performed by the ACP and gas chromatograph–mass spectrometer experiments.

duces numerous organic gaseous compounds [2–4], dominated by hydrocarbons and nitriles, but also solid organic aerosols which are widespread in the atmosphere of the satellite, creating an impenetrable veil for the human vision [5] and giving it its orange color revealed by the Voyager probes in the 80s. This chemistry is of great importance in an attempt to determine the mechanisms which can produce organic molecules which have been implied in the chemistry that led to the emergence of life on Earth [6].

Due to limitations of the observational techniques which, nevertheless, allowed the discovery of numerous gaseous species [7,8], in situ analyses are necessary to provide accurate information on the atmospheric composition, concentration profiles, chemical nature of the aerosols and on the condensable species. This is one of the main reasons why the Huygens probe was designed to descend in the Titan's atmosphere and achieve in situ measurements (Fig. 1). Among the six experiments onboard the probe, the gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) [9] and aerosol collector pyrolysis (ACP) [10] experiments are those devoted to the chemical composition analysis of the gaseous atmospheric compounds and of the aerosols.

With the arrival of the probes, calibration campaigns were led to determine the analytical capabilities of the gas chromatograph within the in situ operating conditions. This calibration is of importance for the identification of the analyzed compounds

by GC methods, in order to complete the data provided by the mass spectrometer analyzer, but it is also of fundamental interest because of the requirements to investigate original operating conditions not encountered in Earth GC, such as the change of the column outlet pressure with time. This study presents the main results of this experimental work.

## 2. Experimental

### 2.1. GC columns and stationary phases

The duplicates of the three flight columns kept at Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (France) were used for these calibrations [11]. These columns are identical to those mounted in the flight instrument [12,9] and were kept under a nitrogen atmosphere since the launch of the probe. Their characteristics and origin are compiled in Table 1.

### 2.2. Chromatographs

Most of the gas chromatographic measurements were carried out with a CP-3800 gas chromatograph (Varian, Les Ulis, France), equipped with nano-thermal conductivity detection (nanoTCD) systems. These detection systems were selected in spite of their lower sensitivity compared with the mass spectrometer due to their tolerance to hydrogen as the carrier gas, and to the possibility to use them under reduced outlet pressures to simulate the low column outlet pressure generated in a mass spectrometer ion source or a reduced atmospheric pressure. During the measurements, the detection systems were heated to their operational temperature (110 °C), and their signals were connected to a Varian Star data acquisition and treatment system. A split/splitless injector (mean split ratio  $\approx$  1:150) was used to introduce the liquid samples in the columns, whereas pneumatic gas sampling valves (Valco, Schenck, Switzerland) were used for the injection of gaseous species.

The carrier gas was hydrogen (purity  $\geq$  99.999%), as it was used in the space GC–MS experiment. The GC columns were operated isothermally at several different temperatures in the 20–70 °C range which includes the 30–60 °C range used in the space experiment. The carrier gas inlet pressure was varied from 1.4 to 2 bar absolute, including the flight inlet column pressure (1.8 bar). The carrier gas outlet pressure was varied from 1 bar (laboratory pressure) down to about 0.15 bar by using a pumping device already used for studies dealing with a GC system devoted to investigate cometary materials [13]. The low out-

Table 1

Characteristics of the chromatographic columns used in the Huygens gas chromatograph–mass spectrometer experiment

Column name	Column type	Stationary phases/provider	Characteristics			Target species
			$L^*$ (m)	I.D.* (mm)	$d_f^*$ ( $\mu$ m)	
Carboxen 1000	Packed	Carboxen 1000/Supelco	2	0.75	–	Permanent inorganic gases CH <sub>4</sub>
Glassy carbon	WCOT	Low temperature glassy carbon/custom made	14	0.18	0.6	C <sub>1</sub> –C <sub>2</sub> hydrocarbons
	WCOT	Poly(cyanopropylphenyl-dimethyl)siloxane/Restek	10	0.18	0.9	Hydrocarbons heavier than C <sub>2</sub>
MXT 1701						Nitriles Aerosols products of pyrolysis

\*  $L$  = length, I.D. = internal diameter,  $d_f$  = film thickness.



let pressures are devoted to simulate the reduced outlet column pressure induced by the combination of the Titan's upper atmosphere pressure and that of the mass spectrometer ion sources.

The analyses dealing with analogues of Titan's aerosols were achieved with a Varian Saturn GC–MS system (Varian, Courtaboeuf, France) in order to facilitate the identification of pyrolysis products with their mass spectrum. In this case, helium (purity  $\geq 99.999\%$ ) was used as the carrier gas since hydrogen would damage the ionization source. Inlet pressure was 1.8 bars. Pyrolysates issued from a SGE Pyrojector II (SGE, Courtaboeuf, France) oven type pyrolyser, using a technique similar to that of the ACP experiment, were directly injected in the syringe injector of the GC–MS system, the pyrolyser being directly connected to the injector. The signal was recorded with Varian Saturn 5.2 software.

### 2.3. Samples

Two types of samples were used in this study. First, chemical standards of permanent gases, hydrocarbons and nitriles were used to achieve a strict/formal calibration. Liquid components were provided by Aldrich (Strasbourg, France), Acros (Noisy-le-Grand, France) and Merck (Nogent-sur-Marne, France), whereas gaseous components were obtained from Linde (Lyon, France) and Air Liquide (Moissy Cramayel, France). All compounds are of pure analytical grade. Gas and liquid mixtures were obtained as previously described [14]. Secondly, products of laboratory experiments simulating the Titan's atmospheric chemistry [15,16] were analyzed in order to test the analysis on samples "representative" of the Titan's aerosols.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Columns efficiency

Shortly before the integration of the GC–MS experiment inside the Huygens probe, significant changes were applied to the experiment: (i) the inlet column pressure was increased from 1.45 to 1.80 bar, in order to ensure the instrument to achieve measurements at the Titan's surface, where atmospheric pressure is evaluated to be about 1.5 bar; (ii) a split was included between the chromatographic columns and the mass spectrometer ion sources to prevent a too large increase of the pressure inside the mass spectrometer, mainly because of the use of a micro-packed column with "high" gas flow rate. The split is directly vented to the Titan's atmosphere. Therefore, the column outlet pressure value should have been between the Titan's atmospheric and the ion source pressure values. With the selected restrictors, it should have even been rather close to the atmospheric pressure.

For these reasons, we investigated the influence of the inlet ( $P_i$ ) and outlet ( $P_o$ ) operating pressures on the columns efficiency. With this aim, the height equivalent to a theoretical plate (HETP) was measured as a function of the mean carrier gas velocity ( $u_{\text{mean}}$ ). The experimental measurements were fitted with the VanDeemter [17] and Gaspar [18] theoretical models, developed respectively for the micro-packed, and the open tubular columns. These models are mainly used to estimate the HETP

values at low carrier gas velocities (i.e. low inlet column pressures) for reduced  $P_o$ , because our laboratory chromatographic set-up does not allow to achieve measurements at  $P_i < 1$  bar (ambient laboratory pressure). For all the columns and tested compounds, the theoretical models correctly fit the experimental values (Fig. 2).

A low HETP value (a few millimeters) is observed for the Carboxen 1000 and MXT 1701 columns (Fig. 2A and C), whereas the glassy carbon column shows very high HETP values for an open capillary column (Fig. 2B). This low efficiency is the same as that experimentally determined during the previous calibration campaign [11], and it results in large peaks width. It therefore cannot be attributed to an eventual aging of the stationary phase, but rather to the intrinsic column performances. In the same way, the other columns efficiencies are quite comparable to those observed 6 years ago. No performance degradation due to possible columns aging is therefore pointed out for efficiency measurements.

In a general way, the columns efficiencies at  $P_i = 1.45$  bar are closer to the optimal one compared with  $P_i = 1.8$  bar, both under ambient and reduced  $P_o$ . They are however smaller than the optimal values, especially with the wall-coated open tubular (WCOT) columns, because it was initially decided to select an inlet pressure greater than the optimal one: (i) to ensure a correct efficiency in case of shifting of the inlet pressure to the lower values, which could have been induced by a deficiency of the pressure regulator after its 7 years journey in space; (ii) to decrease the time of analysis which was a critical parameter as a complex sequence of analyses was programmed for the GC–MS experiment during the few hours of descent in the atmosphere. Therefore, the columns were well suited to the original inlet column pressure. The columns inlet pressure increase to  $P_i = 1.8$  bar induces a significant raise of the HETP values (Fig. 2), meaning a loss of efficiency for all the columns included in the 20–70% range, the most important loss being observed for the glassy carbon column. This is observed both under ambient and reduced  $P_o$ , even though the loss seems more limited in the latter case.

Regarding the influence of the outlet column pressure on the analysis, its decrease from 1 bar down to 0.15 bar induces an increase of the optimal mean linear carrier gas velocity, and a more or less important decrease of the optimal efficiency, as shown by past studies [19–22]. The high carrier gas velocity branches of the efficiency curves are, however, similar to that obtained under atmospheric outlet pressure. The decrease of the columns efficiency with the outlet pressure, for fixed  $P_i = 1.45$  and 1.8 bar, is included in the 45–130% range for the Carboxen 1000 and the glassy carbon columns, whereas it is lesser than 20% for the MXT 1701 column. These results must obviously be considered by taking into account that the description of the low carrier gas velocity branch of the curves can be not well defined because of the lack of experimental data. However, it can be concluded that the influence of the decrease of  $P_o$  on the efficiency is, therefore, of the same order of magnitude as that of  $P_i$ .

The addition of the two effects results in an amplification of the efficiency degradation. Starting from  $P_i = 1.45$  bar and

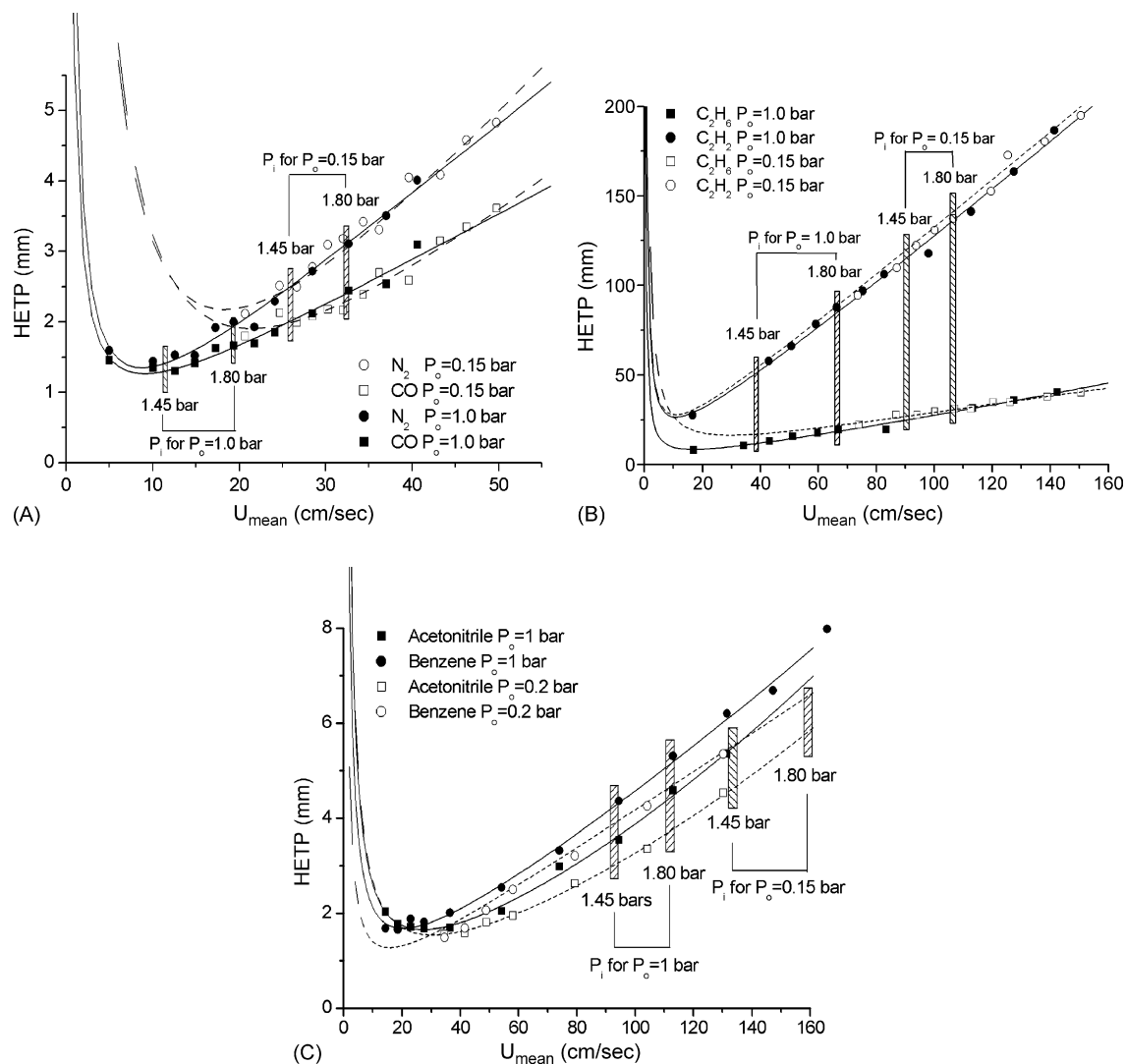


Fig. 2. Plot of the HETP as a function of the mean linear carrier gas velocity on: (A) Carboxen 1000 column at  $T=30^{\circ}\text{C}$ ; (B) glassy carbon column at  $T=30^{\circ}\text{C}$ ; (C) MXT 1701 column at  $T=60^{\circ}\text{C}$ . Plain lines and symbols are for  $P_o = 1$  bar, and dotted lines and empty symbols are for  $P_o = 0.15$  bar.

$P_o = 1$  bar conditions (nominal conditions), to  $P_i = 1.8$  bar and  $P_o = 0.1$  bar (probable conditions for measurements in the upper Titan's atmosphere (Fig. 1)), the total loss of efficiency is in the 80–260% range, depending on the type of column and on the compound considered. The significant loss of efficiency induced by the  $P_i$  and  $P_o$  changes (or both) could, therefore, result in a decrease of the separation power of the columns. Such an effect could be particularly critical for the separation of compounds eluting very close together.

Finally, the influence of the operating temperature on the efficiency was not tested for all the columns in this study, because the nominal instrumental columns temperatures were kept constant, and because it should not significantly vary during the probe descent as temperatures will be internally regulated. Only the MXT 1701 column was tested, because its operating temperature will vary as a function of the nature of the samples to analyze: direct atmospheric samples will be analyzed at  $40^{\circ}\text{C}$  and pyrolysis products of the aerosols, at  $60^{\circ}\text{C}$ . The curves obtained at  $40^{\circ}\text{C}$  do not show significant differences, at the exception of slightly greater HETP values for high carrier gas velocity val-

ues, compared with the results obtained at  $60^{\circ}\text{C}$  (Fig. 2). If we also take into account studies achieved for the development of the GC–MS experiment which showed no influence of the temperature on the Carboxen 1000 column efficiency [23], we can therefore conclude that the variation of the operating temperature in the low range to be used in the flight experiment should not influence the columns efficiency.

As a conclusion, this study shows that the influence of the inlet and outlet pressure on the efficiency of the GC–MS experiment columns is significant and that it can be degraded by a factor up to 2.6 in the worst case. This therefore could induce a degradation of the chromatographic separation of the analyzed species, comparatively to the initial calibration, taking into account: (i) the modification of the inlet and outlet column pressures; (ii) the variation of the columns efficiency during the probe descent, as the environmental pressure increase when approaching to the soil (Fig. 1). This indicates that measurements achieved in the Titan's atmosphere could have been significantly degraded compared with initial expectations. An evaluation of the evolution of the separation power of the column was therefore required

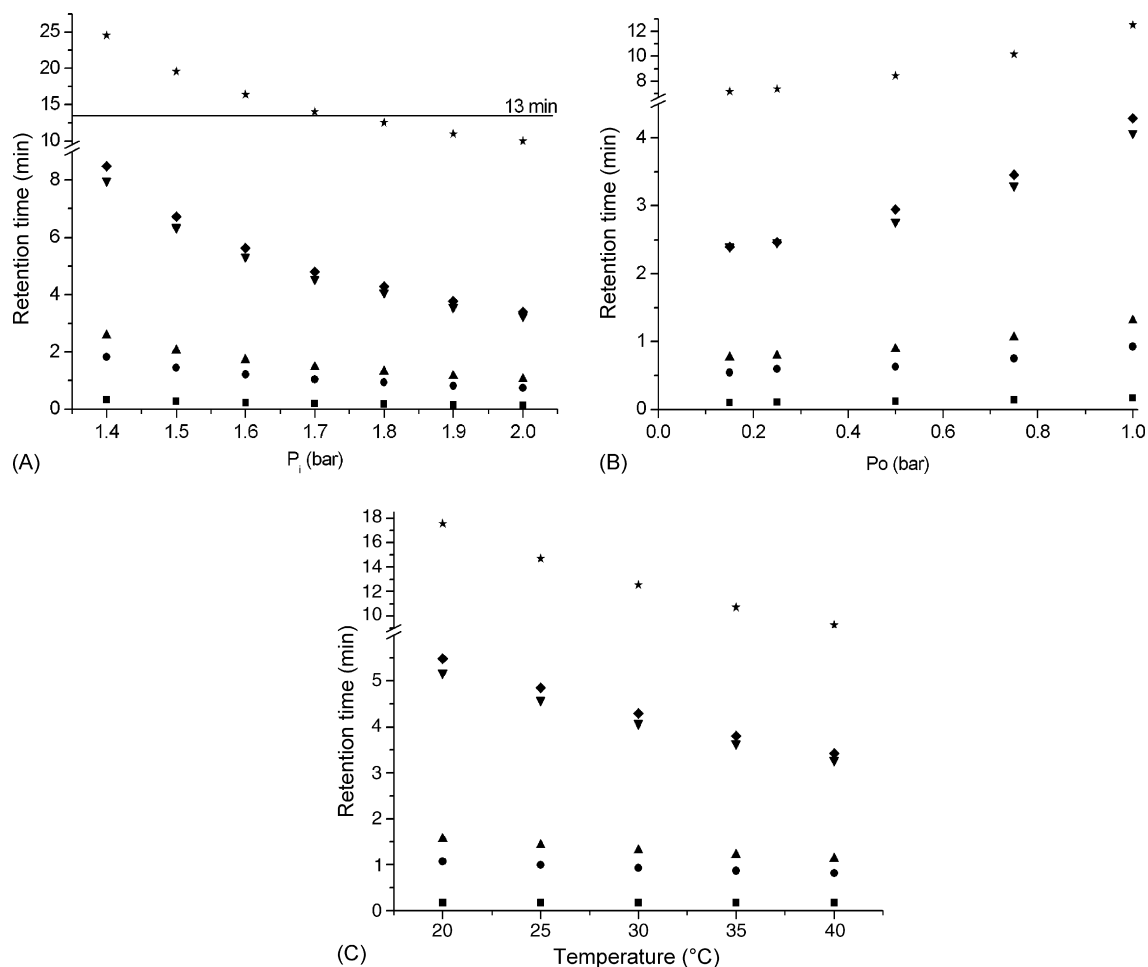


Fig. 3. Plot of the retention times on Carboxen 1000 column as a function of: (A)  $P_i$ , with  $P_o = 1$  bar and  $T = 30$  °C; (B)  $P_o$ , with  $P_i = 1.8$  bar and  $T = 30$  °C; (C)  $T$ , with  $P_i = 1.8$  bar and  $P_o = 1$  bar. Legend: (■): helium; (●): nitrogen; (▲): carbon monoxide; (▼): krypton; (◆): methane; (★): carbon dioxide.

to evaluate the extent in which the columns separation could be degraded.

### 3.2. Influence of the operating conditions on the analysis and discussion

#### 3.2.1. Inlet column pressure

The inlet column pressure increase induces an increase of the carrier gas velocity [24], resulting in the retention times decrease (Figs. 3A, 4A, and 5 to 7). The increase of  $P_i$  from 1.45 to 1.8 bar, whether under atmospheric or reduced outlet column pressure, results in a significant decrease of the retention which can be divided by a factor about 2 in the most favorable case. This is observed for both the packed and the open tubular columns (results obtained with the glassy carbon column are similar to those obtained with the MXT 1701 column). This effect then provides the possibility to analyze more compounds in the fixed time of analysis (i.e. 13 min) of the experiment. However, this benefit is limited for the lightest species since only  $\text{CO}_2$  can be additionally analyzed with the Carboxen 1000 column, and only butyne with the glassy carbon column. Hence, only analyses of the “heavier” organic matter should be significantly enhanced by the inlet pressure increase since the MXT 1701 column is

devoted to analyze potentially numerous compounds. More than this global effect, it can also be observed that a slight deviation of the inlet pressure, e.g. 0.1 bar, can sufficiently modify the retention of the more retained compounds to influence the possibility for the space instrument to analyze them. For example, this is the case for  $\text{CO}_2$  which can be analyzed at  $P_o = 1$  bar on the Carboxen 1000 column within 13 min at  $P_i = 1.8$  bar, whereas it cannot be at  $P_i = 1.7$  bars and below (Fig. 3A). This is also the case for compounds analyzed with the MXT 1701 column with retention times close to 13 min, such as styrene.

Regarding the general changing of the retention with the inlet pressure, it can be seen that it is not linear. This is due to the non linear evolution of  $u_{\text{mean}}$  with the inlet pressure. This can be illustrated by calculating the pressure in each point of the columns as a function of the inlet and outlet column pressure, as described by Sellier and Guiochon [25]. Fig. 8A illustrates the changes of pressure inside a column of 10 m length (the MXT 1701 column length) for different values of  $P_i$ . The resulting pressure profiles do not evolve in parallel, explaining the non linear behavior of the retention.

This study, therefore, shows that the inlet pressure increase simultaneously degrades the efficiency and significantly limits the retention time. We, therefore, studied the influence of these

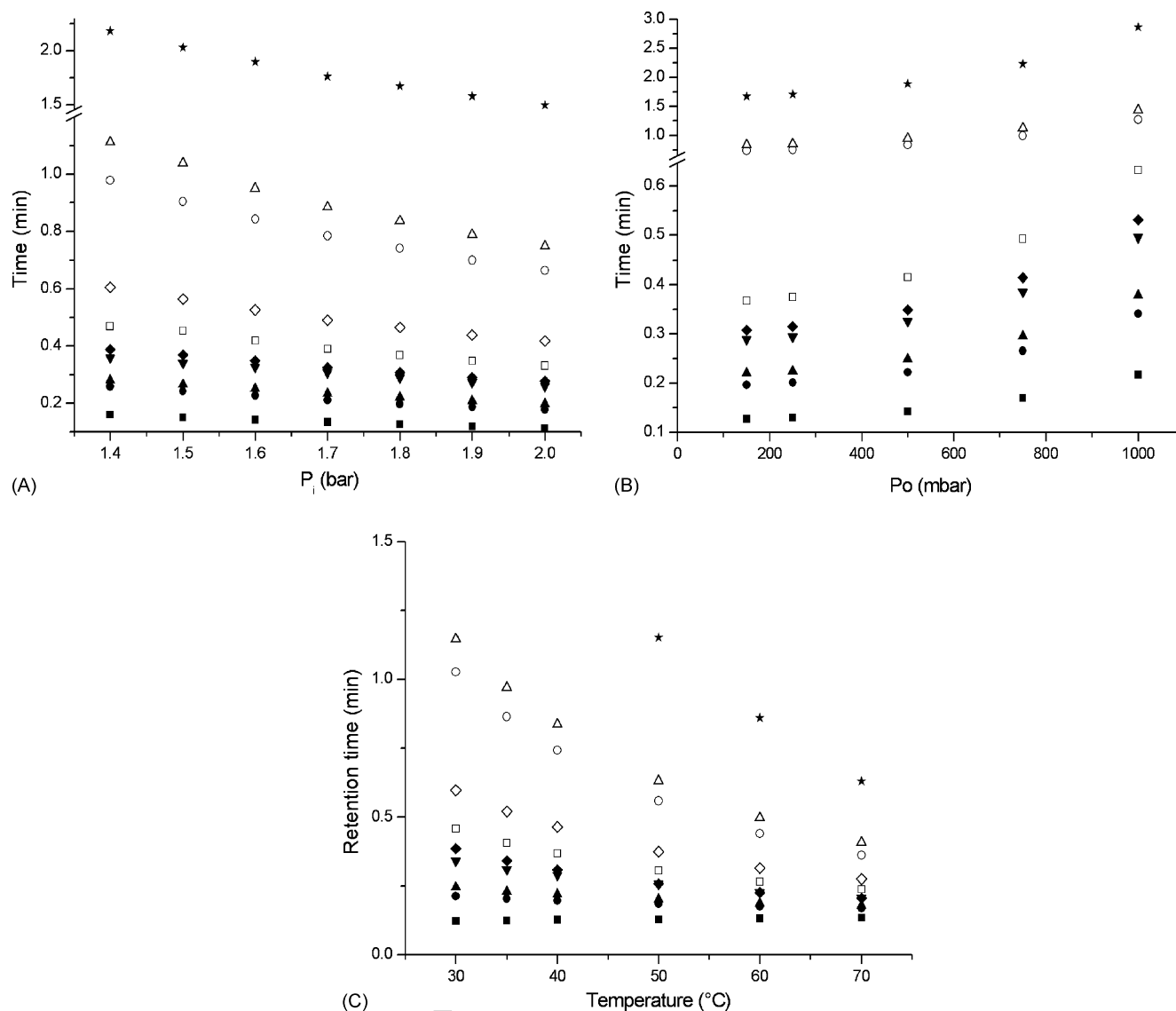


Fig. 4. Plot of the retention times on the MXT 1701 column as a function of: (A)  $P_i$ , with  $P_o = 0.15$  bar and  $T = 40$  °C; (B)  $P_o$ , with  $P_i = 1.8$  bar and  $T = 40$  °C; (C)  $T$ , with  $P_i = 1.8$  bar and  $P_o = 1$  bar. Legend: (■): methane; (●): acetaldehyde; (▲): pentane; (▼): pentyne; (◆): ethanol; (□): hexane; (◇): ethanenitrile; (○): heptane; (△): benzene; (★): octane.

combined effects on the separation. Whereas degradation of the separation power could be expected, no significant modifications was observed whatever the column is. The alteration is visible for compounds already strongly coeluted at  $P_i = 1.45$  bar (i.e. Ar/N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>/Kr for Carboxen 1000 and N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> for glassy carbon) which become totally or nearly totally coeluted at  $P_i = 1.8$  bar due to the columns loss of efficiency (Figs. 5 and 6), whereas the resolution of the other analyzed compounds remains relatively constant. For the MXT 1701 column, no significant resolution change is observed with the test sample used (Fig. 7), but the influence is the same, observable for couples of compounds partially coeluted.

To conclude, it can be added that the retention time decrease induced by the inlet pressure increase should result in a better signal-to-noise ratio, allowing an easier peak detection [20]. This, however, could not be tested in this study because it requires the use of the GC–MS experiment flight detector (a

custom-made quadrupole mass spectrometer) and the split used in the flight experiment. It should, however, be tested in future calibration campaigns on the spare model of the experiment.

### 3.2.2. Outlet column pressure

In the same way as for the inlet pressure increase, the decrease of the outlet pressure from 1 bar to 0.15 bar under constant inlet pressure induces a significant decrease of the retention times (Figs. 3B, 4B, and 5 to 7), which can be divided by a factor about 2. This behavior, well theoretically described [26,20], is due to the increase of the mean carrier gas velocity induced by the increase of the columns pressure drop [24]. It results in the fact that under reduced outlet pressure, all the tested compounds are eluted within 13 min, both at 1.45 and 1.8 bar inlet pressure. The same conclusions as those deduced for inlet pressure increase can be applied, i.e. the possibility to analyze more compounds within 13 min and a potential increase of the signal-

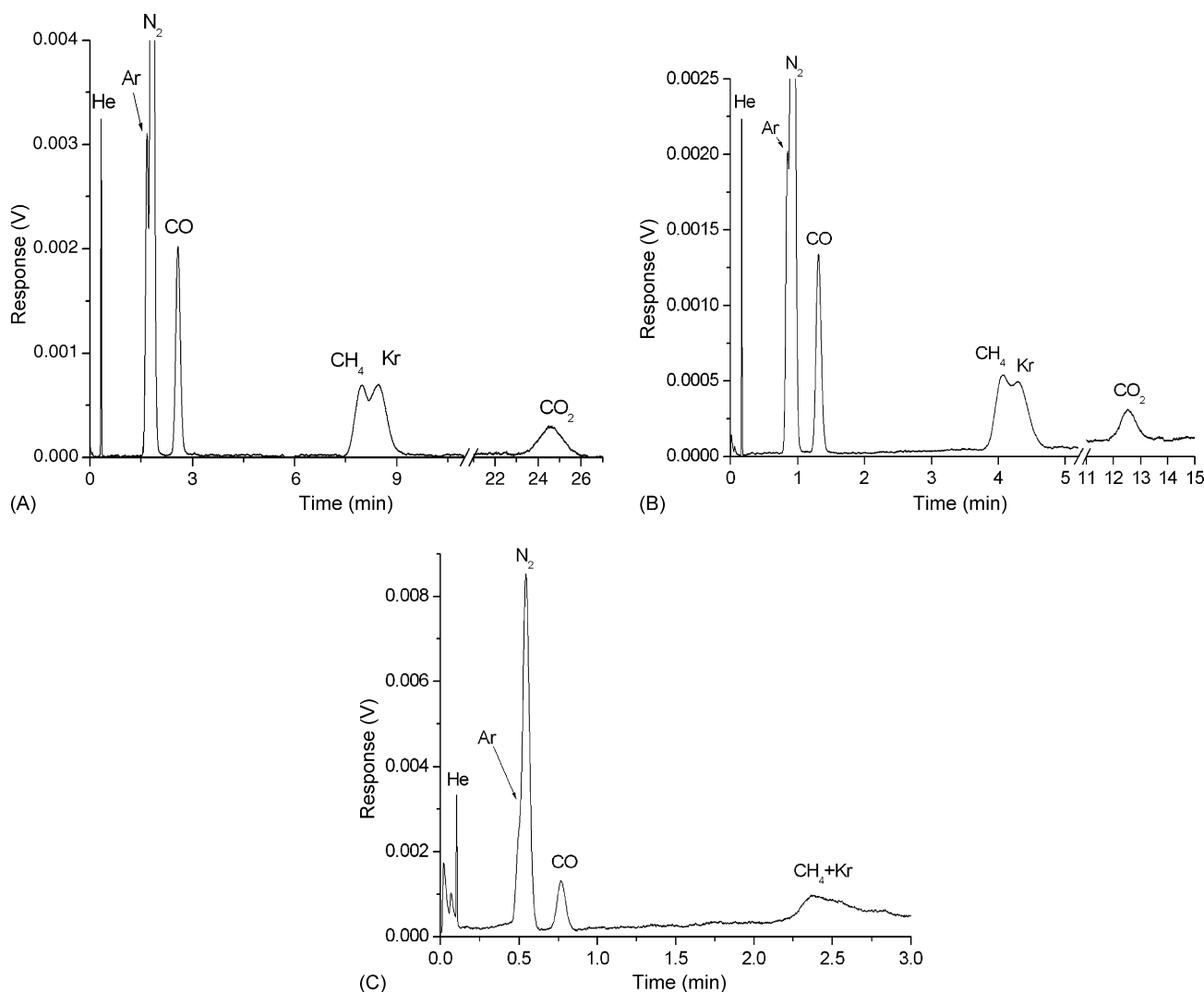


Fig. 5. Chromatogram of permanent gases analyzed on the Carboxen 1000 column at  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  and: (A)  $P_1 = 1.4\text{ bar}$  and  $P_0 = 1\text{ bar}$ ; (B)  $P_1 = 1.8\text{ bar}$  and  $P_0 = 1\text{ bar}$ ; (C)  $P_1 = 1.8\text{ bar}$  and  $P_0 = 0.15\text{ bar}$ .

to-noise ratio. For the Carboxen 1000 column, it was however shown that the additional compound potentially analyzable, i.e. ethyne, is only eluted after about 25 min. For the glassy carbon, only butyne can be potentially analysed. As mentioned previously, it is therefore with the MXT 1701 that the gain should be the more interesting, since aliphatic hydrocarbons with more than nine carbon atoms are not eluted within 13 min at  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  and 1 bar outlet pressure, whereas they are at 0.15 bar outlet pressure. In the same way, the elution of ramified aromatic hydrocarbons, susceptible to be numerous, according to the pyrolysis of analogues of Titan's atmosphere aerosols [16,27,28], is limited to ethylbenzene and dimethylbenzene under atmospheric outlet pressure, whereas it is extended to longer ramification chains under 0.15 bar outlet pressure.

This observed advantageous effect of reduced  $P_0$  was already theoretically advocated by different authors [29], but rarely practically experienced in GC non coupled to MS [30–32], implying no continuous studies over a range of  $P_0$ , according to the authors knowledge. Regarding the general influence of the variation of

$P_0$ , a non linear evolution of the retention time is observed similarly explained as the non linear behavior induced by  $P_1$  variation. The pressure profile inside the column is however different (Fig. 8B). When reaching a pressure value of about 0.2 bar and below, it appears that the retention times no more vary significantly and remain nearly constant. This can be explained by the fact that the gas flowing in the column at these pressure is not significantly different (Fig. 8B). Hence, the effect of pressure below 0.2 bar on the retention can be considered as constant.

Regarding the separation, the resolution is shown to increase with the outlet pressure increase, even if the detector response decreases under reduced pressure can prevent an accurate quantification of this effect. It can be correlated with an increase of the efficiency previously shown. For Carboxen 1000 and glassy carbon columns (Figs. 5 and 6), it results in a worst resolution of the compounds already partially or nearly coeluted (i.e. Ar- $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ -Kr for Carboxen 1000 and  $\text{CH}_4$ - $\text{N}_2$  for glassy carbon). In the case of the former column, it can however be observed that the primary targets of the columns (i.e.  $\text{N}_2$  and CO) are com-

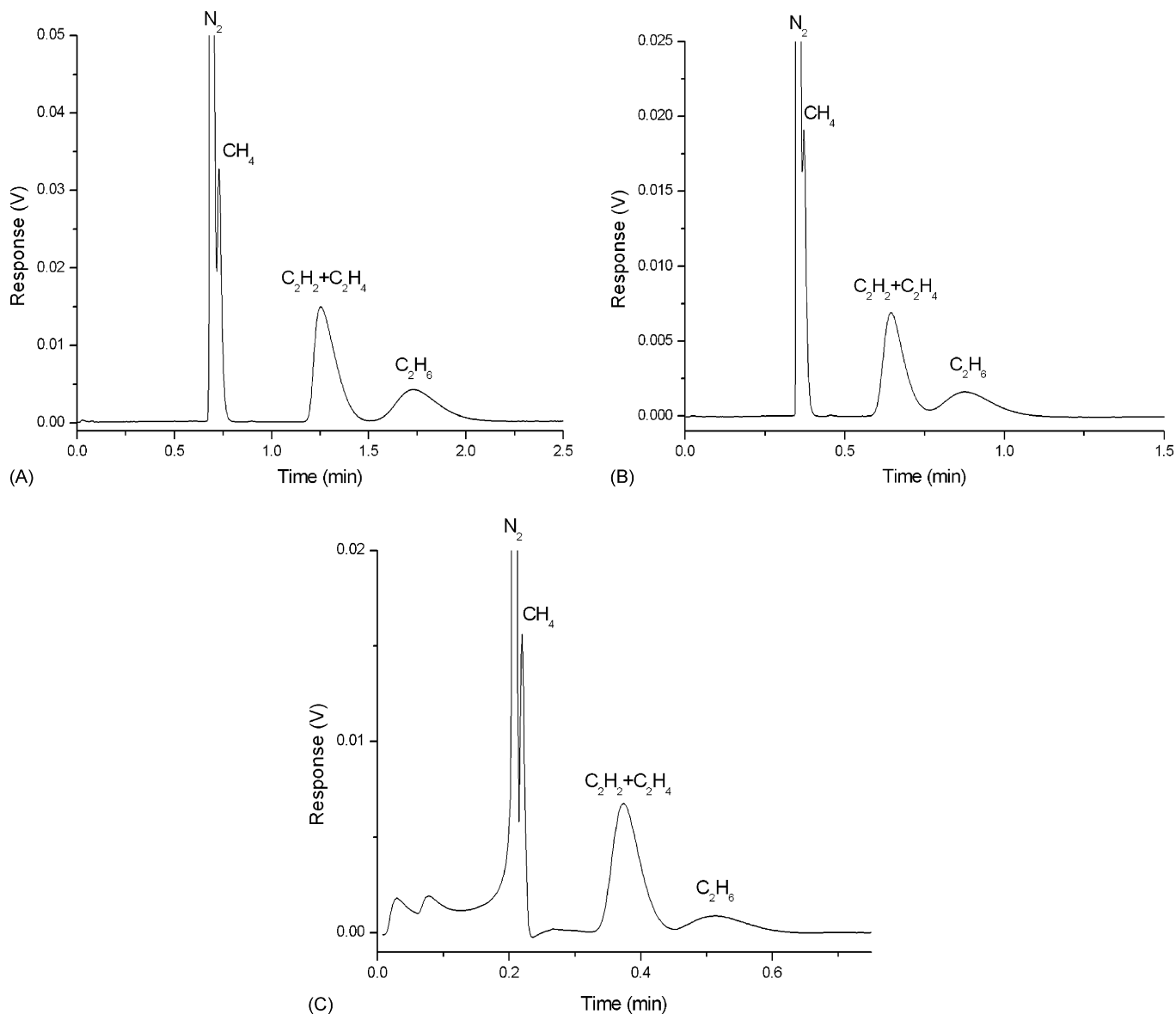


Fig. 6. Chromatogram of the  $C_1$ – $C_2$  hydrocarbons analyzed on the glassy carbon column at  $T=30^\circ\text{C}$  and: (A)  $P_1=1.4$  bar and  $P_0=1$  bar; (B)  $P_1=1.8$  bar and  $P_0=1$  bar; (C)  $P_1=1.8$  bar and  $P_0=0.15$  bar.

pletely separated whatever the outlet pressure is. For MXT 1701 column, no significant influence is also observed with the test mixture, except for very close compounds (Fig. 7).

### 3.2.3. Columns temperature

In addition to the operating pressures, the influence of temperature variation near the nominal value was investigated. Indeed, as previously explained, deviation in the operating temperature value could be observed due to a lesser precision in space experiment, and also because of the heating of the MXT 1701 column from  $40$  to  $60^\circ\text{C}$  for the analysis of the pyrolysates delivered by the ACP experiment [11,12]. For the Carboxen 1000 and the glassy carbon columns, a range of temperature of  $10^\circ\text{C}$  around the nominal operating temperature (i.e.  $30^\circ\text{C}$ ) was investigated, assuming that the thermal regulation precision should be sufficient to maintain the temperature within this range. For the same reasons, the MXT 1701 column was studied for tempera-

ture going from  $30$  to  $70^\circ\text{C}$ , including, the  $40$ – $60^\circ\text{C}$  use range of the column.

It can be observed that the temperature has a significant influence on the retention as expected from kinetic chromatographic theories, especially with the more retained compounds (Figs. 3C, 4C, and 5 to 7). This induces that a slight temperature deviation can lead to a significant modification of the retention. Consequences of such a deviation would be (i) the loss of possibility to analyze some compounds with a column ( $\text{CO}_2$  on the Carboxen 1000 column, heavy organics on the MXT1701 column); (ii) difficulties to identify the chromatographic peaks by pure GC. Whereas nothing can be done to prevent the first effect as it will only depend on the way of working of the instrument during the descent, it is possible to forecast the retention times deviation induced by temperature deviation by using thermodynamic theories. With this aim, we experimentally determined adsorption and dissolution enthalpies for key



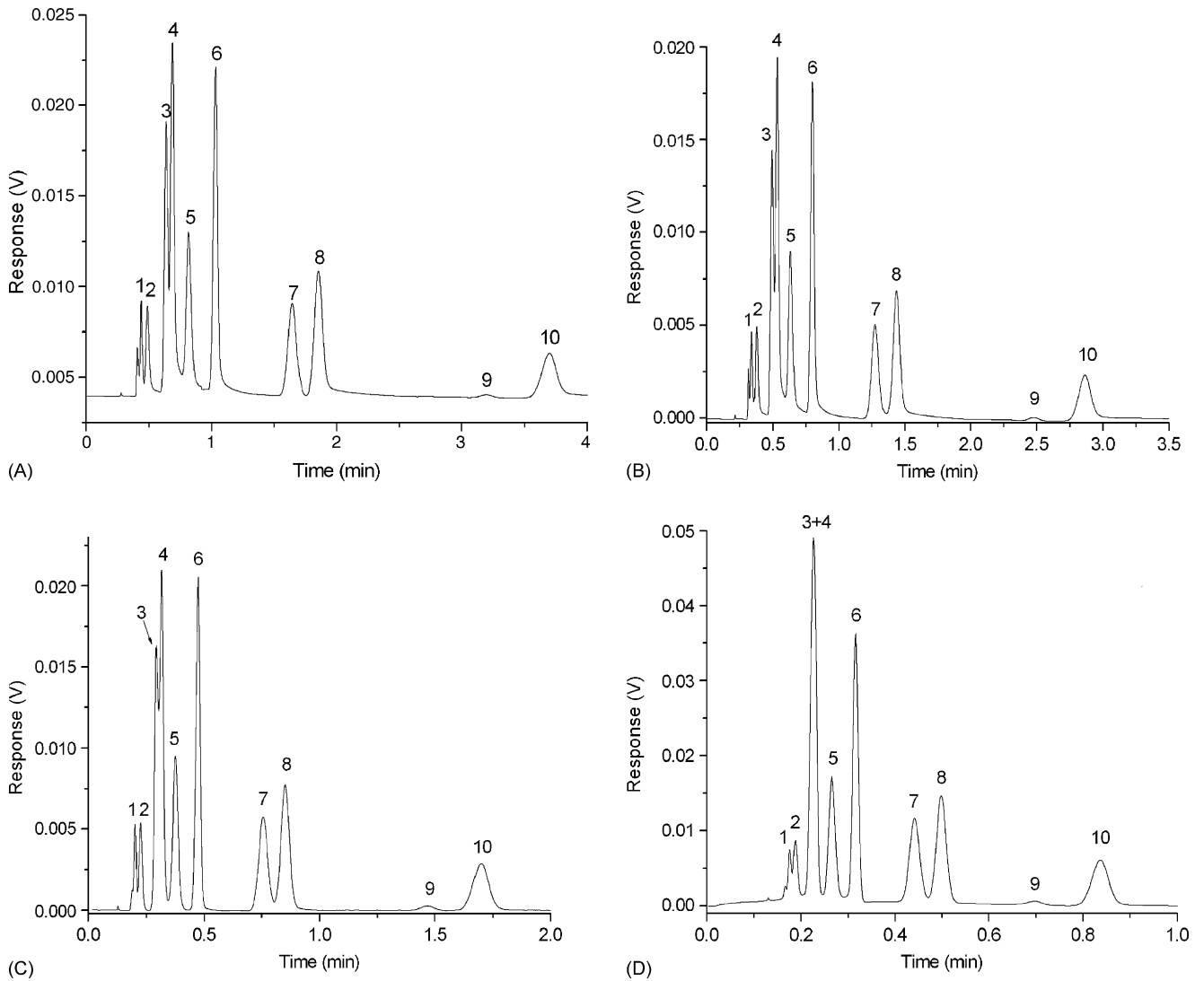


Fig. 7. Chromatogram of a test sample mixture of organics on the MXT 1701 column at: (A)  $T=40^{\circ}\text{C}$ ,  $P_i=1.4$  bar and  $P_o=1$  bar; (B)  $T=40^{\circ}\text{C}$ ,  $P_i=1.8$  bar and  $P_o=1$  bar; (C)  $T=40^{\circ}\text{C}$ ,  $P_i=1.8$  bar and  $P_o=0.15$  bar; (D).  $T=60^{\circ}\text{C}$ ,  $P_i=1.8$  bar and  $P_o=0.15$  bar. Legend: 1: methane; 2: acetaldehyde; 3: pentane; 4: pentyne; 5: ethanol; 6: hexane; 7: acetonitrile; 8: heptane; 9: benzene; 10: octane.

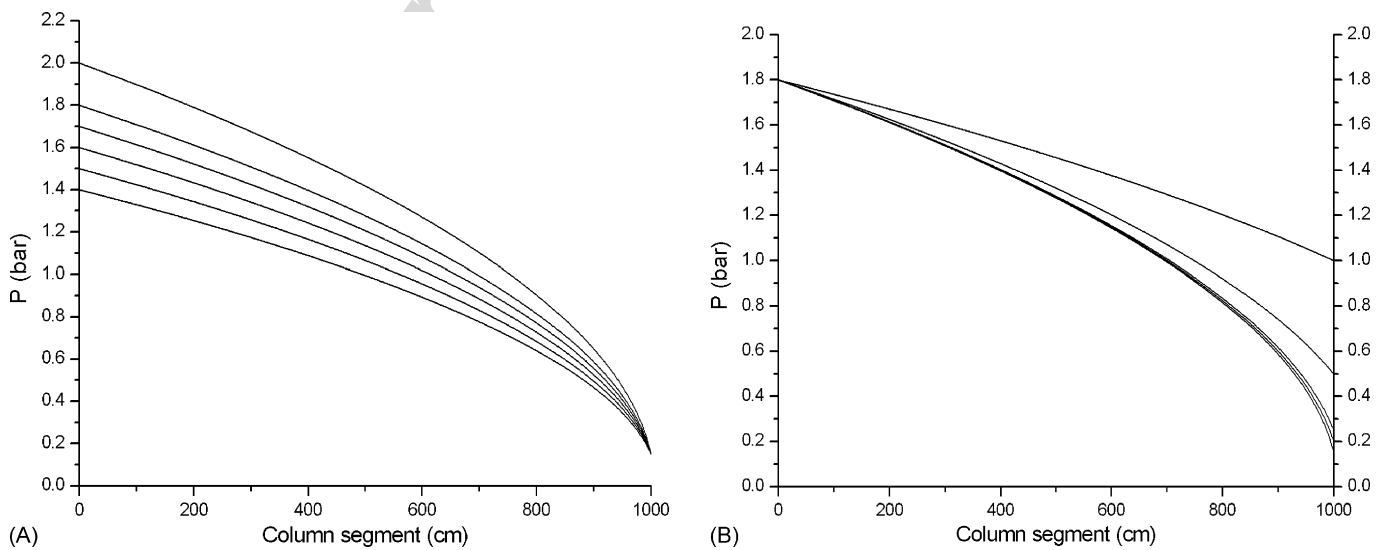


Fig. 8. Plot of the pressure inside a column of 10 m length for: (A) different  $P_i$  values and  $P_o=0.15$  bar; (B)  $P_i=1.8$  bar and different  $P_o$  values.

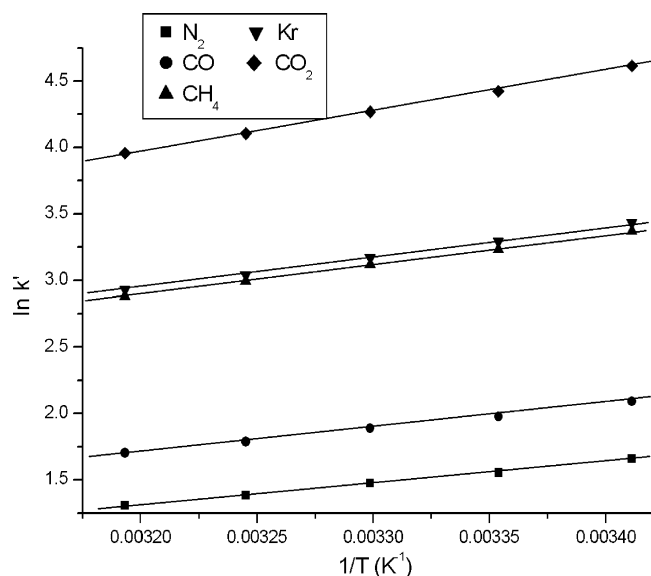


Fig. 9. Plot of  $\ln(k')$  as a function of  $1/T$  obtained for the Carboxen column.

compounds to be analyzed by each column (Fig. 9 and Table 2). These values were determined both at  $P_o = 1$  bar and 0.15 bar, and the obtained results were similar because thermodynamics only depends on the operating temperature value. These enthalpies therefore should enable to determine the retention time of the compounds at the effective space operating temperature. Moreover, in the case of a defection of the temperature sensors, they could be used as a mean to retrieve the operating temperature from the chromatograms. It can be noticed that the values of the enthalpies found for Carboxen 1000 column are close to that determined during the development phase of the experiment [33,11], meaning, once again, that this column did not suffer from any aging. Unfortunately, such a set of data was not obtained for the two other columns and no comparison can be achieved.

Regarding the separation, no significant influence was observed for the Carboxen 1000 and glassy carbon columns. Their targeted compounds remain well separated within the limited time of analysis, meaning that these columns are well suited for the targeted separation even in case of temperature shift in

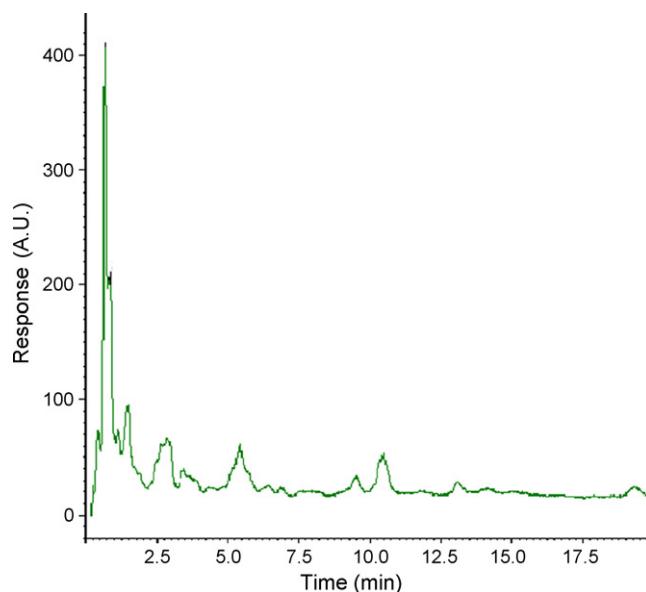


Fig. 10. Analysis of products of pyrolysis of Titan's aerosols analogues with the MXT 1701 column. Operating conditions:  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $P_i = 1.8$  bar,  $P_o \approx 0$  bar, split ratio = 1:100.

the in situ experiment. For the MXT 1701 column, the range of temperature is larger and the temperature increase from 40 to  $60^\circ\text{C}$  favor the coelution of the closest compounds (Fig. 7C and D), but also the decrease of the time of analysis (a factor of 2 in the case of the tested mixture). We see in the test case that the increase of coelution is more particularly important with the less retained compounds. A particular effort should have therefore to be done in the interpretation of this part of the chromatogram obtained at  $60^\circ\text{C}$ . But we can expect that the number of species to be poorly retained by this column at  $60^\circ\text{C}$  should be limited, as this temperature is devoted to be used when analyzing products of pyrolysis of organic aerosols (Fig. 10). These pyrolysates should be mainly composed of rather retained compounds such as aromatics and long aliphatic organic chains [16,34,35]. Therefore, the benefit made on the time of analysis in this case is greater than the loss of resolution which could be observed for the less retained compounds, because it should enable to detect much more compounds than at  $40^\circ\text{C}$ .

Table 2  
Adsorption and dissolution enthalpies calculated on the three flight columns from the plot of  $\ln(k') = f(1/T)$  from experimental data

Carboxen 1000		Glassy carbon		MXT1701	
Compound	$\Delta H$ (kJ/mol)	Compound	$\Delta H$ (kJ/mol)	Compound	$\Delta H$ (kJ/mol)
$\text{N}_2$	14.35	$\text{CH}_4$	22.25	Acetaldehyde	22.25
$\text{CO}$	15.7	$\text{C}_2\text{H}_2$	29.51	Pentane	23.45
$\text{CH}_4$	19.6	$\text{C}_2\text{H}_4$	29.51	Pentyne	25.42
$\text{Kr}$	19.82	$\text{C}_2\text{H}_6$	32.77	Ethanol	29.82
$\text{CO}_2$	24.77			Hexane	27.28
				Acetonitrile	28.06
				Heptane	31.59
				Benzene	30.31
				Octane	35.49

The least square regression was used to plot the theoretical evolution, and in all the cases, the regression coefficients ( $R^2$ ) obtained was greater than 0.999.

### 3.2.4. Implications of operating conditions on the analysis

In a global point of view, the variation of the inlet and outlet column pressures does not seem to have a critical influence on the separation power of the compounds, except for the nearly coeluted ones which become totally coeluted when decreasing the outlet pressure. This is in agreement with theoretical studies showing the secondary role of the pressure drop magnitude on resolution [36,37]. This means that during the descent of the probe into the Titan's atmosphere, the variation of the atmospheric pressure will not play a role on the separation of the analyzed species. The same for the slight inlet pressure deviation which could occur. However, these pressure variations play a significant role on the time of analysis and therefore, on the species which can be analyzed at the different altitudes by GC: the more the probe will be close to the surface, and the more the retention will increase. As a consequence, the concerned species, such as CO<sub>2</sub> with the Carboxen column and various organics with the MXT1701 column could not have been chromatographically analyzed at the lower altitudes compared with the higher ones.

Moreover, the outlet pressure should not have had a significant impact on the analysis of the first two gaseous samples, because the outlet pressure remains below 0.2 bar (for which retention is nearly unchanged). But for the following analysed samples, the pressure should have increased, resulting in an increase of the time of analysis. It also appears that the outlet pressure should have increased during these analyses (Fig. 1). Hence, the GC pressure drop should vary and the carrier gas velocity too during an analysis, resulting in a kind of programming pressure analysis. This behaviour was not in the scope of this study, but it should have to be investigated in the future in order to reconstruct the chromatographic behaviour for these samples.

It means for the GC–MS experiment analyzes that during the descent, the separation power should have increased, resulting in a better separation of the species. In counterpart, their analysis time should have increased, resulting in a decrease of the sensitivity and in the number of species which can be analysed by the fixed GC time of analysis.

### 3.3. Separation properties under the nominal operating conditions

Chromatographic separation properties were estimated under the flight operating conditions. Even if tests were led under different conditions, the global separation is found to be the same as that of the previous calibration campaign: the Carboxen 1000 column separates most of the targeted compounds, except nitrogen and argon which are coeluted. Argon is an important specie as it is thought to be a complementary gas in the atmospheric composition to explain the mass of the atmosphere, its detection and identification is therefore of primary importance. In this case, the use of the mass spectrum will therefore be required to differentiate Argon from nitrogen. However, the most important separation to be achieved by this column deals with CO and N<sub>2</sub>. Indeed, CO is the primary driver of the oxygenated chemistry and it cannot be discriminated from N<sub>2</sub> by the quadrupole flight

mass spectrometer. The results of this study show that these two species are completely separated even at low concentration levels of CO in N<sub>2</sub>, i.e. 0.1 % with the TCD which is less sensitive than a mass spectrometer. This result is valid whatever the outlet pressure is, resolution between the two peaks being greater than 1.5. The column therefore fulfils its primary objective. Then, all the targeted species are eluted within the duration of a run (13 min) at the exception of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and Xe, even at low outlet column pressure. This is not a big issue because C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> is rather targeted by the glassy carbon column (see below). Only the case of Xe can be critical but its analysis by direct MS, if present in the Titan's atmosphere, does not raise problem.

The glassy carbon column is dedicated to the separation and analysis of C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub> hydrocarbons with a specific target on the C<sub>2</sub> hydrocarbons which are among the most important primary photochemical products of the Titan's atmosphere, which determines the evolution of the atmospheric chemistry. It is therefore of primary importance to quantify their relative amount in the atmosphere. The results show that CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> are well separated from the other species, but that C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> are totally coeluted, whatever the conditions are. In comparison with data previously collected [11,12], it is shown that compounds are coeluted whereas there were not when using He as the carrier gas and ambient atmospheric pressure [11], and they were under low outlet column pressure [12], but previous measurements were achieved at P<sub>1</sub> = 1.45 bar. *k'* values were found identical between these two calibrations if *k'* are taken at 28 °C instead of 30 °C in this study. This is because of the temperature deviation from an instrument to another but the coherence between the values are good. It should mean that the separation properties of the column were not altered with time. As a consequence, the efficiency has a strong role in the separation of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and it is shown that GC probably should not have been able to separate C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. MS should therefore be required for a clear identification and quantitation. Finally, during a single run (13 min), the column effectively enables the elution of HCs containing from 1 to 3 carbon atoms. It is possible that butyne could also be analysed during this time but we were not able to test this. It should be particularly true at low outlet pressure since the retention times of C<sub>3</sub> compounds are very short (2 min<). It can be noticed that propane was not detected under these conditions due to the lack of sensitivity of the detector in this case.

The MXT 1701 column is dedicated to the analysis of the organics containing more than two carbon atoms, and more particularly, to the pyrolysis products provided by the ACP experiment. Its characteristics were then defined as a compromise between the analysis of simple aliphatic molecules (such as hydrocarbons, nitrile) probably present under gaseous form in the Titan's atmosphere, and more complex molecules such as aromatics or "heavy" aliphatic molecules which can be produced by the ACP experiment. This explains why simple molecules are quite low retained, possibly forming a crowded first part chromatogram, whereas aromatics are more retained and only possibly analyzed within 13 min.

Finally, it can be concluded that the possible columns aging did not influence significantly their analytical properties since the obtained results are quite consistent with those obtained

during the development phase of the experiment and the primary calibration of the columns achieved just after the probes launch in 1998. Both the columns efficiency and separation power were kept constant during the past 7 years. Obviously, the spare columns were not submitted to the same conditions as those of the flight columns since they were kept during the last 6 years in an inert atmosphere of N<sub>2</sub>, but their inertness, specially that of liquid stationary phases was never tested under laboratory conditions. These results therefore enable to be confident in the good aging of the stationary phases in the flight experiments.

#### 4. Conclusion

The three columns selected for the GC–MS experiment of the Huygens probe are demonstrated to be capable to analyze and separate most of the targeted compounds from the permanent gases to high molecular weight hydrocarbons and nitriles, within the operating conditions imposed by the instrument conception and the environment. In spite of possible changes of the nominal operating conditions and of the external pressure, data collected in laboratory and the resulting behavior model should be of primary help for the identification of the eluted species, complementary to the mass spectrometer data. They also provide information on the fundamental chromatographic behavior in a field of investigation which is poorly experimentally investigated. These tests also showed that in spite of several years of storage, the columns do not suffer from aging, which is of primary interest for long term space missions such as Rosetta.

The data acquired by the GC–MS experiment in January 2005 are still under treatment, and the data collected during the presented study can be used as a reference for the chromatographic interpretation. It remains that refined calibration could be required in a near future to simulate the fluctuation of the outlet column pressure during a GC analysis, especially at the lowest altitude when the pressure significantly increases, and also to estimate the exact instrumental capability by using spare models of the flight models present in our laboratories.

#### Acknowledgements

Thanks are due to D. Meunier, D. Coscia, and L. Soldani from LISA for their help at the laboratory.

This work was supported by a grant from the French Space Agency (Centre National d'Etudes Spatiales).

G.F. benefitted of an exchange grant between Italy and France.

#### References

[1] A. Coustenis, F. Taylor, Titan—The Earth like Moon, World Scientific Publishing, 1999.  
[2] Y.L. Yung, M. Allen, J.P. Pinto, *Astrophys. J. Supp. Ser.* 55 (1984) 465.

[3] Y.L. Yung, *Icarus* 72 (1987) 468.  
[4] D. Toublanc, J.P. Parisot, J. Brillet, D. Gautier, F. Raulin, C.P. McKay, *Icarus* 113 (1995) 2.  
[5] C.P. McKay, A. Coustenis, R.E. Samuelson, M.T. Lemmon, R.D. Lorenz, M. Cabane, P. Rannou, P. Drossart, *Planet. Space Sci.* 49 (2001) 79.  
[6] F. Raulin, P. Coll, D. Coscia, M.C. Gazeau, R. Sternberg, P. Brunton, G. Israel, D. Gautier, *Adv. Space Res.* 22 (1998) 353.  
[7] A. Coustenis, B. Bezard, D. Gautier, *Icarus* 80 (1989) 54.  
[8] T. Encrenaz, *Planet. Space Sci.* 51 (2003) 89.  
[9] H. Niemann, S.K. Atreya, S.J. Bauer, K. Biemann, B. Block, G.R. Carignan, T.M. Donahue, R.L. Frost, D. Gautier, J.A. Haberman, D. Harpold, D.M. Hunten, G. Israel, J.I. Lunine, K. Mauersberger, T.C. Owen, F. Raulin, J.E. Richards, S.H. Way, *Space Sci. Rev.* 104 (2002) 551.  
[10] G. Israel, M. Cabane, J.-F. Brun, H. Niemann, S. Way, W. Riedler, M. Steller, F. Raulin, D. Coscia, *Space Sci. Rev.* 104 (2002) 435.  
[11] R. Sternberg, C. Szopa, D. Coscia, S. Zubrzycki, F. Raulin, C. Vidal-Madjar, H. Niemann, G. Israel, *J. Chromatogr. A* 846 (1999) 307.  
[12] V. Navale, D. Harpold, A. Vertes, *Anal. Chem.* 70 (1998) 689.  
[13] C. Szopa, R. Sternberg, F. Raulin, H. Rosenbauer, *Planet. Space Sci.* 51 (2003) 863.  
[14] C. Szopa, R. Sternberg, D. Coscia, F. Raulin, *Chromatographia* 56 (2001) 369.  
[15] P. Coll, D. Coscia, N. Smith, M.-C. Gazeau, S.I. Ramirez, G. Cernogora, G. Israel, F. Raulin, *Planet. Space Sci.* 47 (1999) 1331.  
[16] C. Szopa, G. Cernogora, L. Boufendi, J.J. Correia, P. Coll, *Planet. Space Sci.* 54 (2006) 394.  
[17] J.J. VanDeemter, *Nature* 181 (1958) 604.  
[18] G. Gaspar, R. Annino, C. Vidal-Madjar, G. Guiochon, *Anal. Chem.* 50 (1978) 1512.  
[19] F.W. Hatch, M.E. Parish, *Anal. Chem.* 50 (1978) 1164.  
[20] C.A. Cramers, G.J. Scherpenzeel, P.A. Leclercq, *J. Chromatogr.* 203 (1981) 207.  
[21] P.A. Leclercq, G.J. Scherpenzeel, E.A.A. Vermeer, C.A. Cramers, *J. Chromatogr.* 241 (1982) 61.  
[22] C. Szopa, R. Sternberg, D. Coscia, F. Raulin, C. Vidal-Madjar, *J. Chromatogr. A* 904 (2000) 73.  
[23] A. Aflalaye, PhD thesis, University PVDM, Paris XII, Créteil (France), 1997.  
[24] G. Guiochon, C.L. Guillemin, *Quantitative Gas Chromatography (J. Chromatogr. Libr., vol. 42)*, Elsevier, Amsterdam, 1988.  
[25] N. Sellier, G. Guiochon, *J. Chromatogr. Sci.* 8 (1970) 147.  
[26] J.C. Giddings, *Nature* 191 (1961) 1291.  
[27] B.N. Khare, C. Sagan, W.R. Thompson, E.T. Arakawa, F. Suits, T.A. Callcott, M.W. Williams, S. Shrader, H. Ogino, T.O. Willingham, B. Nagy, *Adv. Space Res.* 4 (1984) 59.  
[28] P. Ehrenfreund, J.J. Boon, J. Commandeur, C. Sagan, W.R. Thompson, B. Khare, *Adv. Space Res.* 15 (1995) 335.  
[29] J.C. Giddings, *Anal. Chem.* 34 (1962) 314.  
[30] P.F. Varadi, K. Etre, *Anal. Chem.* 35 (1963) 410.  
[31] S.R. Palamand, D.O. Thurow, *J. Chromatogr.* 40 (1968) 152.  
[32] U.R. Bernier, R.A. Yost, *J. Chromatogr. Sci.* 31 (1993) 358.  
[33] A. Aflalaye, R. Sternberg, D. Coscia, F. Raulin, C. Vidal-Madjar, *J. Chromatogr.* 761 (1997) 195.  
[34] B.N. Khare, C. Sagan, W.R. Thompson, E.T. Arakawa, F. Suits, T.A. Callcott, M.W. Williams, S. Shrader, H. Ogino, T.O. Willingham, B. Nagy, *Adv. Space Res.* 4 (1984) 59.  
[35] P. Ehrenfreund, J.J. Boon, J. Commandeur, C. Sagan, W.R. Thompson, B. Khare, *Adv. Space Res.* 15 (1995) 335.  
[36] J.C. Giddings, *Anal. Chem.* 36 (1964) 741.  
[37] P.A. Leclercq, C.A. Cramers, J. High Resolut. Chromatogr. *Chromatogr. Commun.* 10 (1987) 269.

# PAMPRE: A dusty plasma experiment for Titan's tholins production and study

Cyril Szopa<sup>a,\*</sup>, Guy Cernogora<sup>a</sup>, Laifa Boufendi<sup>b</sup>, Jean J. Correia<sup>a</sup>, Patrice Coll<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Service d'Aéronomie, UMR CNRS 7620, IPSL, UVSQ, UPMC, Réduit de Verrières BP 3, 91371 Verrières le Buisson cedex, France

<sup>b</sup>GREMI, UMR CNRS 6606, Université d'Orléans, 45067 Orléans, Cedex, France

<sup>c</sup>LISA, UMR CNRS 7583, Université de Paris Val de Marne, 94010 Créteil, France

Received 16 August 2004; received in revised form 22 December 2005; accepted 22 December 2005

Available online 8 February 2006

## Abstract

Organic aerosols play a significant role in the properties and evolution of Titan's atmosphere. But our knowledge of them and their physico-chemical mechanisms of formation and evolution are currently limited to a few data obtained by Titan observations from the Earth or from space probes. For this reason, laboratory experiments are developed to simulate the atmospheric chemistry and produce analogues of these aerosols in order to understand better their properties and how they are formed. The plasma discharges are the most efficient devices for the production of such analogues. However, the existing plasmas simulations introduce experimental biases compared with the conditions of aerosols production in Titan's atmosphere: chemistry is induced by electrons instead of photons; the solid analogues are produced and deposited on solid surfaces; direct analysis of the particles inside the reactive chamber is not easy. In order to avoid some of these experimental problems, we have developed another method of production of Titan's aerosols analogues. It is based on a capacitively coupled radio-frequency (RF) cold plasma system at low pressure in a  $N_2-CH_4$  gaseous mixture. In this plasma, solid particles produced from the gas phase are in levitation, thus preventing any wall effect on their production, and allowing the study of the formation and growth of the particles directly in the plasma. Moreover, the electron energy distribution of this plasma can be compared with the solar spectrum. This article describes the RF plasma experiment and presents the first results obtained with an initial  $N_2-CH_4$  (90:10) gaseous mixture which produced our first studied analogues of Titan's aerosols.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Titan; Tholins; Aerosols; Physico-chemical properties; Laboratory simulation; Cold plasma

## 1. Introduction

Titan's atmosphere is known to contain a large amount of aerosols. They are produced by an organic chemistry induced by solar UV irradiation and also by energetic particles bombardment of the major gaseous atmospheric compounds:  $N_2$  and  $CH_4$ . Some observational data provided information about the distribution, size and optical properties of the aerosols (Tomasko and Smith,

1982; Rages et al., 1983; West et al., 1983; Hunten et al., 1984; Samuelson, 1985; West and Smith, 1991). But these rare direct data are not sufficient to determine the physico-chemical properties of these organic aerosols and to understand how they are formed. For this reason, several laboratory experiments have already been developed to produce analogues of Titan's aerosols, also named "tholins" (this word originated from Greek " $\theta\alpha\lambda\omicron$ ", which means muddy). As photons seem to be the main source of energy deposition in Titan's atmosphere (Sagan and Thompson, 1984), light sources have been used. Some of these experiments form aerosols from the polymerisation of primary reaction products already detected in Titan's atmosphere (Coustenis et al., 1989; Hanel et al., 1981; Kunde et al., 1981), such as  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ , HCN or  $HC_3N$ .

\*Corresponding author. Tel.: +33 1 64 47 43 84; fax: +33 1 69 20 29 99.

E-mail addresses: [cyril.szopa@aerov.jussieu.fr](mailto:cyril.szopa@aerov.jussieu.fr) (C. Szopa),  
[guy.cernogora@aerov.jussieu.fr](mailto:guy.cernogora@aerov.jussieu.fr) (G. Cernogora),  
[Laifa.boufendi@univ-orleans.fr](mailto:Laifa.boufendi@univ-orleans.fr) (L. Boufendi),  
[pcoll@lisa.univ-paris12.fr](mailto:pcoll@lisa.univ-paris12.fr) (P. Coll).

In the UV-visible range, xenon arcs have been used (Podolak et al., 1979), and in the UV range, a mercury or a hydrogen lamp (Bar-Nun et al., 1988; Bar-Nun and Podolak, 1979; Clarke and Ferris, 1997; Dodonova, 1966; Podolak et al., 1979; Scattergood et al., 1992). In all these experiments, the short UV photons (energy  $<6.2$  eV for wavelengths  $<200$  nm) are not transmitted through the silica windows of the UV light sources. It thus eliminates energetic UV photons capable of photodissociating  $N_2$  (energy of dissociation = 9.76 eV). The presence of nitrogen atoms is however essential to start the production of nitrogen-containing compounds. To overcome this difficulty, the photochemistry experiments start with initial gaseous mixtures including nitrogen-containing organics (detected in Titan's atmosphere, like HCN and  $HC_3N$ ) instead of molecular nitrogen (Podolak et al., 1979; Clarke and Ferris, 1997; Clarke et al., 2000; Tran et al., 2003). Moreover, the production of tholins by this way is time consuming. Other teams have used electrical discharges (plasmas) to simulate the production of analogues of Titan's aerosols. In these plasmas produced in  $N_2$ - $CH_4$  gaseous mixtures representative of the main composition of Titan's atmosphere,  $N_2$  is dissociated. Several "electrical discharges"-type plasmas, producing large amounts of tholins, have been used, for instance: sparks discharges (DeVanssay et al., 1995), radio-frequency (RF) inductive coupled plasma (ICP) discharges (Khare et al., 1984a; Thompson et al., 1991; McKay, 1996; Imanaka et al., 2004), direct current (DC) discharges (Coll et al., 1999a), or corona discharges (Ramirez et al., 2001). Other experiments have also been carried out to simulate Titan's atmospheric chemistry with laser or  $\gamma$ -rays irradiations (Gupta et al., 1981; Scattergood et al., 1989). In all these plasma devices, the tholins are mainly deposited as thin films on the reactor wall or on a substrate surface, when in Titan's atmosphere, solid aerosols are produced only in the presence of gas. The presence of such solid surfaces could therefore be a catalyst for tholins' formation, and could introduce bias in their properties compared to a production in volume. Moreover, these techniques do not allow an in situ observation of tholins' production and growth. In order to avoid these problems, we propose a laboratory simulation for the production of Titan's tholins in large amounts, without wall effects. This experiment also allows the survey of production and growth of the tholins directly inside the reactive chamber. The experimental set-up is an RF capacitively coupled plasma originally used for microelectronic processes. These plasmas are known to produce dust under particular conditions. This experiment, named PAMPRE (French acronym for Production d'Aérosols en Microgravité par Plasma REactifs – Aerosols Production in Microgravity by REactive Plasma), is devoted to the study of tholins produced from a  $N_2$ - $CH_4$  gaseous mixture (Cernogora et al., 2001), and their formation, growth and aggregation in the plasma. This article presents the first results obtained with this experiment.

## 2. Why simulating photochemistry with low-pressure plasma discharges?

As already mentioned, the phenomena we want to reproduce in the laboratory are mainly generated by photochemistry in Titan's atmosphere, i.e. by UV photolysis of nitrogen and methane and the subsequent photochemistry. Electrons from Saturn's magnetosphere can also contribute to this chemistry to a less significant extent (Sagan and Thompson, 1984). In plasma discharges, the molecular dissociation of  $CH_4$  and  $N_2$  is due to electron impact.

A description of the main phenomena occurring in electrical plasmas discharge can be found for instance in books written by Roth (1995) or Lieberman and Lichtenberg (1994). In the electrical plasmas used for tholins' production, the pressure (of the order of 100 Pa) and the electric current (less than a few hundreds mA) are low. In these conditions, electrons' density is very low compared with the neutral gas density. So, electrons' mean free path is controlled by neutral gas collisions and then is a function of the total gas pressure. The electrons are accelerated in the electric field ( $E$ ) and their mean energy is a function of the ratio of the electric field over the total neutral gas density ( $N$ )  $E/N$ . Due to the electrons to neutral gas mass ratio, the electrons' energy loss by elastic collisions is weak and, thus, the neutral gas heating too. Hence, the gas temperature is only slightly higher than the room temperature and the plasma is named "cold plasma". The plasma has to reach high pressure (on the order of atmospheric pressure) and high current (a few amperes) to have an efficient neutral gas heating. When elastic collisions have a weak effect on the electrons' energy, they change the electron speed direction, and after a few collisions, the energy distribution function is isotropic. Then, the relevant parameter is the electrons' energy rather than their velocity.

In weakly ionised plasmas, electrons lose their energy by inelastic collisions with neutral gas. These collisions induce the chemistry in the plasma. Then, the electron energy distribution function (EEDF) depends on the  $E/N$  ratio and on the gas composition (energy loss by inelastic collisions depends on the molecules involved). In discharges,  $E$  depends on the pressure and on the plasma geometry (typically radius for cylindrical discharges) (Ingold, 1978). It is clear that, for a given electric field, electrons' energy decreases when the pressure increases. The electrons' temperature typically ranges from 1 to 10 eV (Roth, 1995). If we suppose a Maxwell Boltzman (MB) distribution, the EEDF is given by the following equation:

$$f(E_n) = n_e \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT_e)^{3/2}} \sqrt{E_n} \exp\left(-\frac{E_n}{kT_e}\right), \quad (1)$$

where  $E_n$  is the electron energy,  $n_e$  is the electron density and  $T_e$  is the electron temperature.



Fig. 1 presents two MB EEDF calculated for electron temperatures of 1 and 2 eV, for an arbitrary electron density in order to normalise their maximum to 1. They are compared with a typical measured solar spectrum (Thuillier et al., 2003) also plotted in arbitrary units to normalise the maximum to 1. Threshold for  $N_2$  dissociation, CN and  $N_2$  excitation and cut-off of silica optical windows are indicated. Even if photochemistry and electron chemistry are different, some similarities exist in terms of energy range. Nevertheless, Fig. 1 shows that the proportion of energetic electrons is strongly dependant on the mean electron energy. Then, electronics reactions can be less or more efficient as photonics reactions. It is then important to determine the EEDF to understand the plasma chemistry. The MB modelling is however a crude approximation of the EEDF. In nitrogen plasma, the EEDF is indeed not maxwellian (Nighan, 1970), and it is strongly coupled with the nitrogen ground vibrational state distribution (Loureiro and Ferreira, 1989).

In plasma discharges, the chemistry is initiated by inelastic electrons' impacts, which dissociate  $N_2$  and  $CH_4$  (Pintassilgo et al., 1999, 2001). Reactions' coefficients between molecules or radicals depend on the gas temperature mainly following the Arrhenius-type law. Electronics reactions coefficients depend on the EEDF and have to be calculated numerically from the reaction cross sections and the EEDF in the studied plasma conditions. This work is under progress and it will be presented soon.

Neutral atoms and radicals produced by electron impacts react in the gas phase in a similar way as in photochemistry (Lara et al., 1994; Toubiane et al., 1995; Yung et al., 1984). In plasma modelling (Pintassilgo et al., 2001),  $C_2H_2$  and HCN are supposed to be the precursor for the formation of solid particles. From a qualitative

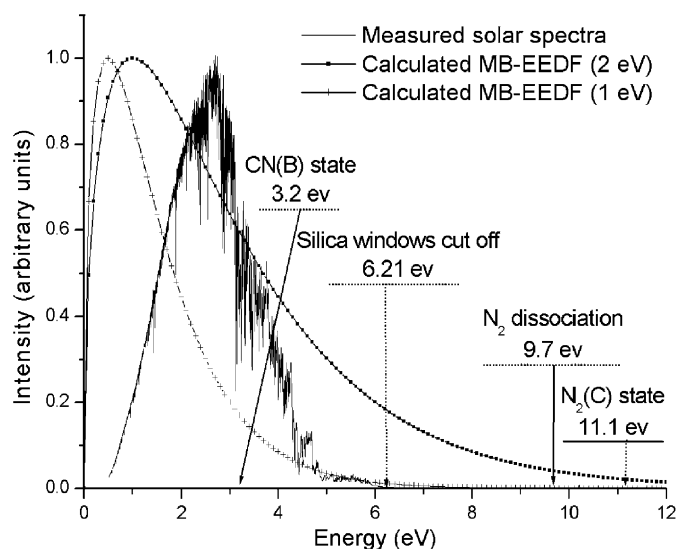


Fig. 1. Measured solar spectrum (Thuillier et al., 2003) compared with two Maxwellian electron energy distribution functions of the plasma at 1 and 2 eV.

point of view, one can thus consider that plasma discharges could be a way to simulate Titan's aerosols. It should be pointed out that all the molecules detected in Titan's atmosphere have been produced in plasma discharges experiments, as, for instance,  $C_4N_2$  (Coll et al., 1999b), which has never been observed in UV irradiation experiments.

### 3. Why using a capacitive coupled RF plasma discharge?

Capacitive coupled RF plasma discharges are now commonly used as industrial silicon processes for the production of microelectronic compounds (Roth, 1995). In these devices, the discharge is produced between plane electrodes inside the plasma. For some processes, the plasma is produced in a gaseous mixture of argon and silane ( $SiH_4$ ), argon being the source of electrons and reactive species being produced from silane dissociation. In this type of RF devices, it has been observed that dust particles are produced and stay in levitation between the electrodes (Spears et al., 1986, 1988). This phenomenon is well studied, and, even if all is not well understood, it is known that dust particles are electrically charged. As the electric field between the electrodes is vertical, dust particles are maintained in levitation in the gas phase by the electrostatic force. Therefore, the particles grow in the gas between the electrodes until their weight becomes dominant compared with the electrostatic force. Then, they are deposited on the electronic components and damage them. In order to prevent this dust production, numerous studies were carried out (Bouchoule, 1999; Boufendi and Bouchoule, 1994; Garscadden et al., 1994; Dutta et al., 1995). It has been shown that dust size ranges from 10 nm to a few micrometers depending on the discharge conditions and duration (Boufendi et al., 1993). These dust particles have the same size as tholins (Bar-Nun et al., 1988; Clarke and Ferris, 1997; Coll et al., 1999a; Scattergood et al., 1992) or Titan's atmospheric aerosols (Rages et al., 1983; West and Smith, 1991).

Therefore, in capacitive RF coupled plasma, particles in levitation grow in the gas without any interaction with the reactor walls, when in other plasma discharges (sparks, DC, RF inductive coupled discharges) solid products are deposited as films on solid surfaces (Coll et al., 1997). Thus, capacitive RF plasma provides opportunities to study Titan's tholins growing in volume, as well as their evolution in the gas phase, even if the significant electrical charge of the particles in the plasma, which is probably much higher than that of the Titan's aerosols (Bakes et al., 2002), could introduce biases in these mechanisms. Moreover, it was previously underlined that the EEDF is strongly coupled via inelastic collisions to the gas mixture and the gas pressure. Then the plasma chemistry can be changed within a wide range of conditions, thus enabling to investigate the influence of the operating conditions on tholins' properties.

#### 4. Experimental set-up and analyses protocol

The experimental set-up is presented in Fig. 2. The reaction chamber is a stainless-steel cylinder of 30 cm diameter and 40 cm height. The polarised electrode is of 10 cm diameter and the plasma is confined by a grounded metallic grid cage of 10 cm diameter. The electrodes' configuration is in agreement with the "GEC RF Reference cell" (Hargis et al., 1994). This configuration was chosen as a standard for the RF plasma in order to compare experimental and modelling results of all the teams working on this topic.

In order to have a homogeneous laminar gas flow in the plasma, the initial gas mixture is injected through a shower-type polarised electrode and pumped by a primary vacuum pump (Alcatel). A glass vessel surrounds the cage to trap the aerosols. The pumping speed is controlled by a throttle valve and the pressure is measured by a capacitance gauge (MKS). Before each experiment, the chamber is pumped down to  $10^{-5}$  mbar (measured with a Penning gauge) with a turbomolecular pump (Alcatel). The mixing ratio can be tuned from 0% to 10% of  $\text{CH}_4$  by mixing high-purity nitrogen (>99.999%) with premixed  $\text{N}_2$ - $\text{CH}_4$  mixture (10%  $\text{CH}_4$ , purity >99.999%) (Air Liquide) by two gas mass flow controllers (MKS).

The RF power is provided by an RF generator (Sairem) through a tuning match box. The total power can be raised up to 100 W. The match box is an impedance adaptor between the RF generator and the plasma designed to reduce the reflected power. Incident and reflected powers are measured in order to determine the RF power absorbed by the plasma. With our experimental device, the RF discharge can work for a total pressure ranging from about 0.2 to 10 mbar.

Optical apertures are placed all around the chamber for in situ optical emission spectroscopy (OES). Light emitted from the plasma is collected through a silica window by a silica optical fibre and transmitted to a UV-visible 60 cm

focal length monochromator (Jobin Yvon). The dispersed light is detected with a CCD detector (Hamamatsu).

Other optical apertures are dedicated to laser observation of the solids aerosols. Illumination of the plasma with a green (532 nm) laser has clearly shown the presence of particles floating in the inter-electrodes area.

A glass vessel, of 20 cm diameter and 20 cm high, surrounds the confining cage grid. The solid particles, ejected out of the plasma, pass through the metallic grounded grid. They are then deposited on the glass vessel and form little dust piles, like sand piles, without any bonding with glass. This dust production characterises capacitive plasma from the others where a thin film is deposited on the reactor wall (Coll et al., 1999a) or on a solid substrate placed inside the plasma (Imanaka et al., 2004).

When a dust production experiment is achieved, typically between 8 and 32 h, the reactor is opened to ambient air and aerosols are transferred from the glass vessel to chemically inert microvials. The vials are sealed and samples submitted for different analyses.

Morphology and size of particles are investigated by scanning electron microscopy (SEM) coupled with electron diffusive spectroscopy. With this aim, aerosols are deposited on an aluminium plate, and they are coated with a thin layer (20 nm) of carbon to make their surface electrically conducting. Then, observations are achieved with an SEM (Jeol) equipped with an X-ray detector (Ausset, 1996).

Molecular composition is also investigated, using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (pyr-GC-MS). Sampling consists in filling quartz tubes (0.5 mm diameter) with particles. These tubes are then introduced into an oven-type pyrolyser (Pyrojector II from SGE) heated at 650 °C. The pyrolyser is directly coupled with a splitless syringe injector port of a gas chromatograph-mass spectrometer (type Saturn II from Varian Inc.) and flowed by a carrier gas (He). Thus, all the gaseous phase evolving from the aerosols is instantly transferred to the GC. The

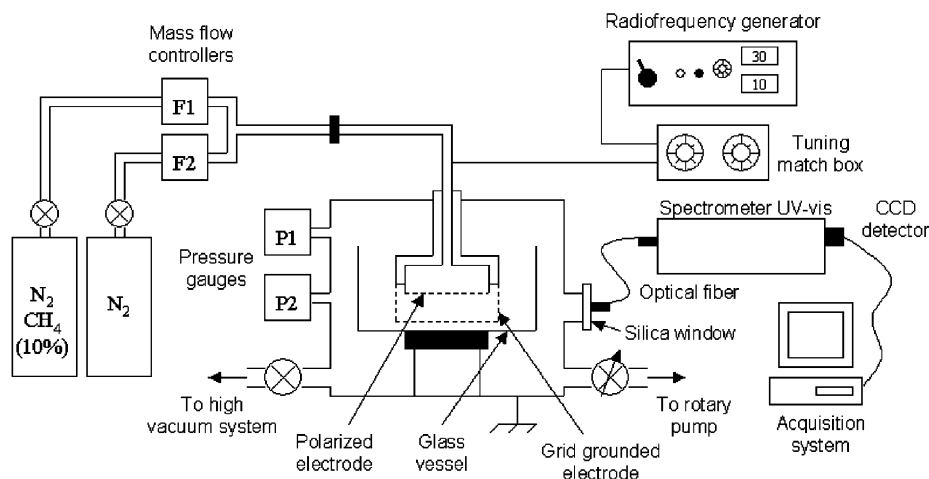


Fig. 2. Experimental set-up.

analyses were achieved with a PoraPLOT Q (Varian Inc.) chromatographic column under temperature programming conditions.

## 5. Optical spectroscopy of the reactive plasma

As all the electrical discharges emit light, OES is a powerful tool to investigate plasmas. With this technique it is possible to deduce characteristic plasma parameters (Neumann, 1975). Line emissions are due to inelastic electronic collisions on atoms, molecules or ions, which are populated on radiative states and then emit the lines following such reactions:



In a  $N_2$ – $CH_4$  mixture,  $M$  is neutral or ionised nitrogen or any atom or radical present in the plasma.

Low-pressure plasmas are optically thin, and the observed lines intensities  $I(\lambda)$  are proportional to the density of molecules following the equation

$$I(\lambda) \propto n_e[M]k_e(T_e), \quad (4)$$

where  $n_e$  is the electron density,  $[M]$  is the observed species density and  $k_e(T_e)$  is the coefficient of reaction (2). This coefficient is strongly dependant on the electron temperature, more precisely on the EEDF. As mentioned earlier, this coefficient has to be numerically calculated under the plasma conditions used. Therefore, by OES, it is possible to identify the presence of atoms, ions, molecules and radicals. As line intensities also depend on the electrons' temperature, OES is also a good tool to get information on this plasma parameter.

Figs. 3a and b present typical UV range spectra observed, respectively, in pure nitrogen and in a  $N_2$ – $CH_4$  (0.90:0.10) mixture with bands of (Pearse and Gaydon, 1976; Lofthus and Krupenie, 1977)

- the nitrogen Second Positive System (SPS)  $N_2(C^3\Pi_u, v') \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, v'') + h\nu(\text{SPS})$ ,
- the nitrogen First Negative System (FNS)  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v') \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v'') + h\nu(\text{FNS})$ ,
- the CN Violet System (VS)  $CN(B^2\Sigma, v') \rightarrow CN(X^2\Sigma, v'') + h\nu(\text{VS})$ .

Figs. 4a and b show in the red range emissions of

- the nitrogen First Positive System (FPS)  $N_2(B^3\Pi_g, v') \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+, v'') + h\nu(\text{FPS})$ , and
- the  $H_\alpha$  line at 656.28 nm.

These bands are observed in nitrogen discharges (Coitout et al., 1995; Cernogora et al., 1992), in  $N_2$ – $CH_4$  flowing discharges (Ricard et al., 1995; Cernogora et al., 1993) and in plasmas used for the production of Titan's tholins (Imanaka et al., 2004). It is clear that CN and  $H_\alpha$  are due to reactions of methane.

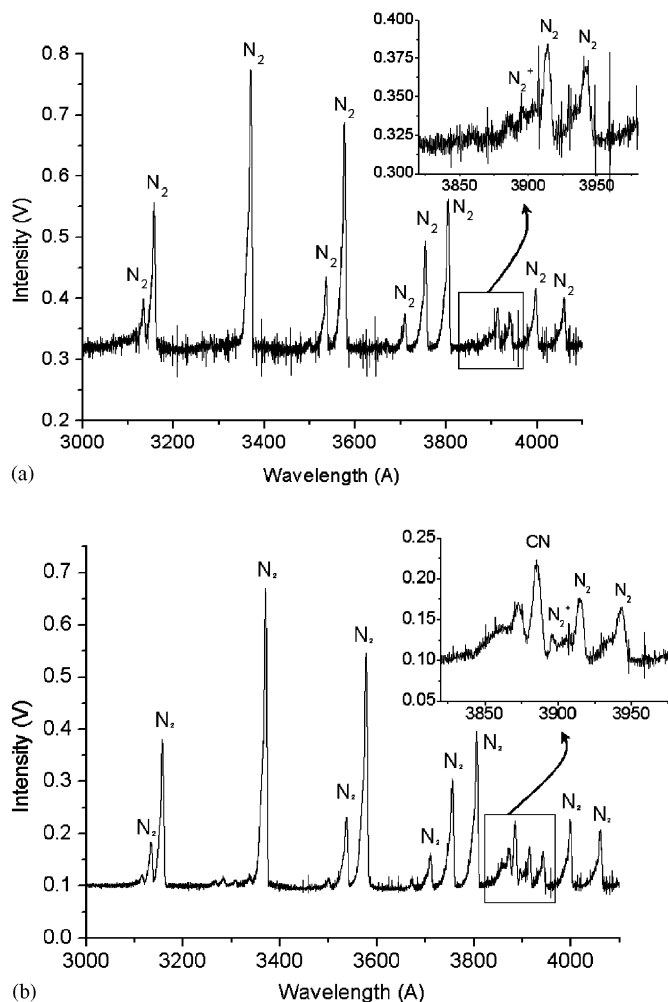


Fig. 3. UV-visible spectra observed for (a) a pure  $N_2$  plasma, and (b) a  $N_2$ – $CH_4$  (10%) mixture plasma.

Fig. 5a presents, in arbitrary units, the intensity of UV bands as a function of pressure for a given RF absorbed power (30 W), both for pure nitrogen and a  $N_2$ – $CH_4$  mixture (0.90–0.10). Two bands intensities of the SPS are plotted: the ( $v' = 0 - v'' = 2$ ) transition at 380.5 nm and the ( $v' = 1 - v'' = 3$ ) transition at 375.5 nm. We observe that these intensities increase with pressure, reach a maximum and then decrease. The variations are similar for the two bands. The maximum is reached for lower pressures in  $N_2$ – $CH_4$  mixture than in pure nitrogen. In an inductive coupled RF plasma, Imanaka et al. (2004) obtained an increase of the SPS with pressure. This fact points out that differences exist between the plasma devices used to produce Titan's tholins.

In low-pressure plasmas, when the ionisation degree remains constant, electron density increases with pressure. Moreover, as nitrogen dissociation remains low,  $N_2$  density also increases with pressure. Then Fig. 5a can be explained by Eq. (4) assuming that the  $k_e(T_e)$  coefficient decreases with pressure. This decrease is due to an EEDF evolution, probably mainly the EEDF tail for high-energy electrons. As a matter of fact, Fig. 1 shows that this EEDF tail is

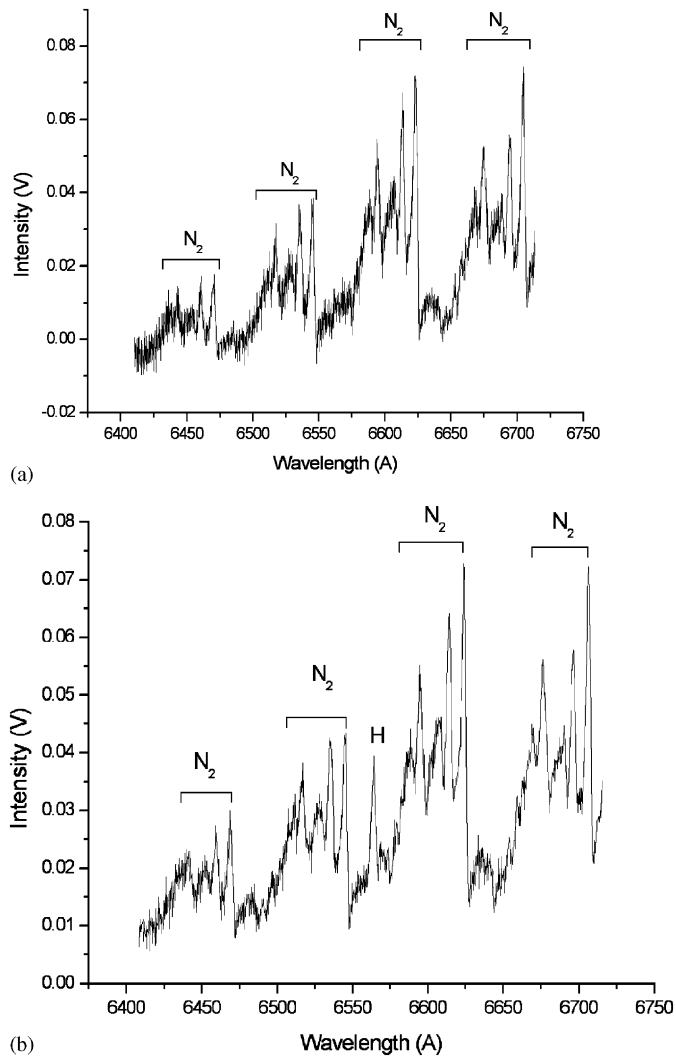


Fig. 4. Red spectra observed for (a) a pure  $N_2$  plasma, and (b) a  $N_2$ - $CH_4$  (10%) mixture plasma.

strongly dependent on the electron mean energy. This EEDF tail is depopulated when pressure increases (Nighan, 1970). Moreover, the presence of methane also has an influence on this EEDF.

In Fig. 5a the CN line intensity is also plotted. This intensity also verifies Eq. (4), where  $[M]$  is the CN density  $[CN]$  and  $k_e(T_e)$  is the rate coefficient for the population of radiative state  $CN(B)$ .

Fig. 6 presents the Gotrian diagram for the observed lines. It clearly shows that even if the observed photons are of the same energy range (for CN and SPS or for H and FPS), the radiative levels implied in the emission are very different. Thus, if low-energy electrons can induce CN emissions, high-energy electrons are needed for the  $N_2(C)$  population. This is also the case in the red range for H and the  $N_2(B)$  state. Therefore, the Gotrian diagram and Fig. 1 show that line emissions are strongly dependent on the EEDF tail.

In order to minimise the effect of  $k_e(T_e)$  variations for  $N_2$  and CN, we calculate the ratio of CN line over  $N_2$  one

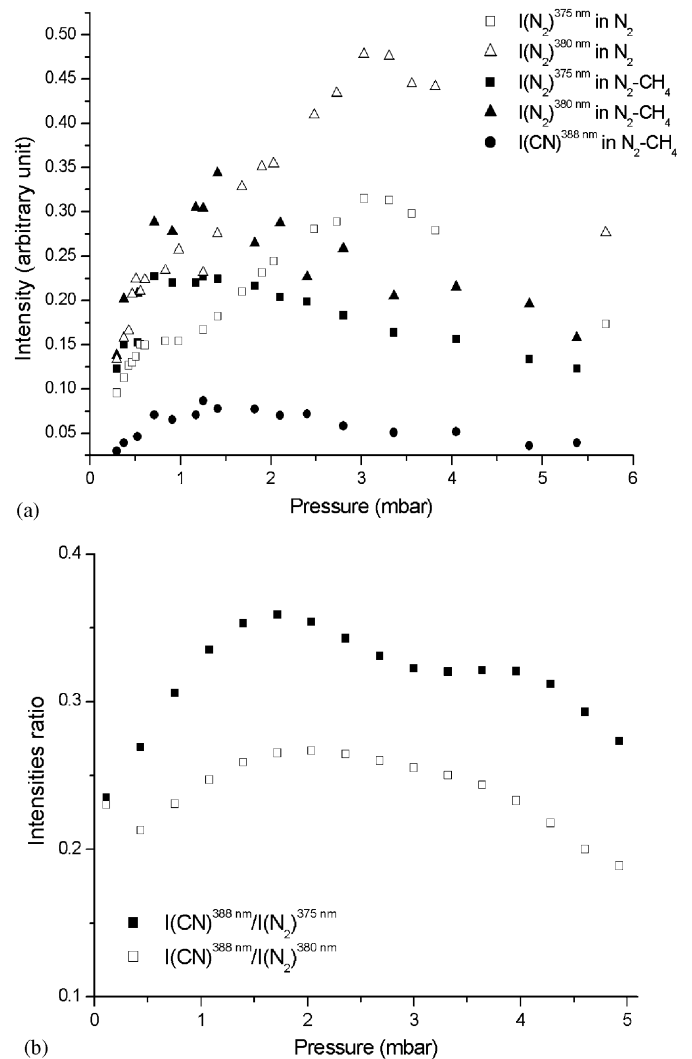


Fig. 5. Evolution of (a) intensities of  $N_2$  and CN lines in a pure  $N_2$  plasma and in a  $N_2$ - $CH_4$  (10%) plasma; (b) ratios of the intensities of CN versus  $N_2$  lines in a  $N_2$ - $CH_4$  (10%) plasma as a function of the pressure.

as a function of the pressure (Fig. 5b). The evolution of this ratio presents a shape similar to the CN line intensity, but it is not possible to go further in the evaluation of CN density. For this, the  $k_e(T_e)$  coefficients have to be calculated numerically for  $N_2$ , CN and H in the plasma conditions, in order to correlate lines intensities with radicals or atoms densities.

## 6. First studies of the RF plasma aerosols

The first aerosols were produced with an initial  $N_2$ - $CH_4$  gaseous mixture containing 10% of methane, under 1 mbar pressure and ambient laboratory temperature ( $\sim 300$  K). Their observation and analysis presented in this section were achieved ex situ. As mentioned before, the particles produced in the plasma are ejected out of the plasma and they form dust piles in the glass vessel surrounding the confinement grid. They are collected in the reactor and analysed by SEM to study their morphology, and by



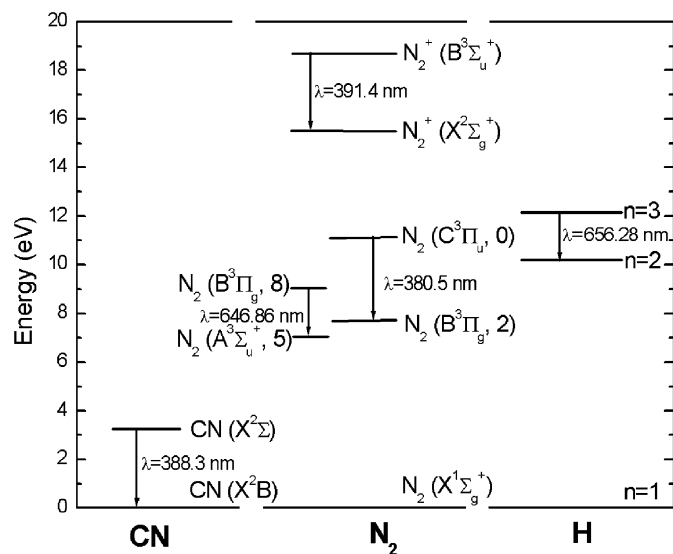


Fig. 6. Gotrian diagram of emission lines observed in the PAMPRE plasma for  $N_2$ , H and CN.

pyr-GC-MS and elemental analysis to study their chemical structure.

### 6.1. Tholins morphology

SEM observations show that the produced tholins are quasi-spherical, with an apparently rough surface, which indicates they are solid (Fig. 7a). The smallest dust particles are of  $\sim 0.2 \mu\text{m}$  diameter and the biggest ones,  $\sim 2.5 \mu\text{m}$  (Fig. 7a), but most of the particles' diameters range from 0.5 to  $1.5 \mu\text{m}$  (Fig. 7b). The size distribution (Fig. 8) is a gaussian type, with a mean diameter of  $0.8 \mu\text{m}$ . The quite regular size of the produced tholins is probably due to their formation process: they stay in the plasma until they reach a size for which their weight is too high to be balanced by electrostatic forces. These diameters are in agreement with those of Titan's aerosols deduced from observations (Rages and Pollack, 1980; West and Smith, 1991), and also with those of tholins produced by UV irradiation (Bar-Nun et al., 1988; Clarke and Ferris, 1997; Scattergood et al., 1992).

Moreover, it is observed that particles are sticky and tend to form aggregates (Fig. 7a) that look like those produced in photochemistry simulations (Fig. 1b in Bar-Nun et al., 1988). These clusters however include much more individual particles than those produced by UV irradiation. This could be explained by the much higher number of particles produced by plasmas than by UV irradiation. However, it remains unclear for the moment if the aggregation occurs in the plasma, during the deposition on the glass vessel or in the microvials used to transport the tholins for the SEM analysis.

When the confinement grid is removed to carry experiments under the same conditions as previously described, a thin yellow film is deposited on the glass vessel surround-

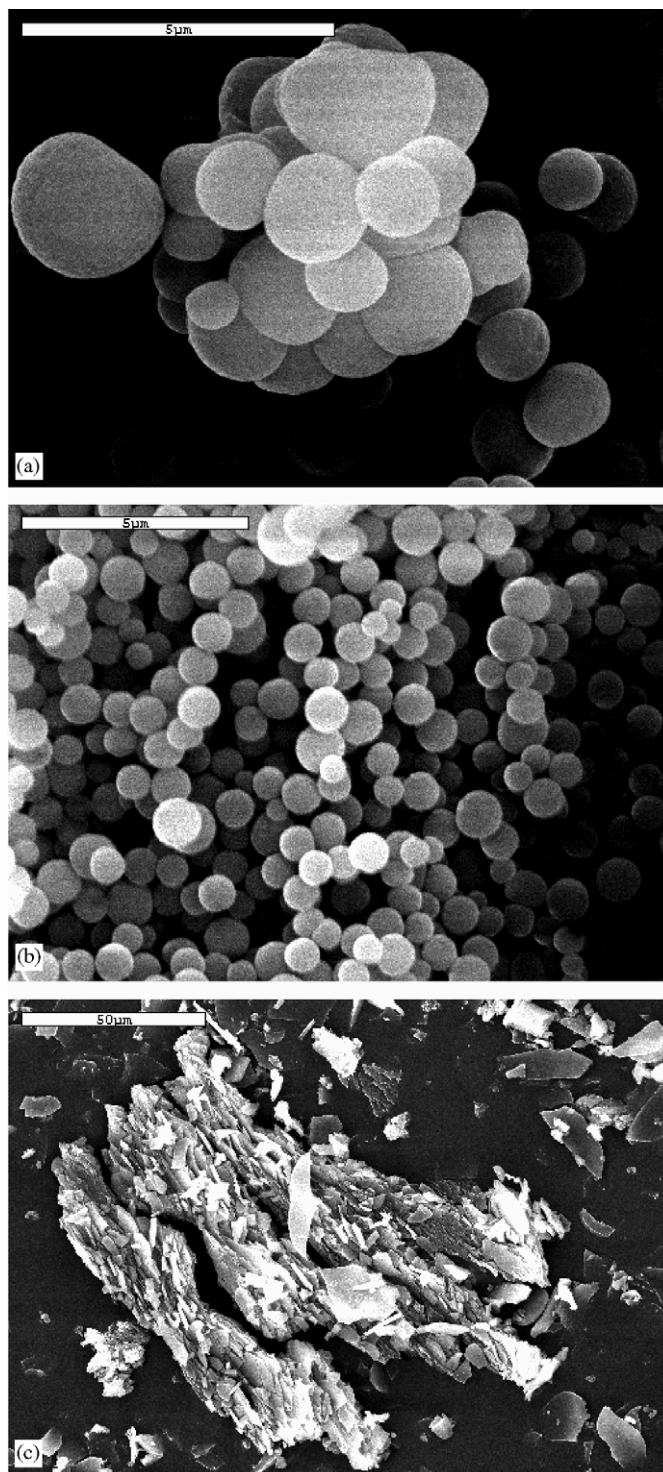


Fig. 7. SEM observation of tholins produced with PAMPRE: (a) overview of a typical aggregate; (b) cluster showing the specific pattern; (c) view of the material produced without the confinement grid of the plasma.

ing the plasma. This deposit is scratched and observed by SEM. The produced material (Fig. 7c) looks like a "millefeuille"-like structure. Thus, the confinement grid induces production of spherical particles when the deposit on the solid surface

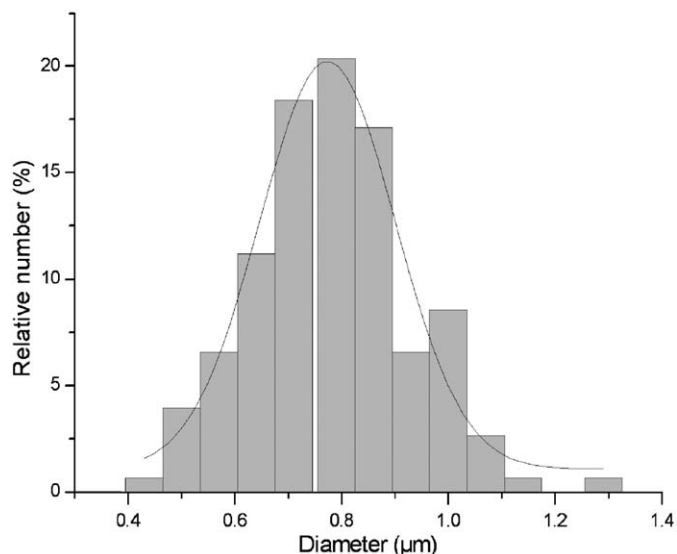


Fig. 8. Size distribution of tholins produced at 1 mbar in a  $N_2$ - $CH_4$  (10%) plasma. The line represents the plot of the gaussian profile fitted on the experimental data.

develops as a multi-layer film. It is thus unclear if the solid material is produced in the reactive plasma and then deposited on the vessel surface, or if it is directly produced on the vessel surface, which is a catalyst in this case.

## 6.2. Tholins' composition

Probing the elemental composition of the aerosols with the electron diffusive spectroscopy coupled to the SEM showed that the samples should contain a significant amount of nitrogen. In order to obtain quantitative data, the tholins produced at 1 mbar with 10% of  $CH_4$  in the gas mixture were submitted to elemental analyses to measure the content of carbon, nitrogen and hydrogen atoms (analyses achieved at ICSN, CNRS, Fr.). The analysis shows that  $C/N = 2.32$  and  $C/H = 0.75$ . These ratios are quite different from those already obtained by other laboratory experiments (see Table 4 in Imanaka et al., 2004). Nevertheless, the experiment carried out by Imanaka et al. (2004) provides roughly comparable ratio values ( $C/N = 1.97$  and  $C/H = 0.79$  at  $P = 1.6$  mbar) under similar operating conditions. We observe that the incorporation of nitrogen in our tholins is less efficient, whereas hydrogen is slightly better included. Imanaka et al. (2004) show that, for pressures of the order of 1 mbar,  $C/N$  remains less than 2, and significantly higher pressures (23 mbar) are needed to obtain a  $C/N$  ratio higher than 2. Thus, the pressure difference between the Imanaka experiment and our experiment is not relevant to explain the difference on tholins' composition. As mentioned in paragraph 5, the EEDF is strongly dependent on the plasma conditions. Then, as the coupling methods are different (inductive for Imanaka and capacitive for us), the EEDF for these two devices are probably different, and, therefore, the proportion of high-energy electrons involved

in the nitrogen dissociation too. Moreover, the production of the tholins (volume versus deposition on a substrate) could also have an influence on the tholins' properties. Presently, it is not possible to go further. We need to produce various samples in different plasma conditions in order to correlate the plasma properties with the tholins' composition.

In order to learn more about the structure of the produced tholins, their "molecular" composition was investigated by a pyr-GC-MS analysis. This analysis enables us to identify the gases released by the heating at a high temperature (650 °C) of the produced tholins, which correspond to decomposition fragments of the solid particle. A contribution of gaseous species adsorbed at the surface of the solid particles cannot be excluded, but it should not be significant compared with that of the tholins' pyrolysates. A typical chromatogram obtained for these first samples is presented in Fig. 9, and the identified species and their quantification are presented in Table 1. The increase of the continuous background is due to the column "bleeding", which increases with the chromatographic column temperature during the analysis. Superimposed to this background, about 40 chromatographic peaks (either numbered or ticked in Fig. 9) can be listed, each peak corresponding to one or several chemical species. Due to the complexity of the signal, and sometimes to the low signal-to-noise ratio, it is difficult to clearly identify the species corresponding to each peak, even with mass spectrometry. However, the identification of the major peaks (contribution > 0.75% of the total) was achieved, and a quantification was done, assuming that the response of the mass spectrometer is similar for all the analysed compounds. Among the identified species, one can notice that (i) most of the pyrolysates are unsaturated molecules,

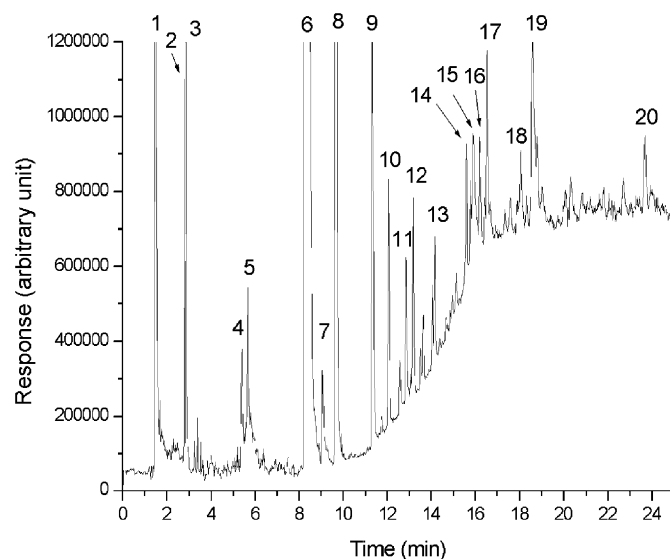


Fig. 9. Pyrogram of tholins produced in a  $N_2$ - $CH_4$  (10%) mixture plasma. Analytical operating conditions for GC-MS analysis: initial  $T = 100$  °C (for 2 min) then increases at  $10$  °C/min to  $240$  °C (for 40 min). Injection pressure = 7.5 psi. Peaks identification: see Table 1.



Table 1  
Main products of pyrolysis of the tholins produced from a N<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub> (10%) mixture at 1 mbar, and quantitative contribution of the species relatively to the total one

Peak	Species	Gross formula/relative abundance (%)	Peak	Species	Gross formula/relative abundance (%)
1	Helium, methane, C2 hydrocarbons, hydrogen cyanide, others <sup>a</sup>	He, CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , HCN, others <sup>a</sup> /17.1	10	Pentadiene <sup>b</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> /1.4
2	Ethanedinitrile	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> /1.1	11	Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /1
3	Propene	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /1.9	12	Butanenitrile	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N/1.4
4	Butene	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> /0.75	13	Butenenitrile	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N/0.75
5	Butadiene	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> /0.75	14	Toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> /3
6	Acetonitrile <sup>a</sup> +unidentified species	CH <sub>3</sub> CN+others/37	15	Unidentified species (several) <sup>a</sup>	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> N <sub>z</sub> /6.5
7	Butene	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> /0.9	16	Unidentified species (one)	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> N <sub>z</sub> /3.8
8	Propenenitrile	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N/7.8	17	Ethylbenzene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> /3.6
9	Pentadiene <sup>b</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> /3.5	18	Dimethylbenzene <sup>b</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> /2.9
			18	Dimethylbenzene <sup>b</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> /0.9

Remaining contribution: 4% including dimethylbenzene<sup>b</sup>, pyridine, benzenenitrile.

<sup>a</sup>Co-eluted species.

<sup>b</sup>Different isomers.

including both hydrocarbons and nitriles, and (ii) numerous monoaromatic compounds are clearly identified, including nitrogenous rings, and they contribute for more than 10% of the total signal. These results are quite comparable with previous pyrolysis studies achieved on tholins produced by other plasma discharges (Coll et al., 1999a; Ehrenfreund et al., 1995; Khare et al., 1984b), even though all the identified species are not strictly identical. The comparison of the different results remains difficult because of the specificity of the pyrolysis products related to the pyrolyser used. All the plasmas however seem to produce aromatic species which are part of the tholins. This indicates that production of aromatic species should be a significant chemical pathway to produce the tholins, as first proposed by Sagan et al. (1993). What kind of aromatics are present in the solid particles, i.e. monoaromatic or polyaromatic however remains unclear, because no trace of polyaromatics are found in the chromatogram. This non-detection could however be explained by the fact that these polyaromatics decompose during the pyrolysis, and they release the alkylated monoaromatics identified in the chromatogram. To answer this question, other types of analyses are necessary, and they will be investigated soon. Examining the other species, we notice that they are aliphatic and mostly unsaturated, and they constitute the main part of the contribution of the pyrolysates. These species can be issued from the pyrolysis of complex aliphatic molecules mixed with the aromatic ones to form the tholins, or they can be fragments of aliphatic chains that link the aromatic nuclei together. It is however difficult to discriminate between these two origins with this technique, and another type of characterisation has to be used. Nevertheless, it seems that these chains, whatever their origin is, are mostly unsaturated, and can get CN terminal groups, because of the presence of nitriles among the pyrolysates. The structure of the tholins, which can be depicted from pyr-GC-MS, seems therefore globally in

agreement with that described by Imanaka et al. (2004). Further complementary investigations are, however, required to provide a more accurate description of the material we produce and to compare it with other types of tholins.

## 7. Conclusion and perspectives

We have shown that a capacitively coupled RF plasma, in a N<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub> mixture, is a good tool to produce and to study Titan's tholins. Their formation and production mode prevents from wall effects. The first investigations on the produced analogues, presented in this article, show that their morphology, size and composition are compatible with Titan's aerosols properties deduced from observations. They are also compatible with Titan's other aerosols analogues. Moreover, OES pointed out the presence of reaction products (atoms and radicals) in the plasma. OES is also an interesting tool for the study of the EEDF as a function of the plasma conditions. Modelling of the RF plasma will be required and achieved to calculate the EEDF and determine the chemistry of the plasma.

In the same way, characterisation of the tholins' properties will be extended to other diagnostics in an attempt to accurately determine their structure and optical properties. The influence of the conditions of formation on the tholins' properties will also be evaluated. As a matter of fact, other studies show that tholins' properties depend on plasma conditions (Imanaka et al., 2004; Bernard et al., 2002; Bernard, 2004).

The data obtained with capacitively coupled plasma should enable a better understanding of the processes and mechanisms implied in the production and evolution of tholins. The obtained results and the produced samples will also be used as a support for the analysis of the data collected by the Cassini–Huygens mission, particularly the Aerosol Collector and Pyrolyser (Israel et al., 2002) and the

gas chromatograph-mass spectrometer (Niemann et al., 2002) experiments, providing the first in situ information on the composition and the structure of Titan's aerosols.

### Acknowledgements

This work is supported by grants from the French national space agency (CNES), the Pierre Simon Laplace Institute (IPSL), the french Planetology National Programm (PNP) and the University of Versailles Saint Quentin.

C. Szopa thanks CNES for his post-doctoral grant.

Thanks are also due to P. Ausset (LISA) for the SEM observations, and to R. Mousset and A. Piquet for their help at the laboratory.

### References

- Ausset, P., 1996. Approche expérimentale de la formation des croûtes noires sulfatées sur les matériaux pierreux en atmosphère urbaine polluée. University Paris XII, Creteil.
- Bakes, E.L.O., McKay, C.P., Bauschlicher, C.W., 2002. Photoelectric charging of submicron aerosols and macromolecules in the Titan haze. *Icarus* 157, 464–475.
- Bar-Nun, A., Podolak, M., 1979. The photochemistry of hydrocarbons in Titan's atmosphere. *Icarus* 38, 115–122.
- Bar-Nun, A., Kleinfeld, I., Ganor, E., 1988. Shape and optical properties of aerosols formed by photolysis of acetylene, ethylene and hydrogen cyanide. *J. Geophys. Res.* 93, 8383–8387.
- Bernard, J.-M., 2004. Experimental simulation of the Titan's atmospheric chemistry: study of the reaction products and comparison with a kinetic model. Ph.D. Thesis, University of Paris VII, France.
- Bernard, J.-M., Coll, P., Raulin, F., 2002. Variations of C/N and C/H ratios of Titan's aerosols analogues. *ESA Spec. Publ.* 518, 623–625.
- Bouchoule, A., 1999. *Dusty Plasmas*. Wiley, New York.
- Boufendi, L., Bouchoule, A., 1994. Particle nucleation and growth in a low-pressure argon-silane discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.* 3, 262–267.
- Boufendi, L., Bouchoule, A., Porteous, R.K., Blondeau, J.-P., Plain, A., Laure, C., 1993. Particle-particle interactions in dusty plasmas. *J. Appl. Phys.* 73, 2160–2162.
- Cernogora, G., Gousset, G., Hochard, L., Dudeck, M., Lasgorceix, P., Lago, V., 1992. Rotational temperature measurement in an arc jet. *J. Thermophys. Heat Transfer* 6, 561–563.
- Cernogora, G., Hochard, L., Dudeck, M., Lasgorceix, P., Lago, V., 1993. Vibrational temperature measurements in an arc jet. In: 24th American Institute of Aeronautics and Astronautics Paper—Plasma Dynamics and Laser conference. Orlando, USA, p. 3229.
- Cernogora, G., Boufendi, L., Coll, P., 2001. RF plasma simulation for the production of Titan atmosphere aerosols. *Int. Symp. Plasma Chem. Proc.* 4, 2717–2722.
- Clarke, D.W., Ferris, J.P., 1997. Titan haze: structure and properties of cyanoacetylene and cyanoacetylen-acetylene photopolymers. *Icarus* 127, 158–172.
- Clarke, D.W., Joseph, J.C., Ferris, J.P., 2000. The design and use of a photochemical flow reactor: a laboratory study of atmospheric chemistry of cyanoacetylene on Titan. *Icarus* 147, 282–291.
- Coitout, H., Cernogora, G., Magne, L., 1995. Nitrogen atoms and triplet states in nitrogen afterglow. *J. Phys.* III 5, 203–217.
- Coll, P., Coscia, D., Gazeau, M.-C., Guez, L., Raulin, F., 1997. Review and latest results of laboratory investigations of Titan's aerosols. *Origins Life Evol. Biosphere* 28, 195–213.
- Coll, P., Coscia, D., Smith, N., Gazeau, M.-C., Ramirez, S.I., Cernogora, G., Israel, G., Raulin, F., 1999a. Experimental laboratory simulation of Titan's atmosphere: aerosols and gas phase. *Planet. Space Sci.* 47, 1331–1340.
- Coll, P., Guilleminin, J.-C., Gazeau, M.-C., Raulin, F., 1999b. Report and implications of the first observation of C<sub>4</sub>N<sub>2</sub> in laboratory simulations of Titan's atmosphere. *Planet. Space Sci.* 47, 1433–1440.
- Coustenis, A., Bezaud, B., Gautier, D., 1989. Titan's atmosphere from Voyager infrared observations. I. The gas composition of Titan's equatorial region. *Icarus* 80, 54–76.
- DeVanssay, E., Gazeau, M.C., Guillemin, J.C., Raulin, F., 1995. Experimental simulation of Titan's organic chemistry at low temperature. *Planet. Space Sci.* 43, 25–31.
- Dodonova, N.Y., 1966. Activation of nitrogen by vacuum UV irradiation. *Russ. J. Phys. Chem.* 40, 523–524.
- Dutta, J., Bacsá, W., Hollenstein, C., 1995. Microstructural properties of silicon powder produced in a low pressure silane discharge. *J. Appl. Phys.* 77, 3729–3733.
- Ehrenfreund, P., Boon, J.J., Commandeur, J., Sagan, C., Thompson, W.R., Khare, B., 1995. Analytical pyrolysis experiments of Titan aerosol analogues in preparation for the Cassini Huygens mission. *Adv. Space Res.* 15 (3), 335–342.
- Garscadden, A., Ganguly, B.N., Haaland, P.D., Williams, J., 1994. Overview of growth and behaviour of clusters and particles in plasmas. *Plasma Sources Sci. Technol.* 3, 239–245.
- Gupta, S., Orchiai, E., Ponnampereuma, C., 1981. Organic synthesis in the atmosphere of Titan. *Nature* 293, 725–727.
- Hanel, R., Conrath, B., Flasar, F.M., Kunde, V., Maguire, W., Pearl, J.C., Pirraglia, J., Samuelson, R., Herath, L., Allison, M., Cruikshank, D.P., Gautier, D., Gierasch, P.J., Horn, L., Koppany, R., Ponnampereuma, C.C., 1981. Infrared observations of the Saturnian system from Voyager 1. *Science* 212, 192–200.
- Hargis, P.J., Greenberg, K.E., Miller, P.A., Gerado, J.B., Torczynski, J.R., Riley, M.E., Hebner, G.A., Roberts, J.R., Olthoff, J.K., Whetstone, J.R., VanBrunt, R.J., Sobolewski, M.A., Anderson, H.M., Splichal, M.P., Mock, J.L., Bletzinger, P., Garscadden, A., Gottscho, R.A., Selwyn, G., Dalvie, M., Heidenreich, J.E., Butterbaugh, J.W., Brake, M.L., Passow, M.L., Pender, J., Lujan, A., Elta, M.E., Graves, D.B., Sawin, H.H., Kushner, M.J., Verdeyen, J.T., Horwath, R., Turner, T.R., 1994. The gaseous electronic conference radio frequency reference cell: a defined parallel plate radio frequency system for experimental and theoretical studies of plasma processing discharges. *Rev. Sci. Instrum.* 65 (1), 140–154.
- Hunten, D.M., Tomasko, M.G., Flasar, F.M., Samuelson, R.E., Strobel, D.F., Stevenson, D.J., 1984. Titan. In: *Saturn*. University of Arizona Press, Tucson, USA, pp. 671–759.
- Imanaka, H., Khare, B.N., Elsila, J.E., Bakes, E.L.O., McKay, C.P., Cruikshank, D.P., Sugita, S., Matsui, T., Zare, R.N., 2004. Laboratory experiments of Titan tholins formed in cold plasma at various pressures: implications for nitrogen containing polycyclic aromatic compounds in Titan haze. *Icarus* 168, 344–368.
- Ingold, J.H., 1978. Anatomy of the discharge. In: Hirsh, M.N., Oskam, H.J. (Eds.), *Gaseous Electronics*. Academic Press, New York.
- Israel, G., Cabane, M., Brun, J.-F., Niemann, H., Way, S., Riedler, W., Steller, M., Raulin, F., Coscia, D., 2002. Huygens probe aerosol collector pyrolyser experiment. *Space Sci. Rev.* 104, 435–466.
- Khare, B.N., Sagan, C., Arakawa, E.T., Suits, F., Callcott, T.A., Williams, M.W., 1984a. Optical constants of organic tholins produced in a simulated titanian atmosphere: from X-ray to microwave frequencies. *Icarus* 60, 127–137.
- Khare, B.N., Sagan, C., Thompson, W.R., Arakawa, E.T., Suits, F., Callcott, T.A., Williams, M.W., Shrader, S., Ogino, H., Willingham, T.O., Nagy, B., 1984b. The organic aerosols of Titan. *Adv. Space Res.* 4 (12), 59–68.
- Kunde, V.G., Aikin, A.C., Hanel, R.A., Jennings, D.E., Maguire, W.C., Samuelson, R.E., 1981. C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, HC<sub>3</sub>N and C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in Titan's atmosphere. *Nature* 292, 686–688.
- Lara, L.M., Lorenz, R.D., Rodrigo, R., 1994. Liquids and solids on the surface of Titan: results of a new photochemical model. *Planet. Space Sci.* 42, 5–14.

- Lieberman, M.A., Lichtenberg, A.J., 1994. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing. Wiley, New York.
- Lofthus, A., Krupenie, P.H., 1977. The spectrum of molecular nitrogen. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 6 (1), 113–307.
- Loureiro, J., Ferreira, C.M., 1989. Electron excitation rates and transport parameters in direct-current N<sub>2</sub> discharges. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 22, 67–75.
- McKay, C.P., 1996. Elemental composition, solubility, and optical properties of Titan's organic haze. *Icarus* 44, 741–747.
- Neumann, W., 1975. Spectroscopic methods of plasma diagnostics. In: Rompe, R., Steenbeck, M. (Eds.), *Progress in Plasmas and Gas Electronics*. Akademie Verlag, Berlin.
- Niemann, H., Atreya, S.K., Bauer, S.J., Biemann, K., Block, B., Carignan, G.R., Donahue, T.M., Frost, R.L., Gautier, D., Haberman, J.A., Harpold, D., Hunten, D.M., Israel, G., Lunine, J.I., Mauersberger, K., Owen, T.C., Raulin, F., Richards, J.E., Way, S.H., 2002. The gas chromatograph mass spectrometer for the Huygens probe. *Space Sci. Rev.* 104, 551–590.
- Nighan, W.L., 1970. Electron energy distributions and collision rates in electrically excited N<sub>2</sub>, CO, and CO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. A* 2, 1989–2000.
- Pearse, R.W.B., Gaydon, A.G., 1976. *The Identification of Molecular Spectra*. London.
- Pintassilgo, C.D., Loureiro, L., Cernogora, G., Touzeau, M., 1999. Experimental and theoretical investigation on methane decomposition and active nitrogen in a N<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub> glow discharge at low pressure. *Plasma Sources Sci. Technol.* 8, 463–478.
- Pintassilgo, C.D., Cernogora, G., Loureiro, L., 2001. Spectroscopy study and modelling of a time afterglow created by a low pressure pulsed discharge in N<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub>. *Plasma Sources Sci. Technol.* 10, 147–161.
- Podolak, M., Noy, N., Bar-Nun, A., 1979. Photochemical aerosols in Titan's atmosphere. *Icarus* 40, 193–198.
- Rages, K., Pollack, J.B., 1980. Titan aerosols: optical properties and vertical distribution. *Icarus* 41, 119–130.
- Rages, K., Pollack, J.B., Smith, P.H., 1983. Size estimates of Titan's aerosols based on Voyager high phase angle images. *J. Geophys. Res. (Planets)* 88, 8721–8728.
- Ramirez, S.I., Navarro-Gonzalez, R., Coll, P., Raulin, F., 2001. Possible contribution of different energy sources to the production of organics in Titan's atmosphere. *Adv. Space Res.* 27 (2), 261–270.
- Ricard, A., Cernogora, G., Fitaire, M., Hochard, L., Kouassi, N., Speller, C., Vacher, J.R., 1995. Measurements in N<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) discharges of reaction rates and thermochemical constants for Titan atmosphere study. *Planet. Space Sci.* 43, 41–46.
- Roth, J.R., 1995. *Industrial Plasma Engineering*. Institute of Physics Publishing, Bristol.
- Sagan, C., Thompson, W.R., 1984. Production and condensation of organic gases in the atmosphere of Titan. *Icarus* 59, 133–161.
- Sagan, C., Khare, B.N., Thompson, W.R., McDonald, G.D., Wing, M.R., Bada, J.L., Vo-Dinh, T., Arakawa, E.T., 1993. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheres of Titan and Jupiter. *Astrophys. J.* 414, 399–405.
- Samuelson, R.E., 1985. Clouds and aerosols of Titan's atmosphere. *ESA SP* 241, 241.
- Scattergood, T.W., McKay, C.P., Borucki, W.J., Giver, L.P., VanGhysegghem, H., Parris, J.E., Miller, S.L., 1989. Production of organic compounds in plasmas: a comparison among electric sparks, laser-induced plasmas, and UV light. *Icarus* 81, 413–428.
- Scattergood, T., Lau, E.Y., Stone, B.M., 1992. Titan's aerosols. I. Laboratory investigations of shapes, size distributions, and aggregation of particles produced by UV photolysis of model Titan atmospheres. *Icarus* 99, 98–105.
- Spears, K.G., Robinson, T.J., Roth, R.M., 1986. *IEEE Trans. Plasma Sci.* PS-14, 179.
- Spears, K.G., Kampf, R.P., Robinson, T.J., 1988. Particle densities in radio-frequency discharges of silane. *J. Chem. Phys.* 92, 5306–5313.
- Thompson, W.R., Henry, T.J., Schwartz, J.M., Khare, B.N., Sagan, C., 1991. Plasma discharge in N<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> at low pressures: experimental results and applications to Titan. *Icarus* 90, 57–73.
- Thuillier, G., Herse, M., Labs, D., Foujols, T., Peetermans, W., Gillotay, D., Simon, P.C., Handel, M., 2003. The solar spectral irradiance from 200 to 2400 nm as measured by the SOLSPEC spectrometer from the ATLAS and EURECA missions. *Sol. Phys.* 214, 1–22.
- Tomasko, M.G., Smith, P.H., 1982. Photometry and polarimetry of Titan: Pioneer 11 observations and their implications for aerosol properties. *Icarus* 51, 65–95.
- Toublanc, D., Parisot, J.P., Brillet, J., Gautier, D., Raulin, F., McKay, C.P., 1995. Photochemical modeling of Titan's atmosphere. *Icarus* 113, 2–26.
- Tran, B.N., Ferris, J.P., Chera, J.J., 2003. The photochemical formation of a Titan haze analog. Structural analysis by X-ray photoelectron and infrared spectroscopy. *Icarus* 162, 114–124.
- West, R.A., Smith, P.H., 1991. Evidence for aggregate particles in the atmospheres of Titan and Jupiter. *Icarus* 90, 330–333.
- West, R.A., Lane, A.L., Hart, H., Simmons, K.E., Hord, C.W., Coffeen, D.L., Esposito, L.W., Sato, M., Pomphrey, R.B., 1983. Voyager 2 photopolarimeter observations of Titan. *J. Geophys. Res.* 88, 8699–8708.
- Yung, Y.L., Allen, M., Pinto, J.P., 1984. Photochemistry of the atmosphere of Titan: comparison between model and observations. *Astrophys. J. Suppl. Ser.* 55, 465–506.

# Investigating the Photostability of Carboxylic Acids Exposed to Mars Surface Ultraviolet Radiation Conditions

F. Stalport,<sup>1</sup> P. Coll,<sup>1</sup> C. Szopa,<sup>2</sup> H. Cottin,<sup>1</sup> and F. Raulin<sup>1</sup>

## Abstract

The detection and identification of organic molecules on Mars are of primary importance to establish the existence of a possible ancient prebiotic chemistry or even biological activity. The harsh environmental conditions at the surface of Mars could explain why the Viking probes—the only efforts, to date, to search for organics on Mars—detected no organic matter. To investigate the nature, abundance, and stability of organic molecules that could survive such environmental conditions, we developed a series of experiments that simulate martian surface environmental conditions. Here, we present results with regard to the impact of solar UV radiation on various carboxylic acids, such as mellitic acid, which are of astrobiological interest to the study of Mars. Our results show that at least one carboxylic acid, mellitic acid, could produce a resistant compound—benzenehexacarboxylic acid-trianhydride (C<sub>12</sub>O<sub>9</sub>)—when exposed to martian surface radiation conditions. The formation of such products could contribute to the presence of organic matter in the martian regolith, which should be considered a primary target for *in situ* molecular analyses during future surface missions. Key Words: Mars—Laboratory experiments—UV irradiation—Carboxylic acids. Astrobiology 9, 543–549.

## Introduction

MARS IS KNOWN AS a primary astrobiological target in that its past environmental conditions are thought to have been favorable for the emergence of a prebiotic chemistry or even biological activity. Since 2004, several missions to Mars, including the Mars Exploration Rovers Spirit and Opportunity, the Mars Express probe, the Mars Reconnaissance Orbiter, and the Phoenix lander, have provided data that indicate a past sustained presence of liquid water on Mars, probably during the first 500 million years of the planet's history (Squyres *et al.*, 2004; Bibring *et al.*, 2006). Current *in situ* exploration at the martian surface includes specific studies to detect organic molecules that could be fingerprints of biological activity, past or present. While simple volatile organic compounds in the martian atmosphere can be detected from orbit, as may be the case for methane, according to Formisano *et al.* (2004) and Krasnopolsky *et al.* (2004), more complex nonvolatile organics present in the regolith, such as carboxylic acids, cannot be detected without *in situ* measurements at the surface.

In 1976, the Viking gas chromatograph–mass spectrometer (GC-MS) instruments carried out highly sensitive measurements of organic compounds at two locations on the surface of Mars. Surface regolith samples collected down to ap-

proximately 10 cm deep were heated to temperatures up to 500°C, and the gases that were released by pyrolysis were analyzed by the GC-MS (Biemann *et al.*, 1976, 1977). No organic molecules of martian origin were found above the detection limits of the instruments at the two different landing sites (Biemann *et al.*, 1976, 1977). The Viking results are puzzling since there are a variety of plausible mechanisms that could contribute to the contemporary accumulation of organic compounds on Mars, as follows: (i) Past environmental conditions at the surface may have been favorable to the emergence of life or prebiotic chemistry, and organic remnants of past or present biological activity may be present (Simoneit *et al.*, 1998); (ii) laboratory investigations (Hubbard *et al.*, 1971, 1973) and photochemical models (Wong *et al.*, 2004) predict the formation of organic gaseous compounds in the martian atmosphere, mainly formaldehyde, ethane, and methyl alcohol; (iii) the exogenous delivery of organic compounds by carbonaceous meteorites and micrometeorites (Clemett *et al.*, 1998; Botta and Bada, 2002; Glavin *et al.*, 2004; Pizzarello *et al.*, 2006) over billions of years would have contributed to the accumulation of organic molecules in the regolith of Mars; the predicted present accretion rate of unaltered meteoritic carbon onto Mars is estimated to be approximately 240 tons per year (Flynn and McKay, 1990; Flynn, 1996; Bland and Smith, 2000).

<sup>1</sup>Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), Universities of Paris 7 and Paris 12, Créteil, France.

<sup>2</sup>Service d'Aéronomie (SA), UPMC Univ Paris 06, Verrières le Buisson, France.

There are several explanations why the GC-MS experiments did not detect any organics in the samples analyzed. The most straightforward explanation is the absence of organic species in the collected samples. To verify this, several experimental and numerical modeling studies were conducted to evaluate the possibility for the destruction of the organics at the martian surface. Several destruction processes were proposed, as follows:

- (i) Hydrogen peroxide was suggested as a possible oxidizer of the martian surface (Oyama and Berdahl, 1977; Oyama *et al.*, 1977). Photochemical processes indicate the formation of gaseous  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the martian atmosphere (Krasnopolsky, 1993; Nair *et al.*, 1994), which has only recently been detected (Clancy *et al.*, 2004; Encrenaz *et al.*, 2004).
- (ii) A chemically reactive component in the regolith could result in the decomposition of organic molecules. This reactivity could be attributed to the presence of one or more inorganic superoxides or peroxides in the martian regolith (Yen *et al.*, 2000) or  $\text{H}_2\text{O}_2$  diffusion into the regolith (Bullock *et al.*, 1994).
- (iii) Though a dense atmosphere of  $\text{CO}_2$  could have protected the surface from energetic UV radiation (Molina-Cuberos *et al.*, 2001) in the past, the absence of a protective atmosphere in more recent times may have resulted in the photodestruction of organic molecules (Oro and Holzer, 1979; Stoker and Bullock, 1997; Ten Kate *et al.*, 2005, 2006; Schuerger *et al.*, 2008).
- (iv) Because the martian surface is unprotected by a global dipole magnetic field or sufficient atmospheric shielding, the ionizing radiation represented by solar energetic protons and galactic cosmic ray particles could penetrate several meters of depth into martian regolith and damage any present organic matter (Dartnell *et al.*, 2007).

Hydrogen peroxide is obviously a good candidate for the oxidation of organics present at the surface of Mars, and it should be noted that dust devils and dust storms could contribute to a more significant production rate (Atreya *et al.*, 2006). However, results of a theoretical study by Benner *et al.* (2000) on the action of OH radicals on organic molecules of meteoritic origin suggest that the totality of organic material would not be entirely oxidized into volatile organic molecules (*i.e.*,  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ ). The chemical pathways described indicate that organics would be converted into carboxylic acids that could have a significant lifetime and, therefore, be detected. Moreover, it was shown that one of the following possibilities is likely true: (i) the GC-MS experiment was not suited to detect such organics at the surface (Glavin *et al.*, 2001; Navarro-Gonzalez *et al.*, 2006) due to their refractory nature or possible thermal decomposition during pyrolysis heating (Benner *et al.*, 2000), (ii) the investigated sites did not have a high preservation potential for organic material, and there were no organics present. Though the presence of superoxides in the regolith has been attributed to the destruction of organics at the martian surface, prior experimental work used mineral substrates (labradorite, a plagioclase feldspar), a partial pressure of oxygen, and a UV source that do not appear to be relevant to conditions at the surface of Mars.

Carboxylic acids could be among the best organic targets for future missions to the martian surface. Given the high

concentration of carboxylic acids known to be present in carbonaceous meteorites, Benner *et al.* (2000) concluded that several hundred grams of meteorite-derived mellitic acid may have been generated per  $\text{m}^2$  of martian surface over 3 billion years. These species, however, even if they survived oxidation processes, would still be exposed to the harsh surface irradiation conditions described earlier. As the mineral matrices of martian rocks or meteorite and micrometeorite material where these organic acids would be found are exposed to wind erosion processes (Armstrong and Leovy, 2005), they would disaggregate, which would result in the exposure of the organics to solar light. The amount of mineral disaggregation and organic exposure to UV would be enhanced in dust storms and dust devils.

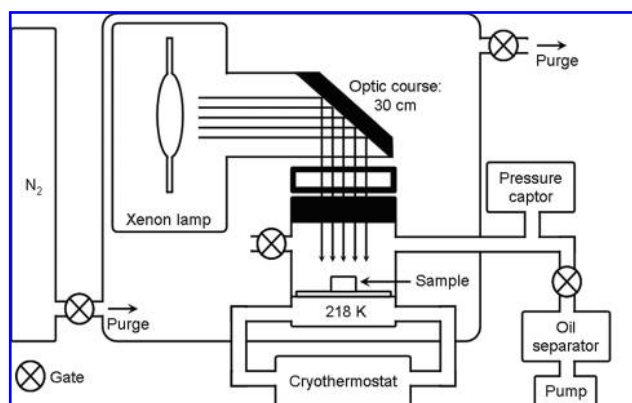
As a consequence and assuming that the theory of Benner *et al.* (2000) is a good postulate for the oxidation of organic matter on Mars, it is of primary importance to determine whether the oxidation products are resistant to the irradiation conditions at the surface of Mars and, if they are, how long they might remain resistant. It would also be important to determine whether these oxidation products can evolve into other organic molecules that would be resistant to the environmental stresses. Indeed, the organic species that are resistant to these different environmental stresses should be considered the best molecular targets in the search for the existence of "complex" organics on that planet and may offer clues as to the history of this material at the regolith surface. In the event that these oxidation products are not resistant, it would be important to determine the kinetics of their photodissociation to evaluate whether they could accumulate at the surface of Mars.

We initiated the study of the resistance of carboxylic acids under martian surface environmental conditions and developed the Martian Organic Material Irradiation and Evolution (MOMIE) laboratory experiments. These experiments focus on the study of the influence of martian surface solar UV radiation on carboxylic acids potentially present on Mars.

## Materials and Methods

The MOMIE experiment (Fig. 1) was composed of a glass reactor in which the samples were introduced and irradiated. The samples were powdered with a mortar and then manually placed on the bottom of a 1 cm diameter glass plate. The thickness of each deposit was homogeneous and approximately 0.01 cm, corresponding to a few milligrams in mass. This reactor was put under primary vacuum ( $\approx 10^{-2}$  mbar, model TRIVAL E2 vacuum pump). The pump is equipped with an oil separator filter (Pfeiffer Vacuum D-35614) to prevent any contamination by back streaming. The reactor system was actively pumped during the experimental run to evacuate any gases that might be released by the solid sample so as to avoid any modification of the UV radiation flux reaching the solid sample.

The sample had to be cooled to temperatures compatible with those of the martian surface; it has been demonstrated that temperature has a significant influence on the destruction rate of organics (Ten Kate *et al.*, 2006). Therefore, the reactor was cooled to a temperature of approximately 218 K, which is equivalent to the average martian surface temperature (considering seasonal, latitudinal, day/night variations) (Kieffer *et al.*, 1992). This cooling was achieved with a



**FIG. 1.** Schematic of the MOMIE experiment composed of a UV source (xenon lamp), a cryogenic system (average temperature 218 K), an active pumping system ( $\approx 10^{-2}$  mbar), and a glass reactor within which the samples are deposited on the bottom of a glass plate. To prevent the absorption of a portion of the lamp UV spectrum by atmospheric gas, the reactor and the lamp were isolated from the laboratory atmosphere in a glove box overpressurized with nitrogen.

cryothermostat (Kryomat LAUDA RUL 80, range 193–373 K) that generated circulation of an appropriate fluid (polydimethylsiloxane) below the sample. The temperature of the organics was controlled with a thermal probe during the irradiation experiment to minimize thermal desorption and thermal decomposition.

The UV source was a 150 W xenon lamp (LOT-ORIEL). The integrated flux in the wavelength range 190–250 nm was  $0.23 \pm 0.03$  W/m<sup>2</sup> (Fig. 2). This corresponds to the same average integrated flux at Mars for the wavelength range between 0.09 and 0.70 W/m<sup>2</sup> (*i.e.*, calculated from Kuhn and Atreya, 1979; Cockell *et al.*, 2000; Patel *et al.*, 2002). Based on work by others (*i.e.*, Oro and Holzer, 1979; Stoker and Bullock, 1997; Ten Kate *et al.*, 2005), we supposed that this portion of the UV spectrum had the most impact on the organic matter. To prevent the absorption of a portion of the lamp UV spectrum by atmospheric gas, the reactor and the lamp were isolated from the laboratory atmosphere in a glove box overpressurized with pure nitrogen (N<sub>2</sub>, purity 99.995%), which does not absorb radiation above 190 nm. A gaseous CO<sub>2</sub> phase was not introduced into the reactor (i) to prevent absorption of the radiation by the gas mixture and (ii) because a martian-like CO<sub>2</sub> atmosphere seems to have no effect on the destruction rate of organic matter (Ten Kate *et al.*, 2006).

It has been postulated that the action of energetic UV photons on the water vapor present in the martian troposphere leads to the formation of OH radicals, which influence the photochemistry of the regolith and the degradation of organic matter (Hunten, 1979). In our experiment, we considered the eventual water vapor presence in the reactor and its influence on the organic degradation rate to be negligible, due to the following:

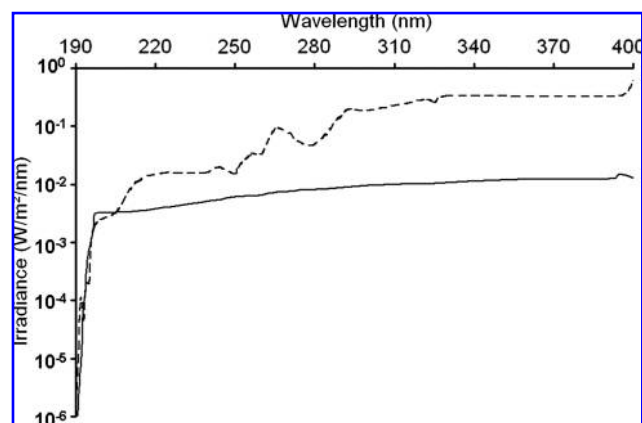
- (i) Before each irradiation, the reactor was heated to a temperature of 343 K for 24 hours. This reactor is in a glove box overpressurized with pure nitrogen. Finally, the active pumping system evacuated the residual laboratory atmosphere.

- (ii) Ten Kate *et al.* (2006) indicated that at 10 mbar an atmosphere consisting of 50% CO<sub>2</sub> and 50% water vapor has no influence on the rate of destruction of the organics.
- (iii) The photodestruction of H<sub>2</sub>O into OH radicals does not occur at wavelengths above 190 nm (Okabe, 1978).

The samples studied with the MOMIE experiment were organic molecules that included mellitic acid (99% purity, Aldrich), benzoic acid (99.5% purity, Fluka Chemika), and oxalic acid (99% purity, Aldrich). These molecules, particularly mellitic acid, could be the final oxidation products of exogenous or endogenous organic compounds on the surface of Mars, and they could be metastable under martian conditions. No inorganic minerals were introduced in the samples because we focused only on the interaction between the radiation and the studied organics. The influence of minerals on the degradation of organic matter under UV could be very important and (*e.g.*, screening, catalysis) will be investigated in the future.

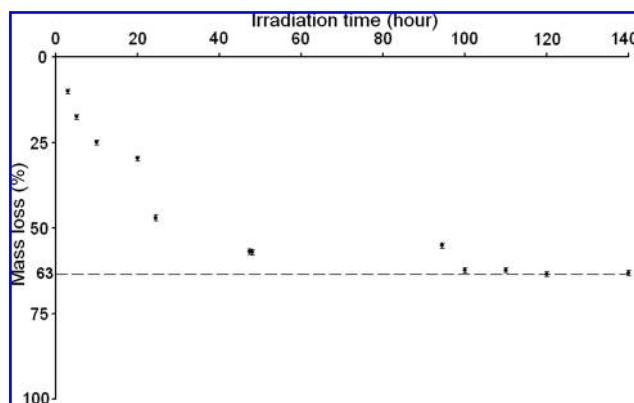
The first step was to determine whether these molecules absorb UV radiation. We analyzed their UV absorbance spectra with a UV/visible spectrophotometer (Perkin Elmer Lambda 2) in the range of 200 to 400 nm at 0.5 nm resolution.

To follow the evolution and the photostability of the targeted organic molecules, we measured, prior to irradiation, the mass of the organic molecule deposits with a microbalance (Mettler AE163). The samples were deposited onto a glass substrate and introduced into the vacuum chamber. They were irradiated by the Xe lamp for various durations. After irradiation, we measured the mass of the irradiated sample with the microbalance and calculated the ratio between the sample mass loss and the initial mass as a function of irradiation time. We then deduced its lifetime. Uncertainties were evaluated by using the measurement precision of the microbalance. For each molecule, we took into consideration the eventual sublimation effects. For this, the sample was deposited in the reactor, following the same irradiation protocol, except the Xe lamp was off. Thus, we quantified the sample mass loss due to sublimation as a function of time at 218 K and  $10^{-2}$  mbar pressure: the mass loss is 0.5% per hour



**FIG. 2.** UV spectrum of the xenon lamp (black line) compared to the solar UV spectrum on the martian surface predicted by Patel *et al.* (2002) at equatorial noontime (dotted line).





**FIG. 3.** Mass loss of mellitic acid plotted against irradiation time for the xenon lamp irradiation in vacuum at 218 K. The curve clearly shows the photodissociation of mellitic acid in the first few hours of irradiation, but this horizontal asymptote ( $y = -63\%$ ) could indicate the production of a new compound radiotolerant to UV radiation.

for benzoic acid and 0.8% per hour for oxalic acid. There was no sublimation mass loss for mellitic acid.

Finally, we analyzed the irradiated samples of mellitic acid with Fourier transform infrared spectroscopy to determine whether new solid organic compounds were produced. We employed an attenuated total reflectance cell composed with a diamond crystal (Golden Gate model, simple reflection, series 10500, Eurolabo Company) adapted with a Fourier transform infrared spectrometer (Perkin Elmer, BX II). The samples were deposited on the crystal surface and compacted by a compression anvil to optimize the sample contact with the diamond. The absorption spectra were obtained in the range of  $4000\text{ cm}^{-1}$  to  $1000\text{ cm}^{-1}$  at  $1\text{ cm}^{-1}$  resolution.

## Results

We studied the UV absorption spectra of benzoic, oxalic, and mellitic acids. These molecules absorb UV radiation in the wavelength range 200–250 nm. The thin deposits of mellitic, oxalic, and benzoic acids were irradiated with the UV source in vacuum at a temperature of 218 K. Multiple irradiations were performed for each molecule to achieve high accuracy of the measurement.

For mellitic acid, we first observed a mass loss for irradiation time below 100 hours (Fig. 3). Second, the mass loss of mellitic acid reached a minimum value of approximately  $-63\%$ . Figure 3 shows the photodissociation of mellitic acid in the first hours of irradiation, though this horizontal asymptote could indicate the production of a new compound that is resistant to UV radiation. After irradiation for times longer than 100 hours, the initially white sample of mellitic acid turned black. This qualitative observation could be another clue with regard to the production of a new compound.

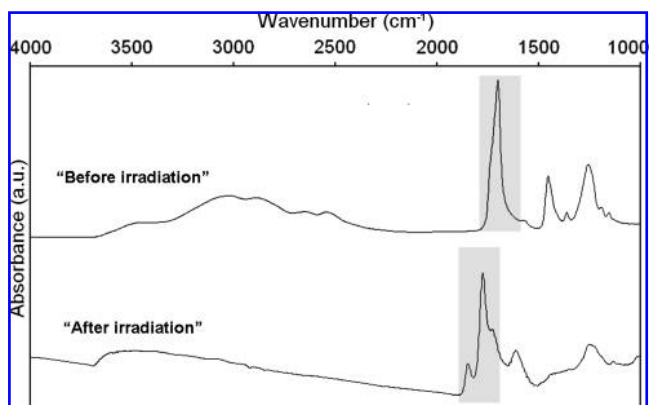
To identify the formation of UV irradiation by-products, we analyzed the irradiated samples with Fourier transform infrared spectroscopy, and the solid samples were analyzed by GC-MS. A derivatization step was required prior to gas chromatography–mass spectrometry analysis to volatilize the refractory compounds. Finally, we used laser desorption–mass spectrometry to determine whether any other nonvol-

atile organic compounds were produced that could not be detected by derivatization and gas chromatography–mass spectrometry. None of these analyses gave us conclusive results.

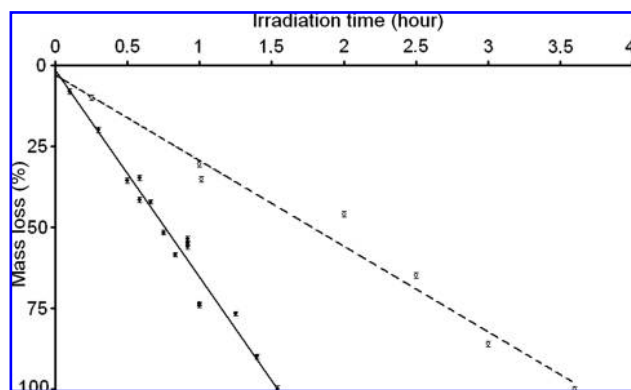
The absorption spectra of the samples were compared with bibliographical data (Pouchert, 1975). Analysis of the spectra of the solid irradiated samples of oxalic and benzoic acids indicated that no new infrared bands appeared; thus, no new solid compound was formed.

Conversely, analyses of the mellitic acid irradiated sample spectra (irradiation time more than 100 hours) indicated that a new infrared absorption spectrum appeared by comparison with the non-irradiated mellitic acid spectrum (Fig. 4). The band assignments and wavenumbers of main spectral features of the spectrum of mellitic acid are  $\nu(\text{O-H})$ ,  $\nu(\text{C=O})$ , and  $\nu(\text{C-O})$  in the range  $2500\text{--}3335\text{ cm}^{-1}$ ,  $1700\text{--}1725\text{ cm}^{-1}$ , and  $1210\text{--}1320\text{ cm}^{-1}$ , respectively, and  $\delta(\text{O-H})$  in the range  $1395\text{--}1440\text{ cm}^{-1}$ . After irradiation, two new infrared peaks appeared:  $\nu(\text{C=O})$  in the range  $1880\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$ , whereas the peaks  $\nu(\text{O-H})$  and  $\nu(\text{C=O})$  disappeared. The lack of the  $\nu(\text{O-H})$  peak was interpreted as an indication that the new compound is anhydrous. Our interpretation of the infrared spectrum of the irradiated sample based on the available bibliographic data (Pouchert, 1975) led us to identify the new compound as benzenehexacarboxylic acid-trianhydride ( $\text{C}_{12}\text{O}_9$ ).

For oxalic and benzoic acid, we expected that these molecules would not be radiotolerant. Figure 5 shows the mass loss of benzoic and oxalic acids plotted against irradiation time for all experiments. The slope of the linear correlation represents the destruction rate of these molecules. Their absorption in the 200–250 nm wavelength range drives their photodestruction. We estimated that the half-lives of benzoic and oxalic acids are  $0.8 \pm 0.2$  and  $1.8 \pm 0.5$  hours, respectively. The error bars were based on the microbalance pre-



**FIG. 4.** IR spectra of mellitic acid (top) and irradiated mellitic acid sample (bottom, irradiation time greater than 100 hours) in the range of  $4000\text{ cm}^{-1}$  to  $1000\text{ cm}^{-1}$  at  $1\text{ cm}^{-1}$  resolution. The vertical scale bars show the infrared absorbance in arbitrary units. The bottom spectrum is identical to the benzenehexacarboxylic acid-trianhydride spectrum (Pouchert, 1975). An attenuated total reflectance cell was employed, which consisted of a diamond crystal connected to a Fourier transform infrared spectrometer. The samples were deposited on the crystal surface. They were compacted by a compression anvil to optimize the sample contact with the diamond.



**FIG. 5.** Mass losses of benzoic (black line) and oxalic (dotted line) acids plotted as a function of irradiation time for xenon irradiation in vacuum at 218 K. The half-life of the benzoic acid under these conditions is  $0.8 \pm 0.2$  hour. For irradiation times greater than 2 hours, the benzoic acid samples were completely photodissociated. The half-life of oxalic acid is  $1.8 \pm 0.2$  hour. For irradiation times greater than 5 hours, the oxalic acid samples were totally photodissociated.

cision, which includes the error in mass measurements taken both before and after irradiation exposure.

As indicated above, the integrated flux of the UV source in the wavelength range 190–250 nm is identical to that of Mars in the same wavelength range; therefore, we conclude that the values of the experimental half-lives of benzoic and oxalic acids should be comparable to the values of their average half-lives on the martian surface, if these compounds are directly exposed to solar UV radiation. To determine whether all benzoic and oxalic acid molecules in the experiments were photodissociated, we carried out irradiations for durations exceeding their expected half-lives ( $t = 2.5, 3,$  and  $16$  hours of irradiation for benzoic acid and  $t = 5, 7, 24,$  and  $46$  hours of irradiation for oxalic acid). We obtained a complete mass loss for each experiment in accordance with their experimental half-lives.

## Discussion

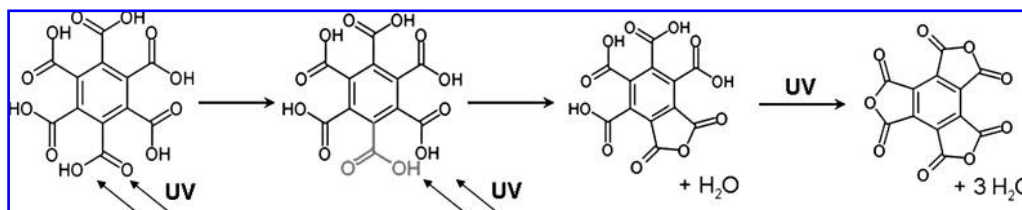
In the Introduction, we mentioned that the organic molecules potentially present on the martian surface are mainly exposed to radiative and oxidative conditions. These environmental stresses could drive the destruction and, thus, result in the absence of organic matter. Carboxylic acids are an attractive target for Mars since they could be metastable

intermediates of organic matter delivered by meteorites or produced endogenously under martian oxidizing conditions. Hence, the study of their photostability could provide information about their preservation potential and presence on Mars. We noted that all the carboxylic acids studied interacted with UV radiation as evidenced by their total or partial photodissociation.

Mellitic acid transforms into a UV-resistant compound during irradiation, which we identified to be benzenehexacarboxylic acid-trianhydride ( $C_{12}O_9$ ). There are several possible pathways for the formation of this compound. The first production pathway considers intramolecular chemical reactions (Fig. 6). The energy provided by UV radiation would be sufficient to lead to the rotation of the carboxylic groups. Close OH groups would produce anhydrous groups: one of the nonbonding electron pairs of an oxygen atom of a first OH group forms a connection with the proton of a close second OH group. It forms three nonbonding electron pairs on the oxygen atom that lost its proton. One of these electron pairs would form a connection with a carbon atom that has an electron deficit. This intramolecular reaction would form an oxygen bond between two carbon atoms and a free water molecule. All the carboxylic groups are affected by UV radiation.

The second possible pathway is intermolecular chemical reaction: because of the UV radiation energy effects, two close OH groups of two mellitic acid molecules form an oxygen bond between the two molecules. The mellitic acid molecules could then form an anhydrous mellitic polymer. This polymer could explain the UV radiation resistance. It is possible that the new compound is formed by both intra- and intermolecular reactions.

The benzoic and oxalic acids are not radiotolerant when they are directly exposed to UV Mars-like radiation and produce no new solid organic compounds. Based on their photolysis rates, we can determine whether these molecules should have accumulated in the martian regolith over time. The accumulation of carboxylic acids would be due to the difference between their production rates and the different pathways that led to their destruction (UV radiation, for example). We focused on the kinetics of the photodissociation of both molecules to determine whether they are sufficiently stable (or not) and whether they accumulate. We then demonstrated that these molecules would be destroyed and would not accumulate if they were exposed to UV radiation present on the surface of Mars. Based on their stabilities under martian-like surface UV conditions, oxalic and benzoic acids are not the best molecular targets in the search for organic compounds on the surface of Mars.



**FIG. 6.** The proposed intramolecular pathway for the formation of benzenehexacarboxylic acid-trianhydride from mellitic acid.

## Conclusion

We developed an experimental setup that reproduced the UV spectrum and energy flux and average temperature on the martian surface to study the behavior and stability of carboxylic acids that could be present on Mars.

We observed that mellitic acid exposed to UV radiation produces a UV radiotolerant compound identified as benzenhexacarboxylic acid-trianhydride (C<sub>12</sub>O<sub>9</sub>). In spite of the eventual presence of oxidation processes and UV radiation on the martian surface, compounds produced by photolysis of benzenecarboxylic acids (such as mellitic acid) may have accumulated into the martian regolith. The Sample Analysis at Mars instrument on board the future Mars Science Laboratory mission will employ a chemical derivatization and pyrolysis gas chromatography–mass spectrometry technique that will target a range of carboxylic acids such as mellitic acid in the martian regolith (Meunier *et al.*, 2007).

In contrast to mellitic acid, we noticed that benzoic and oxalic acids were not radiotolerant because they were completely destroyed after only a few hours of exposure to UV radiation (benzoic acid half-life is  $0.8 \pm 0.2$ , and oxalic acid half-life is  $1.8 \pm 0.5$  hours). Hence, these molecules do not constitute priority mission targets on the martian surface.

The next step in the study of carboxylic acid photolysis will be the analysis of the gaseous phase molecules produced during irradiation with the intent to understand the evolution and the destruction mechanism of carboxylic acids.

Finally, we will continue irradiation experiments with biomarkers, *i.e.*, organic molecules that can be related either directly or indirectly through a set of diagenetic alterations to biogenic sources and cannot be synthesized by abiotic processes (Simoneit *et al.*, 1998). We will focus on prokaryotic biomarkers (such as hopanoids and hopanes) because if life occurred on Mars it was likely a primitive form of life (such as terrestrial prokaryotic organisms) due to the short period of favorable conditions. Hopanoids and hopanes are able to resist terrestrial alteration by reductive or oxidative environments, diagenesis or catagenesis processes over the course of several billion years (Brocks *et al.*, 1999, 2003). Because of their unambiguous biological nature, these biomarkers represent priority astrobiological targets as well, and we will investigate their photostability with regard to the search for terrestrial prokaryotic-like life on Mars.

## Acknowledgment

We thank D. Glavin for his comments and corrections. His help has been well appreciated.

## Abbreviations

GC-MS, gas chromatograph–mass spectrometer; MOMIE, Martian Organic Material Irradiation and Evolution.

## References

- Armstrong, J.C. and Leovy, C.B. (2005) Long term wind erosion on Mars. *Icarus* 176:57–74.
- Atreya, S.K., Wong, A.-S., Renno, N.O., Farrell, W.M., Delory, G.T., Sentman, D.D., Cummer, S.A., Marshall, J.R., Rafkin, S.C.R., and Catling, D.C. (2006) Oxidant enhancement in martian dust devils and storms: implications for life and habitability. *Astrobiology* 6:439–450.
- Benner, S.A., Devine, K.G., Matveeva, L.N., and Powell, D.H. (2000) The missing organic molecules on Mars. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 97:2425–2430.
- Bibring, J.-P., Langevin, Y., Mustard, J.F., Poulet, F., Arvidson, R., Gendrin, A., Gondet, B., Mangold, N., Pinet, P., Forget, F., and the OMEGA team. (2006) Global mineralogical and aqueous Mars history derived from OMEGA/Mars Express data. *Science* 312:400–404.
- Biemann, K., Oro, J., Toulmin, P., III, Orgel, L.E., Nier, A.O., Anderson, D.M., Flory, D., Diaz, A.V., Rushneck, D.R., and Simmonds, P.G. (1976) Search for organic and volatile inorganic compounds in two surface samples from the Chryse Planitia region of Mars. *Science* 194:72–76.
- Biemann, K., Oro, J., Toulmin, P., III, Orgel, L.E., Nier, A.O., Anderson, D.M., Simmonds, P.G., Flory, D., Diaz, A.V., Rushneck, D.R., Biller, J.E., and Lafleur, A.L. (1977) The search for organic substances and inorganic volatile compounds in the surface of Mars. *J. Geophys. Res.* 82:4641–4658.
- Bland, P.A. and Smith, T.B. (2000) Meteorite accumulations on Mars. *Icarus* 144:21–26.
- Botta, O. and Bada, J.L. (2002) Extraterrestrial organic compounds in meteorites. *Surveys in Geophysics* 23:411–467.
- Brocks, J.J., Logan, G.A., Buick, R., and Summons, R.E. (1999) Archean molecular fossils and the early rise of eukaryotes. *Science* 285:1033–1036.
- Brocks, J.J., Buick, R., Logan, G.A., and Summons, R.E. (2003) Composition and syngeneity of molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old Mount Bruce Supergroup, Pilbara Craton, Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67:4289–4319.
- Bullock, M.A., Stoker, C.R., McKay, C.P., and Zent, A.P. (1994) A coupled soil-atmosphere model of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on Mars. *Icarus* 107:142–154.
- Clancy, R.T., Sandor, B.J., and Moriarty-Schieven, G.H. (2004) A measurement of the 362 GHz absorption line of Mars atmospheric H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Icarus* 168:116–121.
- Clemett, S.J., Chillier, X.D.F., Gillette, S., Zare, R.N., Maurette, M., Engrand, C., and Kurat, G. (1998) Observation of indigenous polycyclic aromatic hydrocarbons in “giant” carbonaceous Antarctic micrometeorites. *Orig. Life Evol. Biosph.* 28:425–448.
- Cockell, C.S., Catling, D.C., Davis, W.L., Snook, K., Kepner, R.L., Lee, P., and McKay, C.P. (2000) The ultraviolet environment of Mars: biological implications past, present, and future. *Icarus* 146:343–359.
- Dartnell, L.R., Desorgher, L., Ward, J.M., and Coates, A.J. (2007) Modelling the surface and subsurface martian radiation environment: implications for astrobiology. *Geophys. Res. Lett.* 34, doi:10.1029/2006GL027494.
- Encrenaz, T., Bézard, B., Greathouse, T.K., Richter, M.J., Lacy, J.H., Atreya, S.K., Wong, A.S., Lebonnois, S., Lefèvre, F., and Forget, F. (2004) Hydrogen peroxide on Mars: evidence for spatial and seasonal variations. *Icarus* 170:424–429.
- Flynn, G.J. (1996) The delivery of organic matter from asteroids and comets to the early surface of Mars. *Earth Moon Planets* 72:469–474.
- Flynn, G.J. and McKay, D.S. (1990) An assessment of the meteoritic contribution to the martian soil. *J. Geophys. Res.* 95: 14497–14509.
- Formisano, V., Atreya, S., Encrenaz, T., Ignatiev, N., and Giuranna, M. (2004) Detection of methane in the atmosphere of Mars. *Science* 306:1758–1761.

- Glavin, D.P., Schubert, M., Botta, O., Kminek, G., and Bada, J.L. (2001) Detecting pyrolysis products from bacteria on Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.* 185:1–5.
- Glavin, D.P., Matrajt, G., and Bada, J.L. (2004) Re-examination of amino acids in Antarctic micrometeorites. *Adv. Space Res.* 33: 106–113.
- Hubbard, J.S., Hardy, J.P., and Horowitz, N.H. (1971) Photocatalytic production of organic compounds from CO and H<sub>2</sub>O in a simulated martian atmosphere. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 68:574–578.
- Hubbard, J.S., Hardy, J.P., Voecks, G.E., and Golub, E.E. (1973) Photocatalytic synthesis of organic compounds from CO and water: involvement of surfaces in the formation and stabilization of products. *J. Mol. Evol.* 2:149–166.
- Hunten, D.M. (1979) Possible oxidant sources in the atmosphere and surface of Mars. *J. Mol. Evol.* 14:71–78.
- Kieffer, H.H., Jakosky, B.M., and Snyder, C.W. (1992) The planet Mars from antiquity to the present. In *Mars*, edited by B.M. Jakosky, C. Snyder, H.H. Kieffer, and M. Shapley Matthews, University of Arizona Press, Tucson, pp 1–33.
- Krasnopolsky, V.A. (1993) Photochemistry of the martian atmosphere (mean conditions). *Icarus* 101:313–332.
- Krasnopolsky, V.A., Maillard, J.P., and Owen, T.C. (2004) Detection of methane in the martian atmosphere: evidence for life? *Icarus* 172:537–547.
- Kuhn, W.R. and Atreya, S.K. (1979) Solar radiation incident on the martian surface. *J. Mol. Evol.* 14:57–64.
- Meunier, D., Sternberg, R., Mettetal, F., Buch, A., Coscia, D., Szopa, C., Rodier, C., Coll, P., Cabanec, M., and Raulin, F. (2007) A laboratory pilot for *in situ* analysis of refractory organic matter in martian soil by gas chromatography mass spectrometry. *Adv. Space Res.* 39:337–344.
- Molina-Cuberos, G.J., Stumptner, W., Lammer, H., Kömle, N.I., and O'Brien, K. (2001) Cosmic ray and UV radiation models on the ancient martian surface. *Icarus* 154:216–222.
- Nair, H., Allen, M., Anbar, A.D., Yung, Y.L., and Clancy, R.T. (1994) A photochemical model of the martian atmosphere. *Icarus* 111:124–150.
- Navarro-Gonzalez, R., Navarro, K.F., de la Rosa, J., Iñiguez, E., Molina, P., Miranda, L.D., Morales, P., Cienfuegos, E., Coll, P., Raulin, F., Amils, R., and McKay, C.P. (2006) The limitations on organic detection in Mars-like soils by thermal volatilization-gas chromatography-MS and their implications for the Viking results. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 103:16089–16094.
- Okabe, H. (1978) *Photochemistry of Small Molecules*, Wiley, New York.
- Oro, J. and Holzer, G. (1979) The photolytic degradation and oxidation of organic compounds under simulated martian conditions. *J. Mol. Evol.* 14:153–160.
- Oyama, V.I. and Berdahl, B.J. (1977) The Viking gas exchange experiment results from Chryse and Utopia surface samples. *J. Geophys. Res.* 82:4669–4676.
- Oyama, V.I., Berdahl, B.J., and Carle, G.C. (1977) Preliminary findings of the Viking gas exchange experiment and a model for martian surface chemistry. *Nature* 265:110–114.
- Patel, M.R., Zarnecki, J.C., and Catling, D.C. (2002) Ultraviolet radiation on the surface of Mars and the Beagle 2 UV sensor. *Planet. Space Sci.* 50:915–927.
- Pizzarello, S., Cooper, G.W., and Flynn, G.J. (2006) The nature and distribution of the organic material in carbonaceous chondrites and interplanetary dust particles. In *Meteorites and the Early Solar System II*, edited by D.S. Lauretta and H.Y. McSween, University of Arizona Press, Tucson, pp 625–651.
- Pouchert, C.J. (1975) *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, 2<sup>nd</sup> ed., Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, WI.
- Schuerger, A.C., Fajardo-Cavazos, P., Clausen, C.A., Moores, J.E., Smith, P.H., and Nicholson, W.L. (2008) Slow degradation of ATP in simulated martian environments suggests long residence times for the biosignature molecule on spacecraft surfaces on Mars. *Icarus* 194:86–100.
- Simoneit, B.R.T., Summons, R.E., and Jahnke, L.L. (1998) Biomarkers as tracers for life on early Earth and Mars. *Orig. Life Evol. Biosph.* 28:475–483.
- Squyres, S.W., Arvidson, R.E., Bell, J.F., III, Brückner, J., Cabrol, N.A., Calvin, W., Carr, M.H., Christensen, P.R., Clark, B.C., Crumpler, L., Des Marais, D.J., d'Uston, C., Economou, T., Farmer, J., Farrand, W., Folkner, W., Golombek, M., Gorevan, S., Grant, J.A., Greeley, R., Grotzinger, J., Haskin, L., Herkenhoff, K.E., Hviid, S., Johnson, J., Klingelhöfer, G., Knoll, A.H., Landis, G., Lemmon, M., Li, R., Madsen, M.B., Malin, M.C., McLennan, S.M., McSween, H.Y., Ming, D.W., Moersch, J., Morris, R.V., Parker, T., Rice, J.W., Jr., Richter, L., Rieder, R., Sims, M., Smith, M., Smith, P., Soderblom, L.A., Sullivan, R., Wänke, H., Wdowiak, T., Wolff, M., and Yen, A. (2004) The Opportunity Rover's Athena Science Investigation at Meridiani Planum, Mars. *Science* 306:1698–1703.
- Stoker, C.R. and Bullock, M.A. (1997) Organic degradation under simulated martian conditions. *J. Geophys. Res.* 102:10881–10888.
- Ten Kate, I.L., Garry, J.R.C., Peeters, Z., Quinn, R., Foing, B., and Ehrenfreund, P. (2005) Amino acid photostability on the martian surface. *Meteorit. Planet. Sci.* 40:1185–1193.
- Ten Kate, I.L., Garry, J.R.C., Peeters, Z., Foing, B., and Ehrenfreund, P. (2006) The effects of martian near surface conditions on the photochemistry of amino acids. *Planet. Space Sci.* 54:296–302.
- Wong, A.S., Atreya, S.K., Formisano, V., Encrenaz, T., and Ignatiev, N.I. (2004) Atmospheric photochemistry above possible martian hot spots. *Adv. Space Res.* 33:2236–2239.
- Yen, A.S., Kim, S.S., Hecht, M.H., Frant, M.S., and Murray, B. (2000) Evidence that the reactivity of the martian soil is due to superoxide ions. *Science* 289:1909–1912.

Address correspondence to:

Mr. Fabien Stalport

LISA, UMR CNRS 7620

CMC Université Paris 12

94000 Créteil Cedex France

E-mail: stalport@lisa.univ-paris12.fr

