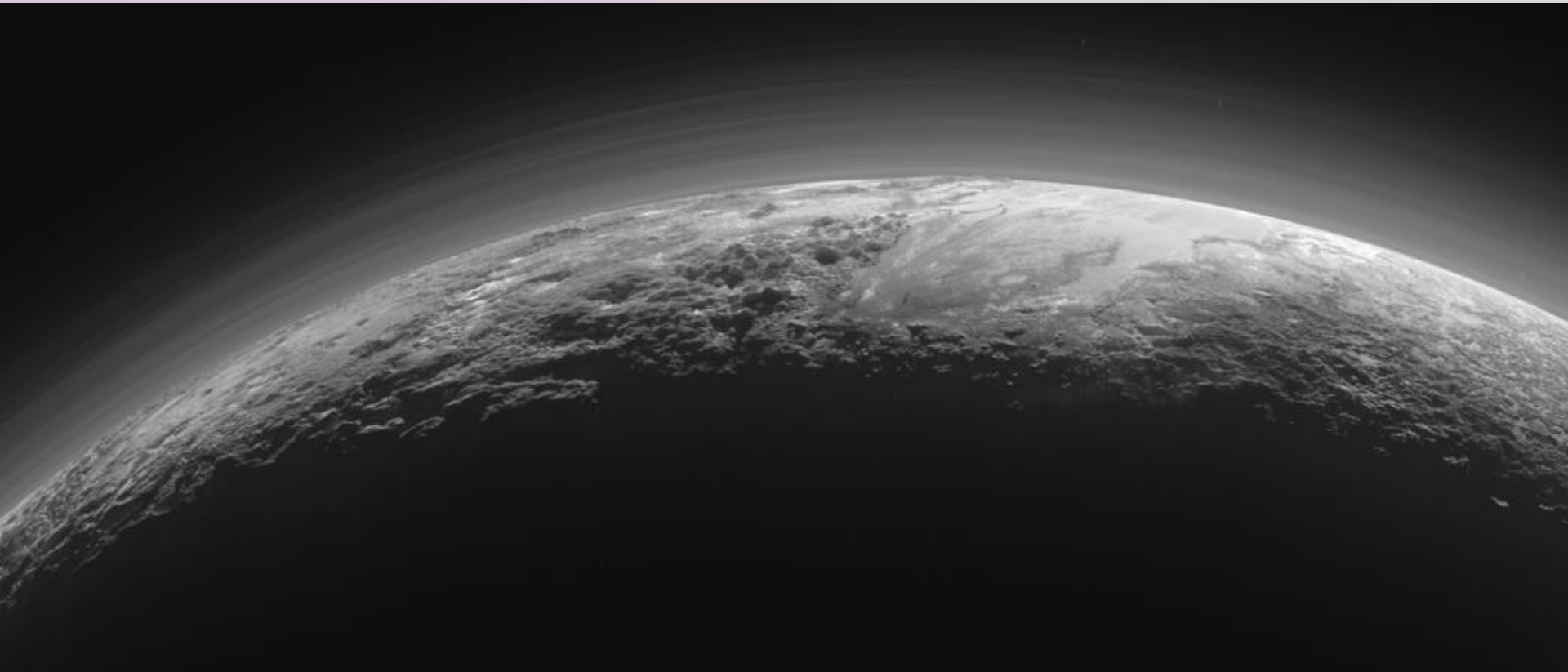
# Pluton, un exemple de chimie organique oxygénée

Lora Jovanovic[1], T. Gautier[1], N. Carrasco[1], L. Vettier[1]

V. Vuitton[2], E. Quirico[2], L. Flandinet[2], F.R. Orthous-Daunay[2], C. Wolters[2]

[1] LATMOS, Université de Versailles St-Quentin-en-Yvelines, Sorbonne Université, CNRS

[2] IPAG, Université Grenoble Alpes, CNRS, CNES



## ➔ Pluton : Un Titan oxygéné ?

* Glaces en surface : $N_2$, $CH_4$, CO (Schmitt et al., 2017)

* Atmosphère ténue (~ 11 µbar à la surface) : $N_2$, $CH_4$ et 500 ppm CO (Gladstone et al., 2016, Lellouch et al., 2017, Young et al., 2018)

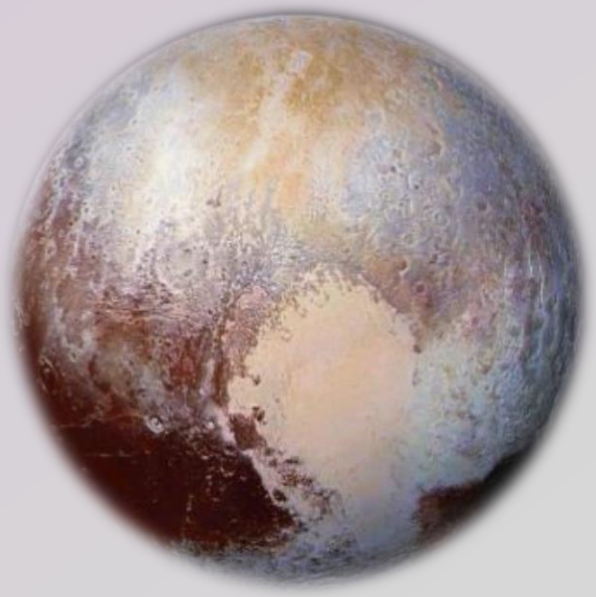


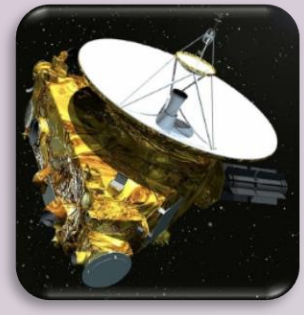
Image composite de Pluton
Ralph/MVIC (*New Horizons*)
Crédit : NASA/JHUAPL/SwRI

# ➔ Pluton : Un Titan oxygéné ?

* Glaces en surface : $N_2$, $CH_4$, CO (Schmitt et al., 2017)

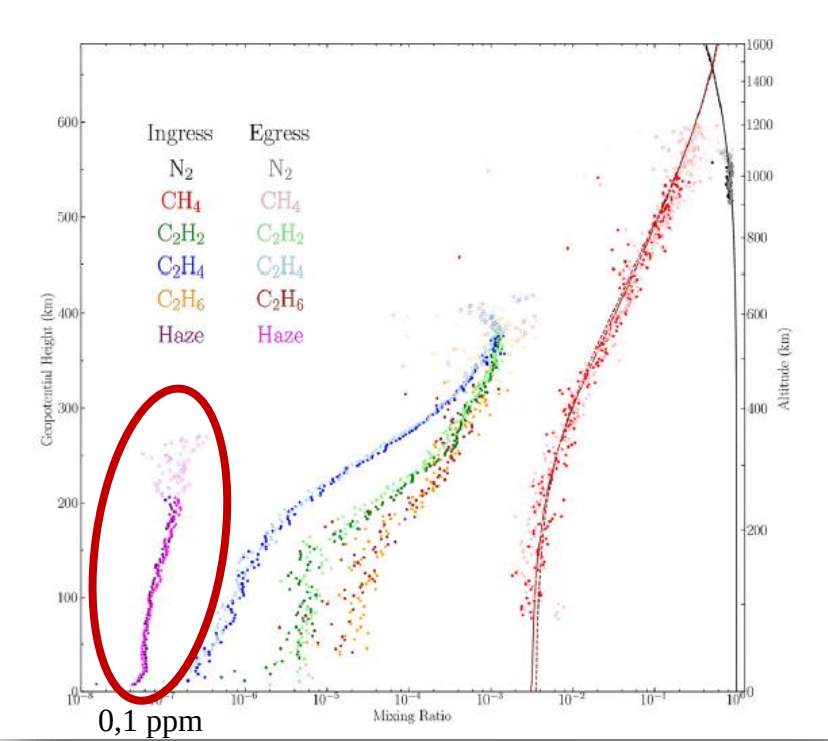
* Atmosphère ténue (~ 11 µbar à la surface) : $N_2$, $CH_4$ et 500 ppm CO (Gladstone et al., 2016, Lellouch et al., 2017, Young et al., 2018)

Vue d'artiste de la sonde *New Horizons*



* 14/07/2015 : Survol par *New Horizons*

* Couches d'aérosols (~ 0,1 ppm) jusqu'à plus de 350 km d'altitude (Gladstone et al., 2016, Young et al., 2018)




Rapports de mélange des différents composants de l'atmosphère de Pluton (Young et al., 2018)

## ➔ My big question : Les aérosols de Pluton

Couches d'aérosols de Pluton
LORRI (*New Horizons*)
Crédit : NASA/JHUAPL/SwRI

* Propriétés physico-chimiques
* Modes de formations
* Intérêt exobiologique

## ➔ Expérience PAMPRE

*Production d'Aérosols en Microgravité par Plasma REactif* *(Szopa et al., 2006)*

* Plasma poudreux radio-fréquence
* Simulation de la chimie de la haute atmosphère de Pluton
* Analogues d'aérosols obtenus en laboratoire : les *tholins*

Enceinte cylindrique où sont injectés les gaz

PAMPRE

## ➔ Expérience PAMPRE

*Production d'Aérosols en Microgravité par Plasma REactif* (Szopa et al., 2006)

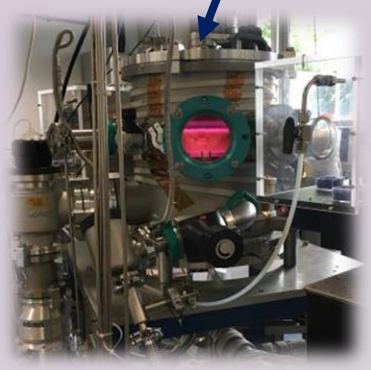
* Plasma poudreux radio-fréquence
* Simulation de la chimie de la haute atmosphère de Pluton
* Analogues d'aérosols obtenus en laboratoire : les *tholins*

Enceinte cylindrique où sont injectés les gaz

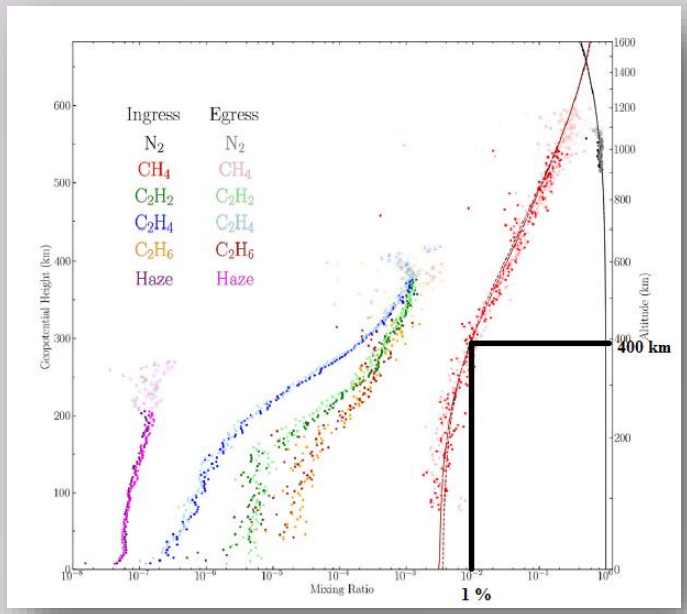
**$N_2$:$CH_4$:CO/99:1:500ppm**

**1 % de $CH_4$ ↔ 400 km d'altitude**

$N_2$:$CH_4$/99:1↔ Titan

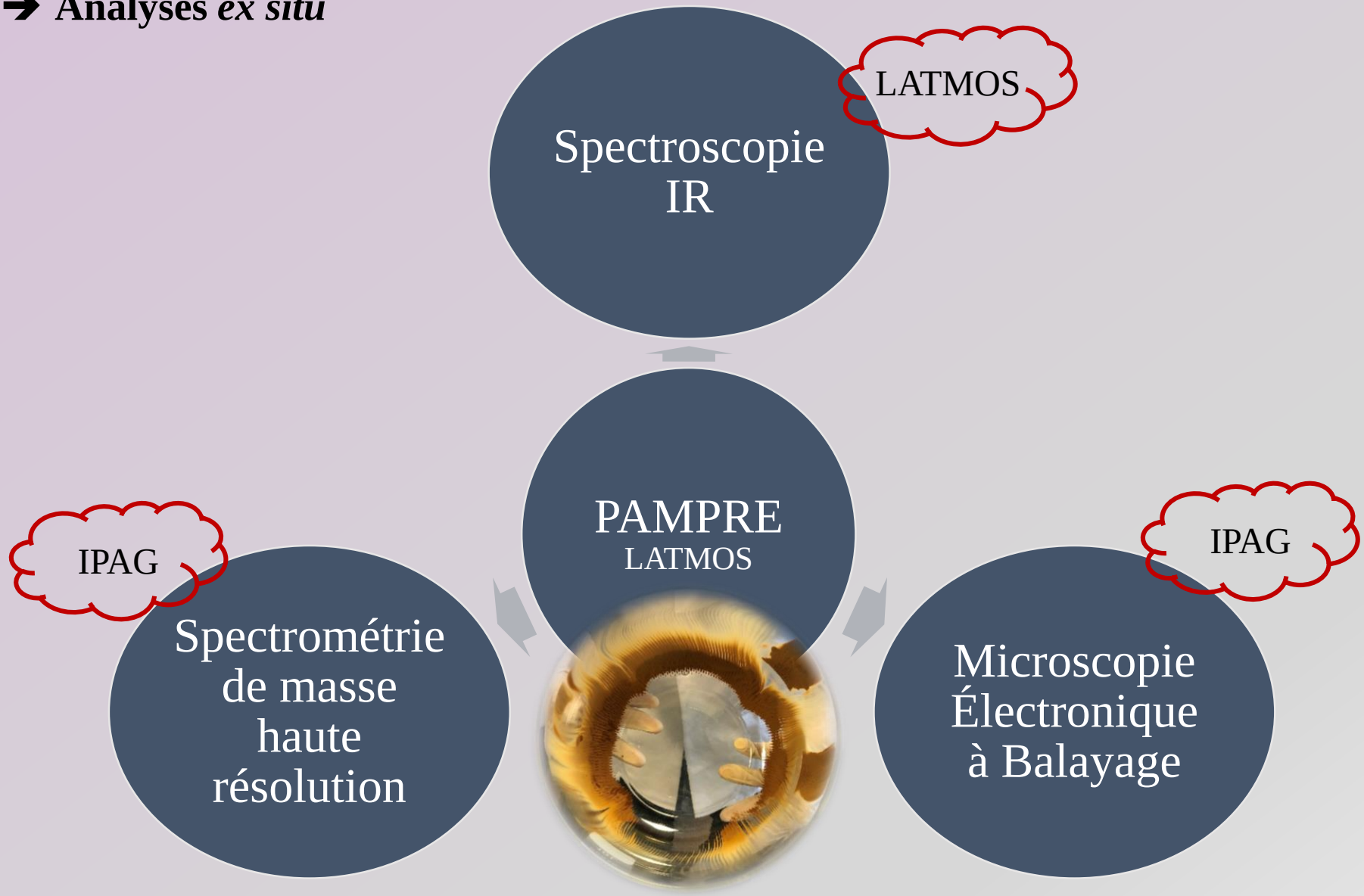


PAMPRE

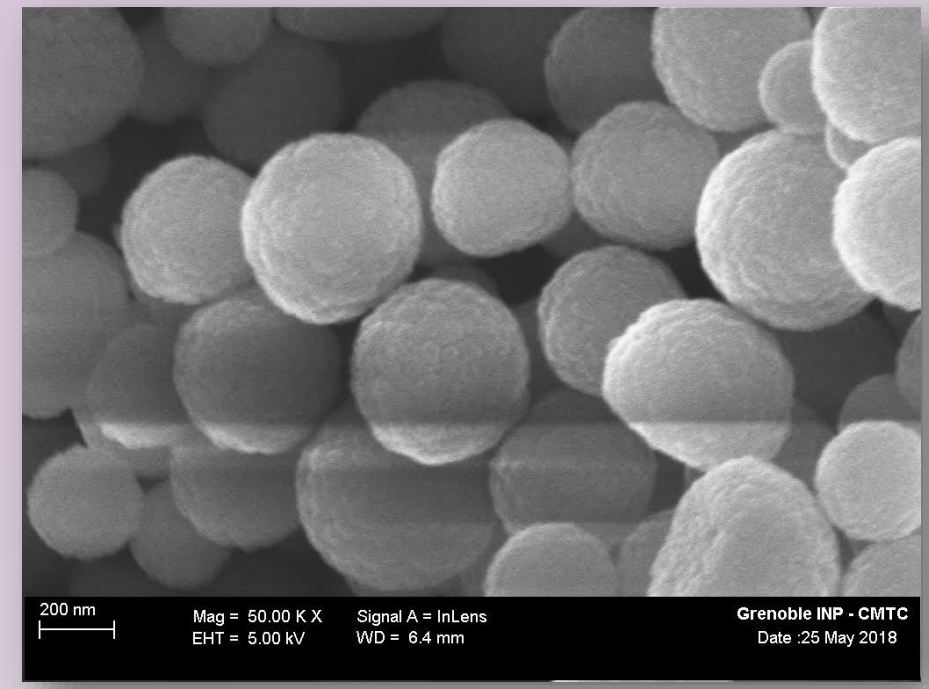



Rapports de mélange des différents composants de l'atmosphère de Pluton (Young et al., 2018)

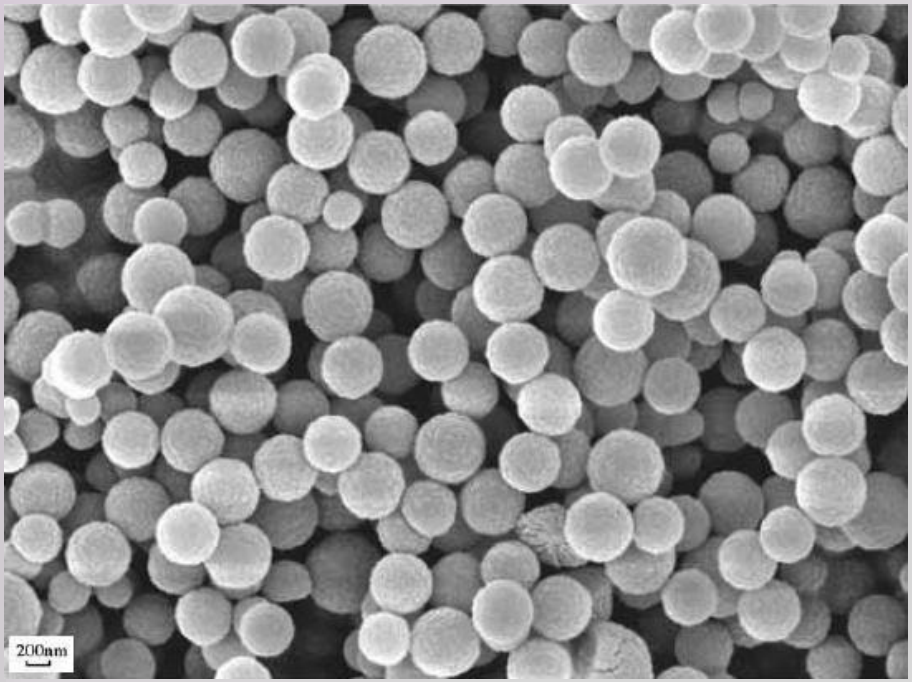
## ➔ Analyses *ex situ*



## ➔ Les tholins de Pluton vus en MEB




*Tholins Pluton* **(Eric Quirico, IPAG)**



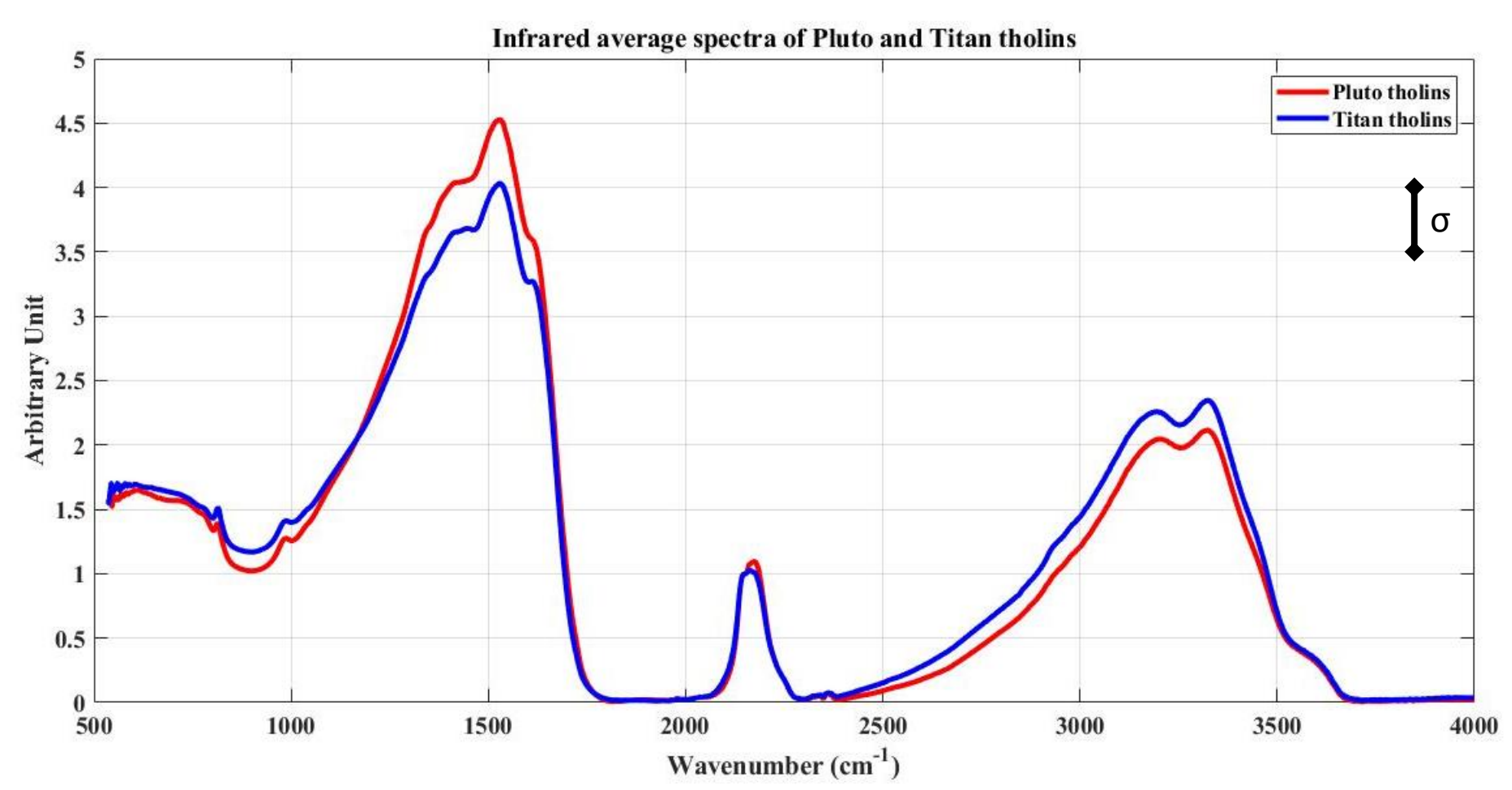

*Tholins Titan* **(Hadamcik et al., 2009)**

* Aspect duveteux, dans les 2 cas
* Ø : ~ 400-500 nm pour les tholins Pluton vs. ~ 400 nm pour les tholins Titan

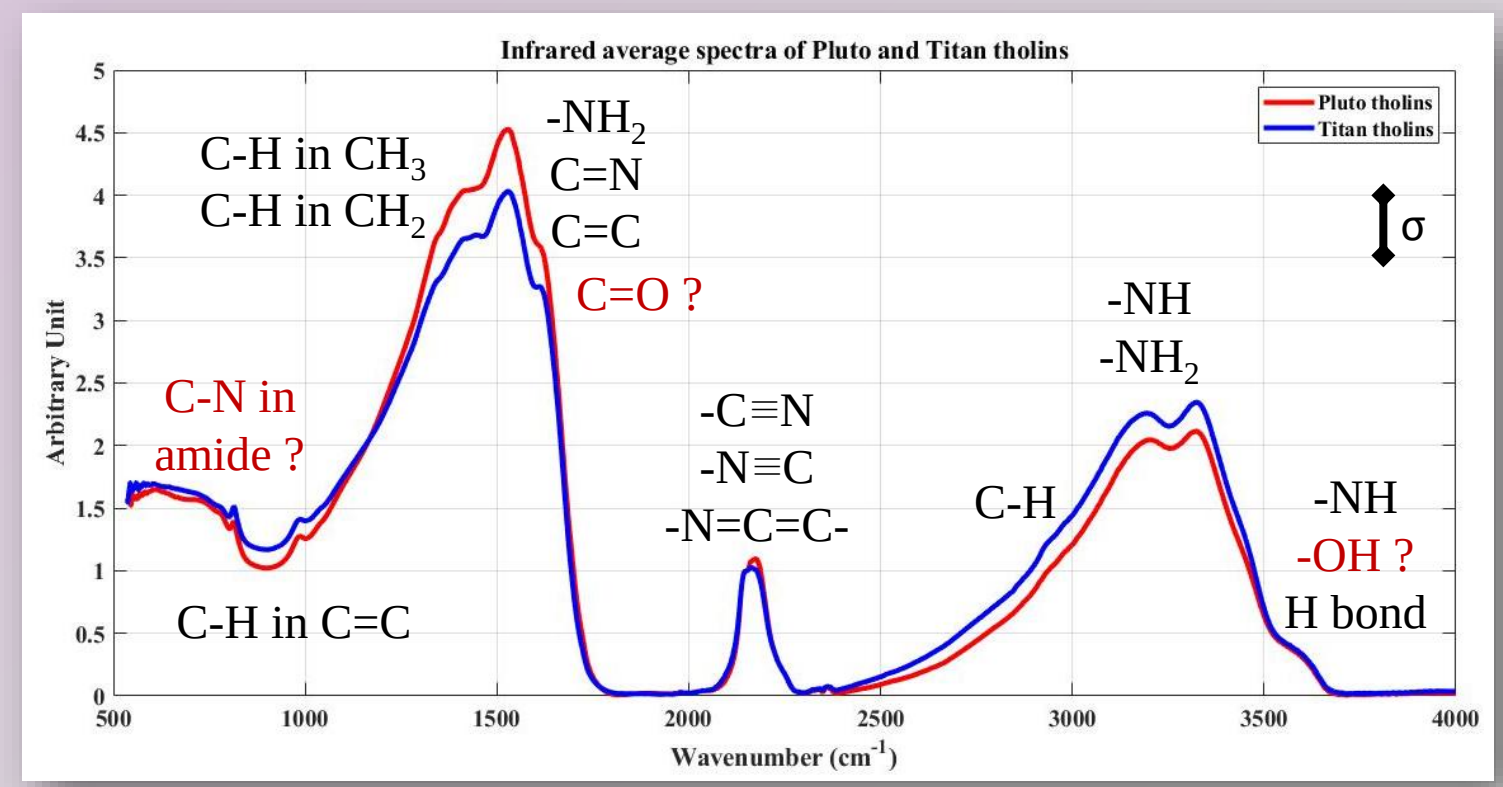
## ➔ Fonctions chimiques oxygénées ?

* Réflexion Totale Atténuée (ATR)
* Détection des bandes d'absorption caractéristiques des fonctions chimiques
* Comparaison des tholins Pluton vs. Titan ➔ Présence de fonctions chimiques oxygénées dans tholins Pluton ?

## ➔ Fonctions chimiques oxygénées ?

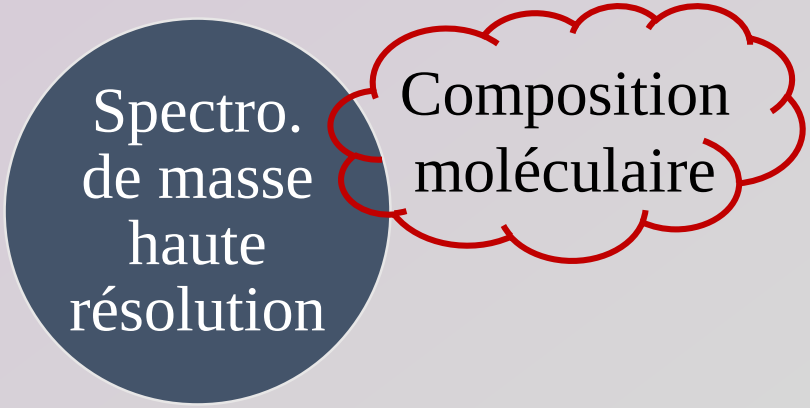


## ➔ Fonctions chimiques oxygénées ?



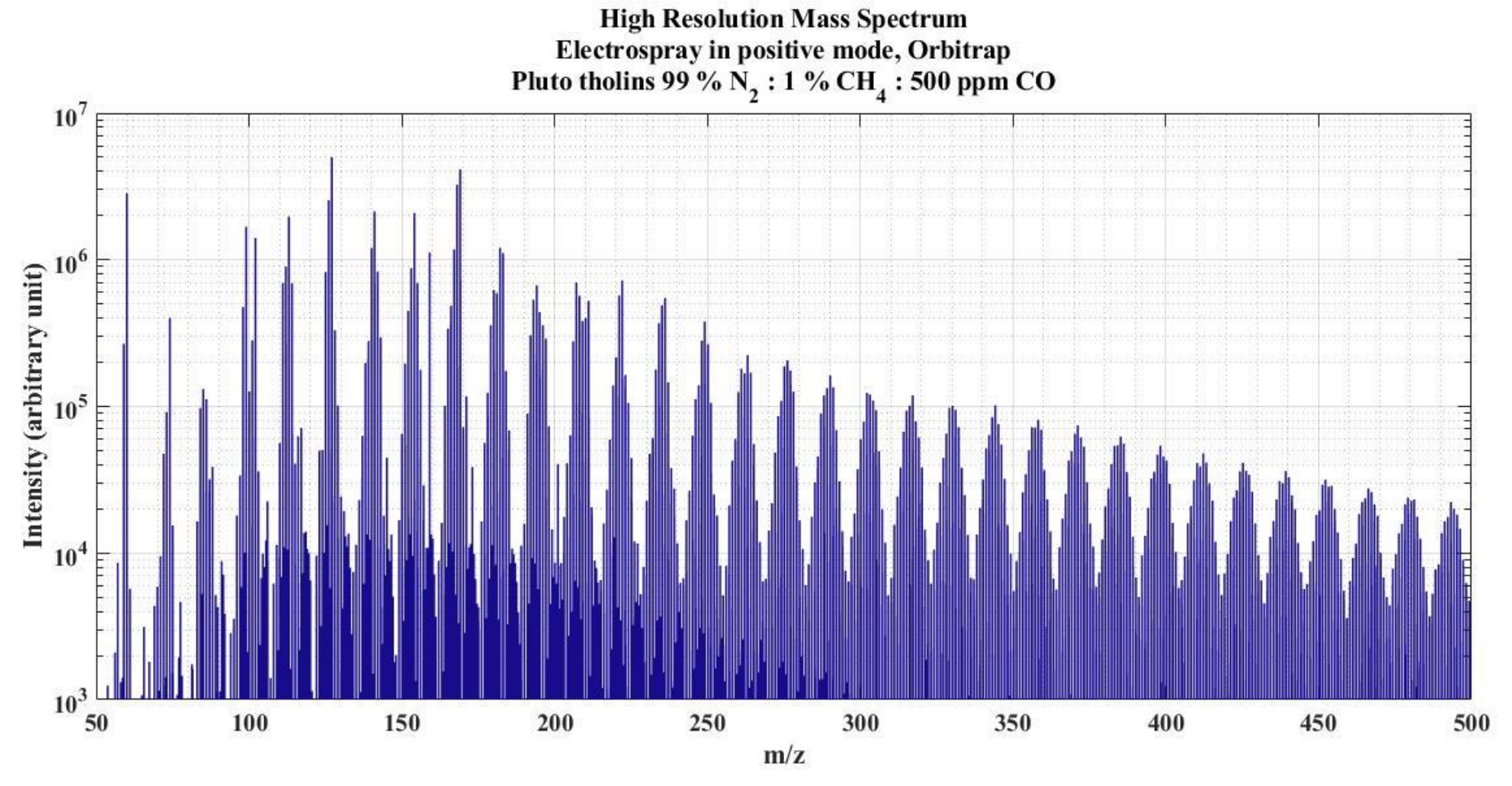

* Tholins Pluton similaires à tholins Titan
  ➔ Squelette hydrocarboné, beaucoup de fonctions azotées (Gautier et al., 2012)
* Peu de différence sur les fonctions chimiques oxygénées

## ➔ Mode de polymérisation des molécules constitutives des tholins de Pluton

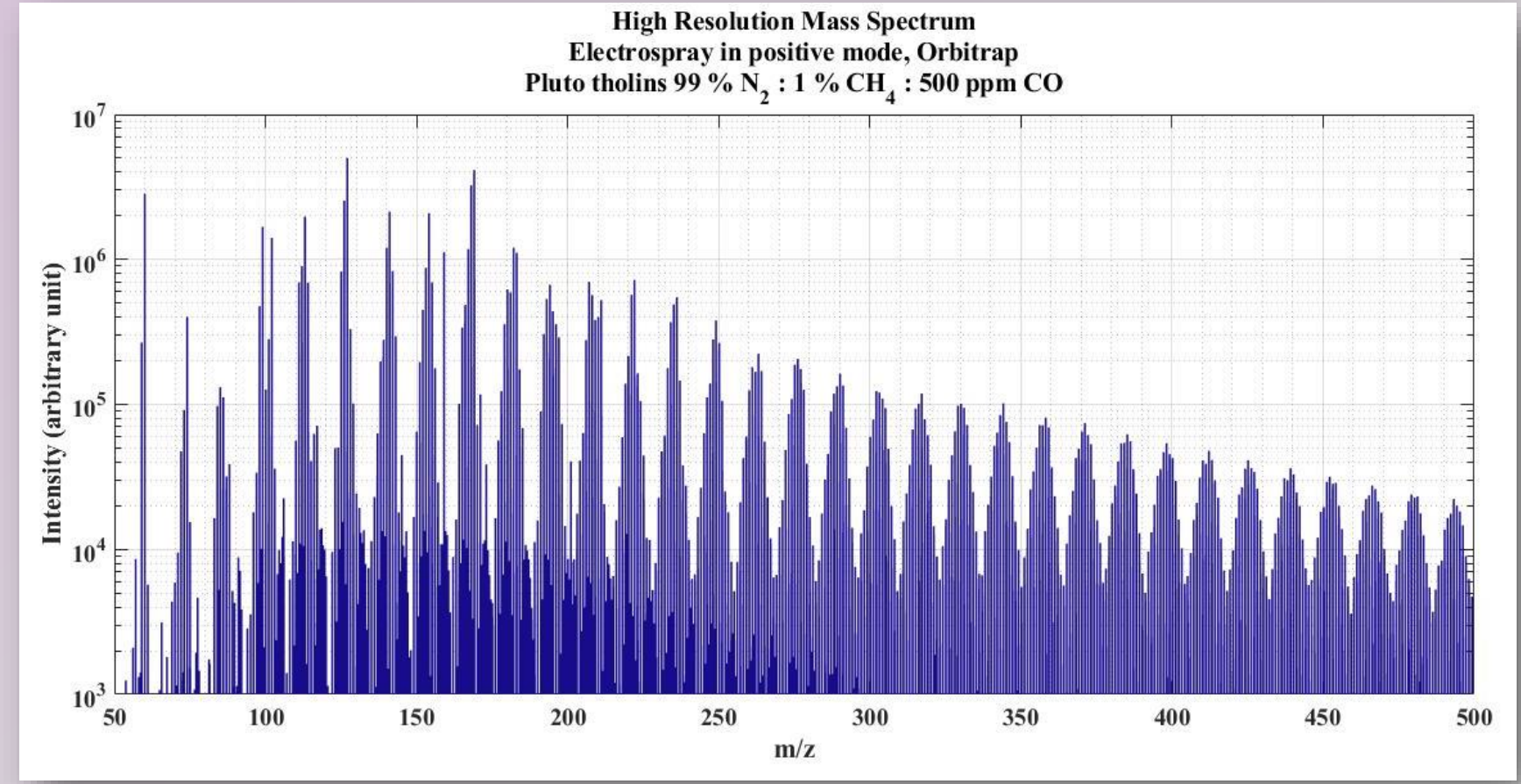



* Solubilisation des tholins dans un mélange méthanol/acétonitrile
* Source d'ions : Electrospray ➔ Vaporisation et ionisation des molécules (solubles)
* Analyseur de masse : Orbitrap ➔ Séparation des molécules en fonction de leurs rapports *m/z*
* Spectre de masse : Intensité en fonction de *m/z*

# ➔ Mode de polymérisation des molécules constitutives des tholins de Pluton

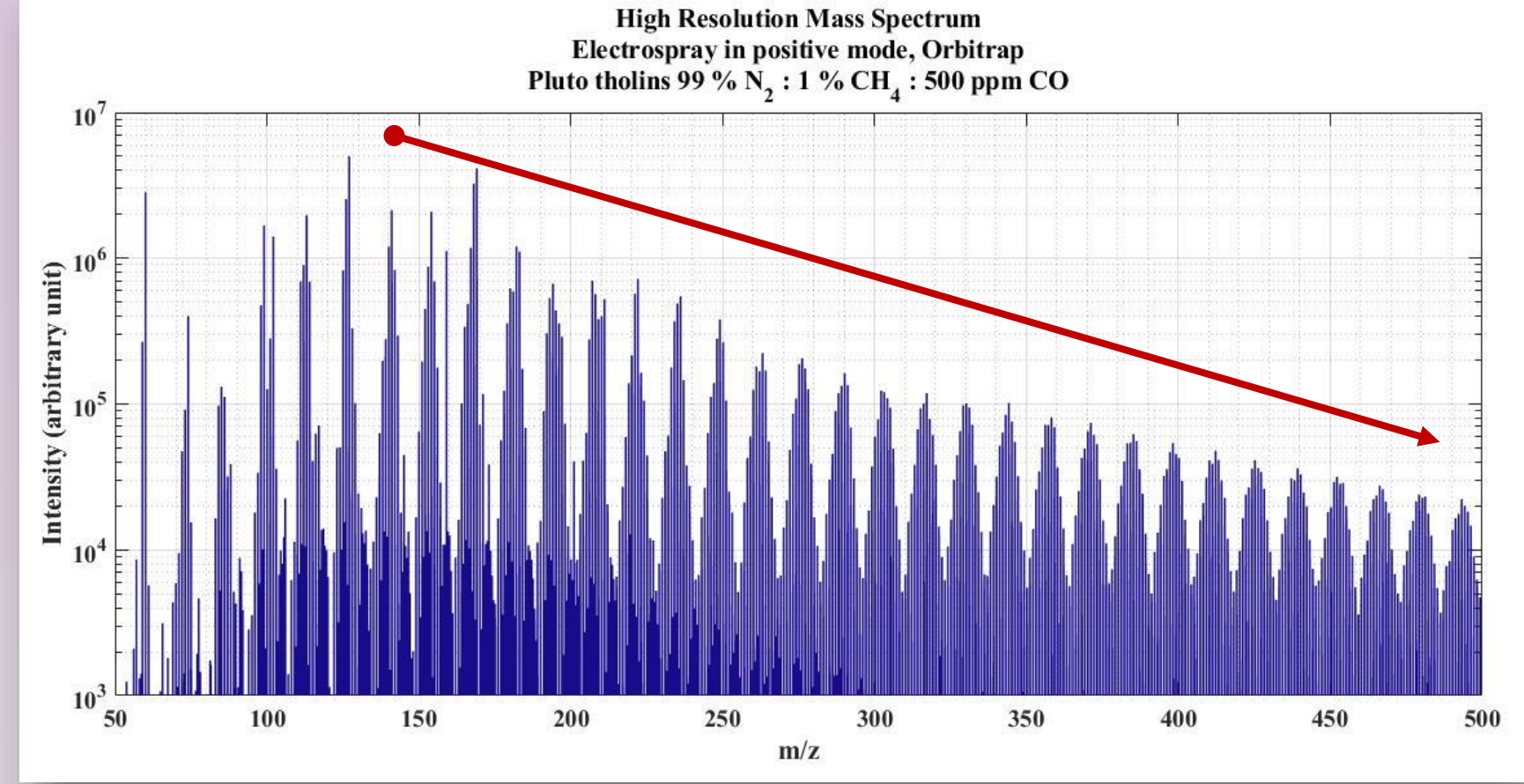


## ➔ Mode de polymérisation des molécules constitutives des tholins de Pluton



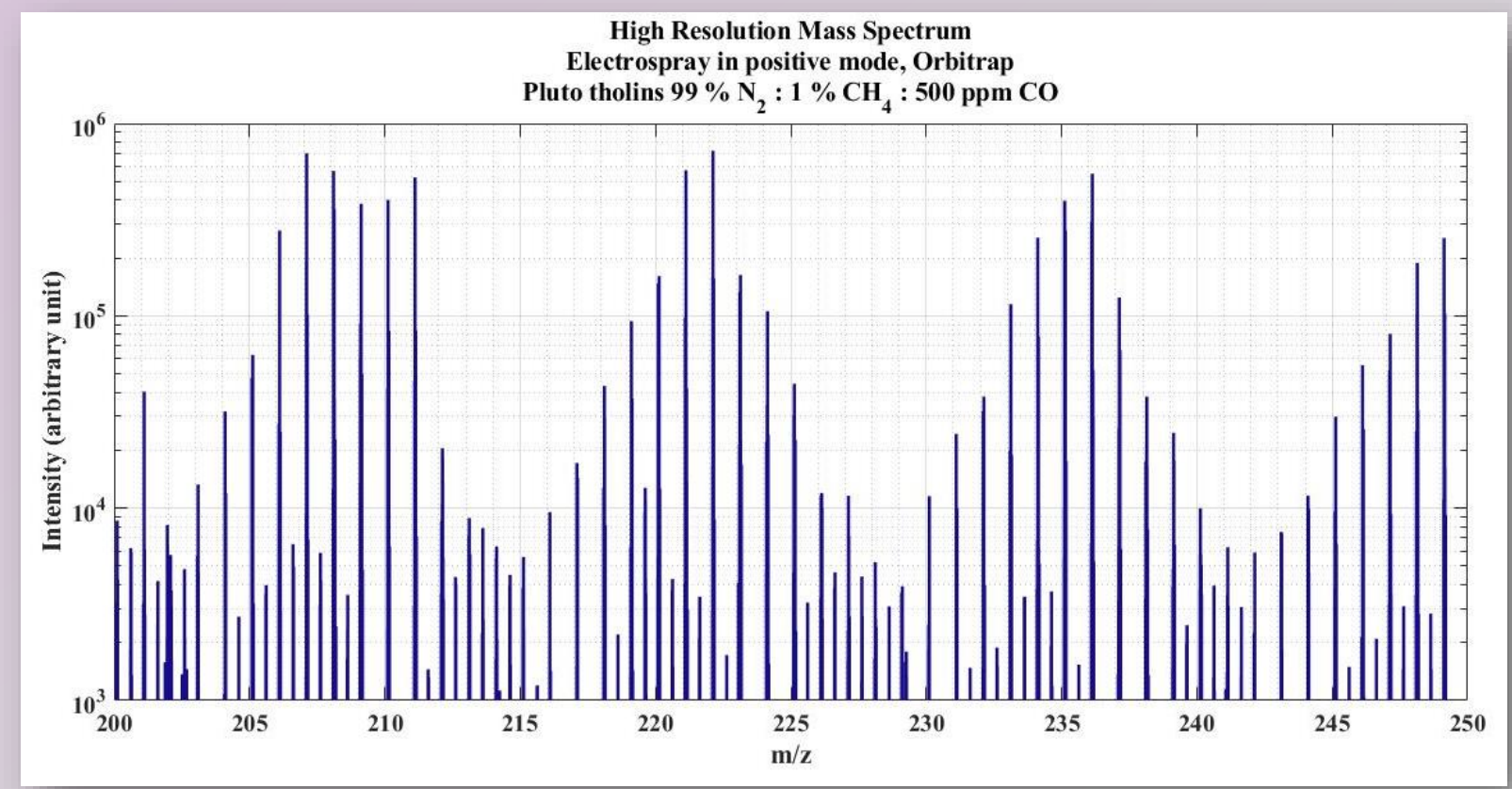

* Spectre très riche, beaucoup de pics ➔ Ici 107 864

# ➔ Mode de polymérisation des molécules constitutives des tholins de Pluton



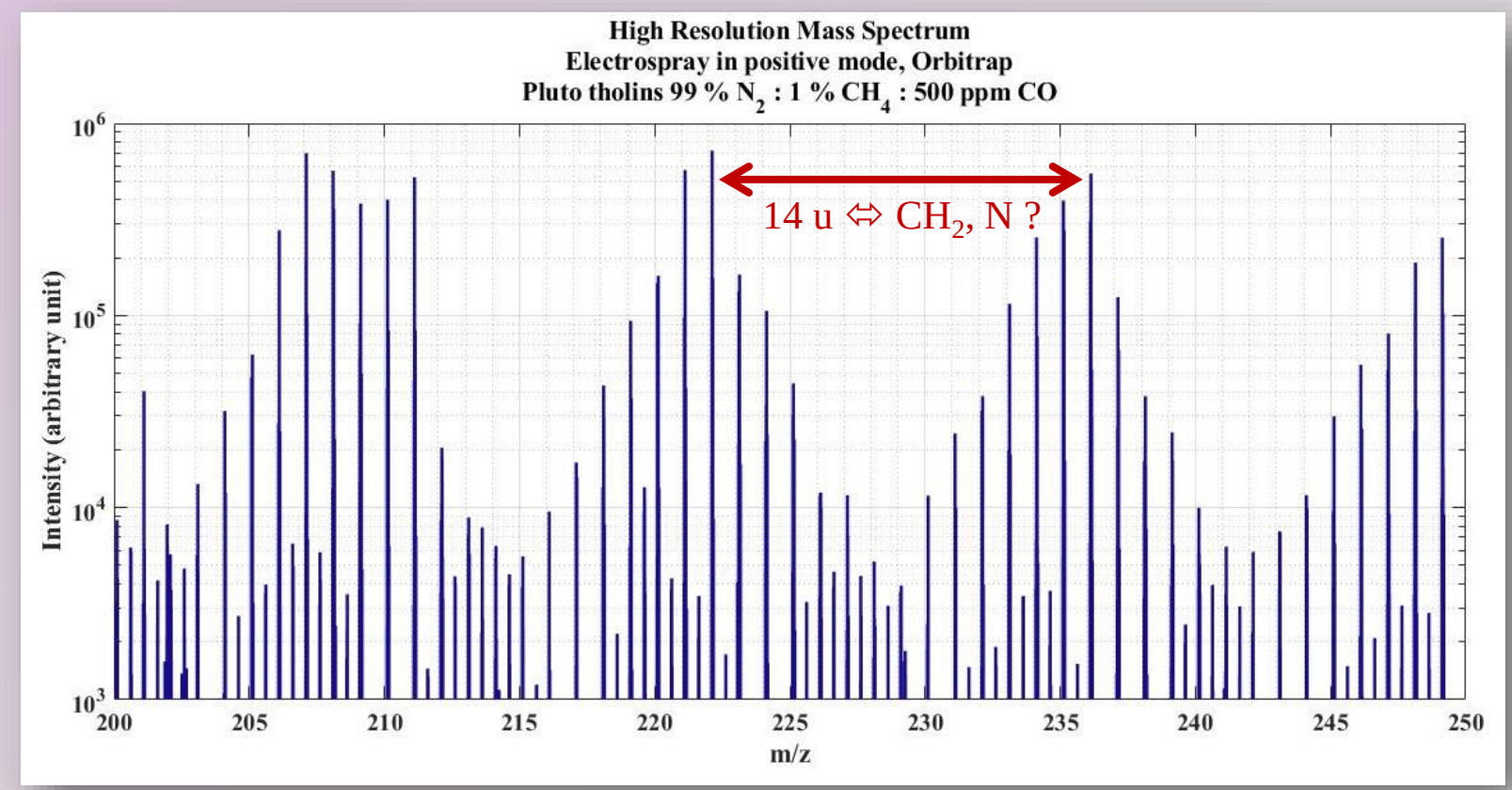

* Spectre très riche, beaucoup de pics ➔ Ici 107 864
* Intensité des massifs décroit avec la masse

## ➔ Mode de polymérisation des molécules constitutives des tholins de Pluton



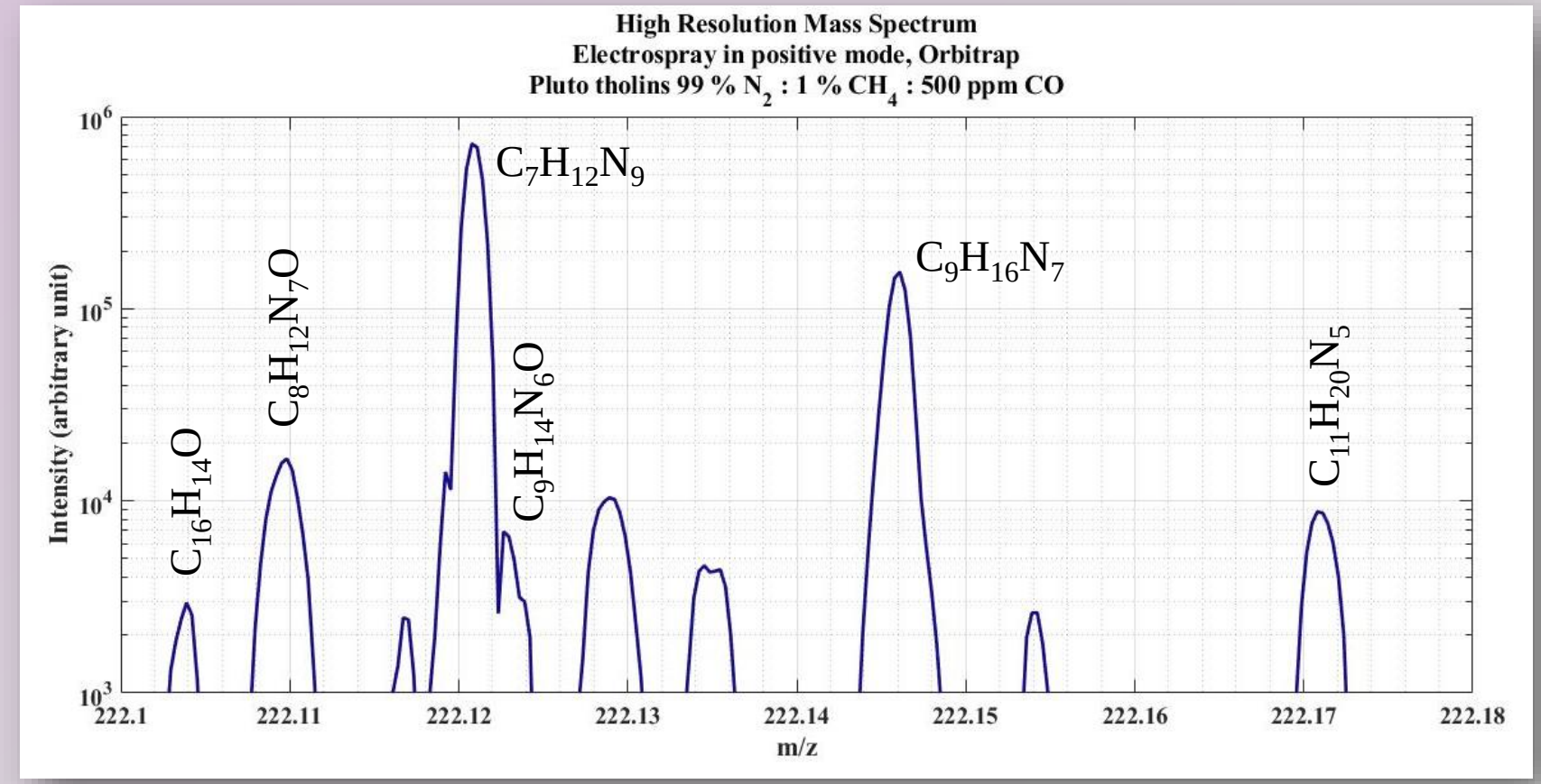

* Zoom entre 200 et 250 u
* Organisation en massifs

# ➔ Mode de polymérisation des molécules constitutives des tholins de Pluton



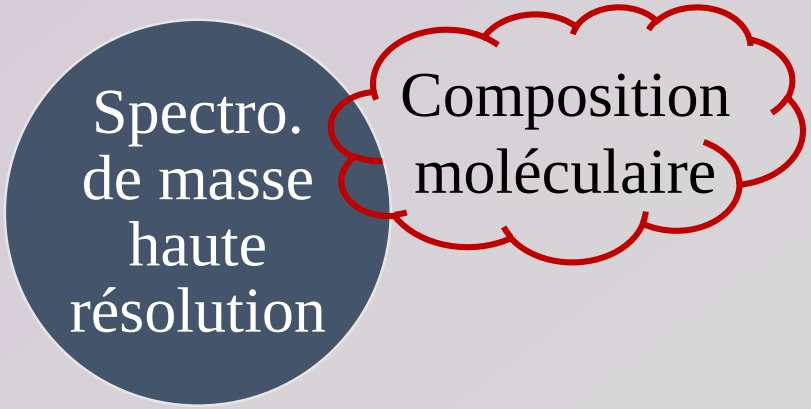

* Zoom entre 200 et 250 u
* Organisation en massifs
* Régularité entre massifs laisse penser à croissance polymérique (Pernot et al., 2010)

## ➔ Caractérisation de la composition moléculaire des tholins



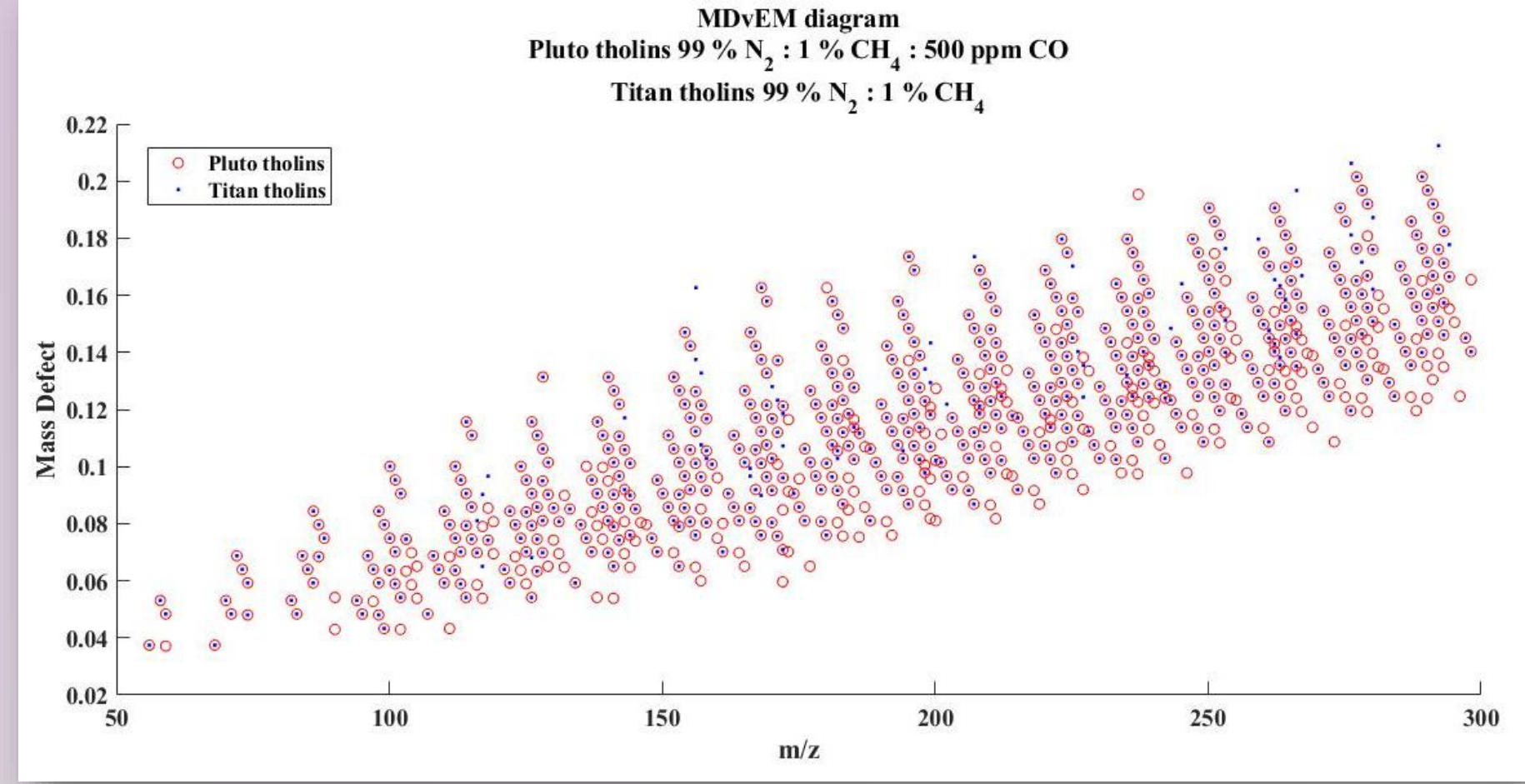

* Zoom entre 222,10 et 222,18 u
* Grâce à haute résolution et précision en masse de l'Orbitrap
  ➔ Détermination de la composition moléculaire des tholins

➔ **Incorporation d'Oxygène dans les molécules constitutives des tholins de Pluton**




* Comparaison des tholins Pluton vs. Titan ➔ Présence de molécules oxygénées dans tholins Pluton ?

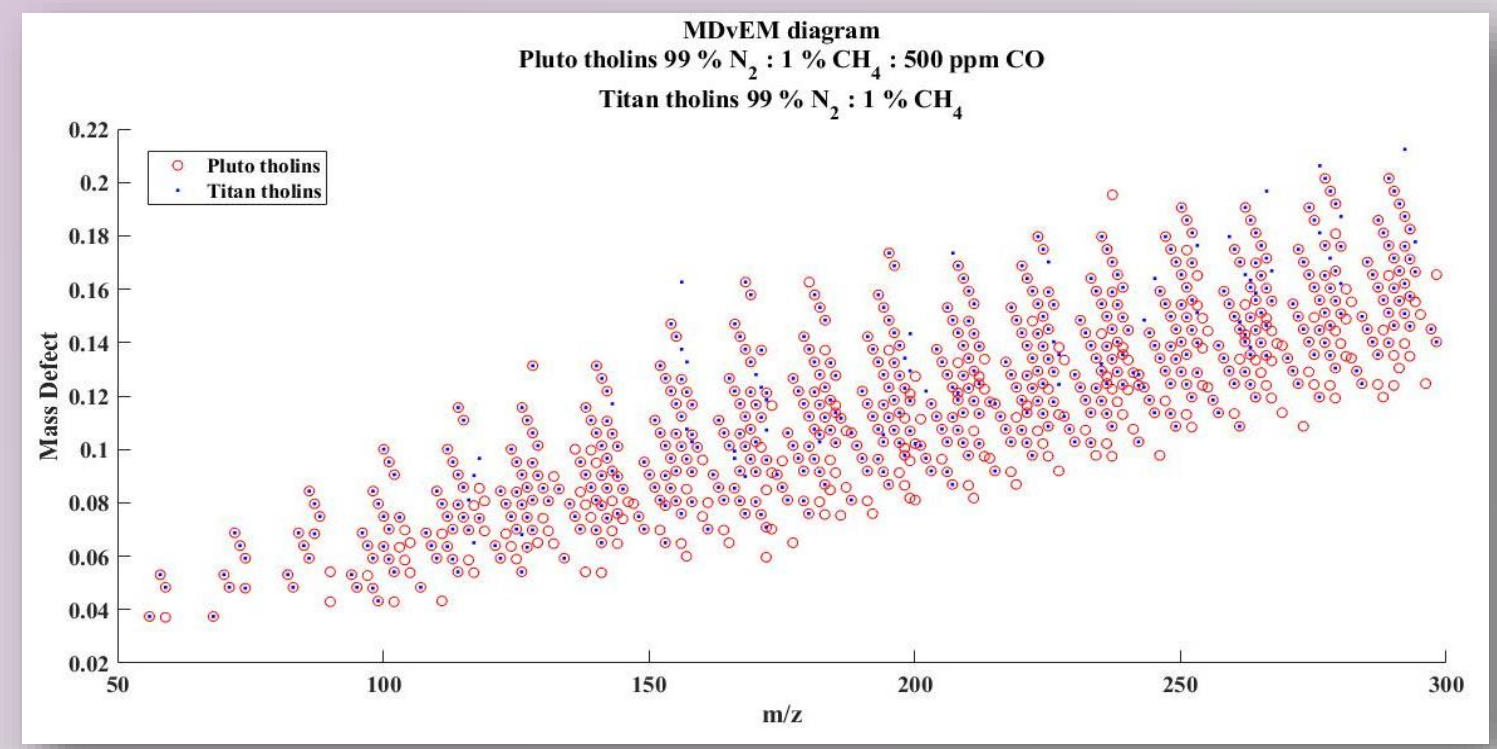
## ➔ Incorporation d'Oxygène dans les molécules constitutives des tholins de Pluton




MDvEM : Mass Defect vs. Exact Mass

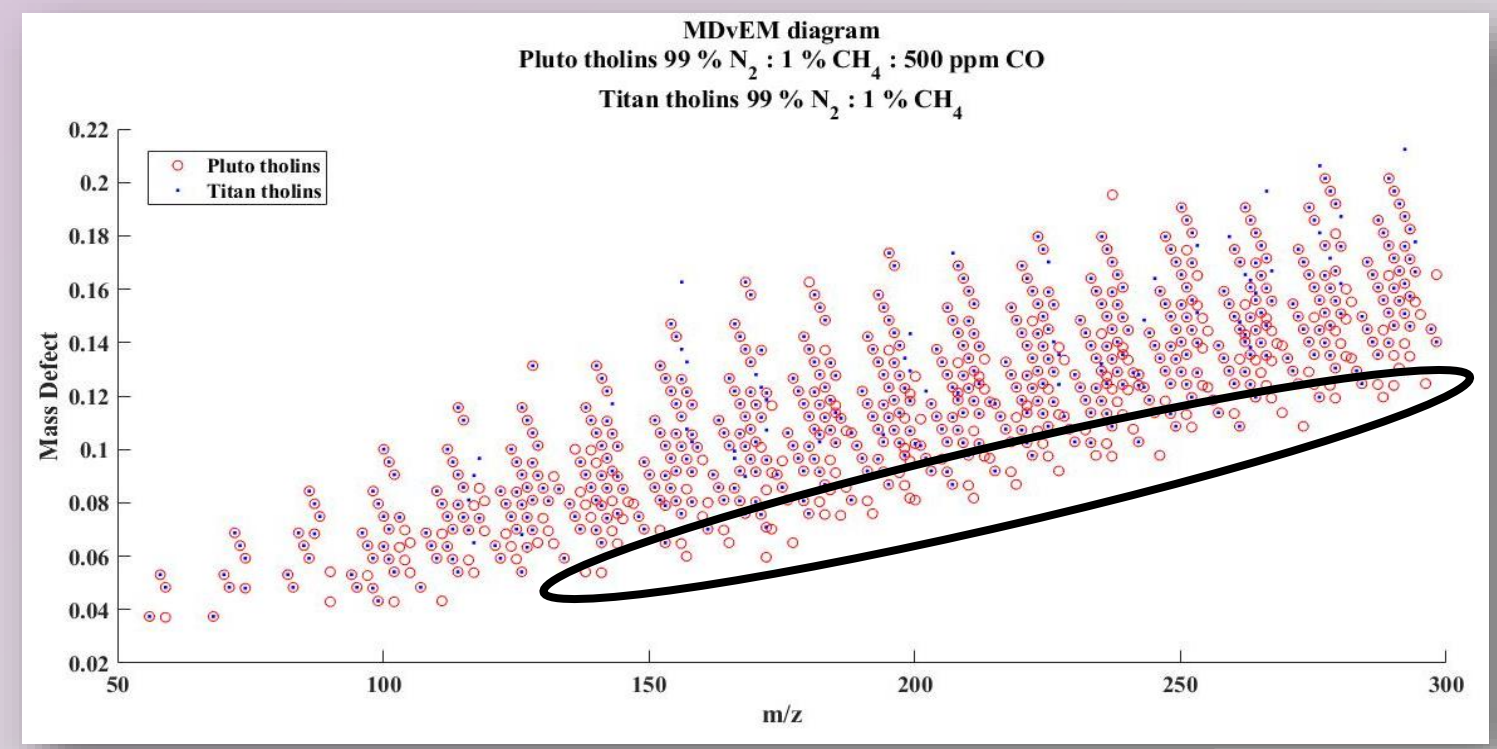
121,031 u

➔ **Incorporation d'Oxygène dans les molécules constitutives des tholins de Pluton**




* Tholins Pluton similaires à tholins Titan

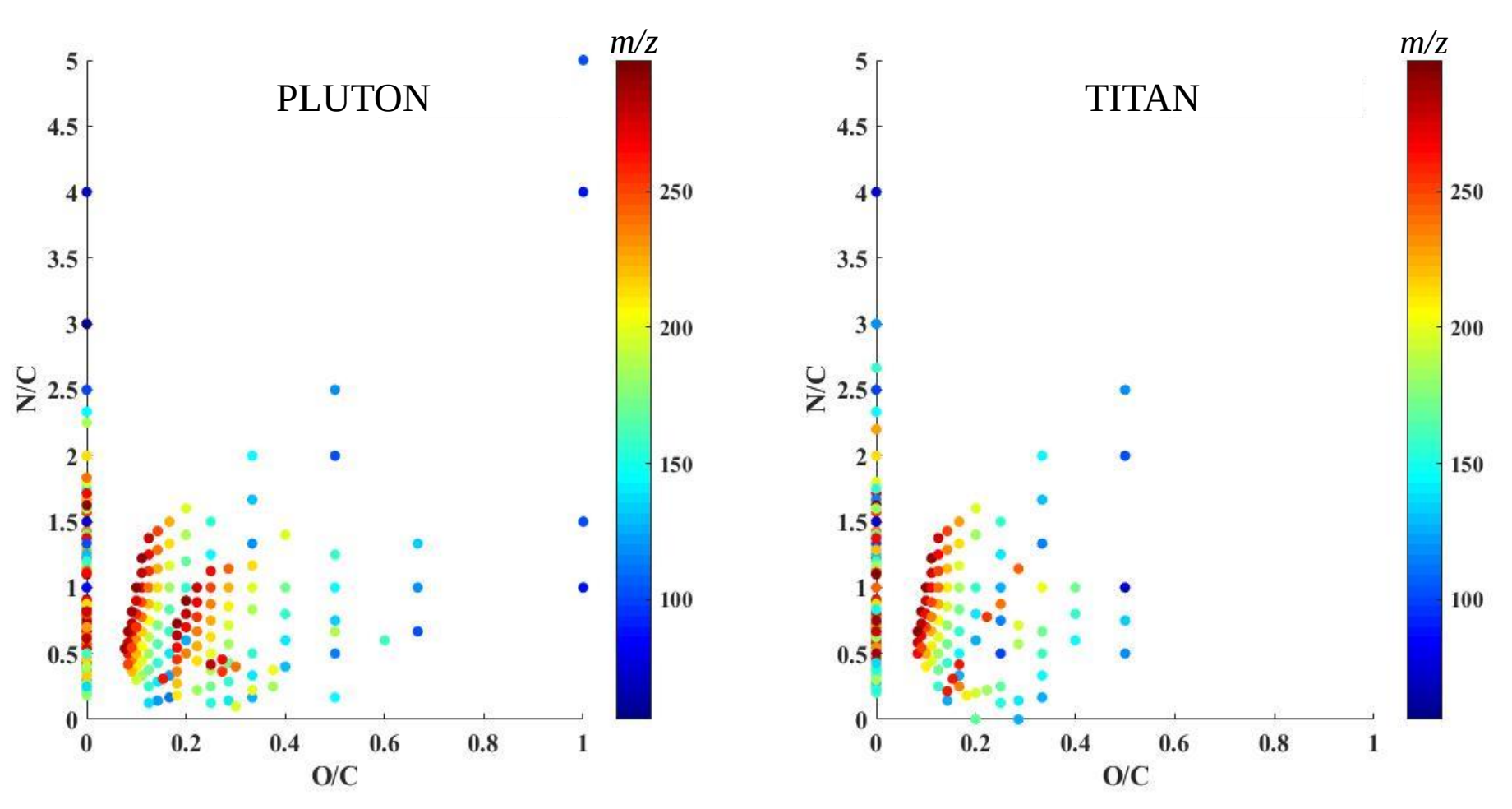
## ➔ Incorporation d'Oxygène dans les molécules constitutives des tholins de Pluton




* Tholins Pluton similaires à tholins Titan
* Ensemble de molécules à plus faibles défauts de masse pour tholins Pluton
  ➔ Molécules oxygénées ?

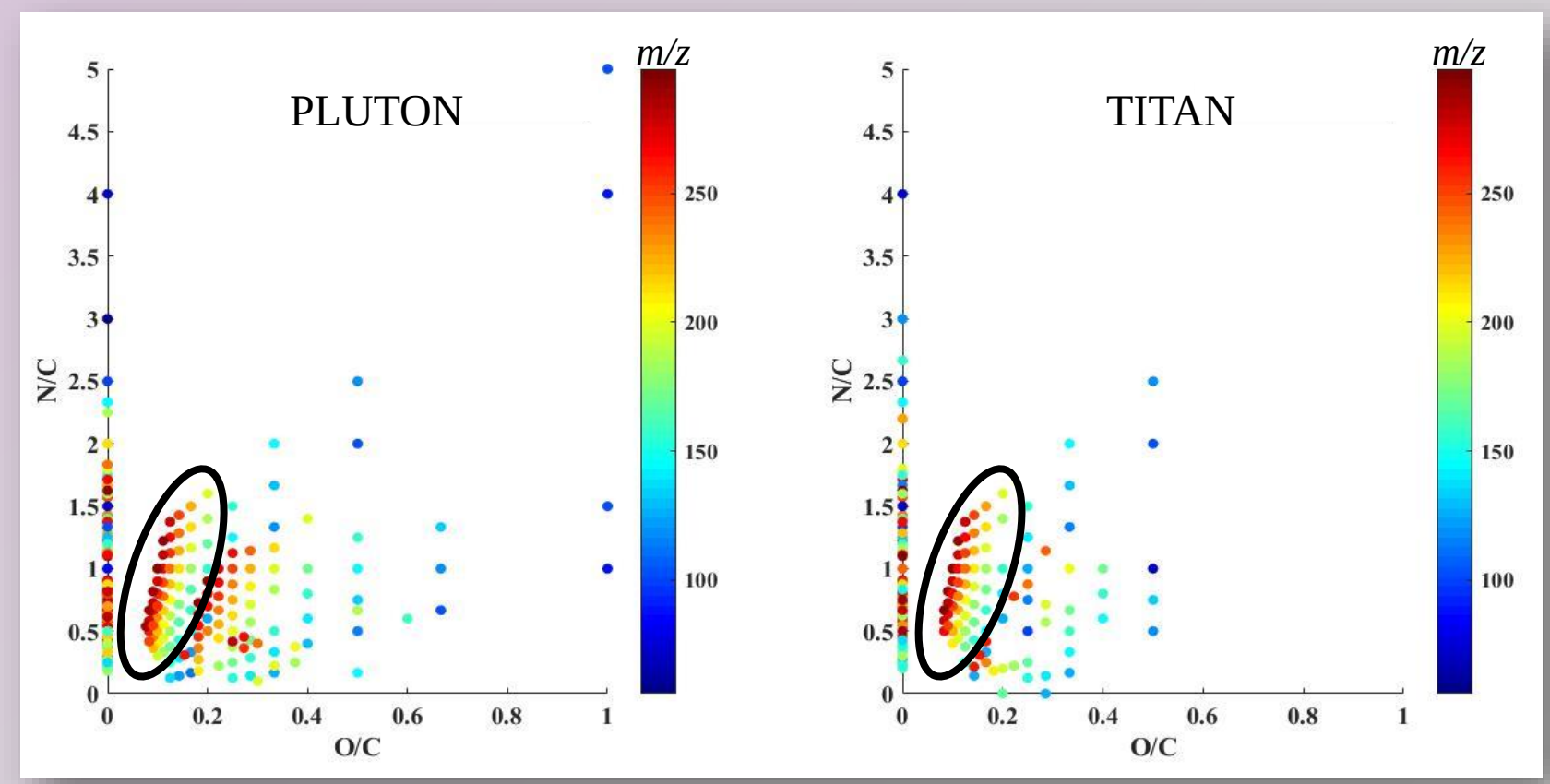
| Atome | MD |
|---|---|
| C | 0 |
| H | + 0,007825 |
| N | + 0,003074 |
| **O** | **- 0,005085** |

➔ **Incorporation d'Oxygène dans les molécules constitutives des tholins de Pluton**



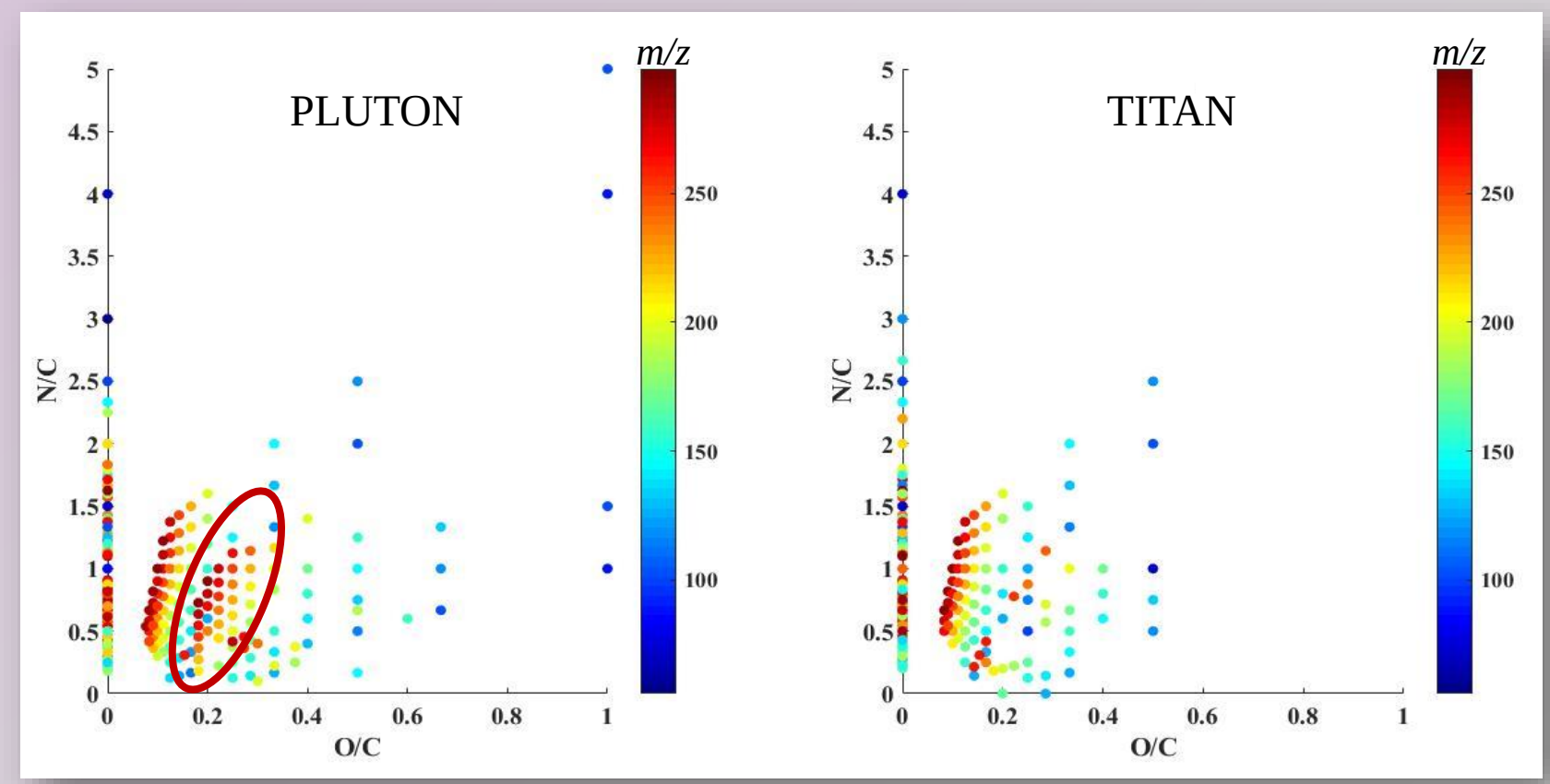

* Diagramme de Van Krevelen : rapports élémentaires, les uns en fonction des autres

➔ **Incorporation d'Oxygène dans les molécules constitutives des tholins de Pluton**



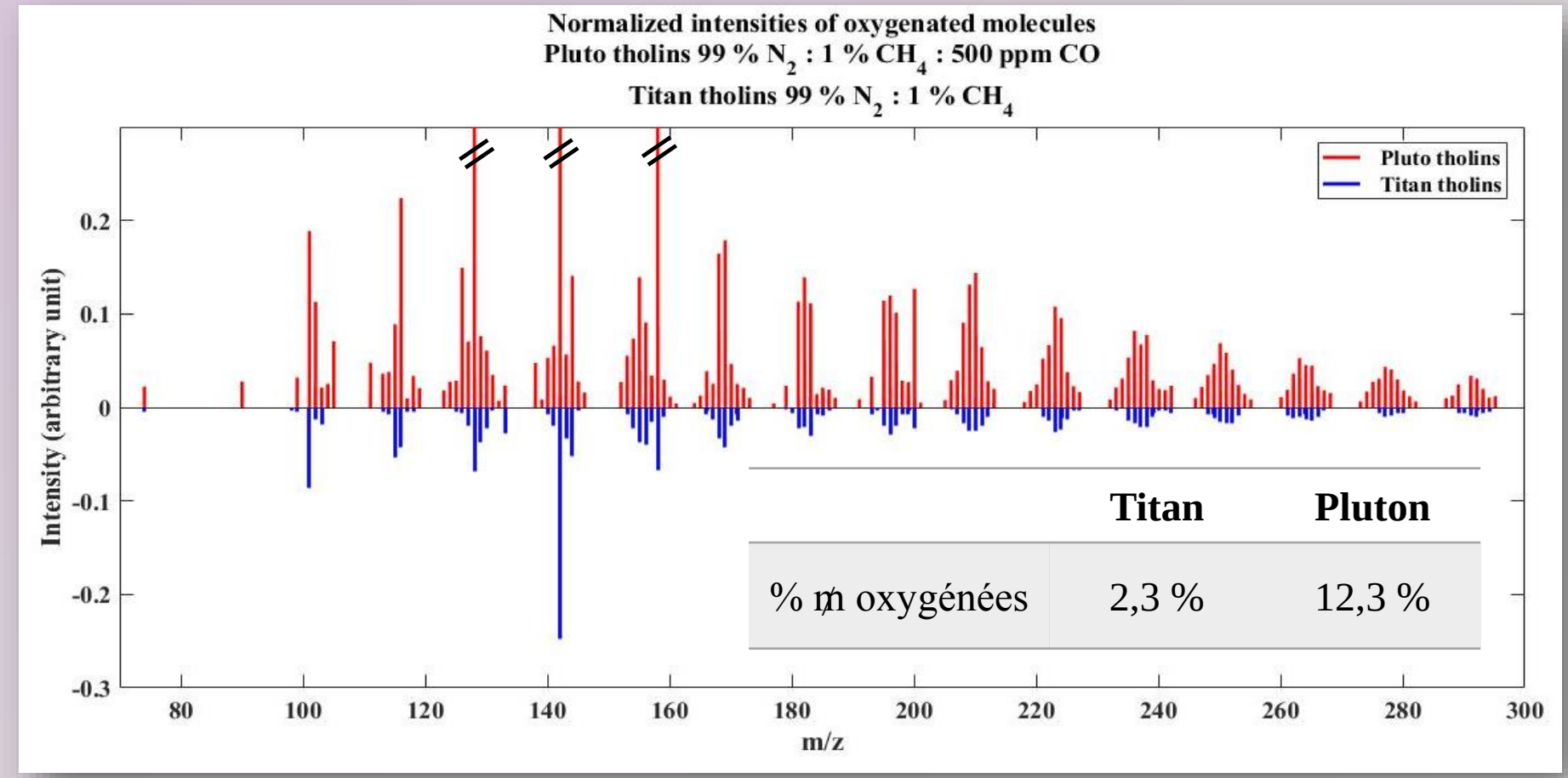

* Molécules oxygénées de type contaminations (Sciamma-O'Brien et al., 2010)

## ➔ Incorporation d'Oxygène dans les molécules constitutives des tholins de Pluton




* Molécules oxygénées de type contaminations (Sciamma-O'Brien et al., 2010)
* Ensemble de molécules oxygénées propres aux tholins Pluton
  ➔ Réel impact du CO

## ➔ Incorporation d'Oxygène dans les molécules constitutives des tholins de Pluton




| | Titan | Pluton |
|---|---|---|
| % m/n oxygénées | 2,3 % | 12,3 % |

* Molécules oxygénées plus abondantes dans tholins Pluton

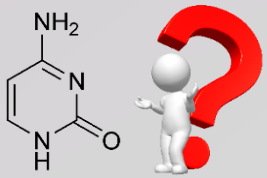
➔ Réel impact du CO

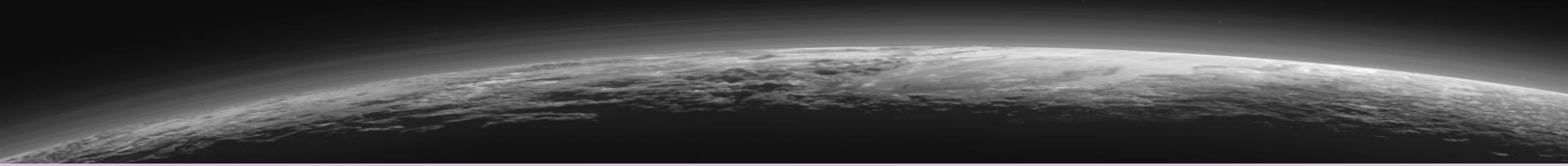
## ➔ Résumé des résultats & Perspectives

* Incorporation effective d'Oxygène dans les molécules constitutives des tholins de Pluton grâce au CO (HRMS)
  ➔ Type de fonctions chimiques à déterminer…

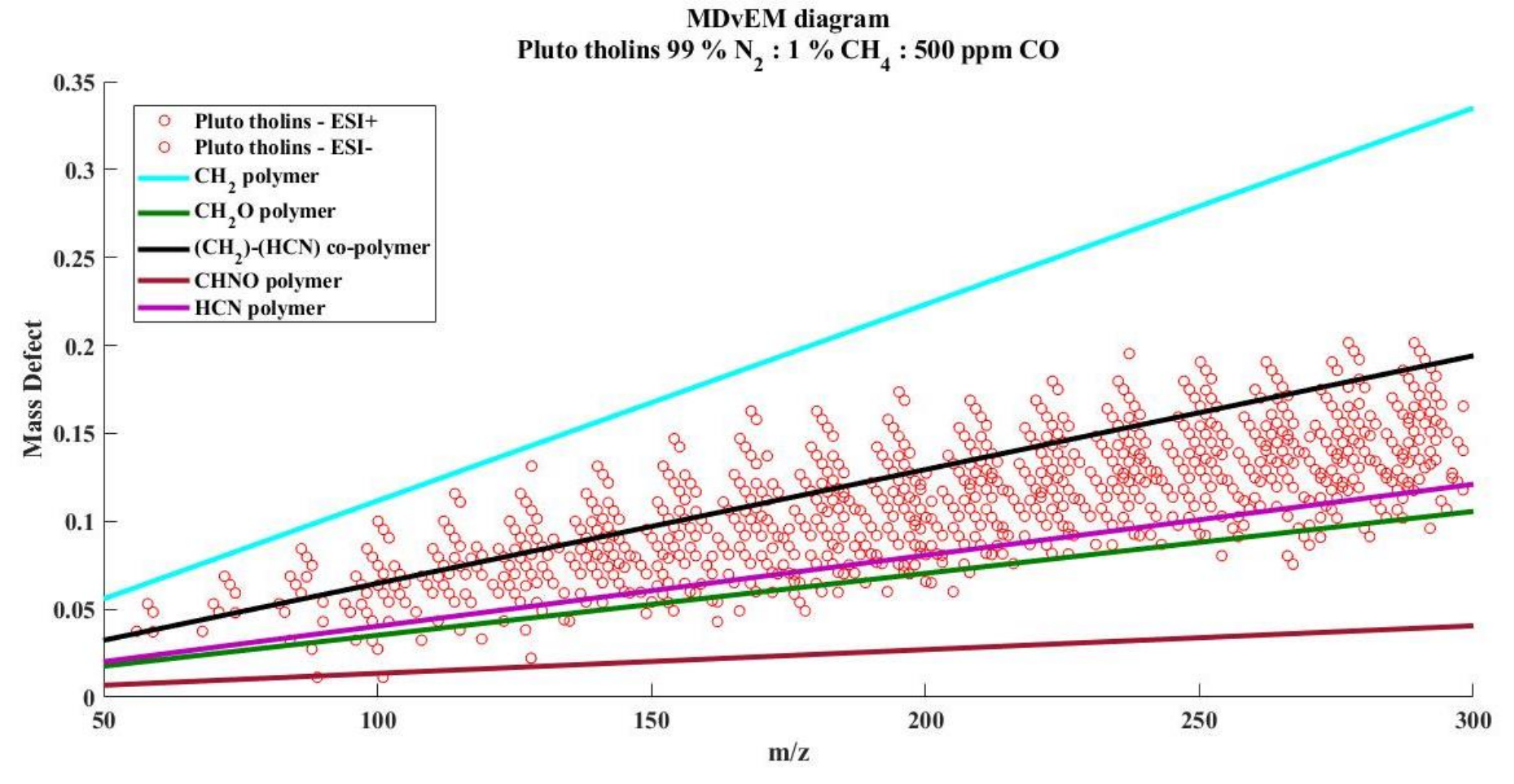
* Présence de molécules prébiotiques ? $C_4H_5N_3O$

* Confirmation des structures nécessaire…

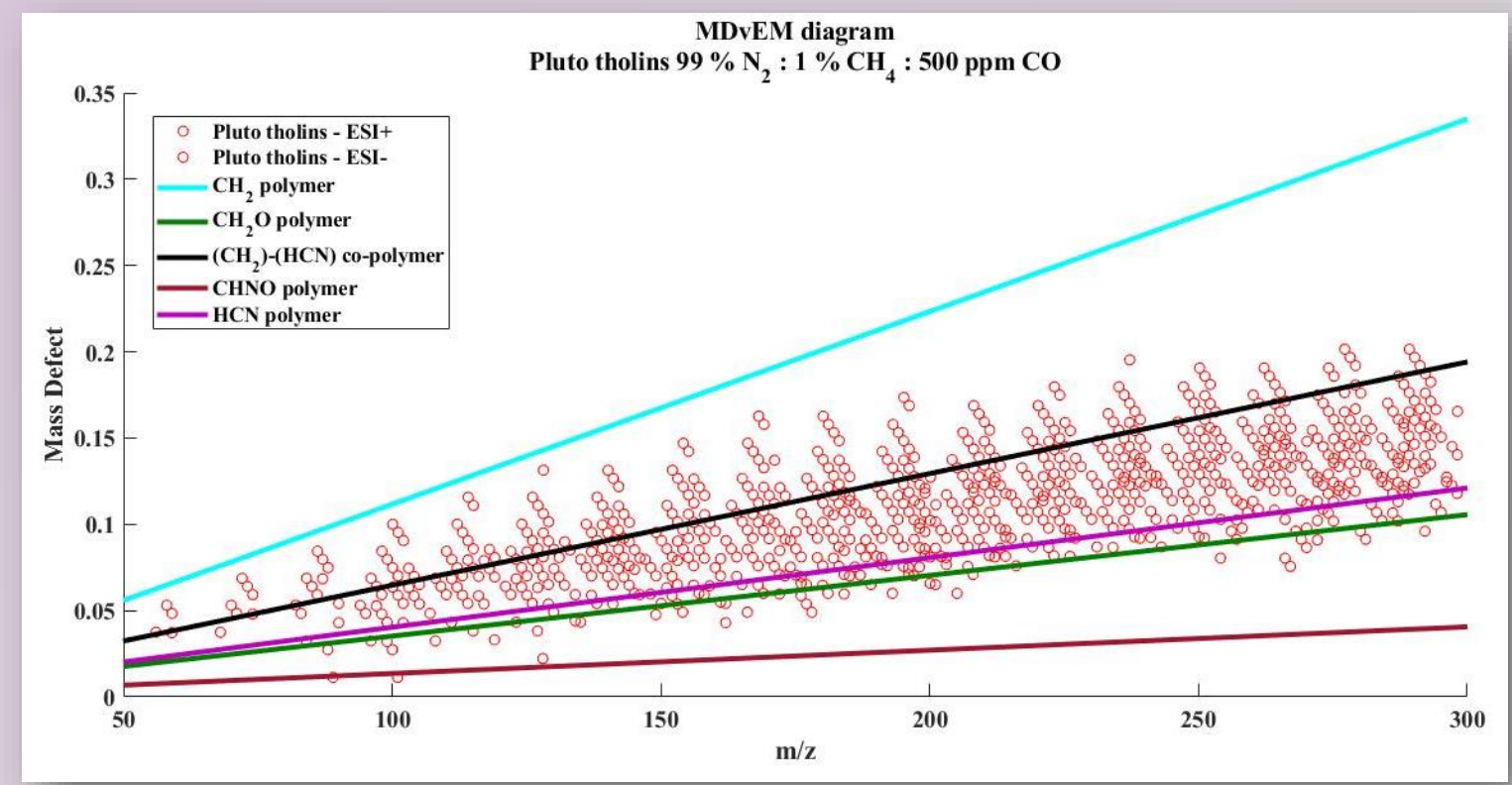




## ➔ Mode de polymérisation des molécules constitutives des tholins de Pluton



## ➔ Mode de polymérisation des molécules constitutives des tholins de Pluton




* Polymérisation non simple
* Croissance principalement co-polymérique ($CH_2$)-(HCN) (Pernot et al., 2010) + ajout de fonctions chimiques azotées et/ou oxygénées

| Atome | MD |
|---|---|
| C | 0 |
| H | + 0,007825 |
| N | + 0,003074 |
| O | - 0,005085 |

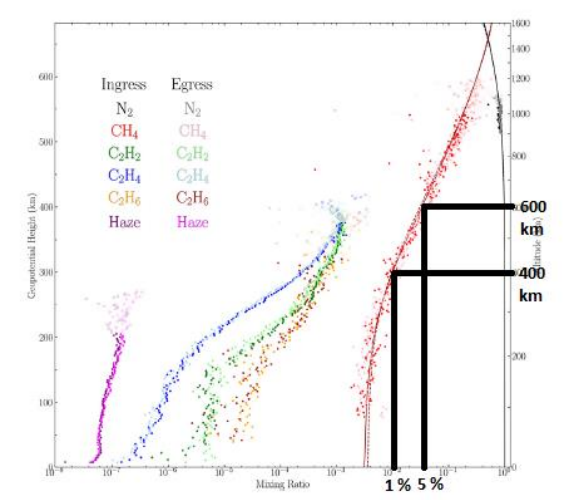
## ➔ Et suivant l'altitude dans l'atmosphère de Pluton ?

Spectro. de masse haute résolution

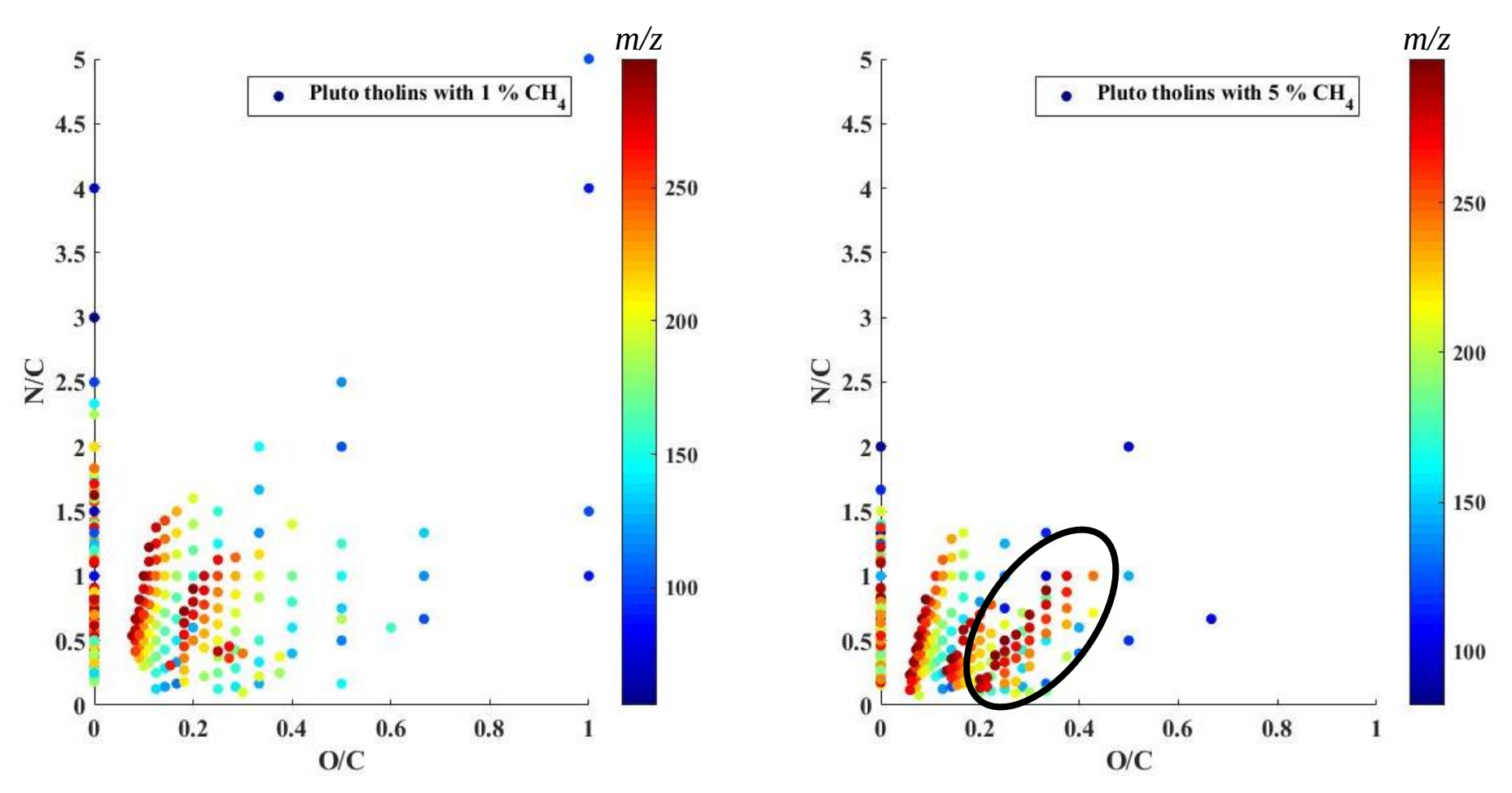
Composition moléculaire

* Comparaison des tholins Pluton ➔ Impact du pourcentage de $CH_4$

| Tholins Pluton | Tholins Pluton |
|---|---|
| 99 % $N_2$<br>1 % $CH_4$<br>500 ppm CO | 95 % $N_2$<br>5 % $CH_4$<br>500 ppm CO |



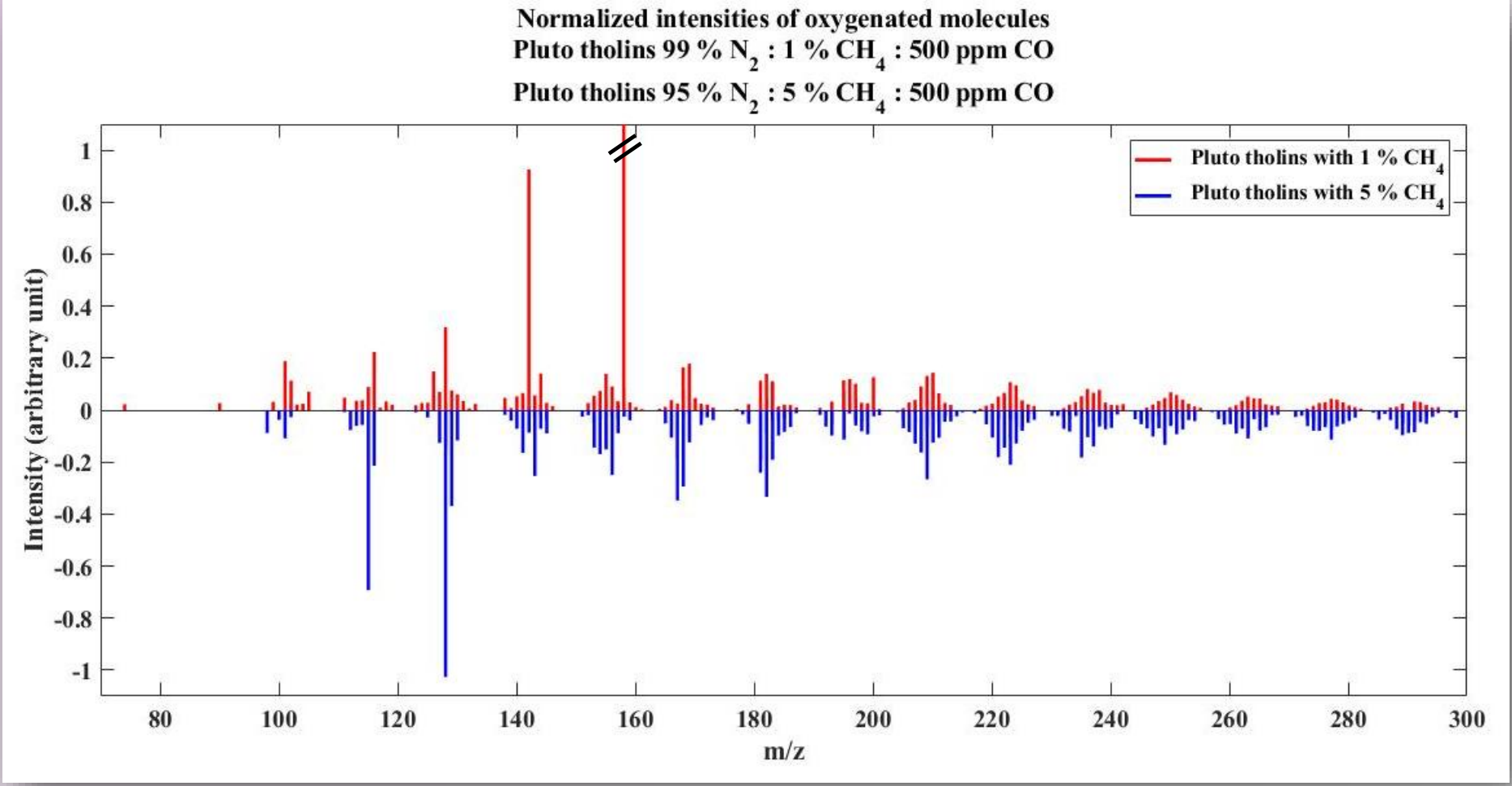
## ➔ Et suivant l'altitude dans l'atmosphère de Pluton ?




* Nouvelle famille de molécules oxygénées dans tholins Pluton à 5 % $CH_4$

➔ Chimie du CO plus efficace en présence de plus de $CH_4$ ?

## ➔ Et suivant l'altitude dans l'atmosphère de Pluton ?




* Molécules oxygénées plus abondantes dans tholins Pluton à 5 % $CH_4$

➔ Chimie du CO plus efficace en présence de plus de $CH_4$