

> chimiste Thorfin Hogness et son assistant Edward Lunn ont découvert qu'un mélange gazeux d'hélium et d'hydrogène enfermé dans une chambre à vide en présence d'un arc électrique engendrait des ions divers, de masses différentes. Afin de les identifier, ils ont utilisé la spectroscopie de masse qui mesure le rapport masse/charge des ions produits; la mise en œuvre de cette technique, alors nouvelle et aujourd'hui très courante, a montré que ce rapport valait 5 pour certains ions.

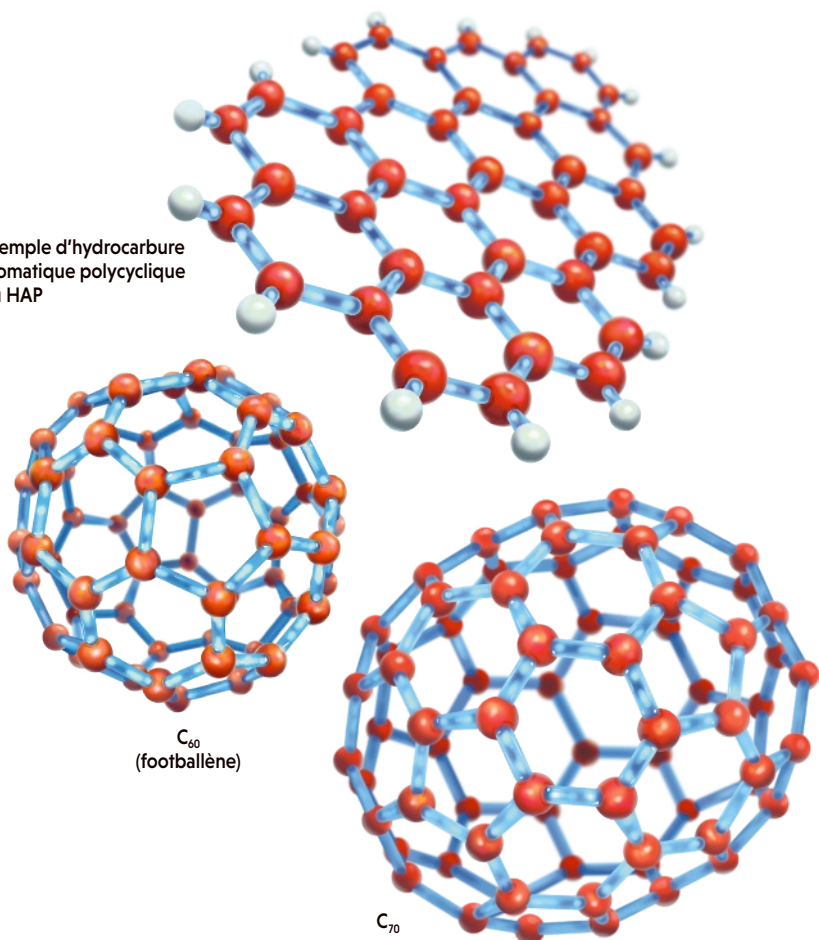
Hogness et Lunn, grâce aux données dont ils disposaient, en ont conclu de manière certaine qu'ils avaient synthétisé l'ion moléculaire HeH^+ . De fait, celui-ci compte cinq protons ou neutrons, et sa masse vaut donc cinq fois la masse élémentaire d'un proton (les masses du proton et du neutron sont très proches, tandis que la masse des électrons est négligeable en comparaison). Sa charge, quant à elle, vaut une fois la charge élémentaire du proton. Ainsi, le rapport masse/charge est bien 5 dans ces unités.

Cependant, HeH^+ , «molécule» très instable et incluant un élément inerte, s'est révélé extrêmement difficile à étudier, même dans des conditions de laboratoire finement contrôlées. Dans l'Univers jeune, HeH^+ était probablement encore plus instable, car cet ion moléculaire avait tendance à perdre son proton H^+ au moindre choc avec un autre atome. Dans cet assemblage, l'hélium met en commun ses deux électrons, alors que l'hydrogène n'en apporte aucun. Ce type de liaison chimique inégale, nommé «liaison covalente de coordination», est plus faible et donc plus fragile qu'une liaison covalente classique, dans laquelle les deux atomes contribuent à la mise en commun d'électrons de façon plus symétrique.

En 1978, John Black, alors à l'université du Minnesota, a été le premier à défendre l'idée que HeH^+ puisse être encore présent dans l'espace malgré sa grande instabilité. Il a de plus suggéré que les nébuleuses planétaires, ces nuages de gaz et de poussière très chauds expulsés par des étoiles massives en fin de vie, étaient de bons endroits où chercher la molécule. Dans ces nuages de forme sphérique dont le centre est occupé par leur étoile, on trouve en effet généralement une mince couche d'hélium ionisé (et donc chargé), en présence d'atomes d'hydrogène neutres; la forte attraction exercée par l'hélium ionisé sur des électrons rendrait l'ion susceptible d'«emprunter» un électron à l'hydrogène (la situation quasi inverse de celle de l'Univers primordial). Cet électron partagé créerait ainsi une liaison.

C'est pourquoi, depuis la fin des années 1970, des astronomes, en collaboration avec des chimistes, ont recherché l'ion moléculaire HeH^+ dans de nombreux endroits, des

Exemple d'hydrocarbure aromatique polycyclique ou HAP



confins de l'Univers jusqu'au voisinage d'étoiles supermassives. Mais pendant plusieurs décennies ces recherches n'ont rien donné, ce qui a poussé certains à douter du rôle réel joué par HeH^+ dans la chimie primordiale du cosmos. L'hélium a-t-il vraiment formé des liaisons avec H^+ ? Il semblait que cela devait être le cas, puisqu'il n'y avait rien d'autre avec quoi former des liaisons chimiques en ces temps reculés. Mais si HeH^+ s'est bien formé, où est-il?

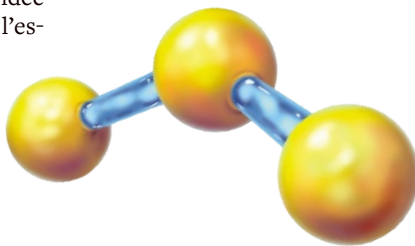
DES SIGNATURES MOLÉCULAIRES

Pendant que certains recherchaient HeH^+ sans succès, les astrochimistes ont découvert dans l'espace de nombreuses autres molécules auxquelles ils ne s'attendaient pas.

Pour certaines, ils n'arrivaient même pas à les identifier. Cette histoire-ci a commencé en 1919, lorsque Mary Lea Heger, à l'observatoire Lick de l'université de Californie, scrutait le comportement d'un système binaire d'étoiles (semblables aux soleils de Tatooine dans la saga *Star Wars*). Ses observations ont donné des résultats surprenants.

Comme une molécule d'une espèce chimique donnée présente un arrangement d'atomes et d'électrons bien spécifique, elle absorbe la lumière d'une façon qui lui est propre. Cela lui confère une signature unique. Grâce à la spectroscopie, technique consistant à décomposer la lumière en ses différentes composantes différant par leurs longueurs d'onde, les astronomes font apparaître des raies, ou des bandes, plus sombres. Ces >

Ion trisoufre (S_3^+)



> «bandes d'absorption» correspondent aux longueurs d'onde absorbées par les molécules constituant le milieu traversé par la lumière analysée. Ainsi, l'analyse du spectre permet d'identifier les molécules.

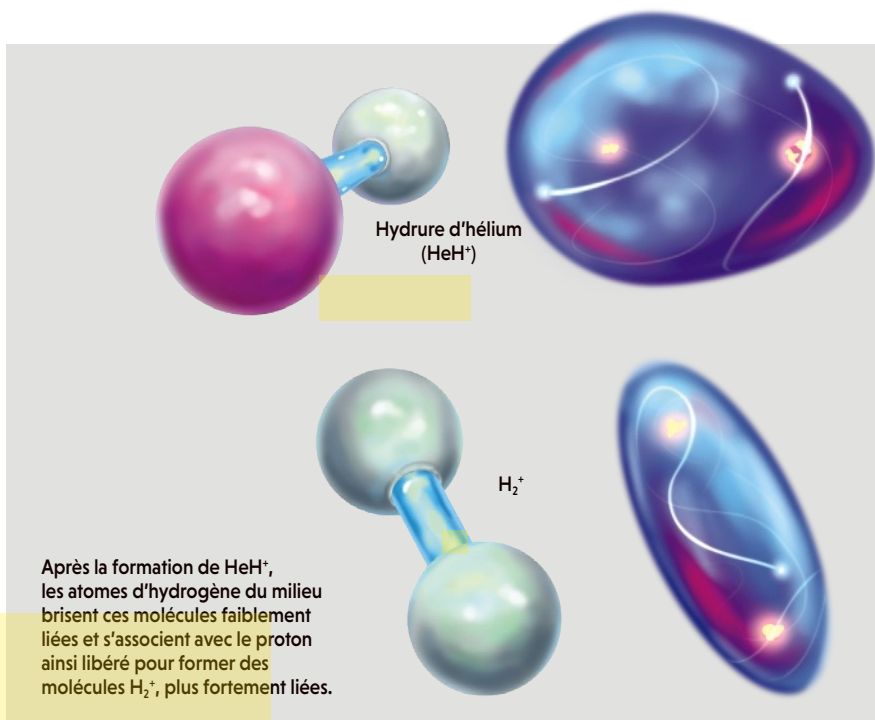
Dans le cas des étoiles étudiées par Mary Lea Heger, comme les deux astres tournaient autour de leur centre de gravité commun, les caractéristiques spectrales de la lumière provenant de l'atmosphère de chacune des étoiles subissaient des variations dans leurs longueurs d'onde par l'effet Doppler : pour chaque astre, les raies spectrales se décalaient vers le bleu quand l'étoile se rapprochait de nous et vers le rouge quand elle s'éloignait.

Mais l'astronome américaine a aussi remarqué des signatures moléculaires étranges : des bandes qui restaient fixes malgré le mouvement des étoiles. En observant un autre système binaire, le même schéma s'est reproduit. D'autres astronomes ont ensuite montré que ces bandes immobiles étaient aussi présentes lorsqu'ils pointaient leurs télescopes vers des étoiles simples. Ils en ont déduit que ces marqueurs devaient être ceux de molécules situées non pas dans l'atmosphère des étoiles elles-mêmes, mais dans les vastes régions froides qui les séparent. Le fait le plus étonnant était que ces signatures étaient pratiquement identiques pour toutes les étoiles observées, et même pour des observations extragalactiques.

Ces marqueurs, nommés «bandes interstellaires diffuses» (BID), étaient omniprésents. Les scientifiques ont alors passé au crible les signatures des molécules connues des chimistes, qu'elles soient présentes à l'état naturel sur Terre, synthétisées en laboratoire ou observées dans l'espace grâce à des radiotélescopes. Aucune ne correspondait aux BID : ces dernières provenaient donc de molécules inconnues.

William Klemperer, de l'université Harvard et l'un des pionniers de l'astrochimie, a suggéré que les BID étaient la marque de l'ion S_3^- , formé à partir de la molécule de trisoufre S_3 . Lorsque les chercheurs ont écarté cette piste, William Klemperer était tellement accablé qu'il a écrit : «Il n'y a pas de meilleur moyen de perdre sa réputation scientifique que de spéculer sur l'origine des bandes [interstellaires] diffuses.» Plusieurs hypothèses quant à l'origine des BID ont circulé pendant des décennies, mais aucune n'a tenu : on a considéré cela comme l'énigme la plus impénétrable de la spectroscopie.

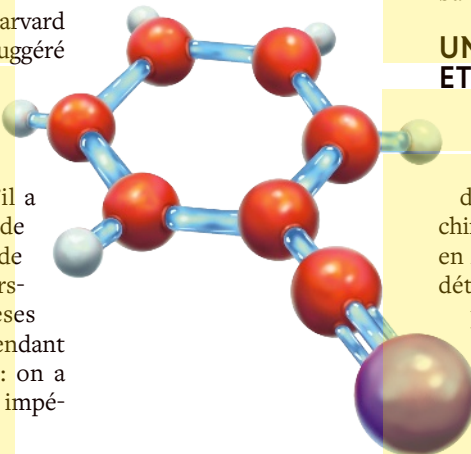
L'une des hypothèses les plus intrigantes avançait que les bandes interstellaires diffuses proviennent d'hydrocarbures aromatiques polycycliques, ou HAP. Ces molécules, constituées de feuillet d'atomes de carbone formant des hexagones, sont les principaux composants



de la suie, de l'asphalte et du graphite. Elles sont peu susceptibles de réagir avec d'autres molécules, mais ont tendance à se coller à elles. Pour les astrochimistes, le problème des HAP est qu'ils présentent de très nombreuses variétés assez semblables dont les marqueurs spectroscopiques sont quasiment impossibles à distinguer les uns des autres. Il est donc difficile d'extraire le détail des signatures des HAP à partir d'une mesure d'ensemble. Or il semblait en être de même pour les BID : il était difficile d'extraire des raies d'absorption précises à partir de ces bandes diffuses et complexes. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques expliqueraient-ils donc les bandes interstellaires diffuses ?

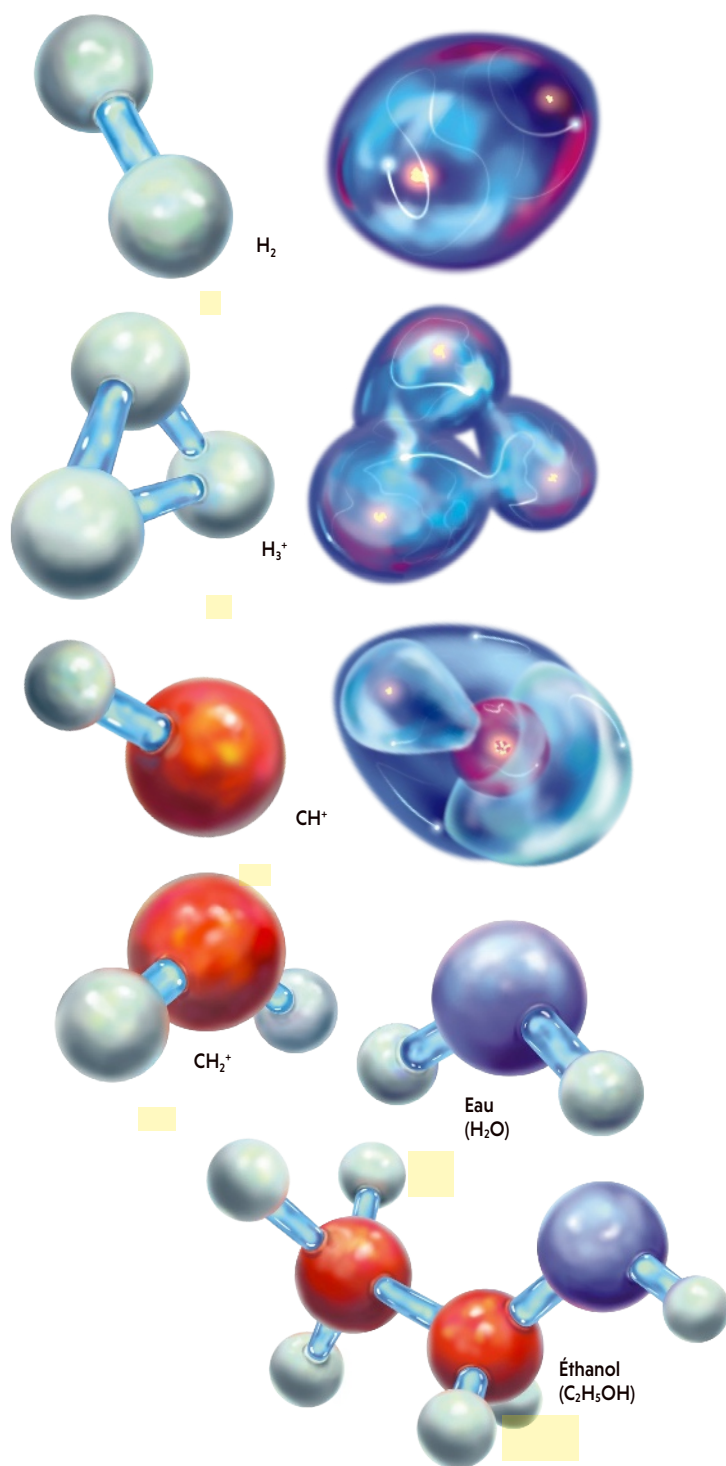
UNE MOLÉCULE ÉTONNANTE ET INATTENDUE

Ce genre d'idées a fait son chemin parmi les astrochimistes à partir des années 1970, mais une expérience en particulier a été déterminante. Dans les années 1980, le chimiste Harold Kroto, à l'université du Sussex, en Angleterre, travaillait avec son équipe à la détection de nouvelles molécules dans l'espace. Il avait entendu parler d'une expérience réalisée par les chimistes Robert Curl et Richard Smalley, à l'université Rice, aux États-Unis, dans laquelle ils avaient pointé un faisceau laser très puissant sur une surface d'aluminium pour faire s'évaporer une partie du métal. En se solidifiant à nouveau, cette matière avait donné naissance à de nouvelles molécules d'aluminium de grande taille. Harold Kroto proposa aux Américains de remplacer



BENZONITRILE (C_6H_5-CN)

Cette molécule découverte en 2018 a un unique cycle d'atomes de carbone, ce qui la rend plus facile à détecter que les hydrocarbures aromatiques polycycliques.



l'aluminium par du carbone pour voir s'il était possible de former des molécules carbonées observées dans les étoiles géantes rouges.

Une molécule des plus insolites est apparue: C_{60} , formée de soixante atomes de carbone agencés comme un ballon de football. En 1996, Harold Kroto, Robert Curl et Richard Smalley ont reçu le prix Nobel de chimie pour avoir découvert la famille des fullerènes contenant, entre autres, cette molécule nommée «footballène» ou «buckminsterfullerène» (en l'honneur de l'architecte américain Buckminster Fuller, connu pour ses dômes géodésiques).

Harold Kroto était convaincu que les fullerènes étaient présents dans l'espace et étaient la source de certaines bandes interstellaires

LA MOLÉCULE HeH^+ OUVRE LA VOIE

La formation de l'hydrure d'hélium a rendu possible la formation de H_2^+ . Cela a ensuite permis la formation de nombreuses molécules. Sans HeH^+ , la synthèse de ces dernières dans l'Univers aurait été plus lente.

diffuses. Peu de scientifiques l'ont suivi, cependant, et il n'a pas persisté dans cette direction. Mais en 2010, près de vingt-cinq ans après leur découverte en laboratoire, le C_{60} et son cousin le C_{70} ont été observés, dans le domaine infrarouge, dans la nébuleuse planétaire Tc1 de la constellation du Cygne. On ne savait toujours pas si ces molécules étaient liées ou non aux BID en lumière visible. Des travaux théoriques le suggéraient, mais les scientifiques ne disposaient d'aucune confirmation expérimentale.

L'ÉNIGME DES BID S'ÉCLAIRCIT

En 2015, un cation (ion chargé positivement) de fullerène, C_{60}^+ , a été synthétisé en laboratoire et sa signature spectrale enregistrée dans le proche infrarouge. Une, puis deux des bandes d'absorption de cet ion ont alors été associées aux longueurs d'onde de bandes interstellaires diffuses connues. Par la suite, les chercheurs ont montré que ces signatures correspondaient à quatre ou cinq BID. Puis, en 2019, grâce au télescope spatial *Hubble*, Martin Cordiner, du centre Goddard de la Nasa pour le vol spatial, aux États-Unis, et son équipe ont mesuré avec précision les longueurs d'onde de BID visibles dans la direction de onze étoiles, principalement de vieilles géantes rouges. Ils en ont conclu que ces BID correspondaient bel et bien aux données expérimentales concernant C_{60}^+ , confirmant la contribution de cet ion à certaines BID.

Cette découverte révèle plus globalement qu'au moins un type de molécules laisse, de façon certaine, son empreinte dans l'espace interstellaire. On pense que les fullerènes s'y forment à partir d'hydrocarbures aromatiques polycycliques, qui devraient être aussi présents dans l'espace. Les premiers indices ont commencé à s'accumuler à partir de 2018, quand des chercheurs ont observé pour la première fois la signature spectroscopique de molécules proches de la famille des HAP. La molécule qu'ils ont détectée, le benzonitrile (C_6H_5-CN), est un hydrocarbure aromatique rare avec un seul cycle d'atomes de carbone, ce qui le rend plus facile à détecter que les HAP. Encore plus récemment, les scientifiques ont détecté des cyanonaphtalènes à deux cycles, ce qui montre que des HAP de plus grande taille sont aussi présents dans l'espace interstellaire.

Malgré toutes ces avancées dans le domaine de l'astrochimie, HeH^+ est resté invisible dans l'Univers. On pense que les premières molécules ont disparu assez rapidement dans la jeunesse de l'Univers. Alors que celui-ci se dilatait et se refroidissait, les noyaux d'hydrogène résiduels, restés isolés, ont commencé à capturer eux-mêmes des électrons. Ces atomes entraient parfois en collision avec des ions HeH^+ . Quand cela se produisait, la liaison $He-H$ dans l'ion, relativement faible, se rompait et une liaison beaucoup plus forte ➤