

LOS FULLERENOS: UNA FRECUENTE ARQUITECTURA

Los fullerenos fueron descubiertos en 1985 al realizar experimentos destinados a reproducir la química de las atmósferas de las estrellas gigantes rojas (Kroto et al., 1985). Son moléculas de carbono puro y junto al grafito y diamante constituyen las tres formas alotrópicas del carbono.

1. INTRODUCCIÓN

En el laboratorio, la molécula de fullereno más abundante es el C_{60} , seguida por el C_{70} . El C_{60} es una molécula hueca con 60 átomos de carbono, distribuidos en 12 pentágonos y 20 hexágonos siguiendo la simetría de icosaedro truncado, como un balón de fútbol clásico (ver figura 1). El radio de la molécula es aproximadamente 3.55 Å. La estructura electrónica del C_{60} consta de 60 orbitales atómicos $2p_z$ y 180 orbitales híbridos sp_2 . Los fullerenos (C_{60} , C_{180} , C_{240} , C_{540} ...) con número de átomos de carbono $20(m^2 + n^2 + nm)$, donde n y m son enteros, tienen simetría icosaédrica I_h y presentan alta estabilidad. La estructura de los fullerenos en hexágonos y pentágonos, les dota de esa gran estabilidad, siendo muy resistentes a intensos campos de radiación (rayos UV, radiación gamma) e incluso al bombardeo con partículas muy energéticas (rayos cósmicos), fenómenos muy presentes en el universo. El fullereno C_{70} no presenta una simetría icosaédrica, pero es el segundo más estable y su forma es como la de un balón de rugby (figura 2).

La familia de fullerenos incluye nanotubos (fullerenos con simetría cilíndrica) y fullerenos endohédricos con átomos pequeños (He, Ne, etc.) dentro de la jaula. Otro tipo de fullerenos son los llamados buckyonions, conformados por varias conchas concéntricas de fullerenos a modo de una cebolla, con separaciones de orden 3.4-3.5 Å. Estas moléculas, que muestran una estabilidad aún mayor que los fullerenos icosaédricos individuales, fueron primero sintetizados mediante bombardeo electrónico sobre hollín de carbono (Ugarte, 1992). Otra tecnología para producir buckyonions se basa en el recocido de hollín de carbono y nanodiamantes a temperaturas de 2000 K (Kuznetsov et al., 1994; Tomita et al., 1999, 2001) y por deposición de iones de carbono en sustratos metálicos (Cabioch 1995; 1997). Son muy interesantes los fullerenos hidrogenados (C_nH_m), donde los electrones pi forman un enlace con el hidrógeno. Las propiedades de estos fullerenos no están tan bien determinadas como las de los fullerenos individuales por lo que hemos trabajado más en su caracterización en laboratorio desde el 2006 para lograr medir sus propiedades ópticas e infrarrojas y en particular su absorptividad molar (ver, por ejemplo, Cataldo e Iglesias-Groth 2010).



Susana Iglesias-Groth
Instituto de Astrofísica de Canarias (IAC)
sigroth@iac.es

Fig.1.-Representación del fullereno C_{60}

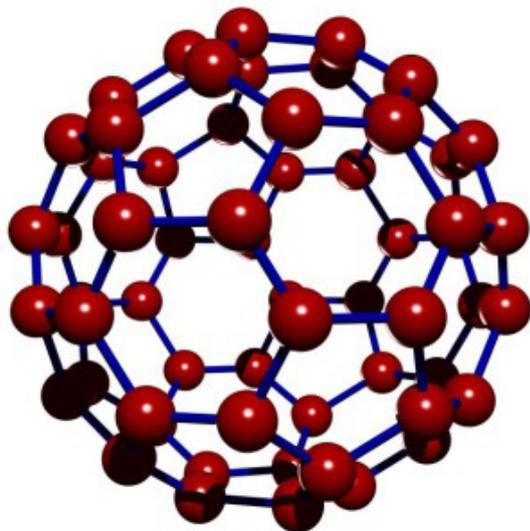
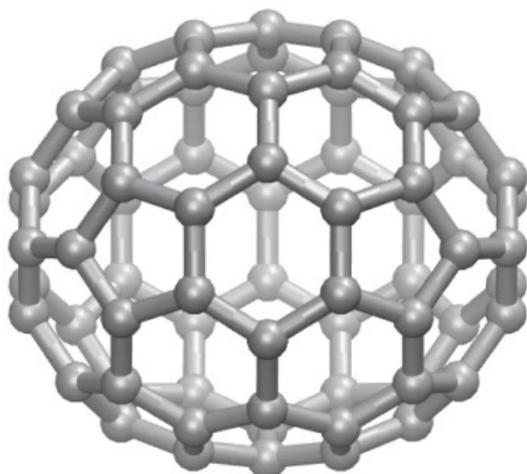


Fig. 2.-Representación del fullereno C_{70}



2. DETECCIÓN DE FULLERENOS

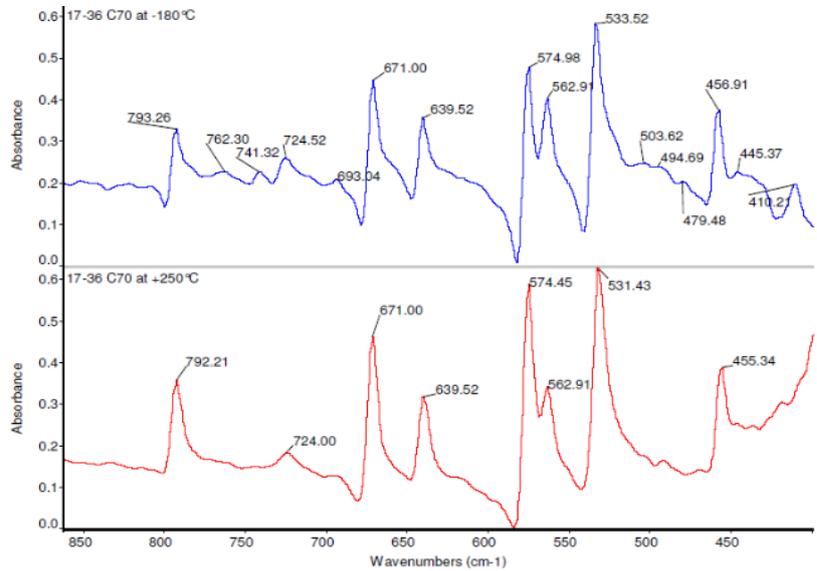
Inicialmente los fullerenos se han detectado en meteoritos del tipo condrita carbonácea. Estos meteoritos probablemente se originaron al principio del sistema solar. La espectroscopía de masas del meteorito Allende (México 1969), el meteorito de Murchinson (Australia 1969) y el meteorito del lago Tagish (Canadá) mostró abundancias de fullerenos de orden 0.1 ppm (Becker et al. 1994, 1997, 1999; Pizzarello et al., 2001), aunque estas medidas son todavía objeto de controversia. En la tierra, los fullerenos se han detectado en las capas sedimentarias del Cretácico Terciario en China, Bulgaria y Nueva Zelanda con igual abundancia que la detectada en los meteoritos y en mineral shunghita de la región de Carelia (Rusia). A pesar de su estabilidad en el espacio, en la tierra, en contacto con el ozono, se disgregan en cuestión de horas en hexágonos y pentágonos de carbono.

2.1 Espectroscopía infrarroja de fullerenos y su descubrimiento en el espacio

La espectroscopía de laboratorio en el IR medio de las bandas del C_{60} y C_{70} a bajas temperaturas (ver p.ej. Iglesias-Groth, Cataldo y Manchado, 2011) es crucial para la búsqueda y la identificación de fullerenos en el espacio. Los principales rasgos en IR medio para el C_{60} son las bandas activas a 7.0, 8.5, 17.4 y 18.9 micras. Las bandas del C_{70} son mostradas en la figura 3 a dos temperaturas diferentes. Las mediciones de la capacidad de absorción son clave para derivar sus abundancias.

En 2010 Cami y sus colaboradores presentaron la detección de fullerenos C_{60} y C_{70} en la nebulosa planetaria Tc1, usando espectros del Spitzer Space Telescope. Este descubrimiento generó un gran impulso en el campo y desde entonces esas bandas en el IR medio del C_{60} han sido identificadas en varios entornos astrofísicos, incluidas las nebulosas de reflexión (Sellgren et al. 2010), nebulosas planetarias (García-Hernández et al. 2011) y estrellas en fases de evolución posteriores a la fase AGB (Gielen et al., 2011). El catión del C_{60} también se ha detectado en muchas líneas de visión del medio interestelar difuso (Foing & Ehrenfreund 1994, 1997; Walker et al. 2015; Campbell, Holz y Maier, 2016), en una nebulosa de reflexión (Berné, Mulas y Joblin, 2013) y en una nebulosa protoplanetaria (Iglesias-Groth y Esposito, 2013).

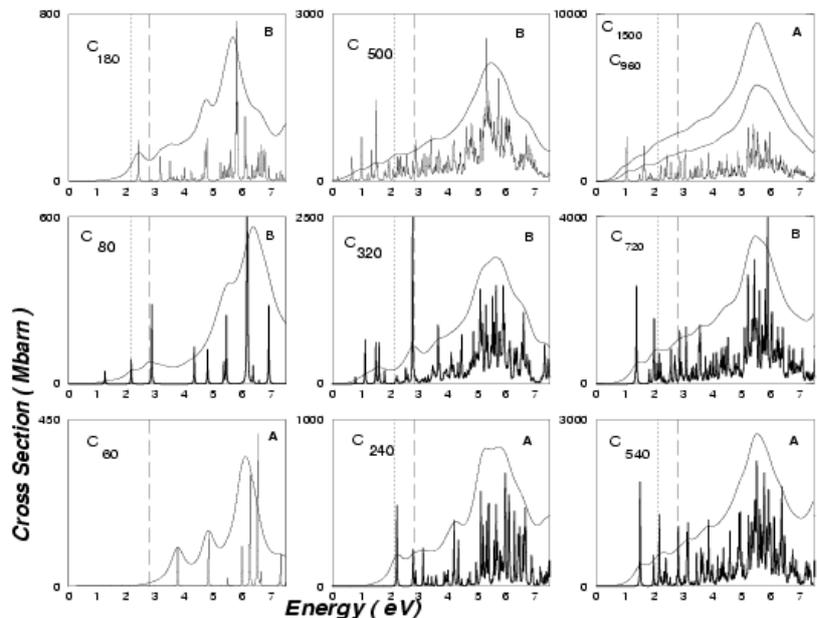
Fig. 3.- Espectro infrarrojo del C₇₀ en KBr a -180° C y a +250° C en cm⁻¹.



Las intensidades relativas de las bandas del C₆₀ en varias fuentes parecen mejor descritas por una distribución térmica que por un solo modelo de calentamiento de fotones y enfriamiento fluorescente, pero una completa comprensión de las intensidades de las bandas y el balance de ionización de los fullerenos está todavía lejos de lograrse para los diversos ambientes astrofísicos.

Parece que las etapas finales de la evolución de estrellas como el Sol favorece la producción de fullerenos. Estas moléculas son muy resistentes a la radiación UV y por lo tanto tienen largos tiempos de supervivencia en el espacio interestelar, por lo que es probable que los fullerenos originados en nebulosas planetarias progresivamente pueblen el medio interestelar y lleguen a las regiones de formación estelar.

Fig. 4.- Varios espectros teóricos de fullerenos individuales icosaédricos obtenidos con un modelo PPP.



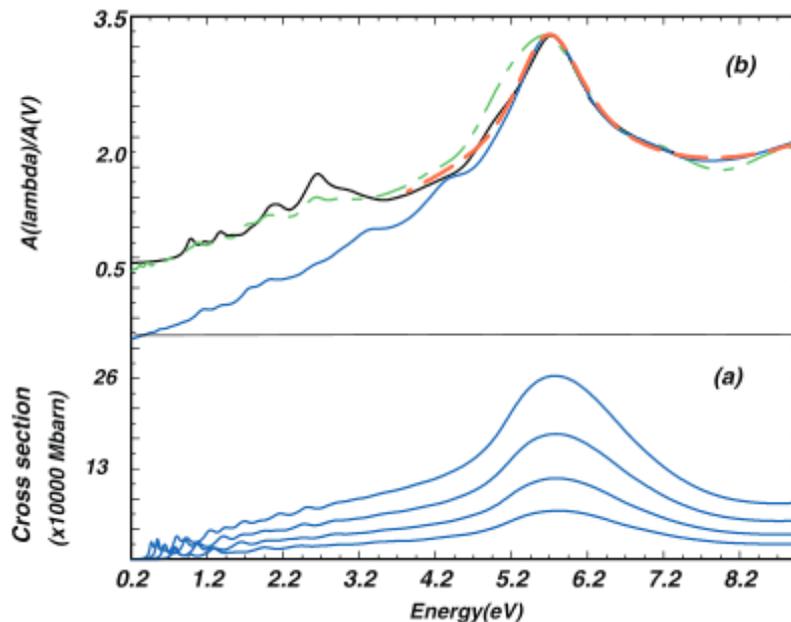


Fig. 5.- De abajo hacia arriba, (a) Secciones eficaces teóricas predichas para buckyonions de la familia $60n^2$ y con fullerenos externos C_{1500} , C_{2160} , C_{2940} y C_{3840} . (b) Curvas teóricas en comparación con observaciones del "UV Bump" a 2175 Å (5.7 eV) en el ISM difuso, $R_V=3.1$ (línea roja discontinua): La línea azul continua indica la curva de extinción predicha para una mezcla de fullerenos individuales y buckyonions siguiendo una ley de potencias para la distribución de estas moléculas, $n(R) \sim R^{-3.5}$, donde R es el radio de la molécula. La línea verde discontinua representa la curva de extinción para una distribución de fullerenos y buckyonions de C_{60} a C_{3840} adoptando un índice de ley de potencia de -2.5. La línea negra es el mejor ajuste obtenido para fullerenos icosaédricos individuales hasta 1500 átomos utilizando un índice de -3.5 en la ley de potencias.

3. LOS FULLERENOS COMO PROBABLES RESPONSABLES DEL "UV BUMP" DE EXTINCIÓN Y SU DETECCIÓN EN ESPACIO

A finales de los 90, el espectro de fotoabsorción de grandes fullerenos y buckyoniones era muy poco conocido desde el punto de vista experimental. Para investigar el papel potencial de estas moléculas en absorción interestelar, como un primer paso, fue necesario usar modelos semiempíricos para calcular el espectro de fotoabsorción de los fullerenos icosaédricos (ver p. ej. Iglesias-Groth 2003, Iglesias-Groth 2004). Este enfoque teórico inicial se basó en un Modelo Hückel y Pariser-Parr-Pople (PPP), considerando la fuerte correlación electrónica, asociados al "screening" de los electrones pi en estas moléculas. Los resultados pueden verse en la figura 4, donde se muestran las secciones eficaces de fotoabsorción frente a la energía para algunos fullerenos icosaédricos individuales. Los detalles se pueden encontrar en, p.ej., Iglesias-Groth et al. (2002) e Iglesias-Groth (2003).

3.1. El Bump del UV

Las mediciones del rasgo más intenso asociado a la extinción de radiación UV / óptica en diferentes líneas visión de nuestra galaxia se pueden ver en Fitzpatrick (1999). La longitud de onda del pico de extinción está en el rango de 2193 a 2157 Å y es muy estable (2175 Å \sim 5.4 eV) y los anchos también estables están en el rango 0.96-1.55 eV. El factor de enrojecimiento habitual en el medio interestelar difuso es $R_V = 3.1$. En las figuras 5a,b se compara los espectros teóricos de los fullerenos con la curva observacional de Fitzpatrick. Se observa el notable ajuste a la curva de extinción. Basándose en las comparaciones con la curva de extinción de la Galaxia (Fig.5), Iglesias-Groth (2004) dedujo el porcentaje de carbono asociado a los fullerenos y buckyonions en el medio interestelar. La densidad numérica de estas moléculas resultó que podría estar en el rango 0.08-02 fullerenos por millón de átomos de hidrógeno. Un valor similar al medido en condritas carbonáceas y en el medio interestelar (Foing & Ehenfreund, 1997, Iglesias-Groth, 2004, 2007, 2013, 2019).

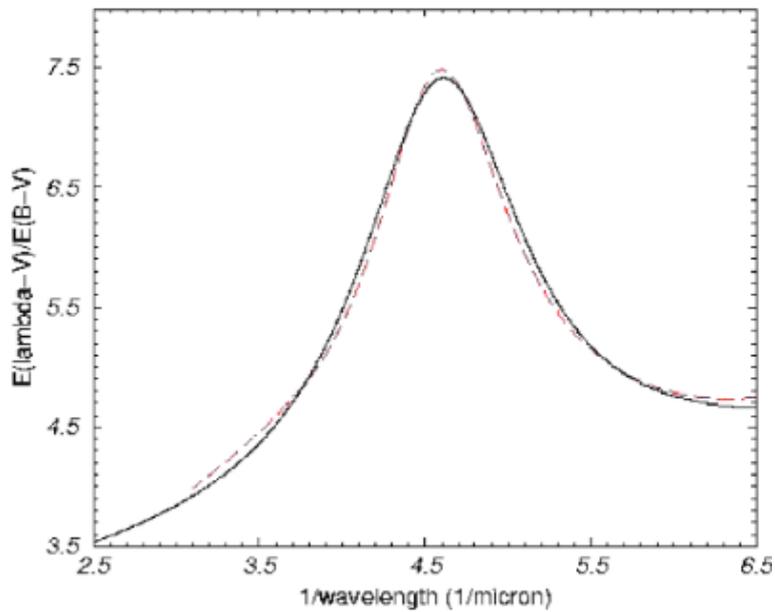


Fig. 6.- Espectro de absorción electrónica del $C_{60}H_{36}$ en n-hexano sobrepuesto a la curva de extinción para $R_V=3.1$ de Fitzpatrick 1999 (Cataldo e Iglesias-Groth, 2009).

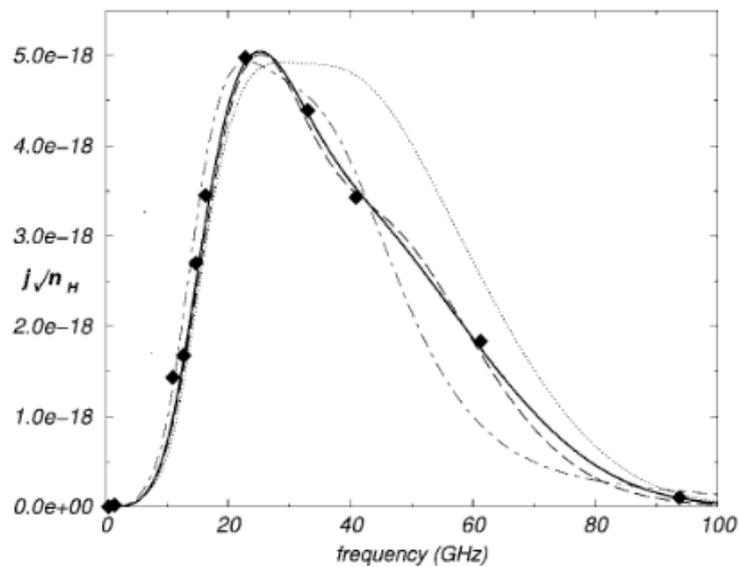


Fig. 7.- Observaciones de la emisión anómala de microondas de Perseo por Watson et al. (2005; diamantes rellenos) y la emisividad rotacional prevista por H ($Jy\ cm^2\ sr^{-1}\ H^{-1}$) de una mezcla de fullerenos y buckyoniones hidrogenados en CNM condiciones (curva punteada y curva punteada) y una combinación de CNM y condiciones WIM (curva discontinua y curva sólida).

3.2. Sobre los fullerenos hidrogenados

Considerando la gran abundancia de hidrógeno en el universo y también la nube de electrones pi de los fullerenos, esperamos que muchos estén parcialmente hidrogenados. Estudios de laboratorio realizados entre 2006 y 2011 (ver el libro de Cataldo e Iglesias-Groth 2010) dieron lugar a resultados muy interesantes para la búsqueda de estas moléculas en espacio interestelar. En la Fig. 6 podemos ver un muy buen ajuste de fullerenos completamente hidrogenados $C_{60}H_{36}$ a la curva típica de extinción UV de Fitzpatrick para el factor de enrojecimiento $R_V = 3.1$. El máximo de absorción está indicado por la línea vertical y se encuentra en 2175 Å con una sección eficaz correspondiente del orden 6500 Mbarn, aproximadamente diez veces mayor que para C_{60} . Desafortunadamente todavía no se ha encontrado evidencia directa de los fullerenos hidrogenados en el espacio interestelar.

4. EL PAPEL DE LOS FULLERENOS HIDROGENADOS EN LA EMISIÓN ANÓMALA DE MICROONDAS.

Varios experimentos dedicados al estudio de la anisotropía del fondo cósmico de microondas encontraron evidencias, posteriormente confirmadas, de un exceso de emisión de microondas en el rango 10-90 GHz correlacionada a altas latitudes galácticas con la emisión térmica del polvo interestelar (COBE Kogut et al. 1996, Leitch et al. 1997; TENERIFE CMB experiment: de Oliveira-Costa et al. 1999, 2004; Watson et al. 2005; y los resultados del satélite Planck). Una explicación para esta emisión "anómala" de microondas y su correlación con el polvo fue propuesta por Draine & Lazarian (1998a,b) considerando la emisión dipolar eléctrica de moléculas carbonadas con distribución inhomogénea de carga que rotan rápidamente. Estos modelos parecen reproducir las principales características de la llamada emisión anómala de microondas pero no identifica el responsable real de la emisión que probablemente esté relacionado con moléculas a base de carbono como los Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (PAH) y como los fullerenos hidrogenados que pueden girar más rápido que 10 GHz dependiendo de las condiciones del medio interestelar (ver figura 7, Iglesias-Groth 2005, 2006).

5. EL COMPLEJO MOLECULAR DE PERSEO. OBSERVACIONES Y DETECCIONES DE LOS PAHS MÁS SIMPLES Y DE FULLERENOS

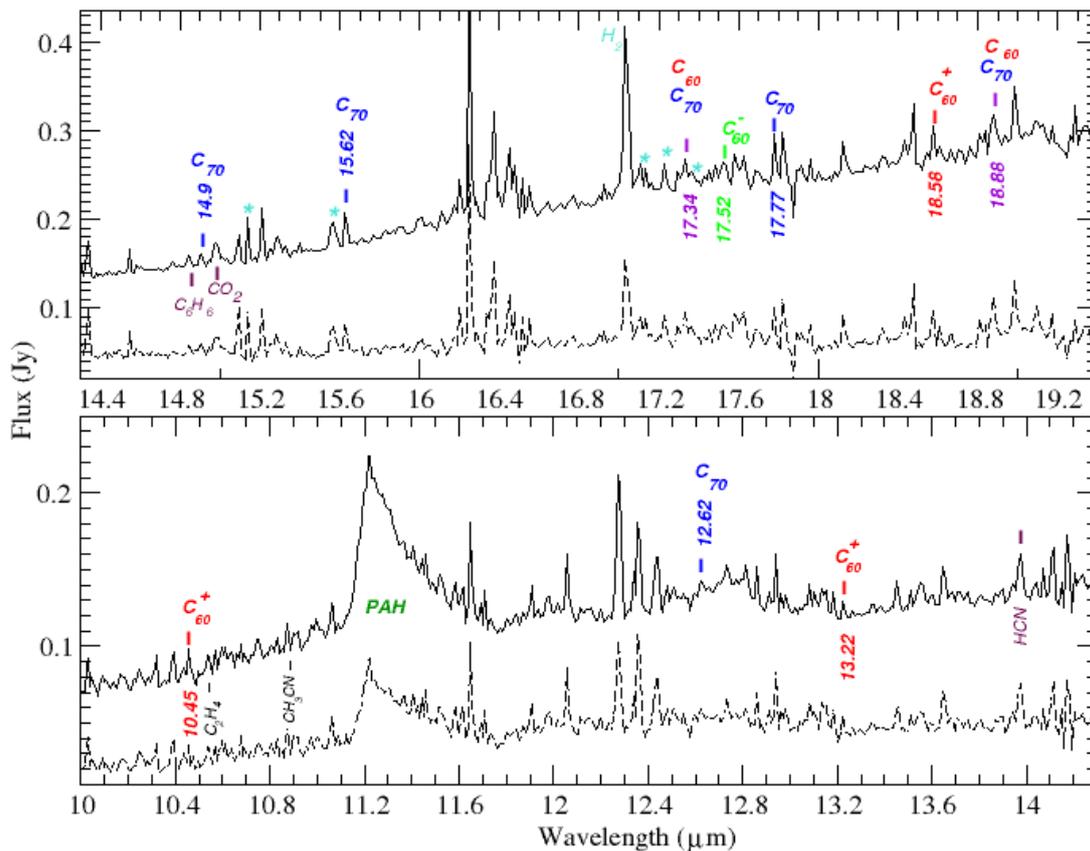
El complejo molecular de Perseo fue la primera región con una detección robusta de Emisión Anómala de Microondas (AME, Watson et al. 2005). La búsqueda de transiciones asociadas a PAHs y a fullerenos en la línea de visión de esta región con emisión anómala de microondas condujo, primeramente, al descubrimiento de los dos PAHs más simples. Usando datos de cuatro telescopios independientes, se detectaron bandas ópticas que pueden ser atribuidas a los cationes del naftaleno y del antraceno (Iglesias-Groth et al. 2008, 2010). Más recientemente se ha logrado la identificación, con datos tomados por el satélite Spitzer de la NASA, de las transiciones vibracionales en emisión en el infrarrojo medio de los fullerenos C_{60} y C_{70} en los espectros de varias estrellas y en espectros obtenidos en varias ubicaciones interestelares distribuidas en la región IC 348, ver figura 8 (Iglesias-Groth, 2019). Esta es una de las regiones de formación estelar más cercanas al Sistema Solar y, por tanto, de las mejor estudiadas. Tiene unos pocos millones de años de edad. En ella existen numerosos discos protoplanetarios en los que muy probablemente están naciendo planetas. La presencia de fullerenos podría incidir en la química de las atmósferas de los planetas en formación.

En IC 348 se detectó, además del C_{60} , el C_{70} que es mucho menos frecuente. Esta detección del C_{70} es la más fiable que se conoce por el número de bandas reconocidas y es la molécula más compleja que se ha visto de forma fiable en el medio interestelar hasta la fecha.

Las bandas de ambos fullerenos aparecen ampliamente distribuidas en esta región y con mayor fuerza en la línea de visión de las estrellas en el núcleo del cúmulo. Este trabajo también aporta la posible detección de formas ionizadas del C_{60} , tanto del catión como del anión, que podrían ser una fracción entre el 20% y el 10%, respectivamente, del total de fullerenos C_{60} en la región.

La estimación de la abundancia de fullerenos resulta ser consistente con las obtenidas en las regiones donde se producen, principalmente, en las nebulosas alrededor de estrellas como el Sol en sus últimas fases evolutivas que, con frecuencia, dan lugar a la nucleosíntesis de grandes cantidades de carbono.

Fig. 8.-Los espectros promediados de Spitzer en el IR medio de tres estrellas (LRL 21, 31 y 67, línea continua) y cuatro ubicaciones interestelares (línea discontinua) en IC 348. El rango espectral es 10-14.3 micras (panel inferior) y 10.4-19.3 micras (panel superior). La ubicación de las bandas de fullerenos y algunas bandas de moléculas orgánicas (Bast et al. 2013) se indica en ambos paneles. Algunas bandas de agua (Blevins et al. 2016) están marcadas con asteriscos. El paso en el eje vertical es de 0.01 Jy.



Las abundancias estimadas para el C_{60} hacen posible que sus formas hidrogenadas contribuyan notablemente al AME de la región, pero estas formas hidrogenadas como ya se ha mencionado todavía no han sido descubiertas en el espacio.

Las estrellas estudiadas en IC 348 albergan discos protoplanetarios. Aunque las observaciones muestran con claridad la presencia de fullerenos en el medio interestelar, la resolución espacial de los espectros no es suficiente para establecer la presencia de fullerenos en los discos protoplanetarios. El siguiente paso será usar el futuro y más potente telescopio espacial JWST para establecer cuántos fullerenos hay en los discos de material donde se están formando planetas.

Si las abundancias de fullerenos observadas en la nube fueran representativas para los discos protoplanetarios, el C_{60} , que es el más abundante de las dos especies, podría constituir el 0,1% del carbono total disponible en los discos. Esto debería fomentar su búsqueda en discos jóvenes con instalaciones futuras como el telescopio espacial JWST. Los fullerenos proporcionan una reserva de anillos de carbono pentagonales y hexagonales que podrían llegar a ser importantes como bloques de construcción de las moléculas prebióticas. La acreción de estas moléculas robustas en fases tempranas de los planetas y su posible disgregación podría contribuir a la formación de moléculas orgánicas complejas en planetas jóvenes.

REFERENCIAS

- Bast J. E., Lahuis F., van Dishoeck E. F., Tielens A. G. G. M., 2013, *A&A*, 551, 118.
- Blevins M., Pontoppidan K. M., Banzatti A., Zhang K., Najita J. R., Carr J.S., Salyk C., Blake G. A., 2016, *ApJ*, 818, 22.
- Becker, L., Bada, J. L., Winans, R. E., & Bunch, T. E. 1994, *Nature*, 372, 507.
- Becker, L., & Bunch, T. E. 1997, *Meteoritics Planet. Sci.*, 32, 479.
- Berné O., Mulas G., Joblin C., 2013, *A&A*, 550, L4.
- Cabioc'h, T., Girard, J. C. et al. 1997, 38, 471.
- Cami J., Bernard-Salas J., Peeters E., Malek S. E., 2010, *Science*, 329, 1180.
- Campbell E. K., Holz M., Maier J. P., 2016, *ApJ*, 826, L4.
- Cataldo, F & Iglesias-Groth 2010, "Fullerenes: The Hydrogenated Fullerenes", Springer.
- Draine, B. T. & Lazarian, A. 1998, *ApJ*, 494, L19.
- Draine, B. T. & Lazarian, A. 1998, *ApJ*, 508, 157.
- Iglesias-Groth, Tesis, 2003, "Fisorción y fotoab-sorción de Fullerenos. Implicaciones Astrofísica". Univ. de La Laguna.
- Fitzpatrick, E. L. 1999, *PASP*, 111, 63.
- Foing & Ehrenfreund, Foing, B. F., & Ehrenfreund, P. 1994, *Nature*, 369, 296.
- Foing, B. H., & Ehrenfreund, P., 1997, *A&A*, 317, L59.
- Gielen y col. 2011 Gielen C., Cami J., Bouwman J., Peeters E., Min. M., 2011, *A&A*, 536, A54.
- García-Hernández et al. 2011, *ApJ*, 737, L30.
- Iglesias-Groth, S., Ruiz, A., Bretón, J., & Gómez Llorente, J. M. 2002, *J.Chem. Phys.*, 116, 10648.
- Iglesias-Groth, S., Ruiz, A., Bretón, J., & Gómez Llorente, 2003, *J. Chem. Phys.*, 118, 7103.
- Iglesias-Groth, S., 2004, *ApJ*, 608, L37.
- Iglesias-Groth, S., 2005, *ApJL*, 632, L25.
- Iglesias-Groth, S., 2006, *MNRAS*, 368, 1925.
- Iglesias-Groth, S., 2007, *ApJ*, 661, L167-170.
- Iglesias-Groth et al. 2008, *Apj* 685, L55.
- Iglesias-Groth et al. 2010, *MNRAS* 407, 2157.
- Iglesias-Groth, S., Cataldo, F & Manchado, A., 2011, *MNRAS*, 413, 213.
- Iglesias-Groth S. & Esposito M., 2013, *ApJ*, 776, L21.
- Iglesias-Groth, S., 2019, *MNRAS* 489, 1509–1518.
- Kogut, A., Banday, A. J., Bennett, C. L., Górski, K. M., Hinshaw, G., & Reach, W. T. 1996, *ApJ*, 460, 1.
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. R., & Smalley, R. E. 1985, *Nature*, 318, 162.
- Leitch et al. 1997 486, L23.
- Oliveira-Costa, A. et al. 1999, *ApJ*, 527, L9.
- Oliveira-Costa, A. et al. 2004, *ApJ*, 606, L89.
- Pizzarello, S., Huang, Y., Becker, L., Poreda, R. J., Nieman, R. A., Cooper, G., & Williams, M. 2001, *Science*, 293, 2236.
- Sellgren K. et al., 2010, *ApJ*, 722, L54.
- Ugarte, D. et al. 1992, *Chem. Phys. Lett*, 198, 596.
- Walker G. A. H., Campbell E. K., Maier J. P., Bohlende D., 2015, *ApJ*, 843, 56.
- Watson, R.A , Rebolo, R, et al. 2005, *ApJ*, 624, L89.