

CADENAS DE CARBONO EN EL MEDIO INTERESTELAR: ¿LOS ESLABONES DE LA ASTROQUÍMICA?

CARBON CHAINS IN INTERSTELLAR MEDIUM: ¿THE LINKS OF ASTROCHEMISTRY?

Valeria E. Iniesta^{1,2}, María Eugenia Castro², María Luisa Senent³,
Francisco J. Melendez⁴

¹Estudiante de Maestría en Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Químicas, BUAP.

²Centro de Química, Instituto de Ciencias, BUAP, 72570, Puebla, México

³Departamento de Química y Física Teóricas, Instituto de Estructura de la Materia,
IEM-CSIC, Madrid 28006, España.

⁴Laboratorio de Química Teórica, Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, 72570, Puebla, México.

(222) 2295500 ext. 2830 y 2819
 valeria.iniestachavez@alumno.buap.mx*
 ml.senent@csic.es
 mareug.castro@correo.buap.mx*
 francisco.melendez@correo.buap.mx

Abstract

The interstellar medium (ISM) is known as a dense and cold environment where star formation takes place. In the last 70 years, astronomers have discovered a large number of gas-phase molecules in space, among which carbon chains stand out as they play an important role in interstellar chemistry. The study of these molecules requires a wide variety of techniques, both for their astronomical detection and their characterization in the laboratory. Computational chemistry through ab initio methods or methods based on DFT constitutes a reliable and accurate alternative for the characterization of these molecules and can complement and even direct experimental investigations.

Keywords: Interstellar Medium (ISM), carbon chains, isomers, molecular spectroscopy, theoretical calculations.

Resumen

El medio interestelar (ISM) se conoce como un entorno denso y frío donde se produce la formación de estrellas. En los últimos 70 años, los astrónomos han descubierto en el espacio un gran número de moléculas en fase gaseosa, entre las cuales las cadenas de carbono destacan debido a que desempeñan un papel muy importante en la química interestelar. El estudio de estas moléculas requiere de una amplia variedad de técnicas tanto para su detección astronómica como su caracterización en laboratorio. La química computacional a través de métodos ab initio o métodos basados en la DFT constituye una alternativa confiable y precisa para la caracterización de estas moléculas y para complementar e incluso dirigir las investigaciones experimentales.

Palabras clave: Medio Interestelar (ISM), cadenas de carbono, isómeros, espectroscopia molecular, cálculos teóricos.

El universo: un laboratorio infinito

El medio interestelar (interestellar medium, ISM) se comprende como el espacio presente entre las estrellas, este tiene una distancia promedio de 10 años luz (light year, ly) y se compone de un 99% de gas (principalmente de hidrógeno y helio) y un 1% de partículas de polvo, campos magnéticos y radiación (Boulanger et al., 2002; Sociedad Española de Astronomía, SEA, 2022). En general es un ambiente con temperaturas promedio de 10–105 K y densidades extremadamente bajas de 10^2 – 10^{-2} (átomos/cm³) dependiendo de la región observada (Ferrière, 2001).

Suelen distinguirse tres regiones del ISM, dependiendo de la temperatura del gas: 1) muy caliente (de millones de K), característica del Medio Ionizado Caliente (Hot Ionized Medium, HIM) que se encuentra alrededor del Sol y es denominada corona solar; 2) caliente (de miles de K), donde se catalogan el Medio Neutro Templado (Warm Neutral Medium, WNM) y el Medio Ionizado Templado (Warm Ionized Medium, WIN) que se encuentran a lo largo de discos circunestelares y protoplanetarios, así como las regiones H II, las cuales son nubes con un tamaño de varios cientos de años luz, formadas de gas y plasma, en ellas se produce el nacimiento de estrellas masivas (Alvarez et al., 2006). Dichas estrellas emiten cuantiosas cantidades de luz ultravioleta extrema que ionizan la nebulosa a su alrededor; y 3) fría (de decenas de K) característico de las nubes moleculares, estas son precursoras de las regiones H II, específicamente las Nubes Moleculares Gigantes (Giant Molecular Clouds, GMC), ver Figura 1.

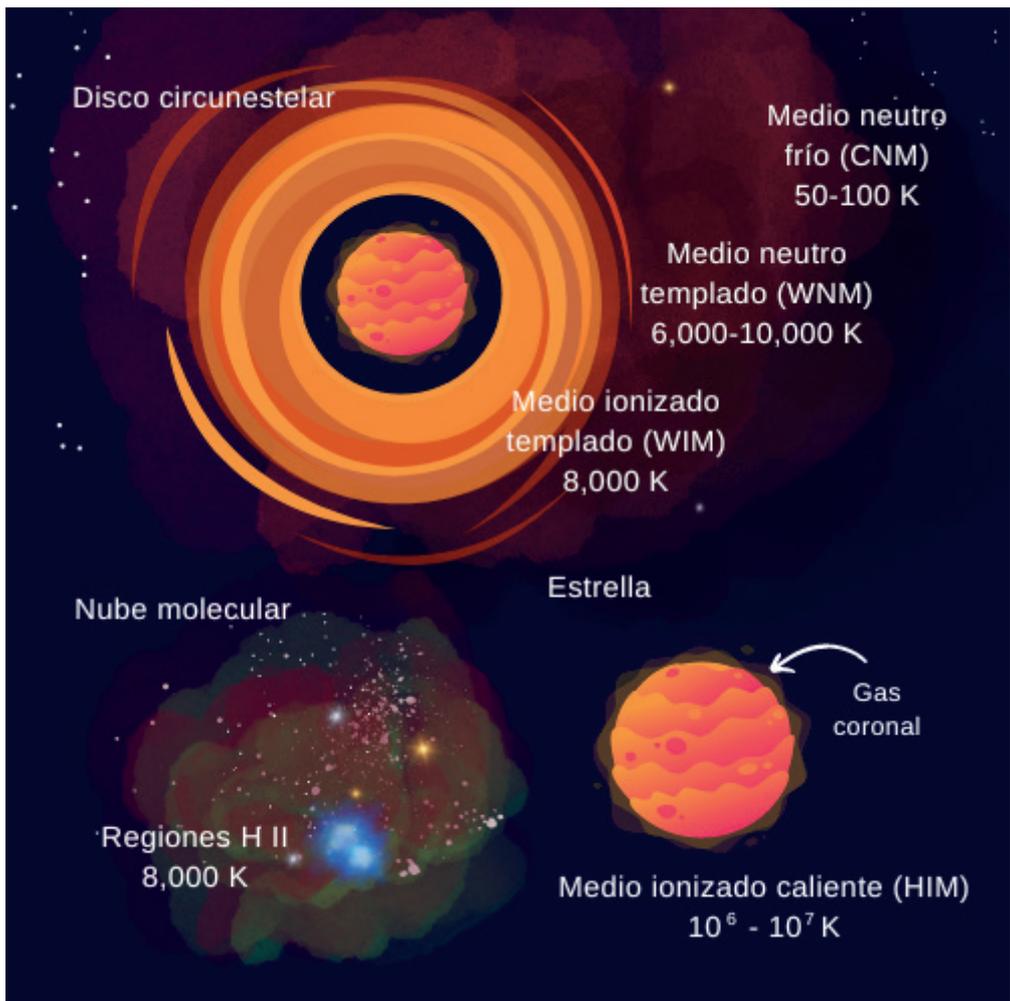


Figura 1. Regiones del Medio Interestelar (ISM), estas regiones son principalmente gas y polvo, que varían su densidad, temperatura y la presencia de objetos rocosos y/o hielo.

Las nubes moleculares se caracterizan por temperaturas de entre 10-50 K, a estas temperaturas no hay energía suficiente para que las colisiones superen cualquier barrera de activación para que una reacción ocurra, y las únicas reacciones químicas en fase gaseosa que pueden tener lugar a temperaturas tan bajas son las reacciones radical-radical y las reacciones ion-molécula, ambas sin barreras. Además, presentan densidades extremadamente bajas lo que tiene consecuencias drásticas en la frecuencia de las colisiones y en el número de oportunidades para que se produzca la reacción química (Senent, 2009a; Shaw, 2021).

En los últimos 70 años, los astrónomos han descubierto en el espacio un gran número de moléculas en fase gaseosa, cuyo tamaño puede llegar a superar los 10 átomos. Actualmente, se han detectado 263 moléculas en el medio interestelar y circunestelar según el The Cologne Database (2022). A estas moléculas las conforman únicamente 12 elementos de la tabla periódica, siendo C, H, O y N los más abundantes, abarcando isómeros (moléculas con el mismo número de átomos, pero con diferente estructura), radicales (especies altamente inestables con electrones libres), iones moleculares (moléculas con carga), especies neutras y algunos compuestos cíclicos (Qi et al., 2018; Shaw, 2021).

Las cadenas de carbono destacan por sus enlaces dobles (C=C) y triples (C≡C) alternados (Thaddeus et al., 1998), además de que sus estructuras presentan pocas ramificaciones, por lo que resulta interesante que el carbono altamente insaturado de este tipo sea tan común en regiones donde el H

es el elemento químicamente activo más abundante. La formación de estas moléculas es el resultado de reacciones químicas que tienen lugar en la nube interestelar y en la superficie de las partículas de polvo. La ionización del H₂ produce principalmente H⁺, éste reacciona con los átomos de C presentes en el gas, iniciando una reacción ion-molécula que forma metano (CH₄), radical metilo (-CH₃) y metileno (=CH₂), ver Figura 2.

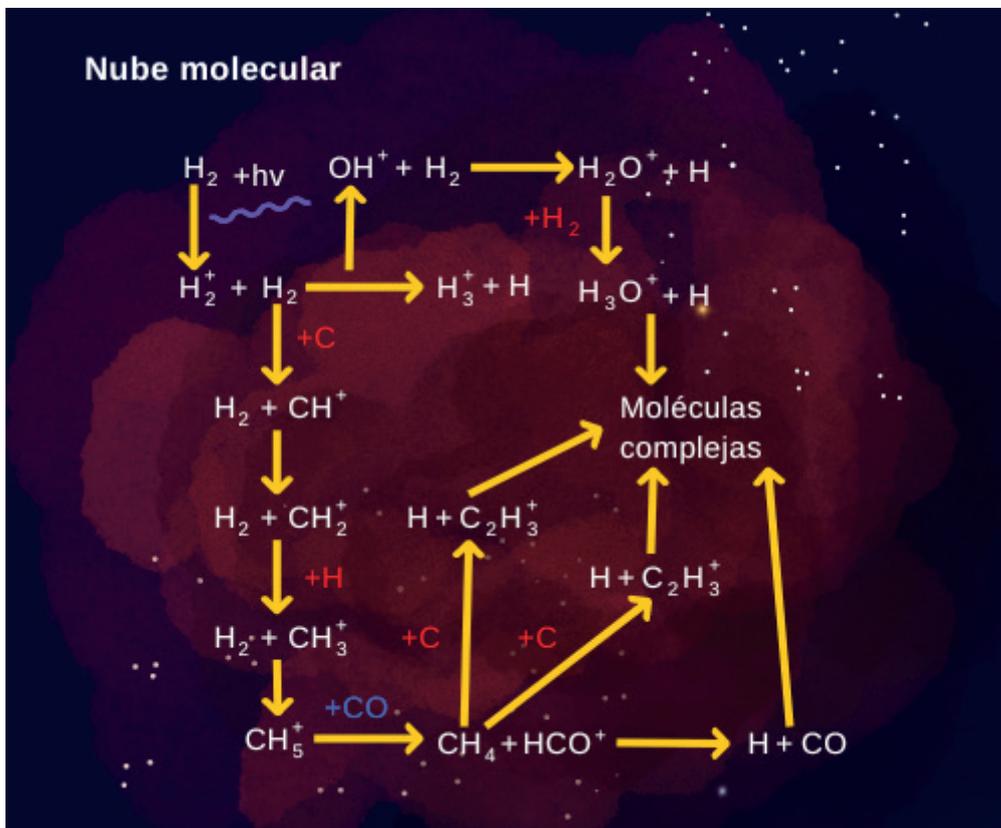


Figura 2. Mecanismo de reacción de H⁺ con los átomos de C. La incidencia de rayos cósmicos (radiación UV) cataliza la reacción.

Aunque aún se debate sobre cuáles son las reacciones químicas implicadas en la síntesis de cadenas de carbono, así como los modelos que tratan de reproducir las abundancias observadas de estas moléculas, se cree que una de las maneras en que se forman las cadenas de carbono es a partir de colisiones con electrones (e⁻), protones (H⁺), átomos de H y moléculas de H₂ (Senent, 2009a). También se ha propuesto un mecanismo de formación para el CH⁺ a partir de C⁺ e H₂ (Van Dishoeck et al., 1986; Elitzur et al., 1980; Araki et al., 2017) y para C_nH⁻ a partir de la colisión con e⁻ y H⁺ (Senent et al., 2009b), ver Figura 3.

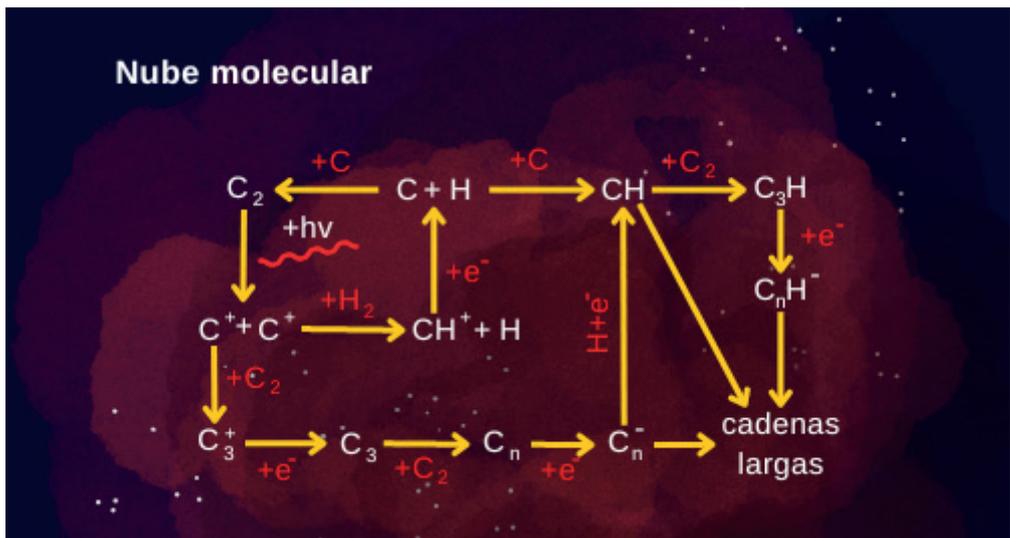


Figura 3. Mecanismo de reacción para la formación de cadenas de carbono tipo C_n y C_nH , neutras e iones. La incidencia de rayos cósmicos (radiación FIR) es el catalizador principal en este tipo de reacciones, así como las colisiones con H^+ y e^- .

Eslabones y cadenas

Las cadenas de carbono son las más abundantes, ya que aproximadamente representan el 40% de las 263 moléculas detectadas en el espacio interestelar y circunestelar, algunas tienen estructuras lineales o contienen uno o dos anillos en su estructura. A pesar de que se ha reportado la existencia de diferentes materiales de gran tamaño a base de carbono cósmico, incluidos fullerenos C_{60} (Qi et al., 2018; Cami et al., 2010; Doddipatla et al., 2021) e Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs), la atención se centra principalmente en las cadenas de carbono pequeñas tales como C_n y C_nH (Zhang et al., 2020), neutras y aniónicas C_n^- (Massó et al., 2006) o combinadas con heteroátomos (cualquier otro átomo excepto C e H). Esto es debido a que las moléculas pequeñas de carbono probablemente desempeñan un papel clave en la evolución física y química del medio interestelar dando pie a la formación de estructuras más complejas, tal es el caso del glicolaldehído (el azúcar más simple) (Senent, 2004) o la glicina (el aminoácido más pequeño) (Senent et al., 2005), las moléculas precursoras para la vida las cuales poseen un esqueleto de carbono.

Las cadenas C_n y C_nH ($n=2-8$) presentan una amplia variedad de isómeros, mostrando un comportamiento dependiente de la paridad de n , de forma que las cadenas con n impar, como C_5 (Massó et al., 2007) o C_5H (Gottlieb et al., 1986), tienen una estructura lineal preferida mientras que las cadenas con n par, como C_4 (Senent et al., 2007) o C_4H (Guélin et al., 1978), presentan al menos dos estructuras (lineal y cíclica). Aunado a esto las cadenas con n impar tienden a ser menos abundantes que las de n par, debido a su preferencia a reaccionar con otras moléculas y átomos circundantes a ellas, ver Figura 4.

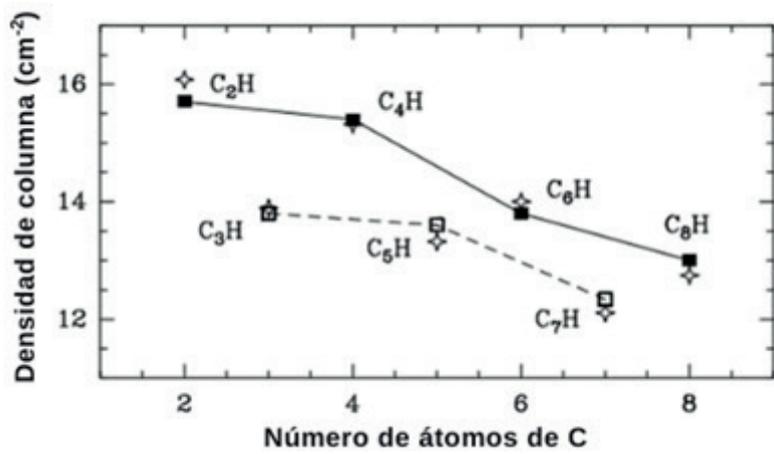
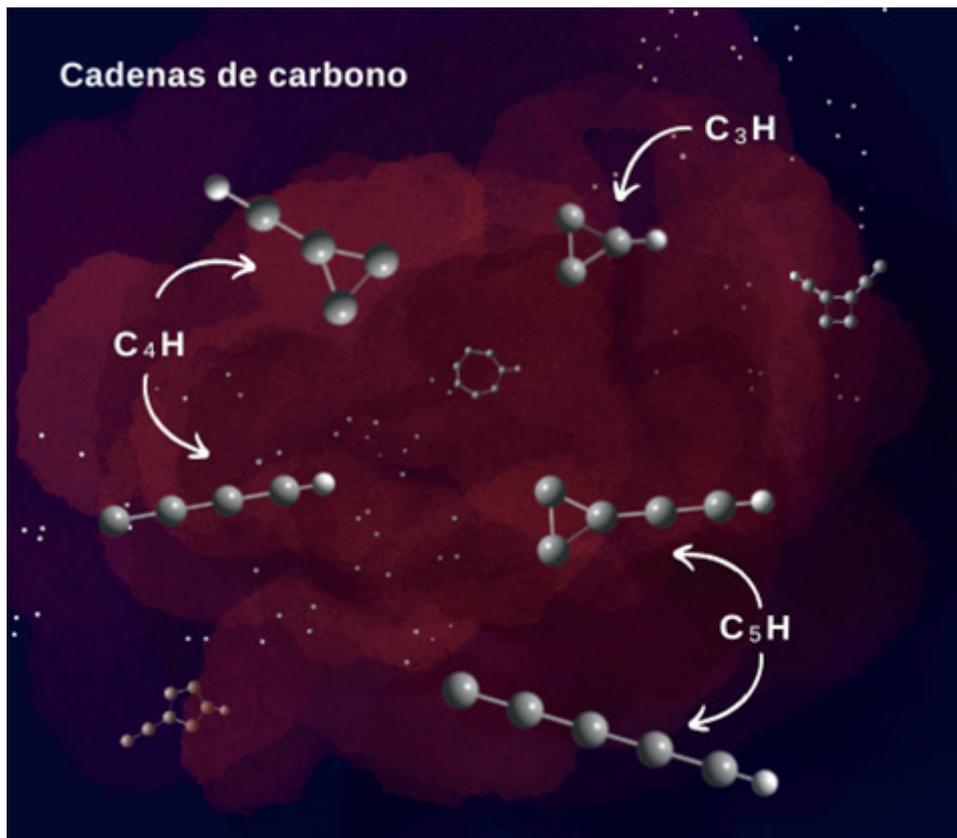


Figura 4. Estructuras comunes según la paridad de n (arriba) y abundancia de las cadenas de carbono en el espacio (abajo) (gráfico tomado de Guélin et al., 1978).

Espectroscopia molecular

Las moléculas de importancia astrofísica se detectan a través de sus espectros de emisión y absorción en zonas espectrales muy diversas, comprendidas desde el UV hasta la zona sub-milimétrica. Las técnicas más difundidas son la radioastronomía y la espectroscopia en el infrarrojo lejano (Far Infrared, FIR), aunque continúan empleándose los espectros electrónicos y el infrarrojo medio (Medium Infrared, MIR) y cercano (Near Infrared, NIR). Con estos dos últimos, las especies se detectan a través de sus modos vibracionales, mientras que con el IR lejano se detectan a través de los modos de torsión y flexión.

En nubes difusas, la espectroscopia de absorción UV/Vis puede realizarse utilizando estrellas como fuentes de luz, así es como se observaron, la cadena CH y su anión CH⁺ hace más de 50 años (Herbst, 1995). Posteriormente, se observaron cadenas más largas como C8-12 (Freivogel et al., 1997), C7H (Guélin et al., 1997) y C8H (Cernicharo et al., 1996), moléculas que ahora sabemos que existen en el gas de nubes difusas, las cuales se detectaron mediante transiciones rovibracionales activas en el IR o mediante transiciones electrónicas (un e- “salta” de un nivel de energía a otro absorbiendo o liberando energía).

La detección de las cadenas C_n y C_nH, observadas comúnmente en nubes moleculares como Taurus (también llamada TMC-1) y en envolturas circunestelares como IRC+10216, también llamada CW-Leonis (Bergeat et al., 2005), tuvo un papel destacado en detecciones posteriores, principalmente porque estas moléculas conllevan una caracterización previa en el laboratorio que puede resultar extremadamente ardua en el caso de las especies insaturadas, ya que éstas son inestables y de vida media muy corta. Por lo que los experimentos no siempre son realizables y ante estas limitaciones, los datos teóricos son la única fuente de información confiable de la que se dispone.

Una nueva perspectiva

La química del medio interestelar es importante para la investigación, debido a que juega un papel clave en el proceso de formación de estrellas y planetas, por su parte, las moléculas y compuestos químicos se agrupan en nubes densas que eventualmente colapsan bajo su propia gravedad, por lo que esto genera reacciones y formación de estructuras más complejas, además, la presencia de compuestos orgánicos complejos en el medio interestelar sugiere la materia necesaria para que la vida exista en otros lugares del Universo.

La química teórica y computacional utiliza modelos computacionales para ayudar a estudiar y resolver problemas químicos a través de la aplicación de técnicas y simulaciones de sistemas moleculares. Utiliza herramientas como lo son los métodos ab initio (de primeros principios), métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y métodos semi-empíricos. Estos métodos se basan en teorías, conceptos y modelos basados en tratamientos físicos de la materia provenientes de la mecánica clásica, cuántica y estadística, que proporcionan la energía (E) y la función de onda (ψ) que se obtienen al resolver la ecuación de Schrödinger $H \psi = E\psi$. Estos métodos son incorporados en software especializados para calcular la estructura electrónica y otras propiedades de las moléculas. Desde el punto de vista de la química teórica y computacional, las cadenas C_n y C_nH son especies simples que presentan varios isómeros. Su localización, así como la caracterización de sus constantes rotacionales son importantes para interpretar sus espectros (Senent, 2009a), para que los astrónomos las detecten con mayor facilidad y precisión. Bajo este esquema los métodos ab initio y los métodos basados en la DFT son herramientas necesarias para la astroquímica y un complemento esencial para la química experimental.

Los estudios teóricos proporcionan información relevante sobre la composición química del Universo, la formación de estrellas, la interacción de las moléculas con su entorno, así como su posible origen y evolución, lo que ayudará a los astrónomos a identificarlas con mayor precisión.

Agradecimientos

V.E.I. agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de Maestría (número 794040). Los autores agradecen a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP-BUAP), al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (LNS-BUAP) por los recursos computacionales y al Cuerpo Académico BUAP-CA-263 de PRODEP (SEP, México).

Referencias

- Alvarez, M. A., Bromm, V., & Shapiro, P. R. (2006). The H II region of the first star. *The Astrophysical Journal*, 639(2), 621. <https://doi.org/10.1086/499578>
- Araki, M., Takano, S., Sakai, N., Yamamoto, S., Oyama, T., Kuze, N., & Tsukiyama, K. (2017). Long Carbon Chains in the Warm Carbon-chain-chemistry Source L1527: First Detection of C7H in Molecular Clouds. *The Astrophysical Journal*, 847(1), 51. <https://doi.org/10.3847/1538-4357/aa8637>
- Bergeat, J., & Chevallerier, L. (2005). The mass loss of C-rich giants. *Astronomy & Astrophysics*, 429(1), 235-246. <https://doi.org/10.1051/0004-6361:20041280>
- Boulanger, F., Cox, P., & Jones, A. P. (2002). Dust in the interstellar medium. In *Astronomie spatiale infrarouge, aujourd'hui et demain Infrared space astronomy, today and tomorrow* (pp. 251-335). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. https://link.springer.com/chapter/10.1007/3-540-45573-6_7
- Cami, J., Bernard-Salas, J., Peeters, E., & Malek, S. E. (2010). Detection of C60 and C70 in a young planetary nebula. *Science*, 329(5996), 1180-1182. <https://doi.org/10.1126/science.1192035>
- Cernicharo, J., & Guélin, M. (1996). Discovery of the C8H radical. *Astronomy & Astrophysics*, 309, L27-L30. <https://adsabs.harvard.edu/full/1996A%26A...309L..27C>
- Doddipatla, S., Galimova, G. R., Wei, H., Thomas, A. M., He, C., Yang, Z., ... & Kaiser, R. I. (2021). Low-temperature gas-phase formation of indene in the interstellar medium. *Science Advances*, 7(1), eabd4044. <https://doi.org/10.3847/1538-4357/ab6603>
- Eltzur, M., & Watson, W. D. (1980). Interstellar shocks and molecular CH₂ in diffuse clouds. *The Astrophysical Journal*, 236, 172-181. <https://adsabs.harvard.edu/full/1980ApJ...236..172E>
- Ferrière, K. M. (2001). The interstellar environment of our galaxy. *Reviews of Modern Physics*, 73(4), 1031. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.73.1031>
- Freivogel, P., Grutter, M., Forney, D., & Maier, J. P. (1997). Infrared bands of mass-selected carbon chains C_n (n= 8– 12) and C_n⁻ (n= 5– 10, 12) in neon matrices. *Chemical Physics*, 216(3), 401-406. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(97\)00038-4](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(97)00038-4)
- Gottlieb, C. A., Gottlieb, E. W., & Thaddeus, P. (1986). Laboratory detection of the C5H radical. *Astronomy & Astrophysics* (ISSN 0004-6361), vol. 164, no. 1, Aug. 1986, p. L5, L6., 164, L5. <https://adsabs.harvard.edu/full/record/seri/A%26A../0164/1986A%26A...164L...5G.html>
- Guélin, M., Cernicharo, J., Travers, M. J., McCarthy, M. C., Gottlieb, C. A., Thaddeus, P., ... & Yamamoto, S. (1997). Detection of a new linear carbon chain radical: C7H. *Astronomy & Astrophysics*, 317, L1-L4. <https://adsabs.harvard.edu/full/1997A%26A...317L...1G>
- Guélin, M., Green, S., & Thaddeus, P. (1978). Detection of the C4H radical toward IRC plus 10216. *The Astrophysical Journal*, 224, L27-L30. <https://adsabs.harvard.edu/full/1978ApJ...224L..27G>

- Herbst, E. (1995). Chemistry in the interstellar medium. *Annual Review of Physical Chemistry*, 46(1), 27-54. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.46.100195.000331>
- Massó, H., Senent, M. L., Rosmus, P., & Hochlaf, M. (2006). Electronic structure calculations on the C4 cluster. *The Journal of Chemical Physics*, 124(23), 234304. <https://doi.org/10.1063/1.2187972>
- Massó, H., Veryazov, V., Malmqvist, P. Å., Roos, B. O., & Senent, M. L. (2007). Ab initio characterization of C5. *The Journal of Chemical Physics*, 127(15), 154318. <https://doi.org/10.1063/1.2759206>
- Qi, H., Picaud, S., Devel, M., Liang, E., & Wang, Z. (2018). Adsorption of organic molecules on onion-like carbons: insights on the formation of interstellar hydrocarbons. *The Astrophysical Journal*, 867(2), 133. <https://doi.org/10.3847/1538-4357/aae4e4>
- Senent, M. L. (2004). Ab initio study of the torsional spectrum of glycolaldehyde. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(30), 6286-6293. <https://doi.org/10.1021/jp0489121>
- Senent, M. L., Villa, M., Domínguez Gómez, R., & Fernández Clavero, A. (2005). Ab initio study of the far infrared spectrum of glycine. *International Journal of Quantum Chemistry*, 104(4), 551-561. <https://doi.org/10.1002/qua.20629>
- Senent, M. L. (2009a). El rol fundamental de los métodos ab initio en Astroquímica. In *Anales de la Real Sociedad Española de Química* (No. 4, pp. 257-264). Real Sociedad Española de Química. ISSN 1575-3417, ISSN-e 2792-5250
- Senent, M. L., & Hochlaf, M. (2009b). Ab initio characterization of C4-, C4H, and C4H-. *The Astrophysical Journal*, 708(2), 1452. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/708/2/1452>
- Senent, M. L., Massó, H., Hochlaf, M. (2007). Anharmonic spectroscopic study of the ground electronic state of various C4 radical isotopomers. *The Astrophysical Journal*, 670(2), 1510. <https://doi.org/10.1086/522485>
- Shaw, A. M. (2021). *Astrochemistry: The Physical Chemistry of the Universe*. John Wiley & Sons. ISBN: 978119114734
- Sociedad Española de Astronomía, SEA (2022). Medio Interestelar. <https://www.sea-astronomia.es/glosario/medio-interestelar>
- Thaddeus, P., McCarthy, M. C., Travers, M. J., Gottlieb, C. A., & Chen, W. (1998). New carbon chains in the laboratory and in interstellar space. *Faraday Discussions*, 109, 121-135. <https://doi.org/10.1039/A800286J>
- The Cologne Database for Molecular Spectroscopy (2022). *Molecules in Space. 2022*, de CDMS classic documentation. <https://cdms.astro.uni-koeln.de/classic/molecules>
- van Dishoeck, E. F., & Black, J. H. (1986). Comprehensive models of diffuse interstellar clouds: Physical conditions and molecular abundances. <https://scholarlypublications.universiteitleiden.nl/handle/1887/1980>
- Zhang, K., Zhang, Y., & Shi, L. (2020). A review of linear carbon chains. *Chinese Chemical Letters*, 31(7), 1746-1756. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2020.03.019>