

Plasmas fríos moleculares. Química de plasmas

Agustín R. González-Elipe^I, Francisco J. Gordillo-Vázquez^{II}, Francisco L. Tabarés^{III} e Isabel Tanarro^{IV}

En este trabajo se describen los plasmas fríos moleculares y los procesos clave que intervienen en su formación, cómo obtenerlos en laboratorio y construir modelos que nos ayuden a entenderlos mejor. Se explican también los mecanismos que proporcionan a estos plasmas una de sus características más notables: su gran reactividad química a baja temperatura, debida principalmente a las especies inestables que se forman en su seno. Asimismo se aportan ejemplos de líneas de investigación seguidas en este campo por algunos grupos españoles representativos del estado de la ciencia en esta materia.

Introducción

Como es bien sabido, un plasma es un gas muy ionizado, con igual número de cargas eléctricas positivas y negativas. En orden creciente de distribución de energía interna (o temperatura) de las partículas que componen el sistema, los plasmas constituyen el cuarto estado de agregación de la materia, tras sólidos, líquidos y gases. Así el estado de plasma se alcanza cuando buena parte de las partículas que lo componen alcanzan tanta energía como para que sea posible su ionización, liberando electrones. Precisamente porque tienen cargas eléctricas libres, los plasmas son buenos conductores eléctricos, a diferencia de los gases.

En un material no siempre todas las partículas tienen la misma temperatura. A veces, las sustancias están muy alejadas del equilibrio térmico. Un claro ejemplo lo constituyen algunos plasmas, en particular, los plasmas fríos, que reciben este nombre porque las especies pesadas, neutras y cargadas presentan temperaturas próximas a la ambiente, mientras los electrones, mucho más ligeros, poseen en general temperaturas muy superiores, hasta de varias decenas de miles de grados [1-3]. Más adelante veremos la causa.

Según la temperatura del gas, o distribución de energía cinética de sus especies pesadas, típicamente maxwelliana, los plasmas se pueden clasificar de la siguiente forma: Un primer tipo son los plasmas calientes, con alto grado de ionización (~100%) y electrones en equilibrio térmico con las partículas pesadas (se llama grado de ionización al cociente entre el número de iones y el de partículas neutras que contiene). El ejemplo más claro son los plasmas de fusión termonuclear, donde los núcleos atómicos alcanzan temperaturas superiores a 10^8 K, lo que les permite colisionar entre sí superando la enorme barrera de potencial que imponen las fuerzas repulsivas internucleares y lograr su fusión. Pueden producirse a presiones desde $\sim 10^{12}$ bar, como en el interior de las estrellas, hasta $\sim 10^{-5}$ bar, como en los actuales reactores experimentales de fusión. También son plasmas

calientes los rayos de las tormentas, donde durante breves instantes se alcanzan temperaturas superiores a 30.000 K, más de seis veces la temperatura de la fotosfera solar. Otros plasmas, llamados térmicos, presentan también electrones y especies pesadas en equilibrio, pero a menores temperaturas ($\sim 10^3$ - 10^4 K) y con grados de ionización intermedios. Así ocurre en las descargas en arco usadas en iluminación o para soldadura, que tienen lugar a $\sim 10^{-3}$ y 1 bar, respectivamente. Por último, un tercer tipo lo constituyen los plasmas fríos, que se producen por lo general a bajas presiones y con bajos grados de ionización ($\sim 10^{-4}$ - 10^{-6}). En ellos los electrones pueden alcanzar temperaturas de hasta 10^5 K, mientras iones y neutros permanecen a temperaturas mucho más bajas, incluso próximas a la ambiente. Muestra de ello son las lámparas de bajo consumo y los televisores de plasma, cuya superficie puede ser tocada sin riesgo de quemarse [1-3].

En muchos plasmas fríos, los gases precursores son especies moleculares. En ellos, una pequeña parte de las partículas que lo forman lo constituyen los iones, electrones libres y radicales (o “fragmentos” de moléculas inestables químicamente) que, entre todos, proporcionan a estos plasmas una de sus características más importantes: su altísima reactividad química. En estos plasmas, la mayor proporción de especies permanece en estado molecular, bien en la forma original que tenía antes de iniciarse el plasma, o bien como nuevos productos estables, resultado de su alta reactividad química. Existen plasmas fríos moleculares naturales en ciertas regiones de las nubes interestelares y, bajo determinadas condiciones meteorológicas, en la estratosfera y mesosfera terrestre por encima de las nubes de tormenta; pero también pueden ser producidos antropogénicamente mediante gran variedad de descargas eléctricas dedicadas a multitud de procesos industriales y de investigación como, por ejemplo, para producción de películas delgadas o tratamientos superficiales [1-3].

En la primera parte de este trabajo se describirán los procesos clave que intervienen en la formación de estos plasmas fríos, ilustrándolos para el caso particular de su generación con una descarga a baja presión. Estas descargas, también conocidas como descargas luminiscentes, constituyen el prototipo de plasmas fríos producidos en el laboratorio, y pueden ser continuas o alternas a distintas frecuencias (principalmente RF y MW). En el curso de este trabajo se hablará de los procesos que, gracias a las especies inestables formadas, proporcionan a estos plasmas su

I Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMSE), CSIC-Universidad de Sevilla, avda. Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, arge@icmse.csic.es

II Instituto de Astrofísica de Andalucía (IAA), CSIC, PO Box 3004, 18080 Granada, vazquez@iaa.es

III Laboratorio Nacional de Fusión, Asociación Euratom-CIEMAT, avda. Complutense 22, 28040 Madrid, tabares@CIEMAT.es

IV Instituto de Estructura de la Materia (IEM), CSIC, c/ Serrano 123, 28006 Madrid, i.tanarro@csic.es

gran reactividad. Asimismo se aportarán ejemplos sobre las líneas de investigación en este campo seguidas por algunos grupos españoles representativos.

1. Generación de un plasma frío

En cualquier muestra de gas situada sobre la superficie terrestre existen cargas libres debidas a la ionización causada por la radiación cósmica de alta energía procedente del espacio y la radiactividad natural, alcanzando en promedio una densidad de carga de $\approx 10^3 \text{ cm}^{-3}$ a presión atmosférica al nivel del mar. En un gas a baja presión, también suceden estas ionizaciones. Cuando este gas se somete a un potencial de varios cientos de voltios aplicado entre dos electrodos, o bien mediante un campo electromagnético externo, los electrones libres se aceleran (mucho más que los iones, notablemente más pesados) y algunos alcanzan la energía umbral suficiente (de varios eV) como para ionizar las especies con las que chocan, liberando más electrones que, tras acelerarse, producen nuevas ionizaciones. Así el gas se vuelve conductor, aparece una corriente eléctrica y se genera una descarga, estableciéndose un estado estacionario donde las cargas que se liberan se neutralizan posteriormente en los electrodos o por recombinaciones entre sí.

Ahora bien, en un plasma los electrones experimentan también colisiones de tipo elástico, y con mucha mayor frecuencia que aquellas que conducen a ionización, ya que en los choques elásticos los electrones no necesitan poseer tanta energía. En los choques elásticos entre dos partículas se conservan tanto el momento lineal como la energía cinética total del sistema. Tomando el caso más simple de choque frontal, donde el intercambio de energía cinética es máximo, la transferencia de energía depende de las masas de las dos partículas y viene expresado por la ecuación $E_{\text{max}} = E_0 \cdot 4 \cdot m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)^2$. Cuando $m_1 = m_2$ (cuando chocan, por ejemplo, dos átomos idénticos o dos electrones entre sí) este intercambio es total. En cambio, si $m_1 \ll m_2$, el intercambio es mucho menor ($E_{\text{max}} \approx E_0 \cdot 4 \cdot m_1 / m_2$). Esto último es lo que ocurre al chocar elásticamente los electrones con los átomos o moléculas. De este modo, al cabo de múltiples colisiones tienden a establecerse dos conjuntos bien diferenciados de distribuciones de energía cinética en la descarga, la de los electrones, a temperatura muy alta (debido a la gran energía que adquieren del campo eléctrico), y la del resto de partículas, más pesadas, prácticamente a temperatura ambiente. ¡Tengamos en cuenta que una energía media de 1 eV equivale a una temperatura de 11.600 K!

Es precisamente la baja temperatura de las especies pesadas lo que explica el nombre de plasmas fríos. En general, a medida que aumenta la presión, aumenta el número de choques elásticos entre electrones y partículas pesadas, antes de que los electrones se neutralicen en los electrodos o se recombinen con los iones; con ello aumenta su transferencia neta de energía y las dos temperaturas se aproximan hasta equilibrarse, resultando un plasma térmico. Constituyen una excepción las microdescargas, desarrolladas recientemente y ya con multitud de aplicaciones que, aunque producidas a presiones relativamente altas, resultan ser plasmas fríos debido a que el recorrido de los electrones es demasiado pequeño como para poder efectuar el número necesario de colisiones que permita ceder suficiente energía.

2. Reactividad de un plasma frío

Además de los procesos ya mencionados, en un plasma los electrones con suficiente energía pueden producir disociación molecular, liberando átomos y radicales altamente reactivos. Todas estas partículas, junto con los iones, pueden interaccionar entre sí formando nuevas especies, o chocar con las superficies circundantes, quedando allí depositadas o arrancando nuevas partículas que se incorporan al plasma. Los impactos electrónicos también pueden excitar átomos y moléculas a niveles de energía superiores al fundamental, aumentando su reactividad. La desexcitación espontánea de estas partículas proporciona una de las características más distintivas y hermosas de los plasmas, que resulta apreciable a largas distancias: la emisión de luz visible y de radiación en todo el rango electromagnético, desde el ultravioleta de vacío hasta las microondas, lo que permite además la identificación directa de las especies mediante su análisis espectral (figura 1).

Las disociaciones, como las ionizaciones, requieren cierta energía umbral ($\sim 5\text{-}20 \text{ eV}$, dependiendo de la especie). Las excitaciones requieren valores de energía discretos de algunos eV para poblar los niveles electrónicos excitados, y de décimas o centésimas de eV para excitaciones moleculares vibracionales y rotacionales, respectivamente. Las pérdidas de energía de los electrones por ionizaciones, disociaciones y excitaciones alejan su distribución de la típicamente maxwelliana (la que alcanzarían si únicamente hubiera choques elásticos), sobre todo en la cola de mayor energía. Por otro lado, una parte de los iones también llega a experimentar aceleraciones muy considerables por el campo electromagnético, alcanzando energía suficiente como para arrancar partículas pesadas de las superficies sobre las que inciden.

En los plasmas fríos a baja presión las reacciones bimoleculares sin barrera de potencial son las que predominan ampliamente sobre cualquier otro tipo de reacciones en fase gaseosa. Estas reacciones, del tipo genérico $AB + CD \rightarrow AC + BD$, son las que se dan justamente entre las especies altamente reactivas minoritarias en el plasma (radicales o especies altamente excitadas y, principalmente, iones) y las moléculas estables, mucho más abundantes. Sus coeficientes de reacción no dependen prácticamente de la

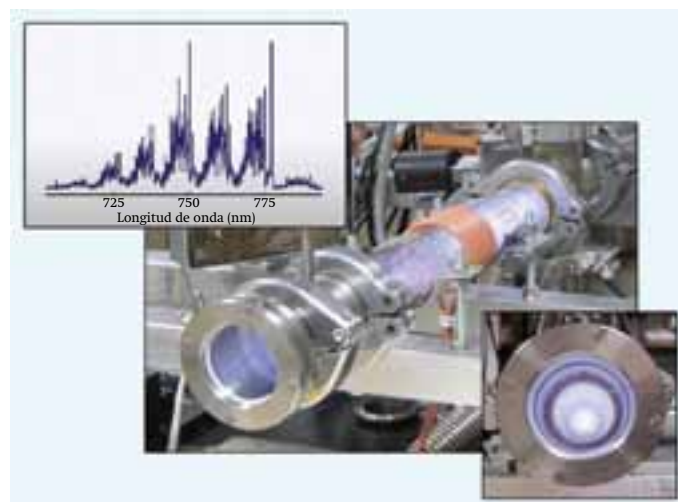


Fig. 1. Plasma frío de aire a 0.1 mbar, generado en una descarga de RF (13.56 MHz, 30 W) acoplada inductivamente. En el recuadro de arriba se representa un espectro parcial de dicho plasma en la zona del infrarrojo próximo, correspondiente principalmente a emisiones de N_2 (IEM-CSIC).

temperatura. Por el contrario, las reacciones entre especies estables, que requieren en general sobrepasar una barrera de potencial más o menos pronunciada, sólo ocurren de manera eficiente a altas temperaturas, como sucede en los reactores químicos convencionales. Por otro lado, a las bajas presiones típicas de los plasmas fríos, resultan altamente improbables las colisiones simultáneas de tres cuerpos del tipo $A + B + CD \rightarrow AB + CD$, donde la especie CD resulta necesaria para absorber la energía de formación de la nueva molécula generada. Una consecuencia de ello es que este tipo de fenómenos son más probables a altas presiones, ocurriendo por ejemplo en las microdescargas ya mencionadas.

En estas condiciones, la reactividad de las partículas que forman parte del plasma en las superficies en contacto con éste resulta fundamental para comprender su comportamiento. Estas superficies pueden ser tanto los propios electrodos de una descarga, como muestras introducidas en el plasma intencionadamente. También pueden ser partículas sólidas en suspensión de diversos tamaños, que pueden introducirse o llegar a formarse espontáneamente en sucesivas etapas en el propio plasma.

En primer lugar, el plasma interactúa con las superficies mediante la neutralización de carga eléctrica y la emisión de electrones secundarios, esencial para el mantenimiento de las descargas, sobre todo si éstas son de corriente continua. Además, la recombinación en pared de átomos y radicales suple sobradamente la carencia en fase gaseosa de reacciones a tres cuerpos, ya mencionada. Las reacciones en superficie pueden tener lugar a través de diferentes procesos intermedios como fisisorción, quimisorción, desorción térmica, difusión superficial y mecanismos del tipo Eley-Rideal o Langmuir-Hinshelwood, bien conocidos en Física de Superficies. Además, algunas partículas procedentes del plasma pueden quedar depositadas permanentemente en las superficies o, a la inversa, arrancar material de las superficies sobre las que impactan para incorporarlo al plasma.

Una descripción más detallada de todos estos mecanismos puede encontrarse en las referencias [1-3]. En general, los fenómenos descritos pueden cambiar en gran medida la naturaleza de las especies químicas estables en el seno del plasma respecto a su composición inicial, así como las propiedades de las superficies expuestas al mismo, lo que conduce a multitud de aplicaciones particularmente interesantes en, por ejemplo, ingeniería de superficies [4] o para la destrucción de contaminantes gaseosos. Por otro lado, los estudios básicos detallados de química de plasmas fríos moleculares resultan de gran interés para comprender los mecanismos que ocurren en ciertas regiones de atmósferas planetarias como la terrestre o en el medio interestelar.

Como ya se comentó en la introducción, en los siguientes apartados se describen sucintamente las líneas de investigación de diferentes grupos españoles orientadas a algunos de estos objetivos.

3. Estudios de interacción plasma-pared en reactores de fusión termonuclear

La fusión nuclear por confinamiento magnético intenta convertirse en una fuente de energía atractiva y económica para la segunda mitad del presente siglo, habiendo sido ya descritos sus elementos más característicos en volúmenes previos de la *Revista Española de Física* [5]. En lo referente a los

procesos de interacción plasma-pared, sin embargo, la física dista mucho de la de los procesos nucleares de fusión que se trata de producir en el plasma central. Es evidente que ningún material puede ser expuesto a las temperaturas de cientos de millones de grados requeridas para que las colisiones de iones de deuterio (D^+) y tritio (T^+) produzcan una energía significativa de fusión. Pero quizás sea menos evidente que la interacción del plasma con las paredes del recipiente que lo contiene es *inevitable*, e incluso *necesaria*. La fusión nuclear no sólo produce energía, transportada en forma de neutrones fuera del confinamiento magnético, sino que también produce cenizas, partículas alfa (He^{+2}) que, una vez transferida su energía al resto del plasma para mantener las condiciones de ignición, han de ser evacuadas para evitar su efecto de dilución sobre el combustible primordial, deuterio y tritio. Las implicaciones de este sencillo requerimiento son tremendas. Hay que neutralizar y bombear todas las partículas que escapan del plasma y que portan un 20 % de la energía liberada en la fusión. La solución técnica al problema choca con las limitaciones de los materiales conocidos en su comportamiento mecánico y estructural frente a las condiciones agresivas del plasma. Las densidades de potencia involucradas están en el orden de decenas de MW/m^2 , mientras que los flujos de partículas rondan los $10^{24} m^{-2} s^{-1}$ [6]. Para aliviar en lo posible el problema, hay que lograr reducir la temperatura del plasma próximo a los elementos sólidos a un valor lo menor posible. Para ello generalmente se recurre a la inyección de gases con alta capacidad de radiación a las temperaturas de interés, como son el deuterio, el nitrógeno o los gases nobles. De esta forma se consigue generar un plasma de alta densidad pero de poca temperatura (unos pocos eV) que, dependiendo del material expuesto, puede dar lugar a una química particular. El caso mejor conocido de este proceso es la situación en la que el material expuesto contiene carbono, elemento sólido con inmejorables características termomecánicas. La alta reactividad del carbono con las especies atómicas e iónicas producidas en un plasma hidrogenoide origina toda una cadena de reacciones ión-molécula, radical-ión, etc., que produce finalmente una serie de hidrocarburos y sus radicales, con el consiguiente erosionado del material [7]. Peor aún, estos radicales, algunos con muy bajo *sticking* (probabilidad de adherirse a las superficies) como el metilo, consiguen viajar lejos del plasma y depositarse en zonas del reactor de difícil acceso para las técnicas de limpieza asociadas. Dado que en el plasma domina la mezcla D-T al 50 %, las películas formadas por estos radicales tienen aún alto contenido en tritio, elemento radiactivo cuya acumulación en el reactor está fuertemente restringida por la legislación nuclear, dado su riesgo potencial como fuente de agua tritiada, entre otros productos de alto riesgo biológico. Curiosamente, es esta misma química la que podría ser usada para resolver el problema, como sucede con la técnica de inyección de *scavengers* (inhibidores de los procesos de deposición) [8]. En cualquier caso, el problema de la retención ha motivado al equipo del ITER a buscar soluciones en materiales con baja afinidad hacia el hidrógeno o sus isótopos para las zonas de alto flujo de partículas, habiéndose elegido el wolframio como alternativa al carbono. Aun así, la posible formación de óxidos volátiles de este elemento representa un posible mecanismo de contaminación del plasma y de degradación del material, problemas estos aún no resueltos.

4. Plasmas de baja temperatura en nanotecnología de superficies

Tradicionalmente, el uso de plasmas fríos dentro del campo de la ingeniería de superficies se ha venido explotando en función de la reactividad singular que presentan plasmas de gases tales como oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, amoníaco, compuestos fluorados, etc. En las aproximaciones más clásicas a este tema se ha perseguido, o bien la funcionalización superficial de materiales con la incorporación de grupos funcionales específicos (por ejemplo $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, etc.), o la formación de una capa delgada en lo que se conoce como procesos de PECVD (siglas en inglés de *plasma enhanced chemical vapor deposition*). En este último caso, el plasma de un gas reactivo reacciona con moléculas de un precursor volátil de un metal que, descompuestas por el propio plasma, dan lugar a la formación de una capa delgada crecida sobre un sustrato. Multitud de procesos industriales se basan en estos principios, existiendo una abundantísima bibliografía sobre los mismos. Campos industriales como la tecnología fotovoltaica, los sistemas de reproducción de imágenes, decoración, industria alimentaria, desarrollos en biomateriales, y un largo etcétera se nutren de procesos de plasma para llevar sus productos al mercado. En estos procesos clásicos, es bien conocido que, además de los cambios de composición superficial y/o formación de capas delgadas, se producen modificaciones en la topografía superficial de los materiales tratados. Ejemplos típicos de estos cambios son el incremento de la rugosidad superficial en polímeros debido a su interacción con especies reactivas de oxígeno, o el desbastado selectivo (*etching*) del silicio cuando se expone de manera controlada a plasmas con especies de flúor.

Generalmente, estos cambios superficiales se han venido considerando como un efecto adicional para la aplicación final, a veces incluso perjudicial, si el proceso se descontrolaba. Sin embargo, desde hace aproximadamente una década, se ha puesto de manifiesto que los plasmas fríos pueden ser interesantes no sólo por las transformaciones químicas que son capaces de inducir, sino también porque, controlados convenientemente, pueden posibilitar la preparación de sistemas nanoestructurados, soportados o no, como nanofibras, nanocolumnas y una pléyade de nanoestructuras análogas. Al uso de plasmas fríos para lograr generar este tipo de nanoestructuras se le ha venido a llamar *Plasma nanotechnology*, pudiéndose considerar en la actualidad una subdisciplina bien definida dentro del campo de la Nanotecnología de Superficies [9].

Quizás el ejemplo más conocido del uso de plasmas para generar nanoestructuras es la síntesis de nanotubos de carbono usando plasmas de hidrocarburos e induciendo el crecimiento catalítico de los nanotubos mediante deposición de fragmentos carbonosos [10]. Recientemente se ha propuesto también el uso de plasmas fríos para la síntesis de grafeno [11]. Pese a la importancia de los materiales de carbono, el uso de plasmas en Nanotecnología de Superficies no se ha limitado a los mismos, habiéndose producido numerosos desarrollos aplicados a la fabricación de nanoestructuras de óxidos, metales, semiconductores, polímeros o estructuras híbridas. A modo de ejemplo, la figura 2 muestra una serie de nanocolumnas de Ag@ZnO inclinadas, preparadas mediante PECVD de ZnO sobre superficies nanoestructuradas de plata [12].

En este y en otros muchos ejemplos de la bibliografía, se ha argüido una variedad grande de factores como elementos de control del crecimiento de las nanoestructuras. La química del plasma es sin duda un primer elemento a considerar (por ejemplo, en el caso de los nanotubos de carbono, la formación de especies CH_x es crítica para su desarrollo), aunque la influencia de parámetros tales como el potencial de la vaina que se forma sobre el sustrato, efectos de focalización de campo eléctrico inducidos por puntas o los propios efectos de sombra que aparecen cuando se desarrollan estructuras discretas juegan también un papel muy importante en el control del crecimiento de las nanoestructuras. Cabe esperar que las incógnitas todavía no resueltas en este campo se vayan resolviendo en los próximos años, posibilitando el desarrollo de un gran número de procesos de gran impacto, tanto en la investigación básica en tecnología de plasmas como en aplicaciones y desarrollos de nuevos productos.

5. Plasmas fríos en la mesosfera terrestre

En el verano de 1989 un equipo de investigadores de la Universidad de Minnesota observó por primera vez unas intensas emisiones luminosas, de decenas de kilómetros de extensión, por encima de nubes de tormenta. Pocos años después, el investigador Davis D. Sentman de la Universidad de Alaska bautizó estas emisiones con el nombre de *sprites*, inspirándose en la obra *El sueño de una noche de verano* de William Shakespeare, donde aparecen espectros y duendes de naturaleza misteriosa [13]. En los casi veinticinco años transcurridos desde aquella primera observación de Minnesota se han descubierto, además de los *sprites*, otros tipos de eventos luminosos transitorios (o TLE por sus siglas en inglés) asociados a la actividad eléctrica en la troposfera terrestre (hasta los 10-15 km de altura). Pero ¿qué son realmente los TLE? En estos años de investigación, va quedando claro que la mayoría de los TLE se deben a descargas eléctricas en aire que tienen lugar en la mesosfera terrestre (entre 45 km y 90 km de altura) y que se producen debido al campo eléctrico asociado a las cargas eléctricas acumuladas en las nubes de tormenta que, además, al descargarse producen los familiares rayos de tormenta en la troposfera. Una imagen sencilla para explicar el mecanismo de generación de los *sprites* consiste en pensar que se producen a la altura a la que el campo eléctrico debido a la carga de la nube supera al campo de ruptura eléctrica de la atmósfera. Las alturas a las que se inician los *sprites* dependen de la cantidad de carga

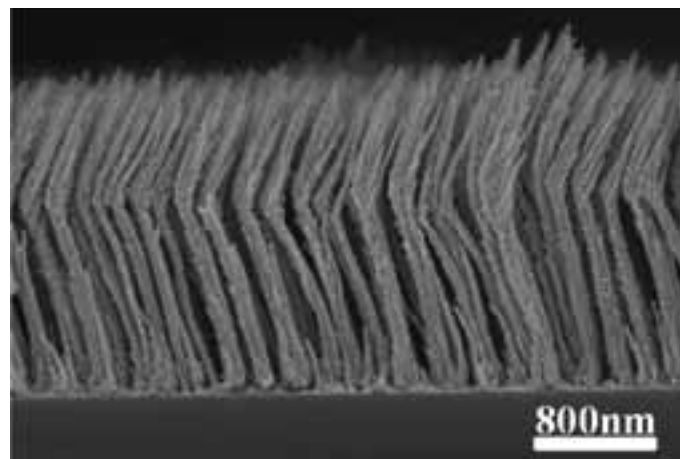


Fig. 2. Imagen SEM de nanofibras de ZnO preparadas mediante PECVD [12].

acumulada en la nube y de si es de día (ionosfera más baja) o de noche (ionosfera más alta), aunque suelen oscilar entre los 70 y 80 km, extendiéndose hacia abajo hasta los 40 o 50 km de altura. Otros TLE, como los *jets azules*, se producen a cotas más bajas (15-40 km) aunque se pueden propagar hasta los 90 km (*jets azules gigantes*). Los valores típicos de la presión y temperatura del aire oscilan entre 0.005 mbar y unos 2 mbar a unos 200 K. Algo interesante también es el hecho de que las descargas eléctricas en la mesosfera tienen lugar en un medio (la atmósfera terrestre) en el que la presión *cambia* con la altura [14] mientras que en el laboratorio las descargas eléctricas que se suelen investigar se producen en condiciones de presión constante.

Los TLE pueden afectar también a la química de la alta atmósfera terrestre [15, 16]. Los procesos cinéticos subyacentes, como la ionización por impacto electrónico ($e + N_2/O_2 \rightarrow N_2^+/O_2^+ + 2e$), el atrapamiento electrónico disociativo ($e + O_2 \rightarrow O^- + O$) o el desprendimiento asociativo ($O^- + N_2 \rightarrow N_2O + e$) alteran el número de electrones e iones libres en el aire. Esto no sólo afecta a la conductividad eléctrica de la atmósfera [17, 18], sino también a su composición química, ya que esos iones (como por ejemplo el O^- (véase figura 3) 19) y, sobre todo, los electrones contribuyen a la formación de átomos y moléculas en estado fundamental y excitado que, a su vez, participan en reacciones químicas que pueden acabar modificando las concentraciones en la mesosfera de especies como los óxidos de nitrógeno (en especial NO y N_2O), que desempeñan un papel clave en la formación del ozono atmosférico [15]. Las emisiones ópticas de los TLE, que abarcan desde el rango ultravioleta al infrarrojo, son hoy en día detectadas mediante técnicas espectroscópicas que permiten identificar algunas de las especies químicas involucradas en la cinética y electrodinámica de los plasmas de aire generados por los TLE en la mesosfera terrestre. El grupo del IAA-CSIC ha desarrollado recientemente un instrumento para este fin.

Además de en nuestro planeta, también se está explorando en la actualidad la posible existencia de TLE en otros planetas del sistema solar con actividad eléctrica contrastada (Saturno y Júpiter) o probable (Venus). Ya hay en marcha proyectos internacionales que investigan la actividad eléctrica en exoplanetas, de cuyas atmósferas cada vez se va teniendo más información.

6. Plasmas fríos para el estudio de procesos de interés astrofísico

Tras el sorprendente descubrimiento de los primeros agregados moleculares simples (como CH, CN o CH^+) en el medio interestelar, en torno a 1940, su número y complejidad ha ido incrementándose paulatinamente, y su estudio ha adquirido gran relieve en Astrofísica, gracias en buena medida al desarrollo de nuevos telescopios cada vez más potentes en las regiones espectrales de infrarrojo y microondas, que permiten observar las emisiones o absorciones correspondientes a transiciones moleculares vibracionales y rotacionales, respectivamente, procedentes del espacio. Actualmente hay registradas más de 180 especies diferentes de este tipo, algunas con 10 átomos o más, como por ejemplo el C_2H_5OCHO observado en 2009 [20], o incluso C_{60} y C_{70} , detectados en 2010 [21]. En la página web de la referencia [22] puede encontrarse una lista actualizada

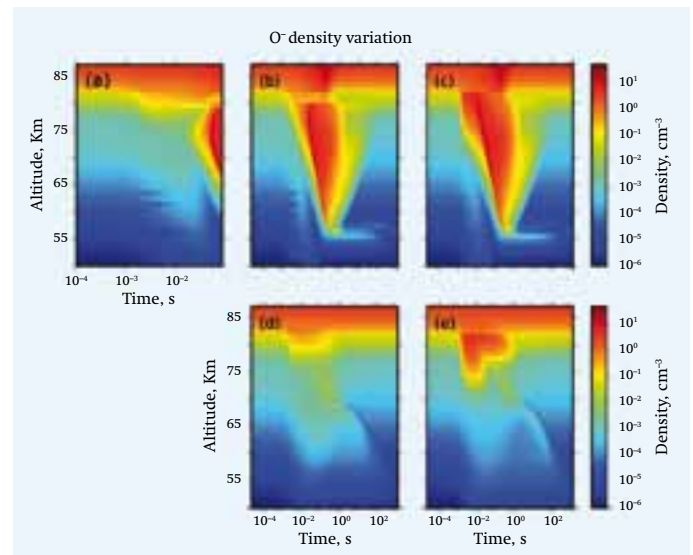


Fig. 3. Concentración del ión O^- en la mesosfera terrestre calculada a partir de un modelo electro cinético para un halo (un tipo de TLE), que es una descarga de tipo luminiscente (*glow*) cuyas emisiones ópticas visibles se observan entre 85 km y 75 km, pero cuya influencia eléctrica y química en la alta atmósfera se extiende hasta casi los 50 km. En la figura se aprecia la variación con la altura de la concentración del ión O^- debido a un halo causado por una descarga nube-suelo (rayo) positiva (+CG) o negativa (-CG) (la polaridad indica la carga eléctrica que es bajada al suelo por el rayo) con diferentes valores del momento de corriente (producto de la intensidad de corriente que se transmite al suelo por la altura de la nube): (a) usando un momento de corriente realista (medido) de una descarga +CG, (b) descarga +CG con un pico de 100 kA km y una corriente continua asociada de 20 kA km durante 100 ms (c) descarga +CG con un pico de 200 kA km y una corriente continua asociada de 20 kA km durante 100 ms, (d) descarga -CG con un pico de 100 kA km, sin corriente continua asociada y (e) descarga -CG con un pico de 200 kA km, sin corriente continua asociada.

de las mismas. Aparte de la riqueza de procesos químicos que implica su existencia, las especies moleculares presentes en el espacio influyen activamente en la formación de nuevas estrellas por su capacidad de absorber y radiar la energía resultante del colapso gravitatorio (debido a su gran densidad de niveles energéticos y transiciones posibles), así como por facilitar la neutralización global de carga mucho más eficientemente que los átomos. La formación de moléculas en el espacio comienza con la eyección de materia al medio interestelar por estrellas en sus últimas fases de evolución, y continúa con la transformación de esta materia por radiación ultravioleta, rayos cósmicos, colisiones, y reacciones heterogéneas en las superficies de los granos de polvo interestelar; acabando con su incorporación a nuevas estrellas y sistemas planetarios, en un proceso cíclico de miles de millones de años.

Buena parte de las especies detectadas, en particular, iones y radicales, son fuertemente reactivas e inestables en condiciones terrestres, y por tanto resultan ciertamente exóticas; pero pueden ser generadas mediante plasmas fríos en descargas eléctricas de laboratorio a partir de los precursores adecuados. Una vez obtenidas, es posible caracterizarlas espectroscópicamente y estudiar sus procesos reactivos más importantes, proporcionando así información muy valiosa para la Astrofísica Molecular. Estos plasmas, si bien no reproducen las condiciones físicas existentes en el espacio más que en ciertos aspectos, permiten a cambio manejar escalas espaciales y temporales perfectamente asequibles al experimentador.

Quizá el ejemplo más simple puede encontrarse en una sencilla descarga de H_2 a baja presión, donde esta molécula se disocia e ioniza, dando lugar a una mezcla de H , H_2 , H^+ , H_2^+ , H_3^+ y electrones. Las concentraciones en equilibrio de estas especies en el plasma responden a un conjunto de reacciones cinéticas muy rápidas y eficientes, entre las que destacan la reacción en pared de átomos de hidrógeno para regenerar la molécula precursora, y la reacción sin barrera de potencial en fase gas $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$ que provoca la aparición de H_3^+ como ión mayoritario [23]. Prueba del rápido reprocesado del H_2 en superficie lo dan experimentos con mezclas de $H_2 + D_2$ donde se forman grandes cantidades de HD [24]. Desde la primera detección de H_2 en el espacio en 1970, se ha estimado una proporción de H_2 frente a H abrumadoramente alta, ¡de $\sim 10^4$!, en nubes interestelares con densidades típicas de $\sim 10^4$ partículas/cm³ (10^{-15} atm). Al igual que en los plasmas de laboratorio, el H_2 sólo puede producirse en esos entornos astrofísicos por reacciones heterogéneas, en este caso en las superficies de granos de polvo interestelar de C y Si, relativamente abundantes en dichas nubes. Por otro lado, la presencia de H_3^+ en el espacio fue constatada en 1996 [25]. Hoy día se conoce su importantísimo papel en la formación de moléculas muy importantes, como el H_2O , a partir de sucesivas reacciones sin barrera, prácticamente las únicas capaces de ocurrir a las bajísimas temperaturas reinantes en buena parte del medio interestelar.

Agradecimientos

Estudios citados en el presente trabajo han recibido apoyo de los Proyectos FIS2010-16455, CSD2009-00038, CSD2008-00023 del MCI de España, así como de los Proyectos AYA2011-29936-C05-02 del MINECO y del Proyecto de Excelencia FQM-5965 de la Junta de Andalucía.

Bibliografía

- [1] F. J. GORDILLO VÁZQUEZ, "Plasmas Fríos". *Investigación y Ciencia*, número de junio, 70 (2008).
- [2] T. DE LOS ARCOS y I. TANARRO, *Plasma, el cuarto estado de la materia* (Los libros de la Catarata-CSIC, colección "Qué sabemos de", 2011).
- [3] I. TANARRO, V. J. HERRERO, E. CARRASCO y M. JIMÉNEZ-REDONDO, "Cold plasma chemistry and diagnostics". *Vacuum* **85**, 1120 (2011).
- [4] F. J. GORDILLO-VÁZQUEZ, V. J. HERRERO y I. TANARRO. "From carbon nanostructures to new photoluminescence sources: an overview of new perspectives and emerging applications of low pressure PECVD". *Chemical Vapor Deposition* **13**, 267 (2007).
- [5] Número monográfico sobre la Fusión de la *Revista Española de Física* **25**(3) (2011).
- [6] A. LOARTE et ál., "Chapter 4: Power and particle control". *Nuclear Fusion* **47**, S203-S263 (2007).
- [7] J. ROTH, "Flux dependence of carbon chemical erosion by deuterium ions". *Nuclear Fusion* **44**, L21-L25 (2004).
- [8] F. L. TABARÉS et ál., "Suppression of Tritium Retention in Remote Areas of ITER by Nonperturbative Reactive Gas Injection". *Physical Review Letters* **105**, 175006 (2010).
- [9] Número especial dedicado a "Plasma Nanotechnology" en *Journal of Physics D: Applied Physics* **44** (2011).

- [10] Z. L. TSAKADZE, I. LEVCHENKO, K. OSTRIKOV y S. XU, "Plasma-assisted self-organized growth of uniform carbon nanocone arrays". *Carbon* **45**, 2022 (2007).
- [11] T. YAMADA, J. KIM, M. ISHIHARA y M. HASEGAWA, "Low-temperature graphene synthesis using microwave plasma CVD". *Journal of Physics D: Applied Physics* **46**, 063001 (2013).
- [12] M. MACIAS-MONTERO et ál., "Vertical and tilted Ag-NPs@ZnO nanorods by plasma-enhanced chemical vapour deposition". *Nanotechnology* **23**, 255303 (2012).
- [13] A. LUQUE y F. J. GORDILLO VÁZQUEZ, "Duendes, elfos y chorros azules". *Investigación y Ciencia*, número de enero, 68 (2013).
- [14] A. LUQUE y U. EBERT, "Sprites in varying air density: charge conservation, glowing negative trails and charging velocity". *Geophysical Research Letters* **37**, L06806 (2010).
- [15] F. J. GORDILLO VÁZQUEZ, "Air plasma kinetics under the influence of sprites". *Journal of Physics D: Applied Physics* **41**(23), 234016 (2008).
- [16] D. D. SENTMAN, H. C. STENBAEK-NIELSEN, M. G. MCHARG y J. S. MORRILL, "Plasma chemistry of sprite streamers". *Journal of Geophysical Research* **113**, D11, 112 (2008).
- [17] F. J. GORDILLO VÁZQUEZ y A. LUQUE, "Electrical conductivity in sprite streamer channels". *Geophysical Research Letters* **37**, L16809 (2010).
- [18] A. LUQUE y F. J. GORDILLO VÁZQUEZ, "Mesospheric electric breakdown and delayed sprite ignition caused by electron detachment". *Nature Geoscience* **5**, 22 (2012).
- [19] F. C. PARRA ROJAS, A. LUQUE y F. J. GORDILLO VÁZQUEZ, "Chemical and electrical impact of lightning on the Earth mesosphere: the case of sprite halos". *Journal of Geophysical Research: Space Physics* **118**, 1 (2013).
- [20] A. BELLOCHE et ál., "Increased Complexity in Interstellar Chemistry: Detection and Chemical Modeling of Ethyl Formate and n-Propyl Cyanide in Sagittarius B2 (N)". *Astronomy & Astrophysics* **499**, 215 (2009).
- [21] J. CAMI, J. BERNARD-SALAS, E. PEETERS y S. E. MALEK, "Detection of C60 and C70 in a Young Planetary Nebula". *Science* **329**, 1180 (2010).
- [22] http://www.astrochymist.org/astrochymist_mole.html
- [23] I. MÉNDEZ, F. J. GORDILLO-VÁZQUEZ, V. J. HERRERO y I. TANARRO, "Atom and ion chemistry in low pressure hydrogen DC plasmas". *The Journal of Physical Chemistry A* **110**, 6060 (2006).
- [24] M. JIMÉNEZ-REDONDO, E. CARRASCO, V. J. HERRERO e I. TANARRO, "Isotopic exchange processes in cold plasmas of H2/D2 mixtures". *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 9655 (2011).
- [25] T. R. GEBALLE y T. OKA, "Detection of H_3^+ in Interstellar Space". *Nature* **384**, 334 (1996).



Agustín R. González-Elípe
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMSE), CSIC-Universidad de Sevilla.



Francisco J. Gordillo-Vázquez
Instituto de Astrofísica de Andalucía (IAA), CSIC.



Francisco L. Tabarés
Laboratorio Nacional de Fusión, Asociación Euratom-CIEMAT.



Isabel Tanarro
Instituto de Estructura de la Materia (IEM), CSIC.