

# Plasmas fríos moleculares en el Universo y en el laboratorio

Isabel Tanarro

## 1. Introducción

Según la energía de sus partículas, los plasmas constituyen el cuarto estado de agregación de la materia, tras sólidos, líquidos y gases. Para cambiar de uno a otro, es preciso aportar energía y aumentar la temperatura. Incrementando la temperatura en un gas considerablemente, sus átomos o moléculas adquieren energía suficiente para ionizarse al chocar entre sí, de modo que a  $\sim 20.000$  K muchos gases presentan una ionización elevada. Sin embargo, átomos y moléculas pueden ionizarse también por impacto electrónico, absorción de fotones, reacciones químicas o nucleares, u otros procesos.

Un plasma es un gas muy ionizado, con igual número de cargas positivas y negativas. Las cargas otorgan al plasma un comportamiento colectivo, por las fuerzas de largo alcance existentes entre ellas. En un gas, cada partícula, independiente de las demás, sigue una trayectoria rectilínea, hasta chocar con otra o con las paredes que lo confinan. En un plasma, las cargas se desvían atraídas o repelidas por otras cargas o campos electromagnéticos externos, ejecutando trayectorias curvilíneas entre choque y choque. Los gases son buenos aislantes eléctricos, y los plasmas, buenos conductores.

Aunque escasos en la Tierra, los plasmas constituyen la materia conocida más abundante del Universo, más del 99%. Abarcan desde altísimos valores de presión y temperatura, como en los núcleos estelares, hasta otros asombrosamente bajos en ciertas regiones del espacio. Uno de sus mayores atractivos es que emiten luz visible, con espectros bien definidos, particulares de cada especie. Algunos objetos radiantes, como un filamento incandescente, con espectro continuo similar al cuerpo negro, o ciertas reacciones químicas productoras de especies excitadas, no son plasmas, sin embargo, lo son la gran mayoría de cuerpos luminosos.

Los plasmas se clasifican según la energía media (o temperatura) de sus partículas pesadas (iones y especies neutras). Un primer tipo son los plasmas calientes, prácticamente ionizados en su totalidad, y con sus electrones en equilibrio térmico con las partículas más pesadas. Su caso extremo son los plasmas de fusión, que alcanzan hasta  $10^8$  K, lo que permite a los núcleos chocar entre sí, superando las enormes fuerzas repulsivas internucleares, y lograr su fusión. Pueden producirse a presiones desde  $10^{17}$  Pa, como en los núcleos estelares, hasta 1 Pa, como en los reactores experimentales de fusión. Otros plasmas son los llamados térmicos, con electrones y especies pesadas en equilibrio, pero a menor temperatura  $\sim 10^3$ – $10^4$  K, y grados de ionización intermedios, son por ejemplo los rayos de las tormentas o las descargas en arco usadas en iluminación o para soldadura, que ocurren entre  $10^5$  y  $\sim 10^2$  Pa. Otro tipo de plasmas muy diferente es el de los plasmas fríos, que

suelen darse a bajas presiones ( $< 10^2$  Pa), y presentan grados de ionización mucho menores,  $\sim 10^{-4}$ – $10^{-6}$ . En ellos, los electrones pueden alcanzar temperaturas  $\sim 10^5$  K, mientras iones y neutros se hallan a temperatura ambiente. Algunos ejemplos son las lámparas de bajo consumo y los plasmas generados en multitud de reactores industriales para producción de películas delgadas y tratamientos superficiales.

En los plasmas calientes de precursores moleculares, cuanto mayor es la ionización del gas, más elevado es el grado de disociación molecular, hasta poder constar sólo de electrones y especies atómicas neutras o cargadas; en cambio, los plasmas fríos procedentes de especies moleculares contienen gran proporción de moléculas y una pequeña parte de iones y radicales, que son justamente quienes proporcionan al plasma su característica más importante: su altísima reactividad química, pese a la baja temperatura. En la naturaleza, existen plasmas fríos moleculares, por ejemplo, en ciertas regiones de las nubes interestelares y en las ionosferas de la Tierra y otros planetas o satélites; pero también son producidos actualmente por el ser humano en gran variedad para investigación y multitud de aplicaciones.

En un número de la Revista Española de Física dedicado al Vacío, el tema resulta especialmente apropiado, pues no pudieron generarse plasmas estables en descargas eléctricas hasta no disponer de la tecnología necesaria para mantener presiones suficientemente bajas; y en el Universo, aparecen plasmas fríos hasta presiones de  $10^{-10}$  Pa, inalcanzables por el hombre. En la primera parte del trabajo, se describen los procesos clave para generar estos plasmas. Se ilustran con una descarga a baja presión, pero son perfectamente extrapolables a otras fuentes energéticas. A continuación se indican los mecanismos que proporcionan a estos plasmas su gran reactividad, gracias a las especies inestables formadas. Posteriormente se aportan ejemplos sobre descubrimientos recientes de especies moleculares y su transformación en diferentes regiones del Universo, y de cómo determinados plasmas de laboratorio pueden contribuir a aclarar algunas de las incógnitas planteadas en estas regiones remotas.

## 2. Generación de plasmas fríos

En cualquier muestra de gas sobre la superficie terrestre hay algunas cargas libres debidas a ionizaciones causadas por la radiación cósmica y la radiactividad natural. Bajo la acción de un potencial entre dos electrodos, los electrones libres se aceleran y, a baja presión, alcanzan suficiente energía entre colisiones como para ionizar las especies con las que chocan, liberando más electrones, que producen nuevas

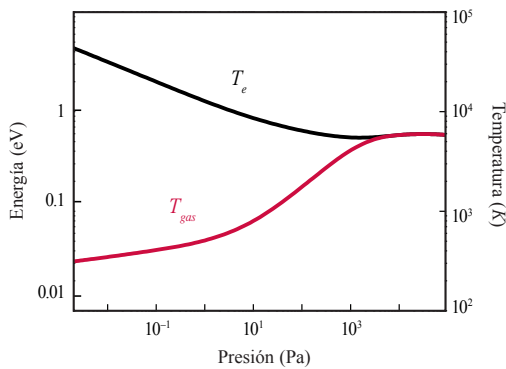
ionizaciones. Así el gas se vuelve conductor, aparece una corriente eléctrica y se genera una descarga. Enseguida se establece un estado estacionario, donde tantas cargas como desaparecen en los electrodos, se liberan nuevamente en el plasma. Si el campo eléctrico cesase, iones y electrones se recombinarían inmediatamente.

Además, los electrones con energías adecuadas producen disociación molecular y formación de átomos y radicales; o excitan átomos y moléculas a niveles superiores que, al des-excitarse espontáneamente, emiten radiación. Todas estas partículas y fotones liberados interactúan además con las superficies circundantes, arrancando nuevas partículas que se incorporan al plasma y depositando otras.

Pero, como en un gas, en un plasma ocurren también colisiones elásticas, donde las partículas intercambian energía cinética, cuyo valor máximo,  $E_{max}$  (en choque frontal), depende de las masas ( $m_1, m_2$ ) y viene dada por

$$E_{max} = E_0 \cdot 4m_1m_2/(m_1+m_2)^2$$

Cuando  $m_1 = m_2$ , este intercambio es máximo, cediendo la primera partícula a la segunda la mitad de su energía. En cambio, si  $m_1 \ll m_2$ , el intercambio es mucho menor. Así ocurre cuando los electrones chocan con átomos o moléculas. Incluso en cada choque con un átomo de hidrógeno ( $m_1 = m_2/1858$ ), los electrones pierden solo ~0,2% de su energía. De este modo, se establecen dos conjuntos bien diferenciados de distribuciones de energía cinética, la de los electrones, ganada del campo eléctrico, a temperaturas muy altas (supuestas distribuciones de Maxwell), y la del resto de partículas, prácticamente a temperatura ambiente, lo que explica el nombre de estos plasmas. En general, a medida que aumenta la presión, aumenta el número de choques y la transferencia global de energía, y las dos temperaturas se aproximan hasta equilibrarse, resultando un plasma térmico (figura 1). Constituyen una excepción las micro descargas, desarrolladas recientemente, donde la distancia entre electrodos es demasiado pequeña para que los electrones efectúen suficientes colisiones para perder apreciable energía, incluso a presiones relativamente altas.



**Fig.1.** Variación típica con la presión de las energías medias de los electrones y las partículas “pesadas” en un plasma. A la izquierda se indica la “temperatura” de ambos grupos,  $T_e$  y  $T_{gas}$ , suponiendo distribuciones de Maxwell

### 3. Procesos reactivos más importantes

Independientemente en buena medida de la fuente de energía inicial, la importancia de los plasmas fríos moleculares radica en su alta reactividad química, debida a las especies inestables generadas en ellos (iones, radicales y especies excitadas), mucho más que a las propias moléculas. En efecto, las bajas temperaturas imposibilitan procesos entre especies estables del tipo  $AB+CD \rightarrow AD+BC$ , con una barrera de potencial elevada, que necesitarían miles de grados en un reactor químico convencional. Por ello, es importante conocer qué reacciones son significativas en estos plasmas.

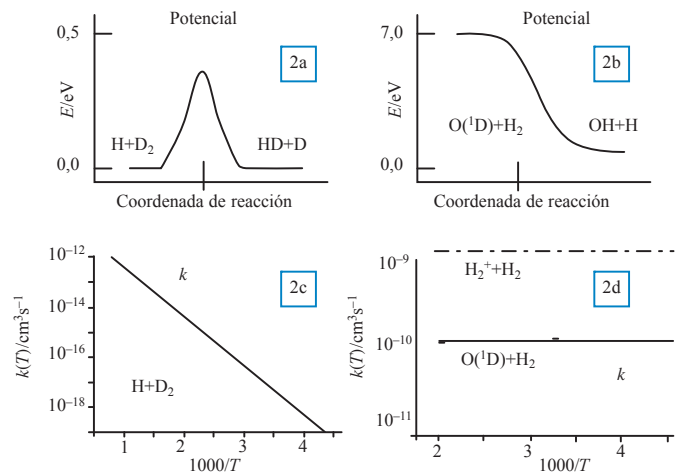
Procesos exotérmicos  $A+B \rightarrow AB$  entre átomos o especies reactivas ligeras, posibles a bajas temperaturas, no ocurren prácticamente sin un tercer cuerpo,  $C$ , que absorba la energía cinética de  $A$  y  $B$ , más la liberada por la molécula  $AB$  al formarse. Igual criterio es aplicable a neutralizaciones  $A^++e^- \rightarrow A$ . Ahora bien, la baja presión típica de estos plasmas dificulta mucho que tres partículas coincidan simultáneamente para dar  $A+B+C \rightarrow AB+C$ . Sin tercer cuerpo, la energía sobrante debe liberarse radiativamente, lo que sólo ocurre cuando el producto es suficientemente complejo para presentar alta densidad de estados en el rango de energías adecuado, por ejemplo en la reacción  $CH_3+CH_3 \rightarrow C_2H_6+h\nu$ .

Entre especies reactivas, la existencia de una barrera de potencial para reacciones binarias es menos común, y de menor amplitud que para especies estables, pero conduce a dependencias similares, en general tipo Arrhenius, de sus coeficientes cinéticos,  $k$ , con la temperatura:

$$k(T) = \pi d^2 (8k_B T / \pi \mu)^{1/2} \exp(-E_0/k_B T)$$

siendo  $E_0 \approx$  la energía de activación,  $k_B$ , la constante de Boltzmann,  $d$ , el parámetro de impacto, y  $\mu$ , la masa reducida de las especies que chocan. En la figura 2a se representa el caso de la reacción  $H+D_2 \rightarrow HD+D$ , una de las más simples posibles [1]. En 2c se indica su dependencia de  $k$  con la temperatura; incluso para 1000 K,  $k$  es tan solo de  $\sim 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  y disminuye cuatro órdenes de magnitud a 300 K.

En cambio, en reacciones sin barrera como  $O^1(D)+H_2 \rightarrow OH+D$  (figura 2b),  $k$  no sólo es independiente



**Fig.2.** Energía potencial (arriba) y coeficiente de reacción (abajo) para una reacción con barrera (izquierda) y sin ella (derecha).

de la temperatura (2d, línea continua), sino mucho mayor que en las anteriores [2]. Abundan las reacciones sin barrera cuando intervienen átomos o radicales en estados excitados y, sobre todo, si intervienen iones, en cuyo caso, son habituales  $k$  mayores de  $10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (2d, línea discontinua), es decir, ¡mayores que los correspondientes a una colisión entre esferas rígidas con los diámetros típicos de esas especies! Es el caso de la reacción  $\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$  [3]. Mayores coeficientes aún presentan las neutralizaciones disociativas,  $\text{AB}^+ + e^- \rightarrow \text{A} + \text{B}$  ( $k \sim 10^{-6} - 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ), si bien ambos reactivos suelen presentar concentraciones mucho menores que los neutros. En general, son justamente las reacciones sin barrera entre especies muy reactivas, aunque en baja concentración, los procesos más importantes en fase gas, en estos plasmas.

Por otro lado, la interacción con las paredes o partículas sólidas en suspensión, formadas a menudo por el propio plasma [4], suple eficientemente la ausencia de reacciones trimoleculares, pues las bajas presiones favorecen la rápida difusión de las especies reactivas y su recombinación en las superficies. Por ejemplo, en una descarga de hidrógeno a baja presión, el  $\text{H}_2$  sufre disociación, pero sus átomos se recombinan nuevamente por reacciones heterogéneas [5]. Muy importantes son también los procesos en los que algunas especies del plasma acaban depositándose sobre las superficies, o en los que partículas de éstas son arrancadas e incorporadas al plasma; o bien, aquellos en las que el propio material experimenta modificaciones por las especies reactivas o los fotones procedentes del plasma. La neutralización de cargas superficial es además esencial para el equilibrio del plasma.

En resumen, la alta reactividad química de un plasma frío molecular es debida esencialmente a reacciones bimoleculares sin barrera y a interacción superficial. Para ilustrar su relevancia, se presentan aquí algunos casos concretos de particular interés astrofísico, así como sus analogías en plasmas de laboratorio. Otros ejemplos muy interesantes de plasmas fríos y sus aplicaciones se describen en las referencias [6-8].

#### 4. Formación de moléculas en el medio interestelar

El papel de las moléculas en Astronomía se ha convertido en un área importante desde el descubrimiento de las primeras especies poliatómicas en el medio interestelar. Durante 3 décadas, más de 150 especies moleculares han sido descubiertas gracias al análisis espectral de la radiación [9]. Muchas resultan muy exóticas para estándares “terrestres” (iones, radicales), pero buena parte de éstas pueden reproducirse en plasmas de laboratorio. Aparte del interés intrínseco y riqueza de procesos químicos que implican, estas especies influyen en la aparición de nuevas estrellas por su capacidad de absorber y radiar la energía resultante del colapso gravitatorio, y de facilitar la neutralización global de cargas, mucho más eficientemente que los átomos. Su formación en el espacio comienza con la eyección de materia al medio interestelar por estrellas en sus últimas fases de evolución y la transformación de ésta por radiación ultravioleta, rayos cósmicos y colisiones; acabando con su incorporación a nuevas estrellas y sistemas planetarios, en un proceso cíclico de miles de millones de años.

El  $\text{H}_2$  y otras moléculas diatómicas homonucleares carecen de espectro rotacional. Detectando las débiles emisiones cuadrupolares del  $\text{H}_2$  en infrarrojo, se ha estimado una proporción de  $\text{H}_2$  frente a H abrumadoramente alto ( $\sim 10^4$ ) en nubes interestelares con densidades típicas de  $\sim 10^4$  partículas/ $\text{cm}^3$  ( $\sim 10^{-10}$  Pa!) [9]; pero dada la ineficiente asociación radiativa del H para formar  $\text{H}_2$ , ya mencionada [5], el  $\text{H}_2$  debe producirse en las superficies de granos de polvo interestelar de C y Si, con diámetros  $\sim 1 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$ , relativamente abundantes en estas nubes. Experimentos recientes de desorción programada sobre silicatos ultrafríos, demuestran que tal recombinación ocurre realmente vía el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood [10], si bien los modelos que expliquen las concentraciones de  $\text{H}_2$  aún deben ser mejorados [9].

Por otro lado, ciertas regiones de las nubes en etapas libres de condensación estelar presentan grados de ionización  $\sim 10^{-8} - 10^{-7}$  a temperaturas  $\sim 10 \text{ K}$ . La ionización inicial corresponde principalmente al  $\text{H}_2$  para formar  $\text{H}_2^+$ , que reacciona eficientemente con  $\text{H}_2$ , dando  $\text{H}_3^+ + \text{H}$  ( $k = 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  [3]). El  $\text{H}_3^+$ , de estructura triangular, no reacciona con  $\text{H}_2$  y resulta por ello muy “estable” y abundante en tales zonas, donde ha sido detectado mediante sus absorciones infrarrojas [11], caracterizadas por primera vez en 1980 en descargas de  $\text{H}_2$  en laboratorio [12]. Otros iones significativos, y en cuya formación juega un papel clave el  $\text{H}_3^+$ , son los iones protonados resultantes de reacciones  $\text{X} + \text{H}_3^+ \rightarrow \text{XH}^+ + \text{H}_2$ , donde  $\text{X} = \text{O}, \text{C}, \text{N}, \text{CO}$  y  $\text{N}_2$  mayoritariamente. Así se inician mecanismos más o menos complejos que, basados primordialmente en reacciones exotérmicas sin barrera con altos valores de  $k$  independientes de la temperatura, conducen a la aparición de moléculas tan significativas como  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{HCN}$  y una gran variedad de hidrocarburos, que podrían contribuir a explicar en el futuro el origen de la vida. La detección por espectroscopia infrarroja de  $\text{COH}^+$  y  $\text{N}_2\text{H}^+$ , formados en reacciones con  $\text{H}_3^+$  a partir de  $\text{CO}$  y  $\text{N}_2$ , permite estimar la proporción  $\text{N}_2/\text{CO}$  existente en esas regiones, ya que el  $\text{N}_2$  no emite en infrarrojo. Descargas de  $\text{H}_2$  a baja presión con trazas de las otras especies en laboratorio conducen casi instantáneamente a la aparición de tales iones y moléculas [13], y su caracterización puede contribuir a la comprensión de este tipo de procesos.

#### 5. Ionosferas planetarias

Las ionosferas planetarias y de algunos satélites del sistema solar, como la Tierra, Júpiter o Titán, representan otras tantas manifestaciones de plasmas fríos moleculares inducidos por radiación solar de alta energía y rayos cósmicos, que conducen a una rica variedad de especies y procesos cinéticos. Por ejemplo, si en la atmósfera terrestre  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  representan el 78 y 21% de su composición, en su ionosfera los iones no guardan una relación análoga, sino que  $\text{O}_2^+$  y  $\text{NO}^+$  llegan a ser hasta 70 veces más abundantes que el  $\text{N}_2^+$  a  $\sim 100-150 \text{ km}$  (región E), mientras a  $\sim 80-100 \text{ km}$  (región D) abundan iones complejos de la forma  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$  y iones negativos [14].

En la ionosfera rica en hidrógeno de Júpiter, es nuevamente el  $\text{H}_3^+$  el ión mayoritario, detectado allí tras sólo un año de su identificación en laboratorio [11,12]. Con la llega-

da en 2005 de la sonda Huygens a Titán, el mayor satélite de Saturno, se ha confirmado la presencia mayoritaria de  $N_2$  y  $CH_4$  (~3%) en su atmósfera, la única en un satélite del sistema solar tan densa como la de la Tierra (1,5 atm a nivel de suelo), y que podría guardar similitudes con la atmósfera terrestre primigenia. En su ionosfera, la ionización y disociación de estos precursores conduce a la presencia de complejos iones  $C_xN_yH_z^+$  [16], algunos encontrados también con relativa abundancia en descargas de laboratorio [17]; y a la formación de partículas sólidas (tolinos) que proporcionan a esta atmósfera su aspecto brumoso.

### 6. Conclusiones

Los plasmas fríos moleculares generados en descargas a baja presión proporcionan una gran riqueza de especies exóticas altamente reactivas y procesos inexistentes en otros medios terrestres. La posibilidad de caracterizar espectralmente las nuevas especies y estudiar sus mecanismos de formación ha adquirido gran impulso reciente, debido al descubrimiento de especies análogas en el medio interestelar y en las ionosferas planetarias, responsables de la aparición de moléculas tan significativas como  $H_2O$ ,  $HCN$  y multitud de cadenas carbonadas.

La evolución molecular abarca de miles a miles de millones de años en el espacio. Frente a tales periodos, la obtención en laboratorio de estas especies mediante descargas eléctricas se logra en fracciones de segundo, permitiendo su estudio en tiempos asequibles al experimentador.

### 7. Agradecimientos

Dedico este trabajo a mi padre recientemente fallecido, Agustín Tanarro Sanz, doctor en física y excepcional maestro, que me inculcó el afán por comprender la naturaleza.

Estudios citados en el presente trabajo han recibido apoyo de los Proyectos ENE 2006-14577-C04-03, FIS 2007-61686 y CSD2009-00038 del MCI de España.

### 8. Referencias bibliográficas

- [1] AOIZ, F.J., BAÑARES, L., HERRERO, V.J., SÁEZ-RÁBANOS, V., TANARRO, I., *J. Phys. Chem. A* **101**, 6165 (1997).
- [2] ALEXANDER, A.J., AOIZ, F.J., BAÑARES, L., BROUARD, M., HERRERO, V.J., SIMONS, J.P., *Chem. Phys. Lett.* **278**, 313 (1997).
- [3] ANICICH, V.G., *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **22**, 1469 (1993).
- [4] WATANABE, Y., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, R329 (2006).
- [5] MÉNDEZ, I., GORDILLO-VÁZQUEZ, F.J., HERRERO, V.J., TANARRO, I., *J. Phys. Chem. A*, **110**, 6060 (2006).
- [6] GORDILLO VÁZQUEZ, F.J., ALBELLA, J.M., *Revista Española de Física*, **12**, 1 (1998).
- [7] GORDILLO VÁZQUEZ, F.J., *Investigación y Ciencia*, 70, Junio 2008.
- [8] GORDILLO-VÁZQUEZ, F.J., HERRERO, V.J., TANARRO, I., *Chem. Vapor Deposition*, **13**, 267 (2007).
- [9] HERBST, E., *J. Phys. Chem. A*, **109**, 4017 (2005).
- [10] PIRRONELLO, V., LIU, C., SHEN, L., VIDALI, G., *Astrophys. J.* **475**, L69 (1997).
- [11] MCCALL, B.J., GEBALLE, T.R., HINKLE, K., OKA, T., *Astrophys. J.*, **522**, 338 (1999).
- [12] OKA, T., *Phys. Rev. Lett.* **45**, 531 (1980).
- [13] TANARRO, I., HERRERO, V.J., *Plasma Sources Sci. Technol.* **18**, 034007 (2009).
- [14] WAYNE, R., *Chemistry of Atmospheres*, Oxford Univ. Press, Oxford (2000).
- [15] MCCALL, B.J., OKA, T., *Science* **287**, 1941 (2000).
- [16] MCEWAN, M.J., ANICICH, V.G., *Mass Spectrom. Rev.*, **26**, 281 (2007).
- [17] TANARRO, I., V.J. HERRERO, ISLYAIKIN, A.M., MÉNDEZ, I., TABARÉS, F.L., TAFALLA, D., *J. Phys. Chem. A* **111**, 9003 (2007).

Isabel Tanarro

Instituto de Estructura de la Materia. CSIC. Madrid



# Real Sociedad Española de Física



Facultad de Ciencias Físicas  
Universidad Complutense

Avda. Complutense, s/n  
Madrid 28040

Tel. 91 394 43 59  
91 394 43 50  
Fax: 91 394 41 62

Si deseas afiliarte, éstos son los  
datos que debes aportarnos

Nombre: .....  
 Dirección: .....  
 Provincia: .....  
 Teléfono/Fax: .....  
 E-mail: .....  
 NIF: .....

Datos bancarios para domiciliación

Entidad	Oficina	DC	Cuenta
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>

Para más información:  
<http://www.ucm.es/info/rsef>  
<http://www.rsef.org>  
 email: [rsef@fis.ucm.es](mailto:rsef@fis.ucm.es)