

Vida científica

COLABORACIONES EN FÍSICA

SOBRE LA FORMACIÓN Y ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS CIRRUS Y OTRAS NUBES DE HIELO

LAS NUBES DE HIELO

Las nubes son un componente importante de nuestro clima, constituyendo una parte esencial de nuestra dinámica atmosférica, además de ser un elemento muy a tener en cuenta (especialmente cuando traen consigo precipitaciones) en nuestra vida diaria. Las nubes son acumulaciones visibles de pequeñísimas partículas de cristales de nieve o gotas de agua suspendidas en la atmósfera. Las podemos clasificar de diferentes maneras, pero el esquema más empleado es el propuesto por Luke Howard en el siglo XIX y que se muestra en el dibujo de la Figura 1. En esta clasificación, que atiende principalmente a la altitud en la que se producen las nubes, podemos además distinguir éstas por su forma y espesor, así como por la posibilidad de producir o no precipitaciones. Dentro de esta clasificación, nos vamos a enfocar en aquellas nubes que se dan a gran altitud, en la alta troposfera o

en la estratosfera, y que su característica más destacada es que están formadas por cristales de hielo.

Cualquiera que haya viajado alguna vez en un vuelo intercontinental y haya mirado por la ventanilla del avión, probablemente haya visto *cirrus* (en sus diferentes variantes: *cirrus*, *cirrostratus* y *cirrocúmulos*), las nubes de hielo que se dan en la parte alta de la troposfera (8 a 12 km) y que a menudo parecen como pequeños copos de algodón (ver Figura 2). Además, dentro del grupo de las nubes de hielo, podemos también destacar las nubes estratosféricas polares (*PSC*, por sus siglas en inglés), que como su nombre indica aparecen en la estratosfera de regiones de latitudes altas. Conviene también comentar que, además de *cirrus* naturales, ha tomado bastante importancia en los últimos tiempos el estudio de los llamados *cirrus contrails*, que son aquellos que se forman por el paso de aviones debido a los trazos que originan las estelas de condensación producidas por los escapes de sus turbinas.

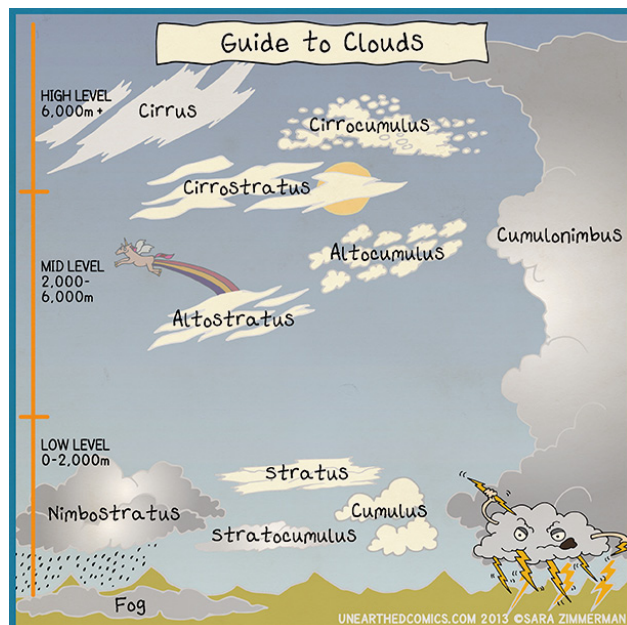


Figura 1. Clasificación general de las nubes. Fuente: <http://uneartedcomics.com>.

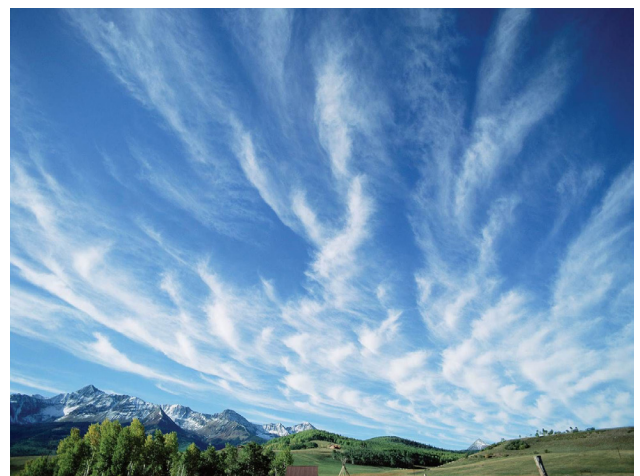


Figura 2. Fotografía de nubes cirrus. Fuente: Tobias Zolles / TU Viena.

INFLUENCIA EN EL CLIMA

Dentro del significativo papel que juegan las nubes en nuestra atmósfera, vamos a centrarnos en su importancia en el cambio climático. Su mayor contribución viene dada por su influencia en el balance radiativo de la Tierra, que se presenta en la Figura 3. Por un lado, las nubes reflejan la luz solar incidente, de longitud de onda corta (ultravioleta próximo y visible), que es reemitida al es-

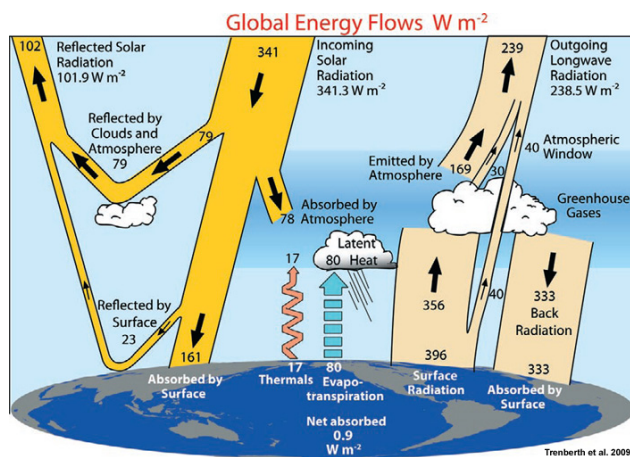


Figura 3. Esquema del balance de energía anual en la Tierra desde marzo de 2000 a marzo de 2004. Fuente: Trenberth KE, Fasullo JT, Kiehl J (2009). *Earth's Global Energy Budget. Bulletin of the American Meteorological Society*, 90, 311-323.

pacio, además también absorben parte de esta radiación que nos llega. Ambos procesos provocan una reducción en el porcentaje de la radiación directa que finalmente incide en la superficie terrestre. Pero además, tienen una contribución también muy notable en el reflejo y absorción de la radiación infrarroja reemitida desde la superficie, impidiendo en este caso que ésta se enfríe y contribuyendo así al efecto invernadero. Por lo tanto, si lo expresamos a través del concepto de *forzamiento radiativo* (el cual se define como la variación del flujo radiativo en la parte alta de la atmósfera), los dos primeros efectos de las nubes contribuirían a un forzamiento radiativo negativo, enfriamiento, mientras que el último efecto nos daría un forzamiento radiativo positivo, calentamiento. Finalmente, teniendo en cuenta todos estos efectos, se calcula un forzamiento radiativo negativo global para las nubes de aproximadamente 0.7 W m^{-2} [1], aunque con grandes incertidumbres (el intervalo de error estimado va de -0.3 a -1.8 W m^{-2}). No obstante, dependiendo del tipo de nube, y por lo tanto de la altitud y composición que presente, el forzamiento radiativo puede ser diferente. En el caso que nos ocupa, capas delgadas de cirrus contribuyen a un pequeño forzamiento radiativo positivo, ya que son relativamente transparentes a la radiación de longitud de onda corta que llega del Sol (tienen una contribución al albedo global muy pequeña), pero en cambio absorben eficientemente la radiación de longitud de onda larga reemitida por la Tierra, lo que finalmente condiciona su contribución positiva al efecto invernadero [1]. Este efecto se ve incrementado además cuando se tiene en cuenta los cirrus contrails causados por la aviación [2].

No obstante, las nubes de hielo no sólo tienen importancia en el forzamiento radiativo de la Tierra, sino que intervienen en otros procesos de relevancia climática. Entre ellos vamos a destacar el papel que desempeñan las nubes estratosféricas polares (PSC) en el agujero de la capa de Ozono en la Antártida. Estas nubes, de aspecto nacarado, se forman entre los 15 y 30 km de altura, en regiones polares, donde en su proceso de formación se dan temperaturas por debajo de los $-78 \text{ }^\circ\text{C}$. Desde los trabajos de los años 80 por Susan Solomon y colaboradores, se puso de manifiesto la influencia de las PSC en la destrucción de la capa de ozono antártica. En la superficie de estas nubes, se producen determinadas reacciones (ver Figura 4) que finalmente dan lugar a una transformación de especies inactivas de cloro (ClONO_2 o HCl) a especies activas (principalmente Cl_2). Este cloro liberado posteriormente reacciona con el ozono y lo destruye [3].

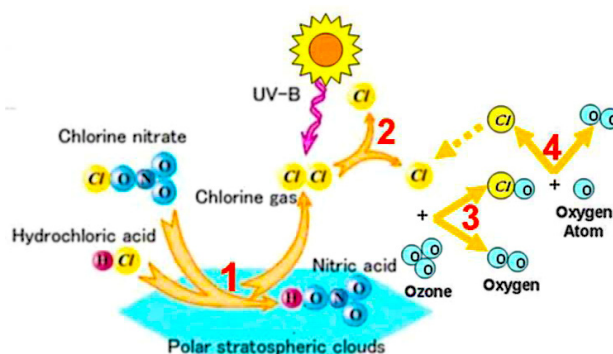


Figura 4. Esquema de las reacciones heterogéneas sobre la superficie de las PSC para la liberación de Cl y posterior destrucción de ozono. Fuente: <http://www.theozonhole.com>.

FASES METAESTABLES

Como hemos comentado anteriormente, los cirrus están formados principalmente por cristales de hielo de agua, sin embargo las PSC presentan una composición más variada, pudiendo contener además ácido nítrico y ácido sulfúrico, ya que a las bajas temperaturas en las aparecen, estos ácidos pueden condensar formando estructuras cristalinas junto al hielo de agua. Dentro de los diferentes tipos en los que se clasifican las PSC (de acuerdo a su composición), uno de los más comunes son las denominadas "tipo Ia" consistentes en partículas grandes y esféricas de ácido nítrico tri-hidratado (NAT): $\text{HNO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$. Pero no sólo es interesante conocer la composición de estas nubes (es decir, las especies químicas que lo forman), sino también la estructura sólida que presentan (como se ordenan estas especies en la fase

condensada), ya que resulta clave para poder entender y modelar sus procesos de formación, así como la reactividad que presentan ante determinados agentes.

En el caso del hielo de agua, éste lo encontramos en la Tierra casi exclusivamente en su estructura más estable *Ih* o hielo hexagonal. Sin embargo, en el rango de presión y temperatura que se dan en la atmósfera, se podrían, en principio, formar dos diferentes polimorfos cristalinos, el hexagonal *Ih* y el cúbico *Ic* [4]. Aunque sus propiedades físicas son similares, la fase cúbica es metaestable con respecto a la fase estable hexagonal. Esta característica conlleva necesariamente a una mayor presión de vapor para esta fase cúbica. De hecho, en experimentos de laboratorio se ha visto que la fase *Ic* presenta una presión de vapor aprox. un 10% mayor que la *Ih*, a las temperaturas típicas de formación de cirrus y PSC. Esto ha llevado a postular que la fase cúbica *Ic* podría tener cierta relevancia en el proceso de formación de cirrus y PSC [5], además podría justificar la ausencia de nubes observada en determinadas regiones de la alta troposfera que presentaban valores de sobre saturación de vapor de agua muy por encima del necesario para la nucleación homogénea o heterogénea de hielo [6]. Es decir, no se observaban cirrus cuando teóricamente había las condiciones necesarias de humedad y temperatura para formarse. Además, en este contexto cabe señalar que en determinadas campañas de medición, se ha observado la presencia de NAT en cirrus naturales y contrails [7].

En el caso de NAT también tenemos dos diferentes estructuras cristalinas en el rango de temperaturas y presiones relevantes en la atmósfera: la fase estable denominada β -NAT y la fase metaestable α -NAT. No obstante, y a pesar de que la existencia de ambas fases es conocida desde hace tiempo, la inmensa mayoría de los estudios existentes en la literatura, se han enfocado únicamente en la fase estable (β -NAT). Incluso es bastante reseñable que la estructura cristalina de la fase alfa no era conocida hasta ahora. Cabe citar que a través de estudios de laboratorio ya se había puesto de manifiesto que en las condiciones dadas en la baja estratosfera o alta troposfera, la fase alfa podía persistir durante días [8]. Por lo tanto, al igual que ocurría para el hielo de agua, la fase metaestable de NAT podría desempeñar un papel relevante en el proceso de formación y cristalización de las PSC o de cirrus, por lo que es sin duda algo merecedor de un profundo estudio. De hecho, es bien conocida en el campo de la ciencia de los materiales la

denominada regla de Ostwald [9], que establece que, por lo general, el primer sólido que se forma en la cristalización de una solución sería el polimorfo menos estable. Esto puede explicarse basándose en consideraciones termodinámicas y estructurales, y aunque la regla de Ostwald no es una ley universal, es una tendencia observada en la naturaleza.

α -NAT Y SU IMPORTANCIA EN LAS NUBES DE HIELO

Dentro de este contexto, se ha llevado a cabo recientemente una investigación para explorar las propiedades de la fase metaestable β -NAT y su influencia en la formación de nubes de hielo [10]. Como primer resultado reseñable, se logró determinar la estructura cristalina de α -NAT por primera vez, a través de medidas combinadas de difracción de rayos-X y neutrones. Ambas estructuras (tanto para α - como β -NAT) se presentan en la Figura 5. La nueva estructura tiene una simetría menor que la beta, pero un volumen de celda similar, es decir, una densidad equivalente.

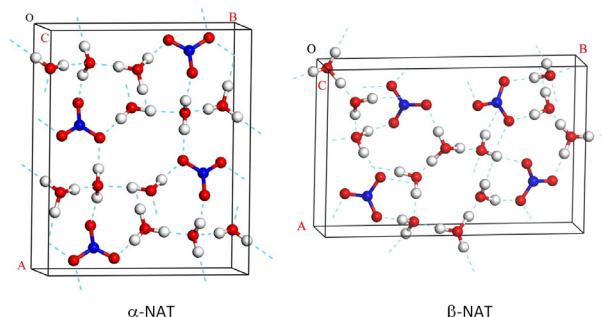


Figura 5. Celdilla unidad de la estructuras de α - y β -NAT. Átomos de oxígeno en rojo, nitrógeno en azul, hidrógeno en gris y en líneas discontinuas azules los enlaces de hidrógeno.

Además de la determinación de la estructura, se midieron los espectros infrarrojo (IR) y de dispersión inelástica de neutrones (INS) para ambas fases cristalinas. Estos espectros nos dan también información de la disposición molecular de las especies en el cristal. Cuando ambos espectros se compararon con los calculados en base a las estructuras ya conocidas de ambas fases, se vio que para la nueva fase alfa había picos en los espectros que no podían justificarse en base a la estructura, y que se debían a inclusiones de hielo de agua en la preparación de las muestras. Este hecho ya había sido notado en trabajos anteriores y, de alguna manera, indicaba una mayor afinidad acuosa de la fase alfa que la beta, o que de algún modo la presencia de hielo de agua estabilizaba esta fase. Para comprobar esta hipótesis, se rea-

lizaron nuevos experimentos, donde se depositaba vapor de HNO_3 sobre una superficie de hielo de agua, en condiciones controladas de crecimiento y temperaturas similares a las dadas en la formación de cirrus y PSC en la atmósfera. De hecho, éste había sido justamente el mecanismo sugerido (deposición de ácido nítrico sobre núcleos de hielo de agua ya generados) para la formación de cirrus con NAT en la atmósfera [11]. En estos experimentos se vio que, en primera instancia, la composición del hielo que se obtenía era una mezcla de α -NAT y cristales puros de hielo de agua (en un rango de temperaturas de $-85\text{ }^\circ\text{C}$ a $-73\text{ }^\circ\text{C}$), pero no la fase estable β -NAT. Solamente al aumentar la temperatura se obtenía una conversión completa de la fase alfa a la estable beta. Es importante señalar que el crecimiento de la fase α -NAT (en las condiciones propuestas) se producía sin aparecer ninguna barrera de nucleación, lo que apoyaba la idea previa de que la presencia de hielo estabiliza esta fase. Esta última conclusión también era consistente con experimentos previos donde se vio que la presencia de hielo permitía que los cristales de α -NAT persistieran hasta mayores temperaturas que si estaban en estado puro [8]. Tampoco se observó ninguna barrera ni estructura intermedia en la transición de la alfa a beta.

Por último, y con el objetivo de indagar más sobre la mayor afinidad al agua de la fase alfa que la beta, se llevaron a cabo simulaciones teóricas sobre la adsorción de moléculas individuales o clústeres de aguas en superficies de cristales de α - y β -NAT. Los cálculos predijeron que la energía de adsorción del agua debía ser entre un 5 al 30% más grande para la fase alfa que la beta, lo que nuevamente era concordante con los resultados obtenidos en los experimentos de IR y INS.

CONCLUSIONES

Como conclusión principal de todo este estudio, vemos que el simple hecho de considerar la presencia de una estructura cristalina diferente de la fase estable conocida, claramente puede afectar a las condiciones de aparición y crecimiento de los cristales de hielo y NAT en las condiciones dadas para la formación de cirrus y/o PSC. Esto ha permitido que en este estudio, en base a los experimentos de laboratorio y las simulaciones teóricas efectuadas, se haya podido proponer un mecanismo diferente para la formación de cirrus y que encaje mejor con las observaciones realizadas hasta la fecha. El paso siguiente sería la observación directa de la estructura α -NAT en la atmósfera, que aunque es una tarea difícil,

podía ser lograda, por ejemplo, con medidas de satélite, pudiéndose entonces comparar estas observaciones con los espectros tomados en el laboratorio.

Para conocer más detalles sobre este estudio, consultar la publicación original:

Weiss F, Kubel F, Gálvez Ó, Hoelzel M, Parker SF, Iannarelli R, Rossi M, Peter T, Grothe H (2016). Metastable Nitric Acid Trihydrate in Ice Clouds. *Angewandte Chemie International Edition* 55, 3276–3280.

REFERENCIAS

- [1] IPCC, 2007. Cambio climático 2007: Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Cuarto Informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático [Equipo de redacción principal: RK Pachauri, A Reisinger (directores de la publicación)]. IPCC, Ginebra, Suiza, 104 págs.
- [2] Burkhardt U, Kärcher B (2011). Global radiative forcing from contrail cirrus. *Nature Climate Change* 1, 54–58.
- [3] Solomon S (1999). Stratospheric Ozone Depletion: A Review of Concepts and History. *Reviews of Geophysics* 37, 275–316.
- [4] Hobbs PV (1974). Ice Physics. Oxford Univ. Press. Nueva York.
- [5] Murray BJ, Knopf DA, Bertram AK (2005). The formation of cubic ice under conditions relevant to Earth's atmosphere. *Nature* 434, 202 – 205.
- [6] Peter T, Marcolli C, Spichtinger P, Corti T, Baker MB, Koop T (2006). When Dry Air Is Too Humid. *Science* 314, 1399-1402.
- [7] Popp PJ, Gao RS, Marcy TP, Fahey DW, Hudson PK, Thompson TL, Kaercher B, Ridley BA, Weinheimer AJ, Knapp D, Montzka DD, Baumgardner D, Garrett T, Weinstock E, Smith J, Sayres D, Pittman J, Dhaniyala S, Bui T, Mahoney M (2004). Nitric acid uptake on subtropical cirrus cloud particles. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 109, D06302.
- [8] Grothe H, Tizek H, Waller D, Stokes DJ (2006). The crystallization kinetics and morphology of nitric acid trihydrate. *Physical chemistry chemical physics* 8, 2232–2239.
- [9] Ostwald W (1897). Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. 1. Abhandlung: Über-

- sättigung und Überkaltung. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 22, 289–330.
- [10] Weiss F, Kubel F, Gálvez Ó, Hoelzel M, Parker SF, Iannarelli R, Rossi M, Peter T, Grothe H (2016). Metastable Nitric Acid Trihydrate in Ice Clouds. *Angewandte Chemie International Edition* 55, 3276–3280.
- [11] Gao RS, Popp PJ, Fahey DW, Marcy TP, Herman RL, Weinstock EM, Baumgardner D, Garrett TJ, Rosenlof

KH, Thompson TL, Bui TP, Ridley BA, Wofsy SC, Toon OB, Tolbert MA, Karcher B, Peter T, Hudson PK, Weinheimer AJ, Heymsfield AJ (2004). Evidence That Nitric Acid Increases Relative Humidity in Low-Temperature Cirrus Clouds. *Science* 303, 516–520.

Óscar Gálvez González
Dpto. de Física Interdisciplinar