

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

DIPARTIMENTO di  
INGEGNERIA DELL'ENERGIA ELETTRICA E DELL'INFORMAZIONE  
"Guglielmo Marconi"  
DEI

**CORSO DI LAUREA IN  
INGEGNERIA BIOMEDICA**

**TESI DI LAUREA**  
in  
Elettrotecnica

**Plasma jet a pressione atmosferica: applicazioni e  
modellistica cinetica**

CANDIDATO  
*Stiven Ren*

RELATORE  
*Prof. Arturo Popoli*

CORRELATORE  
*Dr. Giacomo Pierotti*

Anno Accademico 2023-2024

Sessione III

## Sommario

Questo lavoro tratta di plasmi freddi a pressione atmosferica e le loro applicazioni in ambito biomedico, con particolare riferimento alla tecnologia dei plasma jet.

Il capitolo 1 fornisce una breve introduzione e tratta principalmente di fisica dei plasmi, in modo da fornire i concetti necessari alla lettura. Lo studio dei plasmi risulta complesso a causa della intrinseca natura multiphysics del fenomeno. Vengono descritte alcune proprietà fondamentali dei plasmi, come la lunghezza di Debye e la frequenza del plasma, nonché le interazioni tra le particelle del plasma.

Nel capitolo 2 sono illustrate le tipologie di plasma jet, dispositivo capace di generare plasmi. Sono esposti le caratteristiche principali che influenzano le caratteristiche del plasma quali la disposizione degli elettrodi, il campo elettrico, il gas utilizzato. Particolare attenzione è riservata ai plasma jet diffusi in ambito biomedico e alle loro applicazioni pratiche. L'utilizzo del plasma in tal ambito potrebbe essere utile per vari scopi, dagli utilizzi di base come la sterilizzazione fino alle possibili future applicazioni oncologiche.

Il capitolo 3 è dedicato allo studio di plasmi freddi tramite simulazioni numeriche. Nella prima parte è riportata la teoria cinetica che sta alla base delle simulazioni dei plasmi assieme ad un breve riassunto sulle varie tipologie di modelli numerici. La seconda parte riporta i modelli cinetici, i risultati ed un confronto, utile alla caratterizzazione del plasma.



# Indice

<b>1</b>	<b>Fisica dei plasmi</b>	<b>5</b>
1.1	Parametri fondamentali di un plasma . . . . .	5
1.1.1	Quasi neutralità e lunghezza di Debye . . . . .	7
1.1.2	Frequenza del plasma e velocità acustica . . . . .	8
1.2	Interazioni tra particelle . . . . .	8
1.2.1	Sezione d'urto e libero cammino medio . . . . .	9
1.2.2	Meccanismi di interazione . . . . .	10
<b>2</b>	<b>Plasma jet</b>	<b>17</b>
2.1	Le specifiche più importanti di un plasma jet . . . . .	18
2.1.1	Frequenza di alimentazione . . . . .	18
2.1.2	La geometria . . . . .	18
2.1.3	Gas utilizzati . . . . .	20
2.2	Tipi di plasma jet in ambito biomedico . . . . .	20
2.2.1	Ago al plasma . . . . .	21
2.2.2	Kinpen . . . . .	21
2.2.3	Dielectric Barrier Discharge (DBD) . . . . .	22
2.2.4	Microplasma senza dielettrici . . . . .	23
2.3	Applicazioni biomediche . . . . .	24
2.3.1	Sterilizzazione e disattivazione microbica . . . . .	24
2.3.2	Distruzione di fibre amiloidi . . . . .	25
2.3.3	Coagulazione sanguigna . . . . .	25
2.3.4	Trattamento di ferite . . . . .	25
2.3.5	Distruzione di cellule cancerogene . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Simulazione di plasmi</b>	<b>29</b>
3.1	Introduzione ai modelli di simulazione di plasmi . . . . .	29
3.1.1	Funzione di distribuzione e equazione di Boltzmann . . . . .	29
3.1.2	Le tipologie di modello principali . . . . .	30
3.2	Simulazione di plasmi non termici . . . . .	31
3.2.1	Teoria del modello . . . . .	31
3.2.2	Dati e risultati . . . . .	33
3.2.3	Analisi e interpretazione dei risultati . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>39</b>



# Capitolo 1

## Fisica dei plasmi

### 1.1 Parametri fondamentali di un plasma

Un plasma, conosciuto come il quarto stato della materia, è un gas che ha assorbito abbastanza energia tale da permettere la ionizzazione di alcune delle particelle che lo compongono. In questo stato non tutto il gas deve essere necessariamente ionizzato: plasmi diversi si distinguono per il grado di ionizzazione

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_n} \quad (1.1)$$

dove  $n_i$  è il numero di ioni prodotti ed  $n_n$  è il numero di neutri riferito ad una unità di volume (densità di numero  $\text{m}^{-3}$  o  $\text{cm}^{-3}$ ). Convenzionalmente parliamo di plasmi "freddi" o non termici che hanno un basso grado di ionizzazione che parte dall'ordine dei ppm, e plasmi "caldi" o termici il cui grado di ionizzazione raggiunge anche l'unità. Una importante proprietà del plasma è la temperatura; per parlarne dobbiamo fare riferimento alla teoria cinetica dei gas, pertanto introduciamo la distribuzione di velocità di Maxwell-Boltzmann:

$$f(v) = A \exp\left(-\frac{1}{2}mv^2/kT\right) \quad (1.2)$$

dove  $A$  è il fattore di normalizzazione,  $k$  è la costante di Boltzmann,  $T$  la temperatura. Le diverse specie che compongono un plasma (elettroni, neutri e ioni) possono avere diversa temperatura perché non collidono abbastanza frequentemente da arrivare ad una temperatura uniforme: si dice che il plasma non giunge a *termalizzazione*, pertanto distingueremo le temperature elettroniche  $T_e$  dalle temperature ioniche e dei neutri  $T_i$  e  $T_n$ . La differenza tra  $T_i$  e  $T_n$  è generalmente trascurabile in un plasma freddo. Le collisioni tra particelle della stessa specie sono abbastanza frequenti da permetterci di approssimare la loro distribuzione ad una Maxwelliana.

La temperatura ionica e dei neutri è in genere per plasmi freddi nell'ordine dei 300 K, mentre la temperatura elettronica in un plasma freddo è in genere nell'ordine dei 10 000 K. Visti i valori elevati si preferisce esprimere la temperatura in altra forma: a tal fine si dice che la temperatura è di 1 eV quando l'energia termica  $kT$  associata alla temperatura è di 1 eV. Da questa definizione risulta che la reale temperatura associata alla temperatura di 1 eV è

$$T = 1 \text{ V } \frac{q}{k} \approx 11\,600 \text{ K} \quad (1.3)$$

dove  $q = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$  rappresenta la carica fondamentale.

**Qualche esempio di plasmi** Nonostante sulla Terra lo stato di plasma non sia particolarmente diffuso, è in realtà lo stato della materia più diffuso del nostro universo, in quanto troviamo

- i venti e la corona solare: un flusso di particelle cariche emesse dalla corona solare, ovvero la parte più esterna della atmosfera del sole;
- l'atmosfera solare stessa, a causa della elevata energia termica;
- le code delle stelle comete, che si presentano come una coda di polvere cosmica e gas, ionizzato da venti solari;
- corpi celesti ad alta energia come le quasar, le pulsar e i buchi neri.

Tuttavia sono numerosi anche gli esempi sulla Terra, anche di tipo applicativo:

- la fusione nucleare per la produzione di energia;
- la ionosfera terrestre: uno strato dell'atmosfera terrestre che è bombardata da venti solari e quindi ionizzati, e che diseccitandosi emettono luce a varie lunghezze d'onda che costituisce le aurore terrestri;
- l'aria ionizzata dai fulmini: una alta differenza di potenziale causata da fenomeni naturali si manifesta in un arco elettrico la cui energia ionizza l'aria circostante e la espande causando un tuono;
- le torce per saldatura sfruttano un plasma caldo per fondere i metalli durante il processo di saldatura;
- le lampade al neon si illuminano quando percorse da corrente sfruttando del neon a bassa pressione nello stato di plasma.

La complessità dello studio dei plasmi proviene principalmente dalla sua natura di essere particelle cariche libere di muoversi che rispondono ai campi elettromagnetici. Durante lo studio debbono essere considerati le seguenti proprietà del plasma:

- a) le particelle elettricamente cariche rispondono al campo elettromagnetico, si muovono e possono creare accumuli di cariche che modificano il campo stesso;
- b) le particelle interagiscono anche fra loro, oltre che con un campo esterno, tramite forze a corto e lungo raggio.

Il plasma su piccolissima scala non è elettricamente neutro; tuttavia aumentando la scala è possibile considerarlo statisticamente, in modo che questo macroscopicamente appaia neutro. Tale condizione di equilibrio è detta quasi-neutralità e giustifica lo studio del plasma da un punto di vista macroscopico, senza considerare i singoli moti microscopici. L'insieme di tutti questi effetti da luogo a effetti macroscopici detti *effetti collettivi*.

### 1.1.1 Quasi neutralità e lunghezza di Debye

A partire dalla legge di Gauss del campo elettrico,

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \nabla \cdot \epsilon \mathbf{E} = e(n_i - n_e) \quad (1.4)$$

sotto l'ipotesi di campo elettrostatico possiamo ammettere un potenziale tale che

$$-\nabla V = \mathbf{E} \quad (1.5)$$

sostituendo otteniamo l'equazione di Poisson

$$\nabla^2 V = (e/\epsilon)(n_e - n_i) \quad (1.6)$$

Ora definiamo la lunghezza di Debye, cioè la lunghezza alla quale il campo elettrico in un plasma è schermato da una nube elettronica mobile.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon K T_e}{n_e e^2}} \quad (1.7)$$

La equazione (1.7) ci dice che all'aumentare della temperatura degli elettroni anche la lunghezza di Debye aumenta; ciò significa che all'aumentare dell'energia elettronica gli elettroni schermano meno efficacemente il campo elettrico generato dagli ioni. In plasmi tipici l'ordine di grandezza della lunghezza di Debye è di decine di  $\mu\text{m}$   $10^{-5}$  m.

Ora, considerando un caso monodimensionale e rappresentando con  $L$  la lunghezza lungo cui varia il potenziale  $V$  possiamo approssimare  $\nabla^2$  con  $1/L^2$  e consideriamo il rapporto tra l'energia potenziale e l'energia termica

$$\left| \frac{eV}{K T_e} \right| = L^2 \frac{(n_e - n_i) e^2}{\epsilon K T_e} \quad (1.8)$$

ed esprimendo in funzione di  $\lambda_D$

$$\left| \frac{eV}{K T_e} \right| = \frac{L^2}{\lambda_D^2} \left( 1 - \frac{n_i}{n_e} \right) \quad (1.9)$$

L'equazione (1.9) esprime la relazione che è presente tra l'energia potenziale elettrica e l'energia termica degli elettroni. Tale rapporto non può essere molto maggiore di 1 dato che, supponendo di imporre un potenziale elettrico superiore, un flusso di particelle elettricamente cariche formerà degli accumuli, in modo che il campo elettrico creatosi schermi il potenziale.

La condizione  $n_i \approx n_e$  oppure  $n_i = Z n_e$  nel caso lo ione abbia una carica netta  $Z$ , è detta condizione di quasi neutralità. Dato che il rapporto tra le due energie deve rimanere prossimo all'unità, se  $L$  è nell'ordine della lunghezza di Debye  $L \sim \lambda_D$  la equazione (1.9) ci dice che la condizione di quasi-neutralità può essere violata. Questo avviene in prossimità ai muri o superfici solide a contatto col plasma; vicino delle superfici si forma una guaina o strato di spessore circa  $5\lambda_D$ , in cui la densità di ioni è superiore a quella degli elettroni e il campo elettrico non nullo. Nella guaina il potenziale è negativo, in tal modo, si crea una barriera energetica che attrae gli ioni e respinge gli elettroni, che altrimenti lascerebbero il plasma rendendolo positivo, piuttosto che quasi-neutro.



### 1.1.2 Frequenza del plasma e velocità acustica

Nel plasma ci sono onde elettromagnetiche e due tipi di onde acustiche, una per ogni tipo di specie carica. Per gli elettroni l'onda acustica è detta anche oscillazione del plasma 1.1:

- consideriamo la presenza di elettroni non in equilibrio di forze; poiché la massa degli ioni è molto maggiore di quella degli elettroni, i primi si possono considerare stazionari rispetto ai secondi.
- lo spostamento degli elettroni provoca la creazione di un campo elettrico che spinge gli elettroni verso gli ioni;
- in assenza di collisioni, gli elettroni superano gli ioni e si distanzieranno di nuovo dagli ioni in verso opposto;
- lo spostamento in verso opposto causa un nuovo campo elettrico sempre in senso opposto al primo, che attrae gli elettroni verso gli ioni;
- allo stesso modo, in assenza di collisioni gli elettroni si riporteranno alla posizione iniziale, ripetendo il ciclo.

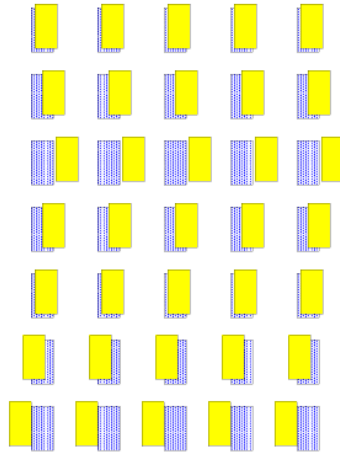


Figura 1.1: Rappresentazione concettuale dell'oscillazione del plasma: gli elettroni (in giallo) oscillano attorno agli ioni (in blu) [1].

L'oscillazione è data dalla pulsazione

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon m}} \quad \text{rad/s} \quad (1.10)$$

dove  $n$  rappresenta la densità di numero degli elettroni,  $m$  la massa dell'elettrone. L'ordine di grandezza dell'oscillazione di un plasma freddo tipico è di GHz.

## 1.2 Interazioni tra particelle

In un plasma ci sono tutte le combinazioni di interazioni tra le diverse particelle: ione-ione, neutro-neutro, elettrone-elettrone, ione-neutro, ione-elettrone, neutro-elettrone (abbiamo

implicitamente supposto esista un solo tipo di ione). Ci è utile suddividere le tipologie di collisione in due grandi categorie: collisioni tra particelle cariche dette collisioni coulombiane, e collisioni non coulombiane. Le collisioni coulombiane sono collisioni in cui le interazioni elettromagnetiche si manifestano in forza sia a breve sia a lunga distanza e per tale motivo sono più complesse. Al contrario, le collisioni non coulombiane presentano solo forze di repulsione, che ci aspettiamo essere nell'ordine del raggio atomico. Tutte le reazioni sopracitate contribuiscono alle proprietà del plasma. Risulta che le reazioni più importanti sono le interazioni elettrone-neutro. Segue un breve elenco di tipologie di collisioni e della loro rilevanza a riferita a plasmi freddi a bassa densità:

- ione-ione: sono minoritarie e meno frequenti a causa del basso grado di ionizzazione del plasma;
- neutro-neutro: sono molto più frequenti ma risultano meno rilevanti a causa della loro incapacità di interagire col campo elettrico, e quindi di dare origine a collisioni anelastiche a maggiore energia;
- elettrone-elettrone: influiscono indirettamente sulle proprietà del plasma, redistribuendo l'energia elettronica.
- ione-neutro: l'energia cinetica di ioni e neutro è in genere molto inferiore a quella degli elettroni, infatti la loro temperatura è di circa 300 K, e come per le collisioni neutro-neutro non sono particolarmente rilevanti.

### 1.2.1 Sezione d'urto e libero cammino medio

Gli atomi neutri non esercitano un campo elettrico esterno pertanto una particella risente della presenza dell'atomo neutro solo una volta entrato in contatto. Nella maggior parte dei casi di urti tra elettroni e neutri, l'elettrone rimbalza e cambia la propria energia ad ogni urto. Tramite un approccio statistico definiamo la sezione d'urto  $\sigma$  che rappresenta la probabilità di una particella di collidere con un'altra. In ambito classico la sezione d'urto è definita come la superficie utile offerta dalla particella rispetto all'altra, e pertanto in prima approssimazione è corretto aspettarsi sia nell'ordine di  $r_0^2 \sim 10^{-16} \text{ cm}^2$ , dove  $r_0$  rappresenta il raggio atomico. In generale la sezione d'urto è funzione dell'energia o della velocità della particella bombardante e pertanto dipende dalla distribuzione di velocità delle particelle.

A meno di considerare un fascio mono-energetico di una specie, risulta più utile considerare la probabilità di collisione mediata su tutte le velocità  $\langle \sigma v \rangle \text{ cm}^3/\text{s}$ , estratta assumendo una distribuzione maxwelliana alla temperatura  $T_e$  o  $T_i$ . La frequenza di collisione pertanto si esprime come

$$\nu_c = n_n \langle \sigma v \rangle \quad \text{s}^{-1} \quad (1.11)$$

dove  $n_n$  indica la densità di numero dei neutri. Infine indicando  $n_e$  la densità di numero degli elettroni, il numero di collisioni sull'unità di volume e sull'unità di secondo è

$$n_c = n_e n_n \langle \sigma v \rangle \quad \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1} \quad (1.12)$$

Il libero cammino medio (mean free path) è definito come la distanza media che percorre una particella prima di collidere con un'altra. In modo semplificato e meno formale possiamo scrivere

$$\lambda_m = \langle v \rangle / \nu_c = 1/n_n \sigma \quad (1.13)$$

e si tratta di un risultato valido in generale per una distribuzione maxwelliana.

**Confronto tra collisioni elettrone-ione ed elettrone neutro** Per confrontare queste due tipologie di collisioni valutiamo la loro frequenza di collisione. La frequenza di collisione tra elettroni e neutri è data dalla equazione (1.11). Una misura di  $n_n$  la otteniamo approssimando il plasma come un gas perfetto (ipotesi lecita anche a pressione atmosferica) e sfruttando la legge di stato. In questo ambito risulta conveniente esprimere la pressione in mTorr ( $1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ Torr}$  da cui  $1 \text{ Pa} = 7.5 \text{ mTorr}$ ). A 300 K si scrive che

$$p = n_n kT \Leftrightarrow n_n = p/kT = 2.4 \times 10^{20} \text{ pPa} \quad \text{m}^{-3} = 3.2 \times 10^{13} \text{ p}_{mTorr} \quad \text{cm}^{-3} \quad (1.14)$$

Solo per ottenere un ordine di grandezza possiamo supporre che le due variabili aleatorie  $\sigma$  e  $v$  siano indipendenti, in modo da poter scrivere  $\langle \sigma v \rangle = \langle \sigma \rangle \langle v \rangle$ ; consideriamo un valore di  $\sigma \sim 10^{-16} \text{ cm}^2$ , per  $\langle v \rangle$  una stima della velocità termica definita come

$$v_{th,e} \equiv \sqrt{2kT_e/m_e} = \sqrt{2kT_{e,eV} \times 11600/m_e} \approx 6 \times 10^7 T_{e,eV}^{1/2} \quad \text{cm/s} \quad (1.15)$$

dove  $m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$  è la massa dell'elettrone. Sostituendo nella (1.11):

$$\nu_{en} \approx 2 \times 10^5 p_{mTorr} T_{e,eV}^{1/2} \quad (1.16)$$

La frequenza di collisione tra elettroni e ioni è data, in modo approssimato, da:

$$\nu_{ei} \approx 2.9 \times 10^{-5} n_i T_{e,eV}^{-3/2} \quad (1.17)$$

da cui si valuta il rapporto

$$\frac{\nu_{ei}}{\nu_{en}} \approx 1.5 \times 10^{-10} \frac{n_i}{p} T_{e,eV}^{-2} \quad (1.18)$$

Dalla (1.18) si deduce esistere una condizione critica di densità di numero che è approssimativamente

$$n_{i \text{ crit}} \approx 6.9 \times 10^9 p_{mTorr} T_{e,eV}^2 \quad \text{cm}^{-3} \quad (1.19)$$

Per densità di numero  $n_i \ll n_{i \text{ crit}}$  le proprietà del plasma sono determinate dalle collisioni elettrone-neutro, mentre per  $n_i \gg n_{i \text{ crit}}$  dalle collisioni elettrone-ione. A titolo di esempio, alle condizioni di 3 mTorr e 3 eV la densità critica è  $n_{i \text{ crit}} = 1.9 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ; plasmi freddi a bassa pressione lavorano generalmente con densità nell'ordine di  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , e si considerano predominanti le collisioni elettrone-neutro.

## 1.2.2 Meccanismi di interazione

### Notazione per le tipologie di collisioni

- a. Elastica: l'energia cinetica totale dei sistemi particella si conserva;

- b. Anelastica: parte dell'energia cinetica totale delle particelle si trasforma in energia interna (eccitazione elettronica, eccitazione vibrazionale,...) oppure è utilizzata per la creazione di una nuova particella a maggiore energia potenziale (ionizzazione, dissociazione,...);
- c. Superelastica: l'energia cinetica totale delle particelle è incrementata, a spese della energia interna delle particelle oppure la ricombinazione di particelle a maggiore energia potenziale;
- d. Radiativa: l'emissione di un spettro elettromagnetico;
- e. A carica reattiva: esiste una trasmissione di carica da una particella all'altra, in una collisione altrimenti elastica.

### Meccanismi di interazione in un gas

Se la particella incidente ha sufficiente energia può avvenire una collisione anelastica per cui l'elettrone o gli elettroni esterni raggiungono un orbitale superiore, lasciando il neutro in uno stato eccitato. Talvolta un elettrone viene eccitato a tal punto che esso si allontana definitivamente dal neutro, in tal caso si ha una ionizzazione. La transizione degli stati orbitali richiede una specifica quantità di energia per avvenire e dipende dalla configurazione orbitale di ciascun atomo. A titolo d'esempio l'atomo di idrogeno richiede 13.6 eV, mentre gli altri atomi hanno una soglia limite leggermente più alta, ma comunque simile.

**Meccanismi di ionizzazione** L'energia richiesta per la ionizzazione può essere trasferita al neutro in diverse modalità (fig. 1.4):

- a. Collisione anelastica: una collisione anelastica con un'altra particella con sufficiente energia cinetica;



dove la notazione  $X^*$  indica una particella ad elevata energia cinetica.

- b. Ionizzazione radiativa: un atomo assorbe una radiazione dalla frequenza sufficientemente elevata



- c. Campo elettrico esterno: un elettrone può essere estratto dall'atomo grazie all'applicazione di un campo elettrico



- d. Interazione inter-atomica: il neutro perde un elettrone interagendo con un'altra particella che al contrario lo acquisisce; risulta rilevante per neutri la cui elettronegatività è particolarmente debole.



Ci sono altri elementi che rendono una descrizione accurata del fenomeno più complessa. Il primo è la presenza di un gas molecolare, per cui l'energia può essere immagazzinata anche negli stati rotazionali e vibrazionali della molecola. Il secondo è la presenza di una superficie adiacente al gas, ad esempio un muro oppure una impurità, che fungono da catalizzatori oppure sorgenti di flussi elettronici.

**Meccanismi di ricombinazione** Parallelamente ai processi di ionizzazione coesistono processi di ricombinazione, che tendono a convertire ioni ed elettroni in particelle più stabili (fig. 1.5).

- a. Ricombinazione radiativa: uno ione positivo si unisce ad un elettrone emettendo radiazione per conservazione dell'energia



- b. Ricombinazione a tre corpi: l'energia viene assorbita dal terzo corpo, eccitandolo



- c. Ricombinazione dissociativa: un complesso cationico si separa in due componenti più semplici



- d. Ricombinazione dielettronica: si combinano un elettrone ed uno ione positivo, formando un neutro eccitato che successivamente può decadere rilasciando radiazione o trasferire la sua energia ad altre specie ('quenching');



La notazione  $A^{**}$  indica un complesso la cui energia è superiore ad una semplice eccitazione  $A^*$ .

- e. Attaccamento elettronico (electron attachment) seguito da ricombinazione ionica:



I prodotti di tali ricombinazioni possono rimanere in stati eccitati, per cui l'energia rilasciata può essere riutilizzata per innescare nuove reazioni di ionizzazione o eccitazione.

L'importanza relativa dei meccanismi di reazione e ricombinazione dipende da molteplici fattori come la temperatura, la densità o pressione del gas, il tipo di gas (atomico o molecolare, piuttosto che l'elemento), il campo applicato e le condizioni al contorno del gas.

### **Meccanismi di interazione in un gas ionizzato: collisioni elettrone-atomo**

Abbiamo appurato che per un plasma freddo a bassa densità le collisioni più rilevanti sono le elettrone-neutro. Di conseguenza è necessario tenere in considerazione il contributo di tali collisioni, oltre alle normali dinamiche presenti in un gas.

## Meccanismi di ionizzazione

- a. Elastiche: la sezione d'urto di una collisione elastica tra neutri ed elettroni varia in funzione all'energia elettronica e al tipo di atomo o molecola neutra. Tuttavia l'andamento qualitativo, illustrato in figura 1.2 è lo stesso per molte specie e livelli di eccitazione con un ordine di grandezza di  $10^{-15} \text{ cm}^2$  o  $10^{-19} \text{ m}^2$ .

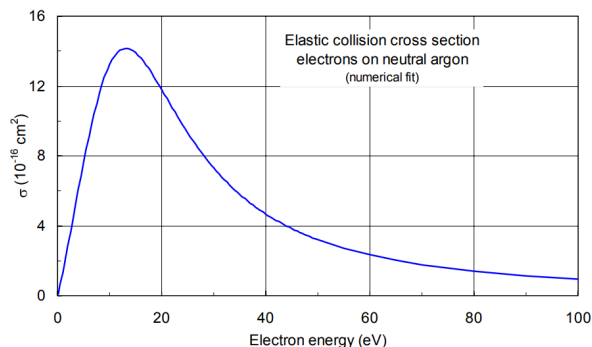


Figura 1.2: Sezione d'urto dell'argon in una collisione elastica [1].

- b. Anelastiche: comprendiamo sia le collisioni che lasciano l'atomo in uno stato eccitato, sia quelle che portano alla formazione di uno ione (eccitazione e ionizzazione)



Queste collisioni redistribuiscono l'energia fra le varie particelle e pertanto definiscono la distribuzione dell'energia elettronica. Poiché le soglie di eccitazione e ionizzazione sono spesso di alcuni eV, solo gli elettroni più energetici possono generare eccitazioni e ionizzazioni. La redistribuzione dell'energia quindi risulta in una diminuzione della temperatura elettronica, e la tendenza alla termalizzazione del gas.

La frequenza di ionizzazione dipende dal libero cammino medio da una equazione analoga alla (1.13). Analogamente alle collisioni elastiche, viene definita una sezione d'urto di ionizzazione  $\sigma_{ion}$  che assume valore nullo al di sotto della soglia di ionizzazione. Al di sopra della soglia di ionizzazione  $\sigma_{ion}$  aumenta molto velocemente (generalmente dai 50 ai 100 eV) mentre per energie molto maggiori della soglia decade in quanto la forza esercitata sull'elettrone agisce solo per un brevissimo lasso di tempo (fig. 1.3).

La sezione d'urto di una eccitazione ha qualitativamente la stessa dipendenza dall'energia (fig. 1.3). In un plasma freddo è possibile considerare tale sezione d'urto come un andamento lineare in quanto le energie sono contenute.

Per completezza sono citate le ionizzazioni doppie, ad esempio per l'atomo di Argon:  $\text{Ar}^+ \longrightarrow \text{Ar}^{2+}$ . Tuttavia, per plasmi freddi le doppie ionizzazioni possono essere trascurate.

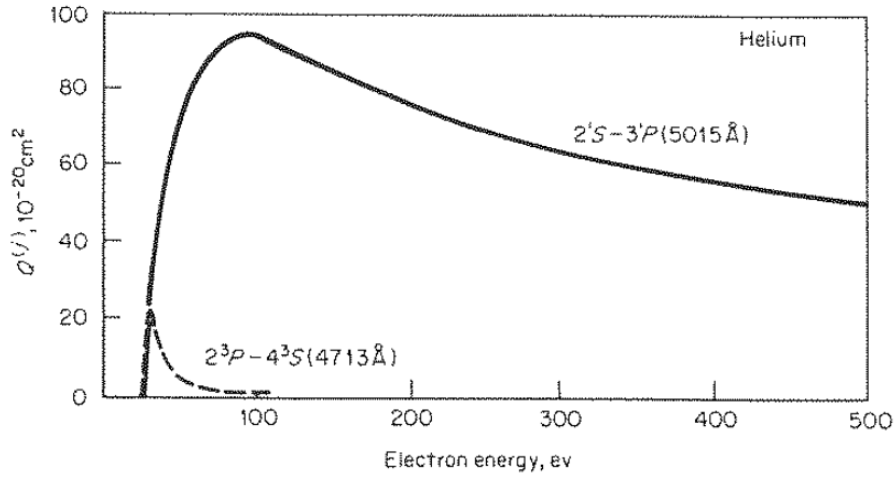


Figura 1.3: Tipica sezione d'urto di una eccitazione atomo-elettrone (in linea continua) a confronto con la sezione d'urto di una collisione elastica (in linea tratteggiata) [2].

- c. Superelastiche: in collisioni superelastiche elettro-atomiche o molecolari gli elettroni acquisiscono maggiore energia cinetica a spese della energia interna dei neutri.



A meno di inaspettati valori elevati della sezione d'urto, le superelastiche non sono determinanti in un plasma freddo, a basso grado di ionizzazione.

- d. Radiative: si tratta di una interazione tra elettrone e una particella pesante (ione o neutri) in cui viene assorbita o emessa radiazione elettromagnetica.

Nel caso di emissione radiativa a seguito di interazione con un neutro l'interazione è possibile, ma poiché il campo di questi ultimi è estremamente piccolo la sezione d'urto ( $\sim 10^{-22} \text{ cm}^2$ ) risulta trascurabile.



- e. A carica reattiva: trattasi della formazione di un legame tra l'elettrone e un atomo o molecola particolarmente elettronegativa come  $\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ .



Si dice 'attaccamento elettronico' e potrebbe richiedere un terzo corpo per cedere l'energia potenziale affinché si formi un legame. L'ordine di grandezza della sezione d'urto è di  $10^{-19} \text{ cm}^2$ .

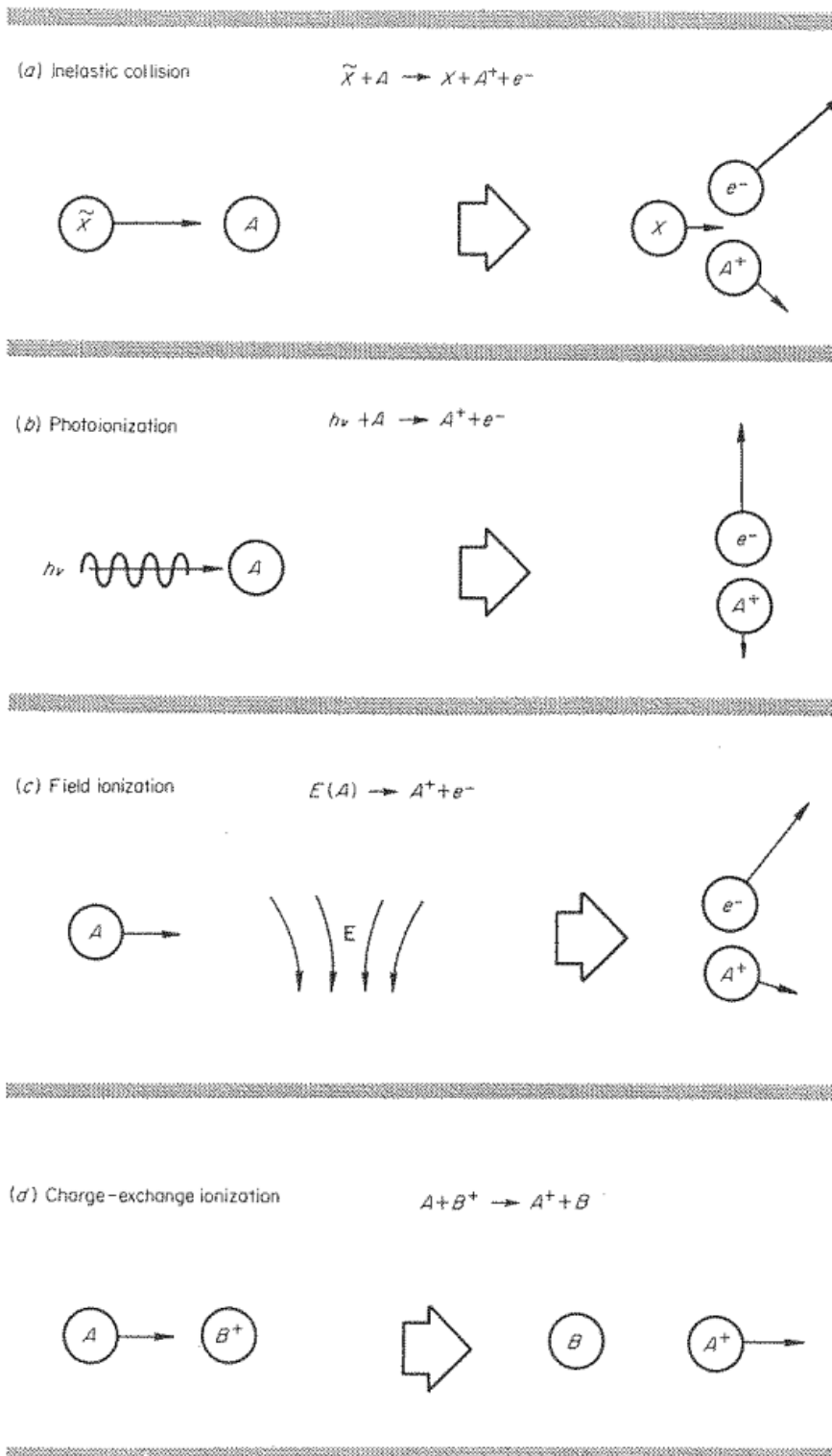


Figura 1.4: Processi di ionizzazione: collisione inelastica (a), fotoionizzazione (b), ionizzazione per effetto del campo elettrico (c), a scambio di carica (d) [2].



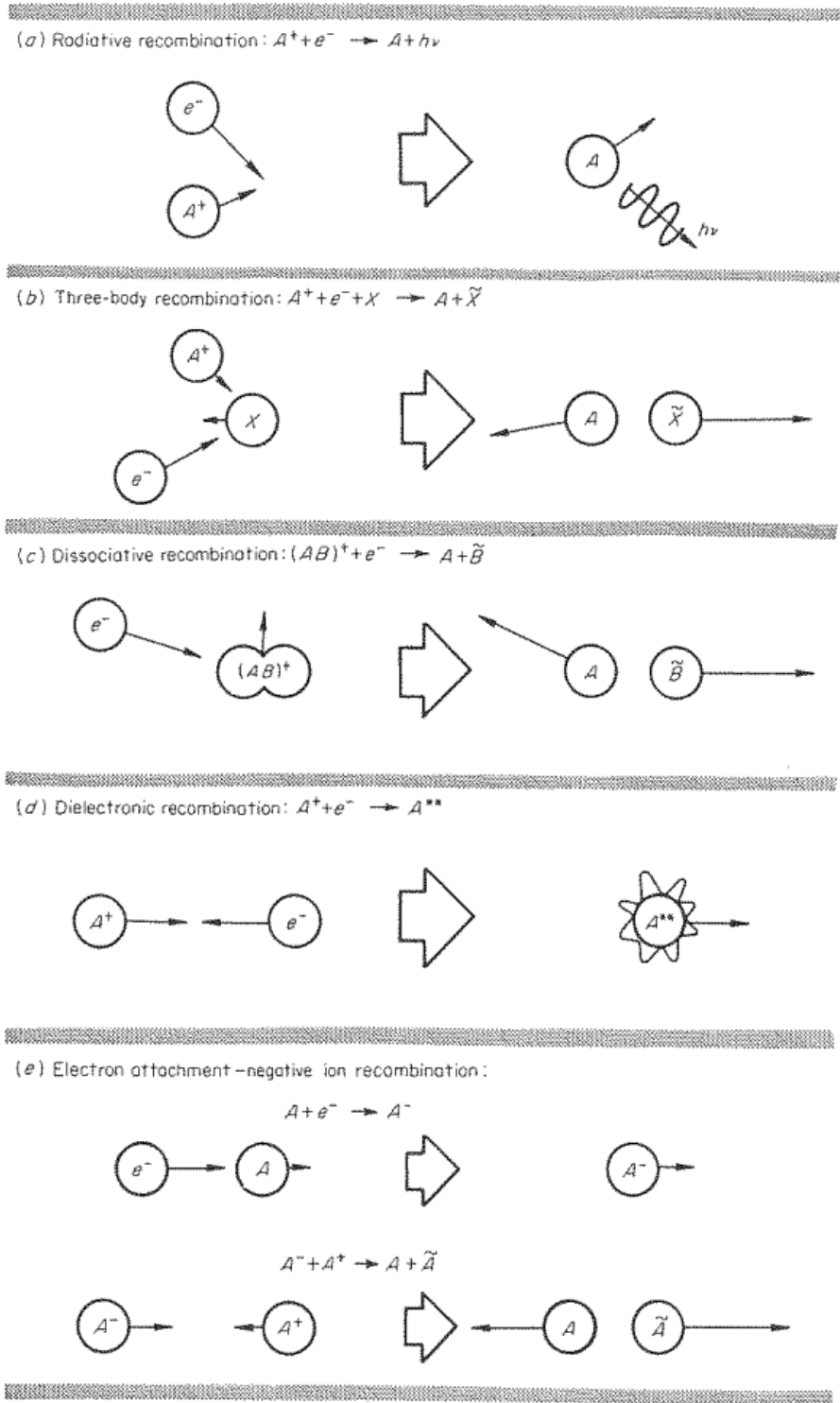


Figura 1.5: Processi di ricombinazione: ricombinazione radiativa (a), ricombinazione a tre corpi (b), ricombinazione dissociativa (c), ricombinazione dielettronica (d), attacco elettronico (e) [2].

# Capitolo 2

## Plasma jet

Il termine 'plasma jet' (PJ) è usato in modo relativamente ampio nelle scienze dei plasmi, ma nelle applicazioni di plasmi si riferisce ad un dispositivo in grado di generare plasmi, termici e non termici, costituito da una camera aperta ed elettrodi adeguatamente disposti in modo che un flusso di gas venga proiettato al di fuori in modo controllato [3].

Come suggerito in [3] da Winter *et al* , i plasma jet si possono catalogare in base ai seguenti criteri:

1. Aspetti geometrici: geometria della scarica generata, disposizione degli elettrodi e configurazione del campo rispetto alla direzione del flusso del gas;
2. Tipo di plasma generato: termico/non termico, ad arco elettrico/arco planante/arco non-trasferito;
3. Eccitazione in frequenza: in DC, in AC, in radiofrequenza, microonde; e pattern di eccitazione: onde continue, pulsato;
4. Tipo di gas usato: elio, argon, aria, ossigeno, azoto oppure una miscela di questi.

A seconda della combinazione di questi quattro aspetti si possono ottenere risultati diversi, e la comprensione del comportamento del plasma in funzione di questi parametri è uno degli aspetti indagati dalla ricerca. Concettualmente, quindi, i plasma jet sfruttano lo stesso principio alla base ma cercano e ottengono risultati diversi a seconda dello scopo e dell'ambito di applicazione. Termini come penne al plasma (talvolta conosciuti come pistole al plasma o fiamma al plasma) e torce al plasma non sono che alcune declinazioni di plasmi jet per diversi scopi. La torcia al plasma è un termine generico che si può riferire a più plasma jet utilizzati in ambito industriale con lo scopo di taglio di metalli, saldatura, trattamenti superficiali al plasma.

Possiamo distinguere i plasmi all'equilibrio termico (Local Thermal Equilibrium, LTE) e plasmi non all'equilibrio termico (non-LTE). In questi ultimi l'energia degli elettroni è molto superiore a quella degli ioni e dei neutri.

## 2.1 Le specifiche più importanti di un plasma jet

### 2.1.1 Frequenza di alimentazione

La frequenza di alimentazione è uno dei parametri più determinanti delle proprietà del plasma, come la temperatura e la densità delle specie attive. I plasma jet funzionano in un ampio range di frequenze: alimentazioni in continua (DC) e in alternata (AC) a basse frequenze sono solitamente associate a plasmi termici ad elevata temperatura, generalmente basati sull'espansione di archi elettrici. Viceversa, tramite plasmi in radiofrequenza (RadioFrequency, RF) o microonde (MicroWave, MW) è più semplice realizzare plasmi non-LTE. Un esempio rilevante in ambito medico sono i coagulatori al plasma utilizzati in chirurgia, che generalmente operano in radiofrequenza. Per evitare la termalizzazione, però, è necessario attuare alcune accortezze come un regime di eccitazione pulsato, limitare la dissipazione di energia sulla resistenza o sul dielettrico, utilizzare un gas con alta conduttività termica, limitando la quantità di gas da eccitare oppure aumentando il campo applicato usando elettrodi sottili. La tabella 2.1 riassume gli intervalli in frequenza più comunemente utilizzati.

Tipo	Range
DC o bassa frequenza	$f < 1$ MHz
radiofrequenza (RF)	$1 \text{ MHz} < f < 500 \text{ MHz}$ , comunemente 13.56 MHz
microonde	$0.5 \text{ GHz} < f < 10 \text{ GHz}$ , comunemente 2.45 GHz

Tabella 2.1: Intervalli di frequenza per sorgenti al plasma

### 2.1.2 La geometria

Plasmi generati in RF possono essere guidati capacitivamente oppure induttivamente (Inductively Coupled Plasma, ICPs): trattasi di due metodi per generare plasmi, il primo tramite due elettrodi per la generazione di un campo elettrico, il secondo tramite un'antenna esterna per indurre un campo magnetico direttamente all'interno del gas. Mentre un plasma capacitivo è contraddistinto dalla semplicità, quello induttivo non ha bisogno di elettrodi interni e non è richiesto nessun campo magnetico costante come in altre sorgenti.

Esaminando tutte le possibilità, le configurazioni di base sono state riportate in fig. 2.1. La geometria 1 è utilizzata per generare archi elettrici e torce al plasma; la geometria 2 rappresenta un arco non trasferito, in tal caso il tubo funge da secondo elettrodo; la geometria 3 rappresenta due elettrodi ad anello attorno ad un tubo dielettrico, invece di un elettrodo interno ed uno esterno; la geometria 4 è basata sulla microhollow cathode discharge (MHCD), una tecnologia che prevede la generazione di plasma tramite una scarica che avviene all'interno di un catodo cavo; la geometria 5 rappresenta un plasma jet accoppiato induttivamente; la geometria 6 mostra un plasma jet generato da un generatore a micro-onde usando un risonatore a cavità dove il massimo valore del campo è raggiunto in corrispondenza del centro del risonatore; la geometria 7 rappresenta il design di un micro-PJ a pressione atmosferica in RF, con accoppiamento capacitivo.

Un'altra distinzione basata sulla geometria segue l'orientazione del campo elettrico rispetto alla direzione del flusso del gas. Si suddividono in jet a campo lineare, jet a campo incrociato e jet a campo terminale. Nei plasma jet a campo lineare due elettrodi

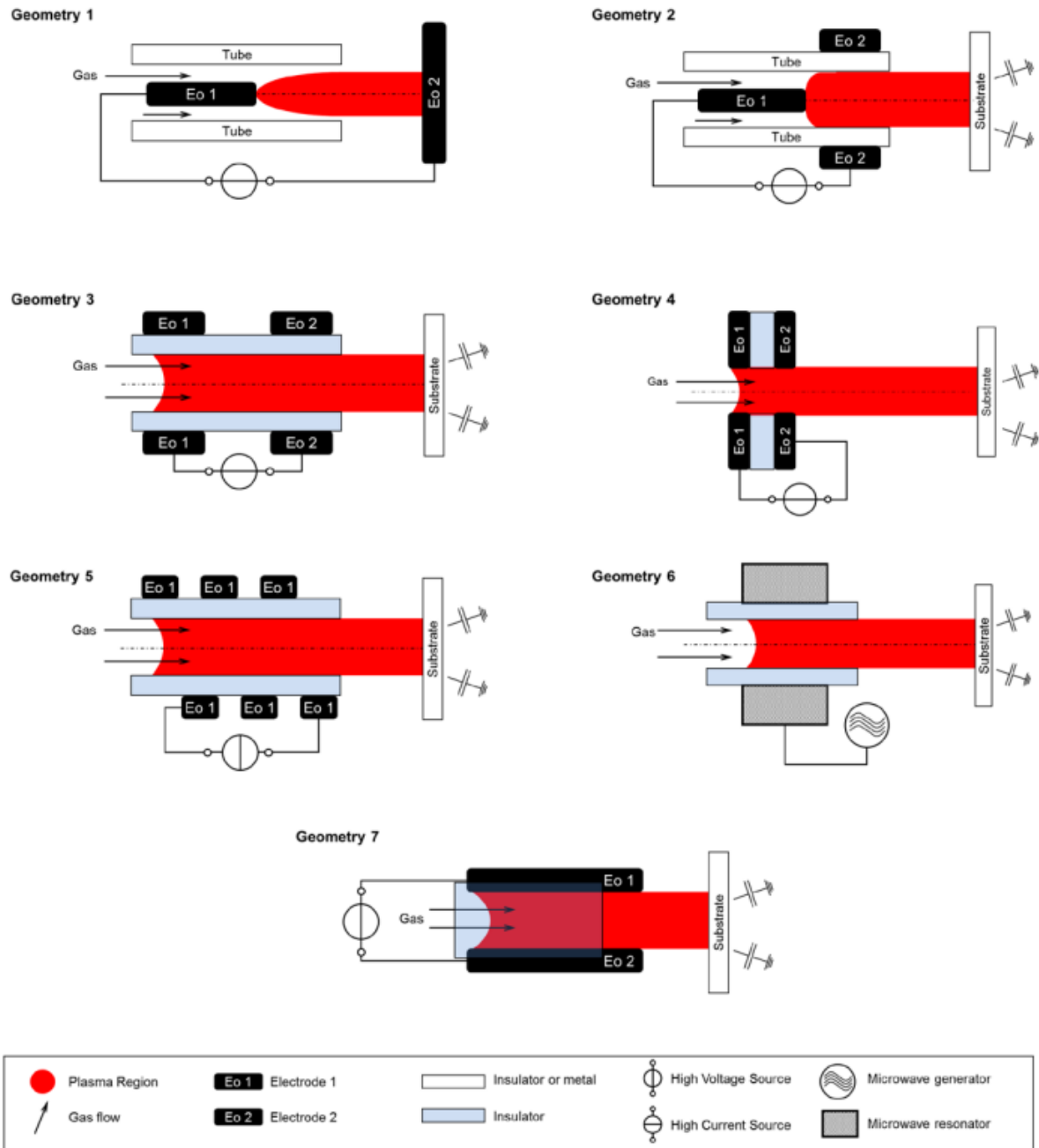


Figura 2.1: Visione in sezione delle geometrie coassiali (1-6) e rettangolari (7) dei plasma jet [3]. Le geometrie coassiali possono essere realizzate anche a base rettangolare (ad eccezione della 5).

circolari sono disposti come in geometria 3 o 4, in modo da generare un campo elettrico parallelo al flusso del gas. Nei plasma jet a campo incrociato due elettrodi sono disposti in senso coassiale, come in geometria 2, per formare un campo elettrico parallelo al flusso del gas. Quando è utilizzato un solo elettrodo e posto nella parte terminale del tubo dielettrico, la configurazione prende nome di jet a campo terminale.

### 2.1.3 Gas utilizzati

La scelta del gas ha per iniziare due opzioni: l'utilizzo di un gas perfetto oppure l'uso di aria, entrambe con specifiche caratteristiche. I vantaggi del gas perfetto, spesso elio o argon, sono tre cioè

- la semplicità, in quanto il gas è monoatomico e elettropositivo e le reazioni chimiche associate sono più semplici;
- la tendenza del gas a termalizzare meno;
- una scarica diffusa che evita la formazione di punti locali ad elevata temperatura, promuovendo un comportamento uniforme del plasma.

A causa di queste proprietà il plasma generato da un gas perfetto è maggiormente indicato per una caratterizzazione del plasma o del plasma jet, volto alla comprensione e studio dei meccanismi del fenomeno. Al contrario il plasma generato a partire dall'aria atmosferica ha il grande vantaggio di essere estremamente economico e indirizzato per un uso diffuso, mentre i gas perfetti sono molto rari e costosi e richiedono maggiore energia per essere ionizzati. Infine, è possibile ampliare nostra scelta sfruttando una miscela tra aria e gas perfetto; la dipendenza delle caratteristiche del plasma a partire dal tipo di gas è uno dei temi affrontati dalla ricerca.

## 2.2 Tipi di plasma jet in ambito biomedico

Generare plasmi a bassa pressione necessita di un impianto di emulazione del vuoto, impattando sui costi, sulla portabilità e praticità, sulla manutenzione dello strumento, oltre che sul consumo energetico. Secondo una linea d'azione pratica, quindi, è conveniente generare plasmi a pressione atmosferica. Questa scelta comporta delle problematiche tecniche: anzitutto la densità di corrente generata dipende quadraticamente dalla pressione che causa un elevato consumo energetico e può facilmente risultare in un arco elettrico; inoltre, una maggiore pressione è associata a plasmi termici dato che le maggiori collisioni contribuiscono ad una termalizzazione del plasma. Un esempio è illustrato in fig. 2.2. Si tratta di problemi rilevanti dato che archi elettrici e shock termici sono in grado di provocare danni irreversibili alla materia biologica. I plasmi a pressione atmosferica (in inglese Atmospheric Pressure Plasma, APPs) sono comunemente divisi tra plasmi ad alta e bassa temperatura (High and Low Temperature APPs, HTAPPs e LTAPPs). In ambito biomedico interessano i LTAPPs, infatti il termine a bassa temperatura si riferisce al fatto che l'aumento di temperatura del plasma in seguito alla scarica è trascurabile o al più contenuto.

I plasma jet elencati successivamente sono utilizzati in ambito medico e sono tutti LTAPPJ.

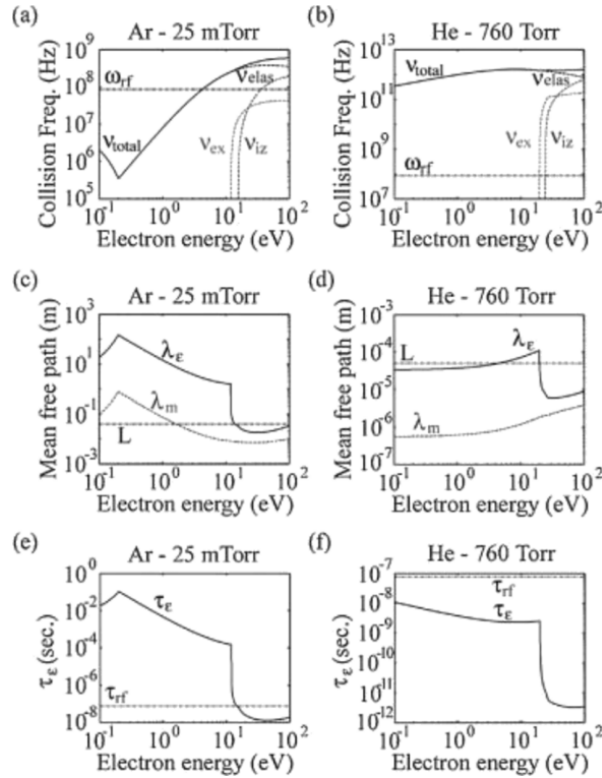


Figura 2.2: Confronto fra un plasma in Argon a bassa pressione e un plasma in elio a pressione atmosferica. Per il plasma in elio la RF  $\omega_{rf}$  è minore della frequenza di collisioni fra le particelle  $\nu_{total}$  (b); la lunghezza caratteristica  $L$  è maggiore del libero cammino medio  $\lambda_m$  (d); il tempo di rilassamento dell'energia elettronica  $\tau_e$  è minore del periodo della RF  $\tau_{rf}f$  (f). Le conseguenze sono: maggiore tendenza del plasma a termalizzare, maggiore dispersione di energia in calore e incremento del campo elettrico richiesto per il breakdown [4].

### 2.2.1 Ago al plasma

L'ago al plasma è un dispositivo che genera LTAPPs utilizzando un singolo elettrodo a forma di ago circondato da materiale dielettrico che spesso utilizza elio e alimentato in radio frequenza. Genera una piccola quantità di plasma non termico e non uniforme a pressione atmosferica e risulta molto maneggevole e adatto a trattamenti localizzati come in applicazioni odontoiatriche e chirurgiche.

### 2.2.2 Kinpen

Il plasma jet per uso biomedico, dal nome commerciale "kinpen", ha il grande vantaggio della adattabilità e flessibilità rispetto allo scopo da conseguire. Variando la disposizione degli elettrodi, potenza fornita e frequenza del generatore si ottengono zone di scarica variabili in modo da trattare in modo adeguato diverse superfici target (fig. 2.3). Genera una fiamma al plasma con lunghezza nell'ordine dei centimetri, che generalmente dipende dalla velocità del gas. È stato scoperto che la fiamma è meglio modellizzata da 'proiettili al plasma', ovvero una serie di pacchetti di plasma concentrati e ripetitivi piuttosto che come un flusso continuo. I proiettili di plasma non sono altro che onde di ionizzazione

che viaggiano ad alta velocità (fino a  $10^5 \text{ m s}^{-1}$  contro i  $10^1 \text{ m s}^{-1}$  del gas), sono ripetibili e possono propagarsi solo nella direzione in cui si sviluppa il plasma jet. Tali proprietà rendono il plasma controllabile e facilitano l'uso dello strumento in ambito biomedico. Infatti, è stato verificato che i proiettili di plasma fuoriescono dall'ugello a forma di anello, o di ciambella, con un vuoto al centro nei casi di geometria coassiale. In questa regione avviene una reazione tra metastabili tra elio e azoto portando una ionizzazione di tipo Penning. Successivamente, con l'allontanarsi del proiettile dall'ugello le specie chimiche reagiscono e non sono più rilevabili quando la frazione di elio scende al di sotto di una concentrazione di soglia [5].

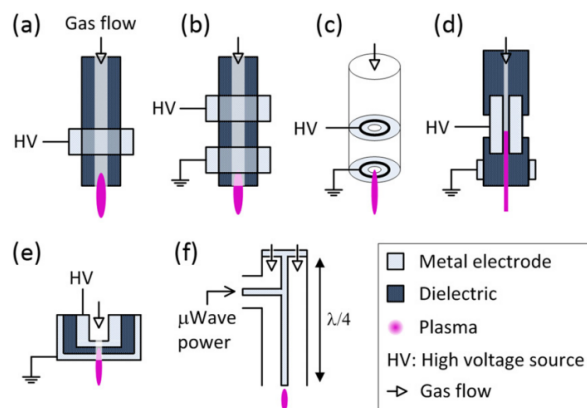


Figura 2.3: Struttura schematica dei plasma jet: a singolo elettrodo (a) e (b), penna al plasma (c), a elettrodi scoperti (d) e (e), il risonatore della linea di trasmissione coassiale a microonde (f) [4].

La caratterizzazione dello strumento è importante per ampliare le conoscenze e le modalità di utilizzo della kinpen. A titolo di esempio, in Walsh *et al* [6, 7] si riporta che eccitazioni in regime pulsato sono risultate essere più efficienti di quelle sinusoidali nella produzione di ossigeno atomico, sia per produzione specifica (fig. 2.4) sia per consumo energetico [6]. Inoltre, la comparazione tra un campo lineare ed un campo incrociato ha rivelato che a parità di condizioni la concentrazione di specie chimiche reattive è maggiore nel campo parallelo; tale risultato si spiega considerando che un campo elettrico parallelo al flusso è migliore nel creare un flusso elettronico che giunge a valle, nella zona interessata [7].

### 2.2.3 Dielectric Barrier Discharge (DBD)

Una scarica a barriera dielettrica (Dielectric Barrier Discharge, DBD) è costituita da due elettrodi piani di cui almeno uno è rivestito da uno strato dielettrico, che impedisce l'innesco dell'arco elettrico e limita le correnti a pochi mA. Spesso i due elettrodi sono affacciati e distanziati di pochi millimetri in modo da creare un campo elettrico tale da vincere l'elevata rigidità dielettrica che aumenta con l'aumentare della pressione. La fig. 2.5 illustra le possibili strutture di una DBD.

La DBD risulta essere un dispositivo in grado di emettere plasmi a basso grado di ionizzazione ma in modo stabile, ragion per cui è uno degli strumenti più promettenti nel produrre plasmi per applicazioni biomediche. La versione più comunemente diffusa è la DBD a elettrodo flottante (FE DBD) sviluppato da Friedmann *et al* [8, 9]. Poiché

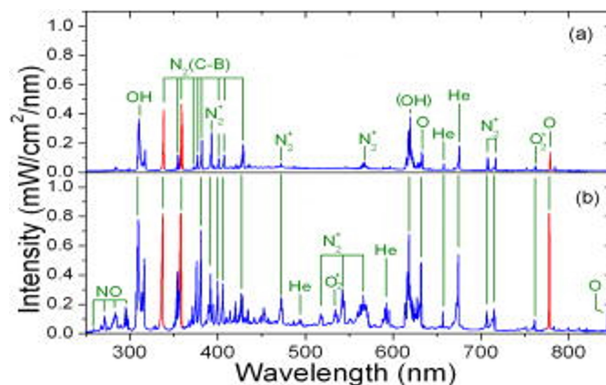


Figura 2.4: Emissione ottica assoluta di un plasma jet a campo incrociato (a) e di un campo lineare (b) posti nelle medesime condizioni. Le differenze maggiori sono evidenziate con linee rosse [7].

lo strato dielettrico blocca la corrente in DC, un DBD funziona solo in AC, RF, MW, comunemente nel range dei KHz e MHz.

Le DBD lavorano di solito in regime filamentare in cui non si sviluppa un arco elettrico, ma molti filamenti luminosi disposti in maniera randomica tra i due dielettrici oppure tra il dielettrico e l'altro elettrodo. Il meccanismo di formazione dei filamenti è il meccanismo di scarica di Townsend, e in seguito si accumula carica sui dielettrici in modo da creare un campo opposto al quello che ha generato la scarica. Pertanto se il valore di questo campo indotto raggiunge una certa soglia i filamenti decadono. La generazione dei filamenti dipende in larga parte dal materiale e dalla struttura del catodo e dell'anodo. Oltre alla modalità filamentare, una DBD può funzionare in modo diffuso, simil-bagliore, che è più indicato per trattamenti uniformi.

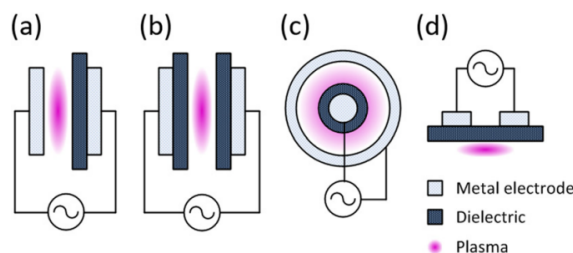


Figura 2.5: Struttura schematica di un DBD: a piani paralleli (a) e (b), coassiale (c), complanare (d) [4].

## 2.2.4 Microplasma senza dielettrici

Per superare la limitazione della DBD di dipendere dalla capacità del dielettrico nel generare filamenti, che è difficile da cambiare, si toglie lo strato dielettrico lasciando solo i due elettrodi. Tale modifica richiede l'introduzione di un generatore di impulsi rapidi e una resistenza in modo da scongiurare archi elettrici. È stato dimostrato in Ha *et al* [10] che è possibile realizzare LTAP micro plasma con elio alimentato in DC pulsato senza resistenze esterne. È stato rilevato che la pressione atmosferica è un fattore importante nel determinare le proprietà della scarica e che l'elio metastabile contribuisce alla formazione



di radicali con ossigeno. Quindi, tale strumento potrebbe essere utilizzato per applicazioni biomediche oppure trattamento di materiali che richiedono un'elevata concentrazione di radicali derivati dall'ossigeno.

## 2.3 Applicazioni biomediche

L'utilizzo dei LTAPPs presenta vantaggi quali la controllabilità dell'energia erogata, la produzione di specie chimiche utili, la capacità di permettere trattamenti localizzati. [4]. È stato verificato che, date le basse energie in gioco non è l'energia la diretta responsabile degli effetti del plasma, bensì specie chimiche altamente reattive generate dalle collisioni all'interno del plasma. Se il gas utilizzato contiene ossigeno e azoto allora stiamo parlando dei ROS e RNS (Reactive Oxygen/Nitrogen Species) come ossigeno atomico  $O$ ,  $O_2^-$ ,  $O_3$ ,  $OH$ ,  $NO$ ,  $NO_2$  che presentano una forte azione ossidativa. Tali specie chimiche sono naturalmente presenti negli organismi viventi e fungono da messaggeri chimici secondari. Se la concentrazione di queste specie supera una certa soglia, può portare le cellule allo stress ossidativo con conseguente apoptosi o necrosi. In generale lo studio dell'interazione del plasma con la materia biologica è un compito particolarmente complesso perché isolare gli effetti di alcune specie chimiche dalle altre non è semplice. Oltre ai già citati ROS e RNS, sono rilevanti il bombardamento ionico ed elettronico che possono ossidare i fosfolipidi della membrana cellulare e membrana nucleare, interagire col DNA, e portare quindi alla morte o comunque alla perdita delle funzioni cellulari. Al contrario, effetti termici, del campo elettrico, delle radiazioni prodotte sono considerate spesso minori quindi trascurabili.

Le applicazioni principali includono sterilizzazione di superfici, coagulazione sanguigna, ablazione di tessuti in chirurgia, trattamento di ferite, e distruzione di cellule cancerogene.

### 2.3.1 Sterilizzazione e disattivazione microbica

La sterilizzazione è la prima applicazione pratica a cui la comunità scientifica si interessò, motivata anche dalla ricerca di nuovi metodi di sterilizzazione. Alcuni polimeri, infatti, sono incompatibili con certe metodologie di sterilizzazione: a titolo di esempio, il polimero può raggiungere la temperatura di transizione vetrosa, oppure quella di fusione, dato che in genere i polimeri sono sensibili alla temperatura. La conseguenza diretta è la perdita di parte delle loro proprietà meccaniche oppure l'assorbimento di energia che può portare alcuni polimeri a monomerizzarsi, perdendo del materiale, e liberando molecole che possono essere tossiche (è il caso del poliuretano).

Il plasma è in grado di disattivare una vasta gamma di microorganismi come batteri gram-negativi e positivi, spore e virus e risulta quindi adatto alla decontaminazione di superfici biologiche inclusi cibo, cute e ferite [4]. Vari esperimenti hanno dimostrato che, a parità dei parametri del plasma jet, la disattivazione batterica dipende principalmente da tre fattori: concentrazione batterica iniziale, tipologia del batterio e tipologia del materiale [5]. In fig. 2.6 è possibile apprezzare in modo qualitativo il ruolo delle specie reattive.

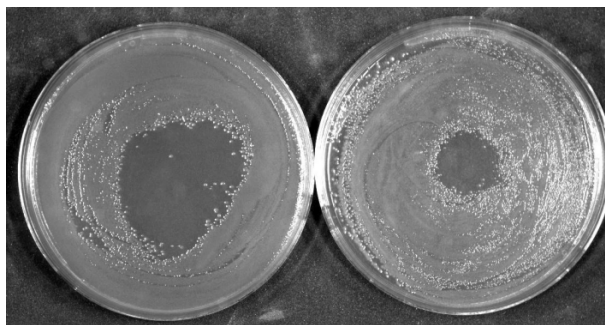


Figura 2.6: A sinistra la disattivazione di *E. coli* effettuata con una mistura di ossigeno, a destra in assenza di ossigeno per una esposizione di una kinpen per 2 minuti [5].

### 2.3.2 Distruzione di fibre amiloidi

Le specie reattive del plasma possono essere sfruttate anche per la degradazione e distruzione di particolari biomolecole che possiedono attributi patologici. Un esempio estremo è il prione (dall'inglese PRoteinaceous Infective ONLY particle, *Prion*) cioè un isomero di struttura di una molecola di natura proteica in grado di trasmettere la sua struttura alle varianti normali della stessa proteina. Il prione è agente etiologico di malattie neurodegenerative spongiformi. Al fine di valutare l'azione del plasma su queste molecole in Lee *et al* [4] si effettuò un esperimento sulle fibre amiloidi, aggregati proteici di tipo beta-foglietto associati a malattie come l'Alzheimer e il Parkinson. Il risultato è il severo danneggiamento della struttura; la speranza è che si possa arrivare a un tale danneggiamento da non rendere più possibile il riasssemblamento della catena polipeptidica.

### 2.3.3 Coagulazione sanguigna

Intorno la fine degli anni '70 fu introdotto il coagulatore a plasma ad argon (Argon Plasma Coagulation), uno strumento in grado di rilasciare calore in grado di cauterizzare la ferita, ovvero una bruciatura del tessuto per provocare la coagulazione delle proteine. Più recentemente si è dimostrato che il plasma produce la coagulazione del sangue anche senza l'effetto del calore; in Friedman *et al* [8] e Kalghatgi *et al* [11] si osservò la formazione di coaguli sanguigni in vitro, provocata dal naturale meccanismo della coagulazione sanguigna, considerando gli effetti termici e del campo elettrico trascurabili. Poiché i LTAPPs non causano danni attraverso il calore, né dolore al paziente durante il trattamento, in futuro potranno sostituire i plasmi quasi-termici al giorno d'oggi diffusi in chirurgia.

### 2.3.4 Trattamento di ferite

Nell'ambito della guarigione di ferite si combinano la capacità dei LTAPPs di distruggere cellule batteriche, una riduzione di circa 6 logs [8], e di stimolare la crescita dei fibroblasti e cellule varie, necessarie alla guarigione di ferite, accelerando la guarigione. Per questo scopo è di grande importanza conoscere la soglia di applicazione del plasma che massimizza la sterilizzazione microbica e minimizza danni per cellule epiteliali e fibroblasti. Nell'esperimento riportato in Laroussi *et al* [5] si effettua un test di vitalità su cellule epiteliali a seguito di diversi tempi di esposizione alla kinpen sotto certe condizioni sperimentali. I risultati sono riportati in fig. 2.7. Si può notare come al di sopra dei 5 minuti di

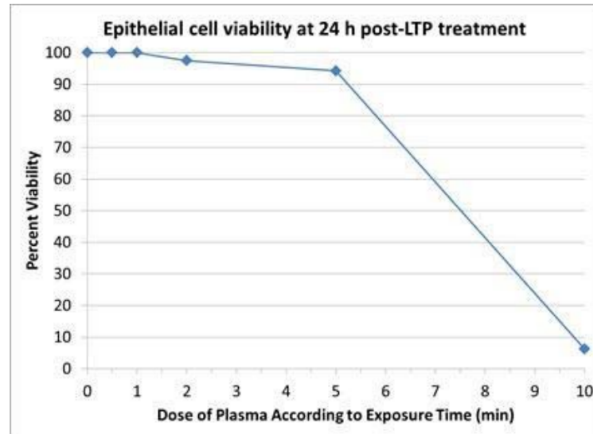


Figura 2.7: Percentuale di vitalità di cellule epiteliali rispetto all'esposizione della kinpen dopo 24 ore [5].

applicazione la percentuale delle cellule si è ridotta drasticamente, mentre per esposizioni ridotte le cellule apparentemente non sembrano subire danni oppure danni ridotti. Gli stessi risultati qualitativi sono stati ottenuti trattando dei fibroblasti [12] in cui si osservò il cambiamento morfologico della cellula, associato ad una maggiore concentrazione di specie reattive, ovvero ad una esposizione maggiore.

In Noseko *et al* [13] si dimostrò che un LTAPP in argon è in grado di uccidere E.coli disperso in liquidi, incluso il sangue; nello stesso articolo si dimostra che il fattore principale per la sterilizzazione a breve termine sono le radiazioni UV emesse dal plasma, mentre i ROS e RNS costituiscono un fattore a lungo termine.

### 2.3.5 Distruzione di cellule cancerogene

Le principali terapie attualmente disponibili, come la chemioterapia e radioterapia, hanno forti limitazioni negli effetti di tossicità sistematici che l'intero organismo deve subire, e nel caso della chemioterapia la possibilità di sviluppo di resistenza da parte del cancro. La possibilità di trattamenti locali e la selettività del plasma potrebbe rendere lo stesso una risorsa futura nell'ambito di terapie contro il cancro. Molti studi hanno riscontrato la selettività del plasma contro cellule cancerogene (fig. 2.8). In Keidar *et al* [14] si conclude che i LTAPPs sono in grado di provocare ablazione di alcune cellule cancerogene, come il melanoma e il cancro della vescica. Nello stesso si riporta che due minuti di trattamento di LTAPP ha distrutto un tumore di medie dimensioni in un topo senza provocare danni termici. Inoltre, la morte di cellule cancerogene è risultata correlata al tempo di applicazione del plasma. In fig. 2.9 è riportato un esperimento su un melanoma e si nota come a tempi di trattamento diversi si conseguono riduzioni diverse, e come anche dopo 24 h le cellule tumorali continuavano a morire.

Tra le altre cose, si è scoperto che il plasma influenza la mobilità cellulare tramite le alterazioni delle integrine. Le integrine sono glicoproteine di membrana che legano la matrice extracellulare al citoscheletro all'interno della cellula e fungono da meccano-recettori nella regolazione della migrazione cellulare. Possono presentarsi sia in forma attiva, altamente affine, sia in forma inattiva a seguito di eventi metabolici; a seguito di trattamenti al plasma si è riscontrato il clustering, l'attivazione delle integrine e l'adesione al

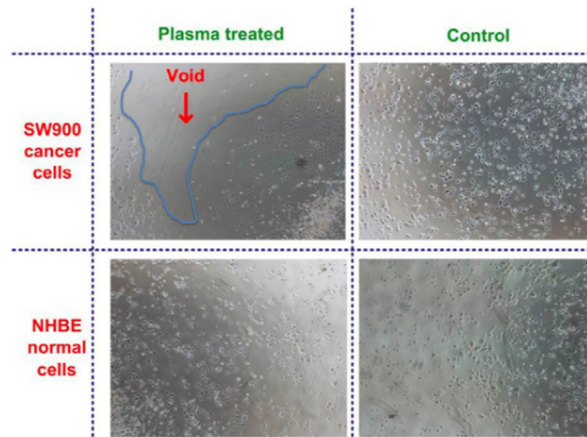


Figura 2.8: Selettività del plasma: l'esposizione a LTAPP per 30 sec ha causato il distacco dal substrato di circa il 60-70% delle cellule cancerogene del polmone SW900, mentre non si osservano distacchi dalle cellule normali [14, 15].

substrato. Questa caratteristica può risultare altamente utile nel controllo della neoplasia, essendo la mobilità cellulare un elemento importante nello sviluppo della patologia [15].

In Barekzi *et al* [16] si valutano in vitro gli effetti del trattamento dei LTAPPs sulla leucemia. La peculiarità di questa linea cellulare è di non essere aderente, cioè di trovarsi tipicamente in una sospensione. Per emulare la condizione reale del corpo è stata sviluppata una soluzione artificiale in cui le cellule erano sospese e i risultati sono riportati in fig. 2.10.

È inoltre stato dimostrato che la morte di cellule cancerogene avviene per apoptosi piuttosto che per necrosi. L'apoptosi è in genere preferita dato che la morte cellulare avviene senza causare danno alle altre cellule, motivo per cui molti farmaci chemioterapici provocano l'apoptosi interferendo col DNA oppure col metabolismo attraverso segnali chimici [4].

In definitiva gli effetti del trattamento a plasmi freddi includono la riduzione della mobilità delle cellule maligne, con conseguente riduzione della probabilità di migrazione cellulare, e la loro apoptosi. La selettività e la possibilità di trattamenti localizzati rendono al plasma un valore aggiunto, utile in terapie future in combinazione a radioterapia e chemioterapia ove necessario.

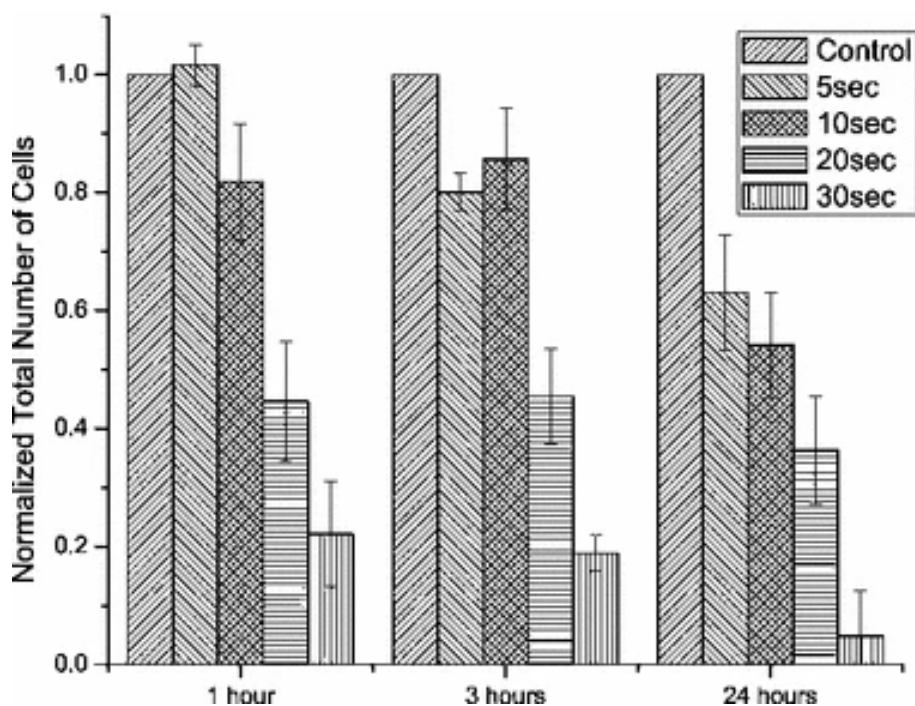


Figura 2.9: Vitalità cellulare di un melanoma dopo 1, 3, 24 ore per 0, 5, 10, 20, 30 secondi di trattamento [9].

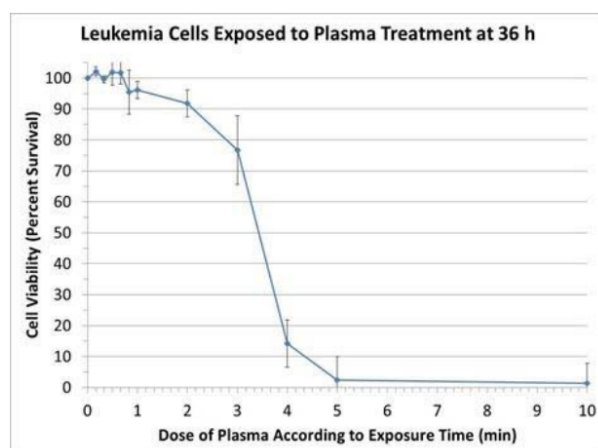


Figura 2.10: Vitalità della leucemia dopo 36 ore dall'esposizione al LTAPP variabile [16].

# Capitolo 3

## Simulazione di plasmi

I risultati precedentemente illustrati sono stati raggiunti in via empirica, data la complessità sia del plasma sia dei sistemi biologici; nonostante ci si possano aspettare alcune reazioni, è difficile determinare le proprietà del plasma, come densità e temperatura, e delle specie chimiche radicaliche, e quindi anche i loro effetti. Le simulazioni numeriche di plasmi possono essere un aiuto considerevole nello studio di queste proprietà.

### 3.1 Introduzione ai modelli di simulazione di plasmi

#### 3.1.1 Funzione di distribuzione e equazione di Boltzmann

Consideriamo un insieme di particelle con distribuzione casuale di posizione  $\mathbf{r}$  e velocità  $\mathbf{v}$ . Dalla teoria cinetica dei gas

$$dN = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v} \quad (3.1)$$

dove  $f$  è la funzione distribuzione di velocità (Velocity Distribution Function, VDF) 6-dimensionale delle particelle, spesso espressa in forma normalizzata per cui  $f = n(\mathbf{r}, t) f_0$ . Questa equazione esprime l'infinitesimo delle particelle contenute nel volumetto  $d^3\mathbf{r}$  con velocità nell'intorno di  $\mathbf{v}$ , da cui si ricava la forma integrale

$$n(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{v} \quad (3.2)$$

con la quale consideriamo le densità media su tutto il volume considerato. Successivamente definiamo la velocità media, indicata con  $\mathbf{u}$

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{v}}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{v}} \quad (3.3)$$

che si può interpretare come una media pesata per ciascuna velocità  $\mathbf{v}$  ove i pesi sono le densità di numero infinitesimali  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{v}$ . Ora possiamo definire il flusso totale di particelle come

$$\Gamma(\mathbf{r}, t) = n(\mathbf{r}, t) \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{v} \quad (3.4)$$

Allo stesso modo è possibile definire la densità di energia cinetica associata alle particelle come

$$w = n(\mathbf{r}, t) \langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} v^2 f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3 \mathbf{v} \quad (3.5)$$

La funzione di distribuzione obbedisce ad una legge di conservazione che esprime la continuità, detta equazione di Boltzmann

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_r f + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_v f = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_c \quad (3.6)$$

dove il secondo membro rappresenta i termini collisionali, mentre  $\mathbf{F}$  è la forza elettromagnetica risentita dalla carica  $\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$ . Si dimostra che all'equilibrio la funzione di distribuzione è proprio la distribuzione di Maxwell-Boltzmann, in funzione della velocità o della energia cinetica media  $\varepsilon$ :

$$\begin{aligned} f(v) &= n \left( \frac{m}{2\pi k_b T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_b T}\right) \\ f(\varepsilon) &= \frac{2n}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{k_b T} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_b T}\right) \end{aligned} \quad (3.7)$$

### 3.1.2 Le tipologie di modello principali

Esistono diverse categorie di modelli di plasmi che hanno diverse caratteristiche. Tra i principali modelli troviamo i modelli fluidi, i modelli cinetici o Particle-in-Cell (PIC), i modelli globali e modelli ibridi che cercano dei compromessi sui pregi e difetti dei diversi modelli.

**Modelli fluidi** Trattano il plasma come un fluido continuo, ignorando il comportamento delle singole particelle, e simulano l'evoluzione del plasma tramite equazioni di continuità, Navier-Stokes e di Maxwell. L'approccio del modello fluido risulta utile alla descrizione di parametri macroscopici del plasma come massa ed energia, ma estrae grandezze come velocità media ed energia cinetica media dalla distribuzione di Maxwell-Boltzmann. La perdita del comportamento microscopico risulta in una incertezza rilevante dei risultati e richiede un'ipotesi sulla funzione di distribuzione.

**Modelli cinetici (PIC)** La risoluzione dei modelli Particle In Cell (PIC) basano l'evoluzione del plasma sulla descrizione del moto delle particelle tramite le leggi di Newton, eventualmente considerando campi autoindotti ed esterni. Si tratta di un modello auto-consistente, in cui non sono effettuate ipotesi sulla funzione di distribuzione; per cui rispetto al modello fluido richiede assunzioni minori, è più semplice da implementare ma richiede una notevole capacità di calcolo computazionale.

**Modelli globali** I modelli globali descrivono il plasma tramite grandezze macroscopiche e spesso coinvolgono bilanci di massa delle specie, di energia e collisioni tra le specie che possono essere schematizzate come reazioni chimiche. Il principale vantaggio sono la velocità di elaborazione e la possibilità di trattare molte specie.

## 3.2 Simulazione di plasmi non termici

### 3.2.1 Teoria del modello

Il modello considerato in questo lavoro è un modello globale che considera l'equazione fondamentale il bilancio di densità di numero delle specie chimiche

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot (\Gamma) = \Omega \quad (3.8)$$

dove  $n$  rappresenta la densità di numero di una specie chimica,  $\Gamma$  il flusso netto e  $\Omega$  il termine associato alle reazioni chimiche. Il flusso netto è dato da due contributi come stabilito dall'equazione di drift e diffusione (3.9)

$$\Gamma = -D(\nabla n) + \mu E n \quad (3.9)$$

dove  $D$  è il coefficiente di diffusione,  $\mu$  la mobilità delle particelle ed  $E$  il campo elettrico. Il primo termine rappresenta il contributo della diffusione, il secondo il contributo del drift dovuto alla presenza di un campo elettrico.

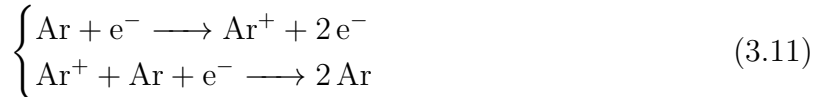
Supponendo un plasma dalle proprietà uniformi, ovvero un plasma in cui le proprietà sono invarianti spazialmente, e le condizioni stazionarie è possibile studiare il plasma in un unico punto (modello 0-dimensionale), supponendo che le uniche variazioni siano dovute ai termini chimici. I termini di cinetica chimica sono direttamente proporzionali alla concentrazione delle specie coinvolte ed ad un coefficiente caratteristico della reazione. Tali coefficienti sono associati alla probabilità e velocità della reazione, hanno unità di misura  $\text{m}^3/\text{s}$  e  $\text{m}^6/\text{s}$  rispettivamente per le reazioni due e a tre corpi. Nel caso di plasmi freddi sono ragionevoli le seguenti ipotesi: i coefficienti di ionizzazione sono espressi come funzioni del campo elettrico e della temperatura elettronica; i coefficienti di ricombinazione sono funzioni della temperatura elettronica e del gas ( $T_{gas} \approx T_i \approx T_n$ ).

Nell'ambito di plasmi il campo elettrico non è espresso in  $\text{V}/\text{m}$  ma si utilizza il campo elettrico ridotto in Townsend Td. Dal momento che la scarica dei gas dipende dalla pressione si preferisce esprimere il campo nella forma  $E/N \text{ Vm}^2$  dove indichiamo con  $N$  la densità di numero dei neutri. Si definisce 1 Td

$$1 \text{ Td} = 10^{-21} \text{ Vm}^2 \quad (3.10)$$

La tensione di rottura dell'aria in condizioni standard è approssimativamente di  $3 \text{ kV}/\text{mm} \sim 120 \text{ Td}$ .

A titolo di esempio, consideriamo un modello semplice di argon costituito da una ionizzazione ed una ricombinazione; scriveremo:



Queste considerazioni portano alla formazione di un sistema di equazioni differenziali difficilmente risolvibile analiticamente; nel caso del nostro esempio:

$$\begin{cases} \frac{dn_{\text{Ar}^+}}{dt} = k_{iz} n_{\text{Ar}} n_e - k_{rec} n_{\text{Ar}^+} n_{\text{Ar}} n_e \\ \frac{dn_e}{dt} = k_{iz} n_{\text{Ar}} n_e - k_{rec} n_{\text{Ar}^+} n_{\text{Ar}} n_e \\ \frac{dn_{\text{Ar}}}{dt} = -k_{iz} n_{\text{Ar}} n_e + k_{rec} n_{\text{Ar}^+} n_{\text{Ar}} n_e \end{cases} \quad (3.12)$$



dove abbiamo indicato con  $k_{iz}$  il coefficiente di ionizzazione e  $k_{ric}$  il coefficiente di ricombinazione. La risoluzione del sistema è stata affidata a *Merlino*, un programma creato a questo scopo all'interno del Plasma Technology Laboratory dell'università di Bologna.

### Modello 1: Deconinck

Tratto dal modello di Deconinck *et al* [17] le cui reazioni sono riportate nella tabella 3.1. Questo modello schematizza in modo semplificato anche gli stati eccitati dell'argon, oltre la ionizzazione dell'argon. Tale energia può essere utilizzata per coadiuvare un'altra reazione.

Nello specifico, le specie chimiche considerate sono: l'elettrone  $e$ , lo stato fondamentale dell'argon  $Ar$ , lo stato eccitato dell'argon  $Ar^*$ , lo ione argon  $Ar^+$ ; l'argon molecolare eccitato  $Ar_2^*$  e lo ione argon molecolare  $Ar_2^+$ .

N°	Reazione	Coefficiente di reazione	Unità di misura
D1	$e + Ar \longrightarrow e + Ar$	BOLSIG+	$m^3/s$
D2	$e + Ar \longrightarrow e + Ar^*$	BOLSIG+	$m^3/s$
D3	$e + Ar \longrightarrow 2e + Ar^+$	BOLSIG+	$m^3/s$
D4	$e + Ar^* \longrightarrow 2e + Ar^+$	BOLSIG+	$m^3/s$
D5	$e + Ar^+ \longrightarrow Ar^*$	$4.0 \times 10^{-19} T_e^{-0.5}$	$m^3/s$
D6	$2e + Ar^+ \longrightarrow Ar^* + e$	$5.0 \times 10^{-39} T_e^{-4.7}$	$m^6/s$
D7	$2e + Ar^+ \longrightarrow Ar + e$	$8.75 \times 10^{-39} T_e^{-4.5}$	$m^6/s$
D8	$e + Ar_2^+ \longrightarrow Ar^* + Ar$	$5.38 \times 10^{-14} T_e^{-0.66}$	$m^3/s$
D9	$2 Ar^* \longrightarrow Ar^+ + Ar + e$	$5 \times 10^{-16}$	$m^3/s$
D10	$2 Ar_2^* \longrightarrow Ar_2^+ + 2 Ar + e$	$5 \times 10^{-16}$	$m^3/s$
D11	$Ar^* + 2 Ar \longrightarrow Ar_2^* + Ar$	$1.14 \times 10^{-44}$	$m^6/s$
D12	$Ar^+ + 2 Ar \longrightarrow Ar_2^+ + Ar$	$2.5 \times 10^{-43}$	$m^6/s$
D13	$Ar_2^* \longrightarrow 2 Ar$	$6.0 \times 10^7$	$s^{-1}$
D14	$e + Ar_2^* \longrightarrow 2e + Ar_2^+$	$9 \times 10^{-94} T_e^{0.7} \exp(-3.66/T_e)$	$m^3/s$
D15	$e + Ar_2^* \longrightarrow e + 2 Ar$	$10^{-13}$	$m^3/s$
D16	$e + Ar^+ + Ar \longrightarrow 2 Ar$	$10^{-37}$	$m^6/s$

Tabella 3.1: La temperatura elettronica  $T_e$  è espressa in eV. I coefficienti delle reazioni D1-D4 sono stati ottenuti dal programma 'Electron Boltzmann equation solver BOLSIG+' a partire dalle sezioni d'urto [17].

### Modello 2

Tale modello non proviene da un articolo scientifico ma è stato utilizzato per presentare ZDPlasKin, un altro software per valutare l'evoluzione temporale delle specie chimiche e delle proprietà del plasma [18]. Per ragioni di praticità chiameremo questo modello 'modello di Pancheshnyi'.

Le specie chimiche considerate dal modello di Pancheshnyi sono: l'elettrone  $e$ , lo stato fondamentale dell'argon  $Ar$ , lo stato eccitato dell'argon  $Ar^*$ , lo ione argon  $Ar^+$  e lo ione argon molecolare  $Ar_2^+$ . Rispetto al modello di Deconinck non è presente il complesso molecolare metastabile  $Ar_2^*$ .

N°	Reazione	Coefficiente di reazione	Unità di misura
P1	$e + \text{Ar} \longrightarrow e + \text{Ar}^*$	BOLSIG+	$\text{m}^3/\text{s}$
P2	$e + \text{Ar} \longrightarrow 2e + \text{Ar}^+$	BOLSIG+	$\text{m}^3/\text{s}$
P3	$e + \text{Ar}^* \longrightarrow 2e + \text{Ar}^+$	BOLSIG+	$\text{m}^3/\text{s}$
P4	$e + \text{Ar}_2^+ \longrightarrow \text{Ar}^* + \text{Ar}$	$8.5 \times 10^{-13} (T_e/300)^{-0.67}$	$\text{m}^3/\text{s}$
P5	$\text{Ar}_2^+ + \text{Ar} \longrightarrow \text{Ar}^+ + 2\text{Ar}$	$6.06 \times 10^{-12} /T \exp(-15\,130/T)$	$\text{m}^3/\text{s}$
P6	$2\text{Ar}^* \longrightarrow \text{Ar}_2^+ + e$	$6.0 \times 10^{-16}$	$\text{m}^3/\text{s}$
P7	$\text{Ar}^+ + 2e \longrightarrow \text{Ar} + e$	$8.75 \times 10^{-39} (T_e/11\,600)^{-4.5}$	$\text{m}^6/\text{s}$
P8	$\text{Ar}^* + 2\text{Ar} \longrightarrow 3\text{Ar}$	$1.4 \times 10^{-44} T_e^{-0.66}$	$\text{m}^6/\text{s}$
P9	$\text{Ar}^+ + 2\text{Ar} \longrightarrow \text{Ar}_2^+ + \text{Ar}$	$2.25 \times 10^{-43} (T/300)^{-0.4}$	$\text{m}^6/\text{s}$

Tabella 3.2: La temperatura del gas  $T$  e la temperatura elettronica  $T_e$  sono entrambe espresse in K. I coefficienti delle reazioni P1-P3 sono stati ottenuti dal programma 'Electron Boltzmann equation solver BOLSIG+' a partire dalle sezioni d'urto [18].

### 3.2.2 Dati e risultati

Sono riportate le condizioni iniziali per le diverse specie chimiche e i parametri cinetici del modello in tabella 3.3.

Specie chimica	Densità di numero iniziale ( $\text{m}^{-3}$ )
e	$1 \times 10^6$
Ar	$2.5 \times 10^{25}$
$\text{Ar}^*$	$1 \times 10^3$
$\text{Ar}^+$	$1 \times 10^3$
$\text{Ar}_2^*$	$1 \times 10^3$
$\text{Ar}_2^+$	$1 \times 10^3$
Temperatura del gas	300 K

Tabella 3.3: Densità di numero iniziale delle specie chimiche e temperatura del gas. Notare come è soddisfatta la neutralità delle cariche, e l'argon iniziale è un valore verosimile a pressione atmosferica.

Sono stati effettuati le simulazioni per le seguenti condizioni:

- campo continuo a 30 Td, in fig. 3.1;
- campo a rampa con slope  $2 \times 10^6$  Td/s, in fig. 3.2;
- campo sinusoidale a 30 Td a frequenza 15 kHz, in fig. 3.3.

### 3.2.3 Analisi e interpretazione dei risultati

Dalla elaborazione in campo continuo (fig. 3.1) apprendiamo, in modo ragionevole, che entrambi i modelli prevedono un transitorio ed una condizione stazionaria, in risposta ad un gradino. Sia il transitorio, sia il punto di equilibrio tra le reazioni dipendono chiaramente dall'intensità del campo, ma si presentano alcune differenze notevoli tra i due modelli. Nel modello di Deconinck si nota immediatamente una crescita esponenziale

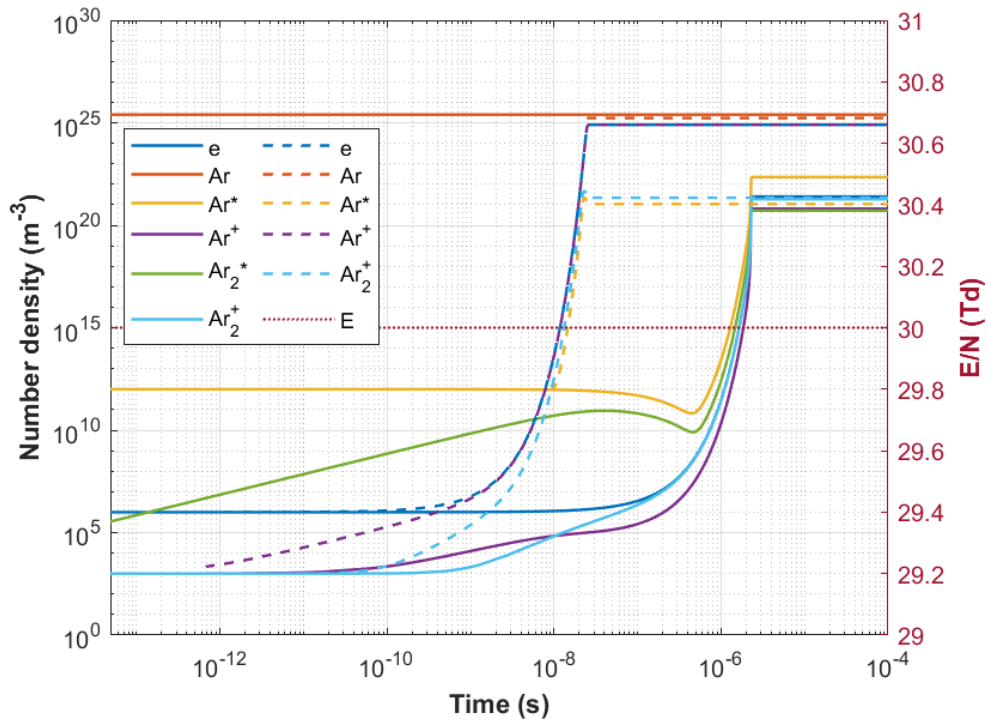


Figura 3.1: Simulazione con campo continuo a 30 Td. Le linee continue si riferiscono al modello di Deconinck, le linee tratteggiate al modello di Pancheshnyi.

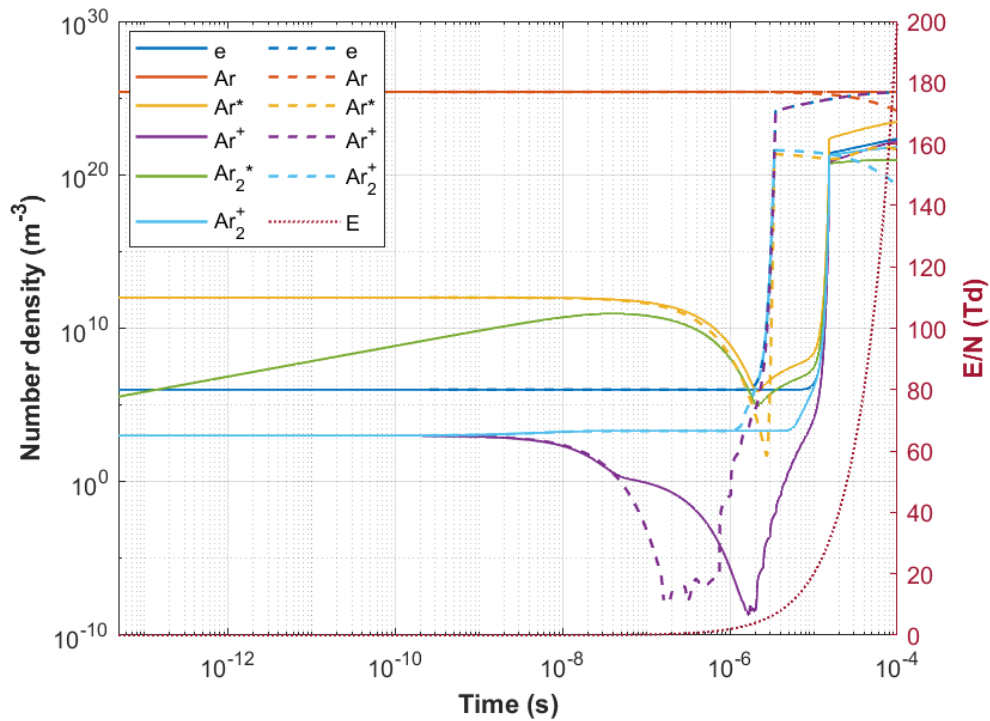


Figura 3.2: Simulazione con campo a rampa con inclinazione  $2 \times 10^6$  Td/s. Le linee continue si riferiscono al modello di Deconinck, le linee tratteggiate al modello di Pancheshnyi.

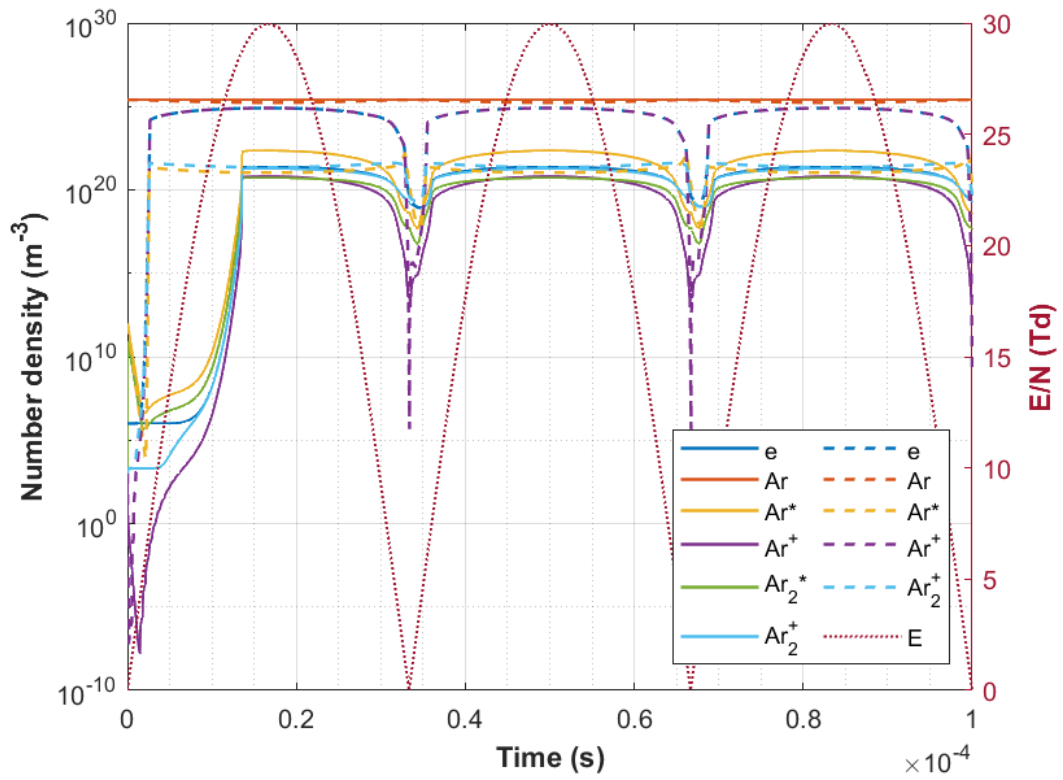


Figura 3.3: Simulazione con campo sinusoidale a 30 Td con frequenza 15 kHz. Le linee continue si riferiscono al modello di Deconinck, le linee tratteggiate al modello di Panchevshnyi.

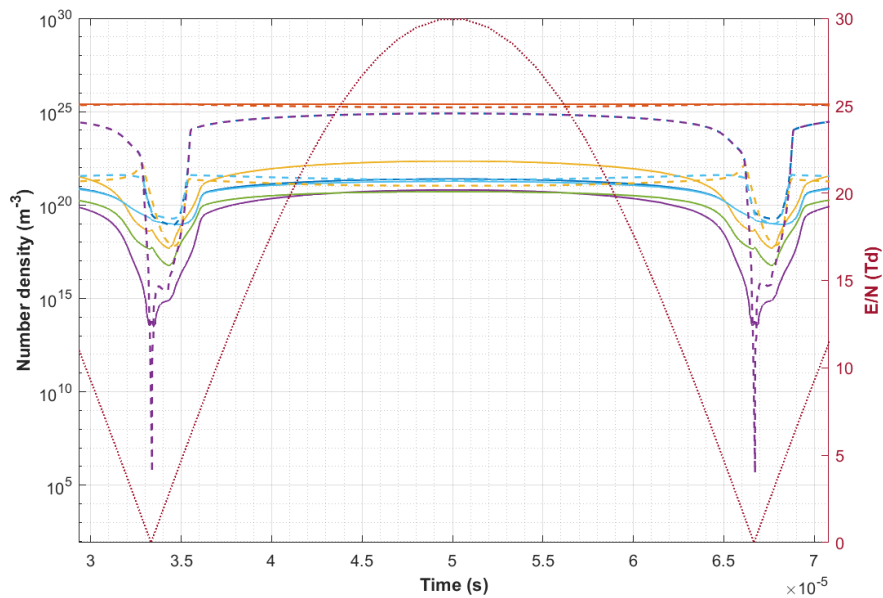


Figura 3.4: Ingrandimento della simulazione a campo sinusoidale (fig. 3.3) di un semiperiodo.

intorno a  $10^{-6}$  s che raggiunge la condizione a regime. Fino a  $10^{-7}$  s vi è una crescita apprezzabile delle specie  $\text{Ar}_2^*$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ar}_2^+$  che si può ricondurre alle concentrazioni iniziali relativamente basse. La crescita estremamente rapida delle specie metastabili e degli elettroni indica che alcune reazioni di eccitazione e di ionizzazione dominano l'evoluzione temporale del sistema. A seguito del transitorio vi è un arresto estremamente marcato, indice del fatto che alcune reazioni di ricombinazione diventino rilevanti solo una volta raggiunto una certa densità delle specie. Nel modello di Pancheshnyi si osserva una crescita lineare dell' $\text{Ar}^+$  a causa delle reazioni P2 e P3 e solo in minima parte dalla P5 dato che  $\text{Ar}_2^+$  non diminuisce. Allo stesso modo del modello di Deconinck, il modello di Pancheshnyi espone una rapida crescita delle specie ma al tempo  $10^{-8}$  s; la seconda differenza si presenta a regime dove le specie  $\text{Ar}^*$  e  $\text{Ar}_2^+$  sono paragonabili al primo modello, mentre l'elettrone e lo ione  $\text{Ar}^+$  raggiungono  $10^{25} \text{ m}^{-3}$ , valori che indicano un plasma ad alto grado di ionizzazione.

Dal risultato del campo a rampa (fig. 3.2) è possibile apprezzare il comportamento dei due modelli per un elevato range di campo. Inizialmente le specie instabili decadono per assenza di campo, successivamente si raggiunge un nuovo equilibrio relativamente stabile per entrambi i modelli. Nel modello di Deconinck le specie sono maggiormente stabili alle variazioni di campo con densità compresa tra  $10^{21} \text{ m}^{-3}$  e  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ ; nel modello di Pancheshnyi per elevati valori di campo  $\text{Ar}$  e  $\text{Ar}_2^+$  diminuiscono ulteriormente e aumentano  $\text{Ar}^*$  e  $\text{Ar}^+$ .

Nella prova a campo sinusoidale (fig. 3.3) si osserva la risposta periodica dei due modelli e la loro capacità di mantenere le specie instabili anche in assenza di campo. Risulta evidente il decadimento dello ione  $\text{Ar}^+$  del modello di Pancheshnyi. Tutte le specie ad eccezione dell' $\text{Ar}$  decadono in assenza di campo, ma entrambi i modelli concordano sul fatto che lo ione  $\text{Ar}^+$  sia la specie maggiormente instabile. Si osserva nuovamente l'elevata differenza temporale dei modelli.

**Analisi di sensitività** Tramite un approccio di 'Sensitivity analysis' è stato valutato l'impatto che ciascuna reazione ha singolarmente sull'evoluzione del sistema. Nel modello di Deconinck le reazioni D5, D6, D7, D10, D14 sono risultate non rilevanti in tutte le prove, se escluse singolarmente; alcune reazioni, in particolare la D4 e la D9, pur non influenzando la densità di numero a regime, si è osservato aumentare il tempo di decadimento dell' $\text{Ar}^+$  in assenza di campo nella prova a campo sinusoidale. Le reazioni rimanenti sono risultate fondamentali per la produzione corretta e sostenuta di alcune specie (D2 per  $\text{Ar}^*$ , D3 per  $\text{Ar}^+$ , D11 per  $\text{Ar}_2^*$ ) oppure svolgono un ruolo nell'evoluzione del sistema:

- la D8 limita superiormente le specie e ed  $\text{Ar}_2^+$  ed inferiormente  $\text{Ar}_2^*$ , a regime;
- la D12 sostiene la produzione di  $\text{Ar}_2^+$  nel transitorio ma diminuisce la densità di due ordini di grandezza e aumenta meno di un ordine di grandezza le altre specie a regime;
- la D13 consuma  $\text{Ar}_2^*$  nel transitorio;
- la D15 è perlopiù irrilevante, in quanto si osservano piccole differenze (un ordine di grandezza) per elevati valori di campo ( $> 150 \text{ Td}$ );
- la D16 presenta effetti evidenti a regime, dato che senza di essa l' $\text{Ar}^+$  raggiunge la densità di  $10^{25} \text{ m}^{-3}$ ;

Nel modello di Pancheshnyi le reazioni P5, P6 sono risultate trascurabili in tutte le prove. Le reazioni P1 e P2 sono state fondamentali per la produzione di  $\text{Ar}^*$  e  $\text{Ar}^+$ , rispettivamente, mentre il resto delle reazioni ha avuto i seguenti ruoli:

- la P3 riduce l' $\text{Ar}^*$  a regime e l' $\text{Ar}_2^+$  ad elevati valori di campo (si può spiegare essere una conseguenza di una minore densità di  $\text{Ar}^*$  e la reazione P6; questo ci dice anche che la reazione P6 diventa rilevante ad alti valori di  $\text{Ar}^*$ );
- la P4 impedisce la formazione di un plasma termico dominato dalla specie  $\text{Ar}_2^+$  e in assenza di campo sostiene la specie  $\text{Ar}^*$  aumentandone il tempo di decadimento;
- la P7 è fondamentale per limitare una densità eccessiva di  $\text{Ar}^+$  e la formazione di un plasma termico;
- in assenza della P8, l' $\text{Ar}^*$  non decade durante il transitorio della prova a rampa. Si tratta di una reazione perlopiù trascurabile nelle nostre prove;
- la P9 sostiene la produzione di  $\text{Ar}_2^+$  e in minore portata l' $\text{Ar}^*$  (si spiega con la reazione P4);

**Confronto tra coefficienti di reazione** Confrontando i coefficienti di reazione delle reazioni comprese da entrambi i modelli, otteniamo nelle condizioni di 30 Td costanti:

N°	Reazione	Deconinck	Pancheshnyi	Unità di misura
D8 - P4	$e + \text{Ar}_2^+ \longrightarrow \text{Ar}^* + \text{Ar}$	$2.2 \times 10^{-14}$	$2.9 \times 10^{-14}$	$\text{m}^3/\text{s}$
D7 - P7	$\text{Ar}^+ + 2e \longrightarrow \text{Ar} + e$	$1.9 \times 10^{-41}$	$1.9 \times 10^{-41}$	$\text{m}^6/\text{s}$
D12 - P9	$\text{Ar}^+ + 2\text{Ar} \longrightarrow \text{Ar}_2^+ + \text{Ar}$	$2.5 \times 10^{-43}$	$2.6 \times 10^{-43}$	$\text{m}^6/\text{s}$

Tabella 3.4: Coefficienti di reazione delle reazioni comuni. Per una semplice stima è stato utilizzato il valore di  $T_e = 3.922 \text{ eV}$  corrispondente al campo  $E = 30.36 \text{ Td}$ .

La differenza tra i coefficienti di reazione tra le reazioni presentate non è significativa e non spiega la differenza tra i due modelli.

**Il ruolo dell' $\text{Ar}_2^*$**  Vi è una differenza fondamentale tra i due modelli: la presenza di  $\text{Ar}_2^*$ . Tale specie chimica potrebbe influire sull'equilibrio dei due modelli e di conseguenza potrebbe spiegare le ampie differenze tra i risultati ottenuti. Tuttavia, osservando le reazioni che sfruttano tale specie per derivarne altre (D10, D13, D14, D15) solo D13 ha un ruolo non marginale. Osservando le reazioni significative che coinvolgono  $\text{Ar}_2^*$  si giunge a



che sono la D11 e D13. In condizione di equilibrio si ha un bilancio tra la produzione e il consumo di  $\text{Ar}_2^*$  e pertanto l'effetto netto è la diseccitazione di un atomo di  $\text{Ar}^*$ . Risulta difficile supporre che tale risultato possa alterare l'equilibrio dell'intero sistema, quindi si conclude che la specie metastabile  $\text{Ar}_2^*$  non sia la principale responsabile della disuguaglianza delle densità di numero.

I ragionamenti superiori non dimostrano, ma suggeriscono con relativa sicurezza che la discrepanza tra i risultati va ricondotta alle reazioni in esame e ai corrispondenti coefficienti di reazione. Una simile conclusione denota che l'impiego di modelli globali va effettuato con consapevolezza delle reazioni e dei coefficienti nell'intervallo di confidenza con cui questi sono noti.

# Capitolo 4

## Conclusioni

In questo elaborato abbiamo affrontato la tematica dei plasmi freddi, studiando la loro fisica. A partire dal mondo microscopico abbiamo definito grandezze fondamentali per i plasmi quali la lunghezza di Debye, la frequenza acustica e la velocità del plasma. Successivamente abbiamo trattato il plasma ad un livello superiore, cioè l'interazione tra particelle o collisioni, utili alla produzione di specie ioniche. Abbiamo definito la sezione d'urto e il libero cammino medio e valutato le tipologie di collisione elettrone-neutro (elastiche, anelastiche, superelastiche, attaccamento elettronico). Le più interessanti per fini pratici sono le collisioni che portano a ionizzazione, pertanto abbiamo esplorato i diversi meccanismi di ionizzazione e ricombinazione.

Abbiamo riportato le tipologie di plasma jet e le loro principali applicazioni proposte dalla ricerca. Per iniziare abbiamo definito le variabili che influenzano le proprietà del plasma prodotto (geometria, gas utilizzato, eccitazione in frequenza), e di conseguenza anche il suo comportamento e l'effetto sulla materia. In ambito biomedico abbiamo menzionato le tipologie di sorgenti al plasma più note (kinpen e DBD) e le problematiche a pressione atmosferica. In compenso ad una maggiore complessità vi sono le potenzialità offerte dai plasma jet, che tramite la formazione di specie chimiche reattive (generalmente ROS e RNS) offrono un effetto biologico interessante. Ricordiamo brevemente che le applicazioni di plasmi freddi sono la sterilizzazione e disattivazione microbica e le agevolazioni rispetto ad altre procedure (agevolazioni economiche, di sicurezza ad esempio rispetto alla sterilizzazione con radiazioni, e di compatibilità coi polimeri); impieghi di terapia contro alcune malattie e ferite (distruzione di fibre amiloidi, coagulazione sanguigna, trattamento di ferite e distruzione di cellule neoplasiche).

Infine sono state effettuate elaborazioni numeriche di due diversi modelli con l'obiettivo di caratterizzare al meglio i plasmi. La complessità dei modelli cinetici e le incertezze nelle stime dei parametri caratterizzanti il sistema sono un aspetto fondamentale al fine di ottenere risultati attendibili. Nel caso presentato, i modelli di Deconinck e di Pancheshnyi tentano di descrivere il plasma tenendo conto degli stati eccitati in modo aggregato; questi modelli hanno riportato dati differenti in diverse condizioni di campo e si è concluso che le differenze sono da attribuire alle reazioni considerate e ai rispettivi coefficienti di reazione. Dato l'impatto che tali modelli potrebbe avere sulle tecnologie e possibilità future sono auspicabili ulteriori studi che approfondiscano questa tematica.





# Bibliografia

- [1] F. F. Chen and J. P. Chang, *Lecture notes on principles of plasma processing*. Plenum/Kluwer Publishers, 2002.
- [2] R. G. Jahn, *Physics of electric propulsion*. McGraw-Hill, 1968.
- [3] J. Winter, R. Brandenburg, and K.-D. Weltmann, “Atmospheric pressure plasma jets: an overview of devices and new directions,” *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 24, no. 6, p. 064001, 2015.
- [4] H. Lee, G. Park, Y. Seo, Y. Im, S. Shim, and H. Lee, “Modelling of atmospheric pressure plasmas for biomedical applications,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, no. 5, p. 053001, 2011.
- [5] M. Laroussi, “Low-temperature plasma jet for biomedical applications: a review,” *IEEE transactions on plasma science*, vol. 43, no. 3, pp. 703–712, 2015.
- [6] J. L. Walsh, J. Shi, and M. G. Kong, “Contrasting characteristics of pulsed and sinusoidal cold atmospheric plasma jets,” *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 17, 2006.
- [7] J. L. Walsh and M. G. Kong, “Contrasting characteristics of linear-field and cross-field atmospheric plasma jets,” *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 11, 2008.
- [8] G. Fridman, M. Peddinghaus, M. Balasubramanian, H. Ayan, A. Fridman, A. Gutsol, and A. Brooks, “Blood coagulation and living tissue sterilization by floating-electrode dielectric barrier discharge in air,” *Plasma Chemistry and plasma processing*, vol. 26, pp. 425–442, 2006.
- [9] G. Fridman, A. Shereshevsky, M. M. Jost, A. D. Brooks, A. Fridman, A. Gutsol, V. Vasilets, and G. Friedman, “Floating electrode dielectric barrier discharge plasma in air promoting apoptotic behavior in melanoma skin cancer cell lines,” *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 27, pp. 163–176, 2007.
- [10] C.-S. Ha, J.-Y. Choi, D.-H. Kim, C.-H. Park, H. J. Lee, and H.-J. Lee, “Properties of dielectric-barrier-free atmospheric pressure microplasma driven by submicrosecond dc pulse voltage,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 6, 2009.
- [11] S. U. Kalghatgi, G. Fridman, M. Cooper, G. Nagaraj, M. Peddinghaus, M. Balasubramanian, V. N. Vasilets, A. F. Gutsol, A. Fridman, and G. Friedman, “Mechanism of blood coagulation by nonthermal atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma,” *IEEE Transactions on plasma science*, vol. 35, no. 5, pp. 1559–1566, 2007.

- [12] N. Barekzi and M. Laroussi, “Fibroblast cell morphology altered by low-temperature atmospheric pressure plasma,” *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 42, no. 10, pp. 2738–2739, 2014.
- [13] T. Nosenko, T. Shimizu, and G. Morfill, “Designing plasmas for chronic wound disinfection,” *New Journal of Physics*, vol. 11, no. 11, p. 115013, 2009.
- [14] M. Keidar, R. Walk, A. Shashurin, P. Srinivasan, A. Sandler, S. Dasgupta, R. Ravi, R. Guerrero-Preston, and B. Trink, “Cold plasma selectivity and the possibility of a paradigm shift in cancer therapy,” *British journal of cancer*, vol. 105, no. 9, pp. 1295–1301, 2011.
- [15] M. Keidar, “Plasma for cancer treatment,” *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 24, no. 3, p. 033001, 2015.
- [16] N. Barekzi and M. Laroussi, “Dose-dependent killing of leukemia cells by low-temperature plasma,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45, no. 42, p. 422002, 2012.
- [17] T. Deconinck and L. L. Raja, “Modeling of mode transition behavior in argon micro-hollow cathode discharges,” *Plasma processes and polymers*, vol. 6, no. 5, pp. 335–346, 2009.
- [18] S. Pancheshnyi, B. Eismann, G. Hagelaar, and L. Pitchford, “Zdplaskin: a new tool for plasmachemical simulations,” *Bulletin of the American Physical Society*, vol. 53, 2008.