

Prov. T/20-196

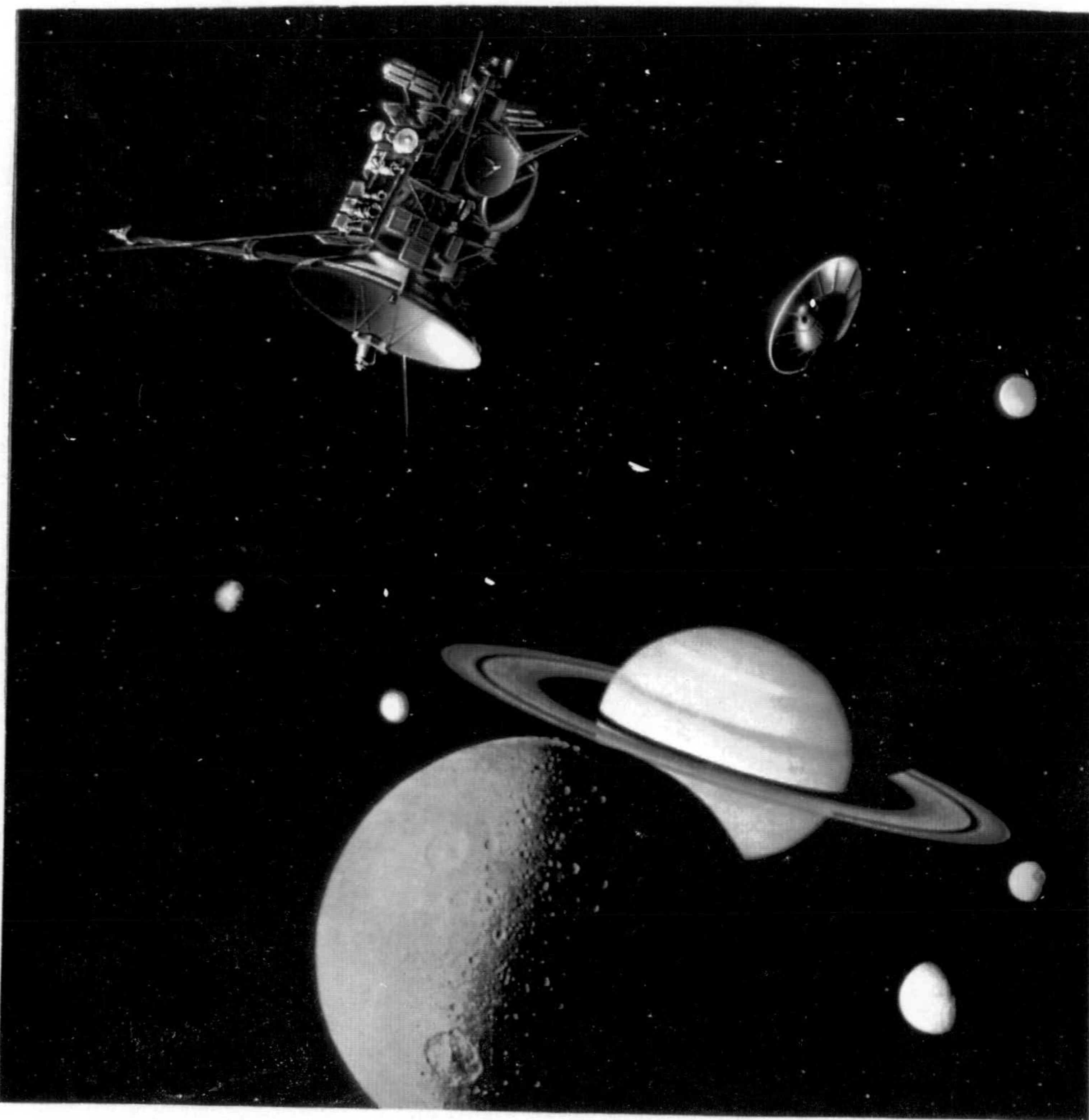
FACULTAD DE CIENCIAS - SECCIÓN DE FÍSICAS

UNIVERSIDAD DE GRANADA

INSTITUTO DE ASTROFÍSICA DE ANDALUCÍA

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

ESTUDIO FOTOQUÍMICO DE LOS COMPONENTES
NEUTROS DE LA ATMÓSFERA DE TITÁN



TESIS DOCTORAL PRESENTADA POR

LUISA MARÍA LARA LÓPEZ

GRANADA 1993

†
17
30

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 10 SET. 1992
ENTRADA NUM. 1202

INSTITUTO DE ASTROFÍSICA DE ANDALUCÍA
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

**ESTUDIO FOTOQUÍMICO DE LOS COMPONENTES
NEUTROS DE LA ATMÓSFERA DE TITÁN**

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
Nº documento 619690617
Nº Copia 21243852

LUISA MARÍA LARA LÓPEZ

Tesis doctoral

UNIVERSIDAD DE GRANADA

1993

UNIVERSIDAD DE GRANADA
6 SET. 1993
COMISION DE DOCTORADO

ESTUDIO FOTOQUÍMICO DE LOS COMPONENTES
NEUTROS DE LA ATMÓSFERA DE TITÁN

Visado en Granada a
3 de Septiembre de 1993



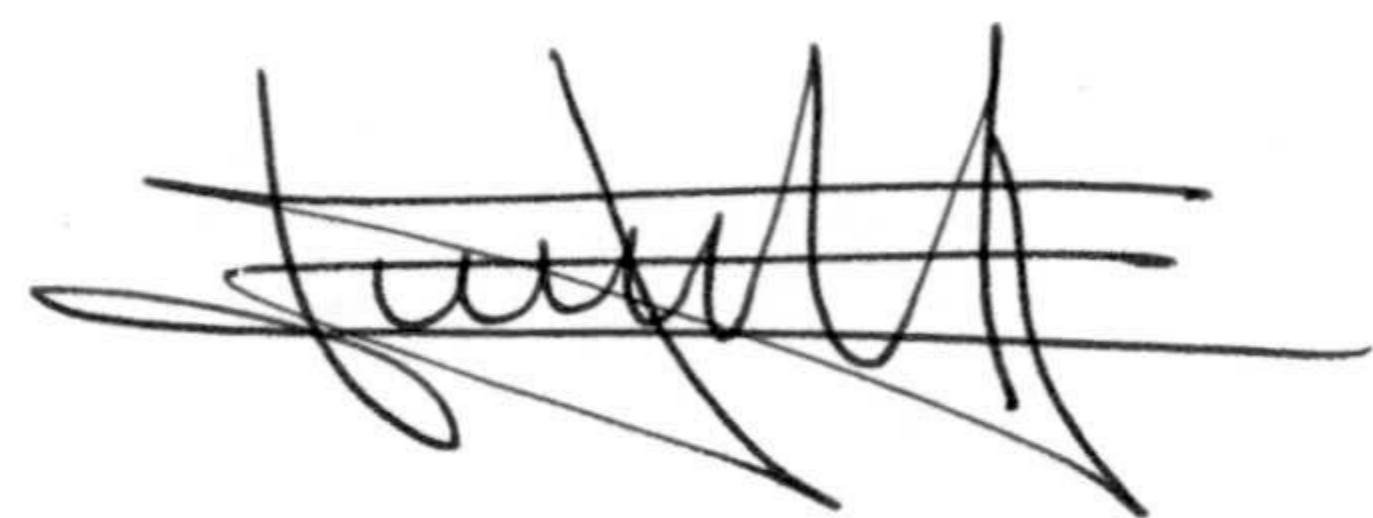
Director de la Tesis:
Dr. D. Rafael Rodrigo Montero,
Investigador Científico del C.S.I.C.



Tutor:
Dr. D. Antonio Molina Cuevas,
Catedrático de Física Aplicada.
Universidad de Granada.

Memoria presentada para
optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS

Granada, a 3 de Septiembre de 1993



Fdo. Luisa María Lara López
Licenciada en Ciencias Físicas



ÍNDICE

Agradecimientos	iv
Dedicatoria	vi
Introducción	1
1.Planteamiento general	17
1.1 Procesos químicos y de transporte	19
1.2 Modelos fotoquímicos	24
1.3 Formulación teórica: ecuaciones	29
1.4 Condiciones frontera	35
2. Estructura térmica	37
2.1 Limitaciones sobre la composición	38
2.2 Variaciones latitudinales y longitudinales	49
3. Procesos fotoquímicos y de condensación	53
3.1 Tiempos característicos	54
3.2 Cálculo de los coeficientes de fotodisociación	56
3.3 Procesos fotoquímicos	83
3.4 Aerosoles, procesos de condensación y depósitos sobre la superficie	117

4. Procesos importantes en la alta atmósfera	162
4.1 Interacción con la magnetosfera de Saturno	163
4.2 Flujo de meteoritos	196
5. Procesos de transporte	204
5.1 Difusión molecular	207
5.2 Escape de H y de H ₂ . Formación del toro	212
5.3 Transporte turbulento	219
6. Análisis de las concentraciones	230
6.1 Hidrocarburos	231
6.2 Compuestos oxigenados	277
6.3 Compuestos nitrogenados	287
Conclusiones	308
Referencias	312

Agradecimientos

Quiero agradecer a mis padres y a mi hermano el interés que siempre han mostrado por mi trabajo.

A mi amigo Rafael Rodrigo, quien también ha sido mi director de tesis. Gracias por confiar en mí el desarrollo de este ambicioso trabajo. Durante estos 4 años me ha enseñado a desenvolverme en todo el entorno que supone una carrera científica, y a sentirme capaz de iniciar, por mí misma, el resto de mi labor investigadora.

A todos mis amigos-compañeros de la Unidad Estructural de Investigación Sistema Solar. Con ellos he discutido muchas veces, me han resuelto muchas dudas, a la vez que han despertado en mí la curiosidad por conocer más de sus campos de investigación y hacer converger mi labor investigadora hacia las suyas.

También quiero agradecer a mi tutor en la Universidad, Antonio Molina, el hecho de ser él quien me presentara a los miembros de este grupo, y del que luego formé parte. En esta pequeña fase de mi vida intervino de forma decisiva Félix Carrique. Gracias Félix.

A todo el personal del Instituto de Astrofísica de Andalucía. Una gran parte de ellos se han convertido en buenos amigos, con quienes he compartido muchas horas dentro y fuera del lugar de trabajo.

Una especial mención se merecen todas aquellas personas que conocí durante mis estancias en el "Observatoire de Paris" y en el "Max-Planck Institute fuer Aeronomie". Una buena amistad con Emmanuel Lellouch y Bruno Bézard se forjó entonces y se sedimenta día a día. Con ellos he tenido largas conversaciones sobre

las atmósferas de los planetas del Sistema Solar y sobre todo, de Titán. Un especial agradecimiento es para Athena Coustenis y Eric Chassefière, quienes siempre me han dado inteligentes sugerencias para la mejora del modelo. No se me podía olvidar Wing-H. Ip y Marek Banaszkiewicz, quienes me iniciaron en el estudio de la ionosfera de Titán y la magnetosfera de Saturno, descubriendo un campo apasionante de investigación. También merece una mención especial Ralph D. Lorenz. Gracias a él he descubierto lo interesante que puede ser trabajar sobre la parte más desconocida de Titán: su superficie, y ha hecho nacer en mi el reto de desarrollar el modelo hasta esos niveles atmosféricos, así como estudiar aquellos procesos importantes en la interfase.

También una especial mención va para las personas involucradas en el Proyecto Cassini-Huygens que he conocido en congresos y reuniones científico-técnicas a lo largo de estos 3 años.

Sinceramente, gracias a todos y cada uno de ellos.

Finalmente, quiero agradecer al Plan Nacional de Investigación del Espacio la concesión de la Beca Pre-Doctoral que me ha permitido elaborar esta tesis, al Instituto de Astrofísica de Andalucía por haber puesto a mi disposición todos sus medios y al Departamento de Post-Grado del Consejo Superior de Investigaciones Científicas por haberme concedido varias ayudas para estancias breves en el extranjero.

A mi hermano

INTRODUCCIÓN

1



La comprensión y explicación físico-química de nuestro sistema planetario siempre ha sido un gran reto para la comunidad científica. Mientras que hoy en día y, en general, se aceptan los modelos existentes para explicar la formación de planetas a partir de la nebulosa solar, la explicación de la diversidad de satélites que rodean a estos planetas aún deja abiertas muchas preguntas con difícil respuesta completamente satisfactoria para todos. Así, se puede decir que no existe un modelo general que explique la formación de tan variada gama de satélites en nuestro Sistema Solar y eso es debido a la diversidad de condiciones iniciales que han coexistido.

La mayor parte de los satélites de los planetas gigantes (Júpiter y Saturno) fue descubierta en el transcurso de los siglos XVII al XIX. Titán, el sexto satélite de Saturno, fue descubierto por el astrónomo holandés Christian Huygens el 25 de Marzo de 1655. A principios de este siglo (1908), Comas Solá observó su oscurecimiento hacia el limbo, lo cual indica la existencia de una atmósfera. Desde entonces, su origen, interior y, principalmente la posesión de atmósfera, hacen de él un cuerpo singular dentro del Sistema Solar. Unos años más tarde, en 1944, otro astrónomo holandés, Gerard Kuiper descubrió bandas de absorción de metano en el infrarrojo cercano dando pie a una gran actividad científica para el estudio y comprensión de este cuerpo. Este periodo de estudio tuvo su fase culminante a primeros de los 80 con todos los datos suministrados por los vehículos espaciales Voyager 1 y 2, tras una década de preparación de su encuentro con Titán.

Titán debe ser clasificado como uno de los grandes objetos helados en el Sistema Solar exterior. Otros miembros dentro de esta clasificación son Ganímedes y Calixto, satélites de Júpiter, Tritón de Neptuno y el sistema Plutón-Caronte. Lo que sí se conoce con certeza sobre estos cuerpos es que están compuestos de una mezcla de hielo y roca. Ahora bien, el hielo de agua puede contener otro tipo de materiales congelados y gases atrapados durante la formación del satélite. El tipo

de gases adheridos depende de la distancia heliocéntrica y también de la distancia al planeta al cual pertenecen y así, las variaciones en la densidad de éstos se asocian a las distintas regiones donde se formaron dentro de la sub-nebulosa planetaria. Así por ejemplo, Io y Europa, situados más cercanos a Júpiter, son más densos que Ganímedes y Calixto más distantes del planeta y con una composición similar a Titán. Los satélites más ricos en compuestos volátiles se formaron lejos del planeta y por tanto en regiones frías. El calor de formación de Saturno fue menor que el de Júpiter y esta clara distinción entre satélites rocosos interiores y satélites helados exteriores, no se encuentra en el Sistema Saturniano, donde se pueden encontrar cuerpos helados desde los sistemas de anillos hasta Phoebe, el satélite más exterior. Sin embargo, otros compuestos, asociados a los hielos en estos cuerpos, debieran reflejar el hecho que el planeta en el centro del sistema fue caliente cuando se formó. Por lo tanto, es de esperar que sustancias como CH_4 , NH_3 , N_2 , CO y Ar hayan estado presentes e incluso hayan sido más dominantes en los materiales que dieron lugar a los satélites más distantes.

Una de las preguntas básicas que nos surge es: ¿Por qué Titán tiene atmósfera? Las temperaturas más bajas del Sistema Saturniano, comparadas con aquellas de Júpiter, podrían explicar por qué Titán tiene una atmósfera, mientras que Ganímedes y Calixto no, a pesar de que los tres satélites poseen similares densidades (1.881 g cm^{-3} , 1.94 g cm^{-3} y 1.86 g cm^{-3} , respectivamente) y tamaños. Estudios realizados en el laboratorio han revelado que el hielo que cristaliza pierde capacidad para atrapar y retener gases. De hecho, por encima de 135 K , los gases que han sido atrapados en la estructura cristalina, o adheridos sobre la superficie, abandonan el hielo con mucha facilidad. En otras palabras, si el hielo que formó Ganímedes y Calixto solidificó a temperaturas muy bajas (inferiores a 135 K), pero se calentó luego por encima de este valor crítico, su contenido en gas sufrió una drástica reducción. Esto es lo que aparentemente sucedió a la materia que sirvió como sustrato sólido para estos dos satélites; antes de acumularse, perdieron

los gases que podían ser liberados. En el caso de Titán, formado lejos de Saturno ($20.5 R_S$), la temperatura del entorno permaneció por debajo de 135 K, lo cual permitió a los gases seguir adheridos al hielo durante su formación. Posteriormente, los procesos de acreción generaron el calor suficiente como para que esos gases se liberaran y reaccionaran entre sí para dar lugar a una atmósfera primitiva. El decaimiento radioactivo de la composición rocosa de Titán habría dado lugar además a una diferenciación del cuerpo sólido, produciéndose un núcleo denso y rocoso, rodeado por mantos de hielo de distinta composición. Este decaimiento radioactivo también habría producido calor, dando lugar a una segunda atmósfera procedente de degasificación de material sólido, de forma totalmente similar a los procesos que han tenido lugar en las de Marte, Venus y la propia Tierra. Pero, ¿cuál fue ese material? La densidad media igual a 1.881 g cm^{-3} indica que puede estar ligeramente enriquecido en silicatos cuando se compara con un cuerpo que se formara a partir de una porción de la nebulosa solar. Si Titán se formó a temperaturas bajas, pudo haber incorporado otra clase de hielos con una densidad similar a la del hielo de agua (como por ej. $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{CH}_4\text{-nH}_2\text{O}$) además de compuestos de roca (silicatos e hierro), alcanzando un 48% en la proporción de hielo-roca.

Antes de las misiones Voyager, las observaciones desde tierra habían proporcionado escasa información. Ya que es un hecho excepcional la presencia de la atmósfera identificada por Comas Solá (1908) y Gerard Kuiper (1944), el principal objetivo científico se enfocó en determinar la composición de ésta, además de intentar conocer las condiciones de presión y temperatura existentes. De 1972 a 1979 varios grupos de científicos (Trafton, 1972, 1974; Lutz *et al.*, 1976; Fink y Larson, 1979) concentraron sus esfuerzos en la estimación de la abundancia del metano a partir de observaciones hechas en la región espectral comprendida entre 1 y $2 \mu\text{m}$. Considerando una atmósfera pura de metano, se obtenía una columna integrada de número de partículas igual a $5.3 \times 10^{24} \text{ cm}^{-2}$, 10 veces superior a

la primera estimación hecha por Kuiper. Sin embargo, las observaciones también podían ser explicadas si una gran cantidad de algún gas no detectado estuviese presente produciendo un ensanchamiento en las bandas de metano, dando lugar a la misma absorción pero con menos metano. En este caso, el metano sería un constituyente minoritario. De acuerdo con estas dos posibilidades, los modelos que se elaboraron no estaban de acuerdo o bien sobre el principal compuesto o bien sobre la temperatura y la presión existentes.

Todos estos modelos se podían unir en dos grupos: Danielson *et al.* (1973) y, posteriormente, Caldwell (1977) realizaron estudios en los que se apoyaba al metano como constituyente mayoritario y se predecía una $T=86$ K y $p=20$ mbar en la superficie, así como una inversión térmica en niveles más altos de la atmósfera. El otro modelo, representativo del segundo grupo, fue llevado a cabo en 1978 por Hunten. Éste se basaba en que la disociación del amoníaco debía producir grandes cantidades de N_2 (transparente en el visible y en el infrarrojo) dando lugar a $T=200$ K y $p=20$ bares en la superficie. Este modelo, como se demostró posteriormente, era esencialmente correcto si se trasladaba a niveles de $p=1.5$ bares.

La respuesta a la pregunta de la naturaleza de Titán es una combinación de los dos modelos existentes antes de Voyager, como se demostró posteriormente gracias al encuentro de Voyager 1 con el Sistema Saturniano, que tuvo lugar el 12 de Noviembre de 1980 a una distancia de 4000 km de la superficie de Titán. Nueve meses más tarde, Voyager 2 sobrevoló el satélite a una distancia 100 veces superior, con lo que la mayor parte de la información que tenemos hoy en día es debida a Voyager 1.

Gracias a este vehículo espacial, se determinó un valor preciso del radio del satélite, 2575 ± 2 km y se establecieron las principales propiedades de Titán (ver la Tabla 1). Bajo las condiciones de presión y temperatura en la superficie mencionadas en la tabla, es probable la existencia de metano líquido cuya precipitación

podría dar lugar a la formación de océanos (Lunine *et al.*, 1983; Lunine, 1985, 1990, 1993; Lunine y Stevenson, 1985; Lunine y Rizk, 1989) y/o lagos (Muhleman *et al.*, 1990; Griffith *et al.*, 1991; Grossman *et al.*, 1991; Grossman y Muhleman, 1992; Griffith, 1993; Lemmon *et al.*, 1993; Noll y Knacke, 1993), mientras que en la troposfera, las nubes de metano podrían precipitar, dando lugar a un aporte continuo al océano. Pero, el grado de saturación en la baja atmósfera es aún desconocido.

Las medidas de ocultación de radio junto con el análisis de los espectros en el ultravioleta y en el infrarrojo proporcionaron muchas sorpresas acerca de la envoltura gaseosa del satélite. El nitrógeno molecular, detectado por el "Ultraviolet Spectrometer" (UVS), es el componente mayoritario de la atmósfera con una proporción del $\sim 90\%$. De esta forma, el metano se convertía en un constituyente minoritario, con una abundancia comprendida entre el 2% y el 8%. Los experimentos de radio ocultación llevados a cabo por el instrumento "Radio Subsystem" (RSS) suministraron información acerca de las variaciones del cociente T/μ cerca del ecuador, en el intervalo comprendido entre 0 y 200 km, siendo μ la masa molecular media. Lindal *et al.* (1983) tradujeron estos datos en perfiles de concentración. Esta información, junto con el análisis de los espectros en el infrarrojo, limitan la variación de μ al intervalo $28.7 < \mu < 29.4$, implicando la presencia de compuestos más pesados que el nitrógeno, para una temperatura en la superficie de 94 ± 2 K y presión ~ 1.5 bares (Tyler *et al.*, 1981; Hanel *et al.*, 1981). La variación de T con la altura muestra una doble inversión. Así, la temperatura disminuye suavemente hasta alcanzar un mínimo de 71.4 K en la tropopausa, situada a 42 km, para después aumentar hasta alcanzar 176 K en la estratopausa, localizada en torno a los 250 km. Aunque no hay datos fiables a alturas superiores para determinar un perfil de temperatura, recientes estudios (Yelle, 1991) sitúan una mesopausa a los 585 km con $T=152$ K.

El espectrómetro infrarrojo IRIS ("Infrared Interferometer Spectrometer")

también estudió la estructura de la atmósfera. Este instrumento tomó gran cantidad de espectros, a distintas latitudes, que confirmaron la presencia de N_2 como el gas mayoritario y de otros constituyentes minoritarios no detectados anteriormente, aunque su existencia había sido predicha en base a modelos fotoquímicos. Estos compuestos fueron: hidrógeno molecular (H_2), dióxido de carbono (CO_2), moléculas orgánicas más complejas como acetileno (C_2H_2), etileno (C_2H_4), etano (C_2H_6), metilacetileno (CH_3C_2H), propano (C_3H_8), diacetileno (C_4H_2), cianuro de hidrógeno (HCN), importante molécula prebiótica, cianoacetileno (HC_3N) y cianógeno (C_2N_2). La presencia de CO fue supuesta en base a modelos fotoquímicos, aunque finalmente el monóxido de carbono se detectó mediante observaciones desde tierra (Paubert *et al.*, 1984; Marten *et al.*, 1988).

Por otro lado, las imágenes tomadas por las cámaras a bordo de Voyager 1 mostraron que Titán está completamente cubierto por una espesa niebla que impide ver su superficie y confirmaron la presencia de aerosoles en la atmósfera. La diferencia de color entre el hemisferio norte y el sur, también detectada por esta cámara, se asoció a una diferencia en la concentración y composición de estos aerosoles. Éstos se producen fundamentalmente en la alta atmósfera gracias a la fotoquímica de metano-nitrógeno que tiene lugar por fotólisis en el ultravioleta y por impacto de electrones energéticos. Por tratarse de hidrocarburos insaturados y compuestos nitrogenados con gran facilidad de condensación, los aerosoles pueden estar compuestos de un núcleo complejo sólido envuelto por otras moléculas que se han adherido a él a medida que éste es difundido a alturas inferiores donde la temperatura es menor. Estas partículas sólidas así formadas quedan suspendidas en la estratosfera, produciendo el color naranja que presenta la atmósfera.

Una vez que se tenía un notable conocimiento de las condiciones físicas y de los constituyentes de la atmósfera de Titán, se inició una enorme labor investigadora para poder explicar el origen de los compuestos mayoritarios y minoritarios

más abundantes (Miller, 1961; Lewis, 1973; Atreya *et al.*, 1978; Lewis y Prinn, 1980, Prinn y Fegley, 1981). El estudio del origen del N_2 sobre Titán requiere una discusión detallada. Se pueden prever tres posibles mecanismos para explicar la presencia de una masiva atmósfera de N_2 en Titán.

- 1) Captura directa de N_2 de la nebulosa solar o de la nebulosa proto-Saturniana,
- 2) devolatilización de hielos que contenían nitrógeno condensado de la nebulosa: modelo de clatratos-hidratos, y
- 3) fotólisis de NH_3 presente en las primeras fases de acreción.

Si Titán hubiese capturado su atmósfera de la nebulosa solar circundante, uno esperaría encontrar una gran cantidad de Ne en ella. Ya que la abundancia cósmica relativa de neón y nitrógeno atómico es próxima a la unidad, ello implicaría una composición atmosférica del 67% de Ne y del 33% de N_2 . El hecho de que el peso molecular de la atmósfera sea ~ 28 unidades de masa atómica (u.m.a.) y no próximo a 22 u.m.a., demuestra que éste no es el caso. Esto apoya la hipótesis de que la atmósfera de Titán representa una devolatilización de los hielos y material rocoso que acretaron para formar el satélite. Además, si el N_2 procediera del medio, ello indicaría que los planetesimales contenían más nitrógeno molecular que amoníaco, en contradicción con las abundancias previstas para la sub-nebulosa de Saturno.

En lo que se refiere al segundo mecanismo, ya se ha apuntado la posibilidad de que CH_4-nH_2O fuera parte del material constituyente del satélite. Si la temperatura nebular a la distancia orbital de Titán estaba por debajo de 60 K, la formación del satélite ocurrió con la condensación de N_2 como N_2-H_2O , con posibilidad de que estos hielos también incorporaran CO, CO_2 y Ar, siendo prácticamente imposible la formación de neon-hidrato, ya que a estas temperatu-

ras la presión de vapor del Ne está por encima de 40 bares e incluso, a 25 K no se ha encontrado evidencia de que este gas sea atrapado por o adherido al hielo (Bar-Nun *et al.*, 1985). Estos clatratos-hidratos, junto con los silicatos de la nebulosa, acretaron para formar Titán. El calentamiento por colisiones y fricción, y posterior calentamiento por radioactividad, liberarían la mayor parte de los gases volátiles que habían sido incorporados en el hielo. El nitrógeno así liberado es estable en la atmósfera. Como vemos, esta posibilidad explica el N₂ de Titán de forma tal que no se requieran fases más calientes del satélite. Sin embargo surgen varias dificultades:

a) Si es correcto que el nitrógeno en la nebulosa estaba en la forma N₂, entonces la razón CH₄:N₂ debiera ser aproximadamente 10. Tan gran reserva de un océano de metano habría eliminado la mayor parte de N₂, porque es altamente soluble en él. Si cambiamos CO por CH₄ en los clatratos, se podría permitir una mayor concentración de nitrógeno ya que CO no forma fácilmente clatratos. Si éste fuese el caso, la concentración de monóxido de carbono y nitrógeno molecular debiera ser similar, mientras que la cantidad medida de CO:N₂ es aproximadamente $\sim 2 \times 10^{-6}$.

b) La devolatilización de clatratos-hidratos debiera liberar argón en un proporción N₂:Ar aproximada a 11, ya que la abundancia de estos elementos en la nebulosa solar es 22, pero argón no ha sido detectado. Solamente se conoce su límite superior: 0.1 (Strobel *et al.*, 1992, 1993)

Concentrándonos en el tercer proceso, la evidencia podría también interpretarse en favor de NH₃ como el principal portador del nitrógeno durante la formación y degasificación en el curso de la evolución de Titán. Si ese fuera el caso, entonces N₂ debiera ser el producto final de la fotólisis del amoníaco. Los pasos críticos son la autorreacción de NH₂ para formar N₂H₄ (hidrazina), en presencia de un tercer cuerpo, o NH₂ con H para dar lugar a amoníaco de nuevo. Considerando que N₂H₄ permanece en estado gaseoso (y esto sucede sólo a temperaturas supe-

riores a 150 K), éste sufre fotodisociación en el mismo intervalo espectral que el amoníaco o reacciona con H, produciéndose en ambos casos N_2H_3 . La autorreacción de este compuesto puede dar lugar a amoníaco o nitrógeno molecular, siendo prácticamente improbable la primera de ellas. Es decir, los productos finales de esta fotoquímica de compuestos en estado gaseoso son N_2 y H_2 . Por el contrario, si la temperatura es inferior a 150 K, la hidrazina podría haber condensado, con lo que el proceso de producción de N_2 no habría sido tan efectivo. No obstante, tampoco se puede afirmar que no se pudiera producir N_2 ya que, si la vida química de la hidrazina frente a su proceso de condensación comparada con la asociada a la fotólisis, o a la reacción con H, es menor, existe la posibilidad de seguir produciendo N_2 , aunque con una eficiencia menor. Sin embargo, sí se puede concluir que la cantidad resultante de N_2 estaría muy por debajo de la detectada debido a la ineficacia de la fotólisis de N_2H_4 . Nos encontramos pues ante un dilema. Hemos argumentado que NH_3 pudiera ser la molécula padre que ha sufrido fotólisis para dar lugar al N_2 observado. Por otra parte, la actual estructura térmica indicaría que la fotólisis de NH_3 sólo genera N_2H_4 , el cual condensa en la tropopausa (71.4 K) o en niveles inferiores. El requerimiento obvio para que el proceso descrito haya contribuido a la creación de la atmósfera de N_2 que hoy observamos es que durante su evolución, la atmósfera de Titán haya sido sustancialmente más cálida, con temperaturas superiores a las actuales en, al menos, 50 K. Para ello se requiere la existencia de un significativo efecto invernadero que, por otra parte, pudo crearse si CH_4 , H_2 o NH_3 estaban presentes de forma considerable en estas fases tempranas.

Posiblemente, una combinación del segundo y tercer proceso constituye un marco más verosímil para poder explicar el origen y evolución de la atmósfera actual.

La presencia de dos compuestos oxigenados, CO y CO_2 en este entorno re-

ductor, nos lleva a una especial discusión. En el modelo clatratos-hidratos, se considera que CO es incorporado en los hielos junto con N₂, Ar y CH₄, y así, el monóxido de carbono habría sido liberado posteriormente a la atmósfera junto con otros gases. La disociación de CO por impacto de electrones energéticos daría lugar a átomos de oxígeno en estados excitados, poco abundantes en niveles bajos atmosféricos, que, en reacciones con metano, regenerarían parte del CO y producirían moléculas de hidroxilo (OH). Éstas, a su vez, podrían recombinarse con el CO y formar CO₂, mientras el hidrógeno atómico escaparía al exterior. Como vemos, se puede explicar la presencia de CO y de muy pequeñas cantidades de CO₂ siempre y cuando el monóxido de carbono estuviera presente desde el principio. Las observaciones estratosféricas llevadas a cabo por IRIS nos dicen que la abundancia de CO₂ es similar a la de muchos hidrocarburos, así pues es necesario considerar un proceso de formación de dióxido de carbono más efectivo que el indicado. En las atmósferas de los planetas interiores, se considera a la fotodisociación del vapor de agua como una de las fuentes principales de producción de OH. Aunque el vapor de agua no ha sido detectado en Titán, no se puede rechazar la posibilidad de que su atmósfera posea cantidades pequeñas de vapor de agua procedente de restos de impactos de meteoritos o cometas en los satélites vecinos, o bien de material rico en hielo capturado por Saturno y barrido por el satélite conforme gira a su alrededor. Así, la fotodisociación de este vapor de agua sería una fuente adicional de OH y consecuentemente de reconversión de CO en CO₂. Ambas procedencias del monóxido de carbono: primordial y fotoquímica, pueden convivir y ser esencialmente correctas. Así, la mayor abundancia de CO observada cerca de la superficie favorece la hipótesis de que su origen es devolatilización de los clatratos-hidratos. Por otra parte, y puesto que el CO₂ condensa a las temperaturas troposféricas, no debería estar presente a no ser que se forme *in situ*. La fotoquímica atmosférica entre el vapor de agua, y sus derivados de la fotólisis, o entre el metano y sus subproductos y el CO, daría cuenta de las cantidades observadas en las capas superiores.

Otro elemento importante, en cuanto al estudio del origen del Sistema Solar, es el deuterio, identificado por Voyager 1 en la forma de metano monodeuterado (CH_3D) y con una abundancia relativa $\text{D:H} \sim 10$, similar a la existente en la Tierra, en meteoritos ricos en H_2O y en el cometa Halley, y unas 8 veces superior a la encontrada en Saturno y Júpiter y a la estimada para la primitiva nebulosa solar. Sólomente un cuarto de este enriquecimiento puede atribuirse a los procesos que han actuado en la atmósfera del satélite desde su formación, por ej. el escape de H, más ligero que el D. Así pues, hemos de buscar otra causa de tal enriquecimiento. El deuterio pudiera haber sido preservado en los hielos que formaron el satélite dando lugar a la relación que hoy se observa y similar a la observada en algunas nubes interestelares oscuras. Esto implicaría que los hielos que formaron Titán y los gases que contenían nunca llegaron a estar lo suficientemente calientes como para alcanzar un equilibrio, ya sea con el gas de la nebulosa de Saturno o con la propia nebulosa solar. Esta aparente preservación del metano interestelar enriquecido en deuterio soportaría además la hipótesis de un Titán más frío en sus comienzos y la existencia de una fracción de monóxido de carbono primordial ya que el CO es, al menos, unas cien veces más abundante que el metano en el medio interestelar. Distintos autores han sugerido otras fuentes para poder explicar este enriquecimiento en deuterio, pero para poder discernir entre la contribución de las mismas, es necesario disponer de mayor cantidad de observaciones y de mayor precisión en las mismas.

Como podemos observar, Titán ofrece un amplio abanico de posibilidades de estudio, desde su origen y formación de atmósfera, hasta aspectos puramente aeronómicos relacionados con ésta. Es un cuerpo extraordinario dentro del Sistema Solar y todos los hallazgos llevados a cabo hasta la fecha lo colocan como un objetivo importante dentro de la investigación espacial.

La fotoquímica de Titán constituye hoy en día un objetivo principal en el

estudio de este satélite. Lo que la hace especialmente interesante es la existencia de moléculas complejas creando un medio favorable para la producción de compuestos prebióticos. Aunque un requisito para que la química prebiótica dé lugar a vida es la existencia de agua líquida, y ésta no se encuentra en Titán, un análisis más profundo de la química orgánica en este satélite puede proporcionar una información muy valiosa sobre los diferentes procesos prebióticos que tuvieron lugar en la primitiva Tierra.

Todos estos hallazgos colocan a Titán como objetivo prioritario de estudio de los científicos planetarios y atmosféricos. Su atmósfera densa, reductora y fría muestra un cierto paralelismo con la primitiva atmósfera terrestre, por lo que nos brinda una magnífica oportunidad para el estudio de los procesos evolutivos y fotoquímicos y disponemos de un nuevo laboratorio natural que puede contribuir sobremanera a nuestro conocimiento sobre el origen y evolución del Sistema Solar mediante estudios de planetología comparada. Pero todo ello levanta a su vez multitud de preguntas e incógnitas que quizás puedan resumirse en una: ¿ En qué condiciones se formó y cómo ha evolucionado ?

Para poder avanzar en el estudio de la atmósfera de Titán, es necesario conocer con precisión la distribución con la altura de sus distintos constituyentes, así como la variación latitudinal (ya observada por Voyager) y la estacional, de la que se han encontrado nuevas evidencias al comparar los resultados proporcionados por Voyager y aquellos recientemente obtenidos por el Hubble Space Telescope. Asimismo, es necesario determinar con más precisión las posibles reacciones químicas y las velocidades a las que tienen lugar, mediante experimentos en el laboratorio. Éstos deben analizar también, de forma más exhaustiva, los procesos de formación de aerosoles y los que influyen en la creación de la niebla de material orgánico que rodea totalmente el satélite. A la vez que se llevan a cabo estos análisis, nuevas observaciones desde tierra, tanto en el infrarrojo como

en radio, y las que se lleven a cabo en los Observatorios en órbita alrededor de la Tierra, como el Hubble Space Telescope, en el ultravioleta y visible, y el Infrared Space Observatory, con una mayor resolución en el infrarrojo que los instrumentos de Voyager y que se lanzará próximamente, permitirán prepararnos mejor para poder afrontar el posterior encuentro de una misión crucial en la exploración del Sistema Solar, la misión Cassini.

Habrán pasado cerca de 350 años desde su descubrimiento cuando la misión Cassini empiece, por una parte, a desvelarnos parte de los secretos que guarda Titán y, por otra, a abrir nuevas incógnitas sobre este cuerpo singular.

Cassini es una misión conjunta entre la agencia espacial norteamericana (NASA) y la europea (ESA) para el estudio del Sistema de Saturno (Lebreton, 1992; Marston, 1992; Lebreton y Marston, 1992). Consta de un orbital al planeta y de una sonda a Titán que recibe el nombre de Huygens, su descubridor (ver Fig. 1). Su lanzamiento está previsto para Octubre de 1997, y tras dos pasos por Venus y uno por la Tierra, cruzará el cinturón de asteroides para realizar un sobrevuelo de Júpiter a comienzos del año 2001. Tras esta última maniobra de asistencia gravitatoria, Cassini llegará a Saturno a finales del año 2004. Realizadas las correspondientes maniobras de puesta en órbita alrededor del planeta, Cassini liberará en mayo del 2005 la sonda Huygens hacia Titán que, tras un viaje de 21 días, iniciará su descenso hacia la superficie del satélite el 7 de Junio del 2005. El objetivo es la realización de medidas *in situ* de la atmósfera de Titán durante las tres horas de descenso y la caracterización de su superficie en el lugar de aterrizaje. El Instituto de Astrofísica de Andalucía, junto con otras instituciones europeas, participa activamente en el diseño y construcción de uno de los instrumentos que portará Huygens, el "Huygens Atmospheric Structure Instrument", que será el encargado de caracterizar la atmósfera de Titán en lo que a dinámica, densidad, temperatura, presión y propiedades eléctricas se refiere (Fulchignoni *et*

al., 1990, Hamelin *et al.*, 1991). Otro aporte importante a este proyecto, desde el punto de vista teórico, es la elaboración de un modelo fotoquímico unidimensional de la atmósfera de Titán capaz de reproducir las abundancias estratosféricas de los distintos constituyentes atmosféricos medidas por Voyager 1 y mediante observaciones desde tierra (Lara *et al.*, 1992). Este modelo también servirá como un punto de apoyo a la hora de proporcionar información sobre la composición de esta atmósfera bajo distintas condiciones físico-químicas, como por ejemplo el efecto que tiene sobre la distribución de hidrocarburos, compuestos nitrogenados y oxigenados las variaciones de la temperatura con la altura, del coeficiente de difusión turbulenta o de la razón de mezcla del metano, parámetros todos ellos no conocidos de forma exacta. El desarrollo de este modelo constituye el cuerpo de la tesis que se presenta en esta memoria.



Fig. 1. Dibujo artístico del Orbital Cassini y la Sonda Huygens entrando en la atmósfera de Titán (cortesía de ESA).

Tabla 1
Propiedades Físicas de Titán

Radio, R_T	2575 ± 2 km
Masa, M	1.346×10^{26} g
GM	8.976×10^{18} cm ³ s ⁻¹
Aceleración de la gravedad en la superficie, g _s	135 cm s ⁻²
Densidad media	1.881 g cm ⁻³
Razón roca/hielo (en masa)	~ 52 : 48
Distancia a Saturno	1.226×10^6 km = 20.5 R _S
Distancia al Sol	9.546 U.A.
Período de rotación	15.95 días terrestres
Período de traslación	30 años terrestres
Oblicuidad de la órbita	26.7° (estimada)
Temperatura superficial	94 K
Temperatura efectiva	86 K
Temperatura en la tropopausa (42 km)	71.4 K
Temperatura en la estratopausa (200 km)	179 K
Temperatura en la exobase (1600 km)	186 ± 20 K
Albedo	0.20
Flujo solar	1.1% al recibido en la Tierra
Presión en la superficie	1496 ± 20 mbares

Tabla de Hunten *et al.* (1984)

CAPÍTULO 1

PLANTEAMIENTO GENERAL

El estudio completo de una atmósfera es altamente complejo por la gran cantidad de procesos, acoplados entre sí, a tener en cuenta. No obstante, cuando se dispone de una cantidad apreciable de datos atmosféricos, como en el caso de la Tierra, la elaboración de un modelo tridimensional dependiente del tiempo, aún siendo complicado, es factible. A medida que la disponibilidad de datos es menor, también lo es la información que se puede obtener de la atmósfera a partir de un modelo teórico. El consumo de memoria y tiempo del ordenador suponen, por otra parte, una limitación importante, ya que las ecuaciones de energía, movimiento o continuidad han de resolverse de forma numérica mediante diversos algoritmos.

En este sentido, la realización de modelos bidimensionales de la atmósfera de Titán no sólo es una tarea difícil, sino que además aportaría una información no muy contrastable, ya que únicamente se tiene información atmosférica sobre la temperatura existente en un intervalo de alturas muy limitado, los datos relativos a dinámica son estimaciones basadas en comparaciones con Venus y la Tierra (ver por ej. Hunten *et al.*, 1984) y la información sobre la composición se restringe, en la mayoría de los casos, al conocimiento de las columnas de abundancia relativa o a límites superiores y/o inferiores sobre la concentración de determinados compuestos en algunas regiones atmosféricas. Así pues, hemos de confinar nuestro esfuerzo en el desarrollo de un modelo unidimensional que proporcione la distribución con la altura de los compuestos atmosféricos, teniendo en cuenta procesos fotoquímicos y de transporte. Aunque este tipo de modelos suponen una simplificación con respecto al problema real, nos permite, sin embargo, un estudio exhaustivo sobre los procesos que tienen lugar y sobre la dependencia de los mismos de los compuestos minoritarios existentes en Titán.

1.1 Procesos químicos y de transporte

Como ya se apuntó en la Introducción, la atmósfera de Titán es un extenso laboratorio donde estudiar una gran variedad de procesos químicos y físicos. La peculiar composición de su atmósfera (N_2 como compuesto mayoritario, CH_4 como minoritario más abundante y CO como compuesto oxigenado mayoritario) da lugar a una enorme complejidad físico-química por la aparición de un gran número de compuestos minoritarios especialmente importantes en la evolución y actual estado de la atmósfera de Titán. Esto es, si se parte de esta composición inicial de la atmósfera, procesos fotoquímicos primarios como la disociación de nitrógeno molecular y de monóxido de carbono por impacto de electrones energéticos, procedentes del medio interplanetario o de la magnetosfera de Saturno, y la de CH_4 por radiación solar, dan lugar a las siguientes especies minoritarias: $N(^4S)$, $N(^2P)$, $O(^3P)$, $O(^1D)$, 1CH_2 , 3CH_2 , H y H_2 . La reactividad de éstas es elevada y su interacción con las moléculas padre de la atmósfera son el origen de unos complicados esquemas fotoquímicos cuyo resultado final es la aparición de hidrocarburos más complejos (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3C_2H , C_3H_8 , C_4H_2 y posiblemente $C_{2n}H_2$ como base de los aerosoles), de compuestos nitrogenados (HCN presente en la pirimidinas, HC_3N , CH_3CN , C_2N_2 y C_4N_2) y de otros compuestos oxigenados (CO_2 , H_2O , OH).

Junto a esta fotoquímica homogénea, hay que hacer notar que la atmósfera de Titán también es susceptible de sufrir química heterogénea. Dadas las condiciones de presión y temperatura en niveles bajos atmosféricos (troposfera y baja estratosfera), y por efecto de los procesos químicos y de transporte, algunos compuestos pueden condensar a su estado líquido o sólido. Estos procesos de condensación son el principio de la formación de una capa de aerosoles (inicialmente propuesta por Danielson *et al.*, 1973) que, tal y como identificaron las cámaras a bordo de Voyager 1 (ver Fig. 1.1.1), cubre por completo al satélite. La composición de

estos aerosoles no está todavía muy bien definida, ya que además ésta depende de la región en dónde se formó el núcleo sólido que sirve como base para que otras moléculas se vayan adheriendo a él (ver Capítulo 3, sección 3.4). El calentamiento solar de estos aerosoles crea una capa de inversión en la atmósfera de Titán que es extremadamente estable, con un coeficiente de difusión turbulenta del orden de $10^3 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. La acumulación y subsiguiente sublimación de moléculas complejas mantiene la niebla mediante un proceso de retroalimentación (“positive feedback”). La formación de poliacetilenos se ve favorecida por las temperaturas bajas, ya que la energía de activación no es muy alta, y esto podría explicar el hecho de que Titán contenga abundancias mayores de estos complejos hidrocarburos en el Polo Norte que en el Ecuador, donde se obtuvo una diferencia de temperatura de $\sim 20 \text{ K}$ en la alta estratosfera, que, por otra parte, es una región de formación efectiva de moléculas orgánicas complejas (hidrocarburos insaturados o poliacetilenos y compuestos nitrogenados).

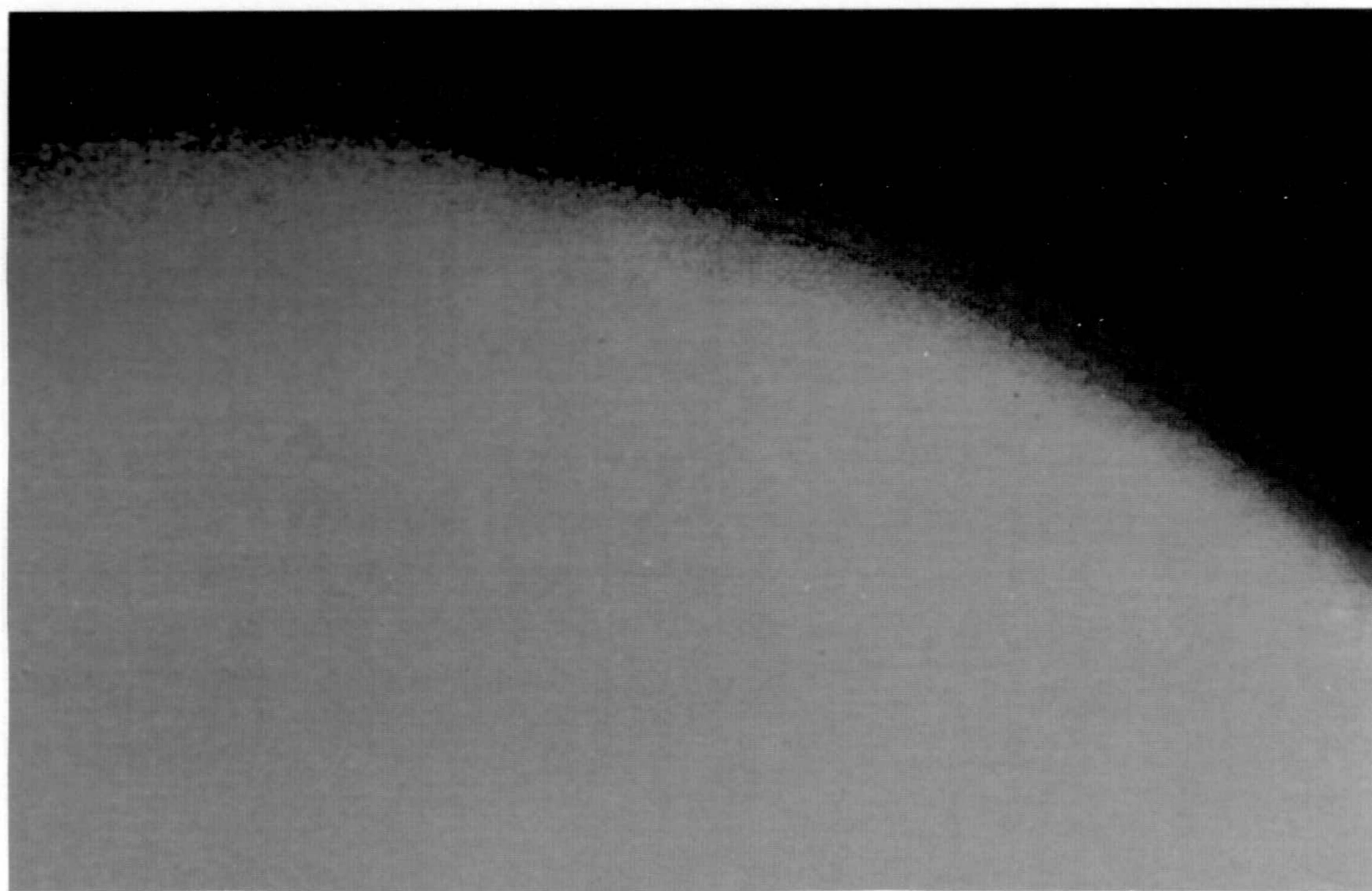


Figura 1.1.1

La existencia de oxígeno en esta atmósfera reductora da lugar a una interesante fotoquímica en la que la abundancia de CO es un resultado del balance entre un flujo entrante de agua en forma de material meteorítico y su pérdida por sublimación, este último necesario para poder reproducir la abundancia de CO₂, y los procesos fotoquímicos.

Además de los procesos de producción y pérdida química que actúan sobre un compuesto, la variación de la concentración con la altura viene determinada también por los efectos que los fenómenos de transporte, difusión molecular y turbulenta, provocan en él. Mientras que la difusión turbulenta representa, en este tipo de estudios, los movimientos verticales atmosféricos medios y afecta especialmente a los compuestos minoritarios, la difusión molecular se parametriza mediante unos coeficientes que dependen de las propiedades moleculares individuales y de la atmósfera considerada globalmente.

Además de todos los procesos descritos, hay que tener en cuenta la estrecha relación entre la atmósfera de Titán y la magnetosfera de Saturno. La órbita del satélite alrededor del planeta presenta una característica muy peculiar al estar Titán durante sólo una parte de su recorrido dentro de la magnetosfera de Saturno (Bridge *et al.*, 1981; Hartle *et al.*, 1982; Ip, 1990, 1992b). Así, en función de la intensidad del viento solar, el satélite puede presentar dos tipos de interacciones con el plasma circundante. Debido a la ausencia de un campo magnético propio apreciable, y por consiguiente de un "escudo" protector contra las partículas cargadas, la atmósfera de Titán sufre una interacción directa con el viento solar cuando se encuentra fuera de la magnetosfera de Saturno, mostrando un comportamiento similar al que tienen los cometas. Por otra parte, cuando el satélite se encuentra dentro de la magnetosfera de su planeta, existe una fuerte interacción con ella y se produce una gran ionización de la atmósfera provocando un importante flujo de escape de iones hacia la magnetosfera de Saturno (Strobel y Shemansky, 1982;

Neubauer *et al.*, 1984; Singhal y Haider, 1986; Lammer y Bauer, 1991; Gan *et al.*, 1992; Keller *et al.*, 1992). Las medidas de ocultación de radio realizadas por Voyager 1 han permitido establecer que la concentración de electrones alcanza un valor máximo de unos 4000 electrones por centímetro cúbico a unos 1200 km de altura (Bridge *et al.*, 1981; Hartle *et al.*, 1982). A esa misma altura, los iones predominantes son el H_2CN^+ y el C_2H_5^+ , mientras que a niveles superiores es el CH_5^+ el ión dominante (Ip, 1992b). Sin embargo, la duplicidad mencionada de fuentes de ionización de la atmósfera complican el marco para la realización de un modelo simple de la ionosfera de Titán.

La relación anteriormente mencionada, no sólo es decisiva a la hora de explicar algunos procesos fotoquímicos existentes en la atmósfera de Titán, sino también para analizar distribuciones complejas de algunas especies detectadas en torno a Saturno. A pesar de que Titán recibe sólo un 1.1% de la radiación solar que llega a la Tierra, los fotones energéticos en el ultravioleta procedentes del Sol, junto con los electrones de la magnetosfera de Saturno, son capaces de romper las moléculas de nitrógeno y metano existentes en las capas altas de la atmósfera. Los fragmentos resultantes se recombinan, liberando hidrógeno y dando lugar a una gran variedad de compuestos hidrocarbonados y nitrogenados. Debido a la reducida fuerza gravitacional de Titán, estos átomos y moléculas de hidrógeno logran escapar al exterior dando lugar a la formación de una nube de hidrógeno de forma toroidal alrededor de Saturno y que contiene en su interior a la órbita del satélite (Mc Donough y Brice, 1973; Broadfoot *et al.*, 1981; Bertaux y Kockarts, 1983) Este toro de hidrógeno fue detectado por el espectrómetro ultravioleta de Voyager 1, que, sin embargo, no observó la existencia de H_2 en el toro, a pesar de que los modelos teóricos predicen la presencia de esta molécula. La existencia en niveles altos atmosféricos de hidrógeno molecular y atómico, a pesar de su continua pérdida al exterior, puede fácilmente explicarse como una consecuencia del balance existente entre los procesos de producción mencionados y su escape. No

obstante, y debido al papel fundamental que juega el H_2 en la estructura térmica de la atmósfera, es necesario conocer con la suficiente precisión los términos de este balance. Por otro lado, los átomos de nitrógeno resultantes de la fragmentación del N_2 alcanzan altas velocidades lo que les permite escapar de la atmósfera. Se calcula que un total de 2×10^{26} átomos de nitrógeno se producen por este procedimiento cada segundo, lo que daría lugar a un fuerte flujo de escape y, consecuentemente, a otra estructura toroidal de N con una densidad máxima de alrededor de 10 átomos por centímetro cúbico.

1.2 Modelos fotoquímicos

Coincidiendo con el lanzamiento de los vehículos espaciales Voyager 1 y 2 y con su posterior encuentro con el Sistema Saturniano, se empezaron a desarrollar modelos unidimensionales teóricos de la atmósfera de Titán. Como ya se mencionó en la introducción, Lewis (1971), basándose en modelos de formación y evolución planetaria, sugirió que la atmósfera pudiera ser rica en nitrógeno procedente de la fotólisis del amoníaco. Posteriormente, Hunten (1978) y Atreya *et al.* (1978) presentaron modelos basados en esta idea. La existencia de una capa de aerosoles fue confirmada después de ser propuesta por Danielson *et al.* (1973), y como su presencia está estrechamente relacionada con la fotoquímica que tiene lugar, en 1980 Allen *et al.* desarrollaron un modelo fotoquímico enfocado al estudio de la formación de aerosoles. El mecanismo de formación de aerosoles se relacionó con una posible expansión y contracción de la termosfera de Titán a lo largo de un ciclo solar, ya que los precursores de estos agregados son $C_{2n}H_2$ (poliacetilenos) procedentes de la fotodisociación del metano y subsiguientes reacciones de C_2H con los demás compuestos presentes en la atmósfera. El siguiente modelo fue desarrollado por Strobel en 1982, quien, además de estudiar el origen del N_2 , propuso un esquema fotoquímico en el que el nitrógeno molecular era el gas dominante. El principal efecto de N_2 sobre la química de los hidrocarburos es la rápida desactivación de 1CH_2 a 3CH_2 (su estado fundamental), siendo éste una importante fuente de acetileno a grandes alturas. Asimismo, en el modelo se analizó la formación de compuestos nitrogenados vía átomos o iones de nitrógeno, así como la química relacionada con N_2^+ . Fue un primer intento de comprender la química descubierta por Voyager 1, pero no se calculó ningún perfil de distribución con la altura de los compuestos y tampoco se pudo comparar con las abundancias estratosféricas medidas por este vehículo espacial.

El primer modelo fotoquímico capaz de ser comparado con las observaciones

fue el desarrollado por Yung *et al.* (1984), y que puede considerarse como una compilación y actualización de trabajos previos (Strobel, 1974; Allen *et al.*, 1980 y Strobel, 1982). Este modelo representó, por otra parte, una mejora sustancial de nuestro conocimiento y sigue siendo hoy en día la referencia obligada para empezar a comprender los procesos fotoquímicos y de transporte existentes en la atmósfera de Titán. Yung *et al.* consideraron un esquema fotoquímico completo al tener en cuenta la fotoquímica de compuestos oxigenados en una atmósfera reductora como es la de Titán, y la formación de hidrocarburos de cadena larga. Las abundancias estratosféricas de los constituyentes minoritarios que se obtuvieron fueron comparadas con los datos suministrados por Voyager 1 en el ecuador, alcanzándose un acuerdo razonable para el etano y el acetileno. Para los demás compuestos, sin embargo, aparecían serias discrepancias entre las predicciones teóricas y las observaciones. Hoy en día, tras el re-análisis de los datos IRIS llevados a cabo por Coustenis *et al.* (1989a, b, c), esas discrepancias se acentúan e incluso se generalizan para todos los compuestos. Para los hidrocarburos, aunque los gradientes en altura teóricos del acetileno, propano, etano y metil-acetileno muestran un acuerdo razonable con las observaciones, la razón de mezcla medida para C_4H_2 crece muy lentamente hasta los 250 km, mientras que las predicciones teóricas sugieren una importante variación. Para los compuestos nitrogenados, las distribuciones teóricas de HCN, HC_3N y C_2N_2 son aproximadamente constantes desde el nivel de condensación hasta los 300 km, mientras que las observaciones muestran un fuerte aumento en la fracción molar de estos tres constituyentes (Tanguy *et al.*, 1990; Coustenis *et al.*, 1991; Bézard *et al.*, 1992). La principal conclusión es que estos modelos son incapaces de explicar completamente el conjunto de observaciones hechas por el instrumento IRIS a bordo de Voyager 1, que proporcionó información sobre abundancias medias estratosféricas en el ecuador, y perfiles de concentración en el Polo Norte, y cuya dependencia estacional ha sido demostrada por observaciones posteriores (Caldwell *et al.*, 1992).

El modelo de Yung *et al.* (1984), y su posterior mejora en el tratamiento de la fotoquímica relacionada con los compuestos de nitrógeno (Yung, 1987), aún siendo muy completos y exhaustivos, son susceptibles de ser mejorados. En primer lugar, es bien sabido que la distribución en altura de los compuestos minoritarios se ve muy afectada por el coeficiente de difusión turbulenta, siendo éste además uno de los parámetros menos conocidos en la elaboración de modelos unidimensionales atmosféricos. Cuando se ha establecido un esquema fotoquímico de forma coherente y completa, variaciones físicamente aceptables sobre este parámetro nos permiten reproducir las observaciones existentes en distintas regiones atmosféricas. La elección de este parámetro hecha por Yung *et al.* fue realizada de tal manera que su modelo proporcionara una simulación satisfactoria de las observaciones hechas por el UVS y IRIS de Voyager. De esta forma, en su coeficiente de difusión turbulenta se muestran dos discontinuidades, una de ellas a los 150 km y otra a ~ 700 km, esta última debida a la necesidad de reproducir una elevada concentración de acetileno, difícilmente explicable únicamente en base a procesos fotoquímicos. En este trabajo y como se verá en el Capítulo 5, se ha calculado un coeficiente de difusión turbulenta que da lugar a unas buenas predicciones teóricas de las razones de mezcla estratosféricas para los hidrocarburos, compuestos nitrogenados y oxigenados cuando se compara con los valores deducidos a partir de observaciones tomadas desde tierra o mediante IRIS a bordo de Voyager 1.

En segundo lugar, Yung *et al.* parametrizaron los procesos de condensación mediante la supersaturación fraccional, resultando que la pérdida de partículas gaseosas debida a la condensación es directamente proporcional a la diferencia entre el número de partículas de ese constituyente, susceptible de condensar, y aquél permitido por las leyes de saturación. Nuestro propósito es elaborar un esquema, en el que la condensación se tenga en cuenta de forma más realista, y que, por tanto, dependa de la distribución en altura del número y radio de las partículas sólidas, lo que supone un paso adelante en el desarrollo de modelos

teóricos.

Por otra parte, y dado que Titán permanece largo tiempo en la magnetosfera de Saturno, debe tenerse en cuenta la interacción de ésta con la alta atmósfera del satélite. Strobel y Shemansky (1982) concluyeron que la disociación de N_2 ocurre en la termosfera como resultado de la interacción con electrones de origen magnetosférico, ya que el instrumento UVS detectó distintas emisiones de N_2 , los multipletes $NI(^4S^0-^4P)$ a 1134 Å y $NII(^3D^0-^3P)$ a 1243 Å. Para poder explicar estas emisiones es necesario que una cierta cantidad de energía sea depositada en la atmósfera, dando lugar a una producción neta de átomos de nitrógeno, cantidad que a su vez fue usada por Yung *et al.* en su modelo. De igual forma, la disociación de CO por impacto de electrones se simuló haciendo uso de un flujo entrante de moléculas de hidroxilo en la frontera superior de su modelo. Ahora bien, dado que diversos instrumentos a bordo de Voyager 1 midieron realmente el flujo de electrones que precipitaban en la atmósfera de Titán, en este modelo se ha optado por partir de esa distribución de electrones, calcular la producción de electrones secundarios y, a partir de ellos, finalmente conocer el coeficiente de disociación del N_2 y CO por impacto electrónico como una función de la altura, ya que la producción de átomos de nitrógeno y de oxígeno juega un papel fundamental en la formación de algunos constituyentes minoritarios de la atmósfera. Además, se ha llevado a cabo un estudio de la importancia de los fotoelectrones en la disociación de estas moléculas frente a electrones más energéticos como son los secundarios.

Un problema adicional es el hecho de poder dar una explicación razonable sobre la abundancia de CO_2 , ya que no es posible reproducirla teóricamente cuando únicamente se parte de un CO primordial y de OH formado a partir de reacción de oxígeno excitado con metano. Así pues, se ha de considerar otra fuente adicional de hidroxilo. Aunque Voyager 1 no detectara cantidades apreciables de vapor de agua, su existencia en la atmósfera de Titán no puede descartarse. De hecho,

en modelos anteriores (Samuelson *et al.*, 1983) se recurrió a la presencia de una cantidad apreciable de vapor de agua como consecuencia de la sublimación de material meteorítico que entraba en la atmósfera. En el modelo desarrollado en esta memoria se ha seguido un esquema similar con el fin de poder explicar la abundancia estratosférica de CO₂ medida por IRIS.

Por otra parte, recientes trabajos en laboratorio, simulando las condiciones de presión y temperatura existentes en la atmósfera de Titán, permiten conocer con mayor precisión los valores de las constantes de reacción y de las secciones eficaces de fotoabsorción. En este trabajo se han incluido estos nuevos datos, junto con nuevas reacciones químicas entre compuestos nitrogenados. Además, se ha realizado un estudio detallado de los procesos afectados por la radiación solar teniendo en cuenta la estructura fina de las secciones eficaces de fotoabsorción. Todo ello supone una diferencia, y a la vez un avance importante con respecto a los modelos previos.

1.3 Formulación teórica

En el presente trabajo se pretende elaborar un modelo unidimensional para la atmósfera de Titán, siguiendo el mismo desarrollo matemático y tratamiento de las ecuaciones, no restringidas a compuestos minoritarios, ya utilizado por Rodrigo *et al.* (1986, 1990, 1991) para las atmósferas terrestre y marciana. El tratamiento se ha modificado convenientemente para tener en cuenta las especiales características de esta atmósfera: presencia de aerosoles y nubes, flujo entrante de material meteorítico como fuente de oxígeno en forma de vapor de agua, interacción con la magnetosfera de Saturno, flujo de fotoelectrones, etc. El modelo incluye un completo esquema fotoquímico que permite la interacción de hidrocarburos, compuestos de nitrógeno y de oxígeno, estudia de forma muy detallada los fenómenos de transporte y procesos de condensación, tiene en cuenta la disociación de N_2 y CO por impacto electrónico y por efecto de rayos cósmicos, y finalmente, hace uso de los últimos valores obtenidos en el laboratorio para las constantes de reacción y secciones eficaces de fotoabsorción.

Con toda esta información, se calcularán las abundancias de los constituyentes neutros atmosféricos en función de la altura. Los compuestos considerados son: N_2 , CH_4 , CH_3 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3C_2H , C_3H_8 , C_4H_2 , H , H_2 , CH , 1CH_2 , 3CH_2 , C_2 , C_2H , C_4H , C_2H_5 , $C_4H_2^*$, C_4H_3 , C_3H_2 , C_3H_5 , C_3H_7 , HCN , CH_3CN , HC_3N , C_2N_2 , C_4N_2 , CN , C_3N , H_2C_3N , HC_2N_2 , $N(^2D)$, $N(^4S)$, H_2CN , NH , $CHCN$, CO , CO_2 , H_2O , $O(^3P)$, $O(^1D)$ y OH . El intervalo de alturas considerado en el modelo es desde 40 hasta 1432 km, es decir, desde la tropopausa hasta la exobase, donde las condiciones frontera de no interacción con la superficie, en el límite inferior, y equilibrio difusivo, en el superior, son prácticamente incuestionables.

Si se conoce el régimen térmico de la atmósfera, la distribución de un componente, en condiciones estacionarias, vendrá dada por su ecuación de continuidad:

$$P_i - n_i l_i = \frac{\partial}{\partial z}(n_i v_i) \quad (1.3.1)$$

donde el subíndice i denota al i -ésimo constituyente y siendo n_i su densidad de partículas, P_i su producción fotoquímica, l_i su pérdida fotoquímica específica, z la altura sobre la superficie y v_i su velocidad media vertical.

Las ecuaciones de movimiento, que nos permitirán obtener las velocidades verticales, vienen dadas por:

$$v_i = V_i - D_i \left(\frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{1 + \alpha_i}{T} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{H_i} \right) - K \left(\frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{H} \right) \quad (1.3.2)$$

donde V_i es la velocidad de fricción, D_i es el coeficiente de difusión molecular, T es la temperatura, H_i es la escala de altura individual, K es el coeficiente de difusión turbulenta, α_i es el coeficiente de difusión térmica y H es la escala de altura atmosférica (véase por ej. Chapman y Cowling, 1970; Stubbe, 1973; Chamberlain y Hunten, 1987)

Para obtener su solución es necesario realizar el cálculo de la producciones y pérdidas específicas, P_i y l_i . Éste se lleva a cabo a partir del esquema fotoquímico que se expondrá en el Capítulo 3. Por otra parte, el coeficiente de difusión térmica, α_i , es despreciable para todos los compuestos, excepto para el hidrógeno atómico para el que se toma el valor de 0.4. El cálculo de los coeficientes en (1.3.2) se llevará a cabo conforme a lo que se expondrá en capítulos posteriores.

Introduciendo v_i en (1.3.1) se obtiene un sistema de ecuaciones diferenciales de segundo orden de tipo parabólico que, después de algunas operaciones, puede expresarse como:

$$A_i \frac{\partial^2 n_i}{\partial z} + B_i \frac{\partial n_i}{\partial z} + C_i n_i = D_i \quad (1.3.3)$$

donde

$$A_i = D_i + K$$

$$B_i = \frac{\partial A_i}{\partial z} - E_i$$

$$E_i = V_i^c - A_i \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{D_i}{H_i} - \frac{K}{H} - \frac{D_i \alpha_i}{T} \frac{\partial T}{\partial z}$$

$$C_i = -l_i - \frac{\partial E_i}{\partial z}$$

$$D_i = -P_i$$

Las velocidades verticales medias podrán calcularse mediante:

$$v_i = E_i - A_i \frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z}$$

Las ecuaciones en (1.3.3) son dependientes de la concentración n_i , y además n_i puede encontrarse como parte del integrando en las expresiones de algunos de estos coeficientes. Así, en realidad, las ecuaciones a resolver forman un sistema de ecuaciones integro-diferenciales no lineales. Utilizando un intervalo de integración suficientemente pequeño como para que las variaciones en concentración no sean muy acusadas, es posible calcular estos coeficientes usando los perfiles de concentración calculados en un paso previo, mediante un proceso iterativo. Así pues, podemos tratar las ecuaciones como si fueran ecuaciones diferenciales lineales y los coeficientes A_i , B_i , C_i , D_i no dependieran de n_i .

Para todos los elementos, el sistema de ecuaciones puede resolverse por medio del algoritmo de Gauss. El método básico consiste en remplazar las ecuaciones

diferenciales por ecuaciones en diferencias finitas que se resuelven para el valor central. Así, para resolver el sistema de ecuaciones (1.3.3), sustituimos las derivadas en z por

$$\frac{\partial n_{i,j}}{\partial z} = \frac{n_{i,j+1} - n_{i,j-1}}{2\Delta z}$$

$$\frac{\partial^2 n_{i,j}}{\partial z^2} = \frac{n_{i,j+1} - 2n_{i,j} + n_{i,j-1}}{(\Delta z)^2}$$

donde el índice i indica el compuesto a considerar y j el paso en altura.

Substituyendo en la ecuación (1.3.3), se obtiene un sistema en diferencias implícito que representa a N alturas un sistema tridiagonal de ecuaciones con $N+2$ variables. Estas dos variables de exceso se determinan por medio de las condiciones frontera espaciales.

El sistema obtenido puede expresarse como:

$$X_{i,j}n_{i,j-1} + Y_{i,j}n_{i,j} + Z_{i,j}n_{i,j+1} = W_{i,j}$$

donde:

$$X_{i,j} = \frac{A_{i,j}}{(\Delta z)^2} - \frac{B_{i,j}}{2\Delta z}$$

$$Y_{i,j} = C_{i,j} - \frac{2A_{i,j}}{(\Delta z)^2}$$

$$Z_{i,j} = \frac{A_{i,j}}{(\Delta z)^2} + \frac{B_{i,j}}{2\Delta z}$$

$$W_{i,j} = -D_{i,j}$$

Aplicando el método tridiagonal de Gauss, se obtienen las fórmulas de recurrencia:

$$n_{i,j} = S_{i,j} - R_{i,j}n_{i,j+1}$$

donde:

$$R_{i,j} = \frac{Z_{i,j}}{Y_{i,j} - R_{i,j-1}X_{i,j}}$$

$$S_{i,j} = \frac{W_{i,j} - S_{i,j-1}X_{i,j}}{Y_{i,j} - R_{i,j-1}X_{i,j}}$$

Evidentemente,

$$R_{i,1} = \frac{Z_{i,1}}{Y_{i,1}}$$

$$S_{i,1} = \frac{W_{i,1}}{Y_{i,1}}$$

La ventaja de utilizar un esquema en diferencias implícito estriba en que el intervalo Δz puede escogerse libremente según los requerimientos de convergencia y estabilidad. En la resolución del modelo, se ha utilizado un intervalo de integración en altura de 6 km, considerablemente menor que la escala de altura atmosférica. Concretamente, 5 veces menor que la escala de altura en la estratosfera y 20 veces menor que la misma en la termosfera.

Un estudio detallado de todas las reacciones químicas permite establecer la siguiente conclusión: la influencia que los compuestos nitrogenados y oxigenados tienen sobre las variaciones con la altura de la concentración de los hidrocarburos es despreciable o casi nula, pero no al contrario. Así pues, este hecho nos permite dividir a todos los componentes de esta atmósfera en las tres familias que se acaban de mencionar. De esta forma, es posible resolver el sistema de ecuaciones para cada una de las familias y, una vez conseguidas soluciones estables y realistas para éstas, permitir la interacción química de todos los compuestos constituyentes de las familias. Desde el punto de vista químico y dado el gran número de reacciones con que se cuenta, este procedimiento facilita mucho la labor de conocer qué reacciones juegan un papel importante en la producción y pérdida de un determinado compuesto. Otra ventaja es que los distintos programas, desarrollados para las distintas familias, permiten, de una forma sencilla, la inclusión de nuevas reacciones químicas, así como la eliminación de aquellas no decisivas, de acuerdo con los resultados intermedios que se van obteniendo.

1.4 Condiciones frontera

La resolución de un sistema de ecuaciones en derivadas parciales de segundo orden, requiere el conocimiento de dos condiciones de contorno. Así, los límites de integración espacial, y las condiciones a fijar en ellos, deben elegirse de tal forma que sean compatibles con los fenómenos aeronómicos que tienen lugar a esas alturas.

El hecho de que las ecuaciones no estén restringidas a compuestos minoritarios, nos permite elegir la frontera superior a 1432 km, adoptando a esa altura la condición de equilibrio difusivo para los compuestos químicamente estables. Esto significa que los flujos de estos constituyentes se consideran nulos y su concentración viene dada por:

$$n_i = \frac{n_{i0}T_0}{T} \exp\left(-\int_{z_0}^z \frac{dz}{H_i}\right)$$

Para tener en cuenta el escape atmosférico, se ha supuesto para el hidrógeno atómico y el molecular una velocidad de escape de acuerdo con la fórmula de Jeans, que reproduce los flujos de H y H₂ estimados a partir de las medidas de Voyager 1 (Smyth, 1981; Smith *et al.* 1981, 1982; Bertaux y Kockarts, 1983; Shemansky *et al.*, 1985).

$$v = \left(\frac{kT_\infty}{2\pi m_i}\right)^{1/2} \left(1 + \frac{m_i g(R+z)}{kT_\infty}\right) \exp\left(-\frac{m_i g(R+z)}{kT_\infty}\right)$$

donde todos los símbolos tienen su significado habitual.

Los constituyentes químicamente no estables se calculan bajo la hipótesis de equilibrio fotoquímico a cualquier altura, por lo que no se requiere para ellos

ninguna otra condición.

En el límite inferior, se considera que los compuestos de vida química larga que no sufren condensación están completamente mezclados con razones de mezcla que vienen dadas por los perfiles de concentración inicialmente considerados. Para aquellos compuestos que condensan, la condición de frontera es fijar su razón de mezcla como aquél que determina su ley de saturación.

En los siguientes capítulos se llevará a cabo un estudio exhaustivo de los diferentes procesos y parámetros necesarios para la resolución del modelo, que comprende los siguientes apartados:

- procesos fotoquímicos y de condensación,
- fenómenos de transporte, y
- procesos importantes en la alta atmósfera: interacción con la magnetosfera de Saturno y flujo entrante de material meteorítico.

Finalmente, se realizará un análisis de los resultados sobre la variación con la altura de la concentración de los distintos constituyentes y se compararán con las medidas disponibles. Además, dada la incertidumbre que existe sobre la magnitud de algunos parámetros y datos iniciales del modelo, se llevará a cabo un estudio del efecto que tienen las variaciones de éstos sobre los resultados finales.

CAPÍTULO 2
ESTRUCTURA TÉRMICA

La construcción de un modelo atmosférico requiere la resolución simultánea de las ecuaciones de continuidad, movimiento y conservación de la energía, debido a la estrecha interrelación que existe entre el régimen térmico, la composición y la dinámica atmosférica. La elaboración de este tipo de modelos es de una gran complejidad para tratarlo, tanto analítica como numéricamente, perdiendo también la posibilidad de estudiar exhaustivamente algunos de los procesos que tienen lugar en la atmósfera. En el caso particular de Titán, para el que la información sobre su atmósfera no es muy amplia, el problema de conocer cuál es la composición química lo abordaremos suponiendo conocido un perfil de temperatura basado en datos experimentales.

2.1 Limitaciones sobre la composición

Desde el paso de Voyager 1 a través del Sistema Saturniano en Noviembre de 1980, se dispone de suficiente información acerca de la estructura térmica de la atmósfera de Titán. El experimento de radio-ocultación proporcionó dos perfiles verticales de presión y temperatura en la región ecuatorial (6.2°N y 8.5°S) entre la superficie y una altura aproximada de 200 km. Lindal *et al.* (1983) llevaron a cabo un primer análisis de los datos de este experimento, considerando que el nitrógeno molecular es el único constituyente atmosférico que causa una importante refracción. Estos autores convirtieron los perfiles de refractividad en distribución de número de partículas. La concentración así obtenida puede utilizarse para calcular la presión atmosférica usando la ecuación de equilibrio hidrostático e integrando la densidad desde los niveles más altos detectables hacia niveles inferiores. Finalmente, el uso de la ecuación de estado del N_2 permite calcular el perfil térmico a partir de los de presión y concentración. Las medidas de radio-ocultación proporcionaron una temperatura atmosférica de 94 ± 0.7 K en la superficie y una presión de 1496 ± 20 milibares, cuando se considera N_2 como el único constituyente. En una atmósfera perfectamente mezclada, la temperatura es proporcional a la

masa molecular media considerada en los cálculos, así pues una comparación con las medidas tomadas por IRIS, puede dar lugar a diferentes valores dependiendo de la masa molecular media que se considere. Dado que IRIS tomó espectros en la región comprendida entre 0 y 15° N, intervalo que también fue estudiado por el experimento de radio-ocultación, Samuelson *et al.* (1981), utilizando la información proporcionada por ambos experimentos, obtuvieron una temperatura en la superficie comprendida entre 94 y 97 K, cuando la masa molecular media varía entre 28.3 y 29.2 u.m.a. (unidades de masa atómica). De estos estudios también se dedujo que la superficie puede tener un ligero efecto de enfriamiento durante la noche, ya que el gradiente de temperatura medido cerca de la superficie es menor en la atmósfera iluminada que en la nocturna. Un fenómeno similar ocurre en el entorno terrestre, donde el enfriamiento radiativo del suelo suele dar lugar a capas de inversión y niebla en niveles atmosféricos cercanos a la superficie. Considerando una atmósfera de N₂ exclusivamente, junto con datos de laboratorio sobre las propiedades termodinámicas de este gas, se obtiene un gradiente adiabático seco de 1.38 K km⁻¹ cerca de la superficie. Cuando se incluye el efecto de la saturación del metano, se observa que el calor latente de vaporización provoca una disminución significativa de ese gradiente hasta un valor de 0.3 K km⁻¹ a los ~3.5 km. Comparando estos valores con el observado, se puede deducir que CH₄ probablemente no está saturado en esos niveles atmosféricos muestreados en radio. Como característica general, el perfil térmico que se obtuvo presenta un mínimo de 71.4 ± 0.5 K en la tropopausa, localizada a 42 km. A alturas superiores, existe un gradiente positivo de la temperatura hasta alcanzar 170 ± 12 K a los 200 km.

Las cotas dadas para la temperatura están intrínsecamente ligadas a distintos valores de la masa molecular media. Estudios comparativos de los datos suministrados por el experimento de radio-ocultación (RSS) y por IRIS, ambos a bordo de Voyager 1, proporcionan unos valores de la masa molecular media de la atmósfera en el intervalo entre 27.5 (compatible con una atmósfera de nitrógeno

molecular con un 4% de metano) y 29.4 unidades de masa atómica, lo que indica que la atmósfera de Titán puede estar constituida únicamente de N_2 , o de N_2 con cantidades modestas de otros gases. Si la masa molecular media es superior a 28 u.m.a., se necesita un gas más pesado, y basándose en estudios cosmológicos, es plausible considerar la existencia de argon con un porcentaje comprendido entre el 0 y el 12% si se trata de Ar^{40} , o entre el 0 y el 18% si de Ar^{36} . Como ejemplo, para una temperatura en la superficie de 95 K, Samuelson *et al.* (1981) establecieron como composición posible de diferentes gases aquella dominada por N_2 en un 82.2%, Ar^{40} en un 11.6%, CH_4 en un 6% y H_2 en 0.2%. La determinación de la temperatura en niveles atmosféricos muy bajos se ve también limitada por la falta de conocimiento del grado de saturación de los componentes minoritarios. Así pues, a alturas inferiores a aproximadamente 17 km, los gradientes de temperatura calculados a partir de medidas son más elevados que los esperables a partir de consideraciones termodinámicas en una atmósfera completamente saturada con metano. Este resultado parece indicar que la baja troposfera no contiene el suficiente metano como para que se produzcan nubes y niebla orgánica ("haze"). La temperatura de brillo observada a $\sim 200\text{ cm}^{-1}$ proporciona una cota superior de 74.5 K para la temperatura en la tropopausa (Samuelson *et al.*, 1981). Por otra parte, ya que la atmósfera de Titán es bastante transparente a $\sim 540\text{ cm}^{-1}$, Samuelson *et al.* (1981) fueron capaces de determinar un límite inferior para la temperatura superficial de 94.1 K a partir de datos tomados por IRIS. Hunten *et al.* (1984), considerando los efectos de turbulencia que provocan diferencias entre la temperatura en el suelo y justo encima de él, dedujeron un valor inferior al anterior e igual a 93.6 K, con la condición de que la abundancia de metano fuese inferior al 1.6% en la superficie. Sin embargo, observaciones desde Tierra en $1.2\ \mu\text{m}$ y $1.6\ \mu\text{m}$ llevadas a cabo por Fink y Larson (1979) y de Bergh *et al.* (1988), sugieren que la abundancia del metano es superior al valor mencionado anteriormente en la baja atmósfera, por lo que este límite inferior ha de rechazarse. El resultado de estos análisis es que la temperatura en la superficie y hasta los 20 km,

aproximadamente, depende mucho de las razones de mezcla de los compuestos utilizados para derivar el perfil térmico y del grado de saturación de la atmósfera en esos niveles, pudiéndose únicamente establecer un límite inferior de 94.1 K para la temperatura en la superficie y uno superior de 74.1 K en la tropopausa, valores compatibles con los datos experimentales suministrados por IRIS. La otra conclusión que se puede extraer de estos estudios es la interpretación de los datos en radio en términos de una atmósfera casi pura de N_2 que contiene cantidades de CH_4 comprendidas entre el 1.7 y 8% entre 0 y 40 km.

Todas estas incertidumbres en la composición y en la estructura térmica en la superficie y en los niveles troposféricos, se propagan a alturas superiores donde la información es también poco concreta. Los espectros tomados por IRIS a bordo de Voyager 1, muestran una fuerte emisión a $7.7\mu m$, correspondiente a la banda ν_4 de CH_4 , lo que implica la presencia de cantidades sustanciales de metano en la estratosfera de Titán. El análisis simultáneo de perfiles de radio-ocultación junto con el de perfiles térmicos obtenidos de la banda ν_4 del metano permite determinar la masa molecular media y la estructura térmica a alturas comprendidas entre 100 y 200 km. Lellouch *et al.* (1989) realizaron este tipo de análisis para obtener perfiles de temperatura compatibles con las abundancias relativas de N_2 , CH_4 y Ar. Como la ausencia de Ar en la atmósfera de Titán no puede descartarse mediante técnicas observacionales, este gas fue también incluido en los cálculos. Así, en función de las abundancias de N_2 - CH_4 -Ar, se obtuvieron los perfiles troposféricos y estratosféricos que se muestran en la Fig. 2.1.1. De la incompatibilidad de algunos de estos perfiles es posible descartar algunas razones de mezcla de los constituyentes mencionados. Así, la razón Ar/N_2 está comprendida entre 0 y 0.27, y la fracción molar de metano en la estratosfera puede variar desde 0.5% hasta 3.4%. Si el argón no está presente, ese intervalo está comprendido entre 1 y 1.7%. En la Fig. 2.1.1 no todos los perfiles contenidos dentro de esos límites son válidos, pero sí se pueden excluir aquellos que están fuera de ellos. En consecuencia, Lellouch *et al.* (1989) dedujeron que

la temperatura en la superficie está comprendida entre 92.5 y 101 K. El límite inferior es compatible con los datos obtenidos a partir del experimento de radio-ocultación, no pudiéndose descartar el valor 94.1 K que se derivó de datos del IRIS. La incertidumbre es ± 2 K en la tropopausa, asociada a la incertidumbre en la composición, siendo mucho menor si suponemos la no existencia de argón. A alturas superiores, entre 150 y 200 km, el error asociado al valor de la temperatura es de ± 4 K.

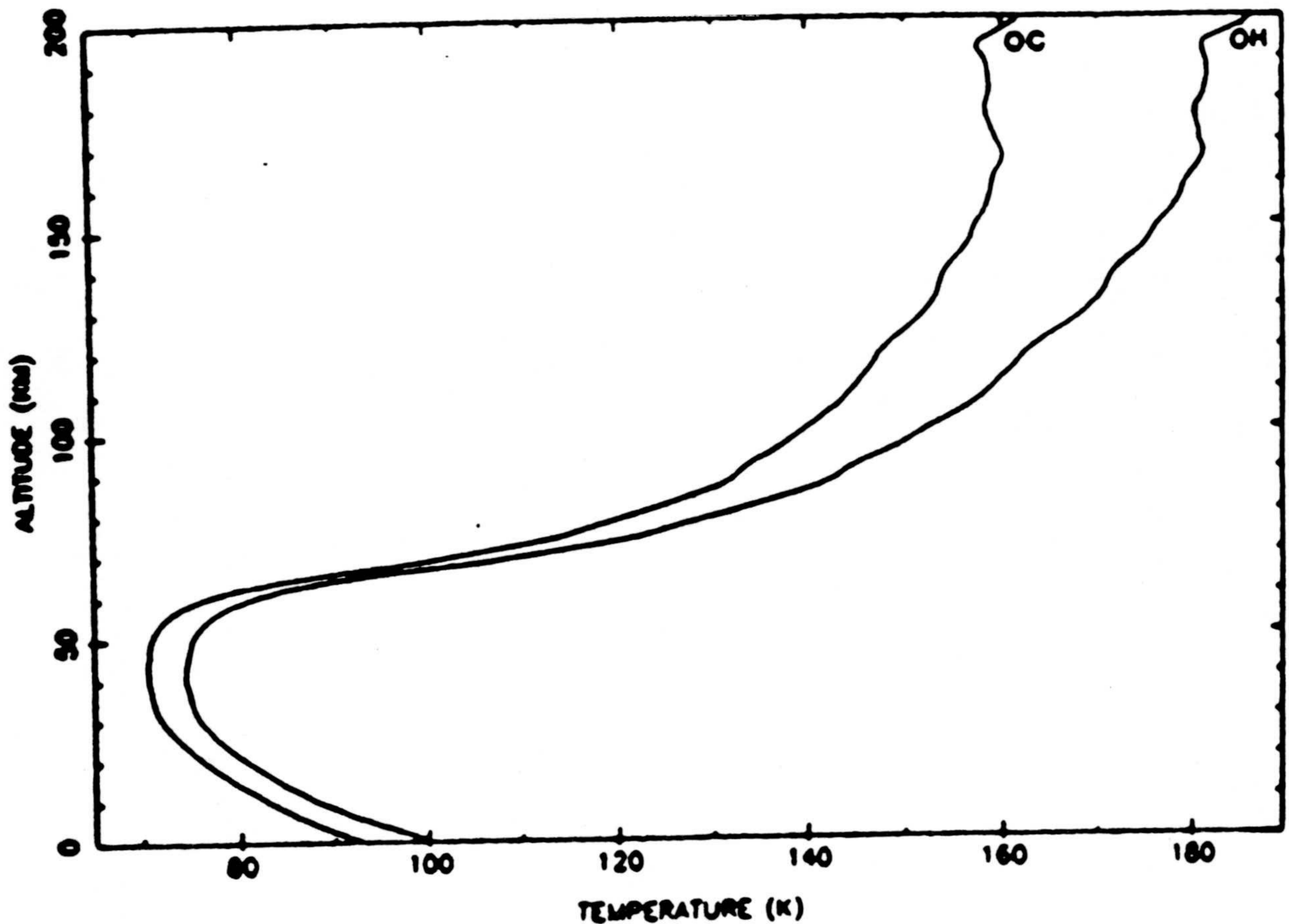


Fig. 2.1.1. Estructura térmica de Titán compatible con los datos de radio ocultación. OH - perfil más cálido. OC - perfil más frío (Lellouch *et al.*, 1989).

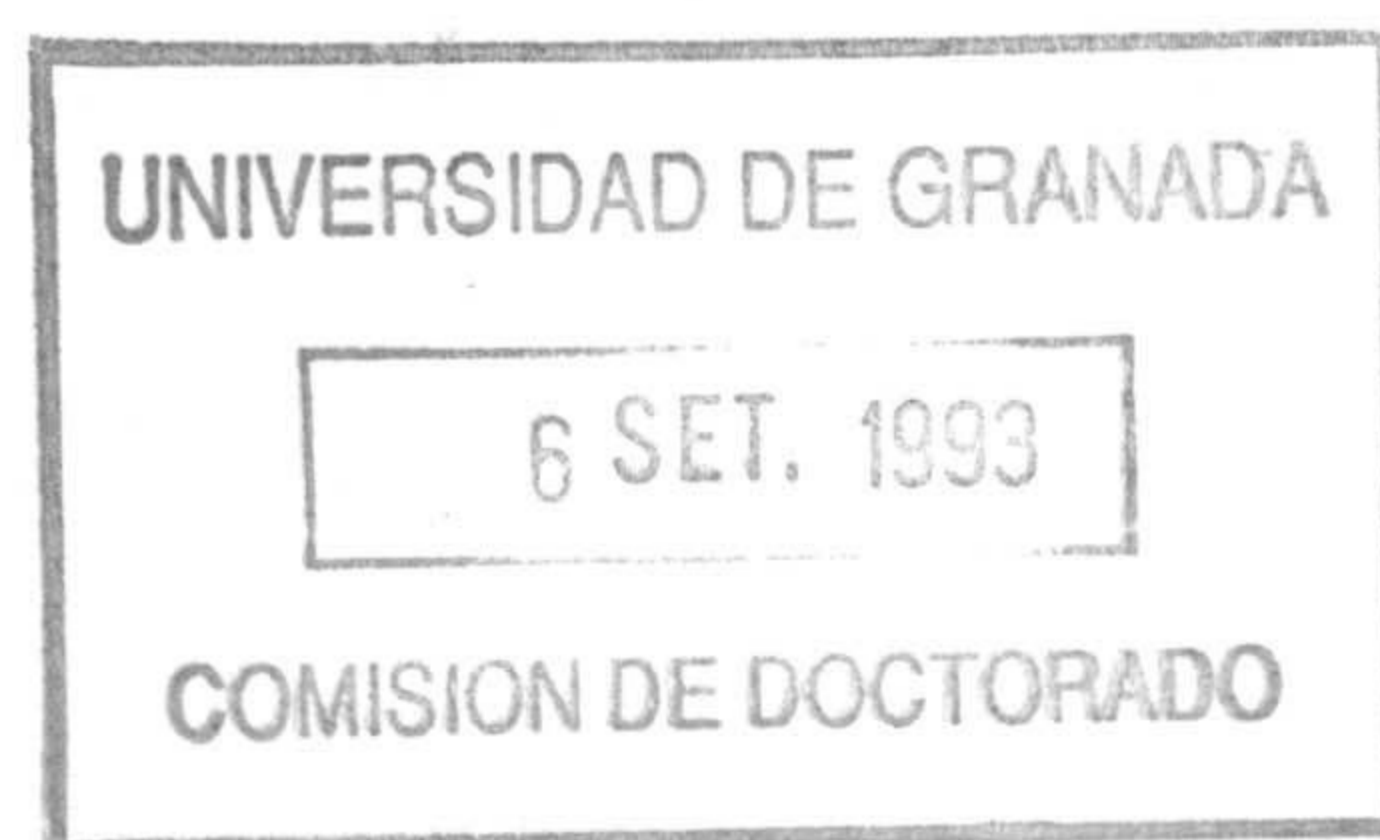
Para poder obtener el régimen térmico a alturas superiores a 200 km, se ha de hacer uso de los perfiles de ocultación solar obtenidos por el Espectrómetro Ultravioleta (UVS) a bordo de Voyager 1. Friedson y Yung (1984) llevaron a cabo un primer estudio de estos datos, localizando la mesopausa a 736 km con una temperatura igual a 110 K, aumentando ésta hasta alcanzar 187 K en la exobase a los 1265 km. Posteriormente, Hunten (1987) y Lellouch y Hunten (1987) derivaron un perfil térmico entre 0 y 1300 km, basado en el de Friedson y Yung (1984), el cual reproduce las altas temperaturas estratosféricas, necesarias para compensar la fría mesopausa, pero que resultan inconsistentes con la emisión en $7.7\mu\text{m}$ de CH_4 observada por IRIS, como señalaron Coustenis y Gautier (1987). Tres años más tarde, Lellouch *et al.* (1990) reexaminaron el modelo aeronómico de la termosfera de Titán de Friedson y Yung (1984) y establecieron que la mayor parte del calentamiento de la atmósfera tiene lugar por la absorción de radiación en $\text{Ly-}\alpha$ por metano, mientras que el nitrógeno molecular juega un papel importante a alturas superiores a 1000 km y el acetileno por debajo de 800 km. El enfriamiento tiene lugar mediante emisión de radiación en longitudes de onda infrarrojas, principalmente dominado por el C_2H_2 . En un primer resultado parcial obtuvieron una temperatura exosférica de 310 K (para las condiciones de máximo solar que tuvieron lugar en el encuentro de Voyager 1 con Titán) y una temperatura en la mesopausa de 90 K (ver Fig. 2.1.2). La incompatibilidad de resultados con otra serie de datos suministrados por el UVS, obligó a un nuevo estudio en el que se tuvo que modificar el término de calentamiento y de enfriamiento de la atmósfera mediante un aumento de los coeficientes de relajación de las bandas de emisión de los agentes enfriadores en un factor 10 y una reducción de los valores para las eficiencias de calentamiento en un factor 2.4, permitido dado el pobre conocimiento de éstos. Con esta información, lo único seguro es la existencia de una mesopausa debida al eficiente enfriamiento en la banda ν_5 del C_2H_2 . De acuerdo con los datos de abundancias de metano en la estratosfera (Coustenis *et al.*, 1989a) y a los 1115 km (Smith *et al.*, 1982), y la localización de la homopausa (Smith *et al.*,

1982) iguales a 1.7%, 8% y 880 km, respectivamente, se obtuvo el perfil térmico de la atmósfera de Titán en el que la temperatura media es 160 K de 200 a 800 km, 169 K de 800 a 1115 km y 180 K entre 1115 y 1265 km. Estos valores muestran la existencia de una mesopausa en la atmósfera de Titán, ya que es perfectamente conocido que la temperatura a los 200 km es 175 K. La estructura térmica, así obtenida, se puede ver en la Fig. 2.1.3. La mesopausa está localizada a ~ 800 km con una temperatura igual a 135 K. Para compensar este valor tan bajo, la región cálida en la estratosfera se extiende hasta 500 km. Es posible comprobar los valores de la temperatura en la región comprendida entre 150 y 400 km mediante la generación de espectros sintéticos de la emisión de CH_4 a $7.7\mu\text{m}$, obteniéndose un buen ajuste. Por otra parte, los perfiles con mesopausas más frías, como el presentado por Friedson y Yung (1984), han de rechazarse porque para satisfacer el equilibrio hidrostático requieren temperaturas demasiado cálidas en niveles más bajos para permitir un buen ajuste de la emisión de CH_4 en la banda ν_4 . Lellouch *et al.* (1990) apuntaron también la posibilidad de que los aerosoles, que se extienden hasta los 450 km, jugaran un papel significativo en el calentamiento de la atmósfera, pero este hecho no fue incluido en su modelo.

Hasta ahora, los distintos modelos térmicos realizados para la alta atmósfera de Titán se han calculado mediante modelos de Equilibrio Termodinámico Local y modelos de tratamiento radiativo-convectivo para la estratosfera y troposfera (Samuelson, 1983; McKay *et al.*, 1989), y modelos de conducción térmica para la termosfera (Friedson y Yung, 1984; Lellouch *et al.*, 1990). Recientemente, Yelle (1991) ha desarrollado un modelo más completo en el que se han tenido en cuenta una gran cantidad de procesos físicos: calentamiento solar en el ultravioleta y en el infrarrojo, conducción térmica, enfriamiento debido a emisiones en No Equilibrio Termodinámico Local en la banda ν_4 (1306 cm^{-1}) del CH_4 , ν_5 (729 cm^{-1}) del C_2H_2 y ν_9 (821 cm^{-1}) del C_2H_6 , y acoplamiento entre la banda ν_4 del metano y mayores niveles vibracionales, y finalmente, enfriamiento por transiciones rotacionales en el

cianuro de hidrógeno. La inclusión de todos estos procesos en los nuevos modelos da lugar a un perfil térmico en la alta atmósfera, mesosfera y termosfera, bastante diferente de aquél derivado en modelos anteriores, como se puede ver en la Fig. 2.1.4 en la que también se muestra el perfil térmico derivado por Lellouch *et al.* (1990), ambos en el caso de valores nominales de los parámetros relacionados con el cálculo de eficiencias para calentamiento y enfriamiento.

Sin tener en cuenta el calentamiento debido a los aerosoles, se observa, como diferencia más notable, la localización de la mesopausa a 585 km, estando situada en niveles mucho más bajos, aunque con T similar, que los predichos por modelos anteriores. La temperatura a alturas inferiores a 600 km es, al menos, 20 K menor que la dada por Lellouch *et al.* (1990), tras las modificaciones necesarias que llevaron a cabo para reproducir las medidas del UVS. En esta amplia región, el enfriamiento producido por el HCN es débil dada su baja concentración y la temperatura es el resultado del enfriamiento y calentamiento llevado a cabo por CH₄, C₂H₂ y C₂H₆. Una vez analizadas las diferencias más importantes en la estructura térmica presentada por Yelle (1991) y por Lellouch *et al.* (1990), es necesario destacar otros resultados parciales: el etano es el principal agente que calienta la mesopausa, con un valor de su tasa de calentamiento 2.2 veces superior al infrarrojo y 1.9 veces superior al ultravioleta, mientras que en esa región el enfriamiento es controlado por el CH₄, resultado que difiere de los anteriores que establecían al C₂H₂ como agente enfriador de la atmósfera en esa región. El efecto de los aerosoles se tiene en cuenta únicamente para el calentamiento atmosférico, con un valor del calentamiento igual a 5×10^{-6} erg cm⁻³ s⁻¹, ya que el enfriamiento es despreciable bajo la consideración de que las partículas son pequeñas y radian ineficazmente en el infrarrojo. Muy recientemente, Coustenis (*comunicación privada*) ha comprobado el perfil térmico de Yelle (1991) de la Fig. 2.1.4 frente a las observaciones de Voyager 1 en la banda de 7.7 μm del CH₄, encontrando un buen ajuste de ésta, dentro de los límites de error permitidos. Así pues, las variaciones



de la temperatura con la altura que utilizaremos en el desarrollo de este modelo fotoquímico unidimensional son aquellas dadas por Lellouch *et al.* (1990) para alturas inferiores a 300 km y las de la Fig. 2.1.4 a alturas superiores (Yelle, 1991), completamente coherentes con las observaciones llevadas a cabo por el IRIS y el UVS a bordo de Voyager 1.

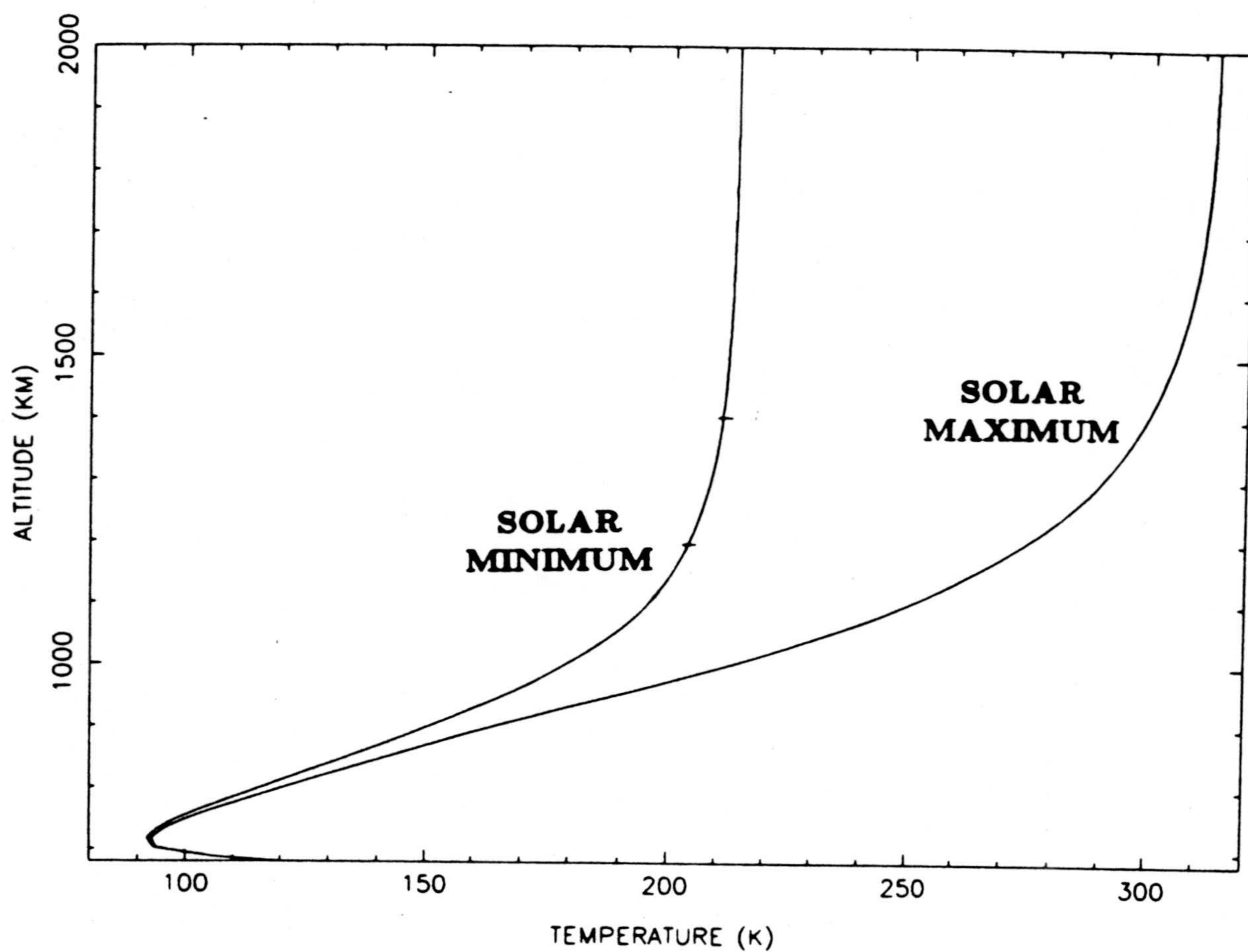


Fig. 2.1.2. Temperatura termosférica diurna media para condiciones de máximo y mínimo solar (Lellouch *et al.*, 1990)

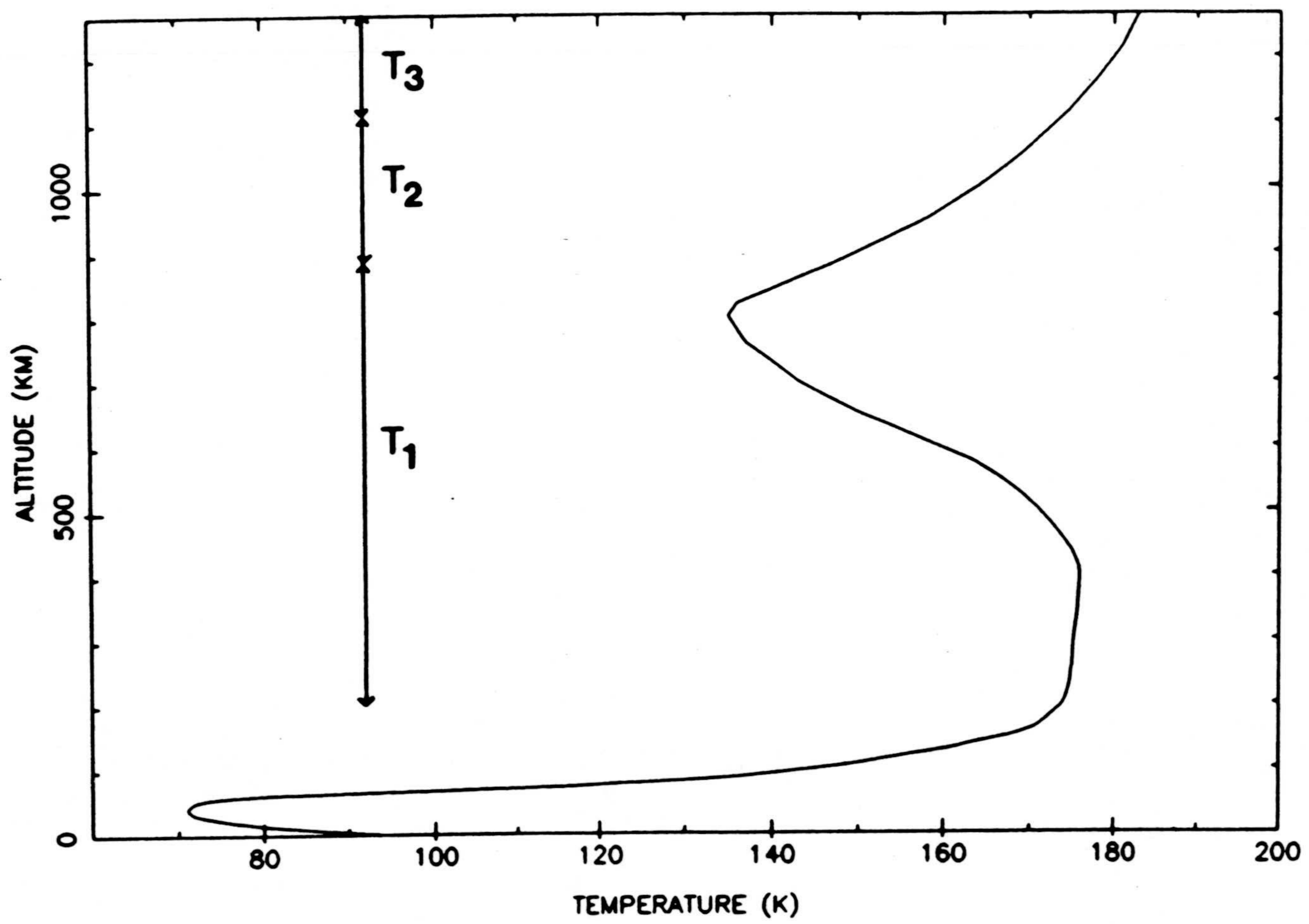


Fig. 2.1.3. Estructura térmica de la atmósfera de Titán (Lellouch *et al.*, 1990).

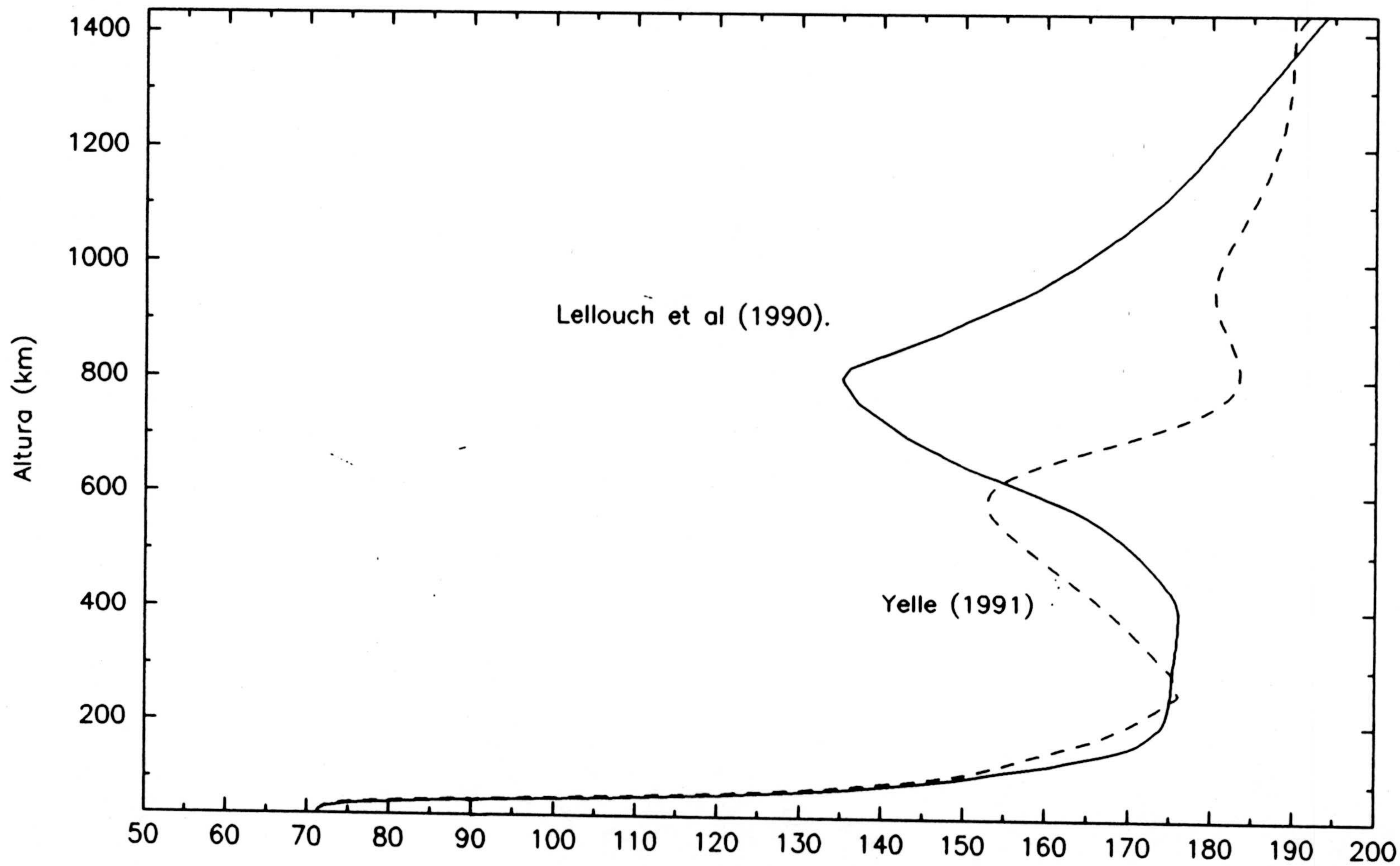


Fig. 2.1.4. Temperatura atmosferica (K)

2.2 Variaciones latitudinales y longitudinales

Una vez establecidas las variaciones con la altura de la temperatura, es conveniente realizar un estudio de la dependencia de ésta con la latitud o con la longitud, aunque, en este caso, se dispone de una cantidad menor de datos con los que comparar los modelos aeronómicos. El análisis de la temperatura de brillo llevado a cabo por Flasar *et al.* (1981), dio paso a concluir que no hay dependencia de la temperatura con la longitud o el ángulo horario solar, dentro de las incertidumbres que el análisis llevaba consigo. Sin embargo, sí se predicen variaciones latitudinales, sugiriéndose una diferencia Polo-Ecuador de aproximadamente 3 K en la temperatura de la superficie, siendo además simétrica esta variación. En la alta estratosfera, las diferencias meridionales son de 20 K, consistentes con la existencia de vientos zonales ciclostróficos de 100 m s^{-1} . La constante temporal radiativa es corta, implicando una gran variación estacional en la temperatura y en el campo de velocidades. Así, la realización de un modelo muy simple predice velocidades meridionales de 0.04 cm s^{-1} y viscosidades verticales turbulentas de $\sim 10^3 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ en la baja troposfera, y velocidades meridionales de 5 cm s^{-1} en la alta estratosfera. Flasar y Conrath (1990) llevaron a cabo un análisis más profundo de las temperaturas de brillo a 200 , 530 y 1304 cm^{-1} , identificándolas con emisiones en la tropopausa, superficie y alta estratosfera ($p \sim 1 \text{ mbar}$), respectivamente (ver Fig. 2.2.1). En ese trabajo, las temperaturas estratosféricas a 1 y 0.4 mbar (125-240 km) fueron calculadas mediante la inversión de las radiancias observadas en el intervalo $1260\text{-}1310 \text{ cm}^{-1}$, donde la opacidad es primordialmente atribuida a metano gaseoso. De este estudio se extrae la conclusión de que las temperaturas son asimétricas con respecto al ecuador. Así, cerca de 55° , la temperatura en el hemisferio sur es 4 K menor que en el ecuador, mientras que en el hemisferio norte disminuye en 8 K. Flasar y Conrath (1990) también concluyen que las variaciones zonales son pequeñas. En la Fig. 2.2.2 podemos ver las variaciones latitudinales mencionadas, donde las barras de error horizontales son atribuibles

a ruido en el instrumento y las temperaturas deben considerarse como representativas de promedios zonales. Los vientos en la troposfera y baja estratosfera son probablemente mucho más débiles, ya que las temperaturas en esas regiones tienen gradientes meridionales mucho menores (Flasar *et al.*, 1981), mientras que los vientos estratosféricos son más fuertes en el hemisferio norte que en el sur. En principio, esta asimetría responde al hecho de que la estructura térmica que se

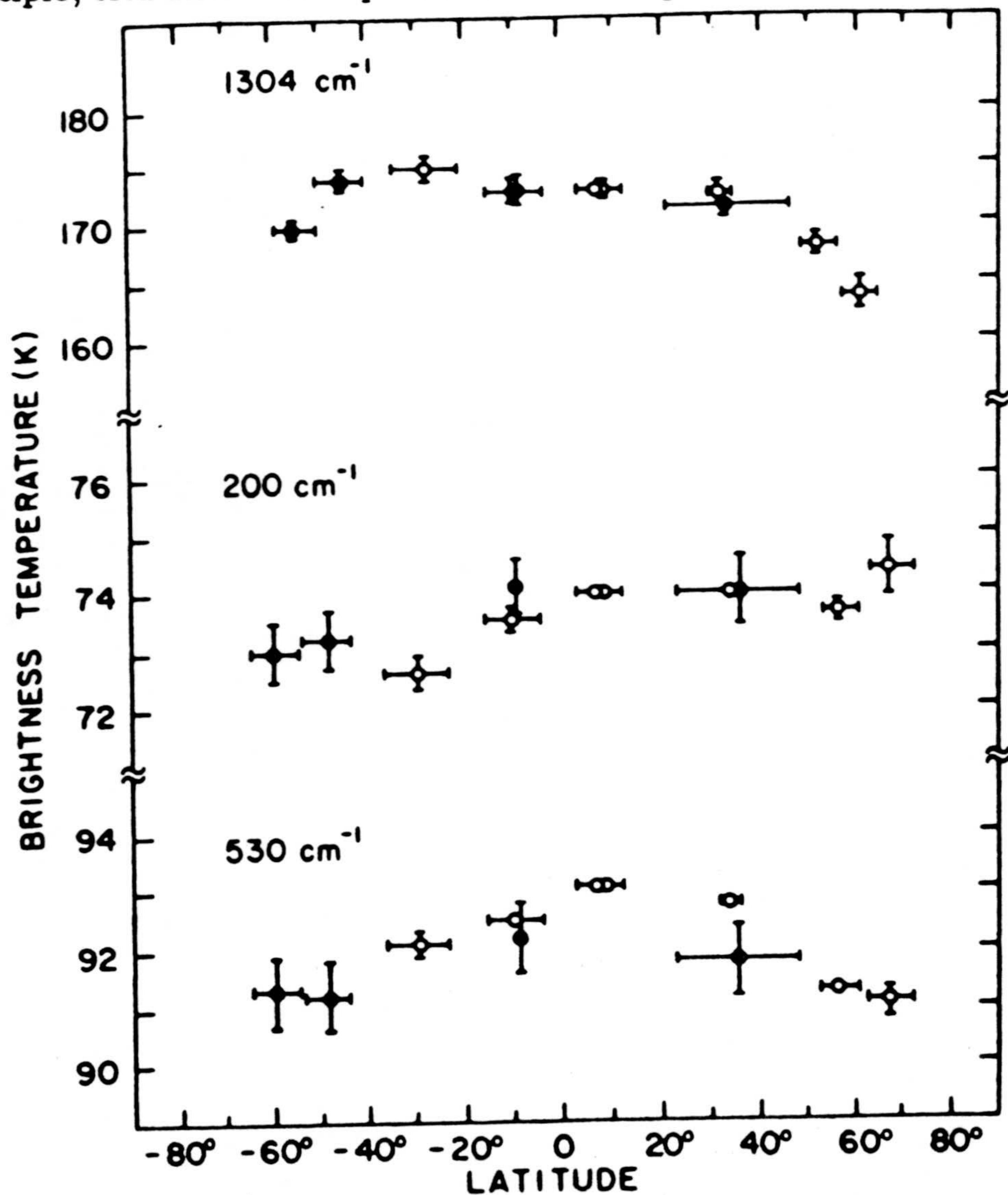


Fig. 2.2.1 Distribución latitudinal de la temperatura de brillo (Flasar y Conrath, 1990).

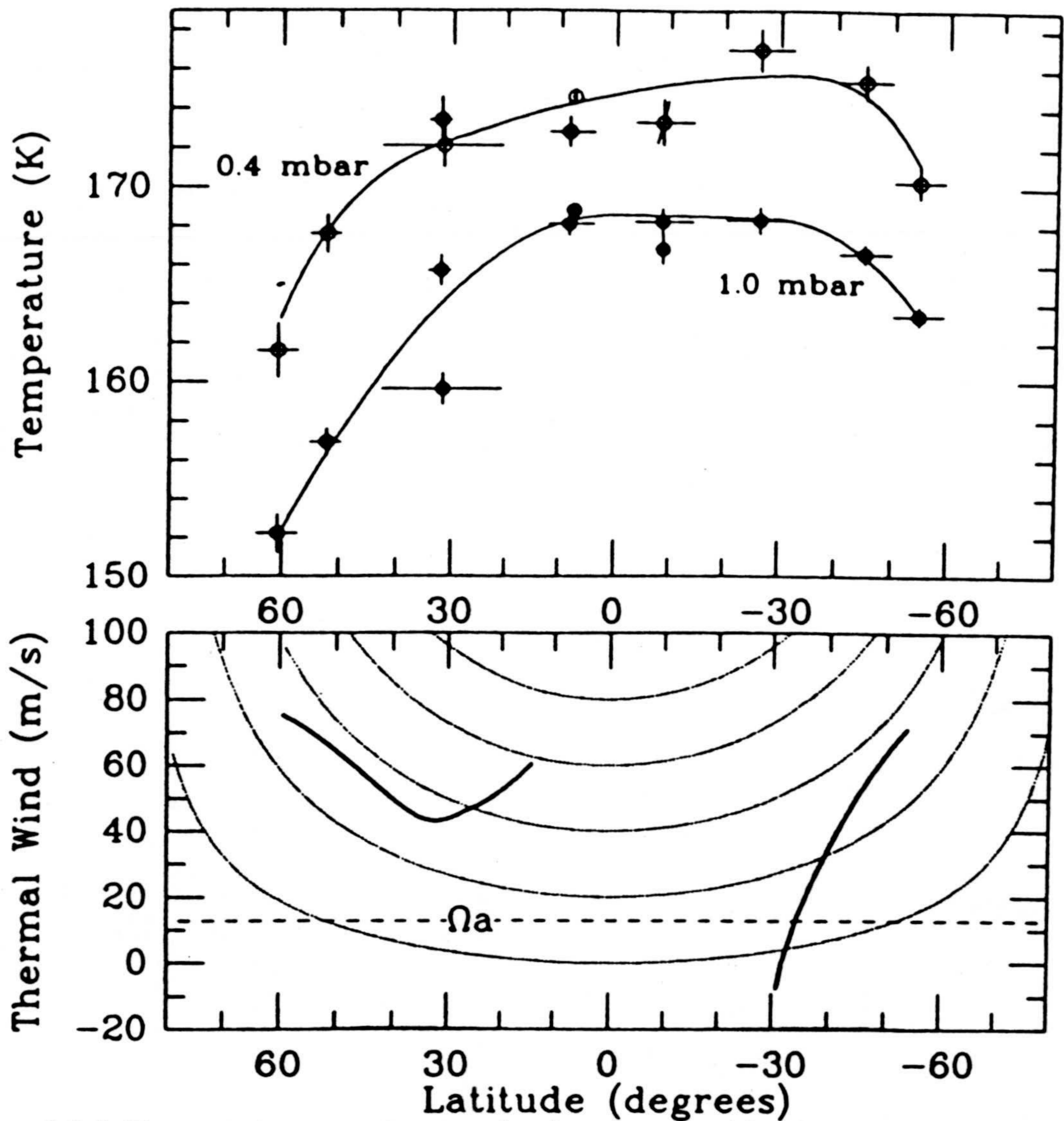


Fig. 2.2.2 Temperatura y vientos térmicos en función de la latitud (Flasar y Conrath, 1990).

observa en una atmósfera representa la respuesta radiativa-dinámica a un depósito de energía, como puede ser el calentamiento por radiación solar. Una medida importante de la inercia de la atmósfera como respuesta a esa entrada energética es la relajación radiativa, τ_r . Smith *et al.* (1981) estimaron ese dato en la troposfera, obteniendo 4×10^9 s = 140 años (mucho mayor que el tiempo que dura una estación en Titán). Un valor tal alto implica que las variaciones estacionales en la temperatura pueden considerarse despreciables entre la superficie y 40 km de

altura. Lo mismos cálculos se efectuaron para la estratosfera ($0.3 < p < 10$ mbar), resultando escalas temporales cortas comparadas con una estación, por lo que la solución radiativa debiera ser cercana al equilibrio radiativo para el "input" solar, siempre que las opacidades solares e infrarrojas sean uniformes con la latitud, o al menos simétricas respecto al ecuador. Pero ésto no ocurre en Titán, como se puede ver en la Fig. 2.2.2, ya que las temperaturas observadas decrecen hacia los polos. Es posible la existencia de una significativa asimetría en la opacidad que produce la asimetría en el campo de temperaturas, sin embargo, también es posible que su origen esté en procesos dinámicos.

Independientemente de estos cálculos, Coustenis *et al.* (1989c), analizando las temperaturas obtenidas a 0.4 y 1 mbar como función de la latitud para 7 diferentes localizaciones en el disco de Titán, llegaron a la conclusión de que el polo sur parece ser 2-3 K más frío que el ecuador, mientras que el polo norte ($\sim 70^\circ$) muestra un decrecimiento en la temperatura de hasta 20 K. Aunque la variación latitudinal de la temperatura ha quedado totalmente establecida, el problema no resuelto es discernir si ésta se debe a efectos dinámicos o es el resultado del equilibrio radiativo en la presencia de una mayor abundancia de emisores en el infrarrojo (gases y posiblemente aerosoles).

CAPÍTULO 3

PROCESOS FOTOQUÍMICOS Y DE CONDENSACIÓN

3.1 Tiempos característicos

Como ya hemos dicho en capítulos anteriores, la distribución en altura de los compuestos presentes en una atmósfera viene determinada por el efecto que tienen sobre él los procesos químicos y de transporte turbulento y difusión molecular. Para poder conocer en qué región predomina cada uno de ellos se define un tiempo característico de actuación de cada uno de estos procesos.

Así pues, el tiempo característico fotoquímico o vida química del compuesto i en cuestión se define como:

$$\tau_q = \min \frac{1}{l_j} \quad (3.1.1)$$

o sea, el mínimo de la pérdida específica debida a todas las reacciones que sufre en cada nivel atmosférico.

De forma análoga se definen el tiempo característico de difusión turbulenta:

$$\tau_t = \frac{H^2}{K} \quad (3.1.2)$$

y de difusión molecular:

$$\tau_i = \frac{H_i^2}{D_i} \quad (3.1.3)$$

La distribución de los elementos estará principalmente controlada por procesos químicos si τ_q es más pequeño que el tiempo característico de transporte. Si por el contrario, este último, ya sea turbulento o molecular, es menor que el tiempo de vida fotoquímica, el compuesto puede ser transportado grandes distancias antes

de verse alterado por reacciones químicas.

El estudio del tiempo de vida fotoquímico de todos los compuestos a considerar en este modelo frente a τ_t y τ_m permite establecer cuales de ellos son químicamente estables y cuales, por poseer un τ_q bajo, pueden considerarse en equilibrio fotoquímico, con lo que su concentración en cada altura viene dada por el cociente entre su producción y su pérdida específica.

En el Capítulo 6 se analizarán detalladamente cada uno de ellos para cada compuesto, y se podrá establecer de forma sencilla la relación entre estos tiempos y el comportamiento físico-químico, de las distintas especies, que se refleja en el perfil de distribución de las mismas.

3.2 Cálculo de los coeficientes de fotodisociación

Los procesos fotoquímicos, debido a la interacción de la radiación solar con los gases atmosféricos, tienen un papel predominante en la química atmosférica siendo, en algunos casos, los principales mecanismos de producción de ciertas especies y constituyendo parte esencial de todas las demás características de Titán, tanto de su atmósfera, de su superficie, como de su entorno.

La absorción y propiedades de "scattering" de la atmósfera, determinan la intensidad y distribución espectral de la energía de la radiación solar que penetra en la misma. Los gases de la atmósfera absorben selectivamente esta radiación, iniciándose las reacciones de fotodisociación. En la tabla 3.2.1 se listan todos los procesos fotoquímicos considerados. Asimismo, se indica la eficiencia en función de la longitud de onda para cada uno de ellos. Cuando se especifica un valor de la misma para $\lambda \neq \text{Ly-}\alpha$ significa que la eficiencia adopta ese valor en el intervalo espectral en el que la molécula absorbe radiación. Hay que hacer notar que la suma de éstas no es la unidad para algunos compuestos (C_2H_2 , $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$, HC_3N , C_2N_2 y C_4N_2). Esto es debido a la no existencia de estudios detallados sobre la formación de estados excitados de estas moléculas y su implicación en posteriores reacciones químicas, por lo que es probable una gran pérdida de información sobre la atmósfera de Titán debido a esa "laguna" experimental. Debido a que el interés fotoquímico por esta atmósfera es muy reciente, la cantidad de información procedente de laboratorio, y que es necesaria para el modelizado de los procesos físico-químicos de la misma, es escasa. Este hecho se traduce en que para muchas de las moléculas detectadas en la atmósfera de Titán, los estudios de sus espectros de absorción comprenden intervalos de longitud de onda relativamente cortos. Además, hay que tener en cuenta que no se ha realizado hasta la fecha ningún estudio sistemático de la eficiencia de formación de estados excitados y del papel que éstos pueden jugar en la fotoquímica de compuestos estables. Los compuestos

a los que se hace referencia son aquellos cuyas eficiencias en los procesos de fotodisociación no suman la unidad (ver Tabla 3.2.1) Puesto que la transferencia de la radiación solar a través de la atmósfera ocurre en la dirección vertical, los procesos de fotodisociación presentan dependencia con ésta. Por lo tanto, varían con la altura en función de la intensidad y distribución de energía espectral de la radiación solar incidente y de la composición de la atmósfera, pues deben tenerse en cuenta todos los compuestos capaces de absorber radiación a una determinada longitud de onda.

La producción de partículas, generalmente de compuestos muy inestables químicamente, como resultado de la fotodisociación de los más abundantes, que también son los de mayor vida fotoquímica, se calcula mediante el producto de la concentración de este último por el coeficiente de fotodisociación asociado.

Estos coeficientes dependerán del flujo solar incidente y de las secciones eficaces de absorción, $\sigma_{i,\lambda}$, de los componentes atmosféricos. Así, el coeficiente de fotodisociación J_i , del compuesto i , en el intervalo espectral (λ_1, λ_2) viene dado por la expresión

$$J_i(z) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{i,\lambda} \Phi(z, \lambda) \quad (3.2.1)$$

donde $\Phi(z, \lambda)$ es el flujo solar a altura z y a longitud de onda λ . Este flujo es a su vez función del flujo solar a densidad óptica nula $\Phi_{\infty,\lambda}$, de la concentración de los compuestos i que absorben a esa longitud de onda, de sus secciones eficaces de absorción, y del trayecto elemental recorrido por los fotones, α_z , por lo que puede expresarse como:

Tabla 3.2.1
Procesos de fotodisociación

Nº	Proceso	Eficiencia
J1a	$\text{CH}_4 + h\nu \rightarrow {}^3\text{CH}_2 + 2\text{H}$	0.51 (Ly- α)
J1b	$\text{CH}_4 + h\nu \rightarrow {}^1\text{CH}_2 + \text{H}_2$	0.41 (Ly- α) 1.00 ($\lambda \neq \text{Ly-}\alpha$)
J1c	$\text{CH}_4 + h\nu \rightarrow \text{CH} + \text{H} + \text{H}_2$	0.08 (Ly- α)
J2a	$\text{C}_2\text{H}_2 + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	0.30 (1150-1500 Å) 0.08 (1502-2150 Å)
J2b	$\text{C}_2\text{H}_2 + h\nu \rightarrow \text{C}_2 + \text{H}_2$	0.10 (1150-2150 Å)
J3a	$\text{C}_2\text{H}_4 + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	0.51
J3b	$\text{C}_2\text{H}_4 + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}$	0.49
J4a	$\text{C}_2\text{H}_6 + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2$	0.25 (Ly- α) 0.27 ($\lambda \neq \text{Ly-}\alpha$)
J4b	$\text{C}_2\text{H}_6 + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}$	0.30 (Ly- α) 0.14 ($\lambda \neq \text{Ly-}\alpha$)
J4c	$\text{C}_2\text{H}_6 + h\nu \rightarrow \text{CH}_4 + {}^1\text{CH}_2$	0.25 (Ly- α) 0.02 ($\lambda \neq \text{Ly-}\alpha$)
J4d	$\text{C}_2\text{H}_6 + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	0.13 (Ly- α) 0.56 ($\lambda \neq \text{Ly-}\alpha$)
J4e	$\text{C}_2\text{H}_6 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	0.08 (Ly- α) 0.01 ($\lambda \neq \text{Ly-}\alpha$)

Tabla 3.2.1 (cont.)
Procesos de fotodisociación

Nº	Proceso	Eficiencia
J5a	$C_4H_2 + h\nu \rightarrow C_4H + H$	0.20 (1150-1650 Å)
J5b	$C_4H_2 + h\nu \rightarrow C_2H_2 + C_2$	0.10 (1150-1650 Å) 0.06 (1652-2050 Å)
J5c	$C_4H_2 + h\nu \rightarrow C_2H + C_2H$	0.03 (1150-1650 Å) 0.01 (1652-2020 Å)
J5d	$C_4H_2 + h\nu \rightarrow C_4H_2^*$	0.67 (1150-1650 Å) 0.93 (1652-2020 Å) 1.00 (2022-2450 Å)
J6a	$CH_3C_2H + h\nu \rightarrow C_3H_3 + H$	0.40
J6b	$CH_3C_2H + h\nu \rightarrow C_3H_2 + H_2$	0.15
J6c	$CH_3C_2H + h\nu \rightarrow CH_3 + C_2H$	0.02
J7a	$C_3H_8 + h\nu \rightarrow C_3H_6 + H_2$	0.33 (Ly- α) 0.94 ($\lambda \neq$ Ly- α)
J7b	$C_3H_8 + h\nu \rightarrow C_2H_6 + {}^1CH_2$	0.09 (Ly- α)
J7c	$C_3H_8 + h\nu \rightarrow C_2H_5 + CH_3$	0.39 (Ly- α)
J7d	$C_3H_8 + h\nu \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	0.20 (Ly- α) 0.06 ($\lambda \neq$ Ly- α)

Tabla 3.2.1 (cont.)
Procesos de fotodisociación

Nº	Proceso	Eficiencia
J8a	$\text{CO}_2 + h\nu \rightarrow \text{CO} + \text{O}(^1\text{D})$	$\lambda < 1670 \text{ \AA}$
J8b	$\text{CO}_2 + h\nu \rightarrow \text{CO} + \text{O}(^3\text{P})$	$\lambda \geq 1670 \text{ \AA}$
J9a	$\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{OH}$	0.75 (Ly- α) $\lambda \leq 1980 \text{ \AA}$
J9b	$\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}$	0.25 (Ly- α)
J10	$\text{HCN} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{CN}$	1.00
J11a	$\text{HC}_3\text{N} + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{CN}$	0.30 (1150-1500 \AA) 0.08 (1502-2150 \AA)
J11b	$\text{HC}_3\text{N} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{C}_3\text{N}$	0.15
J12	$\text{C}_2\text{N}_2 + h\nu \rightarrow \text{CN} + \text{CN}$	0.3
J13	$\text{C}_4\text{N}_2 + h\nu \rightarrow \text{C}_3\text{N} + \text{CN}$	0.3
J14a	$\text{CH}_3\text{CN} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CN}$	0.2
J14b	$\text{CH}_3\text{CN} + h\nu \rightarrow \text{CH}_2\text{CN} + \text{H}$	0.8

$$\Phi(z, \lambda) = \Phi_{\infty}(\lambda) \exp\left\{-\int_{z'=z}^{+\infty} \left(\sum_j \sigma_{j,\lambda} n_j(z')\right) \alpha_z dz'\right\} \quad (3.2.2)$$

donde el factor α_z , definido como

$$\alpha_z = \left(\frac{1 - R^2 \text{sen}^2 \theta}{(R + z)^2}\right)^{1/2} \quad (3.2.3)$$

tiene en cuenta la variación de la posición del Sol y la curvatura de la atmósfera de Titán, siendo θ el ángulo cenital solar y R el radio de Titán. Se ha considerado un ángulo cenital solar igual a 50° , que se puede considerar representativo de latitudes medias.

Los flujos solares a densidad óptica nula, o lo que es lo mismo, en el tope de la atmósfera, considerados en los cálculos son los medidos experimentalmente por Mount y Rottman (1983), que son representativos de una actividad solar media moderada y se han modificado convenientemente para tener en cuenta la distancia Sol-Titán.

Se han calculado los coeficientes de fotodisociación, en el intervalo espectral comprendido entre 1150 y 2780 Å, para los siguientes compuestos: CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, CH₃C₂H, C₃H₈, C₄H₂, CO₂, H₂O, HCN, HC₃N, C₂N₂, C₄N₂ y CH₃CN. Para poder discretizar la expresión (3.2.1), este intervalo se ha dividido en otros lo suficientemente pequeños como para que la sección eficaz pueda aproximarse por valores constantes sobre cada uno de estos sub-intervalos. Así pues, dadas las grandes variaciones que se presentan en algunas de las $\sigma_{i,\lambda}$, la amplitud considerada es de 2 Å. El uso de valores medios cada 10, e incluso cada 5 Å produce diferencias en el valor de J_i en niveles altos atmosféricos de hasta un factor 5.

La sección eficaz de absorción depende de varios parámetros moleculares y un parámetro atmosférico, la temperatura. Por lo general, $\sigma_{i,\lambda}$ se determina experimentalmente a temperatura ambiente, por lo que a la baja temperatura de Titán los valores pueden variar sensiblemente.

No existen datos sobre la dependencia de la sección eficaz de hidrocarburos, compuestos nitrogenados y H_2O con T , por lo que de nuevo se plantea un problema adicional. Sin embargo, sí es importante en el caso del CO_2 . La relación que nos permite calcular la sección eficaz de absorción del dióxido de carbono a una cierta temperatura T , viene dada por (Yung y De More, 1982):

$$\sigma(\lambda, T) = \sigma(\lambda, 298) \left(1 - \frac{P(\lambda)}{100}\right)^{298-T} \quad (3.2.4)$$

donde $\sigma(\lambda, T)$ es la sección eficaz a temperatura T y longitud de onda λ , y $P(\lambda)$ es una función creciente de la longitud de onda, y cuya expresión viene dada por:

$$P(\lambda) = \begin{cases} 0 & \lambda < 1640 \text{ \AA} \\ 0.5 + 5 \times 10^{-3}(\lambda - 1740) & 1640 < \lambda < 1900 \text{ \AA} \\ P(1900) & 1900 < \lambda < 2030 \text{ \AA} \end{cases} \quad (3.2.5)$$

A longitudes de onda mayores que 1900 \AA no existen datos experimentales de laboratorio, pero teniendo en cuenta el valor tan bajo que presenta la $\sigma_{i,\lambda}$ y la absorción del flujo solar a esas longitudes de onda, la corrección se puede considerar del mismo orden que $P(1900)$.

Los valores que se obtienen para $\sigma_{CO_2}(\lambda, T)$ mediante esta expresión, están de acuerdo con los obtenidos posteriormente por Lewis y Carver (1983).

También se ha tenido que considerar una absorción de radiación solar adicional a la efectuada por los gases a aquellas longitudes de onda menores que 3000

Å. Ésta es debida a la capa de aerosoles y el coeficiente de extinción tenido en cuenta está dado por:

$$T_m(z) = \begin{cases} \exp\left(\frac{240-z}{H_a}\right) & 40 < z < 240 \text{ km} \\ 1 & z > 240 \text{ km} \end{cases} \quad (3.2.6)$$

donde H_a denota a la escala de altura de los aerosoles y toma el valor de 50 km. Esta particular elección del factor de transmisión es consistente con la medida de 0.03 para el albedo geométrico de Titán entre 2000 y 2500 Å (Caldwell *et al.*, 1981) y con el modelo de aerosoles de Pollack *et al.* (1980). Esta hipótesis no es lo suficientemente exacta; de nuevo se observa la necesidad de desarrollar cálculos auto-consistentes implicando "scattering" de la radiación por aerosoles y modelos fotoquímicos.

La atmósfera de Titán es muy opaca a la radiación solar UV como se desprende del estudio de su transmisividad. Hay que tener presente la importante absorción de la radiación solar entre 1150 Å y 1450 Å efectuada por el metano. Si la longitud de onda es menor que 1370 Å, la absorción tendrá lugar entre el tope de la atmósfera y 800 km, aproximadamente. Si λ es mayor que este valor mencionado y hasta los 1790 Å, la radiación es capaz de penetrar hasta los 300 km, aproximadamente. A partir de esa longitud de onda, todas las secciones eficaces de absorción disminuyen, lo mismo que los principales absorbentes son aquellos con menor concentración. A medida que la radiación es menos energética, la penetración de la misma es mayor, alcanzando niveles bajos estratosféricos. De hecho, para $\lambda \geq 2190$ Å la radiación es capaz de llegar hasta la tropopausa sin ser absorbida por gases. Los aerosoles juegan también un papel importante en la transmisividad de la radiación a $\lambda \leq 3000$ Å; en el intervalo de alturas que éstos están presentes, hay una absorción adicional muy importante. Por ej., a 238 km ésta es únicamente de un 4%, mientras que a medida que se decrece en

altura aumenta hasta un 90% a 130 km y 98% en la tropopausa. Esto significa que, en efecto, la capa de aerosoles es un efectivo absorbente de radiación UV, como se desprende de la comparación de estos últimos valores con los anteriores. A pesar de ello, no influye fuertemente en el cálculo de los distintos coeficientes de fotodisociación porque en esos niveles, la radiación realmente capaz de disociar a las moléculas, ya ha sido previamente absorbida y solamente queda disponible aquella que produce $C_4H_2^*$.

Los distintos intervalos de absorción de radiación UV y sus principales absorbentes son:

- a) $\lambda \leq 1450 \text{ \AA}$: absorben CH_4 y C_2H_6 ,
- b) $1450 \leq \lambda < 2150 \text{ \AA}$: absorben C_2H_2 y C_2H_4 , y
- c) $2150 \leq \lambda < 2780 \text{ \AA}$: absorben C_4H_2 , HC_3N y C_2N_2 .

Las distintas ramas de fotodisociación del CH_4 se muestran en la Fig. 3.2.1. Tanto el coeficiente J1a como J1c presentan un brusco decrecimiento a alturas inferiores a 800 km, ya que ambos procesos son únicamente posibles por absorción de radiación en Ly- α . El flujo solar asociado a esta longitud de onda es rápidamente absorbido, dado que todos los componentes de la atmósfera presentan un valor alto de la sección eficaz de absorción a esa longitud de onda. La producción de 1CH_2 se debe tanto a fotones en Ly- α como en longitudes de onda distintas, además en este último caso con probabilidad del 100%. Esto explica que el decrecimiento de J1b sea menos pronunciado que los dos anteriores. Además, en ese intervalo de longitud de onda, la sección eficaz del metano ya es varios órdenes de magnitud menor que la que presenta a 1215.9 \AA , permitiendo que queden disponibles un mayor número de fotones capaces de disociar a las moléculas.

En el caso del acetileno, y como se puede ver en la Fig. 3.2.2, su disociación tiene lugar, incluso, en niveles estratosféricos y troposféricos de forma importante. Esto se debe a que su sección eficaz de absorción presenta valores no despreciables

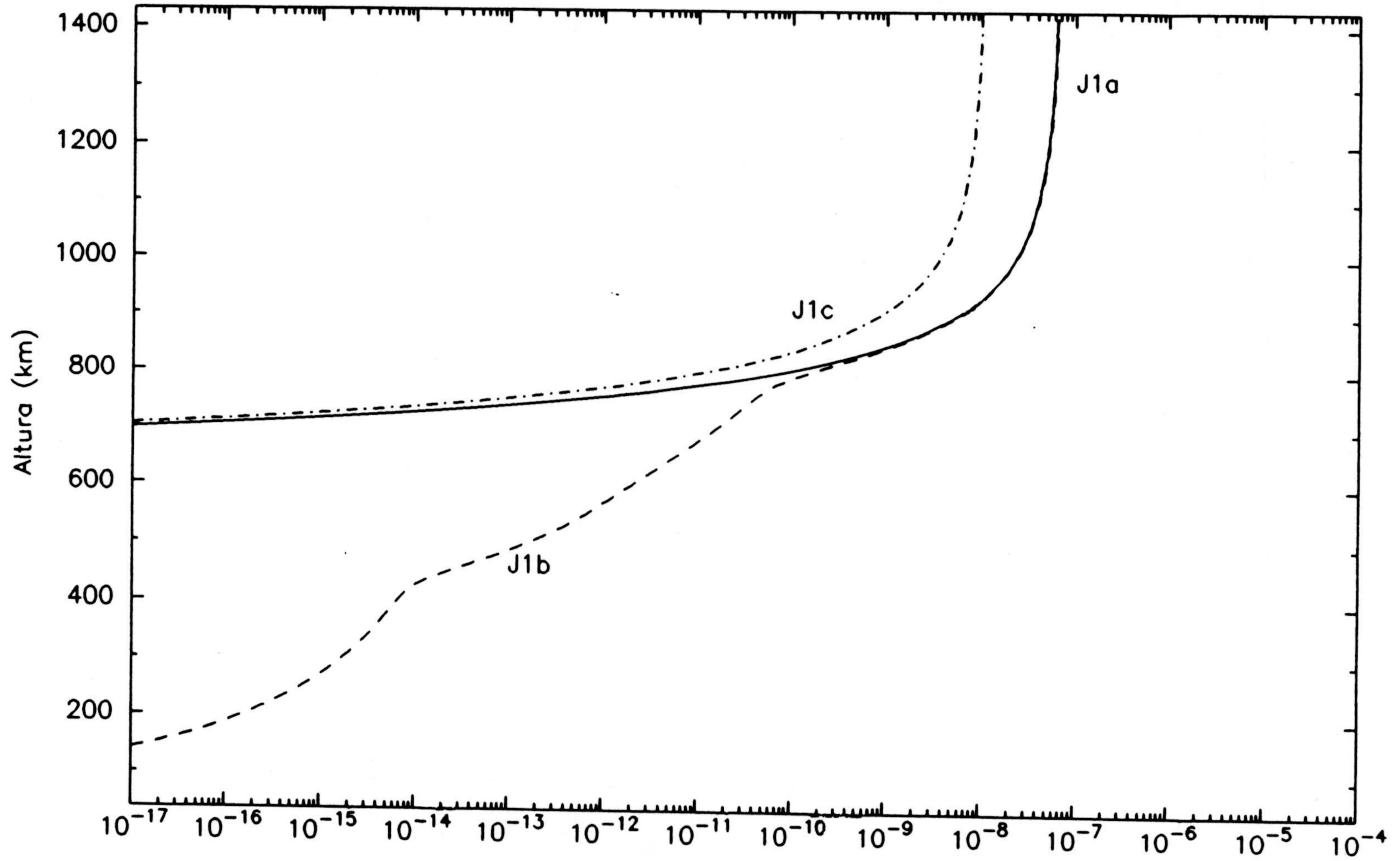


Fig. 3.2.1. Coeficientes de fotodisociación del CH_4 (s^{-1})

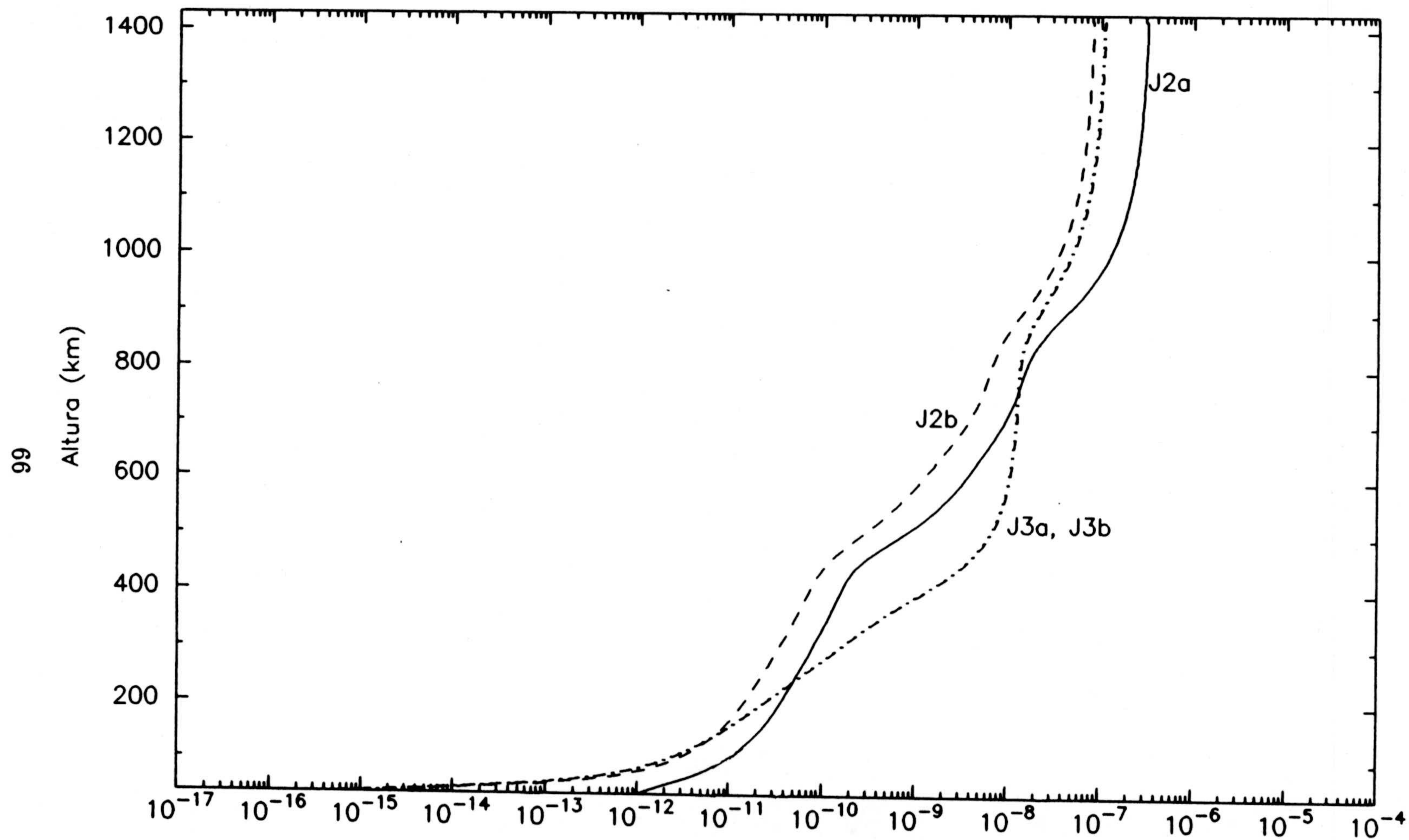


Fig. 3.2.2. Coeficientes de fotodisociación de C_2H_2 y C_2H_4 (s^{-1})

hasta los 2150 Å. El valor de ambos coeficientes de fotodisociación en el tope de la atmósfera es mayor que el del metano en un factor ~ 4 . La formación de C_2H mediante este proceso, como se verá posteriormente, juega un papel muy importante en la disociación catalítica del metano, actuando además como precursor en la formación de poliacetilenos.

Etileno, cuya fotodisociación produce acetileno, es igualmente disociado hasta niveles estratosféricos bajos, presentando una disminución en el valor de J3a y J3b a alturas inferiores a 400 km (ver Fig. 3.2.2). La similitud entre ambos perfiles se debe a la similitud existente entre ambas eficiencias cuánticas para cada uno de ellos.

Etano, con absorción hasta ~ 1600 Å, presenta un comportamiento similar al del metano, siendo su coeficiente de fotodisociación despreciable a alturas inferiores a 500 km (ver Fig. 3.2.3). Los dos descensos bruscos que se observan en todas las posibles ramas están causadas por:

- a) la absorción del metano hasta 1450 Å, provocando el primero de ellos a los 800 km, aproximadamente, y
 - b) absorción, principalmente, del acetileno hasta 1600 Å, junto con una sección eficaz del etano muy baja, dan lugar al segundo de ellos en torno a los 500 km.
- Tanto J4c como J4e, con muy baja eficiencia en longitudes de onda distintas a $Ly-\alpha$, presentan valores menores que las asociadas a los otros canales en todo el intervalo de alturas tenido en cuenta en el desarrollo del modelo.

El hidrocarburo con más amplio espectro de absorción es el diacetileno. Este hecho se refleja en las distintas ramas del coeficiente de disociación (ver Fig. 3.2.4), que a continuación se analizan detenidamente. J5a, que está involucrado en la producción de C_4H (agente en la disociación catalítica del metano), presenta un decrecimiento brusco a alturas inferiores a ~ 500 km. La eficiencia de este proceso es 0.2 entre 1150 y 1650 Å, lo que debido al apantallamiento del metano, provoca

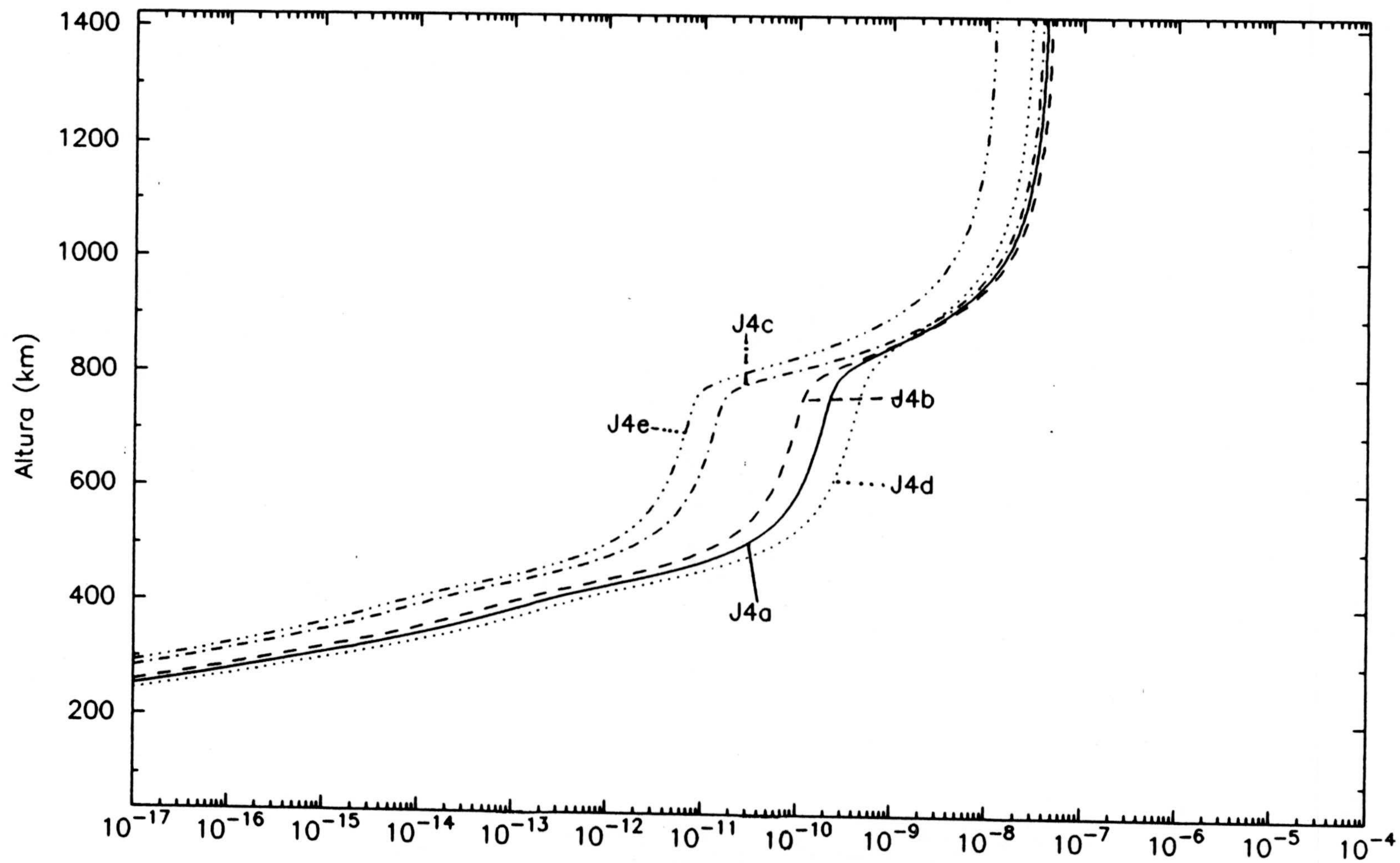


Fig. 3.2.3. Coeficientes de fotodisociación de C_2H_6 (s^{-1})

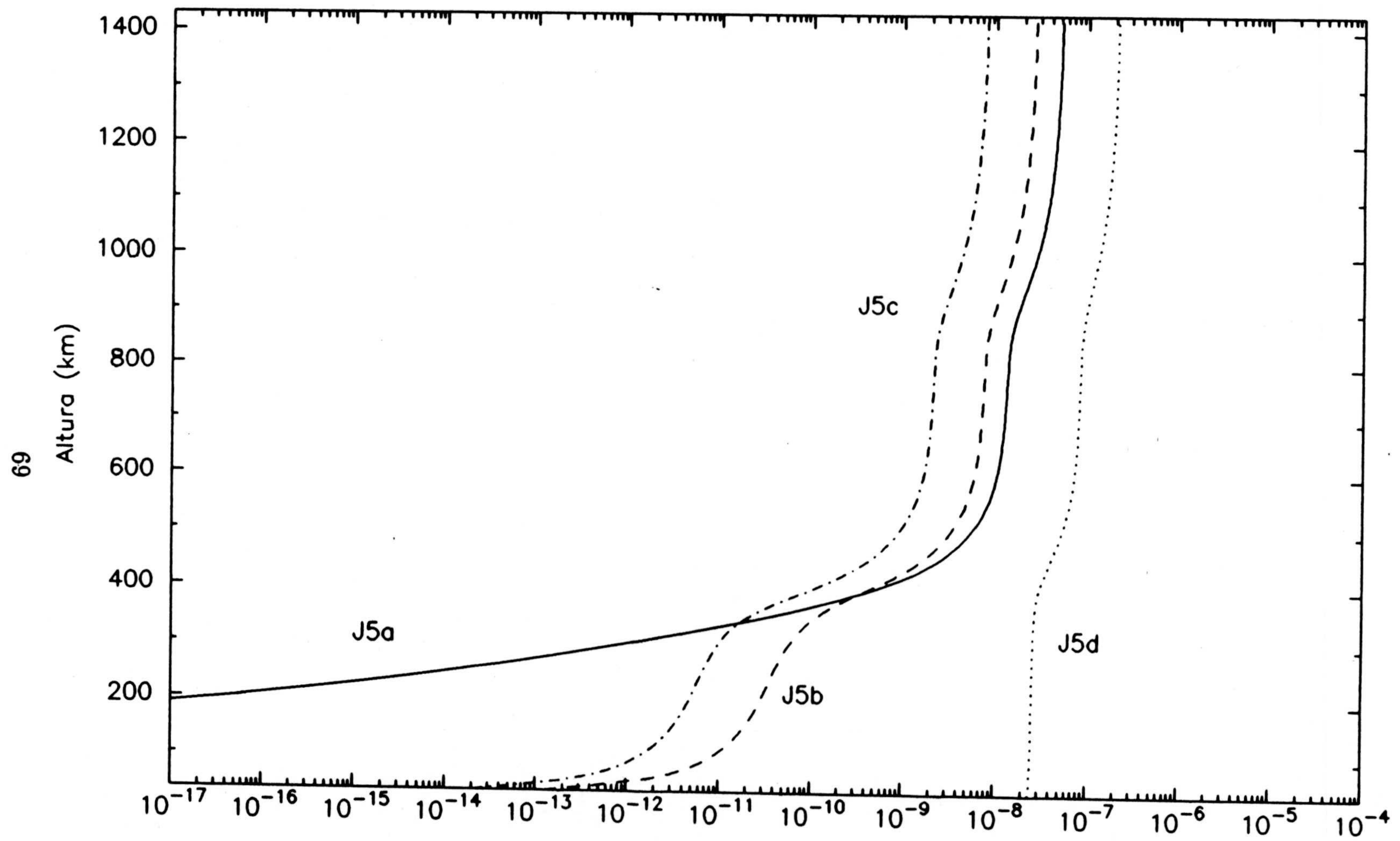


Fig. 3.2.4. Coeficientes de fotodisociación de C_4H_2 (s^{-1})

esa disminución a partir de la baja termosfera. Tanto J5b como J5c responden a un mismo patrón, es decir, la eficiencia de estos procesos es similar entre 1650 y 2020 Å y nula a longitudes de onda mayores, mientras que si λ son menores que 1650 Å, J5b presenta una eficiencia tres veces mayor que J5a y, evidentemente, se refleja en su perfil. Estos dos caminos producen C_2 y C_2H , radicales importantes en muchos de los ciclos que se establecerán posteriormente. Finalmente, y quizás lo más notable sea el comportamiento de J5d. Este canal no supone una disociación real de la molécula, sino una excitación de la misma. Esto ocurre con una alta eficiencia en todas las longitudes de onda, pero a partir de 2020 Å, toda la energía se invierte en la excitación de la misma. Precisamente, a $\lambda > 2000$ Å, la mayor parte de los compuestos ya no absorben radiación, y aquellos que lo hacen, poseen una sección eficaz un orden de magnitud inferior a la del C_4H_2 . Esto explica la posibilidad de encontrar una importante producción de $C_4H_2^*$ en niveles atmosféricos bajos.

Metil acetileno, con un espectro de absorción similar al del acetileno, muestra características parecidas a las ya mencionadas para este último compuesto (ver Fig. 3.2.5). El tener una sección eficaz un poco menor en todo el intervalo espectral, se refleja en menores valores de los coeficientes de fotodisociación, especialmente en los niveles atmosféricos altos. Los tres perfiles son totalmente paralelos, y la única diferencia entre ellos se debe a la diferencia en las respectivas eficiencias cuánticas.

Propano, molécula que absorbe en longitudes de onda menores que 1500 Å, acusa este hecho en su coeficiente de fotodisociación mediante la existencia de valores muy pequeños de J7b y J7c en alturas inferiores a 900 km, e inferiores a 500 km en el caso de J7a y J7d, como se puede ver en la Fig. 3.2.6. Tanto J7b como J7c expresan la disociación del propano en Ly- α y, al igual que ocurría con el metano y el etano, la radiación solar a esta longitud de onda es rápidamente absorbida. En el caso de J7a y J7d, el comportamiento es similar, pero la menor eficiencia de J7d en todo el intervalo espectral se manifiesta en menores valores

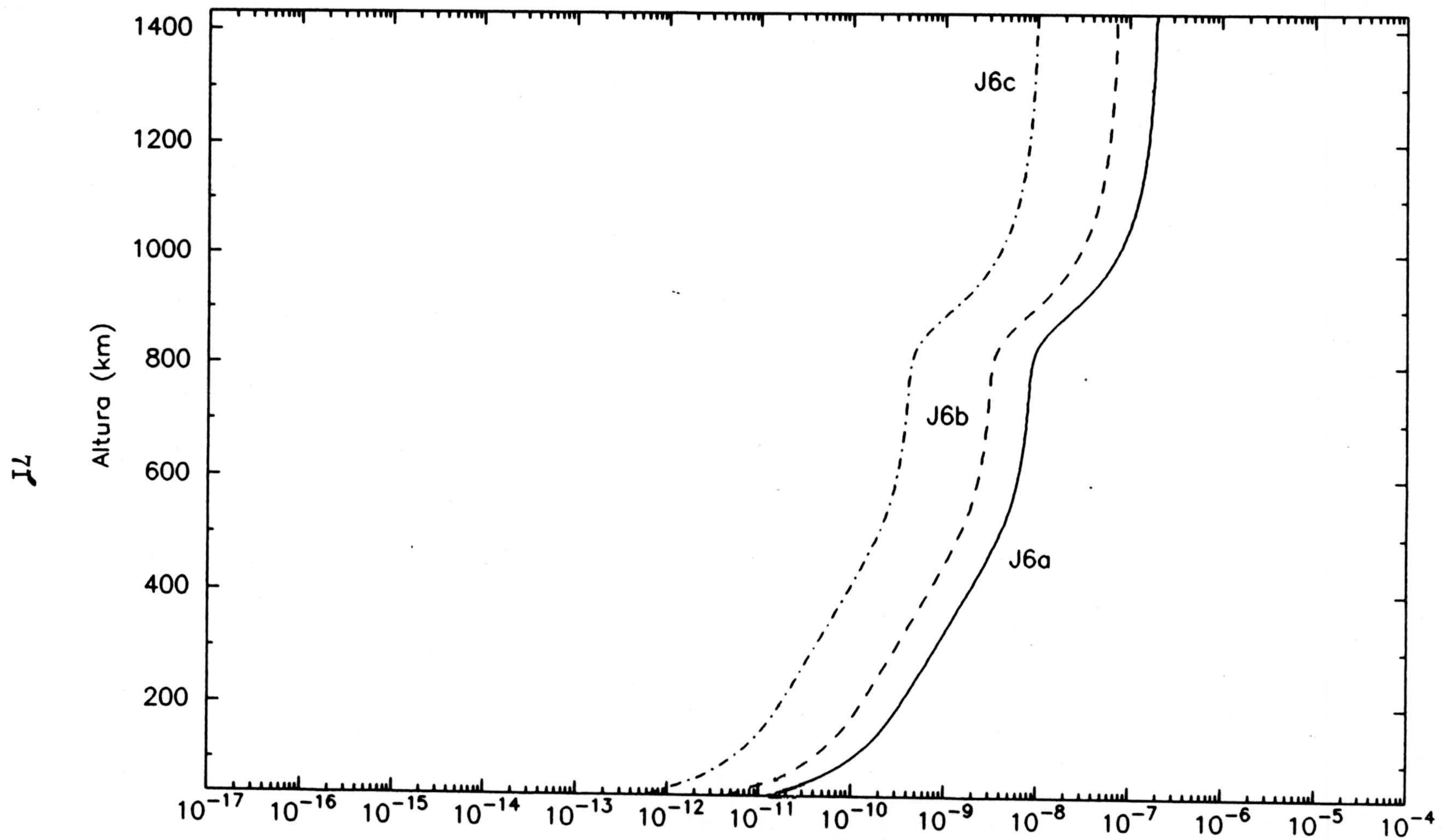


Fig. 3.2.5. Coeficientes de fotodisociación de $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$ (s^{-1})

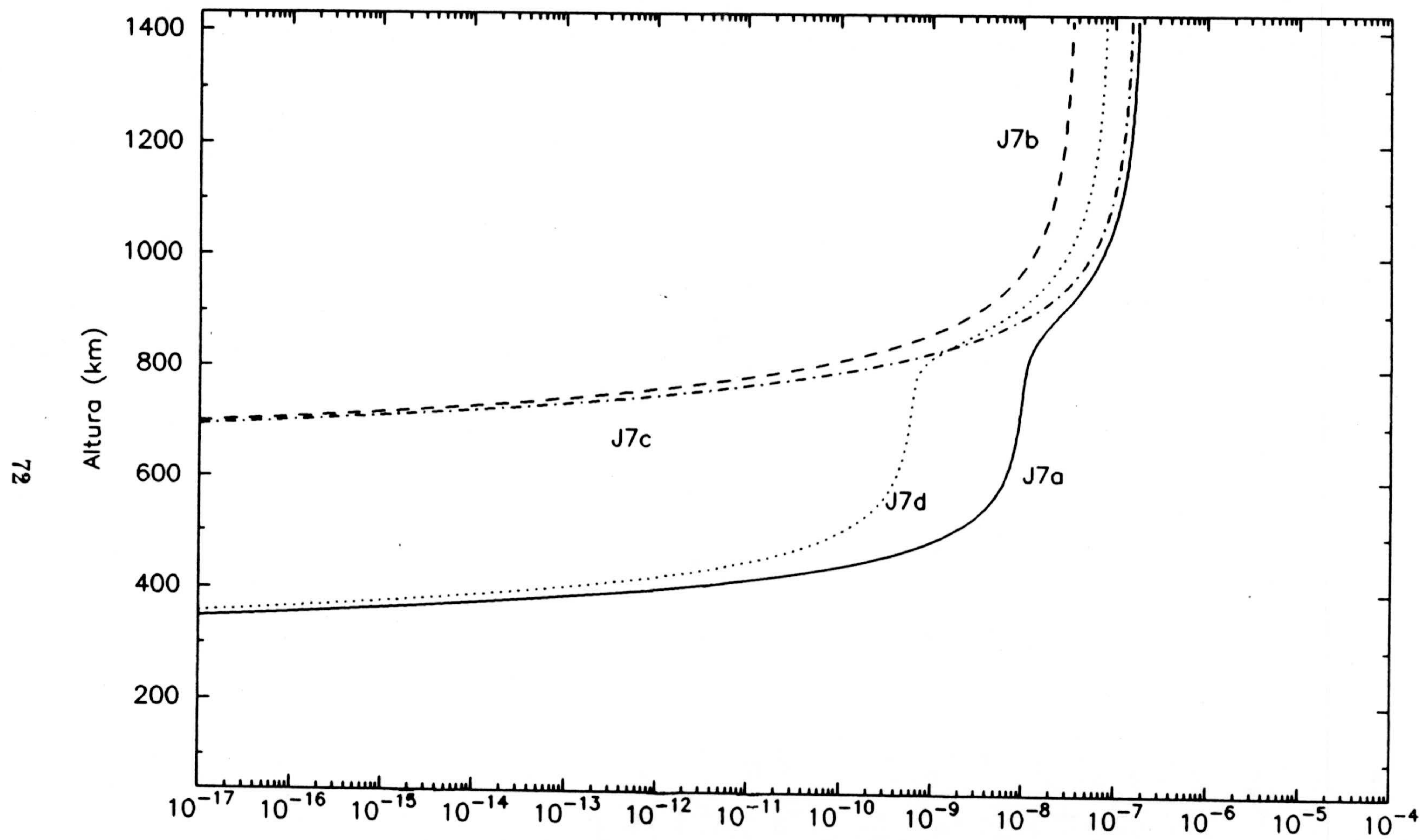


Fig. 3.2.6. Coeficientes de fotodisociación de C_3H_8 (s^{-1})

para éste y en su mayor decrecimiento a $z < 800$ km.

La fotodisociación del CO_2 es realmente poco importante en la atmósfera de Titán (ver Fig. 3.2.7) cuando se compara con la misma en Marte o en la Tierra. En ninguno de estos dos casos la comparación es muy directa. Evidentemente, la estructura térmica es muy distinta y además existen otras dos razones principalmente:

- a) en el caso de Marte la diferencia más notable es la posesión de una atmósfera muy tenue cuando se compara con la de Titán, y
- b) aunque la presión en la Tierra es similar a la de Titán y en ambas el componente mayoritario es el N_2 , el resto de las especies absorbentes es completamente diferente.

Estas dos diferencias hacen que, quizás, la comparación no contenga mucha información, pero de cualquier forma nos puede ayudar a comprender el problema de intentar reproducir la abundancia de CO_2 a partir únicamente de la concentración de CO. En el caso de la Tierra, la fotodisociación del dióxido de carbono ocurre muy eficientemente en toda la atmósfera, presentando valores iguales a $\sim 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ a los 200 km y $\sim 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ a los 60 km, a comparar con $\sim 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ y $\sim 10^{-13} \text{ s}^{-1}$ en niveles de presión similares en Titán. En el caso de Marte, las diferencias también están en torno a varios órdenes de magnitud. Si la longitud de onda es mayor que 1670 Å, la sección eficaz de absorción decrece bruscamente, presentando valores de $\sim 10^{-21} \text{ cm}^2$, e incluso menores a medida que la λ aumenta. Aunque la radiación con esta energía es menos absorbida que la asociada a longitudes de onda menores, los valores bajos de la sección eficaz producen también valores bajos para J_{CO_2} , pero la existencia de radiación en la baja atmósfera permite la disociación de esta molécula. La producción de oxígeno atómico excitado, primordial en la re-formación de CO_2 , tiene lugar como el producto de J_{8a} y la concentración de CO_2 . Se observa que a $z < 600$ km el coeficiente de fotodisociación decrece notablemente, lo que significa una baja producción de $\text{O}(^1\text{D})$, mientras que a alturas

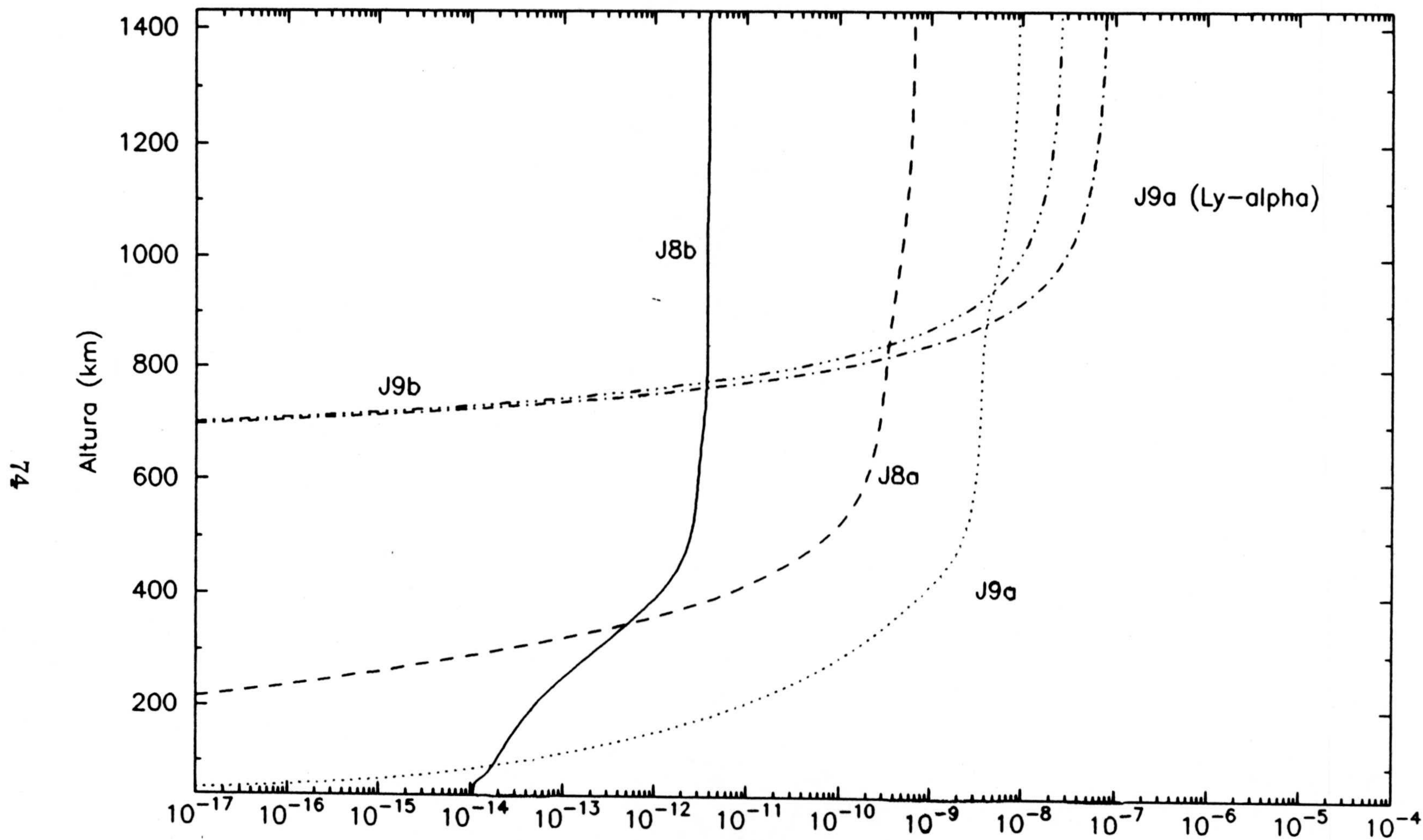


Fig. 3.2.7. Coeficientes de fotodisociación de CO_2 y H_2O (s^{-1})

superiores toma valores muy bajos comparados con los de otros coeficientes de fotodisociación. Si a esto añadimos la baja concentración de CO_2 en la termosfera como consecuencia de su equilibrio difusivo, se puede ya predecir que la producción de $\text{O}(^1\text{D})$ y $\text{O}(^3\text{P})$, a partir de este proceso, es despreciable.

La fotólisis del vapor de agua, que supondría un aporte de OH (molécula esencial en la formación del dióxido de carbono), tampoco es un proceso efectivo en niveles atmosféricos bajos (ver Fig. 3.2.7). La producción de hidroxilo tiene lugar como consecuencia de la fotodisociación de H_2O en Ly- α con eficiencia 0.75 y para $\lambda < 1980 \text{ \AA}$. En ambos casos, y como ya se ha explicado a lo largo de esta sección, el flujo solar en esas longitudes de onda es rápidamente absorbido. A esto hay que añadir el hecho de que la sección eficaz del vapor de agua es muy baja comparada con la de otros compuestos. De nuevo, aquí es interesante comparar con el caso de la atmósfera marciana y la terrestre, teniendo presente las objeciones expuestas anteriormente. En el caso de Marte, las diferencias no son apreciables en niveles altos atmosféricos, mientras que en la baja atmósfera, el coeficiente de fotodisociación del vapor de agua en la atmósfera marciana es 10 órdenes de magnitud superior. En el caso de la Tierra, la diferencia es aproximadamente de dos órdenes de magnitud superior en esta última. A esto hay que unir el hecho de la distancia Sol-Titán, que es ~ 10 veces mayor que Sol-Tierra, con lo que Titán solamente recibe el 10% de la radiación recibida en la atmósfera terrestre. La consecuencia más inmediata es la baja producción de OH por efecto de fotodisociación del vapor de agua en la atmósfera de Titán.

En lo que se refiere a compuestos nitrogenados, la incertidumbre en los valores de las eficiencias de cada una de las distintas ramas de fotodisociación es aún mayor que en los hidrocarburos. En este sentido, hay que destacar la enorme controversia que se centra en HC_3N . El hecho de que las eficiencias no sumen la unidad es debido a que la eficiencia de formación de alguno de sus estados excitados no es

conocida, de igual forma que el papel que éste jugaría en la fotoquímica de Titán es también una pregunta abierta. La formación de polímeros mediante la reacción del estado fundamental y el excitado es rápida como se observa en laboratorio (Okabe y Dibeler, 1973) no permitiendo un análisis exhaustivo del mismo. La determinación de la longitud de onda umbral para la formación de cada uno de los radicales, tanto en estado fundamental como excitado, está rodeada de gran número de problemas, todos ellos relacionados con la entalpía de formación de los mismos y con la no detección de fluorescencia de CN y C₃N, hecho este último que impide determinar las probabilidades de formación y, consecuentemente, la eficiencia del proceso de fotodisociación. Los estudios más recientes y algunas indicaciones por parte de Romani (*comunicación privada*) indican que dada la similitud entre C₂H₂ y HC₃N, en lo que se refiere a energías de enlace, es una buena aproximación utilizar las mismas eficiencias para el cianoacetileno, dependientes de la longitud de onda, que en el caso del acetileno. También es posible observar que para los demás compuestos nitrogenados, con excepción de HCN y CH₃CN, la eficiencia de disociación no es la unidad, de nuevo aquí el problema que se plantea es el mismo que en varios casos anteriores. No se conoce el porcentaje de formación de estados excitados que no dan lugar a una posterior fotodisociación.

Así pues, teniendo todos estos hechos en cuenta y la posible omisión de información realista sobre ellos, se pasa a comentar cada uno de los perfiles obtenidos para los coeficientes de fotodisociación.

Todos los compuestos nitrogenados, con excepción del HCN y C₄N₂ absorben hasta 2600 Å. Entre 1150 y 1450 Å, HC₃N es la especie molecular que presenta mayor sección eficaz mientras que HCN tiene valores muy bajos ($\sim 10^{-17}$ cm²) y con fuertes variaciones de los mismos en cortos intervalos espectrales. C₂N₂, al igual que C₄N₂ absorbe radiación UV hasta ~ 2600 Å, aunque si la longitud de onda es mayor que 1800 Å la sección eficaz de absorción es menor que 10^{-19}

cm². Si λ está comprendida entre 1150 y 1700 Å, hay que destacar que la diferencia entre ambas secciones eficaces oscila entre 2 y 3 órdenes de magnitud. HC₃N, entre 1500 y 1700 Å, muestra una gran probabilidad de absorber fotones con esa longitud de onda, y, a grandes rasgos, su sección eficaz es muy similar a la del acetileno. CH₃CN absorbe entre 1150 y 1560 Å, con valores que decrecen notablemente a $\lambda > 1300$ Å.

El coeficiente de fotodisociación del cianuro de hidrógeno es similar al del etano, como se puede ver en la Fig. 3.2.8. La similitud que los liga a grandes rasgos es la sección eficaz de absorción, aunque hay una mayor contribución al J10 en el caso de $\lambda > 1600$ Å que en el caso del etano.

Cianoacetileno (HC₃N) presenta un espectro de absorción muy amplio y un brusco decrecimiento del mismo a partir de 1600 Å. Las distintas ramas del coeficiente de fotodisociación se muestran en la Fig. 3.2.8. El hecho de que J11a presente valores mayores que J11b es una consecuencia directa de una mayor eficiencia de fotodisociación en ese canal. A alturas inferiores a 500 km, dado que la radiación en longitudes de onda menores ya ha sido en gran parte absorbida, ambos perfiles son prácticamente coincidentes. Aún así, es conveniente comentar que los valores ligeramente mayores de J11b entre 500 y 100 km se deben al hecho de que la eficiencia de ese canal es superior a la asociada a J11a en ese mismo intervalo espectral.

Cianógeno (C₂N₂), debido a su amplio espectro de absorción, es susceptible de ser fotodisociado hasta niveles atmosféricos muy bajos (ver Fig. 3.2.9).

El coeficiente de disociación del dicianógeno (C₄N₂) es prácticamente constante desde la frontera superior del modelo hasta 500 km, según se observa en la Fig. 3.2.9. El brusco decrecimiento en la alta mesosfera se explica en base al mismo razonamiento que se ha venido desarrollando para hidrocarburos y compuestos

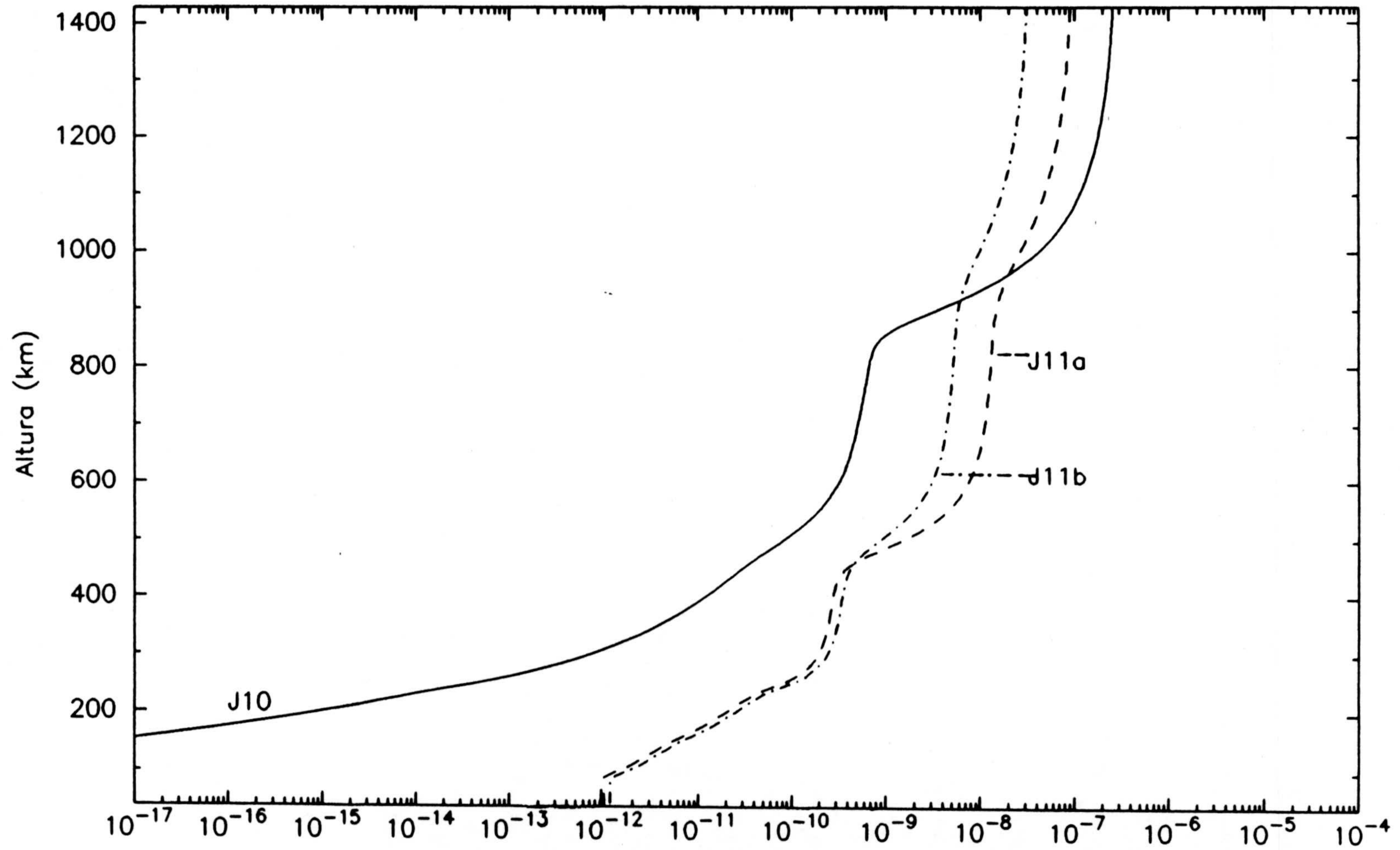


Fig. 3.2.8. Coeficientes de fotodisociación de HCN y HC₃N (s⁻¹)

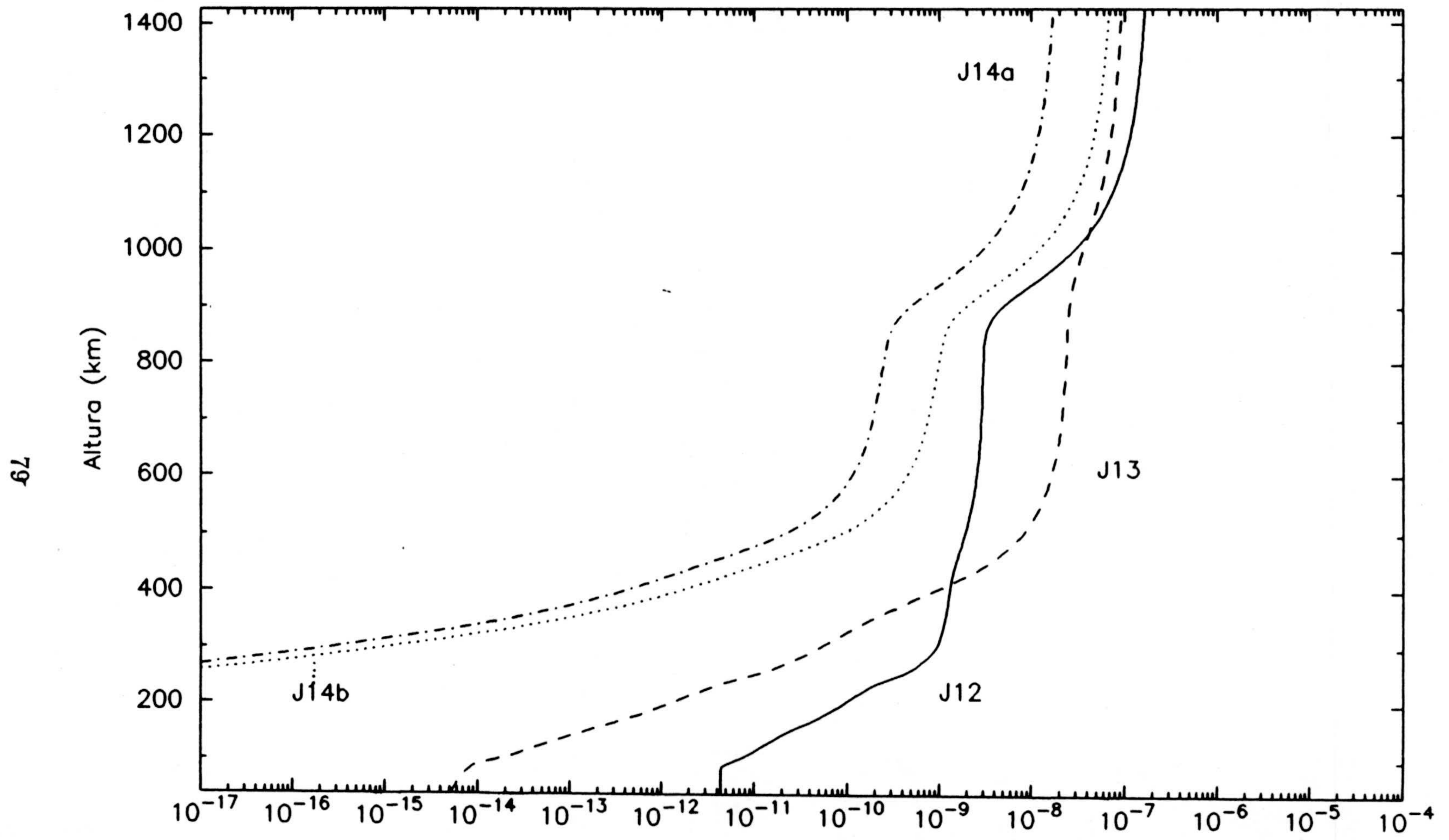


Fig. 3.2.9. Coeficientes de fotodisociación de C_2N_2 , C_4N_2 y CH_3CN (s^{-1})

oxigenados, es decir, absorción casi total de radiación junto con valores pequeños de la sección eficaz. El hecho de que a 900 km el cambio de pendiente sea menos acusado que en otras especies se debe al hecho de que precisamente a $\lambda > 1400 \text{ \AA}$ la sección eficaz es mayor que a longitudes de onda menores, contrariamente a lo que ocurría con los demás compuestos analizados en esta memoria, que hay una mayor contribución al coeficiente de fotodisociación procedente de ese intervalo espectral. Finalmente, la fotodisociación de acetonitrilo (CH_3CN) se muestra en la Fig. 3.2.9. Al igual que en otros casos previos, la eficiencia de cada uno de los posibles canales es bastante incierta debido a la carencia de estudios en laboratorio de los mismos. Dado que la energía de enlace del hidrógeno atómico en $\text{H-CH}_2\text{CN}$ es más débil que la del metil radical en CH_3CN , es más probable la disociación de acetonitrilo en CH_2CN y H . Por este motivo se ha asignado a este canal una eficiencia igual a 0.8 en todo el intervalo de absorción del mismo (1150-1560 \AA) y 0.2 en el otro camino posible. Los distintos comportamientos de ambos perfiles se deben únicamente a la diferencia en la eficiencia de cada una de las ramas mencionadas.

De forma general, se puede decir que:

- a) La fotodisociación de la mayor parte de los compuestos minoritarios de la atmósfera de Titán está apantallada por el metano.
- b) Para aquellos compuestos que absorben a $\lambda > 1450 \text{ \AA}$ es posible su fotodisociación en niveles atmosféricos bajos, aunque la magnitud de ésta depende de su sección eficaz.
- c) La producción de H y H_2 tiene lugar, principalmente, mediante la fotodisociación de los hidrocarburos en $\text{Ly-}\alpha$, exceptuando etano y propano que dan lugar a una mayor producción en longitudes de onda distintas a ésta. La consecuencia más inmediata es que ambas especies, H y H_2 , sólo son producidas en niveles atmosféricos altos ($z > 700 \text{ km}$).
- d) Todos los J_i , de forma más o menos acusada, presentan, en su variación con la altura, un cambio en la pendiente de decrecimiento en torno a $\sim 800 \text{ km}$ y ~ 500

km. El primero se debe a la absorción de radiación, efectuada por todos los componentes, a longitudes de onda inferiores a 1450 Å, por lo que el flujo es drásticamente reducido en alturas inferiores a 800 km. El segundo de ellos está causado por la absorción de radiación entre 1500 y 2100 Å. En ese intervalo absorben los hidrocarburos menos abundantes, compuestos oxigenados y nitrogenados, y además las secciones eficaces de fotoabsorción son menores, esto se traduce en un cambio de pendiente menos pronunciado.

Los valores obtenidos para los J_i de las distintas especies consideradas presentan algunas diferencias con los anteriormente calculados por Yung *et al.* (1984), tanto en el tope de la atmósfera como en su comportamiento frente a la altura. De forma general, aquellos calculados en este modelo y en la alta atmósfera, muestran valores más elevados en factores que oscilan entre 2 y 10. En cuanto al comportamiento en los distintos niveles atmosféricos sólo se pueden comparar CH_4 , C_2H_6 , C_2H_2 y C_4H_2 , ya que son los únicos que estos autores presentan. Las discrepancias no son muy notables, se puede distinguir la zona de transición localizada a los 800 km y una segunda en torno a los 250 km para el C_2H_2 y C_4H_2 , esta última no presente en los resultados del modelo aquí presentado. Asimismo, estas dos especies presentan valores de sus coeficientes de fotodisociación, al menos, un orden de magnitud superiores a los valores aquí deducidos. También es posible comparar el coeficiente de fotodisociación del cianuro de hidrógeno. En este caso las diferencias no son tan importantes, aunque es posible establecer que el valor en la alta atmósfera deducido en este trabajo es 2 veces mayor que aquél presentado por Yung *et al.* (1984) y además, el decrecimiento a los ~ 850 km es más acusado que el predicho en anteriores estudios fotoquímicos. Las comparaciones hechas se deben mirar con gran precaución por varios motivos:

- a) diferente localización de la frontera superior de ambos modelos,
- b) desconocimiento del intervalo de integración en longitud de onda que Yung *et al.* han utilizado, siendo éste un factor importante de discrepancias,

- c) diferente método de agrupar los compuestos presentes en esta atmósfera y de permitir la interacción entre los grupos mencionados, pudiendo existir discrepancias en el cálculo de la opacidad atmosférica, y
- d) es posible que estos autores hayan utilizado flujos solares distintos a los aquí tenidos en cuenta.

3.3 Procesos fotoquímicos

Aunque la carencia de modelos fotoquímicos de la atmósfera de Titán es notable, los primeros intentos de desarrollo de éstos abrieron nuevos caminos para otros más complejos. Así, el primer estudio de la fotoquímica de Titán fué llevado a cabo por Allen *et al.* (1980), enfocado a la producción de polímeros complejos, o poliacetilenos, en una atmósfera de metano con temperatura igual a 160 K. La abundancia que obtuvieron para C_2H_6 , C_2H_2 y H_2 estaba de acuerdo con las observaciones disponibles en la época (Gillet, 1975; Münch *et al.*, 1977; Caldwell, 1977): 0.5 atm-cm de C_2H_6 , 1 atm-cm de C_2H_2 , 2×10^{-3} atm-cm de C_2H_4 y CH_4 en una cantidad no determinada.

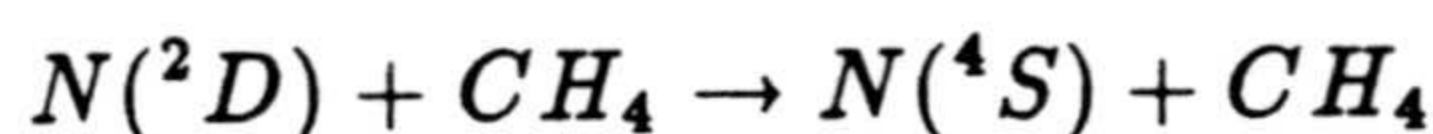
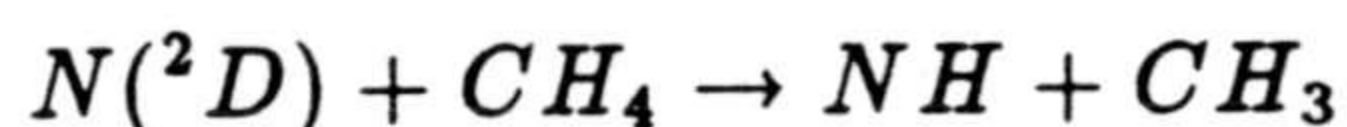
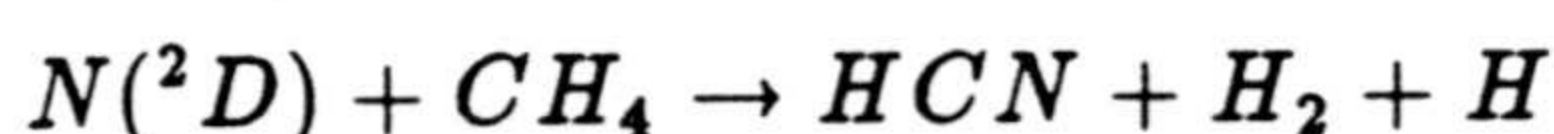
El encuentro de la nave espacial Voyager 1 con el Sistema Saturniano permitió establecer que el N_2 es el componente mayoritario, y además detectó un gran número de hidrocarburos, aparte de los ya conocidos anteriormente. Strobel (1982) desarrolló un modelo fotoquímico más completo que el anterior de Allen *et al.*, teniendo en cuenta, por primera vez el efecto del nitrógeno molecular como compuesto mayoritario. A continuación se describe brevemente ese modelo, ya que supone el punto de partida de los que se han desarrollado posteriormente. El principal papel del N_2 como gas dominante es la rápida desactivación del 1CH_2 , producido en la fotólisis del CH_4 , a 3CH_2 , con lo que, según estos autores, la producción de acetileno es rápida debida a la autorreacción de 3CH_2 . La fotodisociación del metano con producción de metil radical (CH_3) también se tuvo en cuenta, pero posteriores experimentos en laboratorio han confirmado que la producción de metil radical a partir de la fotodisociación del metano queda cuánticamente prohibida (Slanger y Black, 1982). La iniciación de la formación de poliacetilenos quedó establecida a partir de la fotodisociación del C_2H_2 con producción de C_2H . La reacción de este radical con C_2H_2 da lugar a C_4H_2 . La re-formación de C_2H_2 ocurre mediante la reacción de C_2H con CH_4 , reacción que es predominante, ya que tanto

el coeficiente de reacción, como la abundancia de metano, son mayores.

La detección de metil acetileno ($\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$) y no de su isómero, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$, o aleno, fué un poco sorprendente en principio, ya que el aleno se forma con una velocidad dos veces superior a la del metil acetileno. La explicación de tal inconsistencia pudiera ser que $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ absorbe radiación UV a longitudes de onda mayores que $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$, con lo que la pérdida por fotodisociación sería más importante para el primero de ellos.

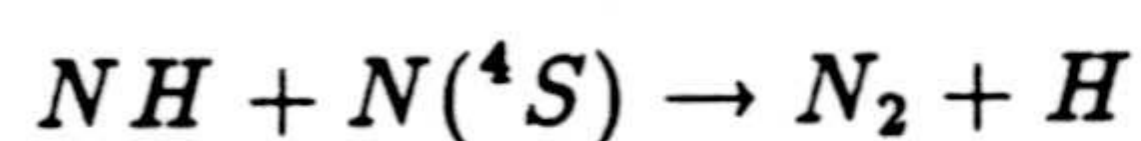
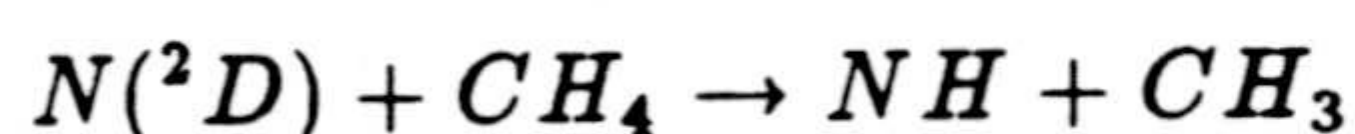
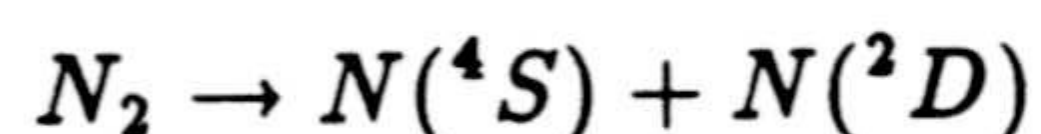
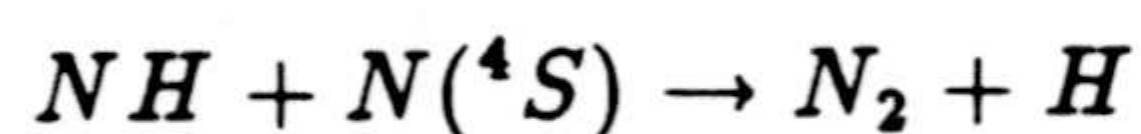
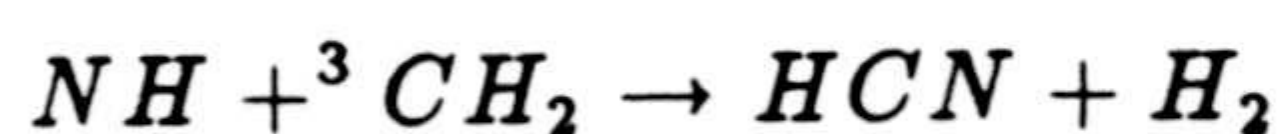
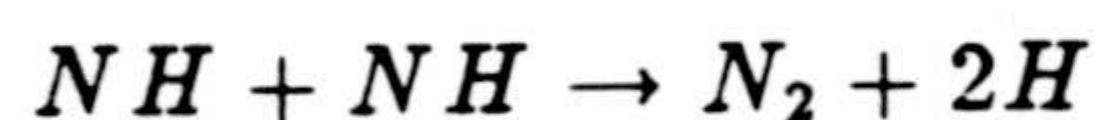
Explicar la presencia de C_3H_8 con una razón de mezcla igual a 4×10^{-6} (Kunde *et al.*, 1982) también supuso un gran reto. Se invocó a la disociación catalítica del C_2H_6 por C_2H como fuente de C_2H_5 , quien junto con un tercer cuerpo y CH_3 formaría propano.

La inclusión de N_2 en el modelo fotoquímico de Strobel (1982) permitió establecer caminos de formación de compuestos nitrogenados, esencialmente HCN, a través de N^+ , $\text{N}(^2\text{D})$ (crucial para la formación de cianuro de hidrógeno) y $\text{N}(^4\text{S})$. Aunque químicamente estos caminos eran muy razonables, existía incertidumbre en reacciones del tipo:

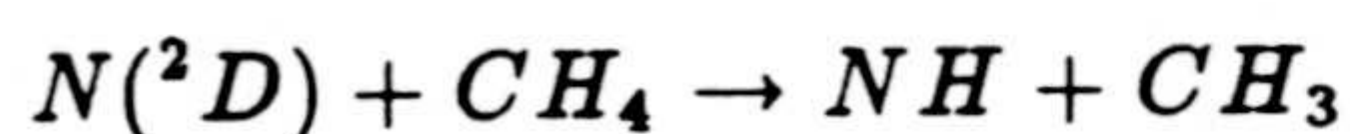


Por otra parte, lo más probable es que el nitrógeno atómico sin excitar reaccione con metil radical o con $^3\text{CH}_2$ para formar cianuro de hidrógeno.

El papel que juega el NH es un problema adicional, ya que puede o no dar lugar a una re-formación de N_2



Finalmente, un eficiente camino para la formación de cianuro de hidrógeno se podría establecer de la forma



donde, en ambos casos, la disociación de N_2 puede tener lugar mediante impacto electrónico, absorción de rayos cósmicos o fotodisociación.

La fotodisociación de HCN produce CN, altamente reactivo, dando lugar a una efectiva formación de compuestos nitrogenados mediante reacción con C_2H_2 , C_2H_4 y CH_4 . Esta última constituye el reciclado de HCN. Dado el cociente entre C_2H_2 y CH_4 , junto con la razón entre las velocidades de reacción, se espera también una importante producción de HC_3N , procedente de $C_2H_2 + CN$, así como de C_2N_2 , resultado de $CN + HCN$.

Este autor concluye afirmando la necesidad de estudiar en laboratorio todas aquellas reacciones posibles entre los compuestos presentes en Titán a las temperaturas existentes en esa atmósfera. Pero de cualquier forma, su modelo supuso el punto de partida para otros más complejos y realistas.

Posteriormente, Yung *et al.* (1984) desarrollaron un modelo fotoquímico muy completo y realizaron un exhaustivo estudio de la fotoquímica presente en la atmósfera de Titán. Se puede considerar como una continuación y ampliación del trabajo iniciado por Allen *et al.* (1980) y por Strobel (1982). La inclusión de nuevas reacciones fotoquímicas que permiten la interacción de hidrocarburos con compuestos nitrogenados y oxigenados da lugar a una serie de ciclos de importancia crucial. Pero aún así, muchos de los coeficientes de las reacciones habían sido estimados en base a analogías con otras reacciones bien conocidas, y sus valores extrapolados incluso a T mucho más bajas que aquellas típicas del experimento. El conjunto de medidas que intentaron reproducir es aquel obtenido a partir de las observaciones llevadas a cabo por el UVS, IRIS y experimentos de radio-ocultación, todos ellos a bordo de Voyager 1 y 2, y analizados en los años 1981-1983. Se encontró un buen acuerdo entre datos experimentales y predicciones teóricas para CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , H_2 , $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$, HC_3N , C_2N_2 , C_4N_2 y CO_2 (este último porque el flujo entrante de material meteorítico, que al sublimar libera vapor de agua, se ajustó de forma tal que se consiguiera un buen acuerdo). Sin embargo, C_2H_4 , C_3H_8 , C_4H_2 y CO presentaban importantes discrepancias, por ej., la concentración de los dos primeros era subestimada en un orden de magnitud, mientras que los dos últimos eran mucho más abundantes que los valores dados por los datos observacionales. También, las abundancias de $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$, C_4H_2 , HC_3N y C_2N_2 se estimaron a partir de comparaciones entre los espectros IR de Titán y espectros generados, a T ambiente, en laboratorio sin tener en cuenta la formulación de transporte radiativo para ellos.

Estas mismas medidas fueron analizadas posteriormente por Coustenis *et al.* (1989a, b, c), principalmente motivados por el conocimiento preciso de la estructura térmica de la atmósfera de Titán (Lellouch *et al.*, 1989). Además, dado que IRIS tomó espectros en diversas localizaciones del disco, se llevó a cabo un estudio de la variación en altura y en latitud de las abundancias relativas.

Con todas estas nuevas consideraciones, Coustenis *et al.* (1989a,b,c) dedujeron abundancias estratosféricas en el ecuador de los compuestos minoritarios. Éstas resultaron ser bastante diferentes a las estimaciones previas (Hanel *et al.*, 1981; Kunde *et al.*, 1981; Maguire *et al.*, 1981; Kim y Caldwell, 1982; Samuelson *et al.*, 1983), lo que pone en cuestión la validez de la comparación de las predicciones teóricas de Yung *et al.* (1984).

No se ha llevado a cabo ningún modelo fotoquímico posterior a estos estudios. Así pues, el intentar reproducir estos valores en el ecuador constituye una de las principales motivaciones de este trabajo. Si a este reto unimos la gran cantidad de información que se podrá obtener gracias a la Misión Cassini, el desarrollar un modelo capaz de explicar la distribución en altura de los compuestos presentes en la atmósfera de Titán, supondrá un enorme avance en el conocimiento de este satélite.

Como ya se dijo anteriormente, el trabajo de Yung *et al.* (1984) recopila gran número de reacciones fotoquímicas entre hidrocarburos, compuestos nitrogenados y oxigenados. Este enorme conjunto nos ha servido como punto de partida para establecer el esquema que aquí se presenta. En primer lugar se realizó una puesta al día de los valores de los coeficientes de reacción, en aquellos casos en que se pudo encontrar nuevos estudios de laboratorio. También, un reto importante es, ser capaces de explicar el comportamiento de la atmósfera de Titán con el menor número posible de parámetros. En este sentido, el tener que suponer la existencia de ciertas reacciones introduce una fuente más de error. Por ello, mediante el estu-

dio minucioso de la importancia relativa de las mismas, se ha podido establecer un esquema fotoquímico coherente, con un número de reacciones considerablemente menor que aquél utilizado por Yung *et al.* (1984). A esto, debemos unir que en los últimos años se han llevado nuevos experimentos en laboratorio que nos acercan más a las condiciones de p y T de esta atmósfera. De esta forma, cuando ha sido posible se han utilizado los valores de los parámetros que más se aproximan a la realidad física de ese satélite.

Como introducción a este estudio, y a modo de recordatorio, se enumeran a continuación algunas características generales de la atmósfera de Titán. Se trata de una atmósfera reductora, con un estado de oxidación intermedio entre aquél de los planetas terrestres y el de los planetas gigantes. La abundancia de la mayoría de los compuestos minoritarios produce un exceso de su presión de vapor, lo que implica la condensación de los mismos en niveles estratosféricos bajos, en la tropopausa o, incluso, en la superficie. Así pues, la baja atmósfera no puede ser la principal fuente de moléculas complejas. Es generalmente aceptado que la mayoría de los compuestos observados proceden de unas pocas moléculas que han sufrido una serie de complejos procesos fotoquímicos. En este sentido, la atmósfera de Titán es conceptualmente simple como la de Marte, cuya actual composición y evolución pasada se puede explicar mediante fotoquímica. Sin embargo, la de Venus y de los planetas gigantes son más complejas y para una completa descripción se necesita la interacción de fotoquímica en la alta atmósfera y termoquímica en niveles más bajos. La atmósfera terrestre es aún más complicada por la interacción con la biosfera.

El modelo fotoquímico completo es algo elaborado, como puede verse en la serie de reacciones de la Tabla 3.3.1. El coeficiente de reacción efectivo para aquellas reacciones que son a tres cuerpos se calcula según:

Tabla 3.3.1 Reacciones químicas

No	Reacción	Velocidad de reacción
(R1a)	$^1\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	$k_{1a} = 7.0 \times 10^{-12}$
(R1b)	$^1\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow ^3\text{CH}_2 + \text{H}_2$	$k_{1b} = 1.0 \times 10^{-12}$
(R2)	$^1\text{CH}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	$k_2 = 2.0 \times 10^{-12}$
(R3)	$\text{CH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	$k_3 = 1.0 \times 10^{-10}$
(R4)	$\text{CH} + \text{H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{M}$	$k_0 = 3.1 \times 10^{-30} \times \exp(457/T)$ $k_\infty = 1.5 \times 10^{-11}$
(R5)	$\text{H} + \text{CH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{M}$	$k_0 = 3.1 \times 10^{-29} \times \exp(457/T)$ $k_\infty = 1.5 \times 10^{-10}$
(R6)	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}$	Ver texto
(R7)	$\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	$k_7 = 2.5 \times 10^{-31} \times T^{-0.6}$
(R8)	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{M}$	$k_0 = 6.4 \times 10^{-25} \times T^{-2} \times \exp(-1200/T)$ $k_\infty = 9.0 \times 10^{-12} \times \exp(-1200/T)$
(R9)	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$k_9 = 1.5 \times 10^{-11}$
(R10)	$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	$k_{10} = 3.0 \times 10^{-13} \times \exp(-5570/T)$
(R11)	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{M}$	$k_0 = 1.1 \times 10^{-23} \times T^{-2} \times \exp(-1040/T)$ $k_\infty = 3.7 \times 10^{-11} \times \exp(-1040/T)$
(R12)	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	$k_{12} = 1.9 \times 10^{-10} \times \exp(-440/T)$
(R13)	$^3\text{CH}_2 + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{M}$	$k_0 = 3.1 \times 10^{-30} \times \exp(457/T)$ $k_\infty = 1.5 \times 10^{-11}$
(R14)	$^3\text{CH}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	$k_{14} = 7.0 \times 10^{-11}$
(R15)	$^3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}_2\text{H} + \text{M}$	$k_0 = 4.0 \times 10^{-26} \times \exp(634/T)$ $k_\infty = 2.2 \times 10^{-12}$
(R16)	$\text{C}_2\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{M}$	$k_0 = 3.1 \times 10^{-30} \times \exp(457/T)$ $k_\infty = 1.5 \times 10^{-10}$
(R17)	$\text{C}_2\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	$k_{17} = 5.7 \times 10^{-11} \times \exp(-1762/T)$
(R18)	$\text{C}_2\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3$	$k_{18} = 2.8 \times 10^{-12} \times \exp(-250/T)$
(R19)	$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	$k_{19} = 1.8 \times 10^{-11} \times \exp(-302/T)$
(R20)	$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{H}$	$k_{20} = 5.0 \times 10^{-11}$
(R21)	$\text{CH}_3\text{C}_2\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$	$k_{21} = 9.7 \times 10^{-12} \times \exp(-1550/T)$
(R22a)	$\text{CH}_3\text{C}_2\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$	$k_0 = 8.0 \times T^{-2} \times 10^{-24} \times \exp(-1225/T)$ $k_\infty = 9.7 \times 10^{-12} \times \exp(-1550/T)$
(R22b)	$\text{CH}_3\text{C}_2\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{M}$	$k_0 = 8.0 \times T^{-2} \times 10^{-24} \times \exp(-1225/T)$ $k_\infty = 9.7 \times 10^{-12} \times \exp(-1550/T)$
(R23a)	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$	$k_{23a} = 5.3 \times 10^{-12}$
(R23b)	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 + \text{M} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{M}$	$k_0 = 1.3 \times 10^{-22}$ $k_\infty = 9.1 \times 10^{-12}$

Tabla 3.3.1 (cont.) Reacciones químicas

No	Reacción	Velocidad de reacción
(R24)	$C_4H + H_2 \rightarrow C_4H_2 + H$	$k_{24} = 1.9 \times 10^{-11} \times \exp(-1762/T)$
(R25)	$C_4H + CH_4 \rightarrow C_4H_2 + CH_3$	$k_{25} = 9.3 \times 10^{-13} \times \exp(-250/T)$
(R26)	$C_4H + C_2H_6 \rightarrow C_4H_2 + C_2H_5$	$k_{26} = 6.0 \times 10^{-12} \times \exp(-302/T)$
(R27)	$C_4H + H + M \rightarrow C_4H_2 + M$	$k_0 = 1.0 \times 10^{-30} \times \exp(457/T)$ $k_\infty = 5.0 \times 10^{-11}$
(R28)	$C_4H + C_2H_2 \rightarrow C_6H_2 + H$	$k_{28} = 1.0 \times 10^{-11}$
(R29)	$C_4H + C_4H_2 \rightarrow C_8H_2 + H$	$k_{29} = 1.0 \times 10^{-11}$
(R30)	$C_2H + C_4H_2 \rightarrow C_6H_2 + H$	$k_{30} = 3.1 \times 10^{-11}$
(R31)	$C_4H_2^* + C_4H_2 \rightarrow C_8H_2 + H_2$	$k_{31} = 9.0 \times 10^{-11}$
(R32)	$C_4H_2 + H \rightarrow C_4H_3$	$k_{32} = 1.4 \times 10^{-10} \times \exp(-1184/T)$
(R33)	$C_4H_3 + H \rightarrow C_4H_2 + H_2$	$k_{33} = 1.2 \times 10^{-11}$
(R34)	$C_4H_3 + H \rightarrow C_2H_2 + C_2H_2$	$k_{34} = 3.3 \times 10^{-12}$
(R35)	$C_2 + H_2 \rightarrow C_2H + H$	$k_{35} = 1.8 \times 10^{-10} \times \exp(-1469/T)$
(R36)	$C_2 + CH_4 \rightarrow C_2H + CH_3$	$k_{36} = 1.9 \times 10^{-11}$
(R37)	$C_2H + C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + C_2H_3$	$k_{37} = 1.8 \times 10^{-11} \times \exp(-302/T)$
(R38)	$C_4H + C_2H_4 \rightarrow C_4H_2 + C_2H_3$	$k_{38} = 6.0 \times 10^{-12} \times \exp(-302/T)$
(R39)	$^1CH_2 + N_2 \rightarrow ^3CH_2 + N_2$	$k_{39} = 7.9 \times 10^{-12}$
(R40)	$^3CH_2 + ^3CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H_2$	$k_{40} = 5.3 \times 10^{-11}$
(R41a)	$C_2H_5 + CH_3 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	$k_{41a} = 1.7 \times 10^{-12} \times \exp(-200/T)$
(R41b)	$C_2H_5 + CH_3 + M \rightarrow C_3H_8 + M$	$k_0 = 3.06 \times 10^{-21}$ $k_\infty = 4.2 \times 10^{-11} \times \exp(-200/T)$
(R42a)	$C_2H_5 + C_2H_3 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_2$	$k_{42a} = 6.0 \times 10^{-12}$
(R42b)	$C_2H_5 + C_2H_3 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_4$	$k_{42b} = 3.0 \times 10^{-12}$
(R43a)	$C_2H_5 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4$	$k_{43a} = 1.7 \times 10^{-12} \times \exp(-90/T)$
(R43b)	$C_2H_5 + C_2H_5 + M \rightarrow C_4H_{10} + M$	$k_0 = 2.9 \times 10^{-21}$ $k_\infty = 1.3 \times 10^{-11} \times \exp(-95/T)$
(R44)	$C_3H_3 + H + M \rightarrow CH_3C_2H + M$	$k_0 = 1.7 \times 10^{-26}$ $k_\infty = 1.5 \times 10^{-10}$
(R45a)	$C_3H_5 + H \rightarrow CH_3C_2H + H_2$	$k_{45a} = 1.5 \times 10^{-11}$
(R45b)	$C_3H_5 + H \rightarrow CH_2CCH_2 + H_2$	$k_{45b} = 1.5 \times 10^{-11}$
(R46a)	$C_3H_5 + CH_3 \rightarrow CH_3C_2H + CH_4$	$k_{46a} = 4.5 \times 10^{-12}$
(R46b)	$C_3H_5 + CH_3 \rightarrow CH_2CCH_2 + CH_4$	$k_{46b} = 4.5 \times 10^{-12}$
(R47)	$C_3H_2 + H + M \rightarrow C_3H_3 + M$	$k_0 = 1.7 \times 10^{-26}$ $k_\infty = 1.5 \times 10^{-10}$
(R48)	$C_2H + C_2H_4 \rightarrow C_4H_4 + H$	$k_{48} = 2.0 \times 10^{-11}$

Tabla 3.3.1 (cont.) Reacciones químicas

No	Reacción	Velocidad de reacción
(R49)	$C_2H + C_2H_3 \rightarrow C_4H_4$	$k_{49} = 3.0 \times 10^{-11}$
(R50a)	$^1CH_2 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + CH_3$	$k_{50a} = 1.5 \times 10^{-11}$
(R50b)	$^1CH_2 + C_2H_5 \rightarrow C_3H_6 + H$	$k_{50b} = 1.5 \times 10^{-11}$
(R51)	$^1CH_2 + C_2H_4 \rightarrow C_3H_6$	$k_{51} = 1.5 \times 10^{-10}$
(R52)	$^3CH_2 + C_2H_4 \rightarrow C_3H_6$	$k_{52} = 3.0 \times 10^{-11}$
(R53)	$^1CH_2 + C_2H_2 \rightarrow CH_3C_2H$	$k_{53} = 1.0 \times 10^{-10}$
(R54)	$^3CH_2 + C_2H_2 \rightarrow CH_3C_2H$	$k_{54} = 5.8 \times 10^{-12}$
(R55)	$C_3H_8 + C_2H \rightarrow C_2H_2 + C_3H_7$	$k_{55} = 1.4 \times 10^{-11}$
(R56)	$C_2H_3 + CH_3 + M \rightarrow C_3H_6 + M$	$k_0 = 1.3 \times 10^{-22}$ $k_\infty = 9.1 \times 10^{-12}$
(R57)	$C_3H_5 + H + M \rightarrow C_3H_6 + M$	$k_0 = 1.0 \times 10^{-28}$ $k_\infty = 1.0 \times 10^{-11}$
(R58a)	$C_3H_7 + CH_3 \rightarrow C_3H_6 + CH_4$	$k_{58a} = 2.5 \times 10^{-12} \times \exp(-200/T)$
(R58b)	$C_3H_7 + CH_3 + M \rightarrow C_4H_{10} + M$	$k_0 = 2.5 \times 10^{-19}$ $k_\infty = 4.2 \times 10^{-11} \times \exp(-200/T)$
(R59)	$C_3H_6 + H + M \rightarrow C_3H_7 + M$	$k_0 = 1.5 \times 10^{-29}$ $k_\infty = 3.7 \times 10^{-11} \times \exp(-1040/T)$
(R60)	$C_3H_7 + H \rightarrow C_2H_5 + CH_3$	$k_{60} = 1.9 \times 10^{-10} \times \exp(-440/T)$
(R61)	$C_2H_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_2 + CH_4$	$k_{61} = 9.1 \times 10^{-12}$
(R62)	$C_2H_3 + C_2H_5 + M \rightarrow C_4H_8 + M$	$k_{62} = k_{56}$
(R63)	$C_3H_5 + CH_3 + M \rightarrow C_4H_8 + M$	$k_{63} = k_{56}$
(R64)	$C_4H_2 + H + M \rightarrow C_4H_3 + M$	$k_0 = 1.0 \times 10^{-28}$ $k_\infty = 2.0 \times 10^{-12}$
(R65)	$C_4H_2^* \rightarrow C_4H_2 + h\nu$	$k_{65} = 1.0 \times 10^3$

Tabla 3.3.1 (cont.) Reacciones químicas

No.	Reacción	Velocidad de reacción
(R66)	$O(^1D) + N_2 \rightarrow O(^3P) + N_2$	$k_{66} = 1.8 \times 10^{-11} \times \exp(107/T)$
(R67a)	$O(^1D) + CH_4 \rightarrow OH + CH_3$	$k_{67a} = 1.4 \times 10^{-10}$
(R67b)	$O(^1D) + CH_4 \rightarrow H_2CO + H_2$	$k_{67b} = 1.4 \times 10^{-11}$
(R68)	$O(^3P) + ^3CH_2 \rightarrow CO + 2H$	$k_{68} = 8.3 \times 10^{-11}$
(R69)	$O(^3P) + CH_3 \rightarrow H_2CO + H$	$k_{69} = 1.3 \times 10^{-10}$
(R70)	$OH + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_3$	$k_{70} = 2.4 \times 10^{-12} \times \exp(-1710/T)$
(R71)	$OH + ^3CH_2 \rightarrow CO + H_2 + H$	$k_{71} = 5.0 \times 10^{-12}$
(R72)	$OH + CH_3 \rightarrow CO + H_2 + H_2$	$k_{72} = 6.7 \times 10^{-12}$
(R73)	$OH + CO \rightarrow CO_2 + H$	$k_{73} = 6.0 \times 10^{-13} \left[\frac{0.25 + 1.82 \times 10^{-20} M}{1 + 1.82 \times 10^{-20} M} \right]$
(R74)	$OH + C_2H_2 + M \rightarrow CH_2CO + H + M$	$k_0 = 5.8 \times 10^{-31} \times \exp(1258/T)$ $k_\infty = 1.4 \times 10^{-12} \times \exp(388/T)$
(R75)	$CO_2 + ^3CH_2 \rightarrow CO + H_2CO$	$k_{75} = 3.9 \times 10^{-14}$
(R76)	$CO + H + M \rightarrow HCO + M$	$k_{76} = 2.0 \times 10^{-33} \times \exp(-850/T)$
(R77)	$H + HCO \rightarrow H_2 + CO$	$k_{77} = 3.0 \times 10^{-10}$
(R78)	$HCO + HCO \rightarrow H_2CO + CO$	$k_{78} = 6.3 \times 10^{-11}$
(R79)	$CO + ^3CH_2 + M \rightarrow CH_2CO + M$	$k_0 = 1.0 \times 10^{-28}$ $k_\infty = 1.0 \times 10^{-15}$
(R80)	$O(^1D) + H_2 \rightarrow H + OH$	$k_{80} = 1.0 \times 10^{-10}$
(R81)	$O(^1D) \rightarrow O(^3P) + h\nu$	$k_{81} = 6.7 \times 10^{-3}$
(R82)	$OH + OH \rightarrow H_2O + O(^3P)$	$k_{82} = 4.2 \times 10^{-12} \times \exp(-242/T)$
(R83)	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$k_{83} = 6.1 \times 10^{-12} \times \exp(-2030/T)$
(R84)	$OH + O \rightarrow O_2 + M$	$k_{84} = 2.2 \times 10^{-11} \times \exp(117/T)$
(R85)	$O(^3P) + O(^3P) + M \rightarrow O_2 + M$	$k_{85} = 9.4 \times 10^{-34} \times \exp(484/T)$
(R86)	$O(^3P) + C_2H_2 \rightarrow CO + ^3CH_2$	$k_{86} = 2.9 \times 10^{-11} \times \exp(-1600/T)$
(R87)	$O(^3P) + C_2H_4 \rightarrow CH_3 + HCO$	$k_{87} = 5.3 \times 10^{-12} \times \exp(-640/T)$
(R88)	$CO + O(^3P) + M \rightarrow CO_2 + M$	$k_{88} = 6.5 \times 10^{-33} \times \exp(-2180/T)$

Tabla 3.3.1 (cont.) Reacciones químicas.

No.	Reacción	Velocidad de reacción
(R89)	$\text{H}_2\text{CN} + \text{N}(^4\text{S}) \rightarrow \text{HCN} + \text{NH}$	$k_{89} = 3.9 \times 10^{-11}$
(R90)	$\text{H}_2\text{CN} + \text{H} \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2$	$k_{90} = 1.3 \times 10^{-10}$
(R91)	$\text{N}(^4\text{S}) + ^3\text{CH}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{H}$	$k_{91} = 1.6 \times 10^{-11}$
(R92a)	$\text{CN} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCN} + \text{CH}_3$	$k_{92a} = 7.0 \times 10^{-20} \times T^{2.64}$
(R92b)	$\text{CN} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H} + \text{CH}_3\text{CN}$	$k_{92b} = 3.0 \times 10^{-20} \times T^{2.64} \times \exp(220/T)$
(R93a)	$\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{HCN} + \text{C}_2\text{H}_5$	$k_{93a} = 0.8 \times 2.0 \times 10^{-19} \times T^{2.77} \times \exp(900/T)$
(R93b)	$\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3\text{CN} + \text{CH}_3$	$k_{93b} = 0.2 \times 2.0 \times 10^{-19} \times T^{2.77} \times \exp(900/T)$
(R94)	$\text{H}_2\text{C}_3\text{N} + \text{H} \rightarrow \text{HCN} + \text{C}_2\text{H}_2$	$k_{94} = 1.5 \times 10^{-11}$
(R95)	$\text{HC}_2\text{N}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HCN} + \text{HCN}$	$k_{95} = 1.7 \times 10^{-10}$
(R96)	$\text{HCN} + \text{CN} \rightarrow \text{C}_2\text{N}_2 + \text{H}$	$k_{96} = 6.31 \times 10^{-17} \times T^{1.57} \times \exp(-50/T)$
(R97)	$\text{HCN} + \text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{HC}_3\text{N} + \text{H}$	$k_{97} = 1.1 \times 10^{-11}$
(R98)	$\text{HCN} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{CN} + \text{M}$	$k_0 = 6.4 \times 10^{-25} \times T^{-2} \times \exp(-1200/T)$ $k_\infty = 9.2 \times 10^{-12} \times \exp(-1200/T)$
(R99)	$\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{HC}_3\text{N} + \text{H}$	$k_{99} = 5.67 \times 10^{-9} \times T^{0.55} \times \exp(-4/T)$
(R100)	$\text{C}_3\text{N} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HC}_3\text{N} + \text{CH}_3$	$k_{100} = 5.0 \times 10^{-14}$
(R101)	$\text{C}_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{HC}_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5$	$k_{101} = 1.0 \times 10^{-11}$
(R102)	$\text{HC}_3\text{N} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{C}_3\text{N} + \text{M}$	$k_0 = 6.4 \times 10^{-25} \times T^{-2} \times \exp(-1200/T)$ $k_\infty = 9.2 \times 10^{-12} \times \exp(-1200/T)$
(R103)	$\text{CN} + \text{HC}_3\text{N} \rightarrow \text{H} + \text{C}_4\text{N}_2$	$k_{103} = 1.0 \times 10^{-11}$
(R104)	$\text{CHCN} + \text{N} \rightarrow \text{C}_2\text{N}_2 + \text{H}$	$k_{104} = 1.0 \times 10^{-12}$
(R105)	$\text{C}_2\text{N}_2 + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{HC}_2\text{N}_2 + \text{M}$	$k_0 = 6.4 \times 10^{-25} \times T^{-2} \times \exp(-1200/T)$ $k_\infty = 1.5 \times 10^{-15}$
(R106)	$\text{CHCN} + \text{CHCN} \rightarrow \text{C}_4\text{N}_2 + \text{H}_2$	$k_{106} = 5.0 \times 10^{-11}$
(R107)	$\text{N}(^2\text{D}) \rightarrow \text{N}(^4\text{S}) + h\nu$	$k_{107} = 1.07 \times 10^{-5}$
(R108)	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}(^4\text{S}) + \text{N}_2$	$k_{108} = 1.6 \times 10^{-14}$
(R109)	$\text{NH} + \text{H} \rightarrow \text{N}(^4\text{S}) + \text{H}_2$	$k_{109} = 1.7 \times 10^{-12} \times T^{0.68} \times \exp(-950/T)$
(R110a)	$\text{N}(^4\text{S}) + \text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{CN} + \text{H}$	$k_{110a} = 0.9 \times 6.4 \times 10^{-11}$
(R110b)	$\text{N}(^4\text{S}) + \text{CH}_3 \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2$	$k_{110b} = 0.1 \times 6.4 \times 10^{-11}$
(R111)	$\text{N}(^4\text{S}) + \text{NH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}$	$k_{111} = 1.1 \times 10^{-11} \times T^{0.5}$
(R112)	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{NH} + \text{CH}_3$	$k_{112} = 3.0 \times 10^{-12}$
(R113)	$\text{NH} + \text{NH} + \text{M} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$	$k_0 = 1.0 \times 10^{-33}$ $k_\infty = 1.0 \times 10^{-14}$

Tabla 3.3.1 (cont.) Reacciones químicas.

No.	Reacción	Velocidad de reacción
(R114)	$N(^2D) + C_2H_2 \rightarrow CHCN + H$	$k_{114} = 1.0 \times 10^{-11}$
(R115)	$CN + H_2 \rightarrow HCN + H$	$k_{115} = 2.23 \times 10^{-21} \times T^{3.31} \exp(-756/T)$
(R116)	$H_2CN + H_2CN \rightarrow 2HCN + H_2$	$k_{116} = 5.8 \times 10^{-12}$
(R117)	$N(^2D) + C_2H_4 \rightarrow NH + C_2H_3$	$k_{117} = 1.2 \times 10^{-12}$
(R118)	$N(^2D) + C_2H_6 \rightarrow NH + C_2H_5$	$k_{118} = 3.0 \times 10^{-12}$
(R119)	$N(^2D) + H_2 \rightarrow NH + H$	$k_{119} = 5.0 \times 10^{-12}$
(R120)	$N(^4S) + ^3CH_2 \rightarrow CN + H_2$	$k_{120} = 1.6 \times 10^{-11}$
(R121a)	$N(^4S) + C_2H_3 \rightarrow HCN + ^3CH_2$	$k_{121a} = 4.4 \times 10^{-11}$
(R121b)	$N(^4S) + C_2H_3 \rightarrow NH + C_2H_2$	$k_{121b} = 6.6 \times 10^{-11}$
(R122a)	$N(^4S) + C_2H_5 \rightarrow H_2CN + CH_3$	$k_{122a} = 4.4 \times 10^{-11}$
(R122b)	$N(^4S) + C_2H_5 \rightarrow NH + C_2H_4$	$k_{122b} = 6.6 \times 10^{-11}$
(R123)	$NH + C_2H_3 \rightarrow \text{productos}$	$k_{123} = 4.0 \times 10^{-11}$
(R124)	$NH + C_2H_5 \rightarrow \text{productos}$	$k_{124} = 4.0 \times 10^{-11}$
(R125)	$NH + CH_3 \rightarrow CH_2NH + H$	$k_{125} = 4.0 \times 10^{-11}$
(R126)	$NH + CH_3 \rightarrow N + CH_4$	$k_{126} = 4.0 \times 10^{-11}$
(R127)	$HCN + C_2H_3 \rightarrow C_2H_3CN + H$	$k_{127} = 1.0 \times 10^{-12} \exp(-900/T)$
(R128)	$CN + C_2H_4 \rightarrow HCN + C_2H_3$	$k_{128} = 1.08 \times 10^{-10} \exp(172/T)$
(R129)	$CN + C_2H_4 \rightarrow C_2H_3CN + H$	$k_{129} = 2.7 \times 10^{-11} \exp(172/T)$
(R130)	$CN + CH_3 + M \rightarrow CH_3CN + M$	$k_0 = 1.7 \times 10^{-27}$ $k_\infty = 1.5 \times 10^{-10}$

$$k_{ef}(z) = \frac{k_o(z) k_{\infty}(z)}{k_o(z)M(z) + k_{\infty}(z)}$$

donde M denota el número total de partículas de la atmósfera en ese nivel. A pesar de la laboriosidad que presenta, a priori, este esquema fotoquímico, se ha de destacar su simplicidad. Es posible comprender la totalidad de la fotoquímica de Titán en términos de un pequeño número de ciclos o esquemas. La autorreacción de metil radical, en presencia de un tercer cuerpo, para formar etano, dada la controversia que encierra y la importancia en la determinación de la profundidad del hipotético océano sobre Titán, ha sido recientemente estudiada por Slagle *et al.* (1988), llegando a la conclusión de que su coeficiente de reacción presenta una dependencia con la temperatura distinta a la que se puede encontrar en el resto de los procesos fotoquímicos mostrados en la Tabla 3.2.1. Éste se expresa según:

$$\log k_6 = \log \left[\frac{k_0}{1 + \frac{k_0}{k_{\infty}}} \right] + \frac{\log(F_{cent})}{\left[1 + \left(\log \frac{k_0}{k_{\infty}} \right) \right]^2}$$

donde

$$k_0 = 8.76 \times 10^{-7} \times T^{-7.03} \exp(-1390/T)$$

$$k_{\infty} = 1.5 \times 10^{-7} \times T^{-1.18} \exp(-329/T)$$

$$F_{cent} = 0.381 \exp(-T/73.2) + 0.619 \exp(-T/1180)$$

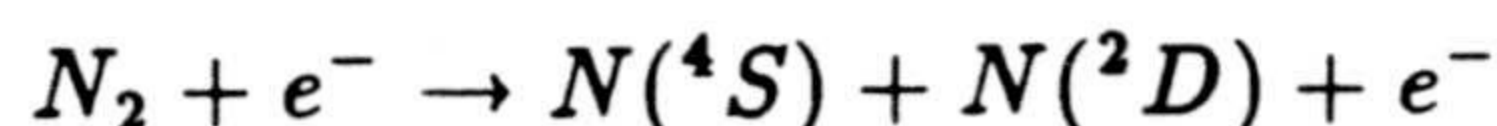
Es conveniente dividir la fotoquímica de Titán en dos regiones, caracterizadas por procesos primarios y de fotodisociación, respectivamente. En la termosfera y mesosfera, la disociación de N_2 , CH_4 y H_2O ocurre por impacto electrónico o por fotólisis directa. Esto, como se verá posteriormente, da lugar a la producción de

otras importantes especies que son transportadas a alturas inferiores. C_2H_2 actúa como un precursor de la química estratosférica, catalizando la disociación del CH_4 , C_2H_6 y C_3H_8 . Mientras que la química de la alta atmósfera está bastante bien definida y apenas se necesita hacer especulaciones sobre ella, aquella química que tiene lugar en niveles estratosféricos está poco definida, y en muchas ocasiones se necesita hacer consideraciones que pudieran estar lejos del comportamiento real. Otro problema importante en los procesos fotoquímicos es aquel relacionado con la estabilidad de los compuestos insaturados. El modelo incluye nueve de estos compuestos, todos ellos altamente reactivos frente al H. Con la excepción del C_2H_2 y HCN, la mayoría se pueden destruir frente a reacciones con hidrógeno atómico. La producción de especies complejas debe estar acompañada por la producción de H y H_2 en cantidades apreciables. Una forma de garantizar la supervivencia de especies no saturadas en la estratosfera es convertir H en H_2 (altamente estable) mediante algún proceso catalítico.

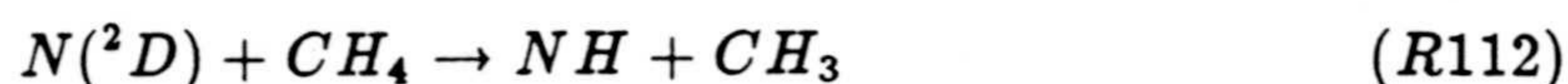
A continuación se hace un estudio de los diferentes ciclos que determinan la composición química de la atmósfera de Titán, considerando que la composición inicial de ésta es N_2 , CH_4 , H_2O y CO, y que a partir de ellos se han producido todos los compuestos que actualmente se observan, y aquellos que deben estar presentes y que aún no han sido detectados.

1) Procesos importantes en la termosfera y mesosfera

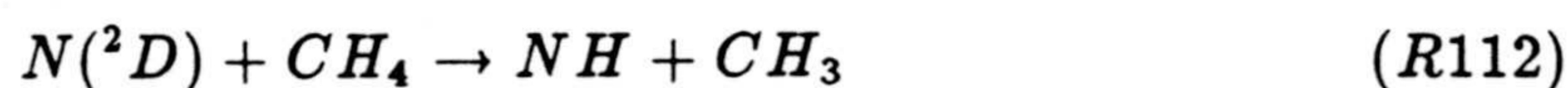
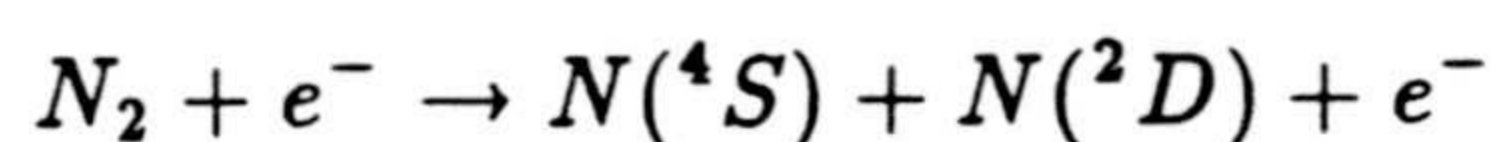
Como procesos primarios en la termosfera y mesosfera, se destaca la disociación de N_2 por impacto electrónico, fotodisociación del vapor de agua y del metano.



La desactivación de nitrógeno excitado por colisión con N_2 (R108) es poco probable, unos dos órdenes de magnitud menor que por colisión con metano:

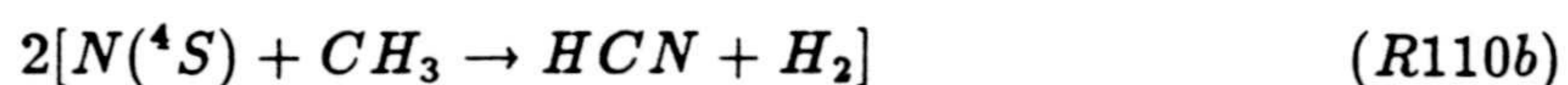
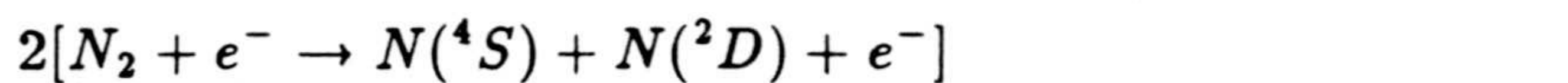


La subsiguiente reacción de NH con N (R111) da lugar a la producción de N_2 , esto quiere decir que la mayor parte del N_2 disociado vuelve a recombinarse restituyendo el N_2 . Así, solamente una pequeña fracción de nitrógeno atómico reaccionará con los hidrocarburos, siendo especialmente importante aquella con CH_3 (R110b) para producir HCN. De estas reacciones podemos establecer el siguiente ciclo:



o disociación catalítica del metano, catalizada por N_2 .

De forma análoga se puede establecer el ciclo siguiente:



que supone una fuente importante de HCN en la alta atmósfera, iniciada por el impacto de electrones sobre nitrógeno molecular.

El flujo entrante de material meteorítico rico en hielo de agua supone una fuente de oxígeno en esta atmósfera. La sublimación de estos hielos en regiones atmosféricas altas donde la T es elevada, proporciona vapor de agua susceptible de ser fotodisociado.



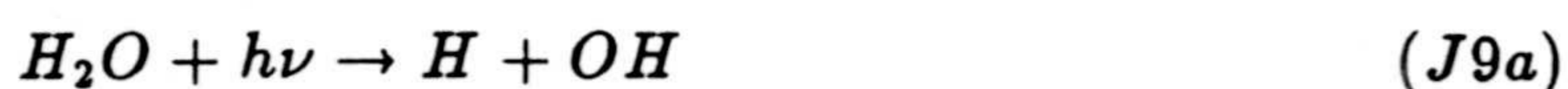
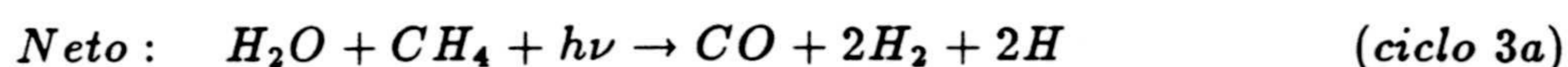
La molécula de hidroxilo reacciona con metil radical en la forma



o con monóxido de carbono

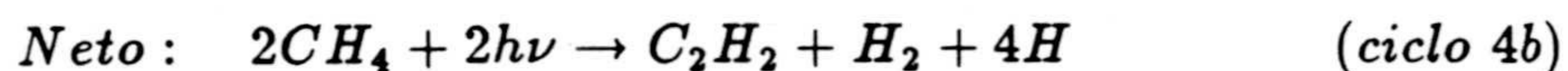
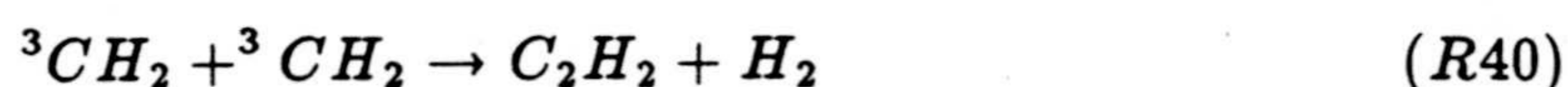
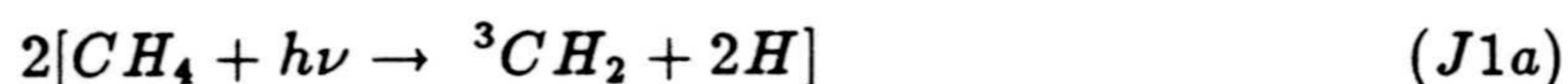
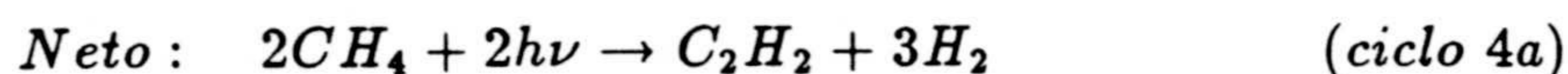
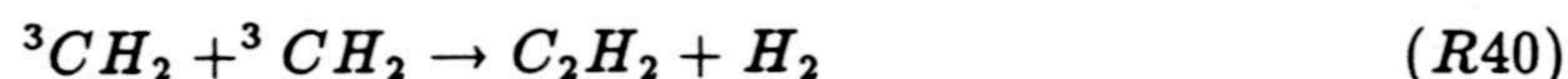
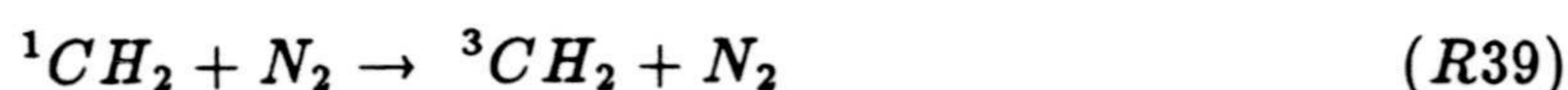
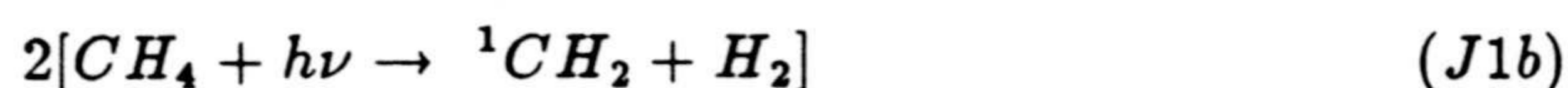


Estas dos reacciones nos permiten establecer dos ciclos para el vapor de agua:



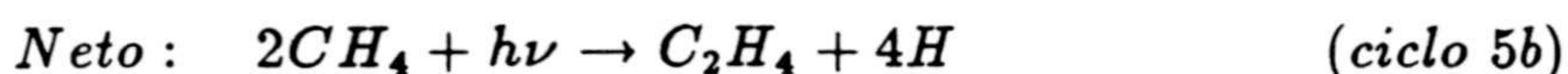
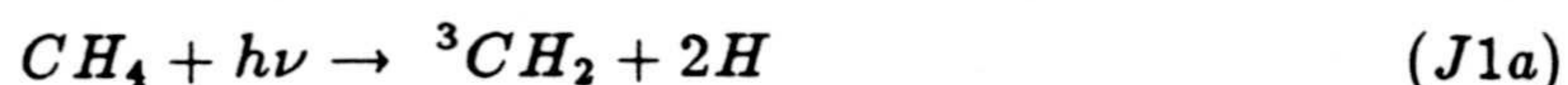
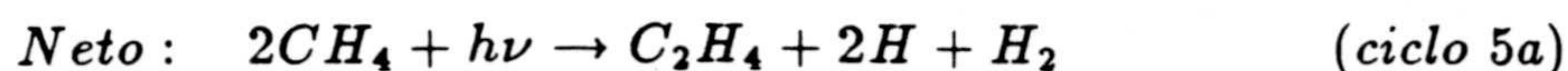
Hay que hacer notar, que en principio y a la vista de estos ciclos, las abundancias de CO y CO₂ no están intrínsecamente ligadas como en el caso de la Tierra o de Marte. La dependencia no es unívoca como se pudo confirmar cuando al variar la concentración de monóxido de carbono en varios factores, la abundancia relativa de dióxido de carbono que se obtenía, en el caso de que no existiera flujo entrante de vapor de agua, permanecía baja con respecto a las observaciones. Así pues, aunque ciertamente hay conexión, quien juega un papel primordial es OH, producido por la fotodisociación del vapor de agua. Este hecho, que en principio puede parecer algo sorprendente, se observa también en la atmósfera terrestre.

La fotodisociación del metano tiene lugar en la alta atmósfera, y constituye el inicio de una complicada química orgánica cuyo resultado final es la producción de todos los hidrocarburos detectados. La ruptura de esta molécula da lugar a $^1\text{CH}_2$, CH_2 y CH , quedando cuánticamente prohibida la formación de CH_3 . La desactivación de $^1\text{CH}_2$ a su estado triplete por colisión con N_2 da lugar a la formación de acetileno según los ciclos:

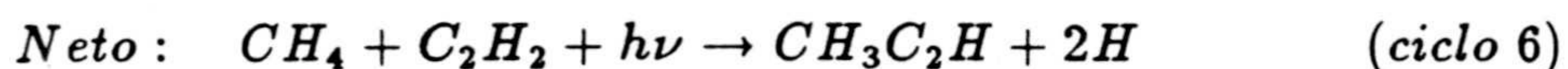
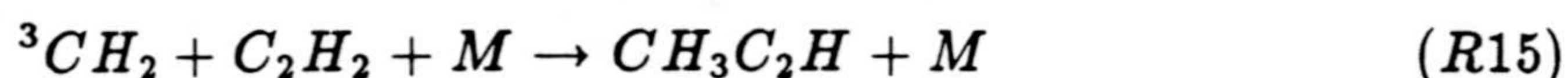
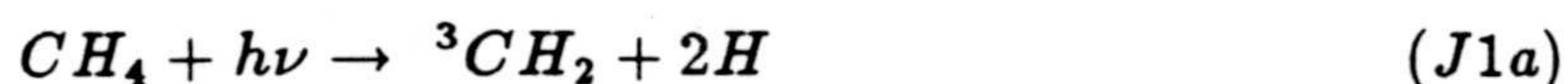


mientras que la reacción de CH con metano y con metil radical produce etileno según:



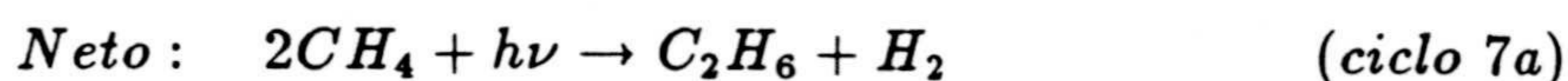
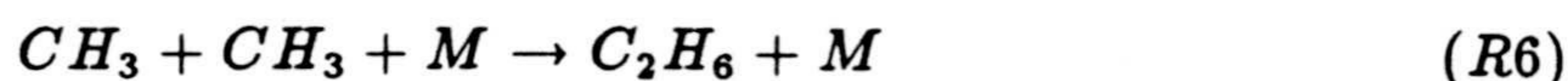
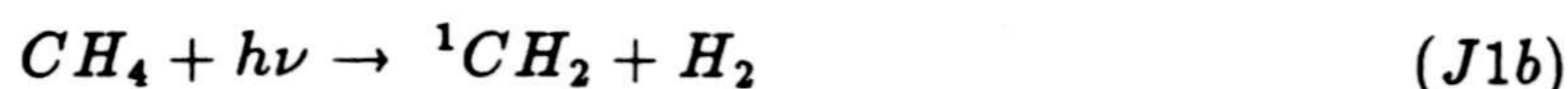


Subsiguientes reacciones de ${}^3\text{CH}_2$ con C_2H_2 , en presencia de un tercer cuerpo, originan metil acetileno, con lo que se puede establecer el ciclo



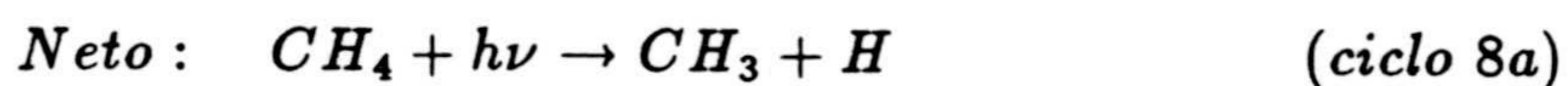
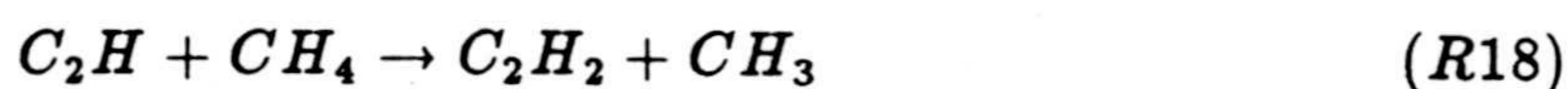
Estos ciclos así propuestos explican la presencia y abundancia de C_2H_2 , C_2H_4 y $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$ en la atmósfera de Titán, pero se plantea un problema a la hora de producir C_2H_6 en una cantidad superior a la del acetileno. Si Titán contuviera cantidades apreciables de H_2 , la producción de CH_3 , mediante reacción de ${}^1\text{CH}_2$ con H_2 (R1b), sería importante y, consecuentemente, la formación de etano por auto-reacción de metil radical (R6) sería efectiva. Pero éste no es el caso, con lo

que se han de buscar nuevos caminos para explicar la elevada presencia de C_2H_6 en la atmósfera de Titán. De esa forma se acude al ciclo

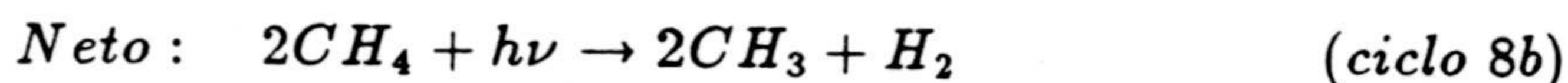
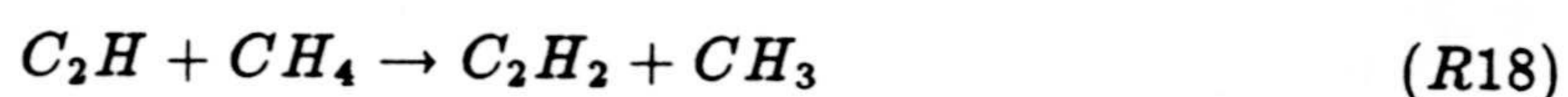
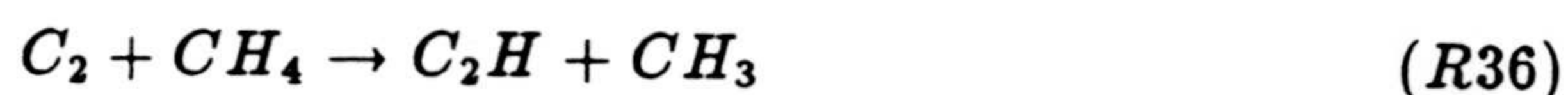


pero aquí de nuevo se plantea el problema de que 1CH_2 es rápidamente desactivado a su estado fundamental, y solamente un 5% del 1CH_2 creado en la fotólisis del metano es capaz de producir metil radical. Así, en base a fotólisis primaria del CH_4 no se puede esperar que la abundancia del etano sea superior a la del acetileno. Para ello, se han de buscar procesos adicionales para reproducir la fotoquímica del metano en Titán.

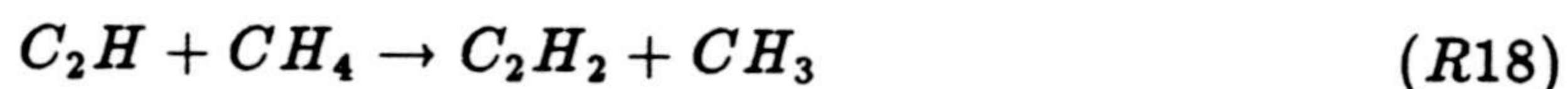
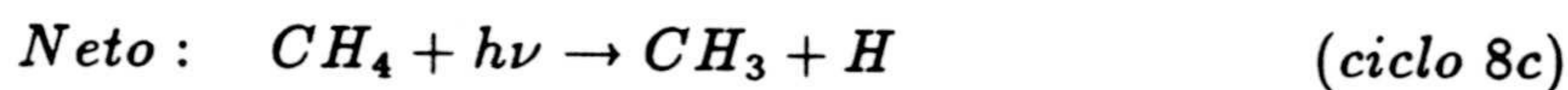
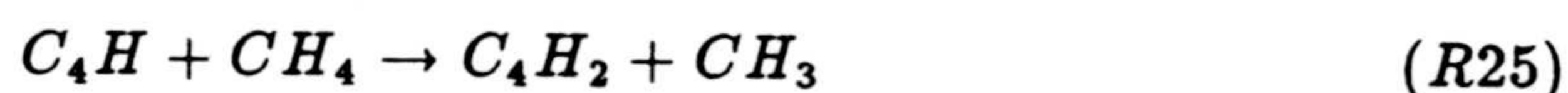
Trabajos en laboratorio llevados a cabo por Payne y Stief (1976) y Laufer y Bass (1979) sirvieron como indicación a Allen *et al.* (1980) para proponer que la fotodisociación del C_2H_2 podría dar lugar a una disociación adicional del metano en la forma

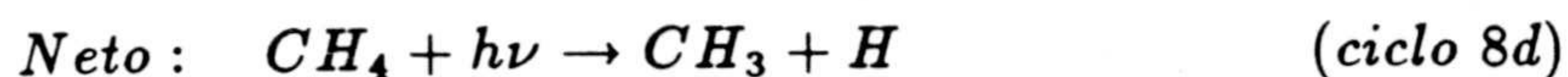


Posteriores estudios acerca de la fotodisociación del C_2H_2 hecha por Okabe (1981, 1983) establecen como productos de su fotólisis al C_2H y C_2 . A partir de C_2 se genera el ciclo



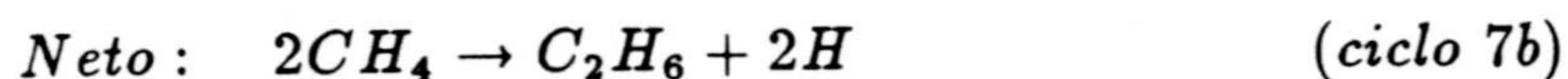
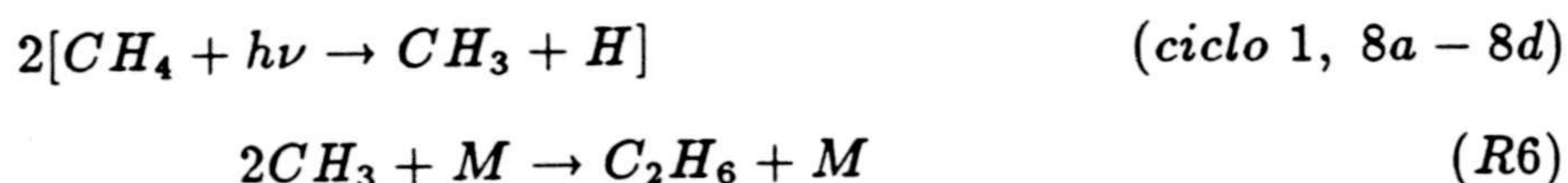
De forma similar, se pueden establecer ciclos análogos cuando se fotodisocia C_4H_2 dando lugar a C_4H o a dos moléculas de C_2H . La reactividad de la primera de ellas frente al metano no es conocida, pero siguiendo el estudio de Yung *et al.* (1984), se considera que ésta es la misma. Así pues, se pueden fijar los esquemas





Estos esquemas tienen la característica común de ser ciclos catalíticos para la descomposición de CH_4 en CH_3 , H e H_2 , siendo el acetileno y el diacetileno los catalizadores.

Metil radical reaccionará consigo mismo para producir etano



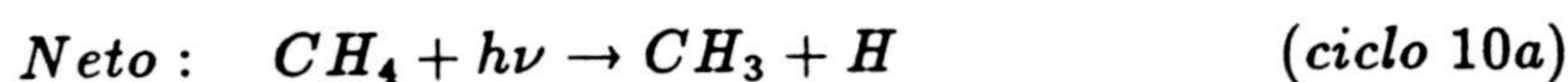
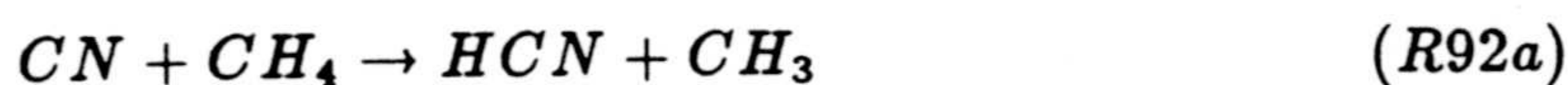
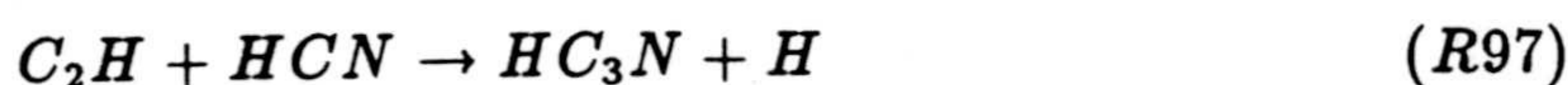
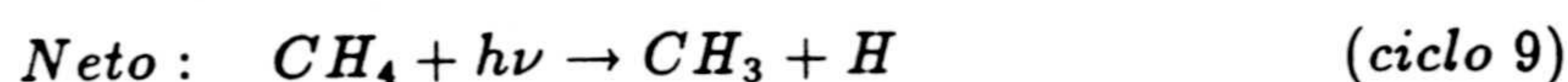
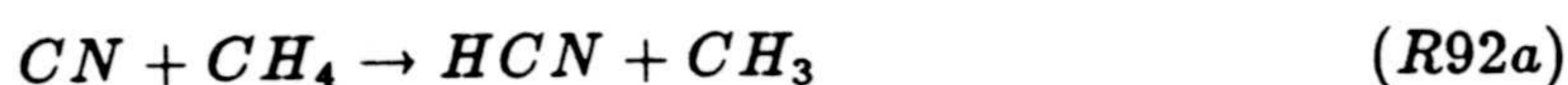
y de forma totalmente similar mediante el acoplamiento de los esquemas que significan disociación catalítica del metano en metil radical e hidrógeno atómico.

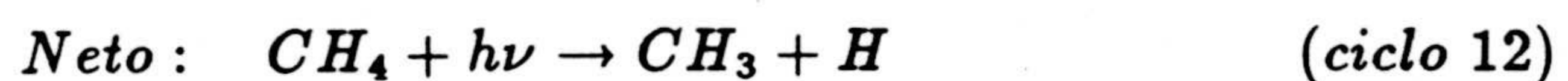
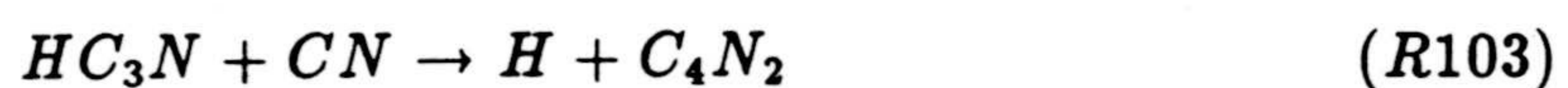
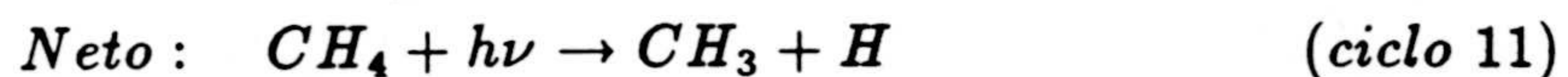
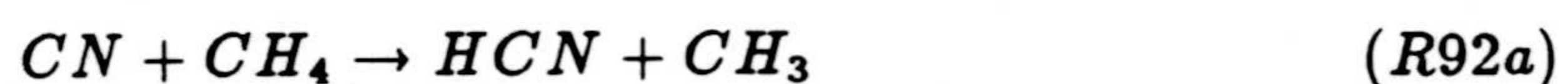
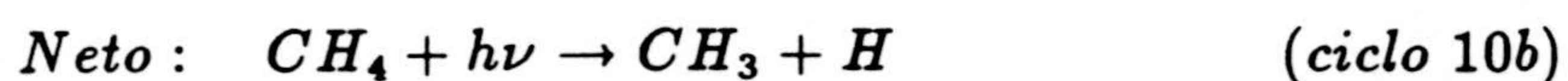
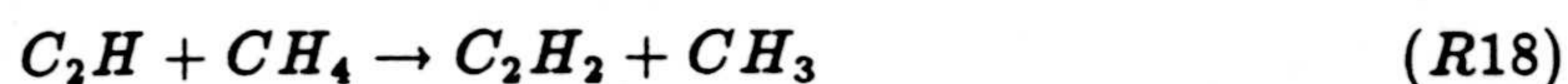
Dado el rápido escape de H y H_2 , todas aquellas reacciones de CH_2 y CN con C_2H_2 se verán favorecidas frente a aquellas con CH_4 , cuya energía de activación es alta, a alturas superiores a 500 km, lo que aumenta la formación de moléculas complejas como C_2N_2 , C_4H_2 , C_6H_2 , etc. El hecho de que el metano tenga una energía de activación alta frente a otros hidrocarburos podría explicar por qué el Polo Norte tiene mayor abundancia de moléculas complejas insaturadas, ya que la menor temperatura en esas latitudes impide de forma efectiva las reacciones con metano.

Hay que hacer notar algunos puntos interesantes. Si H estuviera presente en cantidades apreciables se produciría un rápido reciclaje de CH_4 mediante reacción

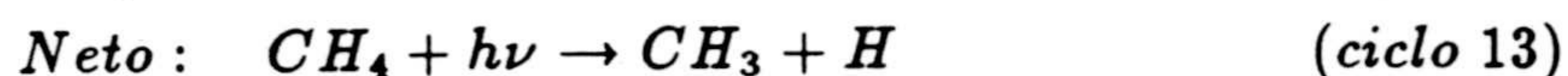
de CH_3 con H (R5), o mediante la rotura del enlace C_2 de la forma $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5$ (R12), pero éste no es el caso de Titán, donde el hidrógeno atómico presenta concentraciones bajas a alturas inferiores a 700 km. En el caso de una atmósfera rica en H_2 , como en el caso de Saturno, con un 96%, o de Júpiter, con un 89%, la fotólisis del C_2H_2 y C_4H_2 da como resultado la conversión de H_2 en H , o sea, en este caso la pérdida es por parte del hidrógeno molecular en vez del metano. La menor abundancia de C_2H_6 en los dos planetas mencionados anteriormente comparada con la de Titán aparece así como una consecuencia natural de la mayor abundancia de H_2 en estos planetas.

La fotoquímica de los compuestos nitrogenados es similar a la del acetileno y diacetileno. La fotodisociación de HCN , principalmente, da lugar a CN , radical muy reactivo que también lleva asociado la creación de ciclos catalíticos cuyo resultado final es la disociación del metano.





Para el acetonitrilo (CH_3CN), se tiene también una disociación catalítica del metano

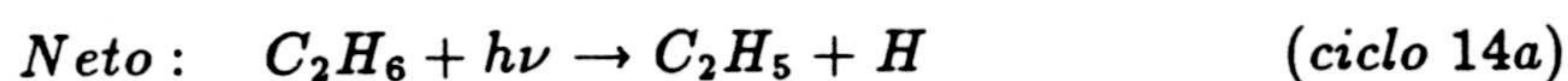
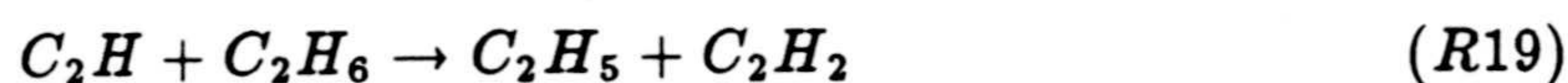


Todos estos ciclos son importantes en la termosfera y mesosfera al serlo alguna de las reacciones involucradas en ellos y ser iniciados por procesos efectivos en la alta atmósfera.

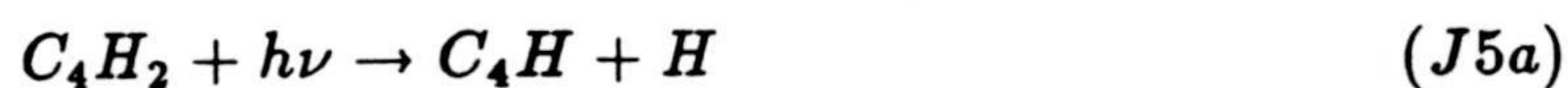
2) Procesos importantes en la estratosfera

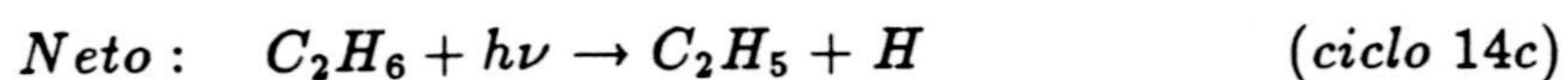
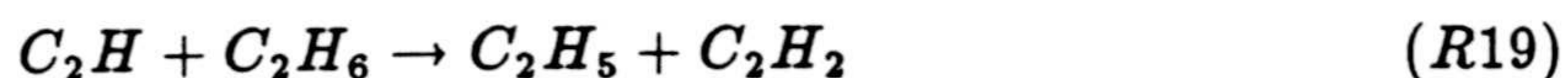
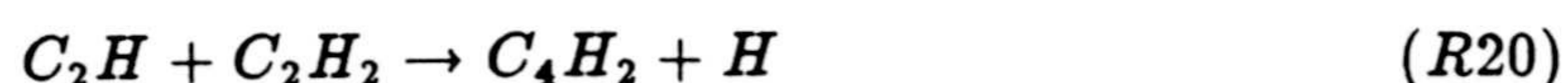
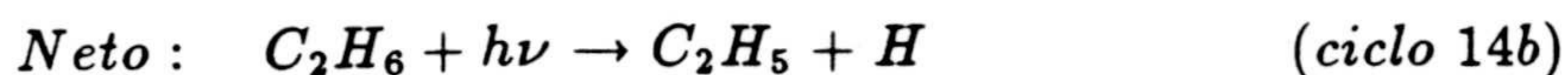
Hay que notar que en la estratosfera tiene lugar una interesante fotoquímica iniciada mediante procesos de fotodisociación. En este tipo de procesos, el acetileno juega un papel fundamental, similar al del ozono en la atmósfera terrestre.

Los radicales C_2H y C_4H son capaces de sustraer un átomo de hidrógeno del C_2H_6 en la forma



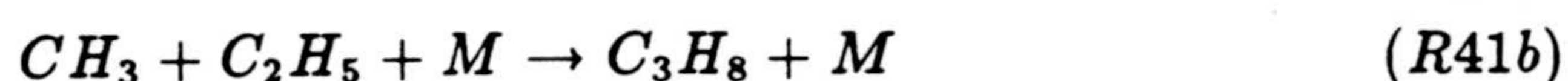
y similarmente con diacetileno



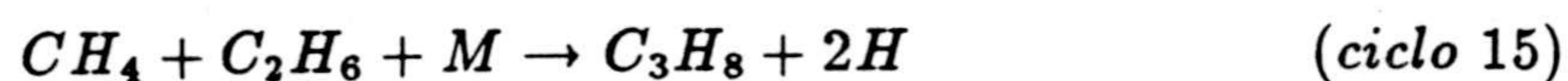


más eficientes que la fotólisis directa que ocurre principalmente por ruptura molecular (J4a-4d). La producción de C_2H_5 (etil radical) abre un número importante de caminos para la producción de propano

Así, si tenemos en cuenta la reacción

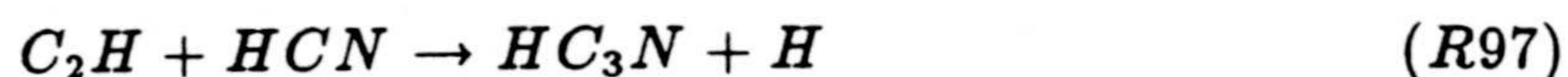
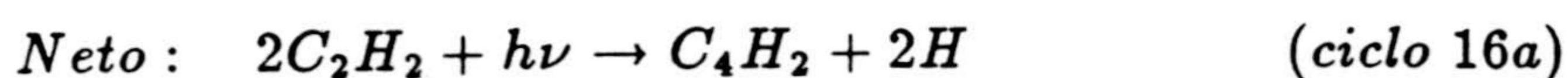


y todos los ciclos de producción de metil y etil radical ya mencionados, se tiene una importante formación de propano en la atmósfera de Titán en la forma



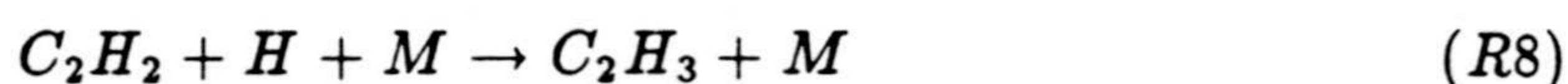
La producción de compuestos insaturados como HCN, C_2H_2 , C_2H_4 y CH_3C_2H tiene lugar en niveles atmosféricos altos, mientras que C_4H_2 , HC_3N , C_2N_2 , C_4N_2 y

CH₃CN son una consecuencia de la química estratosférica, partiendo de acetileno y cianuro de hidrógeno, ya formados en la termosfera-mesosfera y transportados a capas atmosféricas inferiores. Esto se puede ver siguiendo los esquemas:

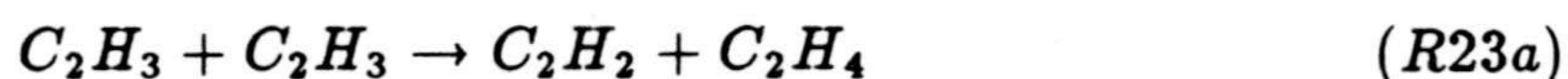


Para mantener una elevada concentración de compuestos insaturados en la atmósfera de Titán es necesario que éstos se produzcan muy eficazmente y que

además los procesos de pérdida sean poco importantes. La fotodisociación de todos estos compuestos se ve apantallada en gran parte por la absorción de radiación de acetileno y diacetileno, con lo que la disociación en la estratosfera no es efectiva. Los ciclos que significan la disociación del CH_4 producen un átomo de hidrógeno en cada proceso de fotodisociación. Como los compuestos orgánicos con enlaces no saturados son muy reactivos frente al H, no se puede asegurar la supervivencia de especies insaturadas hasta que gran parte de este hidrógeno atómico sea eliminado por algún proceso. El escape desde niveles estratosféricos es imposible y el proceso de recombinación (R7) es lento, por lo que debe reaccionar con otras especies insaturadas abundantes para que su concentración disminuya. El compuesto insaturado más abundante en la estratosfera es el acetileno. La reacción del hidrógeno atómico con él produce C_2H_3 (vinil radical) en presencia de un tercer cuerpo



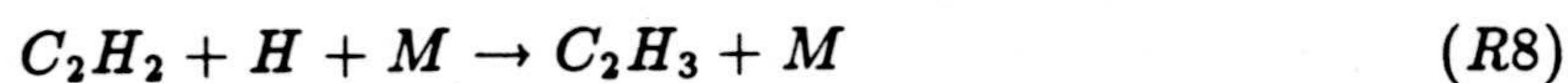
que reaccionando de nuevo con H, sufre desproporcionalización en las formas



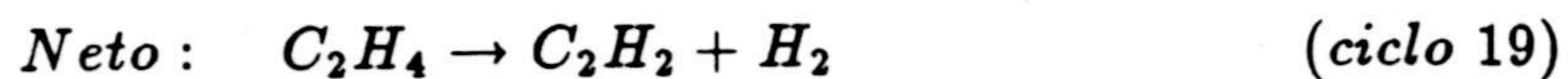
Pero el último destino de los átomos de hidrógeno que se capturan para formar etileno depende de la fotólisis del mismo, como se puede ver en



De la primera rama se obtiene

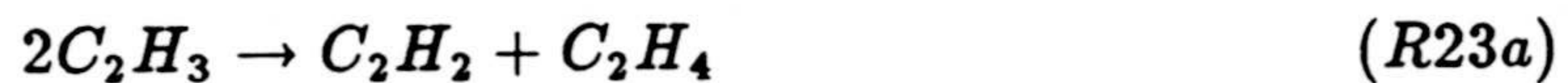
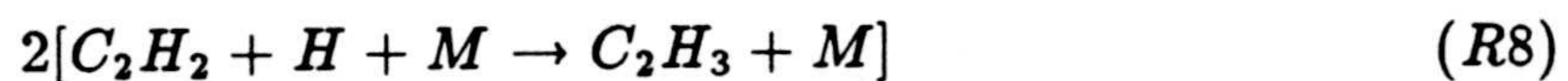


mientras que de la segunda se llega a



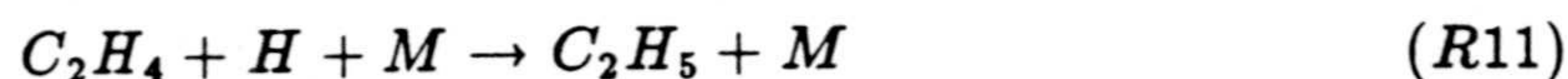
que no supone la conversión de H en H₂.

De forma análoga y según R23a, se puede establecer

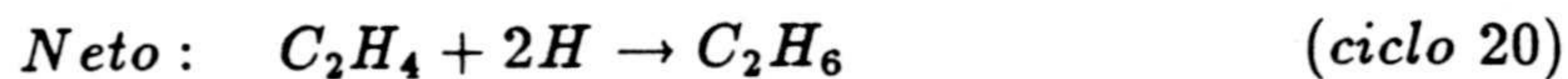


Una vez que H_2 es formado, su baja reactividad asegura su presencia en Titán en cantidades apreciables (razón de mezcla igual a 2×10^{-3}) siendo su único proceso de pérdida importante el escape en la exosfera.

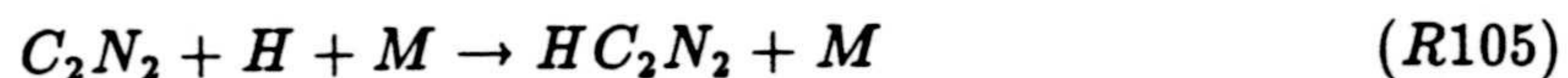
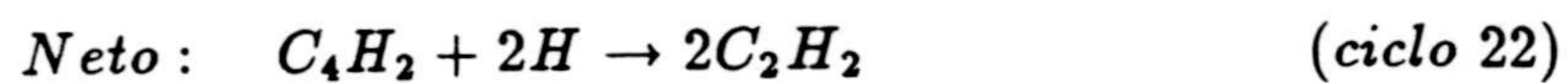
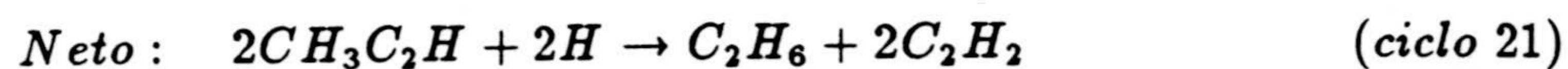
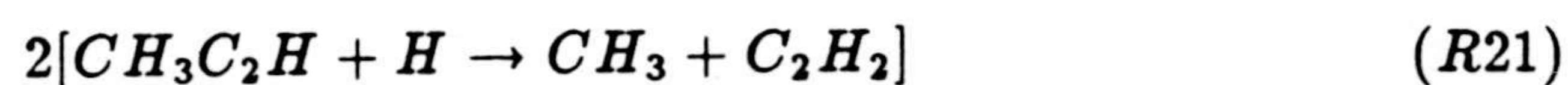
Dado que hay reacciones a tres cuerpos considerablemente lentas y que estos esquemas no son capaces de eliminar rápidamente las cantidades de H creadas en los ciclos de disociación del metano, es necesario investigar nuevas reacciones que supongan una pérdida notable de H , no necesariamente mediante su conversión a H_2 . La reacción del etileno con hidrógeno atómico ha sido estudiada profundamente y se resume en



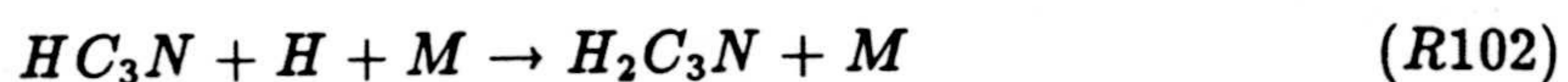
por lo que el resultado neto del efecto de H sobre C_2H_4 es la formación de etano, hidrocarburo altamente estable

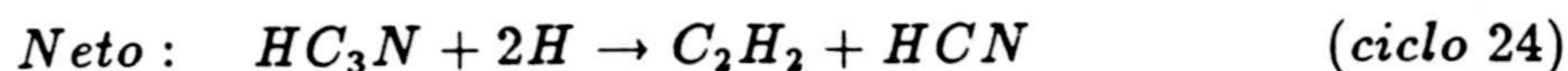


También el hidrógeno atómico es capaz de reaccionar con metil acetileno, diacetileno y cianógeno, como lo han demostrado varios estudios en laboratorio.

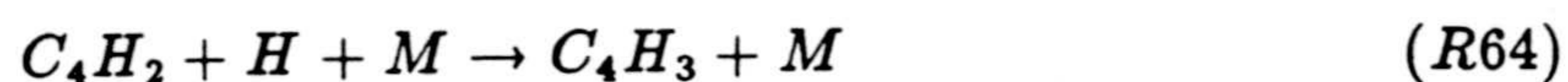


La reacción entre hidrógeno atómico y cianoacetileno no se ha estudiado experimentalmente, pero siguiendo las indicaciones de Yung *et al.* (1984) se puede establecer el esquema





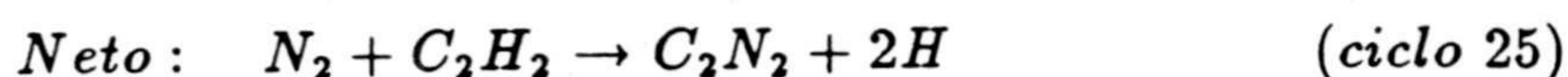
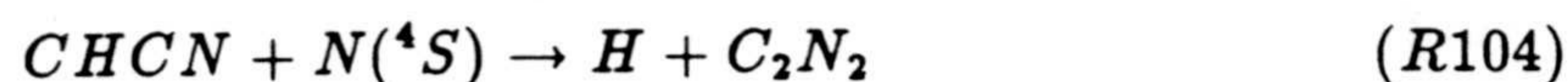
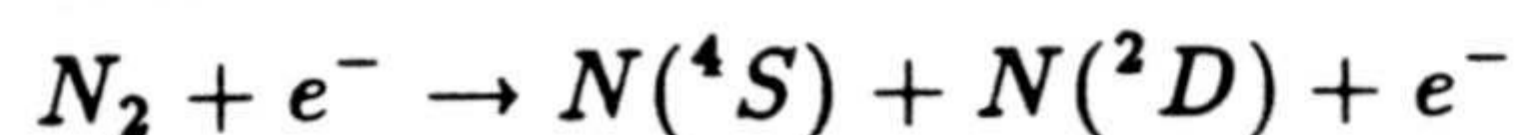
A pesar de todos estos ciclos de pérdida de H, se llega a un problema bastante independiente de los detalles del modelo. La producción de hidrógeno atómico es una consecuencia inevitable de usar CH₄ (rico en H) como padre de compuestos orgánicos insaturados complejos, que son deficientes en hidrógeno. Otro ciclo adicional sería



Cualquier otro proceso de recombinación de H en la superficie de los aerosoles serviría como sumidero de hidrógeno atómico y sería consistente con las observaciones.

Todo este conjunto de reacciones químicas es una recopilación de previos trabajos. La fotoquímica de hidrocarburos C₁ y C₂ fue estudiada por Strobel (1974) y la de poliacetilenos fue discutida brevemente por Allen *et al.* (1980). La de compuestos nitrogenados en un medio reductor no se ha investigado profundamente, excepto una discusión cualitativa de Strobel (1982), mientras que la de compuestos oxigenados en ese mismo marco la estudiaron Pinto *et al.* (1980).

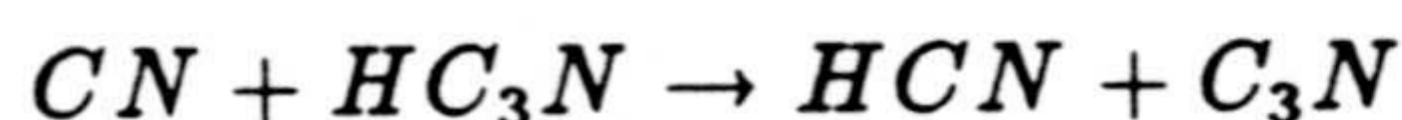
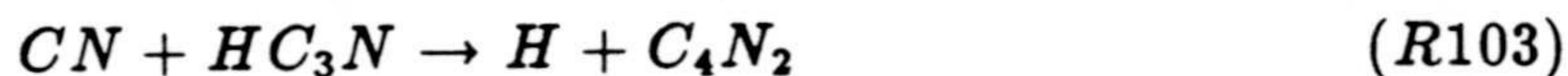
Estudios posteriores a 1984, revelaron la posibilidad de nuevos ciclos químicos para los compuestos nitrogenados (Yung, 1987). La reacción de N(²D) con C₂H₂ es una fuente de CHCN, dando lugar a los esquemas siguientes



o reacción de desproporcionalización



La reacción $CN + HC_3N$ tiene lugar a una elevada velocidad, pero los productos son desconocidos, aunque se especula con las siguientes posibilidades (Yung, 1987)



Se pudo observar que la segunda de ellas es muy lenta, así que la reacción más probable es la primera. Hay que decir que estas dos reacciones son la única fuente de dicianógeno en la atmósfera de Titán. Quizás, impulsado por el interés que suscita la química de compuestos nitrogenados, ya que HCN es una molécula prebiótica, en los últimos 3 años se ha venido desarrollando una importante labor investigadora para determinar con mayor exactitud la velocidad de reacción entre hidrocarburos y radicales nitrogenados altamente reactivos. En este sentido hay que destacar los trabajos de Marston *et al.* (1989a, b), Tsai y McFadden (1990),

Sun *et al.* (1990), Balla *et al.* (1991), Barth (1992), Nesbitt *et al.* (1990, 1991, 1992), Sims *et al.* (1993), Yang *et al.* (1992) y Monks *et al.* (1993). En todos ellos se pueden encontrar análisis detallados de dichas reacciones, con estudios profundos sobre la dependencia de los coeficientes de reacción con la temperatura.

A pesar del avance de los últimos 4 años, se han tenido que incluir en el modelo algunas reacciones especulativas con el fin de poder reproducir las abundancias estratosféricas de los compuestos detectados por IRIS. Sus coeficientes de reacción, al igual que hicieran Yung *et al.*, se han fijado en base a la analogía de los reactivos frente a otros ya conocidos (Laufer *et al.*, 1983). Hay que hacer notar la similaridad entre la química de la atmósfera de Titán y aquella de los planetas terrestres, enraizada en la similitud químico-cinética de los radicales $^1\text{CH}_2$, CH, CH_3 , C_2H y CN con $\text{O}(^1\text{D})$, $\text{O}(^3\text{P})$, OH y Cl.

En el Capítulo 6 se presenta un estudio exhaustivo de la importancia de estas reacciones en la producción y pérdida química de los compuestos presentes en la atmósfera de Titán. Asimismo, se analiza la respuesta dinámica de los distintos constituyentes atmosféricos como consecuencia de los procesos químicos expuestos a lo largo de esta sección.

3.4 Aerosoles, procesos de condensación y depósitos sobre la superficie

La existencia de una capa opaca en la atmósfera de Titán que no permite ver la superficie del satélite fué detectada desde tierra (Veverka, 1973), y posteriormente desde satélites en torno a la Tierra, IUE, (Caldwell *et al.*, 1981) e imágenes de las cámaras de Pioneer 11 (Gehrels *et al.*, 1980). Este oscurecimiento pudiera ser debido a una neblina orgánica o a aerosoles. Anteriormente a estas claras detecciones, también mediante observaciones desde tierra, se pudo ver una asimetría de brillo entre ambos hemisferios que además estaba correlacionada con el ciclo solar, sugiriéndose que la causa era la variabilidad solar. Pollack *et al.* (1980) mostraron que los cambios de brillo en la atmósfera de Titán en el intervalo de tiempo comprendido entre 1972 y 1976 podían ser producidos por cambios en el tamaño medio de las partículas existentes en esa atmósfera (Zellner, 1973; Trafton, 1975b), y consecuentemente por cambios en el coeficiente de absorción en el visible o profundidad óptica, y que el decrecimiento en la producción de partículas que se requería para explicar el aumento en el albedo era consistente con el cambio en la emisión de radiación solar UV.

Las imágenes en color de Titán, tomadas por las cámaras a bordo de Voyager 1, muestran un disco rojizo con una clara asimetría entre los hemisferios: el Hemisferio Sur es de un brillo relativamente uniforme, mientras que el Hemisferio Norte es más oscuro y más rojo, localizándose en el Polo Norte un casquete donde esas características se acentúan aún más. Asimismo, se pudo determinar la existencia de una capa opaca en longitudes de onda visibles a los 250-300 km y otra muy absorbente en el UV a ~ 420 km (Smith *et al.*, 1981). También se pudieron definir cuatro zonas principales de nubes:

a) zona de latitud media norte entre 10° y 55° N, con un cinturón muy brillante localizado a 44° N,

- b) zona polar entre 55° y 90° N,
- c) zona de latitud sur media entre 20° y 60° S y,
- d) zona de transición en el ecuador entre 20° S y 10° N.

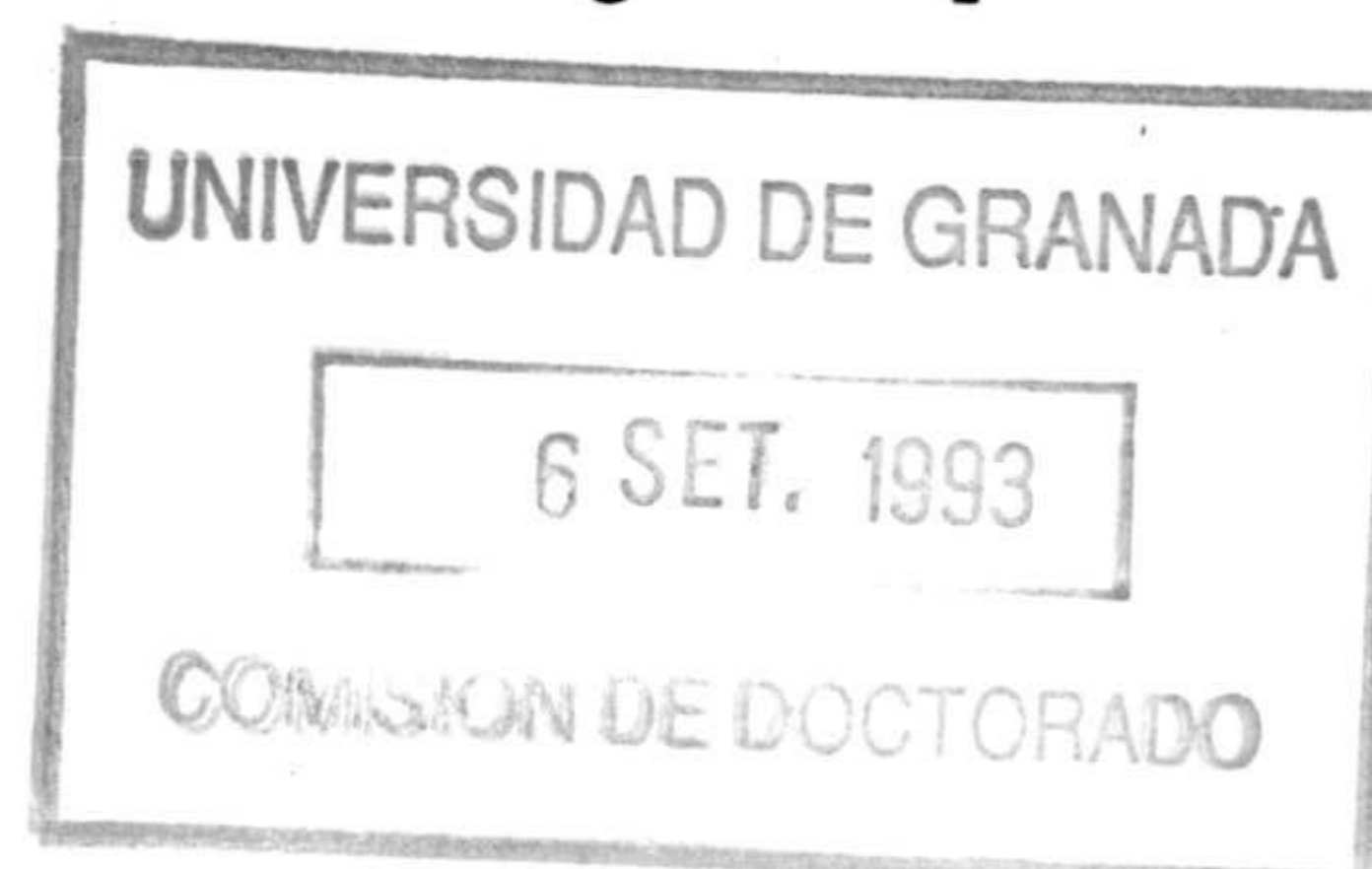
A partir de Noviembre de 1980, se ha venido desarrollando una gran labor investigadora para poder determinar las propiedades ópticas y el origen de las partículas que constituyen esa capa opaca. El origen más aceptado por toda la comunidad científica, aunque posteriormente se hablará más en profundidad sobre él, es aquel que indica que estas partículas son el producto final de una complicada fotoquímica orgánica con elevada producción de compuestos muy insaturados con facilidad de condensación en las condiciones de p y T de la atmósfera de Titán.

Se ha prestado una enorme atención al estudio de las propiedades ópticas de estos sólidos, al tamaño y geometría capaces de reproducir bien las observaciones fotométricas y de foto-polarimetría. De forma general, se necesitan partículas de tamaño elevado (del orden de la micra) para analizar correctamente los datos de fotometría, mientras que se requieren partículas con tamaño menor para un buen ajuste de las observaciones de polarimetría. Así pues, Tomasko (1980) fijó un tamaño para éstas del orden de $0.1 \mu\text{m}$, mientras que Rages y Pollack (1980) lo estimaron en $0.4 \mu\text{m}$. Toon *et al.* (1980), mediante un estudio del crecimiento de las partículas y tiempo de sedimentación de éstas para una amplia variedad de modelos atmosféricos, llegó a la conclusión de que las partículas no crecían más de un 10% en un intervalo de alturas de 25 km, aproximadamente. Rages *et al.* (1983) propusieron un valor medio al tamaño de esas partículas entre 0.4 y $0.5 \mu\text{m}$ y con índices de refracción entre 1.5 y 1.6, valor típico de compuestos resultantes de la química entre hidrocarburos y compuestos nitrogenados. Sin embargo, estos valores no reproducen bien las medidas de polarización hechas por Pioneer 11 (Tomasko y Smith, 1982) y Voyager 2 (West *et al.*, 1983). En un intento de consensuar las medidas de las naves espaciales Pioneer 11 y Voyager 1 y 2, Tomasko

y Smith (1982) propusieron la existencia de una capa muy fina de partículas de tamaño $\sim 10 \mu\text{m}$ en niveles atmosféricos más elevados a aquellos donde se localizan las principales capas, de tal forma que no se modifican los resultados de polarización, pero sí se obtienen mejores resultados para los de fotometría. Sin embargo, las partículas, tanto de una capa como de otra, no presentan las características de refracción típicas de la geometría esférica. Posteriormente, Rages y Pollack (1983) descubrieron la existencia de una capa adosada a la principal con una baja densidad de sólidos, $\sim 0.2 \text{ cm}^{-3}$, en latitudes menores que 45° N y a una altura entre 300 y 350 km. Además, estos autores concluyen afirmando que no existen variaciones en los perfiles de extinción para bajas latitudes, mientras que a latitudes norte elevadas, la capa más fina desaparece y la extinción tiende a aumentar en todos los niveles de la atmósfera con respecto a latitudes sur. Muchos de estos perfiles de extinción muestran un pequeño pico en torno a 450 km, indicando la posibilidad de una segunda capa de niebla orgánica en la alta atmósfera de Titán. En la Fig. 3.4.1 se puede ver claramente la estructura mencionada. Además de la capa entre 300 y 350 km, existe otra débil, pero persistente, entre 450 y 500 km. La altura de la primera de ellas decrece entre el Ecuador y el Polo Sur, mientras que la estructura desaparece enteramente cerca del Polo Norte. La existente a 450 km, está todavía presente, pero llega a ser muy poco importante en latitudes norte. De forma resumida, las imágenes de gran ángulo de fase (bajo ángulo de "scattering") de Titán revelan:

- a) la existencia de un casquete polar que produce un aumento en un factor 5 en la extinción a 275 km y 75° N ,
- b) la existencia de una capa adosada de niebla orgánica entre 300 y 350 km, tanto en latitudes N como S, y
- c) un ligero aumento en la extinción entre 450 y 500 km en todas las latitudes, pero más notorio en las del Hemisferio Norte.

Sin embargo, West y Smith (1991) apuntaron la siguiente posibilidad: la



no conciliación de datos de fotometría y polarimetría pudiera estar debida a la inapropiada hipótesis de partículas esféricas. Las características a cumplir por estos sólidos suspendidos en la atmósfera de Titán son:

- a) dar lugar a una fuerte polarización lineal,
- b) producir poco "scattering" en la dirección "forward", y
- c) poseer albedo geométrico alto en longitudes de onda rojas.

Aunque es posible que se trate de elipsoides con razón de radios 4:1, éstos no poseen las propiedades anteriormente listadas, por lo que hay que descartar esta posibilidad.

A pesar del intensivo y extensivo estudio de imágenes y observaciones de Titán, aún no existe una única explicación de las medidas existentes. Todas las conclusiones apuntan a una complicada geometría de estos aerosoles y a una distribución muy dependiente en latitud y altura.

Mediante análisis numérico de la ecuación de continuidad de estas especies (modelos microfísicos) o mediante experimentos en laboratorio, se podría llegar a estados más avanzados en el conocimiento de estas capas de nubes y neblinas que cubren la superficie del satélite. Algunos de los modelos microfísicos más notables, en cuanto a hipótesis realistas y simplificadas y a resultados obtenidos, son los presentados por Frère *et al.* (1990), Toon *et al.* (1992) y Cabane *et al.* (1992).

Frère *et al.* (1990), mediante un modelo microfísico de formación de aerosoles, llegaron a la conclusión de que hasta alturas un poco superiores a la superficie, la nube de aerosoles estaría constituida por partículas, cuyo radio crece a medida que decrece la altura, con un núcleo sólido de unas 10 μm , principalmente compuesto de nitrilos y cubierto por una capa gruesa de hidrocarburos con 1 y 2 átomos de carbono. En la baja troposfera, parte del aerosol puede, eventualmente, vaporizar. A bajas alturas ($z < 100$ km), el radio de los centros de nucleación tiene muy poca

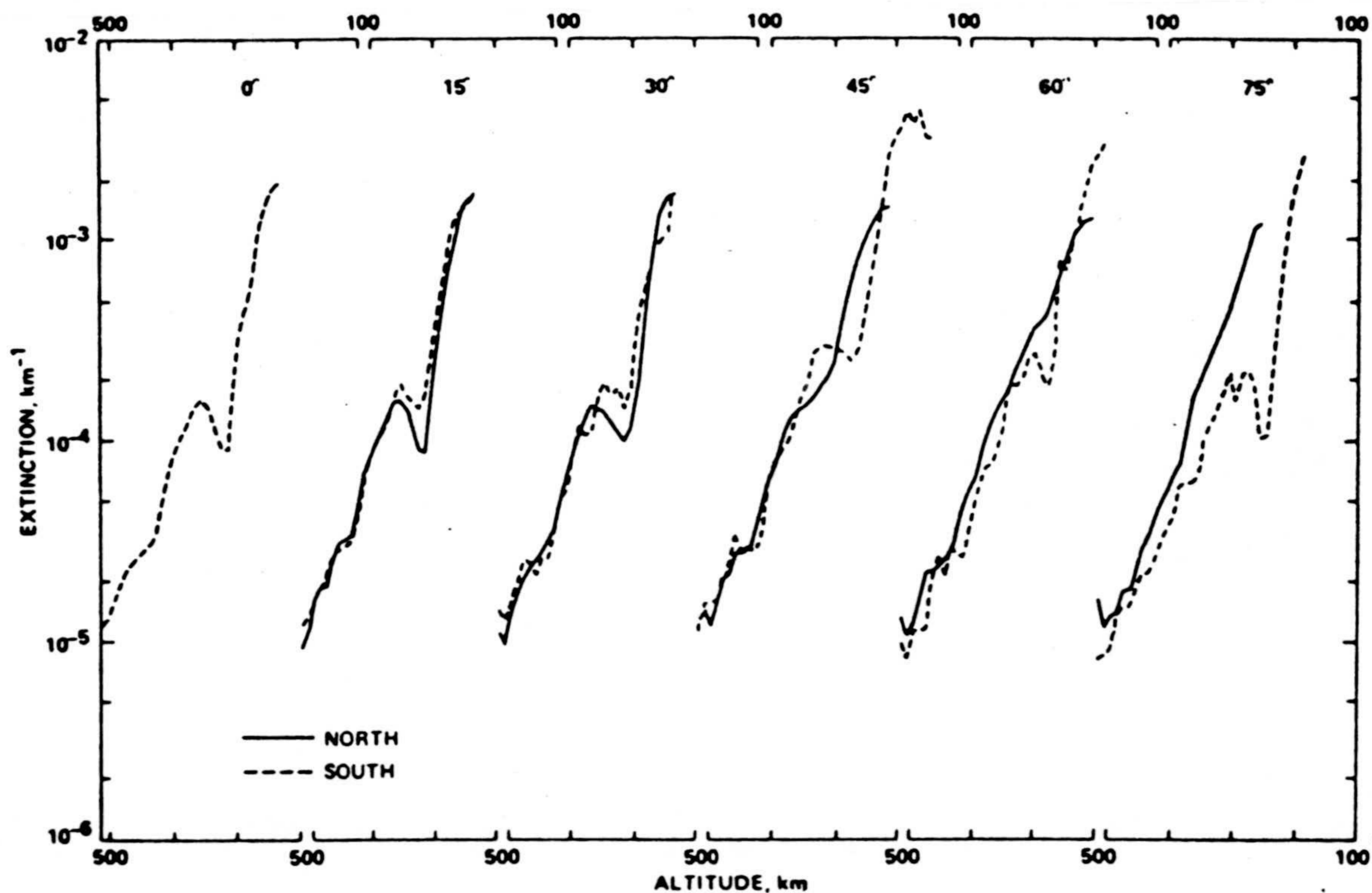


Fig. 3.4.1. Comparación entre los perfiles de extinción correspondientes a Latitudes Norte y Sur (Rages y Pollack, 1983).

influencia en el tamaño de la partícula (ver Fig. 3.4.2), donde cada discontinuidad en altura se asocia al aumento del radio de los aerosoles y está correlacionado con el nivel de condensación de algunos hidrocarburos y compuestos nitrogenados. Además, el coeficiente de difusión turbulenta tiene poca influencia en el tamaño de las partículas troposféricas. Hasta aproximadamente 90 km, el peso de la partícula no aumenta mucho y la velocidad de sedimentación decrece. A alturas inferiores, el gran aumento del tamaño de las partículas produce un gran aumento en la velocidad de sedimentación. A diferencia con el radio medio de los aerosoles, la concentración de éstos es altamente dependiente del tamaño de los centros

de nucleación y de la difusión, incluso en niveles troposféricos. Cuando no hay turbulencia, la concentración de sólidos es varios órdenes de magnitud más baja.

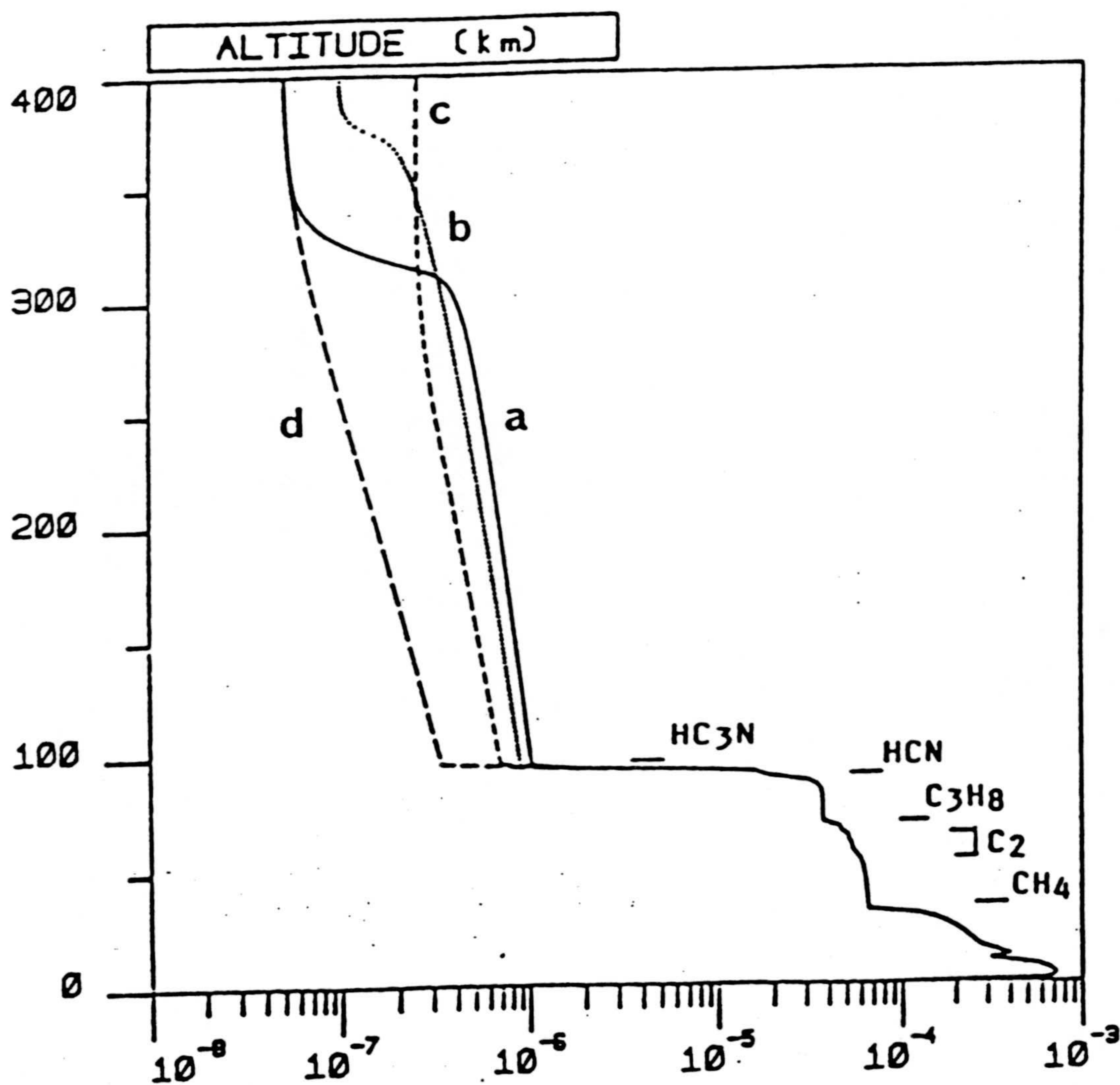


Fig. 3.4.2. Radio medio de los aerosoles (μm) en función de la altura (Frère *et al.*, 1990).

Por otra parte, Toon *et al.* (1992) han desarrollado un modelo unidimensional de simulaciones microfísicas de la capa estratosférica de aerosoles en la atmósfera de Titán con las siguientes hipótesis:

- a) aerosoles de una única composición y no volátiles,
- b) "scattering" de Mie y partículas esféricas.

Con estas restricciones, que en principio pueden parecer muy fuertes, obtuvieron las siguientes interesantes conclusiones:

1) Los movimientos atmosféricos son importantes a la hora de determinar las propiedades de los aerosoles que se observan. De esta forma, la capa adosada puede ser la manifestación organizada de movimientos de circulación de Hadley a alturas superiores a 300 km, con velocidades verticales medias de 1 cm s^{-1} . En la fecha del encuentro de Voyager con Titán, los movimientos ascendentes tenían lugar en el Hemisferio Sur y en las regiones ecuatoriales (precisamente donde existe esa capa adosada), y movimientos sumidero ocurrían en latitudes medias y altas del Hemisferio Norte, donde no existe esa estructura, y donde además se observó el casquete polar.

2) La asimetría hemisférica en el albedo visible de Titán puede ser causada por movimientos organizados verticales en la región comprendida entre 150 y 200 km, con velocidad aproximada a 0.05 cm s^{-1} . Si este modelo es correcto, se predice un Hemisferio Norte más brillante que el Sur a longitudes de onda mayores que $0.6 \mu\text{m}$. Las variaciones en contraste de Titán deben ser una función de la posición del satélite con respecto al Sol, ya que los movimientos dinámicos representan una respuesta al calentamiento solar (ver Introducción).

3) La carga eléctrica sobre los aerosoles en la atmósfera de Titán controla el tamaño de las partículas y las propiedades ópticas de la capa de niebla orgánica. Los cálculos de carga hechos por Borucki *et al.* (1987) (carga menor a 10 electrones en la superficie asociada a un radio de $0.1 \mu\text{m}$) son correctos en primera aproximación cuando se compara con la carga que se requiere para obtener las características observadas de las partículas. Ahora bien, para tener partículas esféricas tan pequeñas

como las que explicarían las observaciones de polarización (en el caso de esferas), se requiere una carga 3 veces superior a la anteriormente citada. Esto indica que, o bien el coeficiente de ionización no es correcto, o bien las partículas no son esféricas, en cuyo caso no se necesita un tamaño tan pequeño para producir la polarización requerida.

4) El tamaño de las partículas a los 200 km (limbo visible) es del orden de 0.1 a 0.25 μm , si el total de la masa necesaria para la producción de la capa principal está localizada a alturas superiores a esos 200 km. El tamaño de las partículas se puede explicar como el resultado de un movimiento ascendente de la capa adosada.

5) Para reproducir las medidas del albedo geométrico en el UV cerca de 0.2 μm y en el IR cerca de 2 μm , se sugiere un tamaño medio de las partículas igual a 0.15 μm , adecuado para la polarización (Tomasko y Smith, 1982) y consistente con el tamaño de partículas no esféricas sugerido por West y Smith (1991). Las variaciones verticales en el tamaño de las partículas son importantes y podrían ser las responsables de las características de las observaciones, en vez de acudir a una distribución bimodal de partículas que coexiste en una misma región (West y Smith, 1991).

6) El coeficiente de difusión turbulenta presentado por Yung *et al.* (1984) necesita ser modificado con el fin de reproducir las observaciones. Concretamente, a alturas superiores a 400 km, la extinción uniforme observada por Rages *et al.* (1983) requiere un coeficiente de difusión turbulenta con valores del orden de $10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Hay que resaltar que los valores obtenidos para este coeficiente en el modelo que aquí se presenta están en un buen acuerdo con estas predicciones (ver Capítulo 5 y Lara *et al.*, 1993b). A alturas inferiores a 150 km, también se necesitan valores de $K(z)$ mayores que los dados por estos autores para poder ajustar el albedo geométrico. Los procesos dinámicos, más que los de sedimentación de partículas, controlan la distribución de aerosoles en esos niveles atmosféricos.

Cabane *et al.* (1992) también han realizado un modelo microfísico de for-

mación y crecimiento de aerosoles en la atmósfera de Titán. Los parámetros que se introducen son:

- a) función de producción de partículas-aerosoles directamente relacionada con la altura de producción, con la tasa de producción integrada verticalmente, con la densidad de estas partículas y con el radio de las mismas,
- b) coeficiente de difusión turbulenta,
- c) carga de los aerosoles, y
- d) temperatura y presión.

La dependencia del resultado final con c) es poco decisiva.

El proceso de formación de monómeros que estos autores proponen es como sigue: se crean partículas de tamaño muy pequeño (1.3 nm) en una zona entre 500 y 600 km, y comienzan a coagular debido a movimientos térmicos. Debido a esta rápida coagulación, el valor inicial del radio no es muy crítico, ya que la velocidad de sedimentación es muy pequeña y el tiempo característico de crecimiento del radio inicial, r_0 , a un radio cualquiera, r , es siempre menor que el tiempo necesario para sedimentar. Si una de esas partículas alcanza el radio de 10 nm, comienza a caer ya que la difusión turbulenta deja de ser efectiva para mantener grandes partículas en la atmósfera libre. La velocidad de sedimentación en la alta atmósfera es proporcional al radio de las partículas e inversamente proporcional a la densidad de la atmósfera. Por lo tanto, el radio de las partículas en la altura de transición entre el estadio de crecimiento y el de sedimentación es una función decreciente de la altura de formación. Durante su caída a través de la atmósfera, las partículas aún evolucionan por coagulación con un incremento adicional del radio medio. En alturas superiores a la de la región de transición, las partículas crecen en un entorno dominado por otras muy pequeñas y casi esféricas. A alturas inferiores a esa de transición, la distribución es casi unimodal, con radio medio que crece de $10^{-2} \mu\text{m}$ a $10^{-1} \mu\text{m}$ al decrecer la altura, lo que significa que el crecimiento de los aerosoles durante este segundo estadio es principalmente debido a colisiones entre partículas de aproximadamente el mismo radio, dando lugar a agregados,

que generalmente no son esferas compactas, sino con geometría compleja. De nuevo, para poder reproducir las medidas de polarización y fotometría de Pioneer 11 y de Voyager 1 y 2, el tamaño del monómero es un factor importante. Estos autores (Cabane *et al.*, 1992) efectuaron variaciones de los distintos parámetros, sobre un conjunto que tomaron como nominal: $r_0=1.3$ nm, T y p dadas por Lellouch y Hunten (1987), $\rho=1$ gr cm^{-3} (densidad del monómero), $M=3.5 \times 10^{-14}$ kg cm^{-2} s^{-1} y 3.5×10^{-12} kg cm^{-2} s^{-1} (producción integrada), $n_e=30$ e⁻ (Borucki *et al.*, 1987) y $K(z)=1.64 \times 10^{12} n^{-0.5}$ cm^2 s^{-1} . Los efectos que encontraron como consecuencia de variar los parámetros acabados de mencionar fueron:

- a) la carga eléctrica juega un papel poco importante sobre el radio del monómero.
- b) Un aumento en la producción refuerza el estadio inicial de acreción, dando lugar a un aumento del radio del monómero.
- c) Un aumento de la presión da lugar a un descenso en la velocidad de sedimentación, lo que favorece el proceso inicial de acreción.
- d) No hay cambios muy significativos, a alturas bajas, para turbulencia menor que la nominal, pero cuando $K(z)$ se aumenta en un factor 10, se notan grandes variaciones en el radio del monómero en niveles atmosféricos elevados. El cociente de la velocidad de sedimentación y la de difusión turbulenta, a 500 km, es aproximadamente 30, ésto significa que las partículas son distribuidas por sedimentación más que por transporte turbulento, y no se espera una gran diferencia. Para una altura inferior (385 km, por ej.), se hace el mismo razonamiento y se llega a una conclusión similar. Por otra parte, un mayor $K(z)$ hace que el transporte turbulento sea el proceso dominante, produciendo un aumento del radio del monómero en un factor de ~ 2 . Esto se debe al hecho de que las partículas creadas nuevamente, difunden más rápidamente hacia alturas inferiores y/o superiores, ensanchando la región donde las partículas crecen por efecto de su coagulación con las más pequeñas, y por lo tanto se produce un aumento del radio del monómero. En este caso es más difícil definir la región de transición.
- e) Un aumento en la densidad del monómero produce un descenso del radio del

mismo. Este comportamiento, en principio no directo, se debe a que el tiempo de residencia de la partícula en la región de formación es inversamente proporcional a su velocidad de sedimentación, y el radio del monómero es una función creciente del tiempo de residencia en esa región.

En lo que se refiere a estudios en laboratorio y modelos enfocados a una mejor comprensión de éstos, se presentan a continuación algunas contribuciones de especial relevancia.

Borucki *et al.* (1984) notaron que la actividad tormentosa ("lightning") en Titán podría dar lugar a cantidades significativas de HCN y C₂N₂, al igual que el C₂H₄, formado en la troposfera, sería transportado a niveles atmosféricos más elevados. Este "lightning" ocurre desde la superficie hasta 35 km, aproximadamente. En esta región se producen partículas sólidas carbonáceas y reductoras ("soot") distribuidas uniformemente en ese intervalo de alturas. Este "soot" se coagula en formaciones mayores, manteniéndose de nuevo la distribución uniforme. El tamaño de esas partículas se determina por el tiempo de residencia del aerosol en la atmósfera. Si éste es mayor, el resultado son partículas más grandes, si éste supera cierto valor, las partículas son eliminadas por sedimentación. Cuando se considera que la fracción de energía convectiva frente a la energía de "lightning" es intermedia a la de Júpiter ($\sim 4 \times 10^{-4} \text{ W m}^{-2}$) y la Tierra ($\sim 8 \times 10^{-5} \text{ W m}^{-2}$), se producen especies moleculares como HCN y C₂N₂ en la baja atmósfera a una velocidad comparable o mayor que la asociada a rayos cósmicos, precipitación de electrones o procesos fotoquímicos. Debido a que la radiación UV no penetra hasta esas alturas ($z < 35 \text{ km}$), las especies allí formadas son químicamente muy estables, contribuyendo a la composición de la baja atmósfera y superficie. Según esta teoría, la formación integrada de HCN debida a "lightning" es 2 ó 3 órdenes de magnitud superior a la predicha por efecto de la radiación solar UV y del mismo orden que la debida a precipitación de electrones o por rayos cósmicos,

teniendo en cuenta que las regiones de efectividad son muy diferentes en los tres casos (troposfera, alta atmósfera y estratosfera, respectivamente), mientras que la formación de C_2N_2 es importante por efecto de precipitación electrónica y rayos cósmicos, habiendo una menor contribución por parte del "lightning" y casi nula por efecto de la radiación UV. Por otra parte C_2H_2 y C_2H_4 son principalmente producidos por radiación solar UV. La densidad de carbono sólido, C, que podría actuar como centros de nucleación, se estima del orden de $10^{-16} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, donde se ha sumado el aporte de las tres fuentes anteriormente mencionadas.

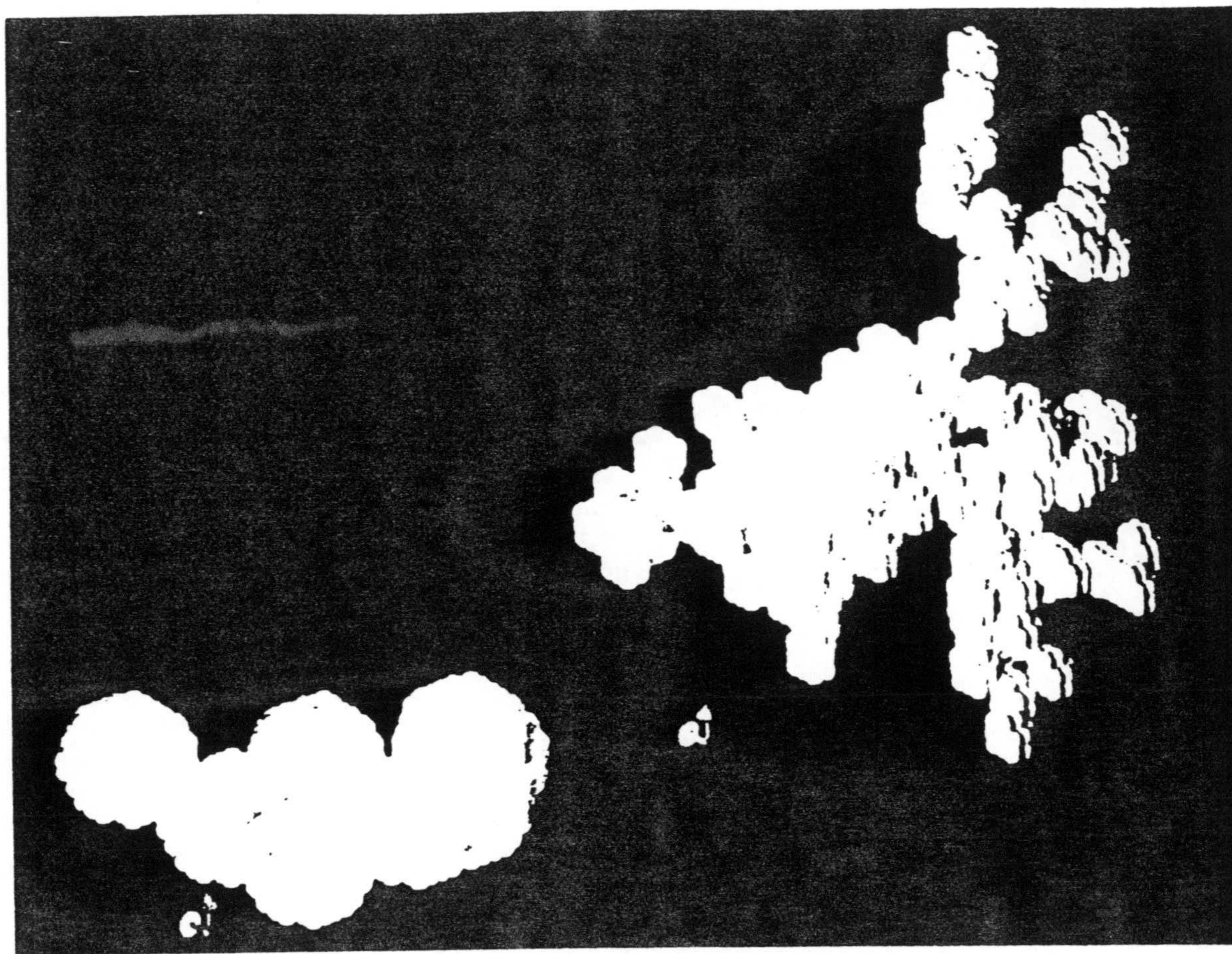


Fig. 3.4.3. Imagen sintética de distintos tipos de agregados. Los dipolos individuales se muestran como esferas (West y Smith, 1991).

West y Smith (1991), mediante un experimento llevado a cabo por Bar-Nun *et al.* (1988), hicieron una simulación numérica sobre crecimiento y posibles formas de agregación de monómeros. La formación de agregados de partículas pequeñas esféricas de poliacetilenos, poli-etileno y poli-cianuro de hidrógeno tiene lugar con una eficiencia de adhesión entre ellas cercana a la unidad. Se sugirió que estos agregados pueden ser de dos tipos, I y II (ver Fig. 3.4.3), y podrían ser los responsables de las propiedades ópticas que presenta la capa de niebla observada sobre Titán. El tipo I está compuesto de 170 pequeños monómeros esféricos, cada uno con 20 elementos dipolares, y el tipo II, compuesto de 8 esferas más grandes que contienen 420 elementos dipolares. Los agregados del tipo I son capaces de ajustar las medidas de fotometría, mientras que los del tipo II ajustan bastante bien la fotometría de bajo ángulo de fase, y están también bastante cerca de reproducir los datos de polarización hechas por Pioner 11 en longitudes de onda asociadas al color rojo y al azul. El mejor ajuste se tiene cuando el radio del monómero es $0.06 \mu\text{m}$. Aún es posible obtener una mejor reproducción de las observaciones cuando se añade un segundo modo de partículas de radio $0.03 \mu\text{m}$ (West y Smith, 1991). Experimentalmente, la forma y tamaño de los aerosoles producidos fotoquímicamente a partir de poliacetilenos, polietilenos y poli-cianuros de hidrógeno se estudió en 1988 por Bar-Nun *et al.* Ya es bien conocido que la atmósfera de Titán posee dos capas de aerosoles, una entre 340 y 360 km, de profundidad óptica 0.1, y otra a alturas inferiores a 230 km, mucho más opaca. Los candidatos más obvios para ser los constituyentes de la capa más elevada son los polímeros producidos fotoquímicamente a partir de C_2H_2 , C_2H_4 y HCN. Estos tres constituyentes absorben radiación UV a longitudes de onda mayores que lo hacen el C_2H_6 y CH_4 ($\sim 1450 \text{ \AA}$) y se polimerizan fácilmente bajo irradiación. El resultado de este proceso sobre estas moléculas son partículas de tono amarillo pálido perfectamente esféricas que, a veces, forman agregados (ver Fig. 3.4.4) y de naturaleza semilíquida (ver Fig. 3.4.5); en el caso de sólidos, los agregados podrían dar lugar a formas complejas, pudiéndose explicar la polarización observada. El

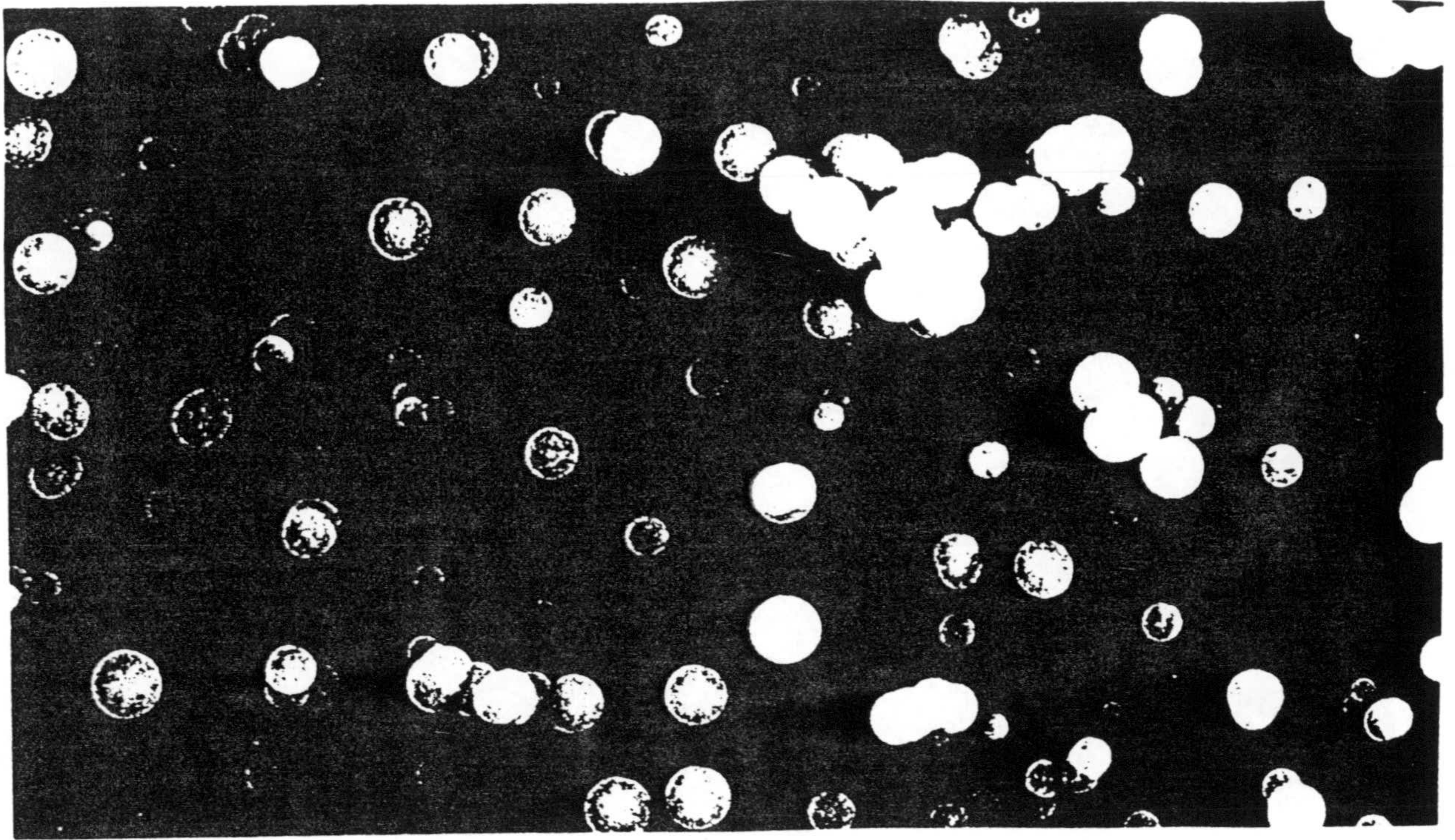


Fig. 3.4.4. Imagen tomada de un "scanning" de microscopio electrónico donde se muestra la esfericidad de las de partículas de poliacetileno (Bar-Nun *et al.*, 1988).

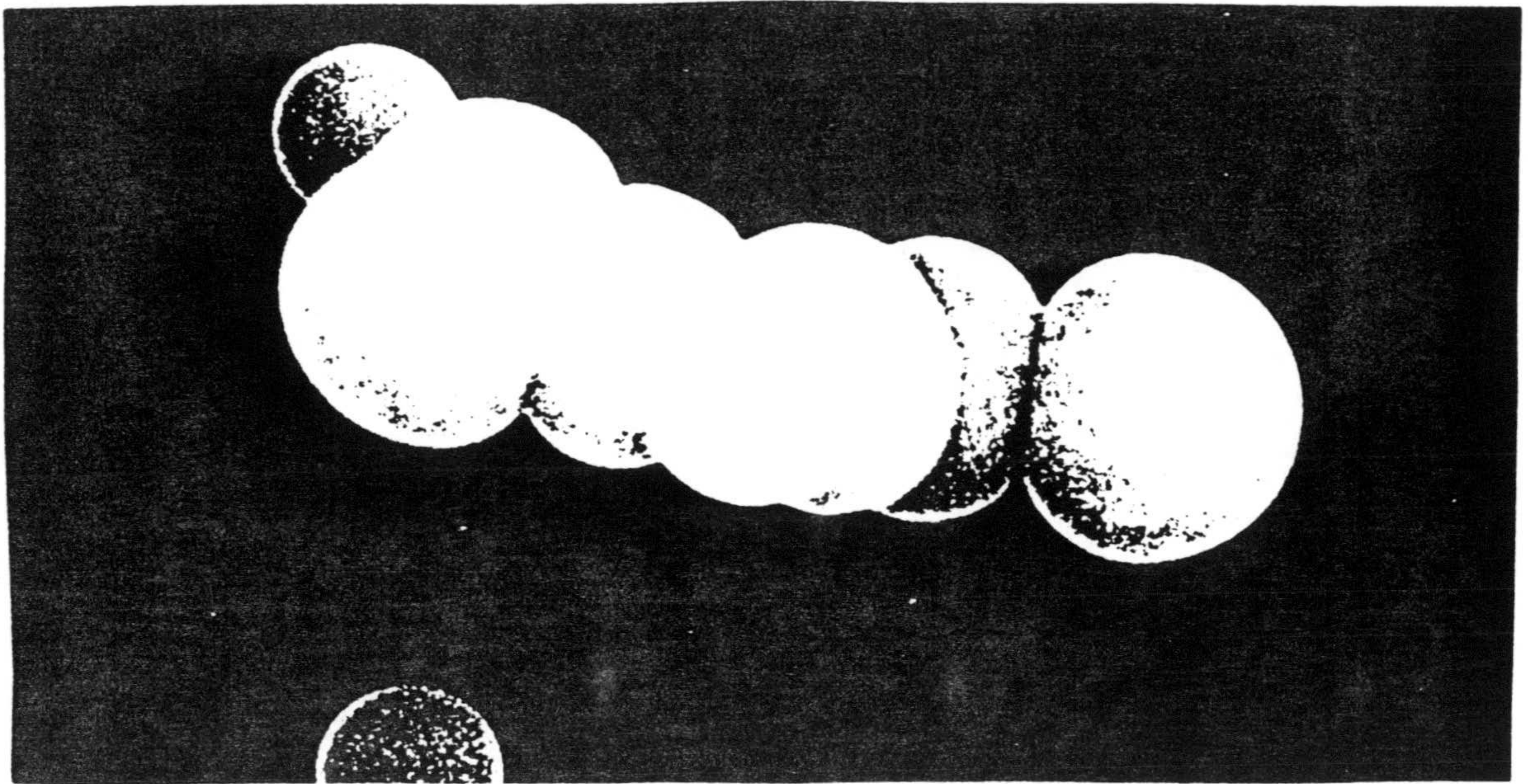


Fig. 3.4.5. Idem 3.4.4. mostrando un agregado de poliacetileno. Es posible distinguir la naturaleza semilíquida del mismo (Bar-Nun *et al.*, 1988).

radio de estas formas está comprendido entre 0.1 y 1 μm . La distribución en tamaño de los aerosoles procedentes de la fotoquímica del acetileno se puede observar también en la Fig. 3.4.6. Para el caso del etileno los resultados son similares, sin embargo, al considerar poli-HCN, el tamaño está comprendido entre 0.1 y 0.5 μm . Cuando la concentración de aerosoles en un medio gaseoso es grande, se unen para formar agregados. El número de partículas simples y múltiples se muestra en la Fig. 3.4.7. Los procesos de adherencia entre sí tienen lugar principalmente en la fase gaseosa, pero dejando que estas partículas precipiten sobre la base de la vasija del experimento, se observa una gran eficiencia de adherencia entre sí cuando descansan en esa superficie. La velocidad de producción de las tres clases de aerosoles es marcadamente distinta. Noy (1981) encontró experimentalmente que bajo radiación UV a 1847 Å y 2537 Å, C_2H_2 polimeriza 10 y 50 veces más rápido que C_2H_4 y que HCN, respectivamente, lo que está de acuerdo con la cantidad de partículas depositadas que encontró Bar-Nun *et al.* (1988). Así pues, dado que el acetileno es 30 veces más abundante que el etileno y que polimeriza a mayor velocidad, es de esperar que los poliacetilenos sean las sustancias con mayor efectividad a la hora de formar aerosoles. Pero aún cuando esta evidencia experimental es muy contundente, hay que tener en cuenta las siguientes limitaciones:

- a) los experimentos se llevaron a cabo a $T=300\text{ K}$, cuando la temperatura de la atmósfera de Titán en la región de localización de la capa adosada es de 160 K, y
- b) el coeficiente de adherencia y la velocidad de polimerización podría depender de la temperatura. Ésto podría significar una gran diferencia entre lo que se muestra en las figuras anteriores y lo que realmente pudiera existir en la atmósfera de Titán. Tampoco se puede descartar la co-polimerización de C_2H_2 , C_2H_4 y HCN en partículas de composición compleja y mezclada.

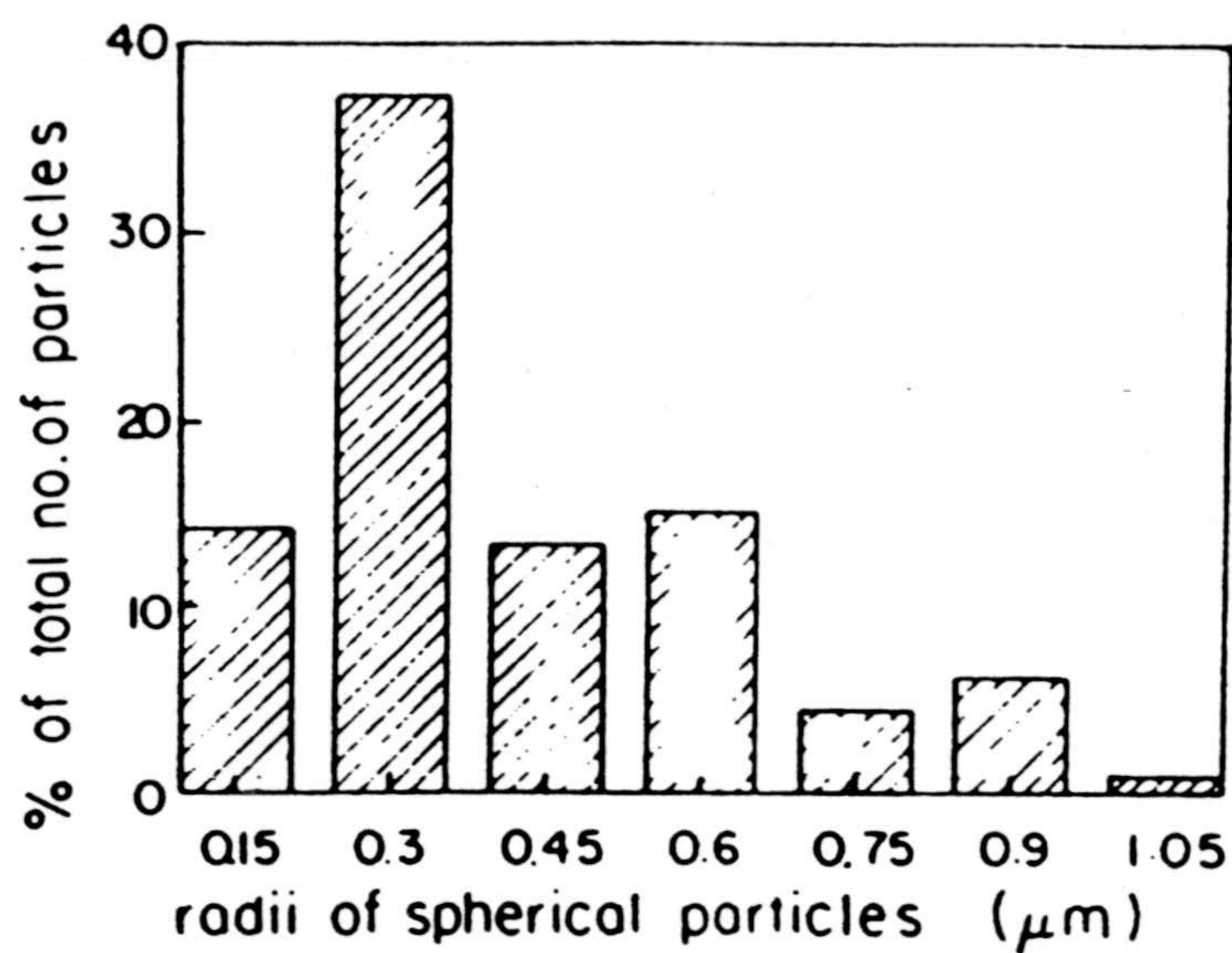


Fig. 3.4.6. Distribución del tamaño de las partículas de aerosol producidas a partir del acetileno (Bar-Nun *et al.*, 1988).

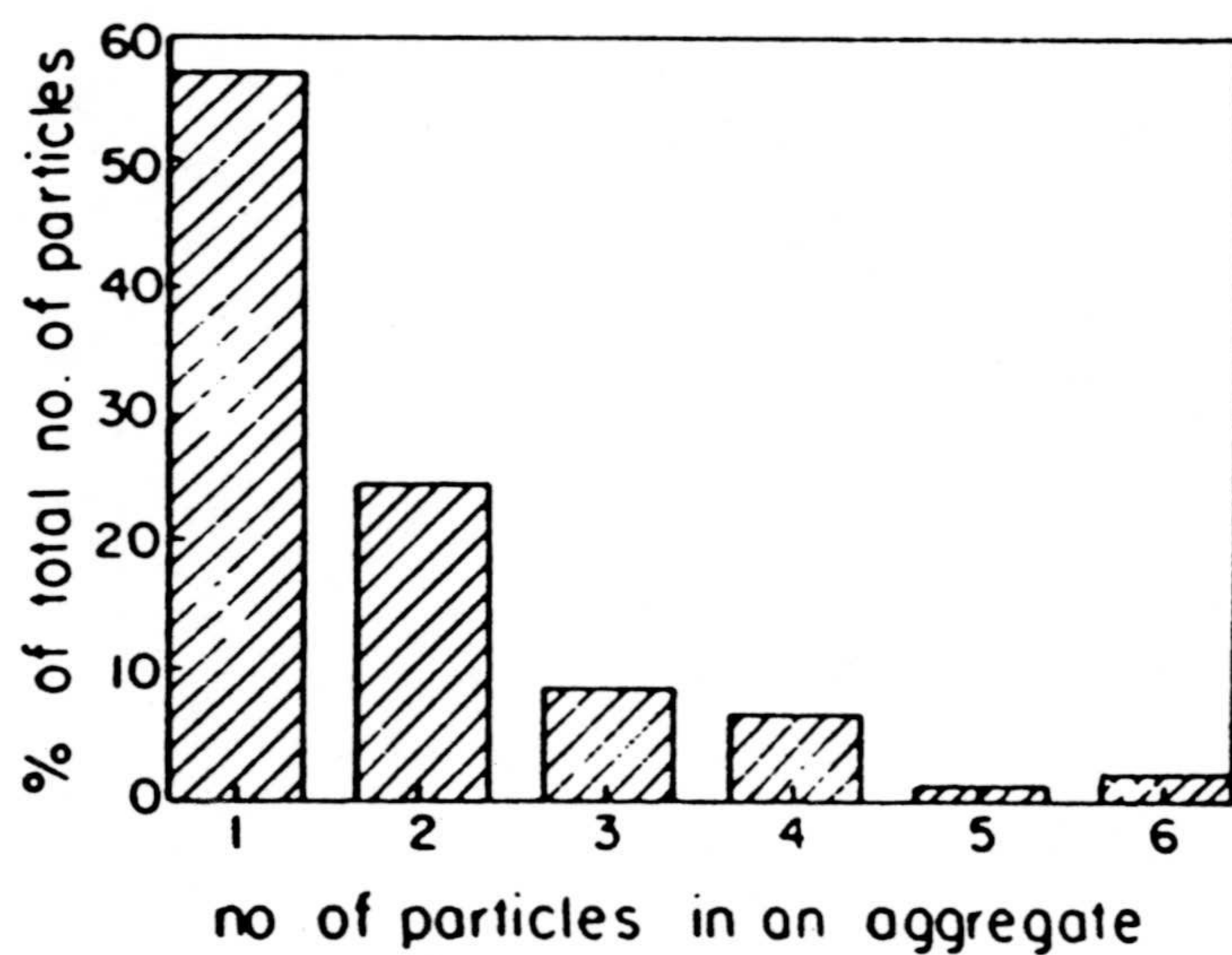


Fig. 3.4.7. Número relativo de partículas y agregados en aerosoles producidos fotoquímicamente a partir del acetileno (Bar-Nun *et al.*, 1988).

Finalmente, Scattergood *et al.* (1992) han desarrollado un nuevo experimento similar al llevado a cabo por Bar-Nun *et al.* (1988). La parte experimental es esencialmente igual, pero se efectuaron variaciones sobre la presión parcial del acetileno para ver como afectaba al radio del monómero producido. Las partículas individuales formadas a partir de la fotólisis de C_2H_2 en N_2 , en una proporción 1/55, son perfectamente esféricas y bastantes adhesivas (ver Fig. 3.4.8). También se encuentran agregados no esféricos conteniendo hasta un máximo de 10 monómeros.

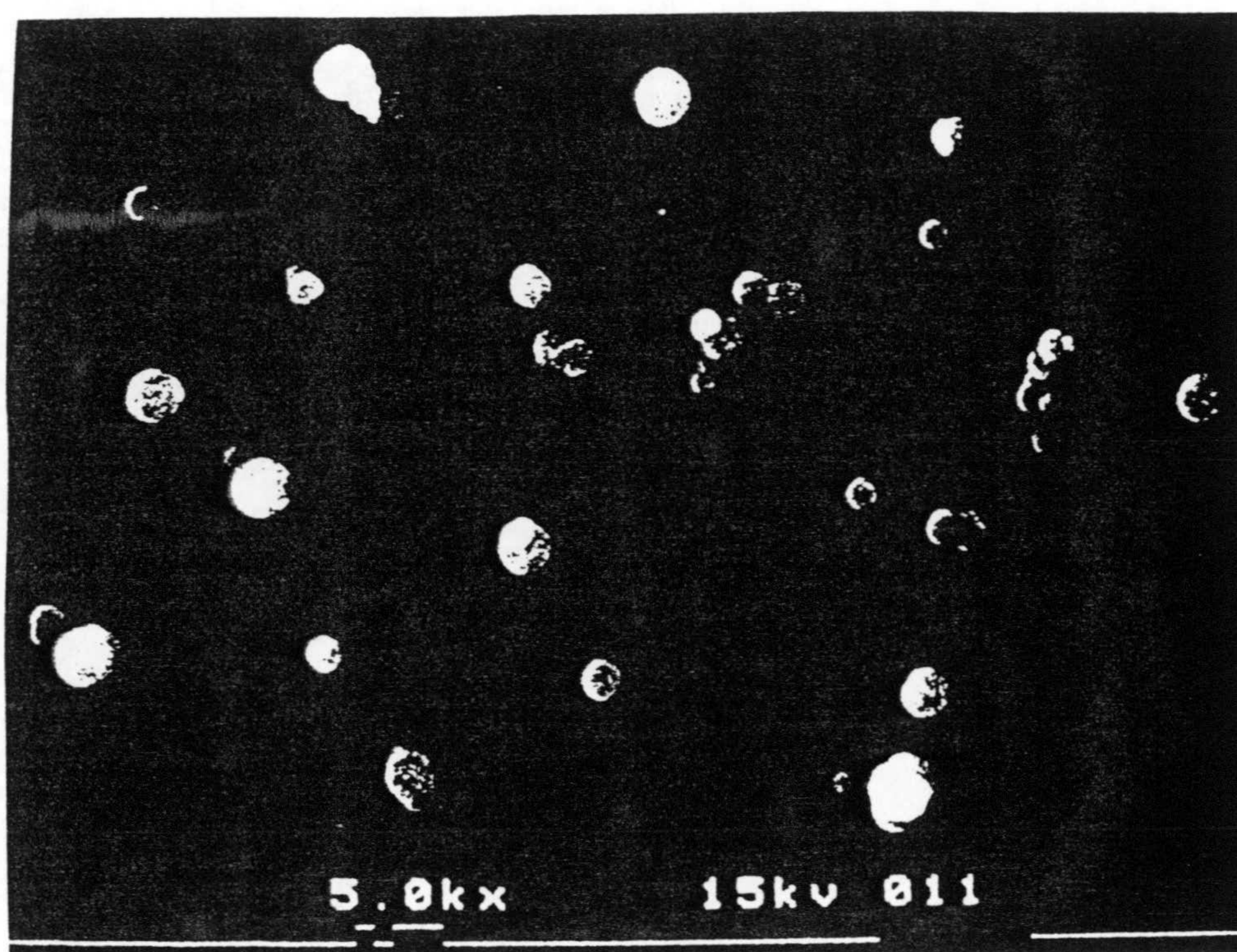


Fig. 3.4.8. Partículas de poliacetileno producidas por fotólisis de C_2H_2 a 1849 Å. El diámetro de la esfera unidad está comprendido entre 0.1 y 1.2 μm , con un valor medio igual a 0.6 μm (Scattergood *et al.*, 1992).

Cuando se irradia una mezcla de C_2H_2 , C_2H_4 y HCN en N_2 , la producción de partículas se ralentiza en un factor 4. La distribución de tamaños, en el caso de acetileno en nitrógeno molecular (ver Fig. 3.4.9), se corresponde con una gaussiana centrada en $0.6 \mu m$ de diámetro y desviación estándar igual a $0.2 \mu m$. En el caso de la mezcla de gases, el resultado es bastante similar, centrado en el mismo valor, pero más ancha, lo que significa una mayor producción de partículas más grandes que en el caso anterior (ver Fig. 3.4.9 y 3.4.10). El radio de las esferas muestra una dependencia con la presión inicial del C_2H_2 , siendo éste menor para una presión también menor. Para un valor igual a 1×10^{-3} torr, valor similar al que tiene en la atmósfera de Titán, el diámetro medio es $0.4 \mu m$ y también la función de distribución se ajusta mediante una gaussiana. Por otra parte, cuando la presión es 0.1 torr, el diámetro es $0.77 \mu m$. Sin embargo, la distribución de tamaños es asimétrica y se ajusta mejor mediante una función logarítmica. La mayoría de las partículas se encuentran en agregados y no como partículas solitarias, concretamente, el 80% de las esferas unidad forman parte de agregados. Para dosis equivalentes de radiación UV, se forman menos partículas en caso de mezcla de gases, bajo las mismas condiciones de presiones parciales, que en el caso de únicamente acetileno. De forma general, la polimerización de mezclas de C_2H_4 y HCN en N_2 , requieren presiones más elevadas y mayor flujo de radiación UV. Etileno también da lugar a partículas esféricas, pero también necesita de un tiempo mayor. HCN polimeriza más rápidamente que C_2H_4 , pero no se detectó partícula alguna, lo que hace sospechar que su tamaño es mucho menor, o con una gran facilidad para evaporar. Una visión tridimensional del escenario del resultado proporciona información de cómo estas partículas se adhieren entre sí, y lo hacen de forma vertical, manteniéndose en pie, en vez de hacerlo horizontalmente. Esto nos indica que su tensión superficial y viscosidad han de ser muy elevadas para mantener su forma esférica y, además, soportar otras partículas encima de ella (ver Fig. 3.4.11). Tampoco hay que descartar la posibilidad de que estén cargadas eléctricamente (Borucki *et al.*, 1987), lo que explicaría la tendencia a formar

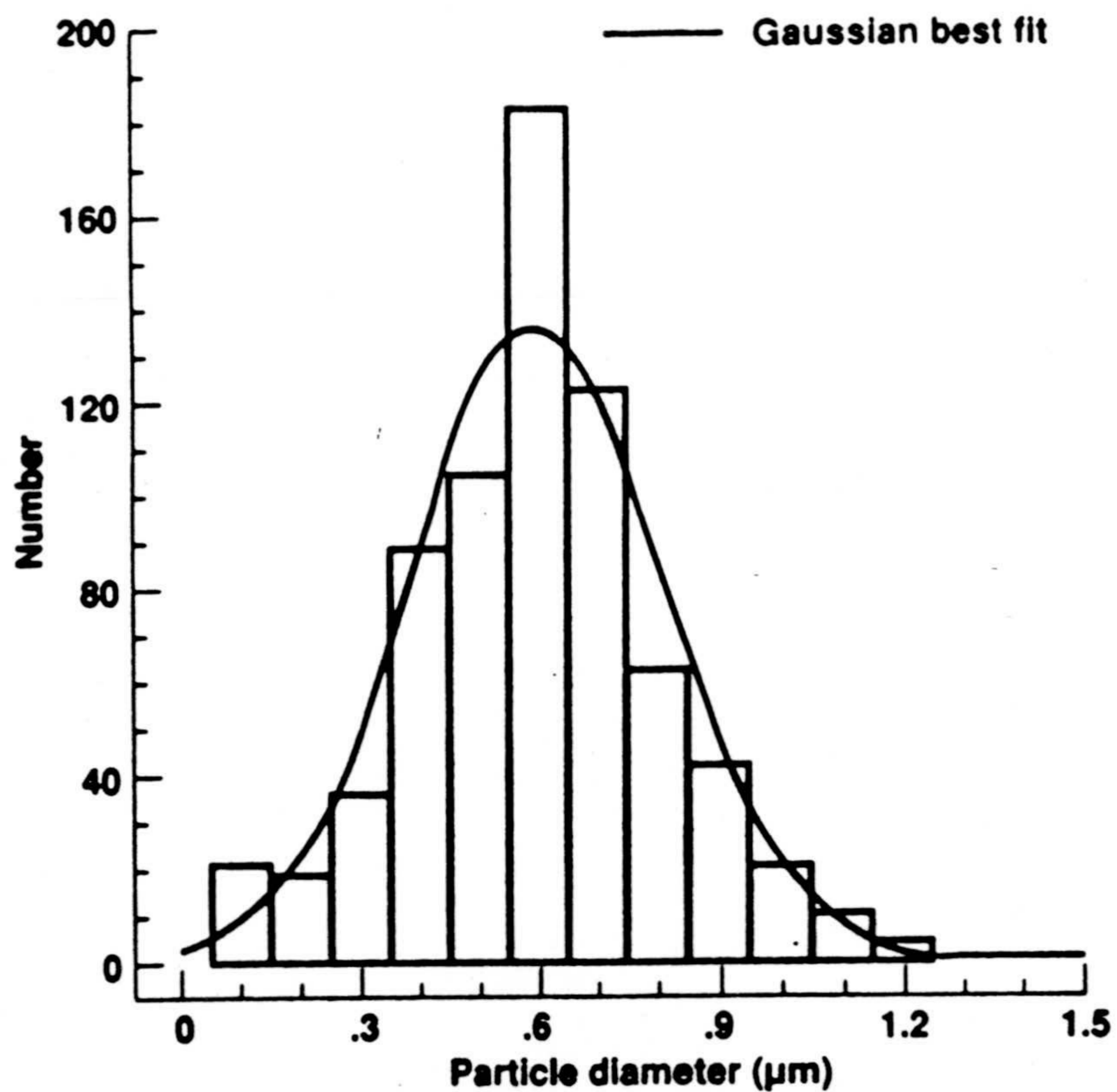


Fig. 3.4.9. Distribución del tamaño de las partículas de poliacetileno producidas por fotólisis UV de 1 mbar de C_2H_2 (Scattergood *et al.*, 1992).

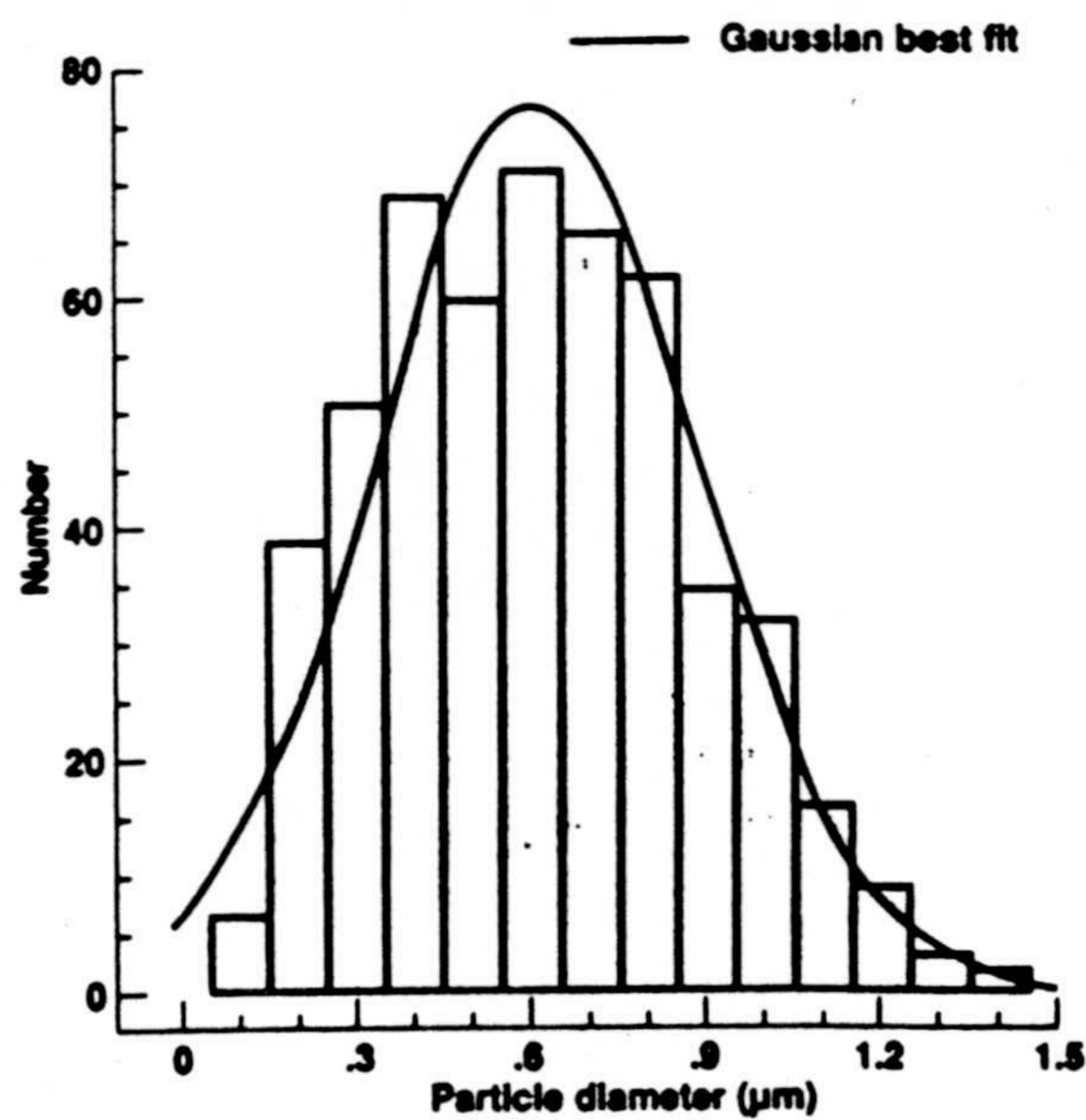


Fig. 3.4.10. Distribución del tamaño de las partículas de poliacetileno producidas por fotólisis de una mezcla compuesta por $C_2H_2/C_2H_4/HCN$ (Scattergood *et al.*, 1992).

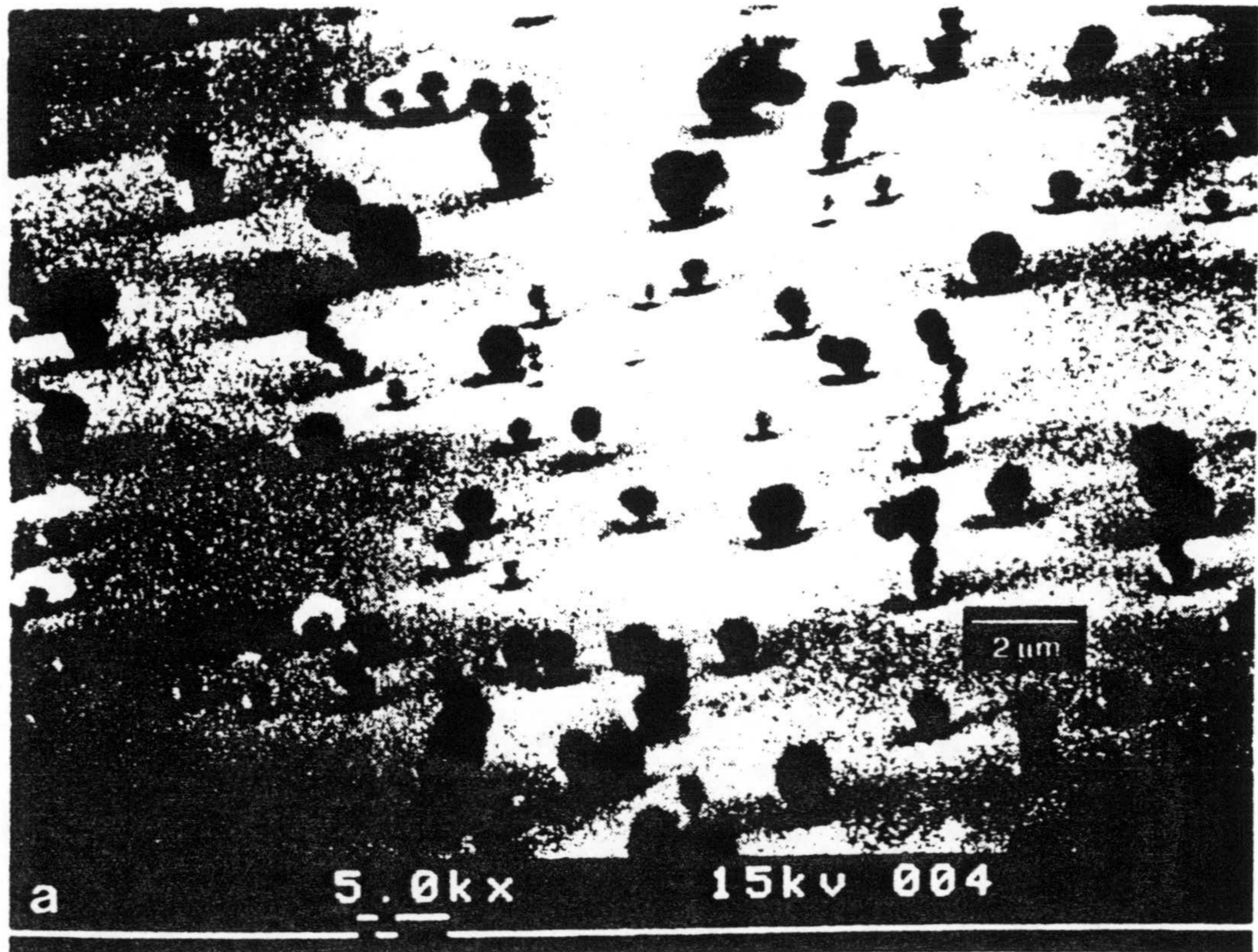


Fig. 3.4.11. Fotografía de las partículas de poliacetileno. Se observa claramente que la mayoría de los agregados se mantienen erguidos (Scattergood *et al.*, 1992).

agregados lineales en lugar de esféricos, pero esta posibilidad es menos probable debido a que las características técnicas del experimento provocarían disipación de esta carga residual permitiendo formar agregados esféricos. El hecho de que aún se vean lineales, apoya la primera hipótesis, a saber, éstas son pegajosas y no se mantienen erguidas solamente por efecto de la carga, aunque no es descartable totalmente la segunda posibilidad.

Aunque aparentemente queda bien establecido el mecanismo de formación de aerosoles en la atmósfera de Titán, variaciones del radio de los mismos en

función de la altura, posible composición y propiedades ópticas de éstos, aún quedan muchas preguntas abiertas y dudas, como se ha podido constatar a lo largo de esta sección. Hay gran cantidad de fenómenos que determinan las características de las partículas, fenómenos todos ellos parametrizados, y que consecuentemente, dependen fuertemente del valor de esos parámetros (por ejemplo carga, densidad, producción integrada, coeficiente de difusión turbulenta, etc.).

El acoplar la fotoquímica de la atmósfera de Titán con la microfísica de formación y crecimiento de partículas supondría un gran avance en la resolución de estas preguntas, pero aún queda como un objetivo lejano y difícil de llevar a cabo al tener que tratar simultáneamente química homogénea y heterogénea, y todos los problemas que lleva este hecho asociado: el más inmediato es un tratamiento distinto de los fenómenos de transporte.

De cualquier forma, lo que es bien conocido es que la existencia de estas capas de aerosoles en la estratosfera de Titán proporcionan un método de tratar los procesos de condensación de una forma más realista a como se había hecho en anteriores modelos fotoquímicos como el de Yung *et al.* (1984). Hasta la fecha, se suponía que a aquella altura donde el compuesto debía condensar porque su presión de vapor parcial era superior a la de sólido o líquido a esa T , se tenía como abundancia relativa la máxima permitida por su ley de saturación, o se parametrizaba como una pérdida adicional a la gaseosa haciendo uso de la supersaturación fraccional, S . Siguiendo este último razonamiento, Yung *et al.* (1984) propusieron que a alturas inferiores a la de condensación, además de la pérdida química debida a reacciones en fase gaseosa, había que añadir el término:

$$1 \times 10^{-9} \frac{S}{S+1} n \quad (3.4.1)$$

con

$$S = \begin{cases} \frac{n-n_s}{n_s} & n > n_s \\ 0 & n \leq n_s \end{cases}$$

donde n es el número de partículas en estado gaseoso, n_s el máximo número de partículas permitido por la ley de saturación y donde también se puede observar la elección arbitraria del factor 1×10^{-9} .

Dado que la existencia de procesos de condensación de gases es un fenómeno habitual en las atmósferas de planetas gigantes, Romani y Atreya (1988, 1989) lo estudiaron en el caso de Neptuno.

Haciendo uso de toda la información disponible, y principalmente motivados por el hecho de modelizar los procesos de condensación sobre Titán de una forma más realista que aquella presentada por Yung *et al.* (1984), se ha adaptado el método desarrollado para Neptuno, por Romani y Atreya (1989), al caso de la atmósfera de Titán. El proceso de pérdida de los compuestos condensables se modeliza mediante la tasa de crecimiento difusivo de los aerosoles o cristales sólidos suspendidos en la atmósfera de Titán en un determinado intervalo de altura: una molécula en estado gaseoso colisiona con uno de esos núcleos y se adhiere a él con cierta eficiencia. La tasa de crecimiento de masa por cristal (g cm^{-1}) está dada por:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi C S V_p D M}{RT} \quad (3.4.2)$$

tomada de Pruppacher y Klett (1980) y donde C es una constante proporcional al tamaño del cristal y función de la geometría, S es la supersaturación, T es la temperatura absoluta, R es la constante universal de los gases, V_p , M y D son la presión de vapor, el peso molecular y el coeficiente de difusión turbulenta de la especie que condensa, respectivamente.

Tabla 3.4.1
Presiones de vapor

Compuesto	Expresión	Intervalo de T (K)
CH ₄	$4.4205070 - \frac{453.92414}{T} - \frac{4055.6016}{T^2} + \frac{115351.19}{T^3} - \frac{1165560.7}{T^4}$	67-90.65
C ₂ H ₆	$10.01 - \frac{1085.0}{T-0.561}$	30-90
C ₂ H ₆	$5.9366 - \frac{1086.17}{T} + 3.83464 \log_{10} \left(\frac{1000}{T} \right)$	90-140
C ₂ H ₂	$6.09748 - \frac{1644.1}{T} + 7.42346 \log_{10} \left(\frac{1000}{T} \right)$	80-145
C ₂ H ₄	$2.25852 - \frac{997.8760}{T} + 4.544486 \log_{10}(T) - 0.0179T$	< 104
C ₂ H ₄	$50.79 - \frac{1703.0}{T} - 17.141 \log_{10}(T)$	104-120
C ₂ H ₄	$6.74756 - \frac{585}{T-18.16} - 17.141 \log_{10}(T)$	> 120
CH ₃ C ₂ H	$5.5206 - \frac{1374.76}{T} + 1.2665 \log_{10}(T)$	162-198.7
C ₄ H ₂	$5.3817 - \frac{3300.5}{T} + 16.63415 \log_{10} \left(\frac{1000}{T} \right)$	127-249
C ₃ H ₈	$8.16173 - \frac{1176.0}{T}$	105-165
CO ₂	$9.845 - \frac{1390.0}{T} + 0.0799 \log_{10}(T)$	139-168.4
HCN	$11.41 - \frac{2318.0}{T}$	131.9-168.4
HC ₃ N	$6.222 - \frac{1913.0}{T}$	Ver Sagan y Thompson (1984)
C ₂ N ₂	$7.454 - \frac{1832.0}{T}$	177-196
C ₄ N ₂	$8.269 - \frac{2155.0}{T}$	147-162
CH ₃ CN	$8.458 - \frac{1911.7}{T}$	226-256.7

La producción total de niebla orgánica está controlada por la destrucción fotoquímica del metano y la pérdida por condensación se encarga de ajustar la supersaturación para conseguir un equilibrio entre ambos procesos. La variabilidad en el radio, o equivalentemente en C, introduce también variaciones en la supersaturación. Para determinar la supersaturación de cada constituyente, se ha de calcular su presión de vapor en función de la T a cada altura y comprobar, en qué caso, el número de partículas producido como consecuencia de procesos fotoquímicos y por fenómenos de transporte, es mayor que aquel permitido por su ley de saturación. Las ecuaciones de la presión de vapor para cada compuesto se muestran en la Tabla 3.4.1, donde las expresiones son $\text{Log}_{10} P_v$ en las unidades mm de Hg y se ha hecho uso de información disponible en Moses *et al.* (1992). Los intervalos de temperatura en los que las expresiones son válidas se incluyen para enfatizar que muchos de los datos solamente han sido medidos a altas T. Algunas de las presiones de vapor se han ajustado mediante una ley con tres parámetros utilizando los tres puntos más fríos, para cada constituyente, del libro "Handbook of Chemistry and Physics", 68nd Ed. (1988). Aún en esos casos, se ha tenido que considerar que esas leyes siguen siendo válidas para temperaturas mucho más bajas que aquellas para las que fueron derivadas. Como el proceso de pérdida de moléculas en fase gaseosa es por cristal, se requiere un perfil del número de partículas sólidas en función de la altura. Se han considerado dos distribuciones de aerosoles en los que tanto el radio como la concentración es función de la altura. Están asociadas a una producción integrada igual a $3.5 \times 10^{-14} \text{ kg cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y $3.5 \times 10^{-12} \text{ kg cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Cabane *et al.*, 1992) y se pueden ver en las Fig. 3.4.12 y 3.4.13.

Así, en el modelo que aquí se presenta, se calculan en primer lugar las concentraciones de todos los compuestos, en el caso de que no tenga lugar proceso alguno de condensación, con el fin de determinar el nivel atmosférico donde ésta ocurriría mediante la comparación del resultado y la máxima razón de mezcla permitida

Fig. 3.4.12. Distribución de aerosoles

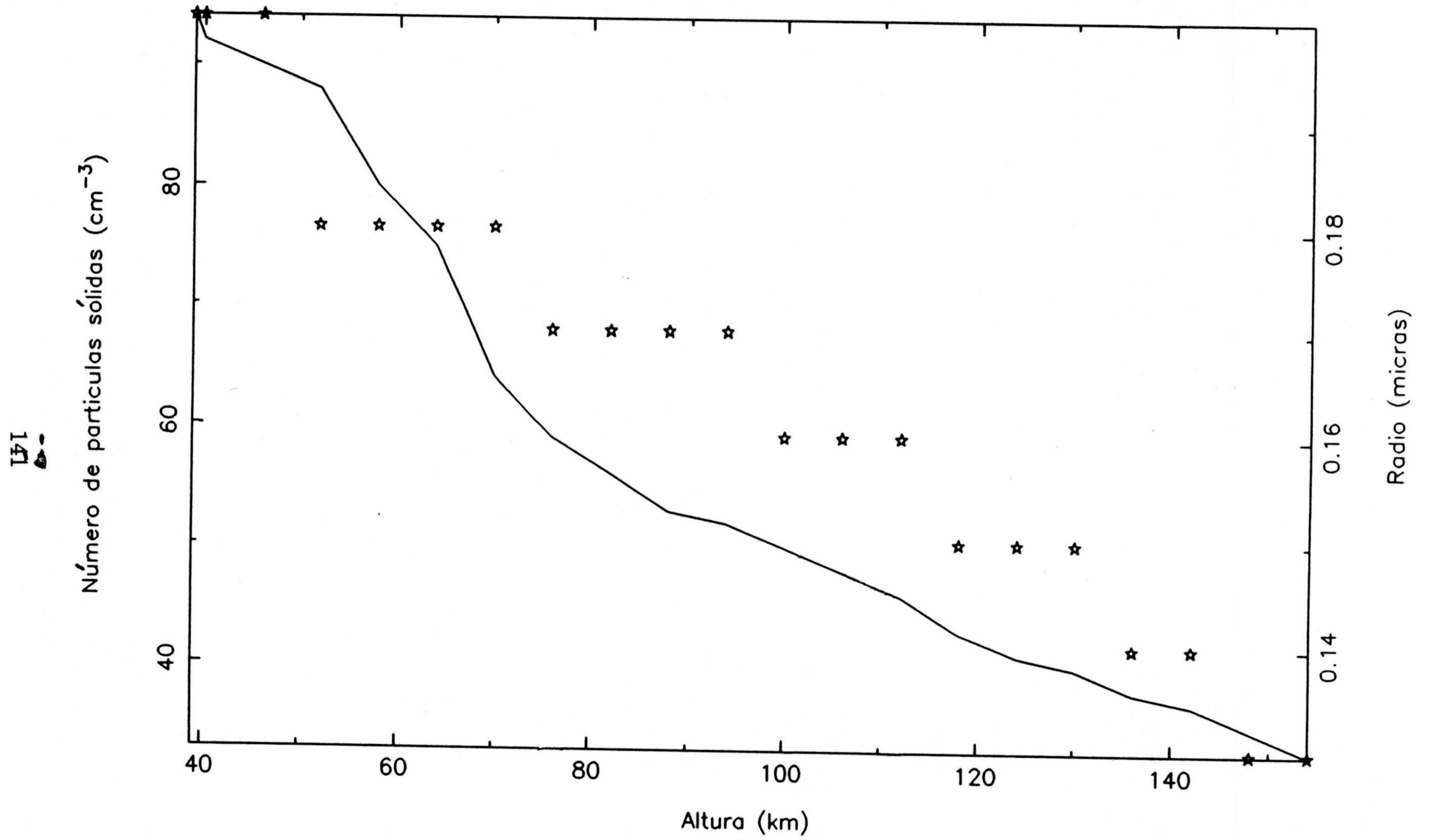
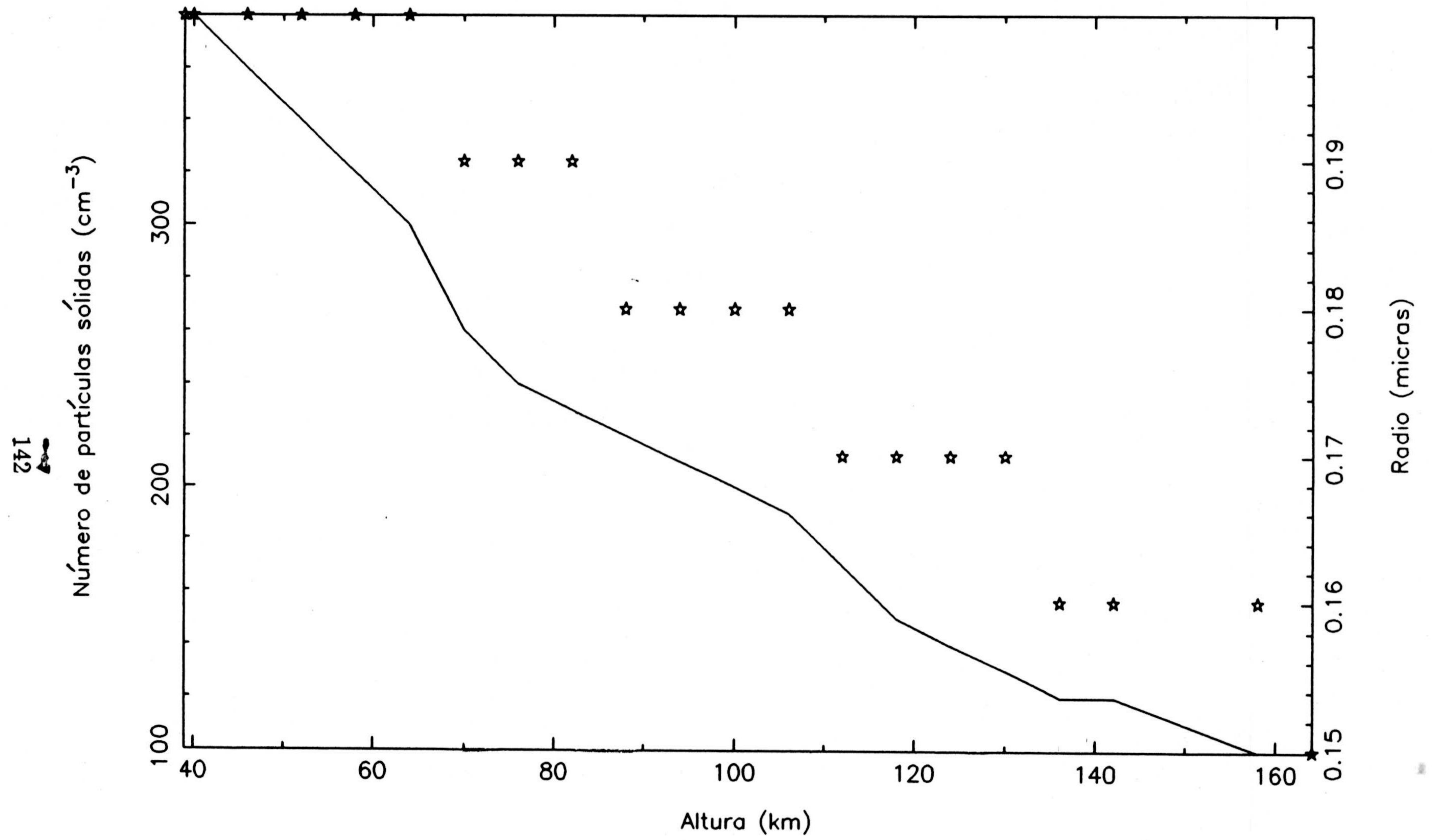


Fig. 3.4.13. Distribución de aerosoles



por la ley de saturación. En este caso, la condición de contorno en la tropopausa se fija como la abundancia relativa deducida a partir del análisis de datos IR de Voyager 1 y 2. Los resultados se utilizan como la entrada para un nuevo cálculo en el que la condensación de los compuestos tiene lugar a alturas inferiores donde se cruzan los perfiles obtenidos en el modelo (línea continua) y aquellos de saturación (línea punteada) (ver Fig. 3.4.14, 3.4.15 y 3.4.16). Por simplicidad, se considera que cada especie condensa en su mismo tipo de sólido. Si comparamos la pérdida específica que sufren esos compuestos como consecuencia de reacciones fotoquímicas y como consecuencia de la condensación, se observan diferencias de hasta 10 órdenes de magnitud (ver Tabla 6.6.1). Evidentemente este hecho se refleja en una importante disminución del número de partículas en esos niveles atmosféricos y en un determinado intervalo de altura superior al nivel de condensación, que depende de la especie en cuestión y es consecuencia directa del papel desarrollado por el transporte turbulento (ver Cap. 6). En las Fig. 3.4.17, 3.4.18 y 3.4.19 se muestra los distintos perfiles de concentración en función de la altura en el caso de que la condensación no tenga lugar en la estratosfera de Titán (línea continua) y cuando ésta se tiene en cuenta (línea discontinua).

La información que se puede extraer de este proceso es de especial importancia para analizar la profundidad y composición del hipotético océano que existe sobre Titán. Muchos científicos propusieron hacia finales de los 70 y principio de los 80 (previo a los encuentros de las naves Voyager 1 y 2 con el Sistema Saturniano) que Titán podía compartir con la Tierra, además de su atmósfera rica en N_2 , otra característica más, a saber, océanos globales, nubes, lluvia, nieve, ríos, glaciares y casquetes polares de hielo. En este escenario, el metano juega un papel en Titán similar al del agua en la Tierra, estando presente en estado sólido, líquido y gaseoso. También se especulaba con la posibilidad de que parte del N_2 atmosférico podría condensar a su estado líquido. Aunque las primeras imágenes de Voyager reforzaron la especulación sobre una atmósfera húmeda en Titán

Fig. 3.4.14. Razón de mezcla

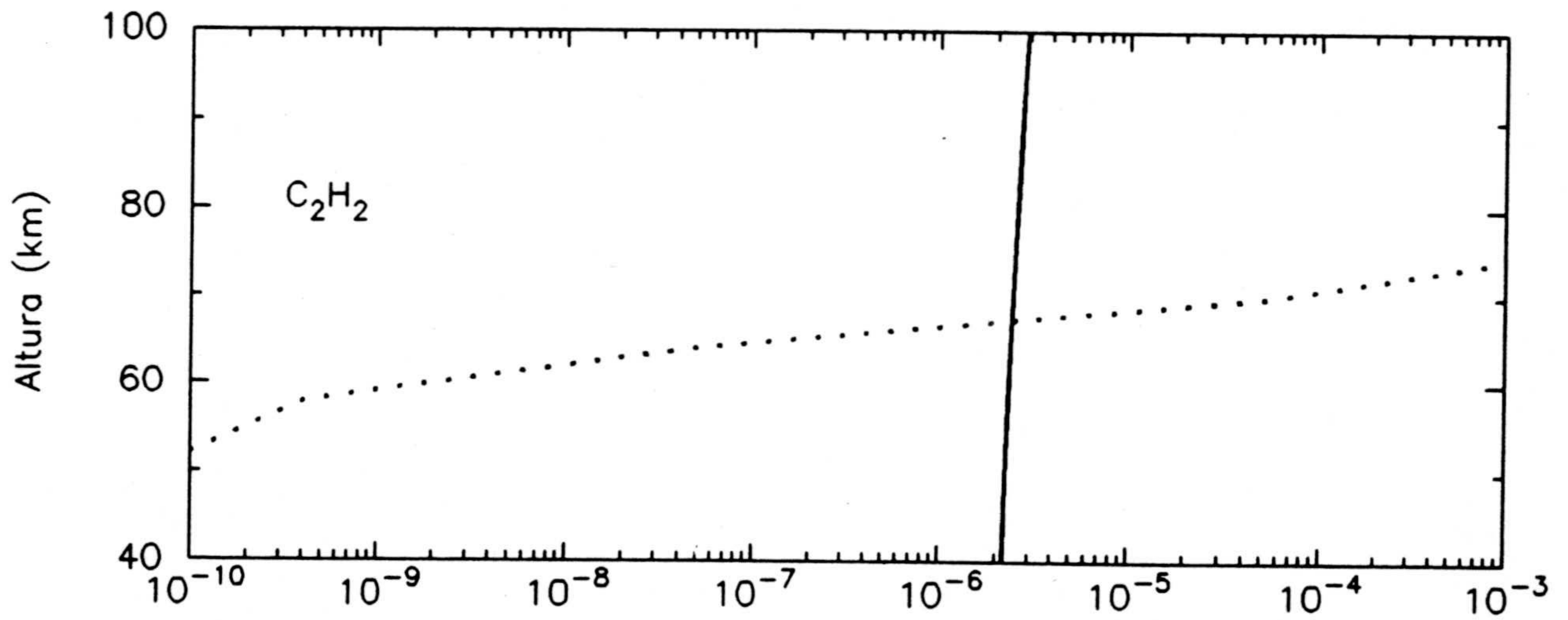
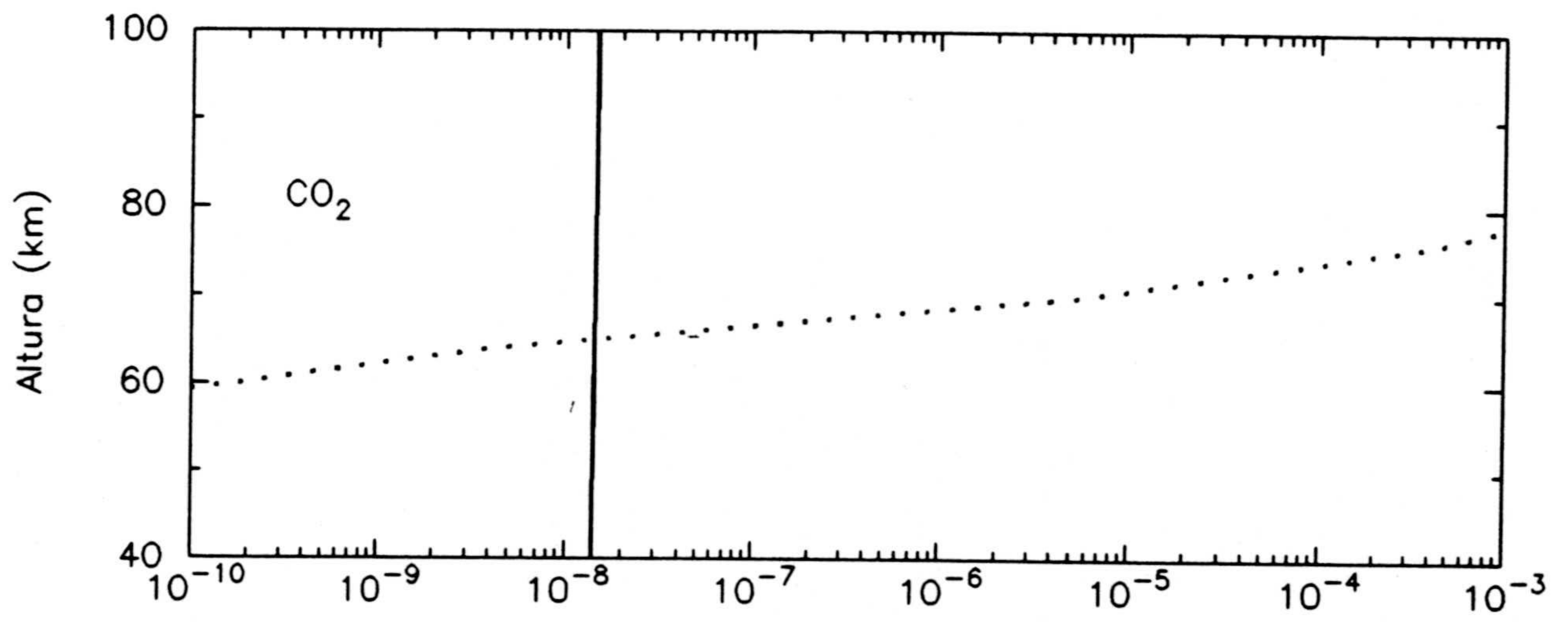
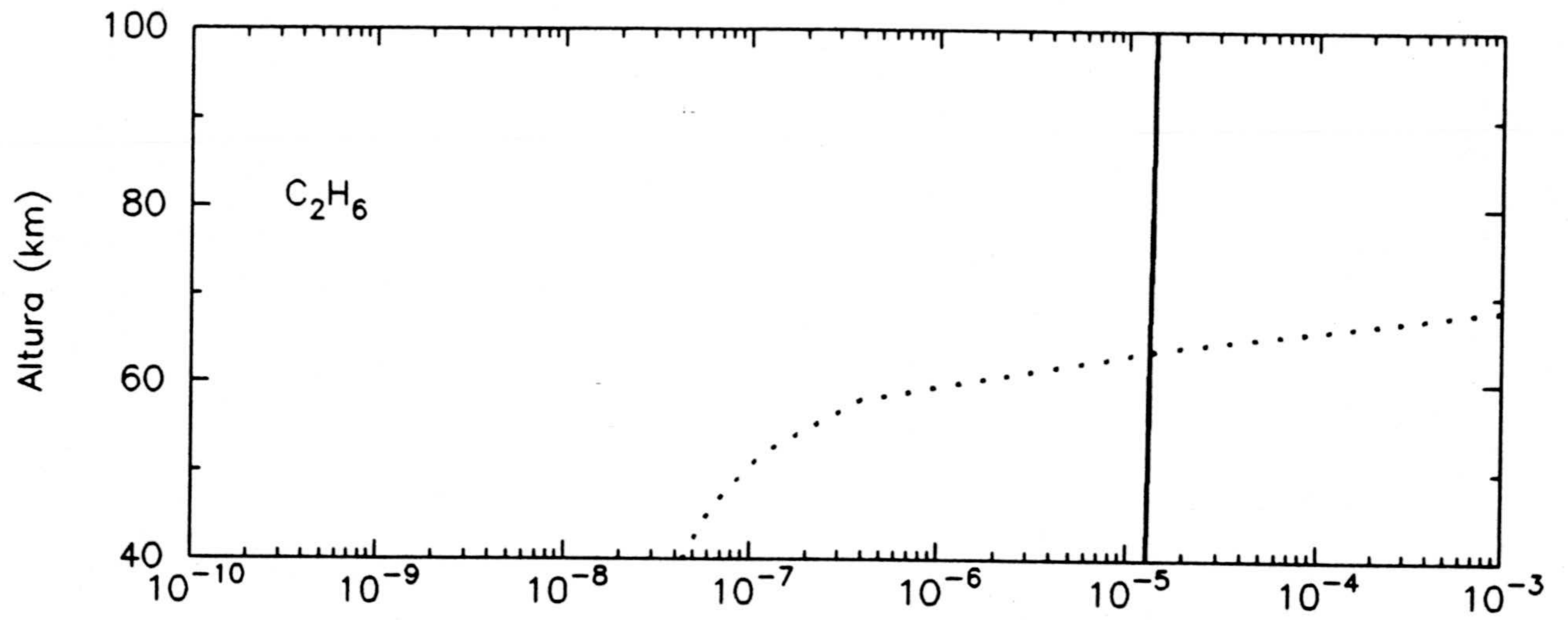


Fig. 3.4.15. Razón de mezcla

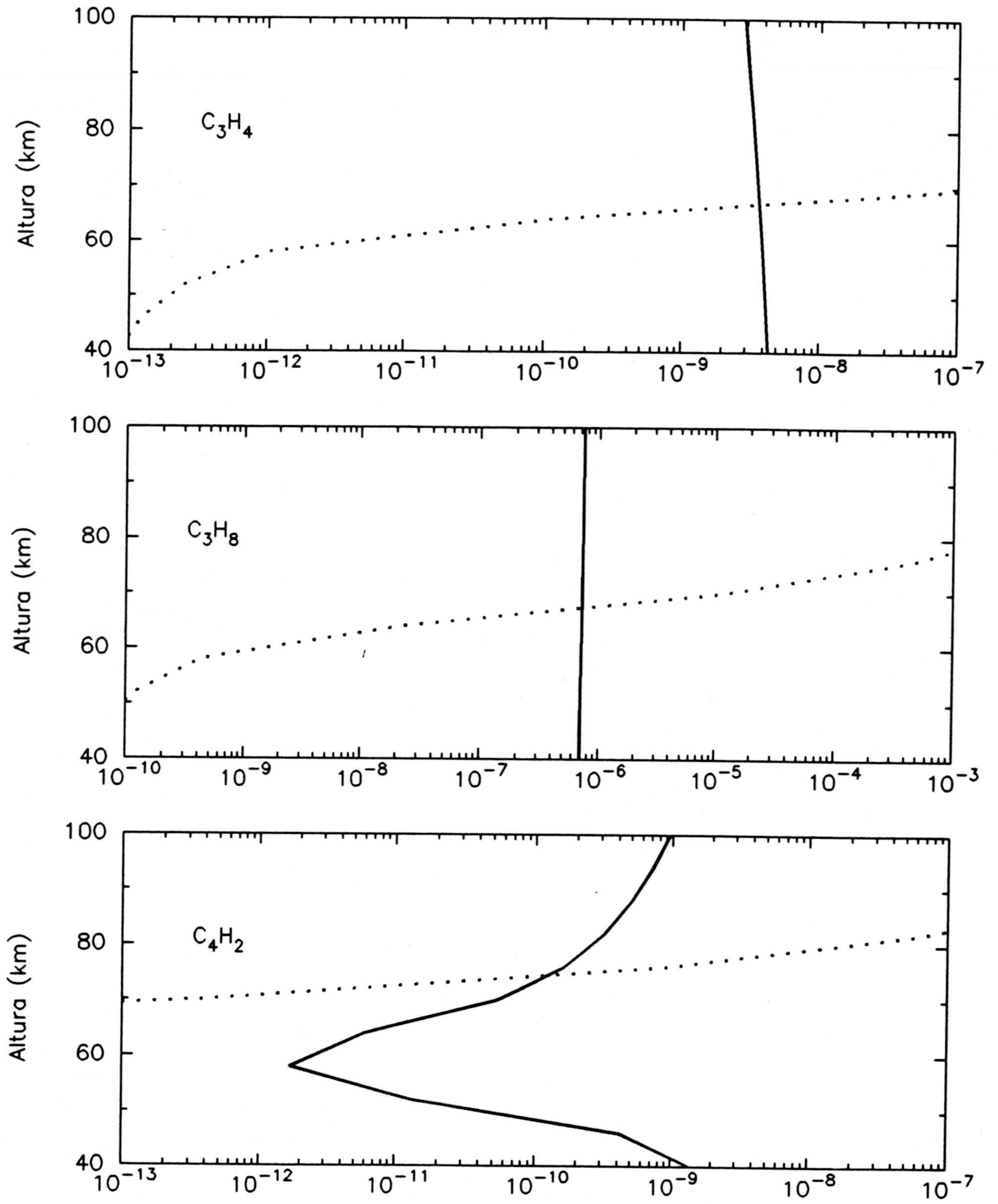


Fig. 3.4.16. Razón de mezcla

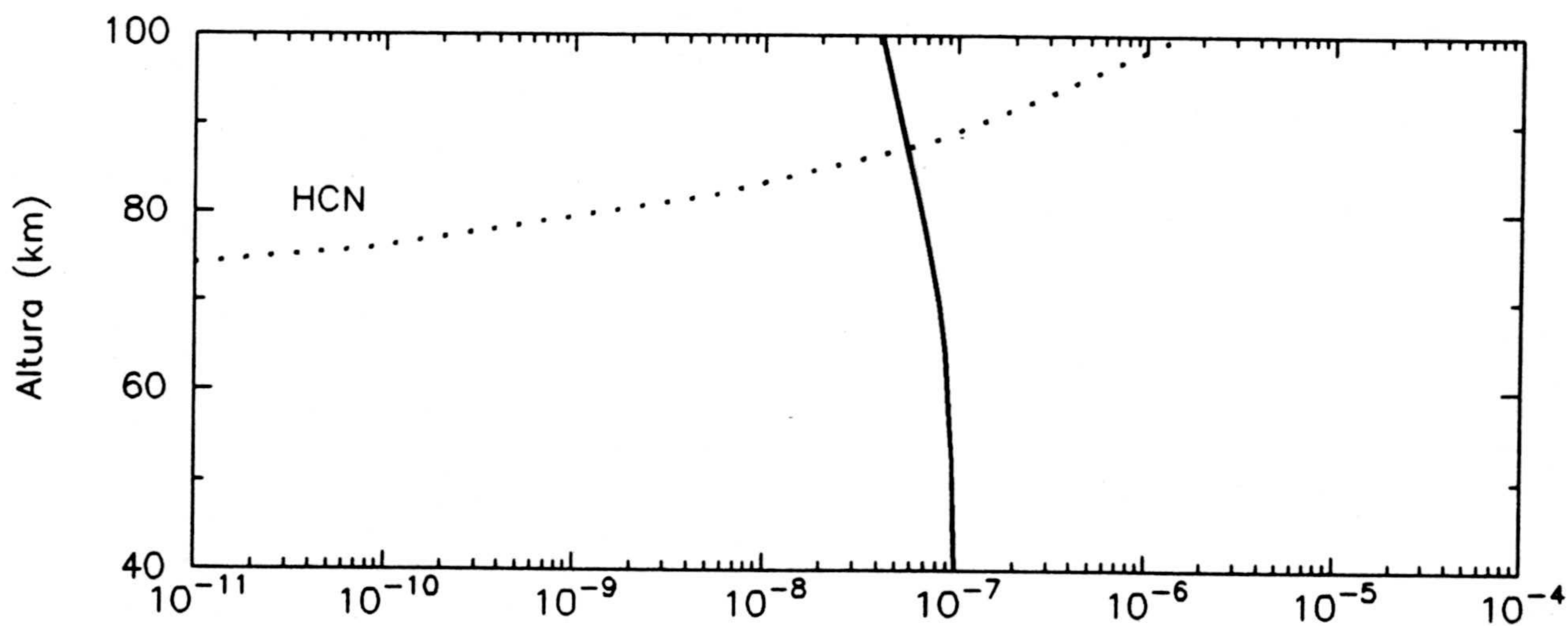
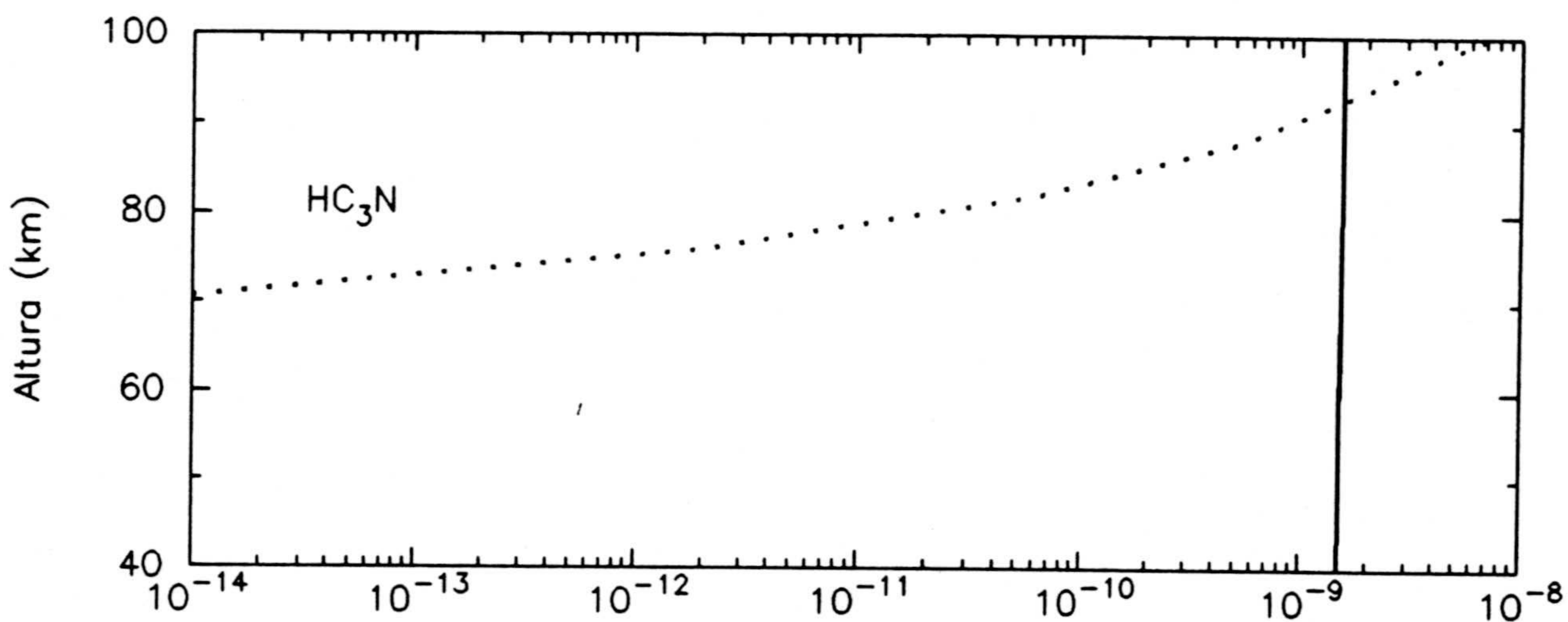
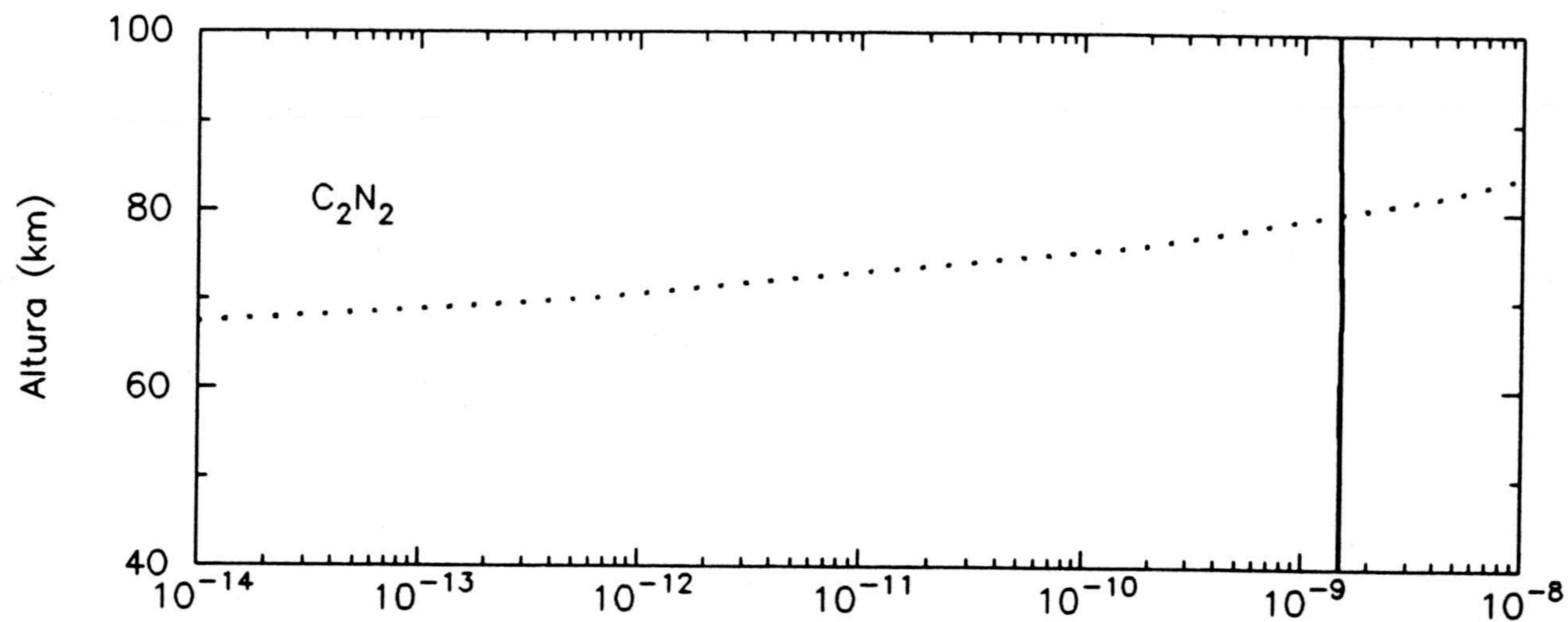


Fig. 3.4.17. Razón de mezcla

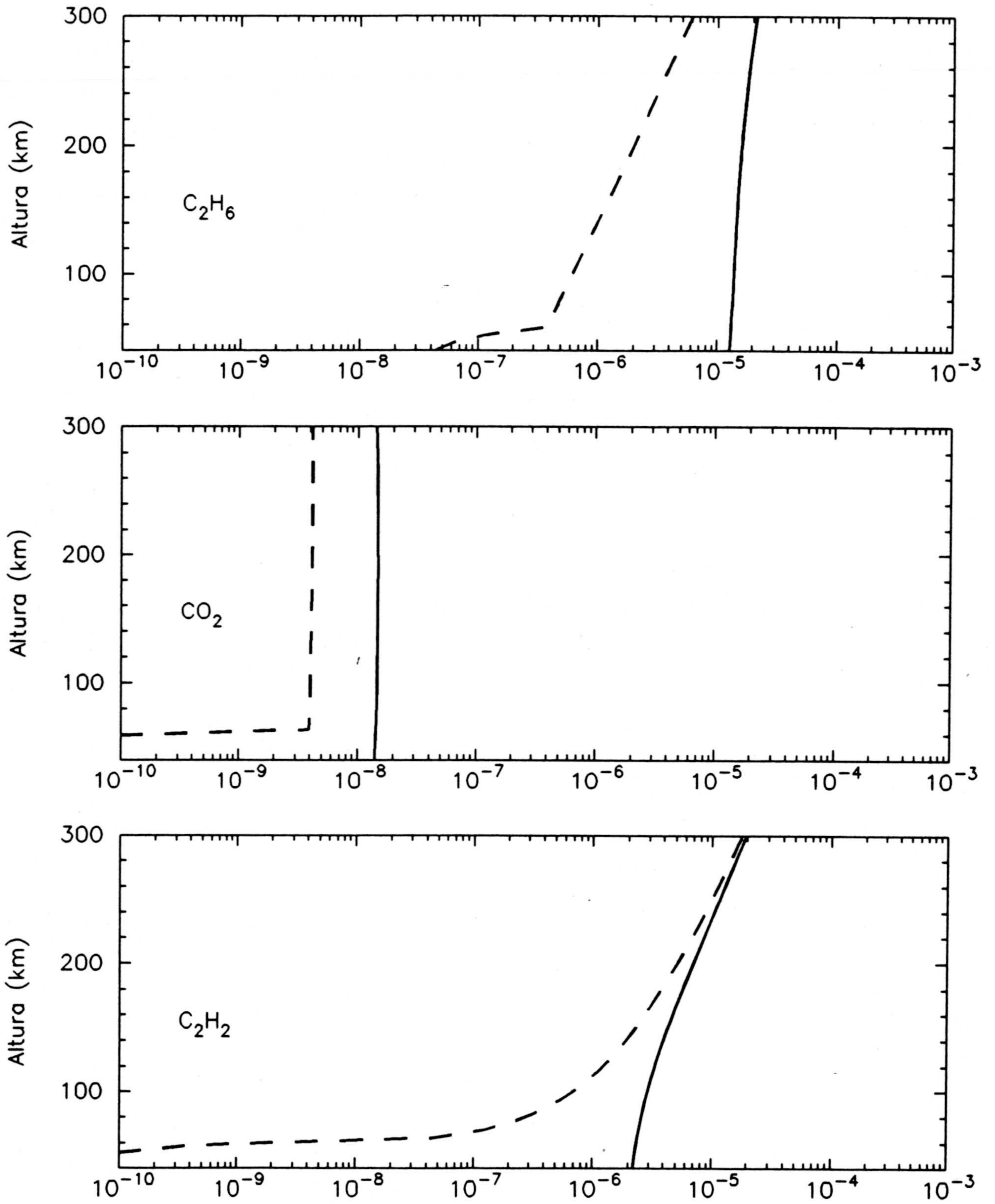


Fig. 3.4.18. Razón de mezcla

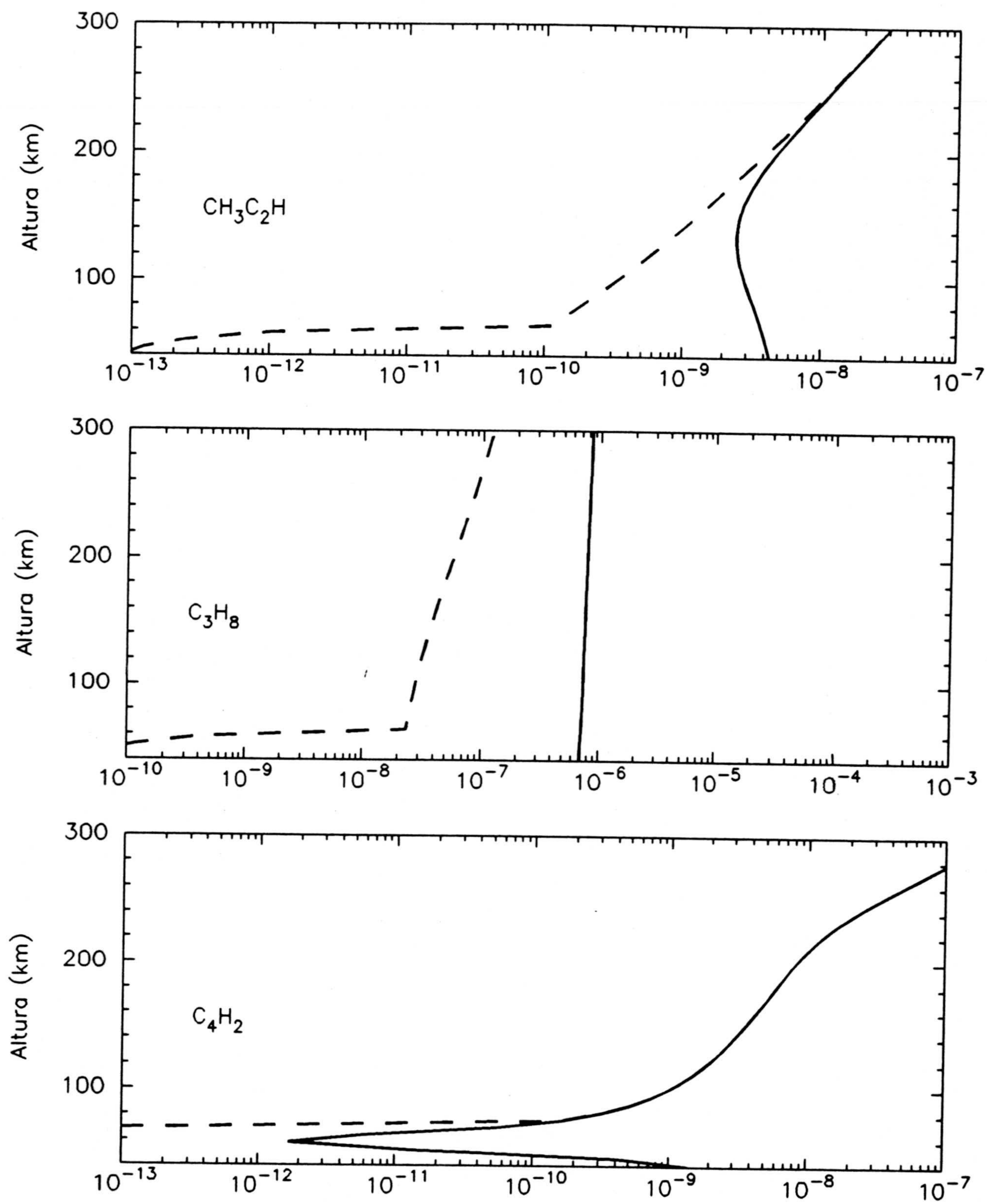
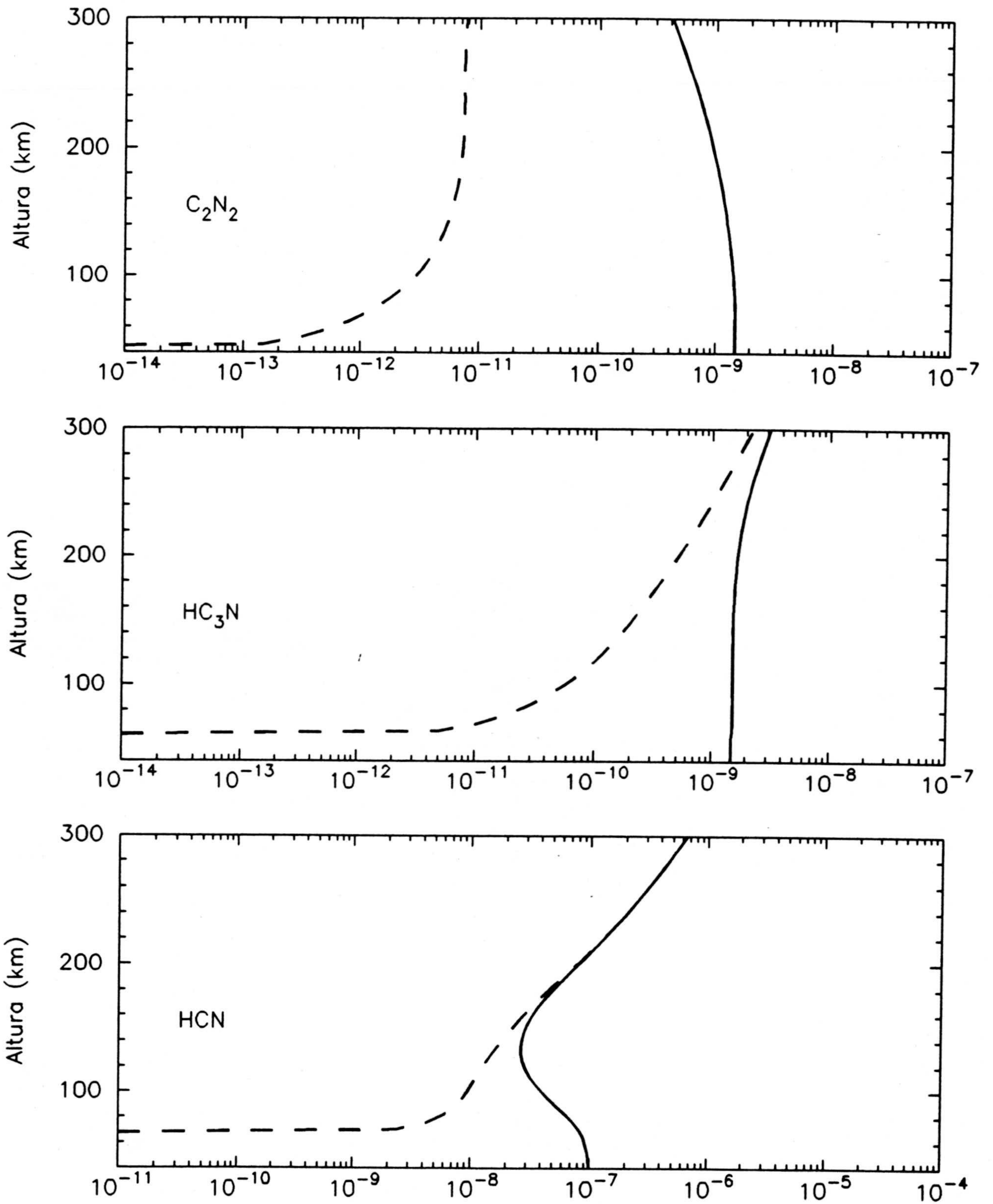


Fig. 3.4.19. Razón de mezcla



los estudios llevados a cabo a partir de 1983, sembraron alguna duda en esta interpretación e indicaron que la atmósfera del satélite es fundamentalmente seca (Lindal *et al.*, 1983). Además, Eshleman *et al.* (1983) llegaron a la conclusión de que N_2 no condensa ni en la superficie ni en la atmósfera de Titán, ya que la curva de condensación de esta molécula está desplazada 5 K con respecto a la temperatura atmosférica. A alturas inferiores a 4 km, el gradiente adiabático seco ajusta perfectamente la T medida por el experimento de radio ocultación a bordo de Voyager 1. Esto supuso una fuerte evidencia de que la baja atmósfera en la región ecuatorial, al menos en la zona donde tuvo lugar la ocultación, no está saturada con metano, es decir, este hidrocarburo no es lo suficientemente abundante como para condensar a su estado líquido o sólido. La hipótesis de un océano global sobre Titán es poco probable, aunque a latitudes polares las condiciones físicas son distintas y esta hipótesis pudiera ser totalmente cierta. Pero estos autores no tuvieron en cuenta que la presencia de etano líquido reduce la presión parcial del metano en niveles inmediatamente superiores a la superficie, pudiéndose explicar porqué la temperatura cerca de la superficie es similar al gradiente adiabático seco de N_2 puro. Esto quiere decir que la hipótesis de un océano de metano-etano, actuando como reserva de CH_4 , era una de las más plausibles descripciones de la superficie de Titán. Lunine *et al.* (1983), a partir de los resultados de un modelo fotoquímico sencillo en el que se obtenía una pérdida de CH_4 con una tasa igual a $1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, producción eficiente de etano ($5.8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) y suponiendo una pérdida irreversible de éste en la tropopausa, propusieron que la superficie del satélite estaría cubierta de un océano de 1 km de profundidad en coexistencia con CH_4 y N_2 disuelto en él, sin descartar la posible presencia de C_3H_8 ya que este hidrocarburo no supone una alteración en las medidas indirectas de T efectuadas por Voyager 1.

Sagan y Dermot (1982) argumentaron que la disipación por mareas, en el caso de existir océanos poco profundos ($< 400 \text{ m}$), debería haber circularizado la

órbita del satélite, mientras que la excentricidad es 0.029, por lo que los océanos, o bien son muy profundos o bien no existen. Desde un punto de vista tectónico, estos autores indicaron que Titán tiene pocas posibilidades de poseer una red de océanos y continentes, ya que el satélite es demasiado pequeño para generar actividad tectónica, y, en el caso de existir, ésta habría sido erosionada .

A la existencia de este océano hipotético, hay que unir además otros hechos físico-químicos importantes. A la temperatura actual de la superficie de Titán, el acetileno es un sólido y se supone que el fondo del océano pudiera estar cubierto de un manto sólido de 100 ó 200 m de grosor, dada la poca solubilidad de este constituyente y su mayor densidad con respecto a la del C_2H_6 y CH_3C_2H , ambos líquidos. Referente a otros posibles constituyentes del sustrato sólido, un buen candidato es el CO_2 , altamente soluble y se supone que una cantidad igual a la abundancia actual del CO pudiera estar disuelta en ese océano. Por otra parte, Ar y Kr pueden existir en una gran cantidad, hecho que permitiría conocer la razón Kr/Ar e inferir la evolución de Titán. De forma general, la solubilidad de los componentes minoritarios decrece cuando la temperatura aumenta y cuando la fracción molar del metano es mayor. A temperaturas más elevadas, la solubilidad de los compuestos minoritarios no es lo suficientemente grande como para permitir su total disolución, aún cuando la profundidad del océano sea mucho mayor. Raulin (1987) estudió la química orgánica que pudiera estar presente en un océano de $CH_4-C_2H_6-N_2$ sobre este satélite. De este estudio, se extrajeron las siguientes conclusiones:

- a) el océano podría estar libre de cualquier capa superficial de hielo o sólidos orgánicos, aunque no es descartable la presencia de material poroso capaz de albergar en su interior gran cantidad de hidrocarburos líquidos (Stevenson, 1992 y Lunine, 1993),
- b) esta mezcla de líquidos sería muy rica en solutos orgánicos con concentraciones entre 1 y 10^{-6} moles/l. Exceptuando alcanos y cicloalcanos, la saturación se alcan-

zaría para hidrocarburos con 1 hasta 7 átomos de carbono, alquinos, compuestos aromáticos y nitrilos, y únicamente una fracción de los mismos puede ser disuelta en el océano (dependiendo de su solubilidad en este líquido y del flujo hacia la superficie, que es un limitador, la disolución será parcial o absoluta). Entonces y como consecuencia de esto, una capa de C_2H_2 y sus polímeros podría estar presente en el fondo del océano.

Lellouch *et al.* (1989) determinaron la principal composición del océano como función de la atmósfera a las dos temperaturas extremas posibles en la superficie de Titán (92.5 y 100.6 K), lo que significa que la T del océano tiene un valor mínimo de 92 K y máximo de 101 K, ya que la diferencia entre ambas fases no puede superar los 0.5 K en base a argumentaciones relacionadas con el transporte turbulento (Hunten *et al.*, 1984). También se analizó el efecto de la presencia o ausencia de Ar en la atmósfera sobre la composición y solubilidad de compuestos minoritarios, ya que ambos procesos muestran una dependencia sobre la temperatura. Hay que descartar la posibilidad de un océano libre de etano, ya que la fotólisis del metano durante 4×10^9 años implica una notable producción de etano. Para ver de qué forma influye la T y la composición atmosférica, se puede decir que para el caso de temperatura superficial igual a 92.5 K y una abundancia relativa del metano en la tropopausa igual a 1.5%, el océano que existiría bajo esas condiciones estaría compuesto del 7.3% de CH_4 , 88.8% de C_2H_6 , 2.1% de C_3H_8 y 1.8% de N_2 con una profundidad igual a 700 m. Una superficie más cálida, $T=100.6$ K, implica un océano compuesto en un 83.4% de CH_4 , 5% de C_2H_6 , 6% de N_2 y 5.6% de Ar, con una profundidad de aproximadamente 9 km. Aún en el caso de existir un océano, masas sólidas podrían sobresalir por encima del océano si el relieve topográfico es lo suficientemente pronunciado.

Las posibles formas de estudiar directamente la superficie, exceptuando el estudio *in situ*, es mediante radar (Muhleman *et al.*, 1990; Grossman *et al.*, 1991

y Grossman y Muhleman, 1992) y observaciones en el IR cercano (Griffith *et al.*, 1991; Griffith, 1993; Noll y Knacke, 1993 y Lemmon *et al.*, 1993). Así pues, Muhleman *et al.* realizaron un experimento haciendo uso de la antena de 70 m de California como transmisor y el VLA ("Very Large Array") en Nuevo Méjico como receptor. Las observaciones tuvieron lugar en las noches del 3 al 6 de Junio de 1989. Cuando se hace un estudio similar para los Satélites Galileanos (Europa, Ganímedes y Calixto), se observa que hay un aumento en la ganancia de "backscatter" relacionada con la penetración de las ondas de radar dentro de los muy transparentes y fríos hielos de la superficie de estos cuerpos. Algo similar se observa en Titán, y también en el caso del casquete polar sur de Marte. Es bastante difuso y ésto supone un fuerte argumento en contra de un océano de etano actuando como cuerpo reflector, ya que un cuerpo líquido, sin flotantes sólidos sobre él, sería un reflector especular en el raro caso de que existan ondas, las cuales tenderían a crear una suma de reflectores especulares a lo largo de un determinado intervalo de ángulos incidentes. Sin embargo, los espectros difusos no son muy consistentes con las variaciones en la magnitud de la señal de eco para los 3 días consecutivos, lo que llevó a estos autores a pensar que los datos parecían favorecer una variación real de las propiedades de la superficie, aunque más y posteriores observaciones podrían anular o corroborar esta afirmación.

El valor medio de la sección eficaz para el eco polarizado, en estos cuatro días de experimento para el caso de Titán, en la región muestreada, es 0.35 ± 0.08 . Si comparamos este valor con 0.076 para hielo cristalino de agua, 0.061 para la Luna, 0.111 para Venus y 0.021 para etano líquido, muestra que Titán se comporta de forma muy distinta a una superficie dieléctrica perfecta o aquella de planetas terrestres o un océano profundo de etano. Sin embargo, no se puede descartar la existencia de océanos poco profundos, aunque esta posibilidad es difícilmente contrastable debido a la poca información existente. También se podría especular con la posibilidad de la existencia de materia sólida flotante en tal líquido y que

actuara como un dispersor eficiente, aunque es algo difícil. Para profundidades superiores a 150 m, el medio aparecería como homogéneo y tendría las propiedades de etano líquido. Por otra parte, si la profundidad fuese inferior a 35 m, se podrían haber detectado las propiedades del sustrato. La explicación más plausible de las observaciones es que el medio reflector es similar a la superficie de Europa, Ganímedes y Calixto. Además, parece razonable que el fuerte "backscattering" sería desactivado si el medio fuese inundado por un líquido con constante dieléctrica cercana a aquella del hielo sólido. De esta forma, parece que los ecos del radar proceden de una superficie de Titán en estado casi sólido que se asemeja a la de los satélites galileanos. Es probable que esta superficie tenga una componente de hidrocarburos sólidos, pero es poco probable que la capa reflectora esté por debajo de la capa líquida. Los resultados de este experimento no descartan la existencia de hidrocarburos líquidos sobre Titán en forma de pequeños lagos, aunque todos los argumentos a favor, para ser más contundentes, necesitan de más medidas desde tierra. A longitudes de onda superiores a 1 cm, la atmósfera es muy transparente, de tal forma que las características de las observaciones están dominadas por las propiedades de la superficie, principalmente por la emisividad de ésta. Así pues, el análisis de la temperatura de brillo para distintas constantes dieléctricas permite decir que la emisión térmica es constante, similar a la que se presenta en el caso de la Luna, pero muy diferente a la vista en satélites galileanos. Así pues, se plantea un dilema con difícil solución por ahora. Los experimentos de radar muestran que, a 3.5 cm, la superficie de Titán es un fuerte difusor ("backscatter"), mientras que la emisión térmica en microondas y su modelizado indica que la superficie es un buen emisor en longitudes de onda similares. Si ambas observaciones son correctas, el dilema es el siguiente: una constante dieléctrica elevada ayuda a explicar la sección eficaz del eco del radar (pero no la reflexión), y un bajo valor de ésta explicaría la emisión. Sin embargo, la reflexión del radar está dominada por los detalles de la estructura de la superficie cercana, tal como rugosidad, a la que la emisión es bastante insensible. Aparentemente, la superficie de Titán tiene una elevada

direccionabilidad de la radiación centimétrica, hecho que tiene poco efecto en la emisión y, además, no es el caso de los satélites galileanos, donde la reflectividad elevada está asociada con emisividad baja en longitudes de onda centimétricas.

Las observaciones infrarrojas, tomadas a 1.28, 1.68 y 2.0 μm , sugieren una superficie, ni completamente oscura, como se podría esperar de una superficie cubierta por material orgánico, ni una superficie helada brillante (Griffith *et al.*, 1991). Noll y Knacke (1993) sugieren que el albedo de la superficie es demasiado alto para ser consistente con una capa de hidrocarburos depositada sobre ella. Muy recientemente, Lemmon *et al.* han observado variaciones en el albedo que están correlacionadas con el período orbital, sugiriendo que la posible detección de características de la superficie.

En resumen, la evidencia observacional apunta hacia una superficie helada "sucia", aunque la presencia de lagos y mares líquidos no se puede descartar de forma definitiva. La composición y profundidad de éstas, en el caso de que existan, están unívocamente determinadas por la fotoquímica del metano que opera en la atmósfera. Si se asume que en la superficie las condiciones meteorológicas no implican importantes vientos, el considerar equilibrio termodinámico en la interfase es una hipótesis bastante plausible. La pérdida por fotólisis del metano es compensada por evaporación desde el océano y degasificación de material sólido, existiendo un reajuste entre ambos procesos para mantener la composición que hoy se observa.

La atmósfera de Titán está caracterizada, como ya conocemos, por N_2 y CH_4 , y posiblemente Ar. Estos componentes, junto con C_2H_6 y C_3H_8 , los principales productos de la fotodisociación del metano, deben formar la composición principal del hipotético océano sobre Titán. Para cada componente, el equilibrio termodinámico entre la fase gaseosa de la atmósfera y la líquida del océano se expresa como la igualdad de sus potenciales químicos (Reid *et al.*, 1988). De acuerdo

con este razonamiento, se puede conocer el coeficiente de actividad y la fracción molar oceánica (Lellouch *et al.*, 1989; Dubouloz *et al.*, 1989)

También es posible obtener una estimación de la profundidad del océano a partir de la tasa de destrucción del metano y formación de etano. Una intensa fotoquímica de la atmósfera temprana de Titán pudiera haber ocurrido como resultado de la fase T-Tauri del Sol (Canuto *et al.*, 1982, 1983; Zahnle y Walker, 1982). Ya que esta fase habría durado solo de 6 a 12×10^6 años y se desconoce la variación del flujo UV en fases posteriores, se considera que la actual luminosidad en el UV se alcanzó en un tiempo despreciable frente a la edad del Sistema Solar. También asumimos que la degasificación del metano ha sido lo suficientemente rápida como para proporcionar una fracción molar importante a la atmósfera capaz de mantener la fotoquímica de ésta durante un largo período de tiempo (4.5×10^9 años). Bajo estas hipótesis, se puede suponer que la pérdida de metano y la producción de etano han sido constantes durante prácticamente toda la historia de Titán.

Siguiendo el mismo razonamiento que Dubouloz *et al.* (1989), si $P_{C_2H_6}$ es el número de moléculas de etano que se producen por $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, integrado en toda la atmósfera, entonces el número total de las mismas que existe en el océano será:

$$N_{C_2H_6} = P_{C_2H_6} \Delta t \quad (3.4.3)$$

Como la fracción molar oceánica es conocida (90.9% de etano, 7.3% de metano y 1.8% de nitrógeno molecular para una temperatura del océano igual a 92.5 K, Dubouloz *et al.*, 1989), se puede conocer la profundidad del océano mediante

$$h = \frac{\sum_i N_i V_i}{N_{Av}} \quad (3.4.4)$$

donde N_{Av} es número de Avogadro y V_i el volumen molar de cada compuesto.

Considerando únicamente metano y etano, se tiene

$$h = \frac{N_{CH_4} V_{CH_4} + N_{C_2H_6} V_{C_2H_6}}{N_{Av}} \quad (3.4.5)$$

El número inicial de moléculas de CH_4 en el océano será

$$N_0 = N_{CH_4} + L_{CH_4} \Delta t \quad (3.4.6)$$

donde L_{CH_4} es la columna integrada en toda la atmósfera de pérdida de metano gaseoso.

Así N_{CH_4} se puede expresar como:

$$N_{CH_4} = N_0 - L_{CH_4} \frac{N_{C_2H_6}}{P_{C_2H_6}} \quad (3.4.7)$$

donde se ha despejado Δt de la ecuación (3.4.3). Introduciendo esa expresión en (3.4.5) se llega a

$$h = \frac{N_0 V_{CH_4} - N_{C_2H_6} V_{C_2H_6} \left[\frac{L_{CH_4} V_{CH_4}}{P_{C_2H_6} V_{C_2H_6}} \right]}{N_{Av}} \quad (3.4.8)$$

que permite conocer la profundidad del hipotético océano haciendo uso de los valores del volumen molar para CH_4 y C_2H_6 dados en la Tabla A1 de Dubouloz *et al.* (1989) (35.8 y 46.8, respectivamente).

Como ya se ha dicho en la sección anterior, el conocimiento de la velocidad

de reacción de algunos procesos químicos es bastante limitado. Para conocer la sensibilidad del resultado frente a este parámetro, se han considerado las dos estimaciones más recientes del coeficiente de la reacción $CH_3 + CH_3 + M \rightarrow C_2H_6 + M$ (Laufer *et al.*, 1983 y Slagle *et al.*, 1988). Así pues, se tienen dos posibles resultados. En el caso de que se tenga en cuenta el coeficiente de reacción dado por Laufer *et al.* (1983) ($k_0 = 9.43 \times 10^{-24}$ y $k_\infty = 5.5 \times 10^{-11}$) se obtiene:

$$P_{C_2H_6} = 1.18 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$L_{CH_4} = 7.90 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$h = 155 \text{ m}$$

Por otra parte si consideramos el valor dado por Slagle *et al.* (1988) se llega a:

$$P_{C_2H_6} = 1.93 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$L_{CH_4} = 8.49 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$h = 234 \text{ m}$$

Ahora bien, al haber modelizado la pérdida de partículas gaseosas debida a procesos de condensación de una forma más realista, contamos con la ventaja de poder interpretar esa pérdida como una formación de material sólido y/o líquido, dependiendo de las condiciones de presión y temperatura. En el trabajo aquí presentado, se ha desarrollado un razonamiento alternativo e igualmente aceptable desde el punto de vista físico.

La pérdida por condensación de etano gaseoso, a alturas inferiores a 52 km, supone una producción de etano líquido, además se ha supuesto que ese proceso

ha sido igualmente efectivo en toda la historia de Titán y una densidad del etano líquido igual a 0.650 g cm^{-3} . Con el fin de no sobrestimar la producción de etano líquido, se ha llevado a cabo una interpolación entre ambas alturas (40 y 52 km) con resolución de 1 km. La producción total de etano líquido, o columna integrada en esa región, se obtiene pues como la suma de la pérdida total de partículas en estado gaseoso.

Los resultados, siguiendo este razonamiento, son 251 y 250 m, usando k_6 de Laufer *et al.* (1983) y Slagle *et al.* (1988), respectivamente. Estos valores están asociados a una producción integrada de etano líquido igual a $2.28 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y $2.27 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Esta similitud se debe a que la supersaturación es la misma en ambos casos, esto es, la razón de mezcla del etano en la región comprendida entre 52 y 40 km es prácticamente igual al usar ambos coeficientes de reacción, por lo que la diferencia entre ésta y la máxima permitida por la ley de saturación es casi igual. En el caso de hacer uso de una distribución distinta de aerosoles, los resultados son igualmente muy similares, apareciendo diferencias en la segunda cifra significativa. Esto es debido a que la atmósfera actúa de forma tal que la supersaturación del etano, teniendo ya en cuenta los procesos de condensación, no varía cuando se introducen distinto número de partículas con distinto radio, siempre y cuando éstas sean físicamente aceptables.

La condensación de otros compuestos también nos dá información de la composición adicional del océano, así como del sustrato sólido del mismo. La producción integrada ($\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) de otros materiales en estado sólido (s) y líquido (l) se muestran en la tabla siguiente, junto con la densidad (g cm^{-3}) correspondiente y su contribución en profundidad (m) al sustrato, en caso de ser sólido, y al océano, en caso de ser líquido. Igualmente se han estudiado los casos asociados con las distintas constantes de reacción que se han venido mencionando, (1) para Laufer *et al.* (1983) y (2) para Slagle *et al.* (1988).

Compuesto	P _i		Densidad	Profundidad	
	(1)	(2)		(1)	(2)
C ₃ H ₈ (l)	1.50 × 10 ⁸	1.50 × 10 ⁸	0.73	22	22
C ₂ H ₂ (s)	6.81 × 10 ⁸	7.02 × 10 ⁸	0.80	52	54
CO ₂ (s)	3.40 × 10 ⁸	3.40 × 10 ⁸	1.4	24	24
C ₄ H ₂ (s)	8.11 × 10 ⁷	8.15 × 10 ⁷	0.86	11	11
HCN (s)	6.30 × 10 ⁷	1.06 × 10 ⁸	0.675	6	10
CH ₃ C ₂ H (s)	9.84 × 10 ⁵	8.25 × 10 ⁵	0.86	0.11	0.09

Esto significa que la producción de etano líquido en la superficie de Titán es 2 ó 3 veces superior a la de acetileno sólido, compuesto que se deposita como polímero estable. Todos los demás materiales sólidos se producen en cantidades menores. El propano es líquido a la temperatura de la superficie de Titán, y contribuye con una profundidad de 20 m, aproximadamente. En el caso del CO₂, se observa que la producción de material sólido es un factor 2 menor que la de C₂H₂ sólido. Esto significa que también este material supone un aporte importante a la base del océano, como ya apuntó Raulin (1987) y se ha confirmado con las predicciones teóricas de este modelo.

En conclusión, usando diferentes métodos es posible estimar la profundidad del etano líquido acumulado sobre la superficie de Titán entre 150 y 250 m. Mediante la consideración de los resultados de Yung *et al.* (1984) para la producción de etano y pérdida de metano, Dubouloz *et al.* (1989) obtuvieron una profundidad máxima de 9 km, mientras que con los resultados obtenidos en el modelo que aquí se presenta, esta cifra máxima se reduce a 3.5 km (Lara *et al.*, 1993a). Este

último valor se asocia con una temperatura superficial máxima de 100.6 K, valor que da lugar a un océano de metano en un 83.4%, 5% de etano y 6% de nitrógeno molecular (Dubouloz *et al.*, 1989).

Ahora bien, un reciente estudio de McKay *et al.* (1993) sugiere que la atmósfera de Titán podría haber estado helada sobre la superficie durante una gran fase de su historia. La atmósfera que hoy se observa habría sido liberada hace solamente 3×10^9 años. Esto reduce la escala de tiempo de actuación química, por lo que las cantidades anteriores se reducen en un factor 1.5, obteniéndose una profundidad comprendida entre 100 y 170 m en el caso de temperatura superficial igual a 92.5 K y etano como constituyente mayoritario. La profundidad máxima, cuando $T_s=100.6$ K y metano como principal componente oceánico, sería 2.3 km. Pero se ha de tener en cuenta que es altamente improbable la existencia de un océano únicamente de metano, ya que la fotoquímica gaseosa de este compuesto ha producido una gran cantidad de etano gaseoso que ha de condensar en la baja estratosfera. Por este motivo, la composición de esta superficie líquida ha de contener una gran fracción de etano líquido, siendo más probable que la profundidad del mismo esté comprendida entre 100 y 250 m (Lara *et al.*, 1993a). Estos valores son coherentes con las estimaciones de Muhleman *et al.* (1990), quienes limitan la profundidad del océano, en caso de que exista, entre 30 y 150 m.

CAPÍTULO 4

PROCESOS IMPORTANTES EN LA ALTA ATMÓSFERA

4.1 Interacción con la magnetosfera de Saturno

La primera evidencia de la existencia de una fuerte interacción de la atmósfera de Titán con la magnetosfera de Saturno surge del estudio de las emisiones de radiación en el ultravioleta detectadas por el UVS a bordo de Voyager 1 (Strobel y Shemansky, 1982). Estas emisiones se producen como consecuencia del impacto de electrones energéticos sobre el N_2 a alturas superiores a 1025 km. Las observaciones llevadas a cabo en la región comprendida entre 500 y 1700 Å están dominadas por el espectro de emisión típico de estados electrónicos excitados del nitrógeno molecular, nitrógeno atómico neutro e ionizado. El UVS detectó distintas bandas del sistema de Rydberg del $N_2(c'_4 \ ^1\Sigma_u^+ - X \ ^1\Sigma_g^+, 0-0$ y $0-1)$, el multiplete NI($^4S - ^2P$) y el multiplete NII($^3D - ^3P$). En aquel momento se desarrollaron diferentes argumentos que favorecían a la interacción entre el plasma magnetosférico y el nitrógeno de la atmósfera de Titán como la fuente de la emisión observada. Ya que la energía umbral para NII($^3D - ^3P$) es 36 eV, las únicas partículas capaces de excitar hasta ese valor son electrones energéticos de la magnetosfera de Saturno o fotoelectrones acelerados, ya que los iones y protones medidos por el PSE ("Plasma Science Experiment") no son lo suficientemente energéticos. La existencia de una población no térmica de N_2 en estados excitados vibracionalmente descarta la posibilidad de que los fotones o fotoelectrones sean las fuentes de excitación para la emisión observada en las bandas de Rydberg del N_2 . Por otra parte, la emisión de radiación de algunas de las bandas del N_2 (Birge-Hopfield, presentes en la región 980-1250 Å), NI, Rydberg y algunos multipletes del NII se ajusta bien cuando los electrones magnetosféricos responden a una distribución en energía asociada a $T_e = 2 \times 10^5$ eV, característica de electrones secundarios aurorales. Sin embargo, cuando se consideran las emisiones de NII a 1085 Å, las bandas de Lyman-Birge-Hopfield del N_2 y algunas del sistema de Birge-Hopfield, el ajuste de éstas requiere un predominio de electrones de baja energía. Posteriormente, en un análisis llevado a cabo por Eviatar *et al.* (1982) se ha demostrado que la

cantidad de energía depositada por los electrones magnetosféricos es casi un orden de magnitud menor que la necesaria para explicar el "airglow" observado en la alta atmósfera de Titán. Strobel *et al.* (1992), en un re-análisis de los datos del UVS, concluyeron que las principales características del "airglow" del N₂ pueden explicarse como debidas a la excitación solar (fotones y fotoelectrones), con la excepción de las bandas del sistema de Lyman-Birge-Hopfield y algunas líneas de vibración-rotación. Así pues, se sugiere que los electrones magnetosféricos juegan un papel secundario en la emisiones UV de la atmósfera de Titán. El trabajo que han realizado Gan *et al.* (1992), en el que se tiene en cuenta la precipitación de electrones magnetosféricos y fotoelectrones, demuestra que ciertamente estos últimos son la mayor fuente de producción de "airglow", como se puede comprobar cuando se compara el flujo de energía asociado a fotones en el ultravioleta extremo y a electrones magnetosféricos ($1.2 \times 10^{-8} \text{ W cm}^{-2}$ frente a $3.2 \times 10^{-9} \text{ W cm}^{-2}$).

La interacción de la atmósfera de Titán con la magnetosfera de Saturno, no sólo se manifiesta en la existencia de "airglow" en el UV, sino también en el escape no térmico de átomos de nitrógeno, dando lugar a una estructura toroidal que rodea a Saturno. Lammer y Bauer (1991) estimaron un flujo de escape igual a $2.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, que se corresponde con una fuente de N igual a $2.3 \times 10^{24} \text{ s}^{-1}$. Correcciones de este valor debido a procesos fotoquímicos, como la ionización disociativa del N₂⁺, proporcionan un aporte aún mayor, $1.3 \times 10^{25} \text{ s}^{-1}$, asociado a una pérdida de 0.3 Kg s^{-1} de masa sobre la edad del Sistema Solar (1% de la masa atmosférica actualmente presente).

Desde el punto de vista fotoquímico, esta interacción es primordial para explicar la formación de compuestos nitrogenados y oxigenados en la atmósfera reductora de Titán, cuyo componente mayoritario es N₂ y cuya fotoquímica está dominada por la del CH₄. El conjunto de reacciones químicas que dan lugar a HCN, HC₃N, C₂N₂, C₄N₂, CH₃CN y CO₂ plantean el mismo problema que las

existentes para la química de los hidrocarburos, a saber, los coeficientes de las reacciones se han medido en laboratorio a temperaturas muy superiores a las que hay en la atmósfera de Titán. Aún así, en los últimos 3 años se ha hecho un enorme esfuerzo para la determinación de nuevos esquemas fotoquímicos cuyo resultado final sea la formación de los compuestos mencionados (Marston *et al.*, 1989a, b; Marston y Stief, 1989; Nesbitt *et al.*, 1990; Balla *et al.*, 1991; Nesbitt *et al.*, 1991)

Las reacciones cruciales para explicar la presencia de HCN en la atmósfera de Titán son ${}^1\text{CH}_2 + \text{N}({}^4\text{S}) \rightarrow \text{HCN} + \text{H}$ y $\text{CH}_3 + \text{N}({}^4\text{S}) \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2$. La formación de los demás compuestos nitrogenados se explica en base a posteriores reacciones de HCN con hidrocarburos, con radicales de estos últimos, y con los productos de su propia fotodisociación (R92a, R92b, R93, R96, R99). Así pues, la existencia de $\text{N}({}^4\text{S})$ es la responsable de la presencia de compuestos nitrogenados en la atmósfera de Titán. Este nitrógeno atómico procede de la disociación de N_2 por impacto de electrones de la magnetosfera de Saturno, del medio interplanetario o de fotoelectrones, o de la recombinación disociativa de N_2^+ con un electrón, ya que la fotodisociación por radiación ultravioleta solamente es efectiva a longitudes de onda menores que $\sim 800 \text{ \AA}$, región espectral en la que la radiación es efectivamente absorbida por N_2 y CH_4 .

En el encuentro de Voyager 1 con Titán, el satélite se encontraba dentro de la magnetosfera de Saturno. La interacción entre el plasma magnetosférico de Saturno y la atmósfera de Titán es similar a la que se presenta entre Venus y el viento solar, o entre un cometa y el viento solar (ver Fig. 4.1.1). En tal caso, el plasma magnetizado que fluye en el entorno de Titán, interacciona directamente con la atmósfera e ionosfera, y produce una magnetosfera inducida cuyas líneas de campo son encerradas en la ionosfera de Titán y estrechadas en la estela para formar una cola.

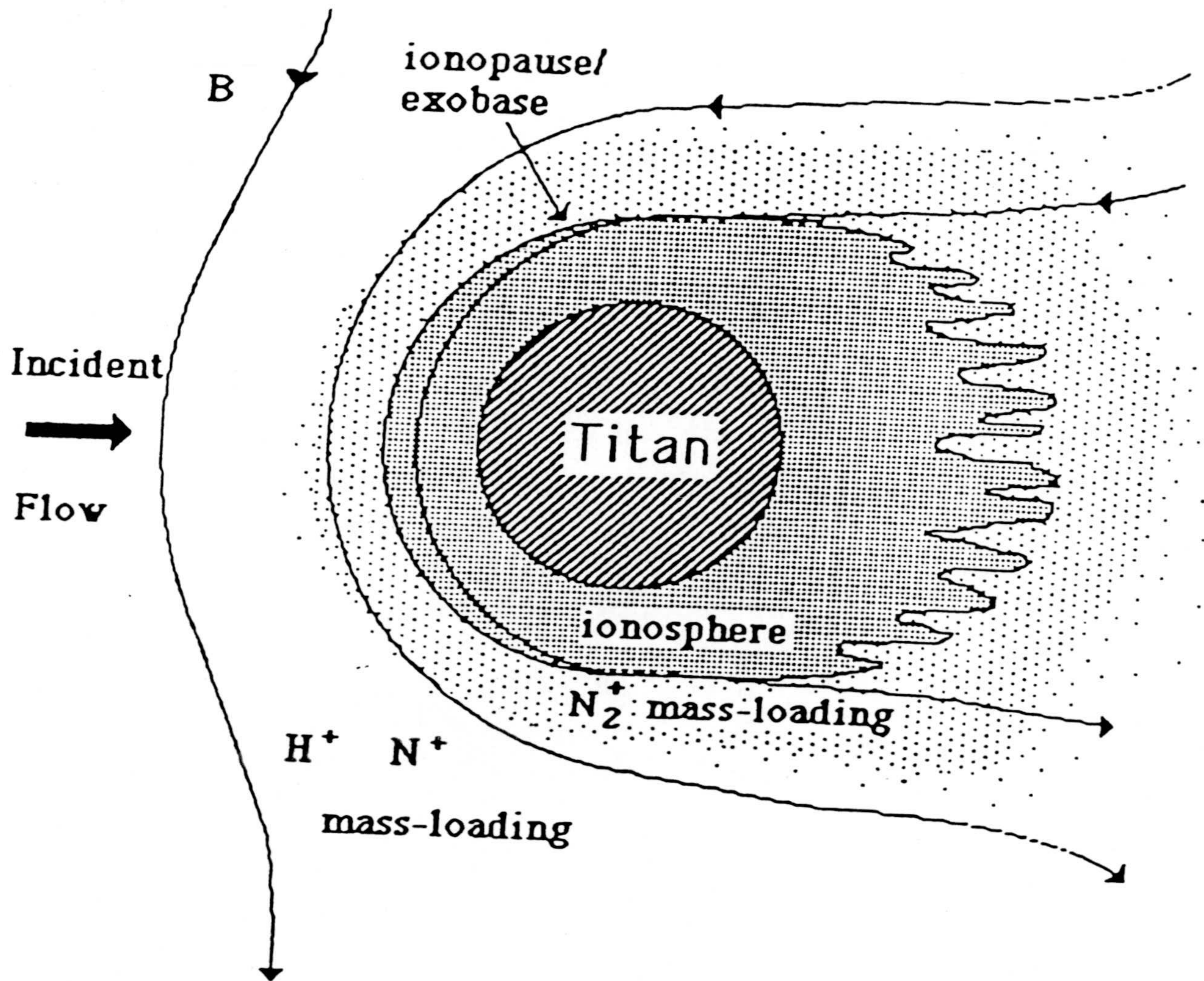


Fig. 4.1.1. Representación de la interacción de la ionosfera de Titán con la magnetosfera de Saturno (Keller *et al.*, 1992).

El experimento LECP ("Low Energetic Charged Particles") a bordo de Voyager 1 midió la distribución de electrones e iones a lo largo de su órbita en torno al Sistema Saturniano. La temperatura y densidad de los electrones para la componente supertérmica del plasma, mientras la nave cruzaba la estela de Titán, muestra un plasma más frío y más denso que el plasma magnetosférico (Bridge *et al.*, 1981; Hartle *et al.*, 1982). La densidad de electrones (inferior a 30 cm^{-3})

es debida a la adición de electrones e iones que son formados por ionización en la exosfera de Titán y capturados por el plasma magnetizado de Saturno que se encuentra rotando a velocidad subsónica, y las temperaturas más bajas en la estela se deben al resultado de la adición de electrones más fríos formados por la ionización de la exosfera y el enfriamiento de los electrones magnetosféricos mediante colisiones con la atmósfera neutra de Titán (Bridge *et al.*, 1981). Los electrones supertérmicos que se mueven a lo largo de las líneas de campo pueden calentar a los electrones térmicos mediante colisiones de Coulomb. Las medidas realizadas por el experimento de radio ocultación a bordo de Voyager 1 no mostraron capas de ionización y el análisis de dichos datos indica un límite superior en concentración de electrones igual a 3000 cm^{-3} en la parte oscura del satélite y 5000 cm^{-3} en la iluminada. De acuerdo con las medidas de Voyager 1, se pueden distinguir dos poblaciones de electrones con energías muy distintas; en una de ellas el flujo de electrones magnetosféricos es maxwelliano y está asociado a una densidad de 0.1 cm^{-3} y energía cinética de electrones igual a 200 eV (Hartle *et al.*, 1982), mientras que la otra no es maxwelliana y el intervalo de energía que comprende es desde 37 KeV hasta 390 KeV. Este flujo de electrones altamente energéticos no varía significativamente con la latitud y se puede representar mediante la función

$$\log (N_e) = 1.43 - 3.10 \log (E_{MeV})$$

válida únicamente en ese intervalo de energía (Sagan y Thompson, 1984). A grandes rasgos, lo que se ha pretendido en este trabajo es analizar la interacción de la magnetosfera de Saturno en la fotoquímica neutra de la atmósfera de Titán. Para ello se considera un flujo de electrones energéticos entrando en la alta atmósfera de Titán y se analizará la degradación en energía de estos electrones mediante colisiones con los constituyentes neutros de la atmósfera. Esa energía se deposita en la atmósfera y una parte de ella se invierte en la ionización del constituyente mayoritario, principalmente, lo que debido a la conservación de carga, equivale a una producción de electrones secundarios, mucho menos energéticos que

los primarios o aurorales. Estos electrones secundarios son los encargados de disociar a las moléculas más estables, CO y N₂, de tal forma que el oxígeno y nitrógeno atómico liberado formarán parte activa de la fotoquímica de la atmósfera de Titán.

En el trabajo presentado en esta memoria se ha considerado un flujo de electrones cuya energía se corresponde con la distribución mostrada por Sagan y Thompson (1984), un "pitch angle" inicial igual a 90° y la no existencia de campo magnético en la atmósfera de Titán. También se ha tenido en cuenta un flujo monoenergético igual a E₀ = 5 KeV y bajo las mismas condiciones. Se intenta así analizar las posibles diferencias entre ambos casos y de qué forma afectarían a la química de compuestos neutros. En ambos casos, los electrones altamente energéticos tienen una enorme capacidad de penetrar a niveles atmosféricos muy bajos sin producir ningún proceso disociación de N₂ o CO. Además hay que tener en cuenta que la sección eficaz de disociación para ambas moléculas disminuye a energías superiores a 200 eV. Los electrones realmente eficaces en la producción de N(⁴S), N(²P), O(¹D) y O(³P) son aquellos cuya energía está comprendida entre 20 y ~100 eV, intervalo de energía donde la sección eficaz de disociación por impacto de electrones presenta los valores más elevados (~ 10⁻¹⁶ cm²) y la producción de electrones secundarios es también mayoritaria. Una vez conocido el flujo de electrones secundarios, el coeficiente de disociación de nitrógeno y monóxido de carbono por impacto electrónico, en función de la altura, viene dada por

$$P(z) = \int_{E_{th}}^{E_{max}} \Phi(E, z) \sigma_i(E) dE \quad (4.1.1)$$

donde Φ es el flujo de electrones secundario con energía E a la altura z, σ_i es la sección eficaz de disociación del compuestos *i-ésimo* a la energía E, E_{th} es la energía mínima necesaria para disociar a la molécula (9.76 eV para el N₂ y 11.11 eV para el CO), y E_{max} es la máxima energía que consideramos con poder disociativo (100

eV, ya que a energías superiores la sección eficaz es una función decreciente de la misma). El estudio de la degradación en energía de éstos se hace de forma similar a como se efectúa en la atmósfera terrestre (Berger *et al.*, 1970). La cantidad de energía depositada en la atmósfera (MeV cm^{-3}) se calcula según la expresión:

$$F(z) = \rho(z)A[z_m(z)] \quad (4.1.2)$$

donde $A[z_m(z)]$ es la función de penetración, $\rho(z)$ es la densidad atmosférica (g cm^{-3}) y z_m es la masa de aire desde el nivel atmosférico más alto tenido en cuenta en el modelo hasta una altura z , definida como

$$z_m(z) = \int_z^{z_0} \rho(z')dz' \quad (4.1.3)$$

El cálculo de dicha deposición de energía se efectúa mediante el método Monte-Carlo cuyo desarrollo se expone a continuación. La trayectoria de un electrón en una atmósfera puede ser esquematizada como una sucesión de vuelos libres interrumpida por colisiones que resultan en deflecciones y pérdidas de energía. Las colisiones entre electrones aurales y los constituyentes de la atmósfera tiene lugar según dos tipos de procesos:

- a) "scattering" por núcleos atómicos, proceso esencialmente elástico y cuya influencia más importante se ve en la distribución angular de los electrones, y
- b) "scattering" inelástico por electrones orbitales, proceso que determina el frenado de los electrones primarios con la consiguiente pérdida de energía. Estas colisiones inelásticas son tratadas en la aproximación de frenado continuo, es decir, la energía que los electrones primarios depositan a lo largo de su trayectoria es igual a la pérdida media dada por la ecuación:

$$L(T_e) = \frac{0.1536}{\beta^2} \sum_i \omega_i \frac{Z_i}{A_i} \log \left[\frac{\tau^2(\tau + 2)}{2(I/mc^2)^2} \right] + 1 - \beta^2 + \frac{[\tau^2/8 - (2\tau + 1)\log 2]}{(\tau + 1)^2} \quad (4.1.4)$$

de acuerdo con la teoría de Bethe (Rohrlich y Carlson, 1954). En esta expresión $L(T_e)$ es la pérdida media de energía por unidad de camino ($\text{MeV cm}^2 \text{g}^{-1}$), T_e es la energía cinética del electrón (MeV), mc^2 ($=0.511 \text{ MeV}$) es la energía asociada a la masa en reposo del electrón, $\tau = \frac{T_e}{mc^2}$, $\beta = \frac{v}{c}$ donde v es la velocidad del electrón, Z_i, A_i, ω_i son, respectivamente, el número atómico, el peso atómico y la razón de mezcla del constituyente i -ésimo, I es la energía de excitación del medio y se ha considerado 94.5 eV , asociado con una atmósfera mayoritaria de N_2 y de acuerdo con la expresión $I = 13.5Z_i$ (Sagan y Thompson, 1984). La ecuación (4.1.4) es aplicable cuando los electrones primarios se degradan hasta 200 eV , llamada energía de corte o "cut-off energy" (T_c). En el caso de que permitamos que los electrones aurorales se degraden hasta 10 eV , se ha de usar

$$L(T_e) = 1440 \frac{Z^*}{A} \left[\sum_j \left(\frac{T_e}{c_j} \right)^{d_j} \right]^{-1} \quad (4.1.5)$$

llamada fórmula de Green-Peterson, donde c_j y d_j son parámetros tabulados (Berger *et al.*, 1970), A es el número atómico de la molécula y Z^* es el número atómico efectivo, que toma el valor 14.1 para el N_2 .

Para el caso de colisiones elásticas se ha de conocer el número medio de colisiones que un electrón sufre por unidad de camino. En este cálculo interviene la sección eficaz diferencial para el "scattering" elástico. Ésta se puede expresar como el producto de dos factores, uno de ellos dependiente de la interacción de

Coulomb y de los efectos de apantallamiento y otro que depende de efectos de spin y relativistas:

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = \left[\frac{Z^2 e^4}{p^2 v^2 (1 - \cos\theta + 2\eta)^2} \right] K_{rel}(\theta) \quad (4.1.6)$$

donde θ es el ángulo de deflexión, y e , p y v son la carga, el momento y la velocidad del electrón. $K_{rel}(\theta)$ se evalúa como el cociente entre la sección eficaz de Mott y la de Rutherford, cuyos valores se encuentran tabulados para distintos ángulos. A las energías consideradas en este trabajo, $K_{rel}(\theta)$ es prácticamente igual a la unidad. Los efectos de apantallamiento se presentan en función de un parámetro η (Molière, 1947, 1948; Bethe, 1953) adecuado para los cálculos de "scattering" múltiple:

$$\eta = \eta_c \frac{1.70 \times 10^{-5} Z^{2/3}}{\tau(\tau + 1)} \quad (4.1.7)$$

$$\eta_c = 1.13 + 3.76 \left[\frac{Z(Z + 1)}{137(v/c)} \right]^2 \quad (4.1.8)$$

donde ya se ha tenido en cuenta el efecto de las colisiones inelásticas sobre este proceso. Finalmente, el conocimiento del número total de colisiones que sufre un electrón por unidad de camino se obtiene integrando la sección eficaz diferencial sobre ángulo sólido, multiplicando el resultado por la concentración y sumando sobre todos los constituyentes de la atmósfera. De esta forma se llega a:

$$\mu(T_E) = \frac{\pi N_a e^4}{p^2 v^2} \sum_i \omega_i \frac{Z_i(Z_i + 1)}{A_i} \frac{1}{\eta_i(\eta_i + 1)} \quad (4.1.8)$$

donde N_a es el número de Avogadro y

$$\frac{\pi N_a e^4}{p^2 v^2} = 0.150 \left[\frac{\tau + 1}{\tau(\tau + 2)} \right]^2 \quad (4.1.9)$$

Los resultados relacionados con la deposición de energía de electrones primarios en la atmósfera de Titán se pueden ver en la Fig. 4.1.2 cuando $T_c = 200$ eV. Se observa que el máximo depósito de energía tiene lugar a los ~ 350 km, mientras que si la energía de los primarios es menor, este máximo se encuentra a una altura superior, lo que está directamente asociado con un menor poder de penetración de los electrones primarios (ver Fig. 4.1.3). Cierta cantidad de energía se invierte en la producción de electrones secundarios con energías entre 1 (ya termalizados) y 100 eV. La producción de éstos viene dada por:

$$p(E_s, z) = f_{N_2}(E_s) \left[p(N_2^+, z) + p(N^+, z) \right] \quad (4.1.10)$$

donde $f_{N_2}(E_s)$ es un parámetro de modulación que tiene en cuenta la distribución en energía de estos electrones y se obtiene mediante la expresión

$$f_i(E_s) \equiv \frac{\sigma(E_p, E_s)}{\sigma_{ioniz}(E_p)} = \left[1 + \left(\frac{E_s}{E_i} \right)^{2.1} \right]^{-1} \left[E_i \tan^{-1} \frac{E_p - I_i}{E_i} \right]^{-1} \quad (4.1.11)$$

en la que $\sigma(E_p, E_s)$ es la sección eficaz diferencial de producción de electrones secundarios con energía E_s por electrones primarios con energía E_p , σ_{ioniz} es la sección eficaz total de ionización a energía E_p y E_i es el parámetro de forma (14.0 eV para el N_2) e I_i el potencial de ionización del N_2 (15.6 eV).

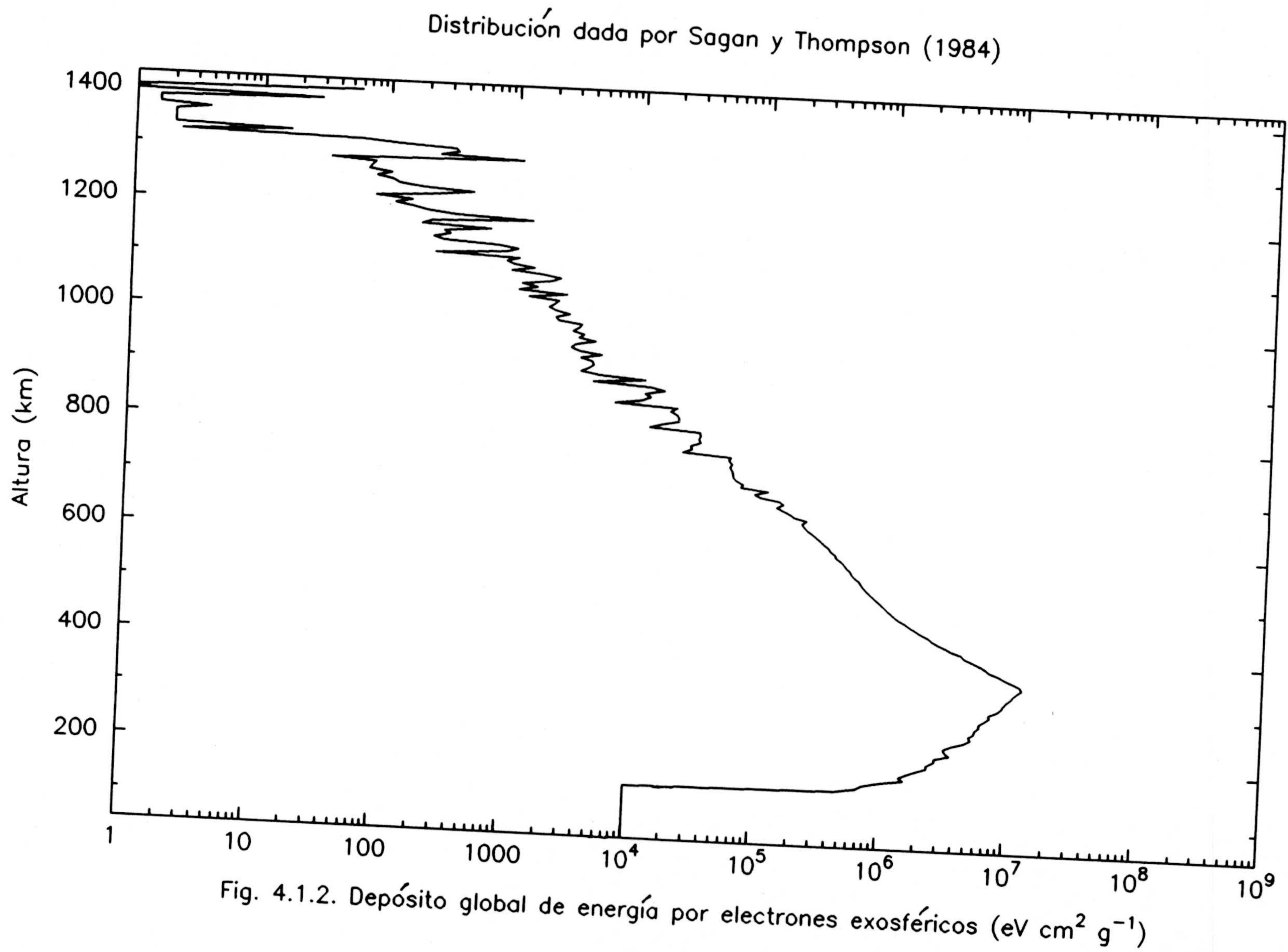


Fig. 4.1.2. Depósito global de energía por electrones exosféricos ($\text{eV cm}^2 \text{g}^{-1}$)

$E_0 = 5 \text{ KeV}$

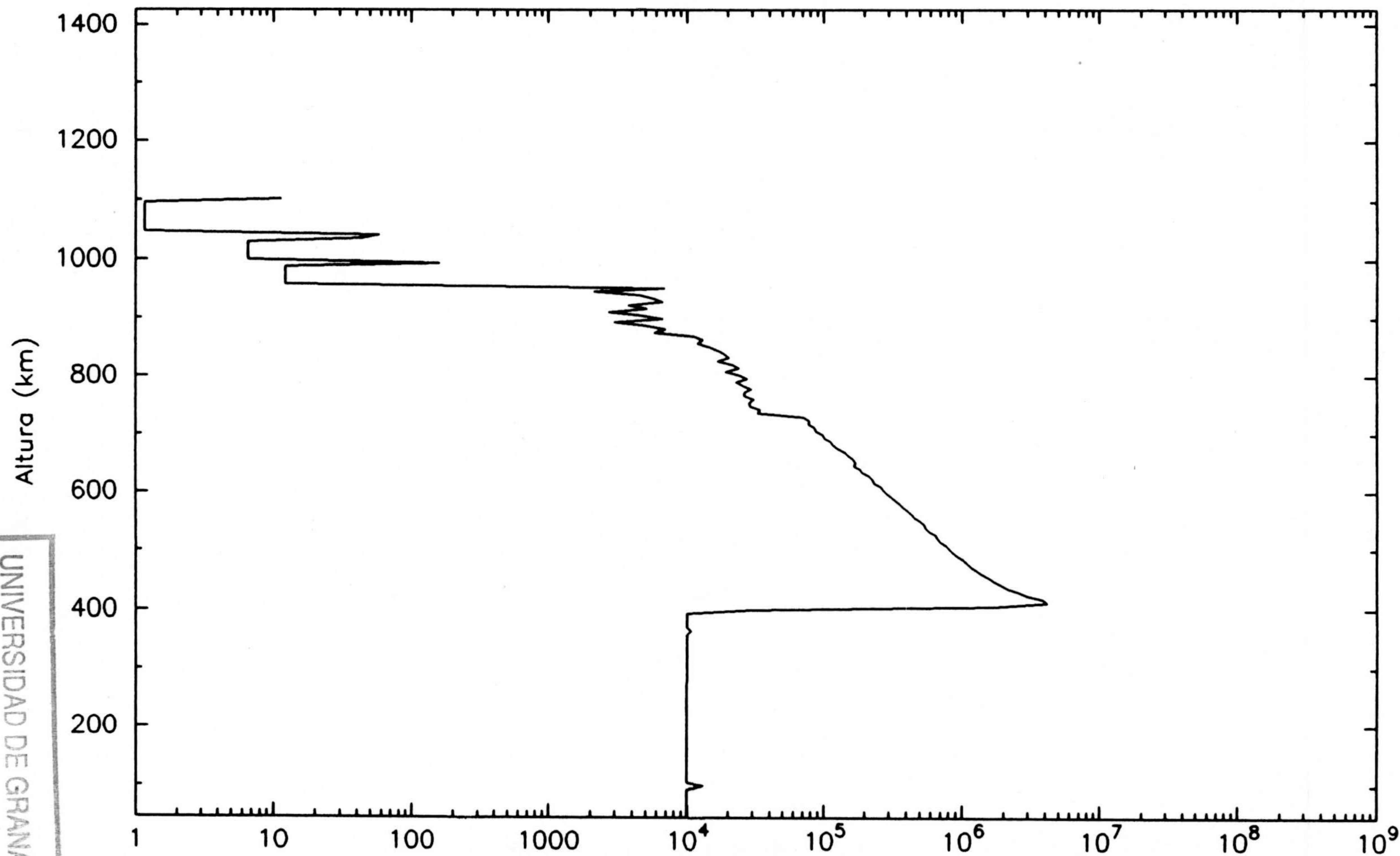


Fig. 4.1.3. Depósito global de energía por electrones exosféricos ($\text{eV cm}^2 \text{g}^{-1}$)

174
UNIVERSIDAD DE GRANADA
COMISION DE DOCTORADO
6 SET. 1993

Por otra parte

$$q(z) = \frac{0.5F(z)}{\Delta\epsilon_{ion}} \quad (4.1.12)$$

$$p(N_2^+, z) = q(z) n_{N_2} \quad (4.1.13)$$

$$p(N^+, z) = 0.25 p(N_2^+, z) \quad (4.1.14)$$

donde $q(z)$ denota al coeficiente de ionización, $F(z)$ es la energía depositada en la atmósfera y $\Delta\epsilon_{ion}$ es la pérdida de ésta debido a la formación de un par ion-electrón (33 eV para el N_2). Para conocer el valor de $q(z)$, se ha considerado que la mitad de la energía depositada por los electrones primarios en la atmósfera de Titán se invierte en ionizar el medio. En el caso de la atmósfera terrestre, la cantidad de energía que se invierte en luminiscencia está comprendida entre el 30 y el 70% (Berger *et al.*, 1970) dependiendo del número de partículas, o lo que lo que es equivalente, de la presión. El resto de energía pasaría a ionizar la atmósfera con la consiguiente producción de electrones secundarios. Como la atmósfera terrestre y la de Titán difieren en condiciones físicas de presión y T, estos valores no son directamente aplicables a la última, por lo que se ha optado por hacer uso de un valor medio aproximado y constante en toda ella. Según esto, el coeficiente de ionización se expresa como aparece en (4.1.12). De acuerdo con las secciones eficaces de ionización por impacto de electrones sobre N_2 , resumidas por Kieffer y Dunn (1966), el factor 0.25 en (4.1.14) está directamente relacionado con las diferencias en la magnitud de éstas.

Una vez conocida la producción de electrones secundarios, es posible calcular el flujo de éstos, necesario para saber el coeficiente de disociación por impacto de

electrones (ec. 4.1.1). Este flujo viene dado por

$$\Phi(E_s, z) = \frac{\int_{E_s}^{\infty} p(E'_s, z) dE'_s}{\left. \frac{dE}{dz} \right|_{elec} + \left. \frac{dE}{dz} \right|_{neut}} \quad (4.1.14)$$

donde en el denominador aparece el poder de frenado de los electrones ambiente de la atmósfera, y de los compuestos neutros. El primero se calcula según la expresión

$$\left. \frac{dE}{dz} \right|_{elec} = \left| - \frac{1.95 \times 10^{-12} n_e}{E} \right| \quad (4.1.15)$$

donde n_e es el número de electrones ambiente y toma el valor 10^3 cm^{-3} constante en toda la atmósfera, mientras que el de compuestos neutros de la atmósfera, principalmente N_2 , se puede encontrar en Rees y Jones (1973).

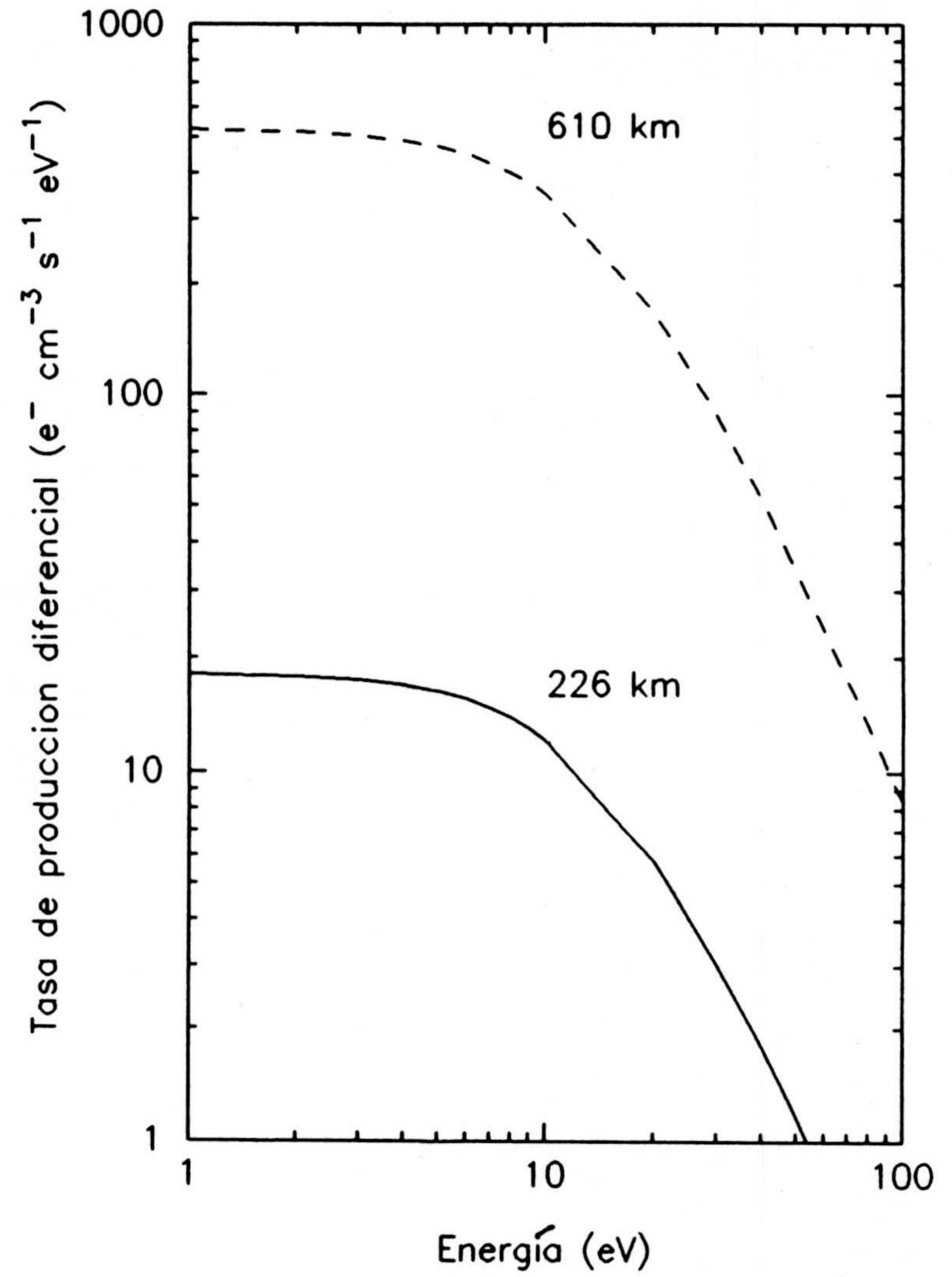
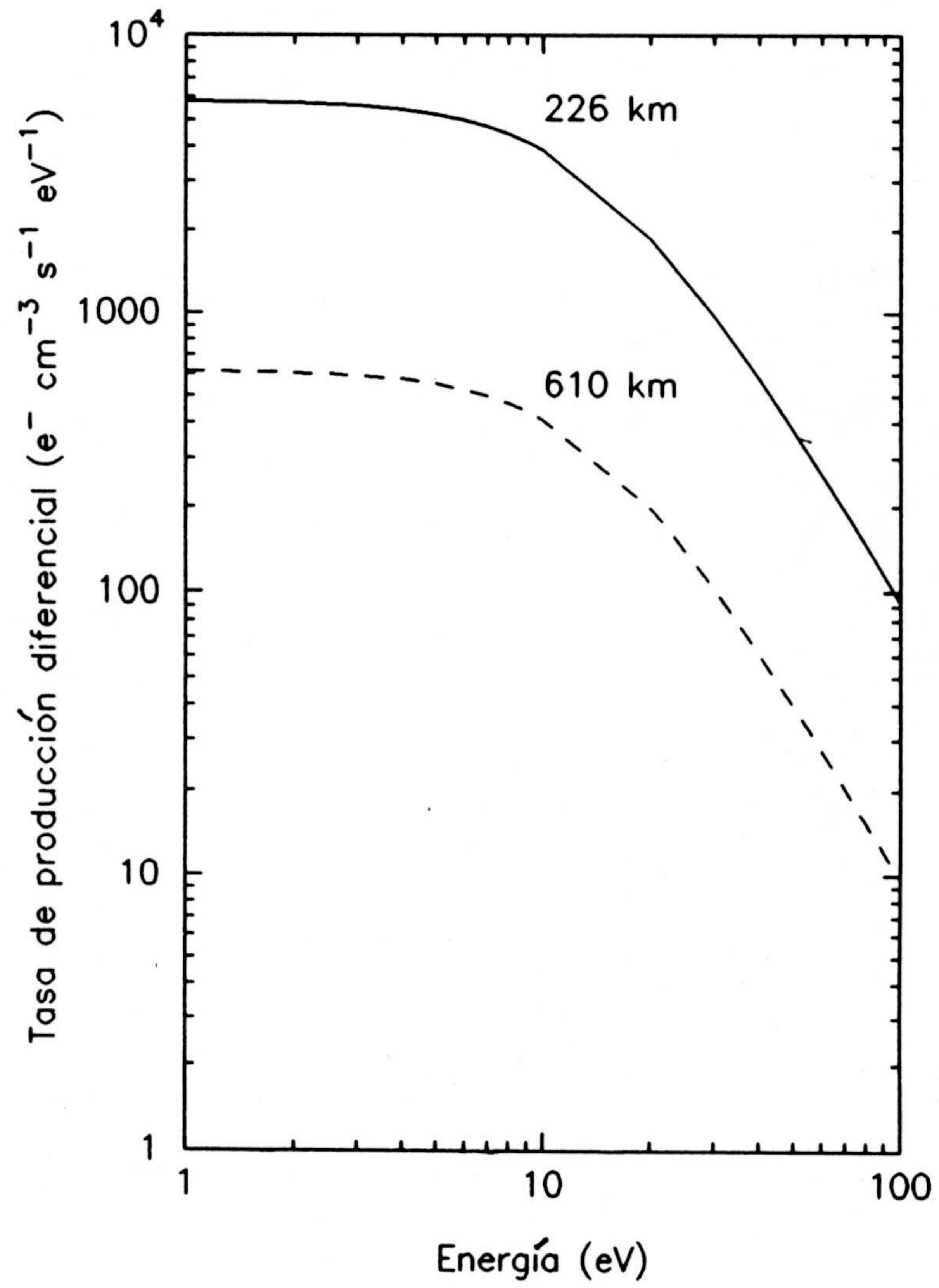
El espectro en energía de los electrones secundarios es casi independiente de la energía de los primarios y está unívocamente determinado por la estructura y composición atmosférica. La producción diferencial de secundarios es prácticamente constante entre 1 y 6 eV y su comportamiento a distintas alturas es muy similar como se puede ver en la Fig. 4.1.4. En el caso de electrones primarios cuya distribución de energía se ajusta a la dada por Sagan y Thompson (1984), se observa que hay una mayor producción de electrones secundarios a 226 km que a 610 km, mientras que en caso de primarios monoenergéticos, la producción es mayor a 610 km. Esto se debe a que en el primer caso, el depósito de energía es mayor en la estratosfera que en la baja termosfera, mientras que ocurre al contrario para primarios monoenergéticos (ver Fig. 4.1.2 y 4.1.3).

Fig. 4.1.4

Distribución dada por Sagan y Thompson (1984)

$E_0 = 5 \text{ KeV}$

177



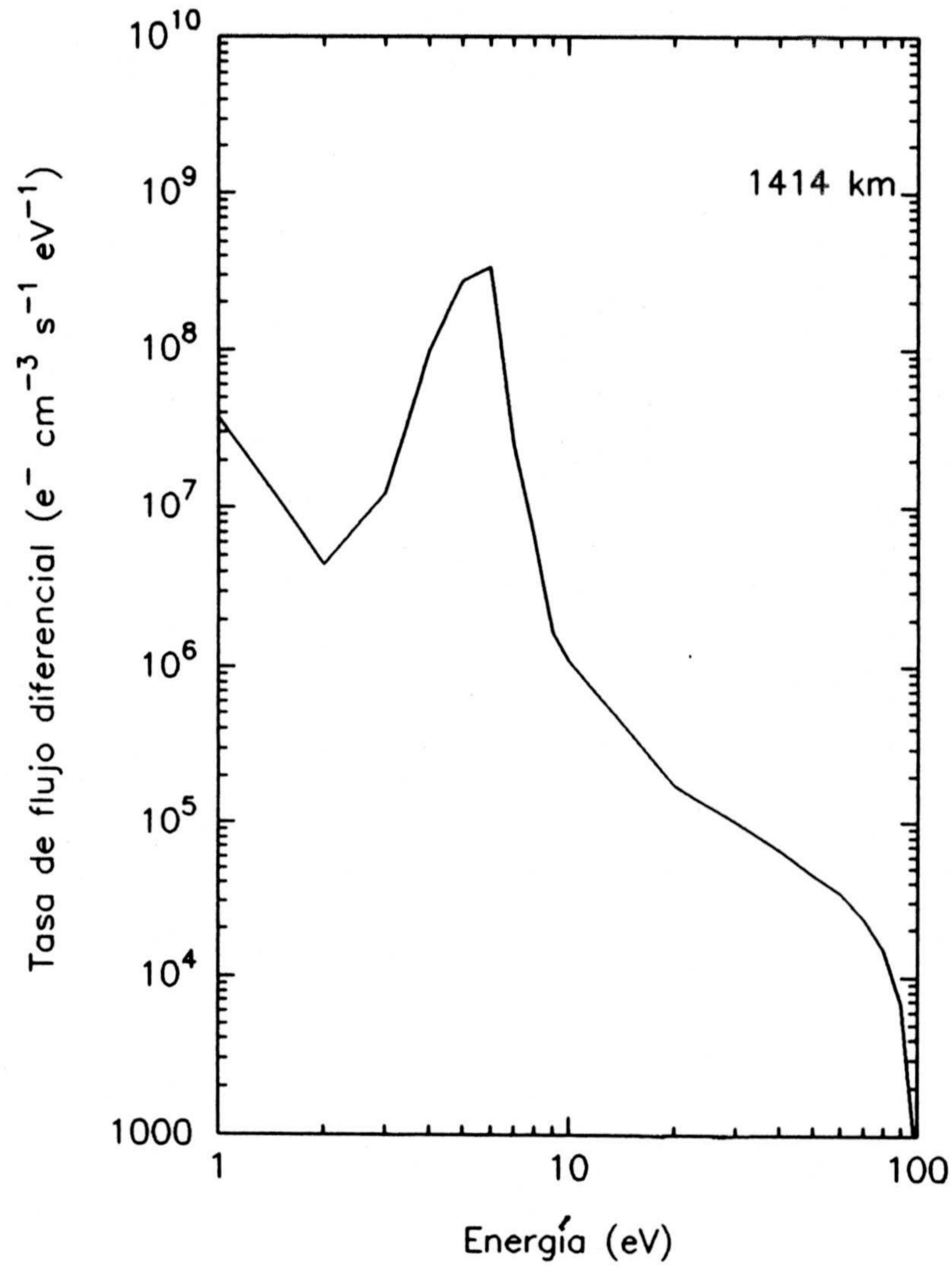
El flujo diferencial de electrones secundarios se ha obtenido a diferentes alturas (ver Fig. 4.1.5 y 4.1.6). La presencia de máximos y mínimos tan pronunciados en estas curvas está directamente relacionada con el comportamiento de la sección eficaz de frenado de electrones por parte de nitrógeno molecular. Así pues, para energías comprendidas entre 1 y 2 eV, la sección eficaz crece 3 órdenes de magnitud, presentando un máximo a 2 eV. Esto se refleja en el flujo diferencial de electrones como un decrecimiento de éste. A partir de esa energía, la sección eficaz decrece de nuevo más de 3 órdenes de magnitud, lo que provoca un aumento en el flujo diferencial de electrones secundarios. A energías superiores a 5 eV, el aumento en la sección eficaz es muy notable, produciendo la reducción en el flujo, aunque en esa reducción se observan regiones con distinto comportamiento:

- a) entre 5 y 6 eV donde el crecimiento en σ_s (sección eficaz de frenado) es de nuevo muy pronunciada,
- b) entre 6 y 10 eV, donde la disminución de σ_s es menos acusada, y
- c) entre 11 y 70 eV donde el comportamiento de σ_s es más suave que en las regiones anteriores. A alturas inferiores, donde la densidad de N_2 es mayor, se producen variaciones en el flujo diferencial de electrones secundarios máximos y mínimos más acusados, dado que el poder de frenado de electrones primarios por la atmósfera ambiente depende del producto de σ_s y n_{N_2} . Las diferencias que se observan para distintas energías de los electrones primarios también se explican por la presencia de un mayor o menor número de electrones secundarios. El flujo de estos electrones secundarios, en función de la altura se muestra en las Fig. 4.1.7 y 4.1.8 para distintas energías de primarios. Como era de esperar, a energía menor de los secundarios, la producción o el flujo de éstos es mayor. Existe un flujo importante de electrones con energía igual a 1 eV y que forman parte de la población termalizada, mientras que sólo aquellos con energía superior a 9.76 y 11.11 eV serán los responsables de la disociación de N_2 y CO, respectivamente, mediante las reacciones:

Fig. 4.1.5

179

Distribución de Sagan y Thompson (1984)



$E_0 = 5 \text{ KeV}$

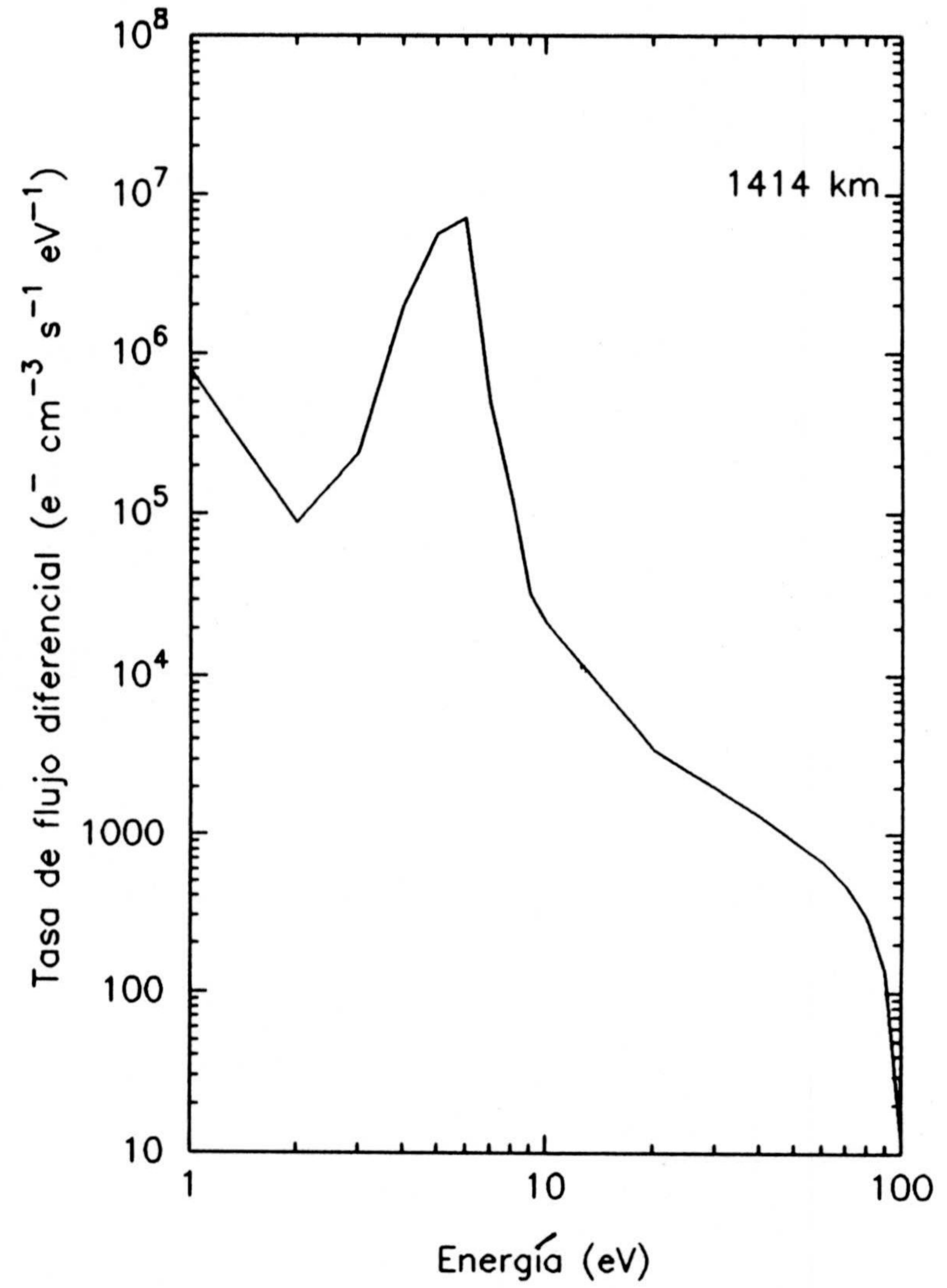
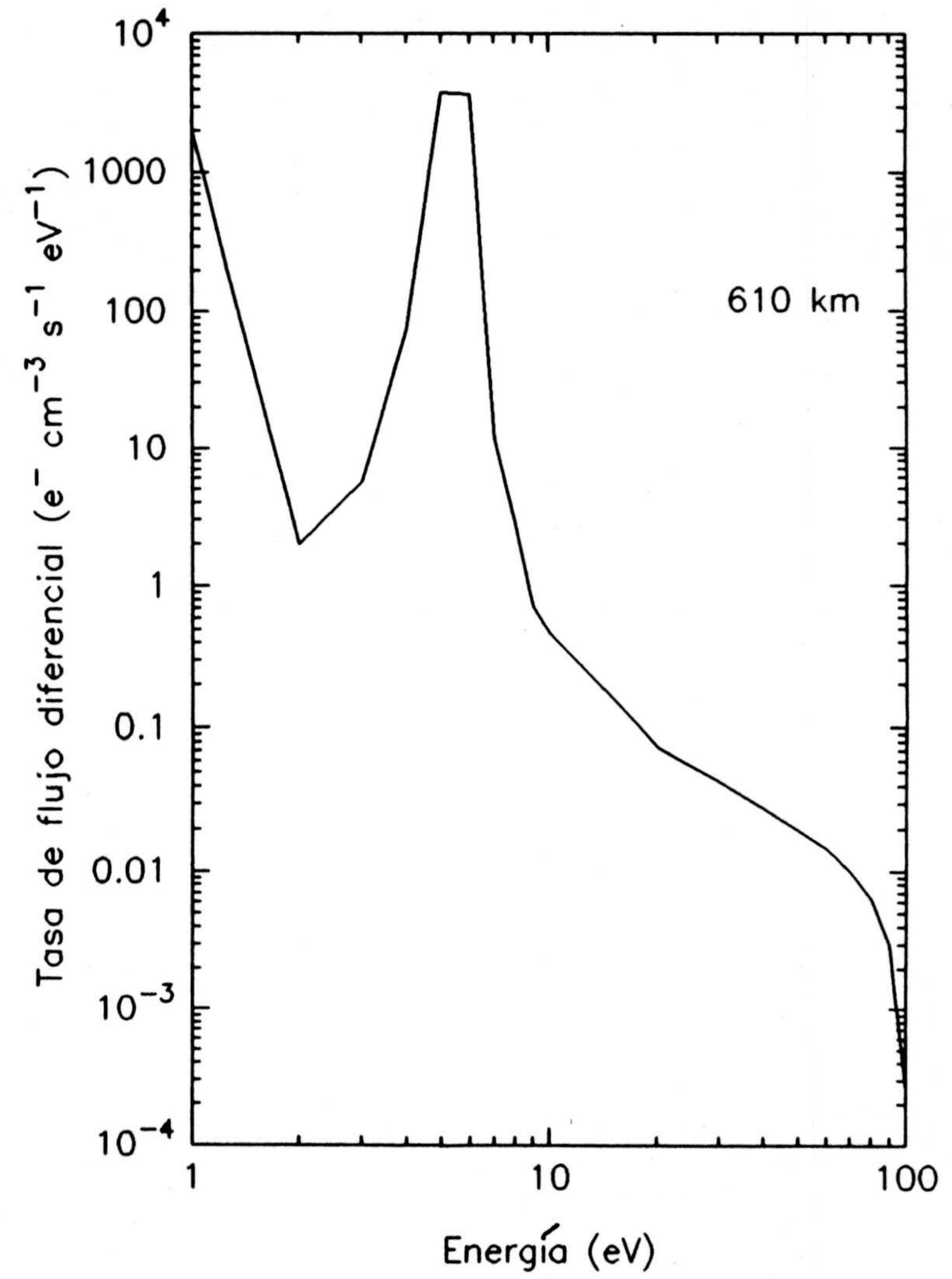
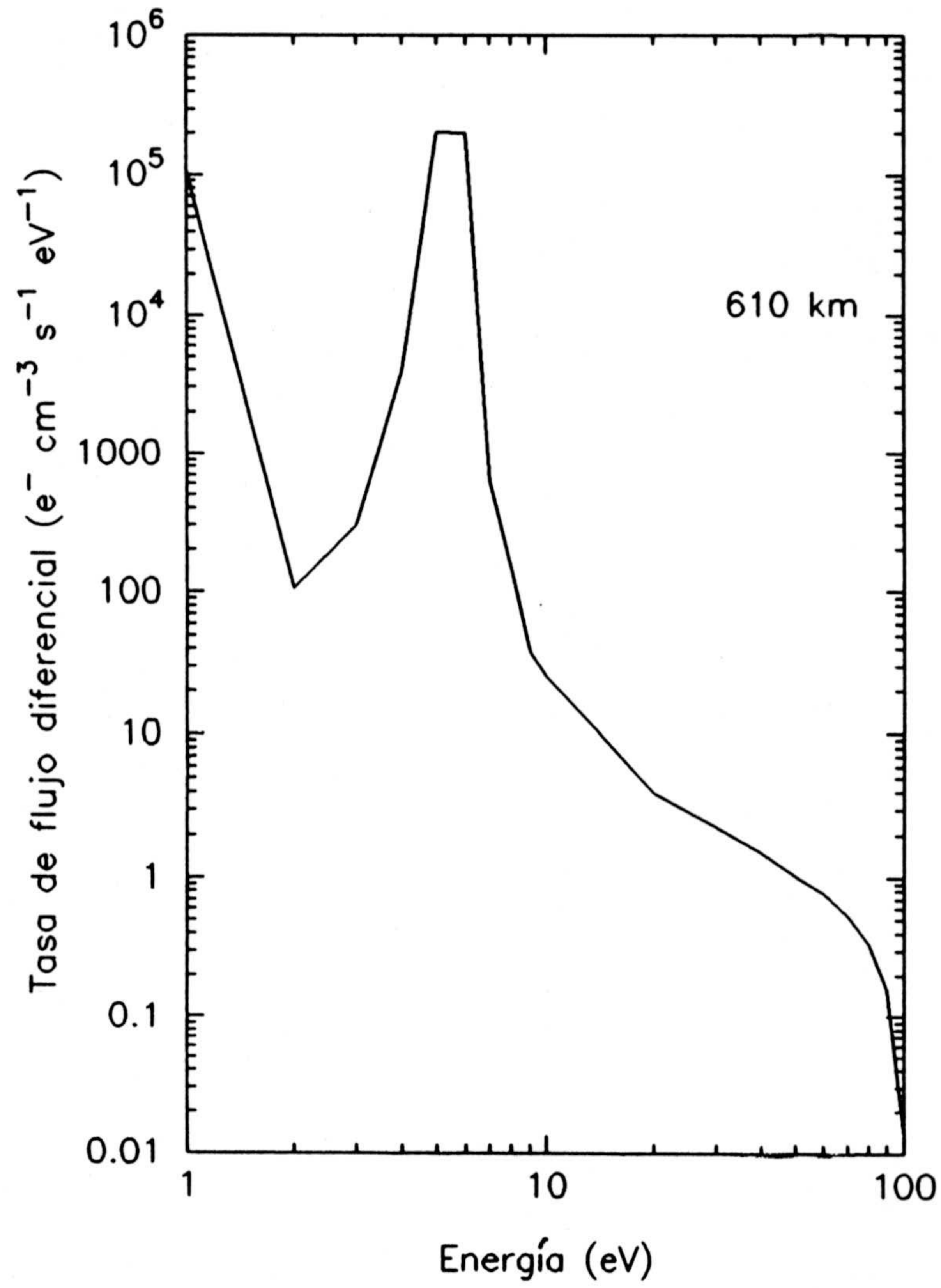


Fig. 4.1.6

Distribución dada por Sagan y Thompson (1984)

$E_0 = 5 \text{ KeV}$



Distribución dada por Sagan y Thompson (1984)

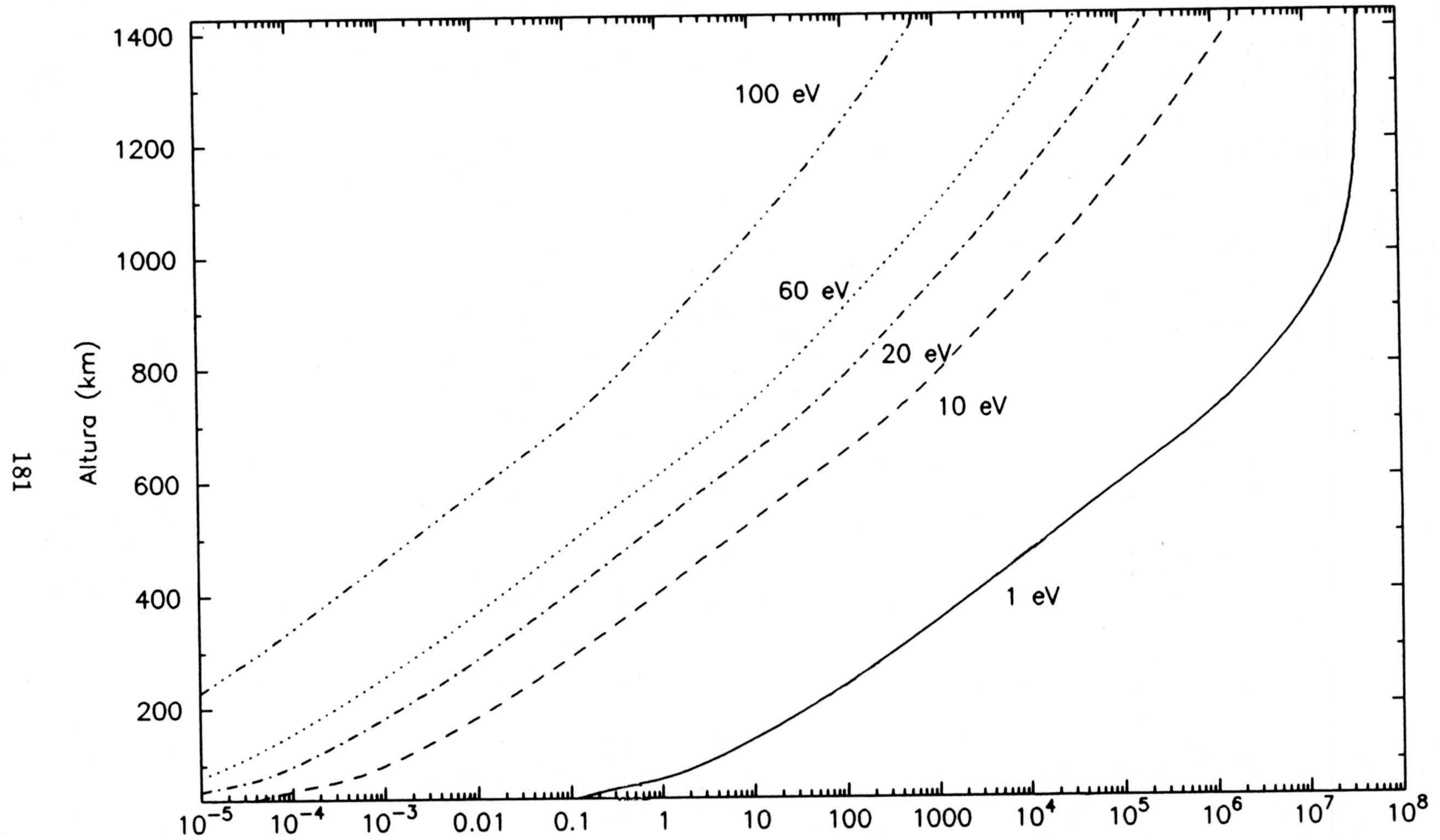


Fig. 4.1.7 Flujo de electrones secundarios (cm⁻² s⁻¹ eV⁻¹)

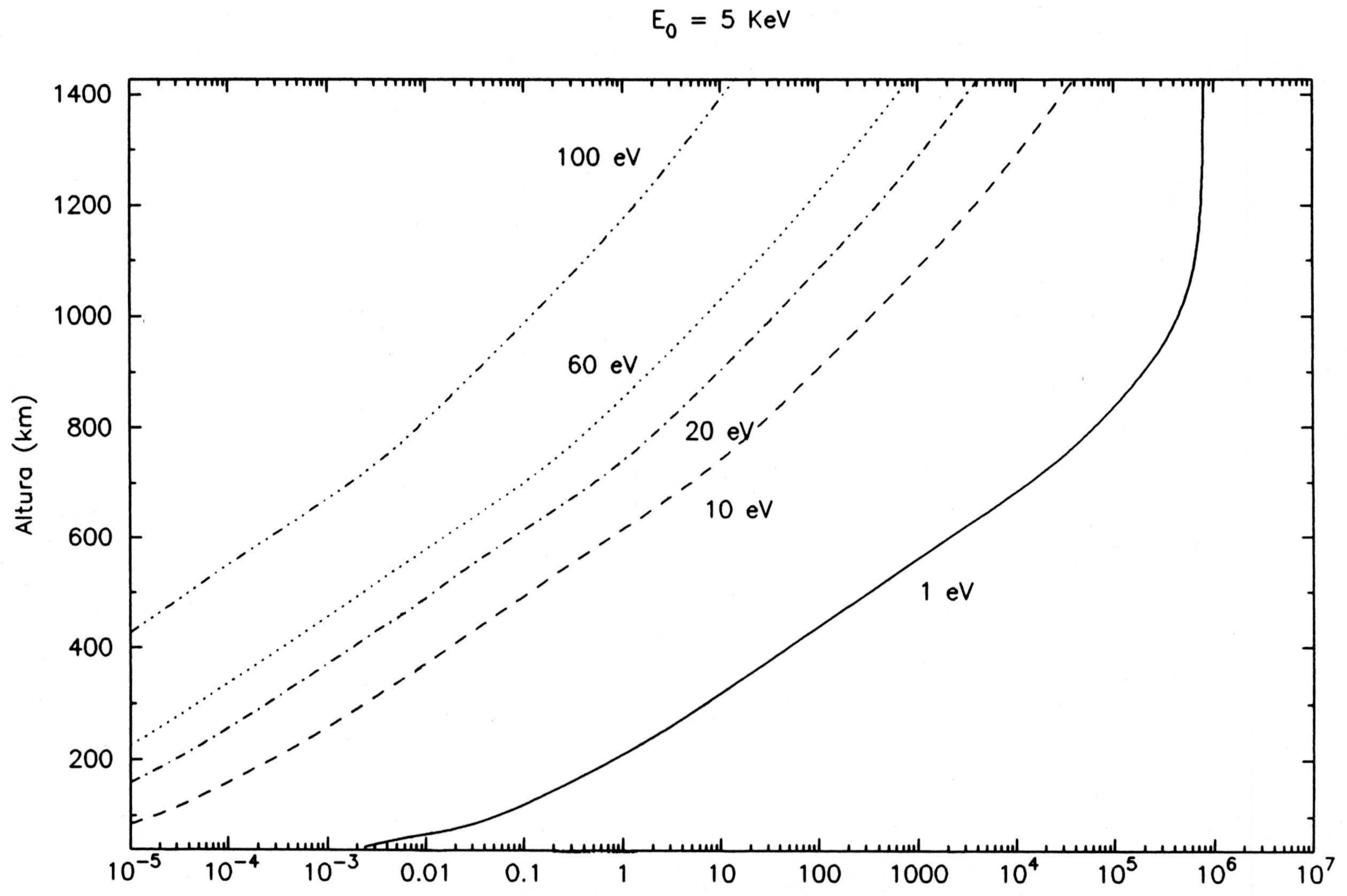
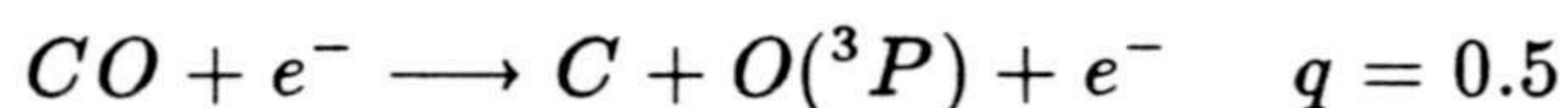
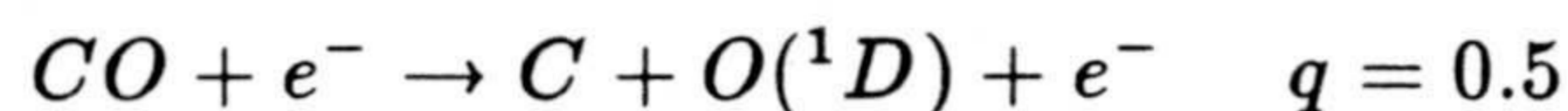
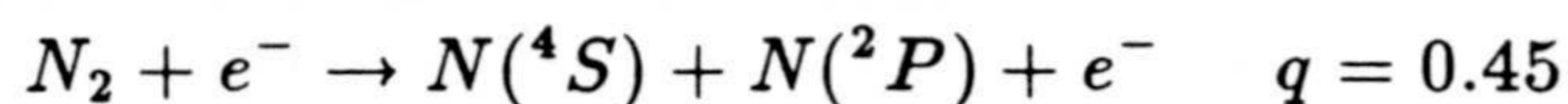
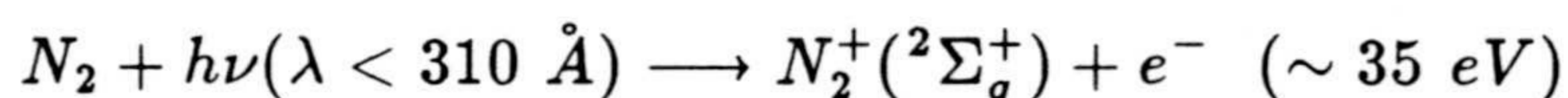
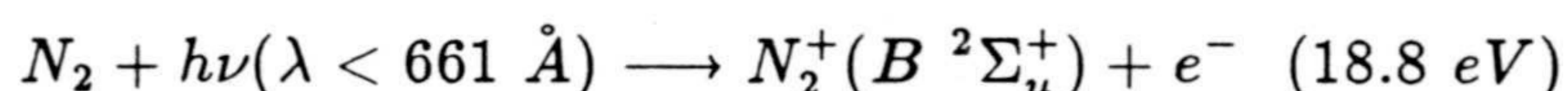
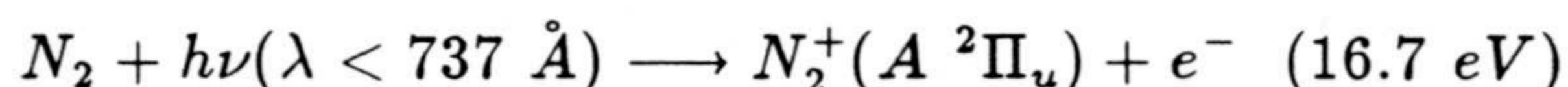
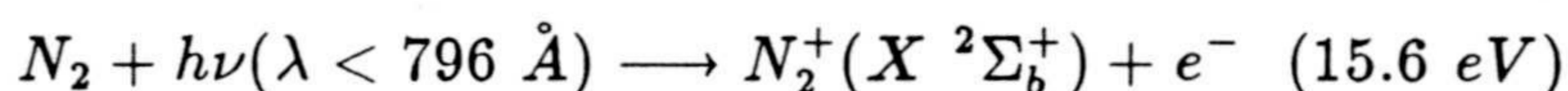
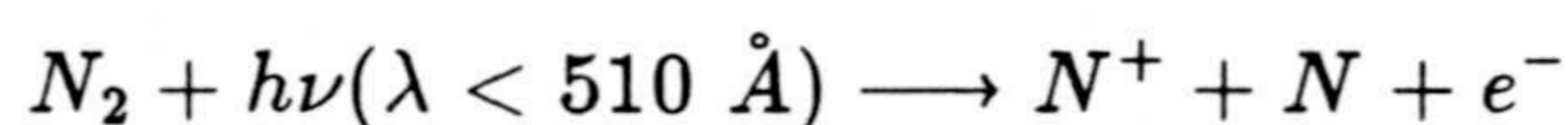


Fig. 4.1.8. Flujo de electrones secundarios ($\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ eV}^{-1}$)



La efectividad para la disociación del N_2 es 0.45, ya que el restante 55% se invierte en ionizar a la molécula (45%) y en la ionización disociativa (10%) (Strobel y Shemansky, 1982). Al no poseer información sobre la eficiencia de la disociación de monóxido de carbono, se ha considerado que ésta es del 50% para cada una de las posibles ramas. Aunque hay estudios que indican un comportamiento similar con los procesos de excitación de los distintos estados del N_2 por impacto de electrones con energía entre 20 y 50 eV (Lee y McKoy, 1982), se ha preferido no extrapolar esta similitud hasta aquellos aspectos referentes a la disociación.

El N_2 se ioniza por efecto de la radiación solar UV extrema según los procesos:



La eficiencia de estos procesos es una función de la longitud de onda y se puede encontrar en Rees (1989).

La producción de fotoelectrones con energía entre 150 y 5 eV tiene lugar en niveles atmosféricos más altos, dado que a alturas inferiores a 800 km, la radiación correspondiente a esas longitudes de onda ha sido totalmente absorbida

por la atmósfera (ver Fig. 4.1.9). A medida que la energía del N_2^+ es mayor, el coeficiente de fotoionización es menor en niveles atmosféricos altos, como se puede ver en la Fig. 4.1.10, donde la línea continua está asociada a una energía final de 15.6 eV, la discontinua a 16.7, línea punto- raya a 18.8 eV y finalmente, la línea punteada a 35 eV. De esta forma se distinguen dos regiones atmosféricas de producción de electrones, aunque con muy diferente origen físico: procedentes de electrones primarios o aurorales, que es la tenida en cuenta en el desarrollo de este trabajo, y fotoelectrones producidos por fotoionización. Los primeros ya se ha visto que tenían su máxima efectividad en la región donde tenía lugar el máximo depósito de energía por parte de los primarios. De forma paralela, los fotoelectrones se producen en aquella región donde la radiación no es aún absorbida por la atmósfera neutra, suponiendo un aporte adicional de electrones, que junto con los secundarios, nos asegura una producción de $N(^4S)$ y $N(^2P)$ aumentada en la alta termosfera y que se mantiene en niveles atmosféricos bajos.

El coeficiente de disociación de N_2 por impacto de electrones secundarios energéticos en función de la altura se presenta en la Fig. 4.1.11, junto con el perfil de disociación de N_2 por absorción de rayos cósmicos. La síntesis de moléculas orgánicas por efecto de los rayos cósmicos ya fué exhaustivamente estudiada por Capone *et al.* (1980, 1983). En esos análisis se tuvo en cuenta la producción de protones secundarios, neutrones y piones. También se incluyó el decaimiento de los piones neutros en radiación gamma (absorbida por la atmósfera), decaimiento de piones cargados en muones y absorción y decaimiento de estos últimos en electrones energéticos. El coeficiente de disociación de cada constituyente se calcula dividiendo la energía depositada en la atmósfera por aquella que se requiere para disociar a la molécula en cuestión (9.76 eV para el N_2). Posteriormente, Sagan y Thompson (1984) llevaron a cabo un análisis más simplificado en el que la energía depositada por los rayos cósmicos sobre la atmósfera del satélite se calcula de forma similar a la que efectúan las partículas nucleares. Lo que estos autores

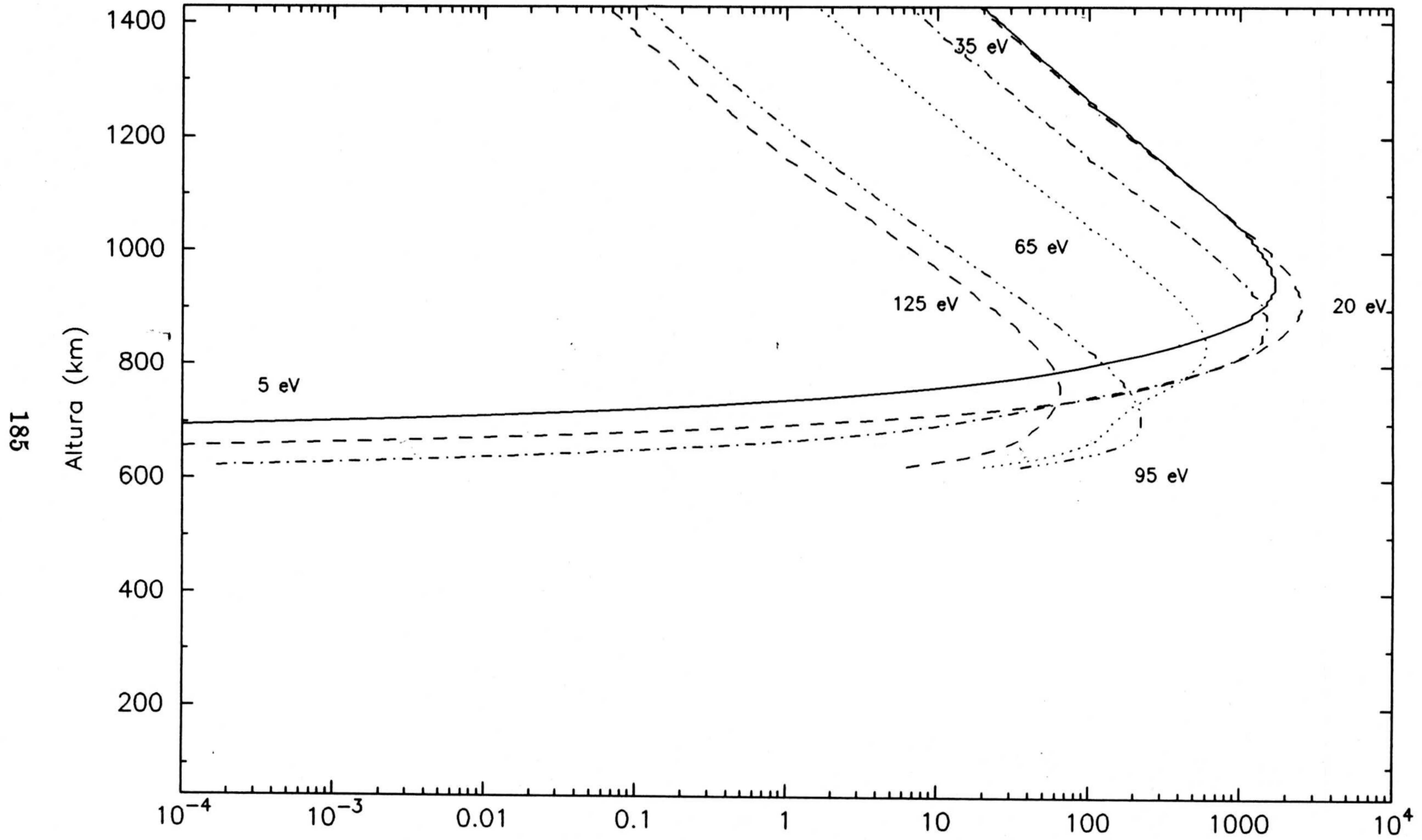


Fig. 4.1.9. Producción de fotoelectrones (cm⁻³ s⁻¹)

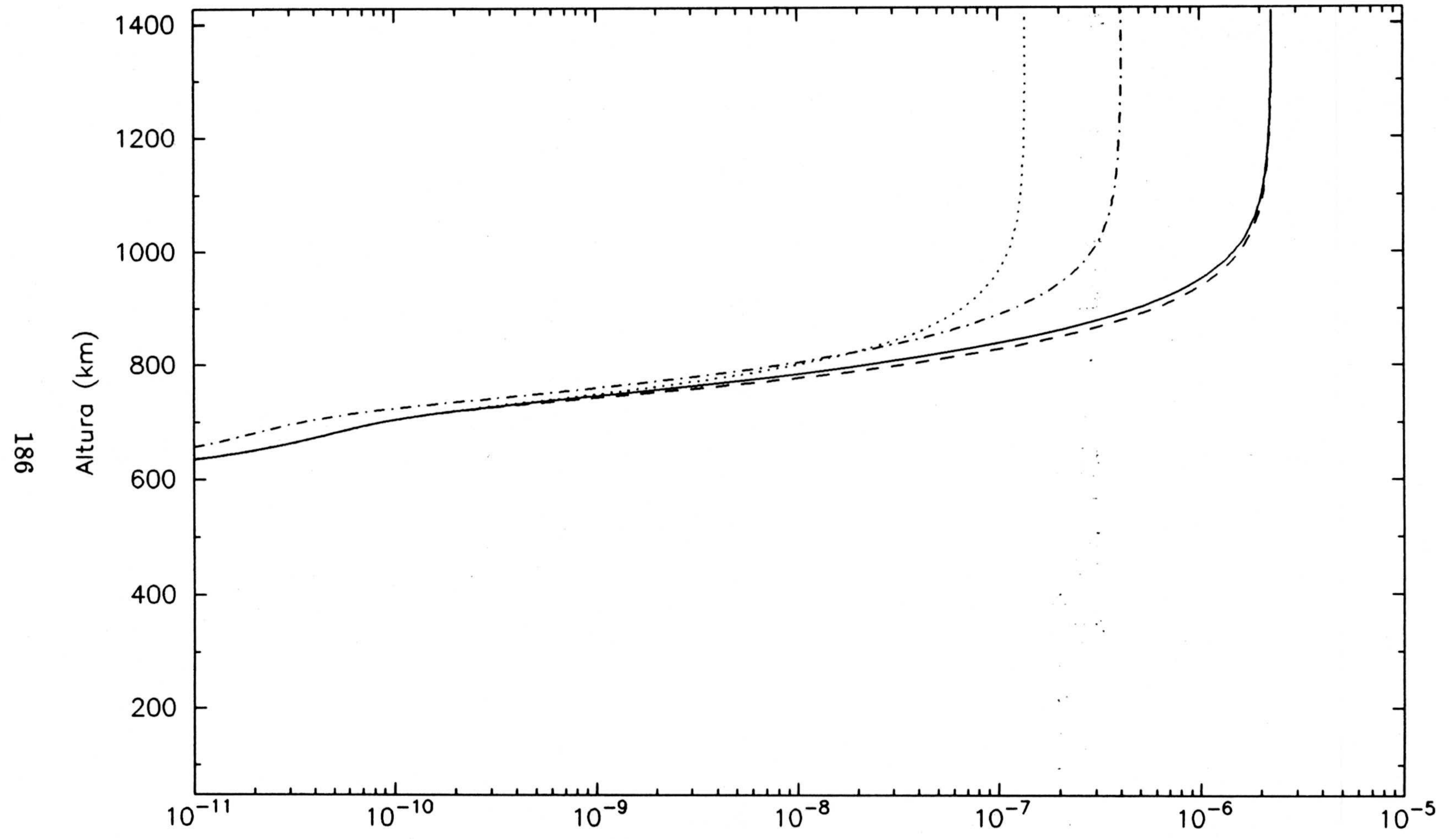


Fig. 4.1.10. Coeficientes de fotoionización (s^{-1})

obtienen es el depósito global de energía, por lo que para obtener realmente un coeficiente de disociación hay que dividir esa cantidad de energía por el número de partículas que hay en cada nivel atmosférico y por la energía necesaria para la disociación. Efectuadas estas operaciones, el perfil resultante es el que se muestra en la Fig. 4.1.11. Dado que la sección eficaz de absorción de rayos cósmicos es del orden de 10^{-25} cm², una absorción efectiva de los mismos tiene lugar en la estratosfera y troposfera, presentando esa región la mayor contribución a la disociación de N₂.

La producción de átomos de nitrógeno es más eficaz a niveles atmosféricos altos, con los valores mínimos entre 800 y 500 km. A alturas inferiores, la producción permanece casi constante. La producción integrada en toda la atmósfera de Titán de N(⁴S) y N(²P) es 3.06×10^8 cm⁻² s⁻¹, valor un poco inferior al deducido por Strobel y Shemansky (1982) (1×10^9 cm⁻² s⁻¹) a partir del análisis de los espectros de "airglow" tomados por el UVS a bordo de Voyager 1. La razón de tal discrepancia podría estar en que la disociación de N₂ también tiene lugar por efecto del impacto de fotoelectrones, y éstos, aunque discutidos ligeramente en el modelo, no se han incluido en el cálculo de producciones y pérdidas químicas de las distintas especies atmosféricas.

Cuando los procesos de pérdida química de estos átomos se tienen en cuenta (R89, R91, R104, R107-108, R110a-112, R114, R117-122b), la concentración que se obtiene se puede ver en la Fig. 4.1.12, donde la concentración de N(²P) decrece drásticamente debido a la desactivación espontánea a su estado fundamental y mediante colisiones con N₂. Este hecho supone, a la vez, un aporte adicional de N(⁴S), sobre todo en la baja atmósfera ($z < 150$ km). La distribución de nitrógeno atómico, N(⁴S), con la altura decrece uniformemente hasta los 800 km debido a una disminución en la producción y a una efectiva pérdida por reacción con CH₃ (R110a y R110b). Entre 800 y 500 km, la concentración presenta sus mínimos

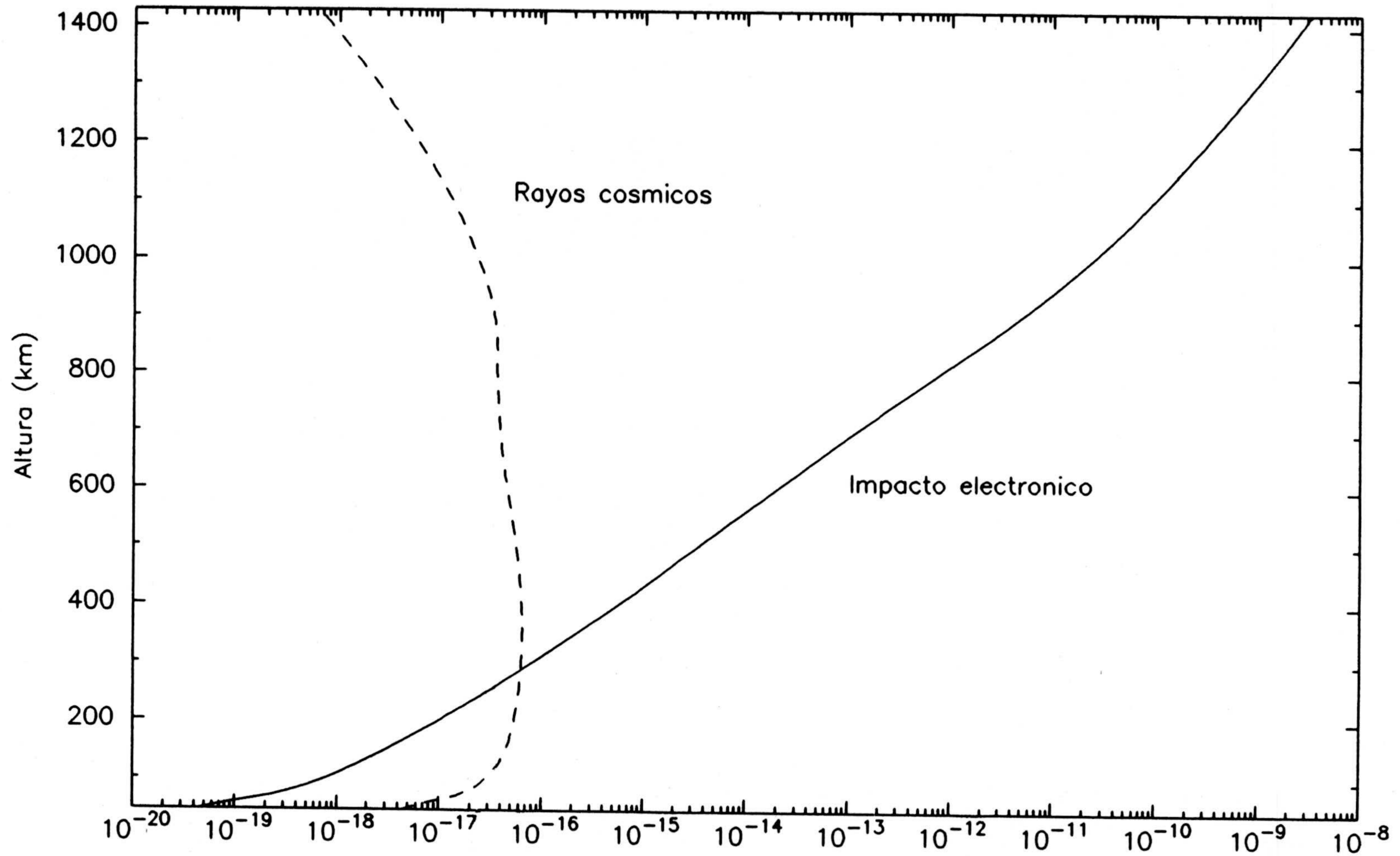
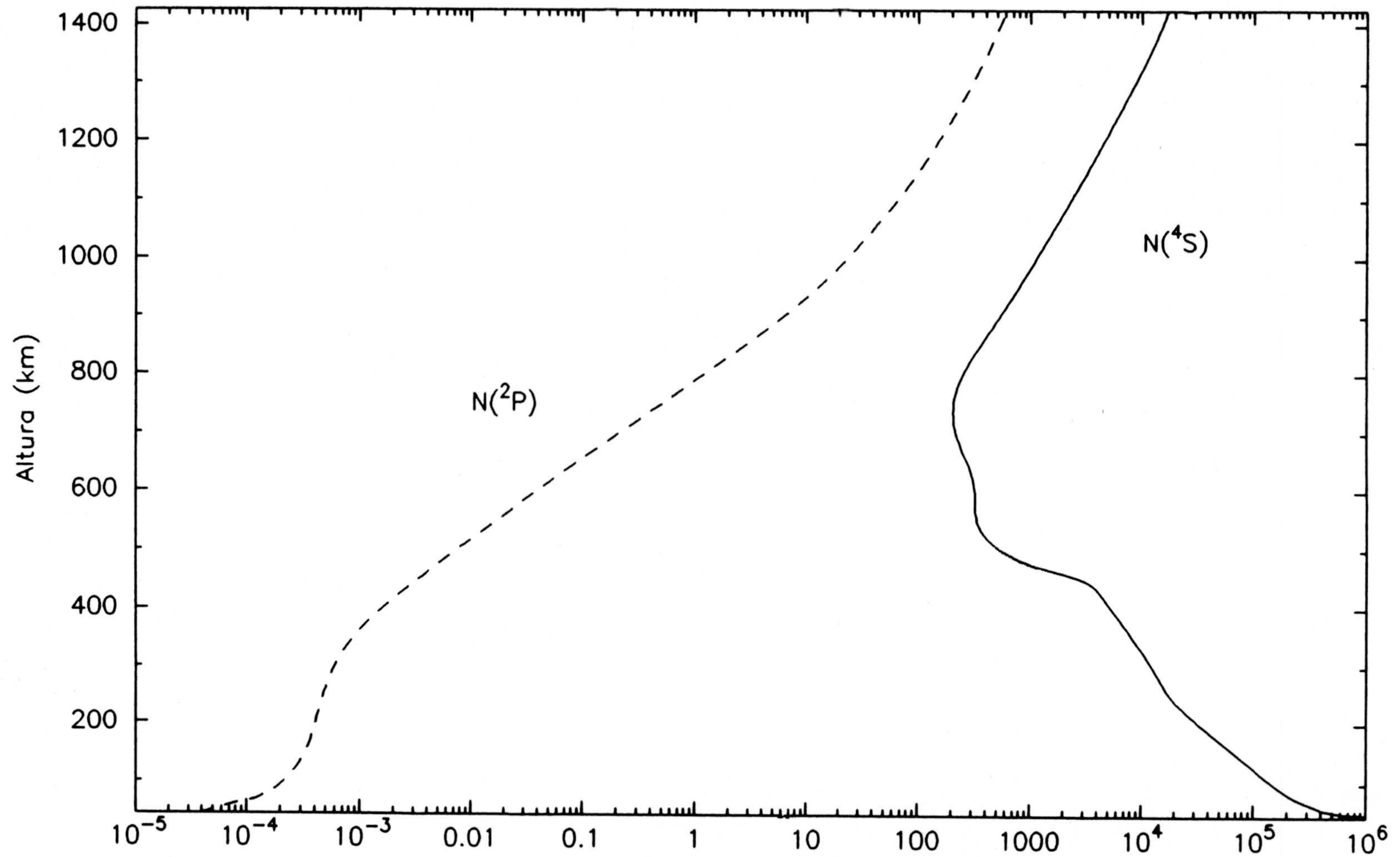


Fig. 4.1.11. Coeficientes de disociación de N_2 (s^{-1})

Fig. 4.1.12. Número de partículas (cm⁻³)

valores, principalmente debido a un balance entre su producción y pérdida específica. Así, en esta región la producción también es mínima y constante, mientras que la pérdida tiene valores similares a los de alturas superiores (ver Fig. 4.1.13 y 4.1.14). En la mesosfera y estratosfera, el aumento en la producción es notable debido a la efectiva disociación de N_2 y por un aporte debido a la desactivación de nitrógeno excitado, mientras que la pérdida específica debido a R110a y R110b disminuye ligeramente, habiendo una pequeña contribución por parte de R120, R121a, R121b, R122a y R122b (reacciones con C_2H_3 y C_2H_5 , radicales abundantes en la estratosfera de Titán).

Referente a la disociación de monóxido de carbono, se observa que la producción de átomos de oxígeno es mucho menos efectiva, ya que la concentración de CO es también mucho menor que la de N_2 . No obstante y de forma similar a como sucedía con $N(^2P)$, el $O(^1D)$ es menos abundante en la baja atmósfera, siendo su concentración prácticamente despreciable a alturas inferiores a 800 km (Fig. 4.1.15). En la alta termosfera, el oxígeno excitado se produce a partir de la fotodisociación del vapor de agua y de la disociación de CO por impacto de electrones energéticos. A alturas inferiores a 800 km, la fotodisociación de H_2O es efectiva, y que J10a disminuye drásticamente como consecuencia de una absorción total de la radiación en $Ly-\alpha$. En la baja termosfera y mesosfera, un aporte importante de $O(^1D)$ procede de la fotodisociación de CO_2 , mientras que en la estratosfera, éste es prácticamente despreciable (ver Fig. 4.1.16). Una discusión más detallada sobre $O(^3P)$ se puede encontrar en el Capítulo 6, donde se analizan los procesos químicos y la difusión turbulenta y molecular.

La consideración de los procesos físicos descritos en este apartado en el modelo fotoquímico ha sido de especial importancia en el desarrollo de éste. El no tenerlo en cuenta reduce la razón de mezcla de los compuestos nitrogenados en,

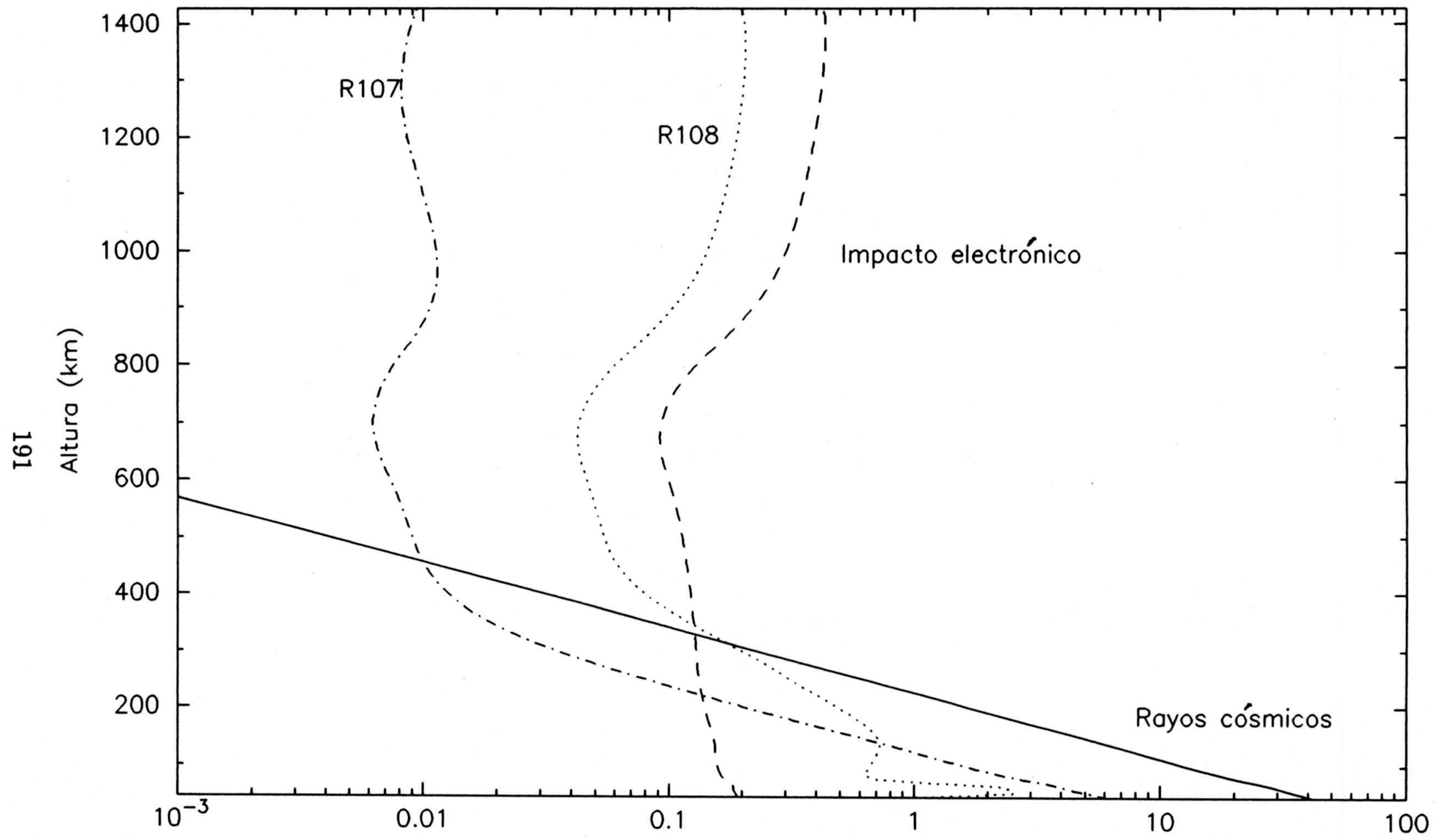


Fig. 4.1.13. Producción de $N(^4S)$

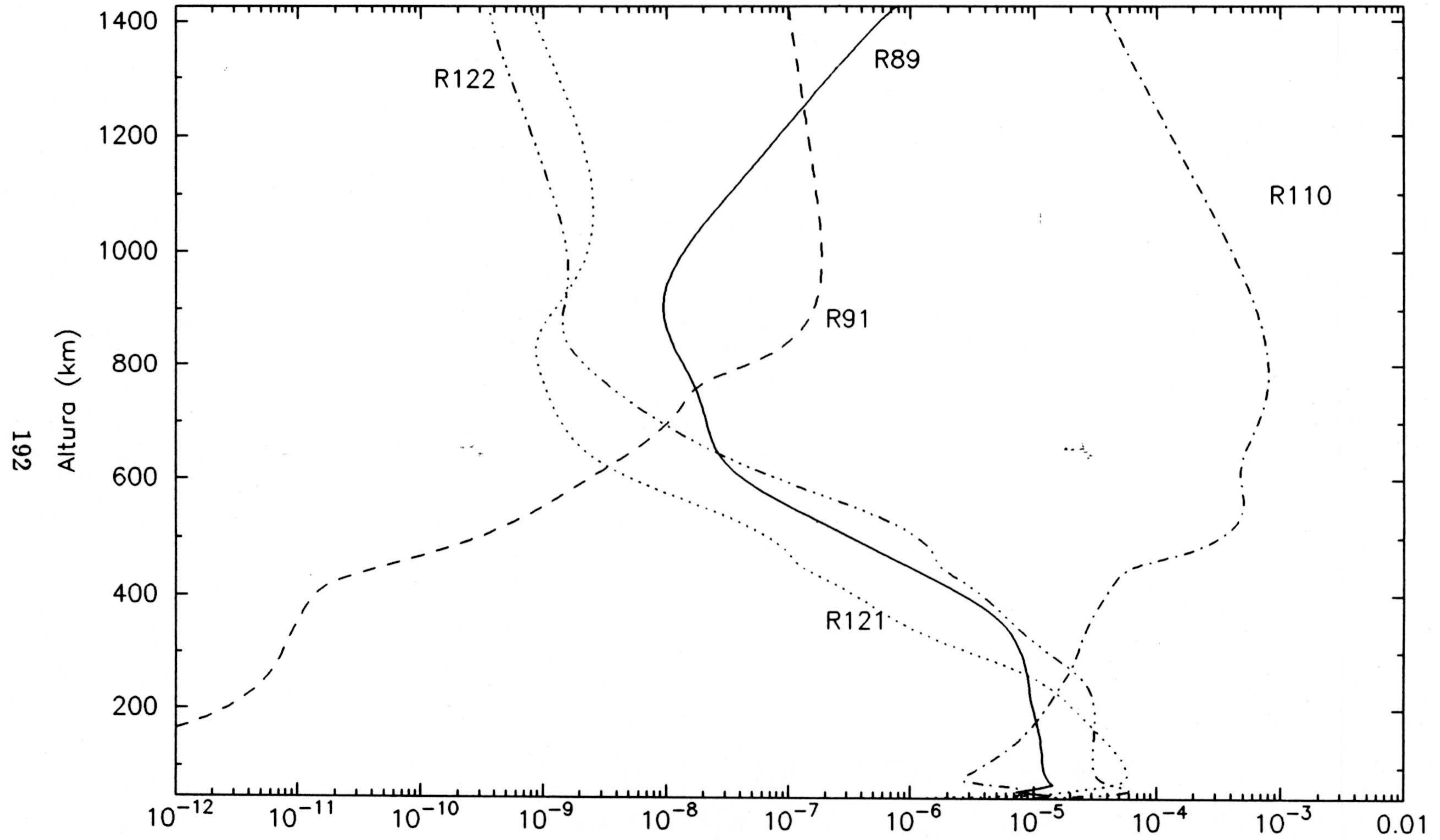


Fig. 4.1.14. Pérdida específica de $N(4S)$

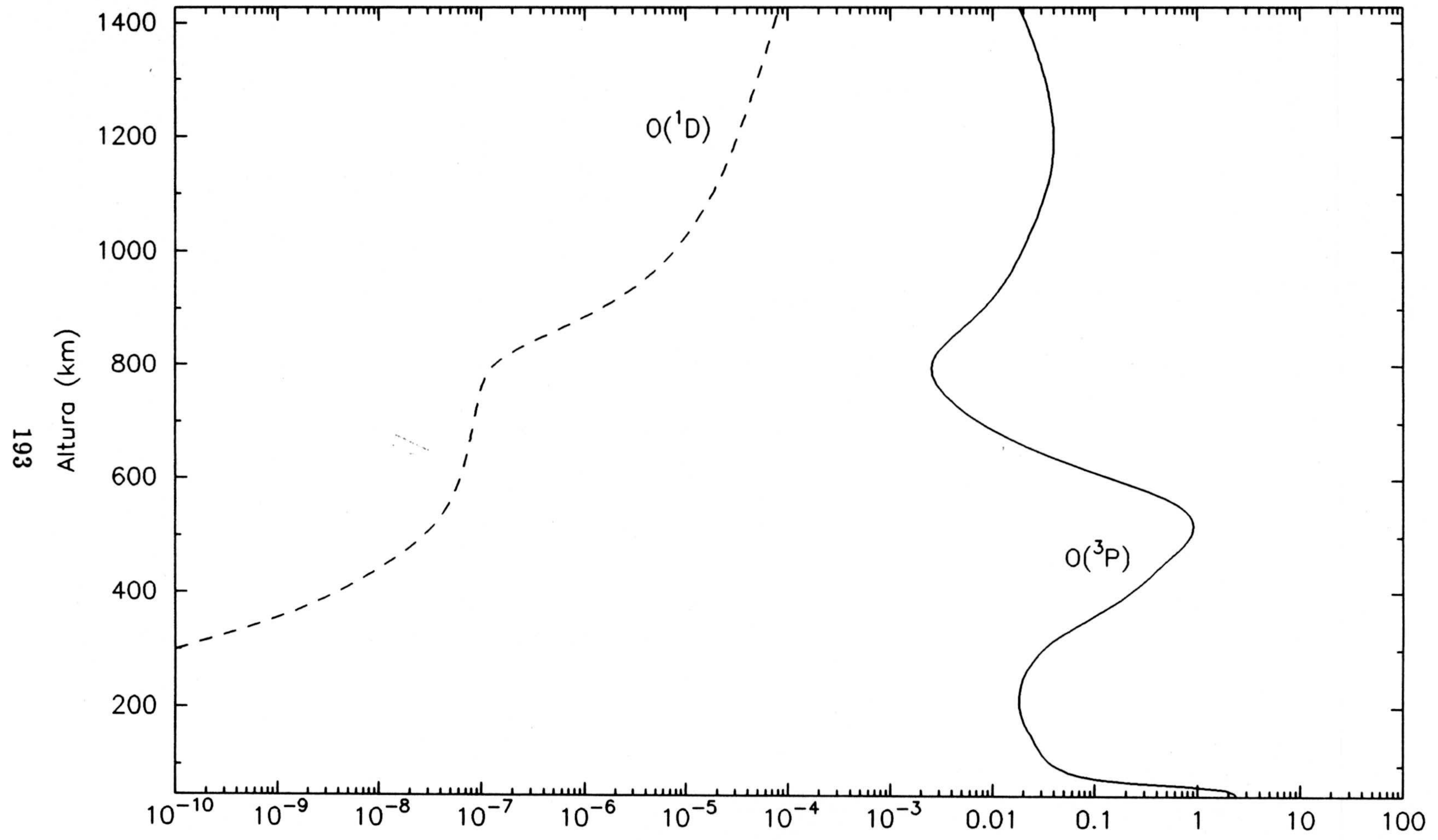


Fig. 4.1.15. Número de partículas (cm⁻³)

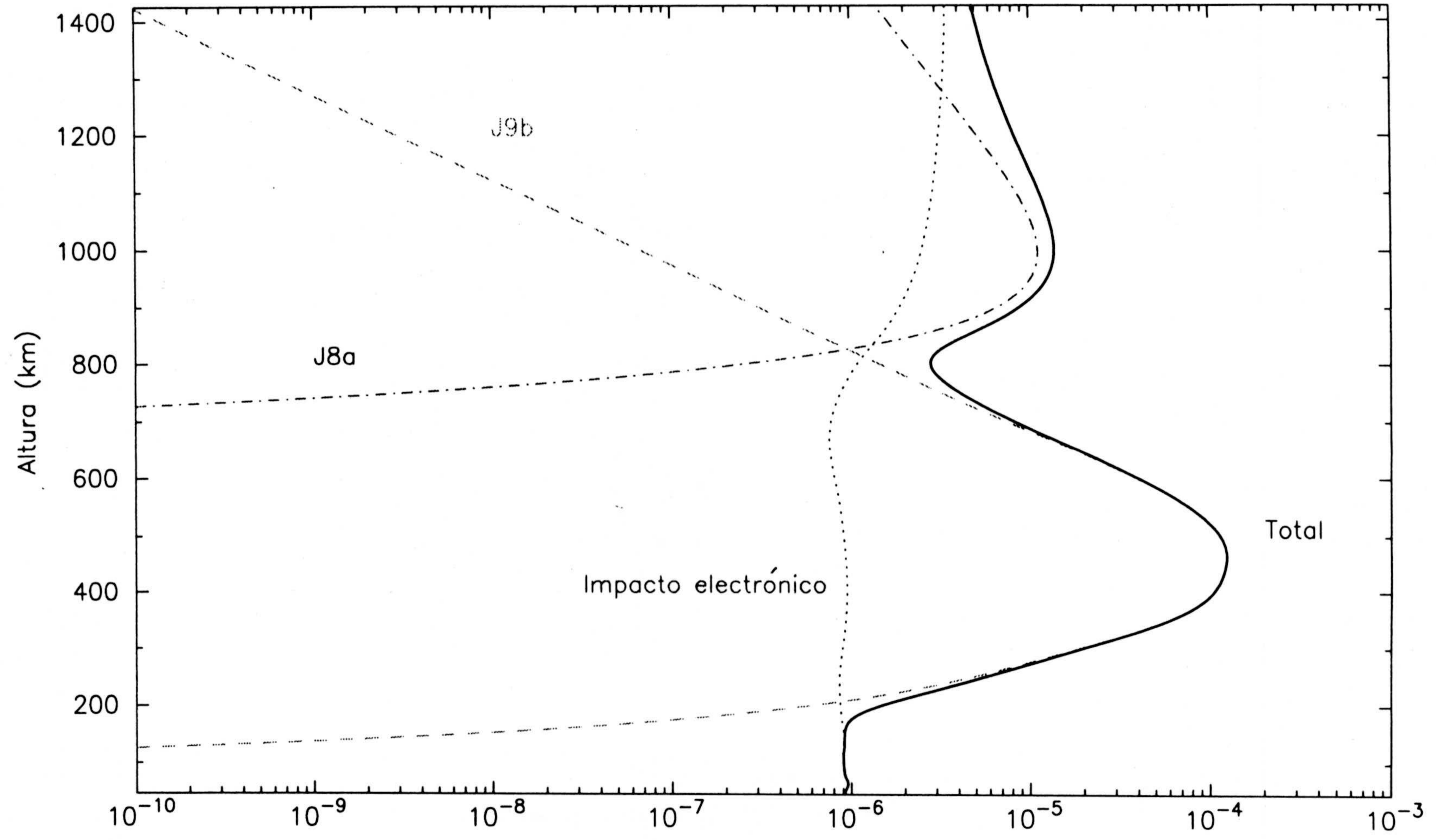


Fig. 4.1.16. Producción de $O(^1D)$ ($\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)

al menos, un orden de magnitud, en cuyo caso es imposible reproducir la observaciones hechas por IRIS a bordo de Voyager 1 (Coustenis *et al.*, 1989a ,b, c, 1991) o las más recientes llevadas a cabo desde tierra (Tanguy *et al.*, 1990; Bézard *et al.*, 1992). La importancia relativa de estos procesos se analiza en el Capítulo 6, donde se podrá ver con más detalle el efecto que sobre los compuestos nitrogenados y oxigenados tiene la disociación de N₂ y CO por impacto de electrones energéticos, ya sean secundarios o fotoelectrones.

4.2 Flujo de meteoritos

En lo que se refiere a compuestos oxigenados, y como se ha mencionado anteriormente, Voyager 1 solamente identificó CO_2 con una abundancia relativa igual a 1.5×10^{-9} (Samuelson *et al.*, 1983). Un posterior análisis de los datos proporcionó una razón de mezcla igual 1.4×10^{-8} (Coustenis *et al.*, 1989a,b,c), un orden de magnitud superior a las estimaciones previas. La existencia de monóxido de carbono fue primero predicha en base a modelos evolutivos de la atmósfera de Titán, y posteriormente, después de la identificación del dióxido de carbono, en base a modelos fotoquímicos. Desde tierra se identificó la banda 3-0 de rotación-vibración, con lo que la presencia de esta molécula quedaba inequívocamente determinada (Lutz *et al.*, 1983). La razón de mezcla está comprendida entre 6.0×10^{-5} y 1.4×10^{-4} , incertidumbre asociada al pobre conocimiento que existe sobre la dependencia con la temperatura de la banda de absorción del metano en la misma región en donde se encuentra la banda 3-0 del monóxido de carbono, y que es un factor importante a la hora de determinar la concentración de CO. Para explicar el balance existente entre CO y CO_2 se necesita disponer de una efectiva formación de dióxido de carbono a partir de CO y OH. De esta forma, la química del OH es crucial para la formación de CO_2 mediante la reacción $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$.

En el caso de la Tierra, donde la concentración de dióxido de carbono es mayor que la de monóxido de carbono a alturas inferiores a la mesopausa, se presenta el problema de mantener un equilibrio entre CO_2 y CO. Las características principales de los procesos fotoquímicos que afectan a estos compuestos son:

- a) la recombinación de CO con OH, ya que el vapor de agua que existe en la atmósfera terrestre es suficiente para hacer efectivo este proceso;
- b) recombinación de CO con O, que es un proceso lento y compite con la recombinación de O en presencia de un tercer cuerpo para formar O_2 ;
- c) oxidación de CH_4 por OH y O en la estratosfera y,

d) fotodisociación de CO_2 apantallada por otros compuestos.

Aunque esta química supone una pérdida importante de CO que podría dar lugar a una efectiva formación de CO_2 , éste, por otra parte, es rápidamente disociado. La consecuencia es que debe existir un flujo turbulento importante de CO hacia regiones bajas de la atmósfera para compensar la pérdida química y así poder mantener una concentración de CO_2 mayor que la de CO. En efecto, esto es lo que se encuentra cuando se efectúan modelos fotoquímicos de la atmósfera terrestre (Rodrigo *et al.* 1986, 1991), existiendo también un transporte en la dirección N-S de monóxido de carbono por circulación meridional del hemisferio de verano al de invierno (Solomon *et al.*, 1985). Las nuevas medidas de ISAMS ("Improved Stratospheric and Mesospheric Sounder") a bordo de UARS ("Upper Atmospheric Research Satellite") (López-Valverde *et al.*, 1993) y de ATMOS ("Atmospheric Trace Molecules") (Rinsland *et al.*, 1993) obligan a una revisión de los procesos fotoquímicos anteriormente mencionados. Así, para poder obtener una concentración de CO mayor que la de CO_2 a alturas superiores a 120 km, es necesario hacer uso de química ionosférica ($\text{CO}_2 + \text{O}^+ \rightarrow \text{CO} + \text{O}_2^+$) y revisar la influencia de los fenómenos de transporte, en particular el de la difusión turbulenta.

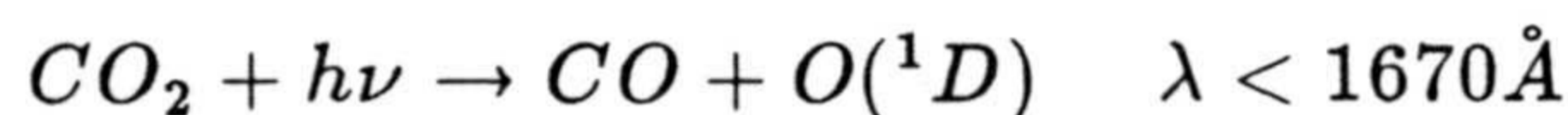
En el caso de Marte, la concentración de CO_2 es mayor que la de CO hasta la media termosfera y el problema que se plantea es cómo mantener CO en tan baja proporción con respecto a CO_2 . Por una parte, la fotodisociación del dióxido de carbono es muy efectiva y produce grandes cantidades de monóxido de carbono, y por otra, la recombinación de CO con O es lenta y además compite con la formación de O_2 , cuyo coeficiente de reacción es 5 órdenes de magnitud superior. Si solo se consideran estos dos procesos, el resultado es que la abundancia relativa de CO llegaría a ser del orden del 1% en tan sólo 4 años. La química del CO_2 con pequeñas cantidades de vapor de agua plantea dos problemas adicionales:

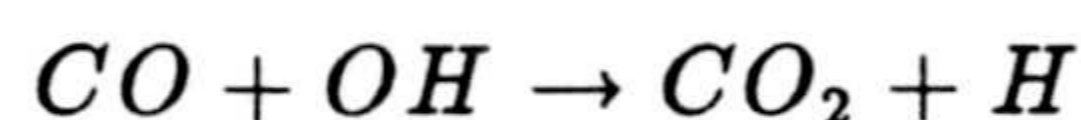
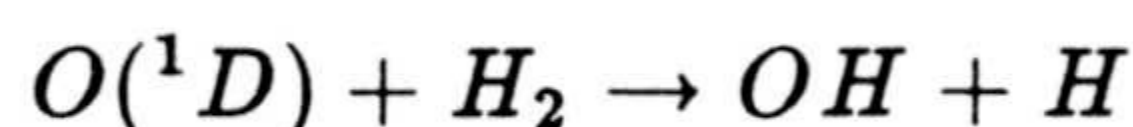
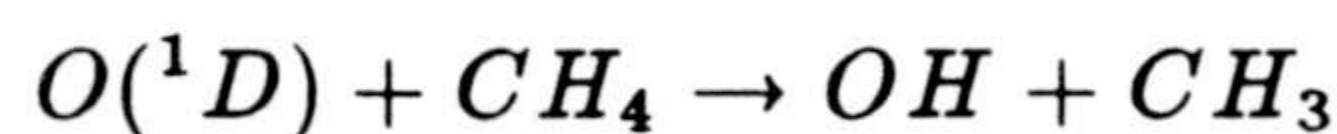
a) al ser la temperatura de Marte muy baja (del orden de 150 K), no existen buenas medidas de los coeficientes de reacción, y

b) la efectividad de las reacciones de tres cuerpos depende de qué molécula se usa como tercer cuerpo, y en general no existen medidas cuando éste es el CO_2 .

La recombinación de los productos de la fotodisociación del CO_2 , CO y O , es rápida si se consideran otros procesos fotoquímicos en los que el hidrógeno impar, tanto H como OH , actúa como catalizador, jugando un papel primordial la fotodisociación del agua oxigenada (H_2O_2). Aún en este caso, la fotodisociación del agua oxigenada y de HO_2 es lenta y hay una fuerte recombinación de oxígeno atómico para producir O_2 , hecho que disminuye notablemente la concentración del primero y reduce la viabilidad de estos ciclos. Al igual que en el caso de la Tierra, se hace uso de química ionosférica de transferencia de carga $\text{CO}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}^+$ y de oxidación de H_2 por parte de $\text{O}(^1\text{D})$ para producir OH en la alta atmósfera. Con estas consideraciones y con un adecuado tratamiento de los fenómenos de transporte, se logra mantener la concentración de CO_2 superior a la de CO (Rodrigo *et al.*, 1990) como las medidas de las naves espaciales Viking 1 y 2 indican.

El problema en la atmósfera de Titán se plantea de forma contraria, es decir, la abundancia relativa de CO , que no presenta variaciones con la altura, es mucho mayor que la de CO_2 , y además de un entorno frío y reductor, la no detección del vapor de agua dificulta establecer una química análoga a la de la Tierra o Marte. La condensación del dióxido de carbono a los 64 km, aproximadamente, supone una importante pérdida para este compuesto, y esto provoca un fuerte flujo turbulento hacia esos niveles para compensar esa destrucción, pero que aún no es suficiente para reproducir la razón de mezcla medida (1.4×10^{-8}). Dadas las características de composición de la atmósfera de Titán, la formación de CO_2 a partir de CO se pensaría, en un primer momento, que es debida al ciclo:





que en última instancia supone una disociación catalítica del CH_4 . Los problemas que se presentan son:

a) la fotodisociación del CO_2 con producción de oxígeno excitado es muy poco efectiva a alturas inferiores a 600 km debido al apantallamiento de los hidrocarburos, principalmente del metano y del etano que absorben a esas longitudes de onda,

b) la oxidación del metano y del hidrógeno molecular no suponen una fuente de OH en la baja atmósfera. La no existencia de $O(^1D)$, cuya concentración es rápidamente reducida debido a la desactivación a su estado fundamental por colisión con N_2 da lugar a una concentración de hidroxilo muy baja en los niveles estratosféricos donde la fotoquímica juega un papel decisivo en la formación de compuestos, y

c) no hay oxígeno molecular que pueda intervenir en ciclos catalíticos con hidrógeno impar similares a los presentes en las atmósferas de la Tierra o de Marte.

De esta forma, para poder explicar la abundancia relativa de CO_2 , se necesita de un aporte externo de material rico en oxígeno o una concentración elevada de monóxido de carbono, ya que en caso contrario, el CO_2 presente en Titán habría sido destruido, tanto por procesos fotoquímicos como por su propia condensación, en tan solo 5×10^4 años (Samuelson *et al.*, 1983), período de tiempo mucho menor que la edad del Sistema Saturniano. Por otro lado, si la concentración de CO en la atmósfera de Titán hubiera sido muy elevada ($\sim 20\%$ según Owen, 1982), habría tenido lugar una rápida y cuantiosa destrucción de esta molécula, y se habría generado un presión de vapor de CO_2 en la tropopausa mucho mayor que la de saturación y, consecuentemente, una pérdida de dióxido de carbono por

condensación muy importante, no pudiéndose explicar la abundancia relativa que hoy se observa. Así pues, es necesario considerar nuevos procesos decisivos en la formación de OH en distintos niveles atmosféricos. El primero de ellos es un aporte adicional de O(¹D), para oxidar principalmente al CH₄, procedente de la disociación de CO por impacto de electrones energéticos de la magnetosfera de Saturno. Pero aquí se plantea el mismo problema que en a), a saber, la producción de OH está localmente restringida a alturas superiores a 800 km, no pudiéndose explicar la abundancia relativa del CO₂ en la estratosfera. Ya que esta posibilidad no es suficiente para reproducir las observaciones, hay que suponer un aporte de material externo con oxígeno como constituyente esencial. El origen de este material puede ser meteoritos procedentes del medio interplanetario o hielos que la atmósfera de Titán captura de los anillos de Saturno durante su movimiento de traslación en torno al planeta. La precipitación de meteoritos a la atmósfera de Titán puede contribuir a la química atmosférica en dos aspectos importantes. El primero de ellos se refiere a que elementos como el sodio, hierro y magnesio pueden recondensar en pequeñas partículas que actúan como centros de nucleación, al igual que ocurre en la Tierra (Rosinski y Snow, 1961; Hunten *et al.*, 1980). El segundo de ellos, y como ya se ha apuntado anteriormente, es que estos meteoritos pueden ser ricos en hielos muy volátiles como los de H₂O, CO₂ y CO, constituyendo una fuente de oxígeno en la atmósfera de Titán. La distribución orbital de meteoritos interplanetarios en la órbita de Saturno no se conoce con exactitud y es difícil estimar la velocidad de impacto de éstos o su flujo. Un valor medio para la velocidad podría ser $\sim 15 \pm 5 \text{ km s}^{-1}$ (Ip, 1990a), con un radio típico de 100 μm . Cuando la velocidad de entrada de esos meteoritos es elevada ($\sim 40 \text{ km s}^{-1}$), la sublimación del material helado tiene lugar en torno a los 800 km, mientras que si la velocidad es menor, esta sublimación ocurre a una altura comprendida entre 550 y 650 km. La sublimación de material helado ocurre probablemente en este intervalo de altura, de acuerdo con la velocidad de entrada de los meteoritos (20 km s^{-1}). En caso de material rocoso, la ablación, independientemente de la

velocidad de impacto de los meteoritos, se localiza a los 500 km (Ip, 1990a). Desde el punto de vista fotoquímico, el flujo de vapor de agua que ha de estar presente en la atmósfera de Titán, para que a partir del OH formado por su fotólisis se pueda explicar la abundancia estratosférica de CO₂, se puede ver en la Fig. 4.2.1, flujo que corresponde a la tasa de deposición de partículas que se muestra en la Fig. 4.2.2. El máximo de deposición necesario se encuentra a ~ 500 km, en buen acuerdo con los cálculos teóricos desarrollados por Ip (1990a). El flujo entrante de vapor de agua en la alta atmósfera es $9 \times 10^4 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, valor un factor 6 inferior al máximo deducido por Samuelson *et al.* (1983) en base a los datos de la atmósfera terrestre y a la situación de Titán con respecto a la de la Tierra y que también se ha tenido en cuenta en otros modelos fotoquímicos (Yung *et al.*, 1984). Teniendo en cuenta ese aporte de vapor de agua de origen meteorítico, y como consecuencia de OH, es posible alcanzar un equilibrio fotoquímico entre el CO y el CO₂ capaz de reproducir las abundancias relativas estratosféricas medidas para estos compuestos. Aunque el instrumento IRIS no detectó vapor de agua en la estratosfera de Titán, no se puede descartar su presencia. En un futuro no muy lejano, será posible detectar esta molécula en la atmósfera de Titán mediante instrumentos a bordo del ISO (“Infrared Space Observatory”) y por CIRS (“Composite Infrared Spectrometer”) a bordo de la nave espacial Cassini, instrumentos-experimentos diseñados de tal forma que la cantidad relativa de vapor de agua que se obtiene en los modelos fotoquímicos ($\sim 10^{-10}$ a 10^{-9}) esté dentro de los límites de detectabilidad de éstos. Ésto supondrá la confirmación de una hipótesis físicamente aceptable, y resaltará el papel que los modelos fotoquímicos juegan en el desarrollo tecnológico de la ciencia espacial.

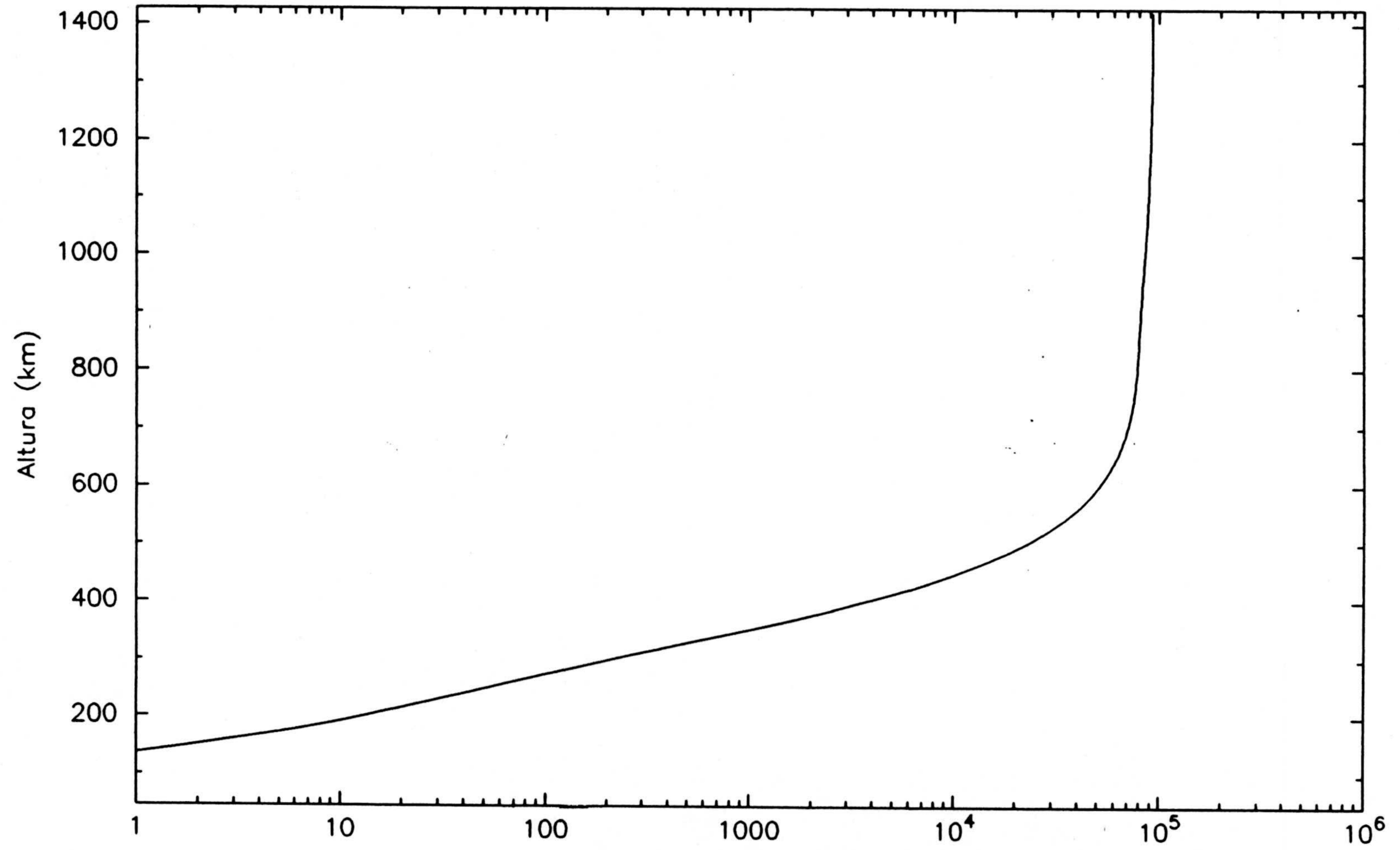


Fig. 4.2.1. Flujo entrante de vapor de agua (cm⁻² s⁻¹)

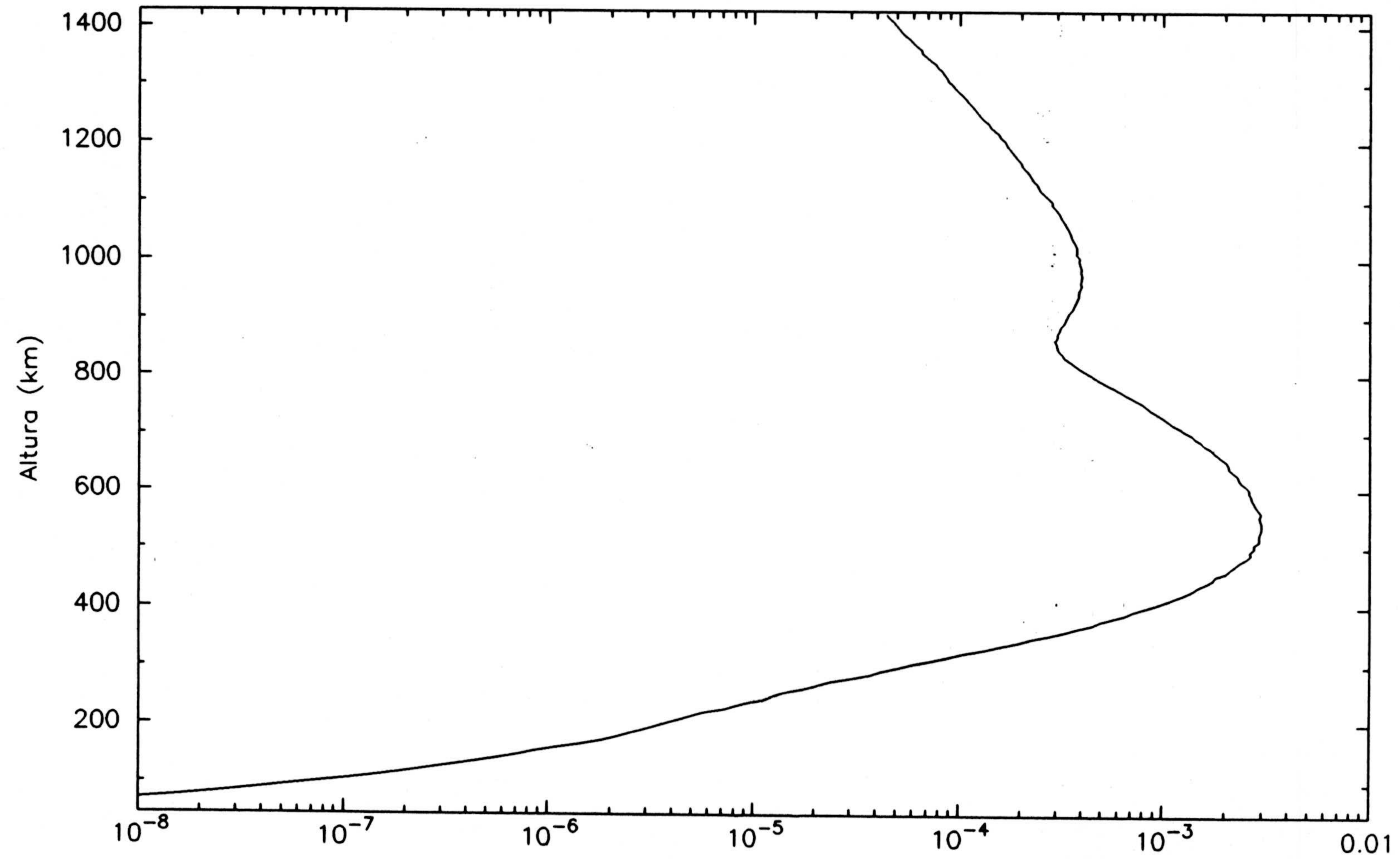


Fig. 4.2.2. Tasa de deposición de vapor de agua ($\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)

CAPÍTULO 5

PROCESOS DE TRANSPORTE

La concentración de partículas de compuestos químicamente estables en un determinado nivel atmosférico, depende tanto del balance que existe entre la producción y la pérdida química, como del efecto de los procesos de transporte que actúan en ese nivel: difusión molecular y turbulenta.

La difusión molecular se produce debido al efecto de las fuerzas gravitacionales y de los gradientes de presión, que actúan sobre los distintos componentes atmosféricos, provocando el ascenso a las capas superiores de los elementos más ligeros. El movimiento relativo de difusión de unos componentes en otros, se ve frenado por las colisiones entre los constituyentes, siendo éstas más abundantes en niveles atmosféricos bajos, donde la concentración es mayor y por lo tanto, la velocidad es menor o la difusión molecular es menos efectiva. Cuando para cada elemento el gradiente de presión y la aceleración de la gravedad están equilibrados, la atmósfera se encuentra en equilibrio difusivo y en ese caso cada constituyente se distribuye de acuerdo con su escala de altura individual, o lo que es lo mismo, el gas se distribuye de acuerdo a su masa molecular media.

Por otra parte, la difusión turbulenta está asociada al gradiente de concentración relativa y al gradiente vertical de temperatura, que determina la estabilidad de la atmósfera. Para un gradiente térmico negativo, la atmósfera es inestable y los movimientos verticales se producen espontáneamente, eliminando las inhomogeneidades en la composición. Los fenómenos de mezcla son entonces rápidos, llegando a producirse, en algunos niveles de la atmósfera, la mezcla total y los elementos se distribuyen de acuerdo con la escala de altura de la atmósfera, lo que implica una abundancia relativa constante. En el caso de una atmósfera estable, el gradiente de temperatura es positivo o nulo, los movimientos verticales se inhiben y el transporte de masa resultante de estos procesos se produce lentamente entre las distintas alturas.

Los dos procesos descritos son competitivos, y dependiendo de cuál sea el

dominante, turbulento o difusión molecular, nos encontraremos con una atmósfera perfectamente mezclada en la que la masa molecular media no varía con la altura, o una región en la que la distribución con la altura de los compuestos pesados decrece más rápidamente que la de los ligeros, y consecuentemente, la masa molecular media de la atmósfera, también disminuye. Estas regiones son llamadas homosfera y heterosfera, respectivamente. La zona de transición entre ambas es amplia y presenta unas características físico-químicas especiales, que la hacen muy compleja.

5.1 Difusión molecular

El coeficiente de difusión molecular D_i , depende de las propiedades moleculares de los distintos gases, siendo distinto para cada constituyente, mientras que el coeficiente de difusión turbulenta, K , es una cantidad empírica igual para todas las especies, puesto que representa los movimientos verticales medios de la atmósfera.

El coeficiente de difusión D_i se calcula de acuerdo con la solución de Chapman-Enskog, admitiendo el modelo de potencial intermolecular de esferas rígidas (ver por ejemplo, Chapman y Cowling, 1970), según la expresión:

$$D_i = \frac{H_i g}{\sum_{j \neq i} n_j S_{ij}} \quad (5.1.1)$$

$$S_{ij} = \frac{16}{3} \frac{\mu_{ij}}{m_i} \rho_{ij}^2 \left(\frac{\pi k T}{2 \mu_{ij}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.1.2)$$

donde ρ_{ij} es la suma de los radios cinéticos de ambas moléculas, μ_{ij} es la masa reducida, m_i es la masa molecular del constituyente i -ésimo, k es la constante de Boltzmann y g es la aceleración de la gravedad

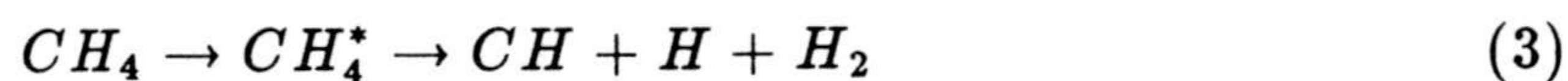
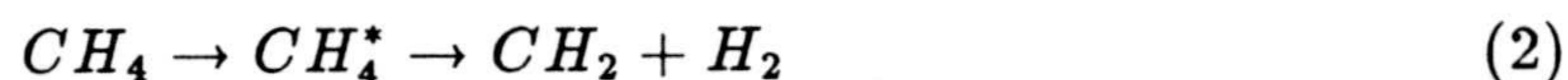
El valor de D_i para algunos compuestos se muestra en la Fig. 5.1.1. El coeficiente de difusión mayor corresponde al H, con un valor igual a $2.33 \times 10^{11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 1426 km, lo que es consecuente con el hecho de ser el constituyente más ligero. Para el H_2 , se obtiene un valor de $9.5 \times 10^{10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. El compuesto más pesado, C_4N_2 , presenta valores menores del coeficiente de difusión molecular, y en la alta atmósfera éste está comprendido entre 8.27×10^7 y $8.67 \times 10^9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ en el intervalo de altura comprendido entre 1000 y 1426 km. En anteriores modelos fotoquímicos (Allen *et al.*, 1980; Yung *et al.*, 1984), estos coeficientes se habían

calculado según la expresión general

$$D_i = \frac{A T^{-\alpha}}{n}$$

donde n es el número total de partículas y A y α son constantes establecidas para distintos gases que difunden en N_2 , O_2 o en H_2 y que reproducen valores exactos (Mason y Marrero, 1970; Banks y Kockarts, 1973). Sin embargo, al no existir estudios hechos sobre la difusión de muchos compuestos, se asumió que éstos son iguales a otros ya estudiados.

Un conocimiento exacto de estos valores es importante en el estudio de cualquier atmósfera planetaria, pero en el caso de Titán, lo es aún más, si cabe. La existencia de altas concentraciones de hidrocarburos insaturados se explica en base a la ausencia de cantidades apreciables de H o de H_2 , que inhiben la hidrogenación de los enlaces del carbono. Estudios en laboratorio sobre formación de compuestos orgánicos en una mezcla de N_2 y CH_4 , a la que se bombardea con electrones energéticos o se irradia con radiación UV, muestran una importante producción de H_2 y una dependencia de la cantidad de compuestos complejos sobre el escape del hidrógeno molecular. Así, la eficiencia de producción de HC_3N , C_2H_2 y CH_3CN aumenta en varios órdenes de magnitud cuando se simula el escape del hidrógeno molecular (Bossard *et al.*, 1983). En ausencia de N_2 , la concentración de CH_4 no varía cuando se permite o no un flujo de escape de H_2 . La explicación de este hecho podría estar basada en el siguiente esquema fotoquímico:



UNIVERSIDAD DE GRANADA
COMISION DE DOCTORADO
6 SET. 1993

209

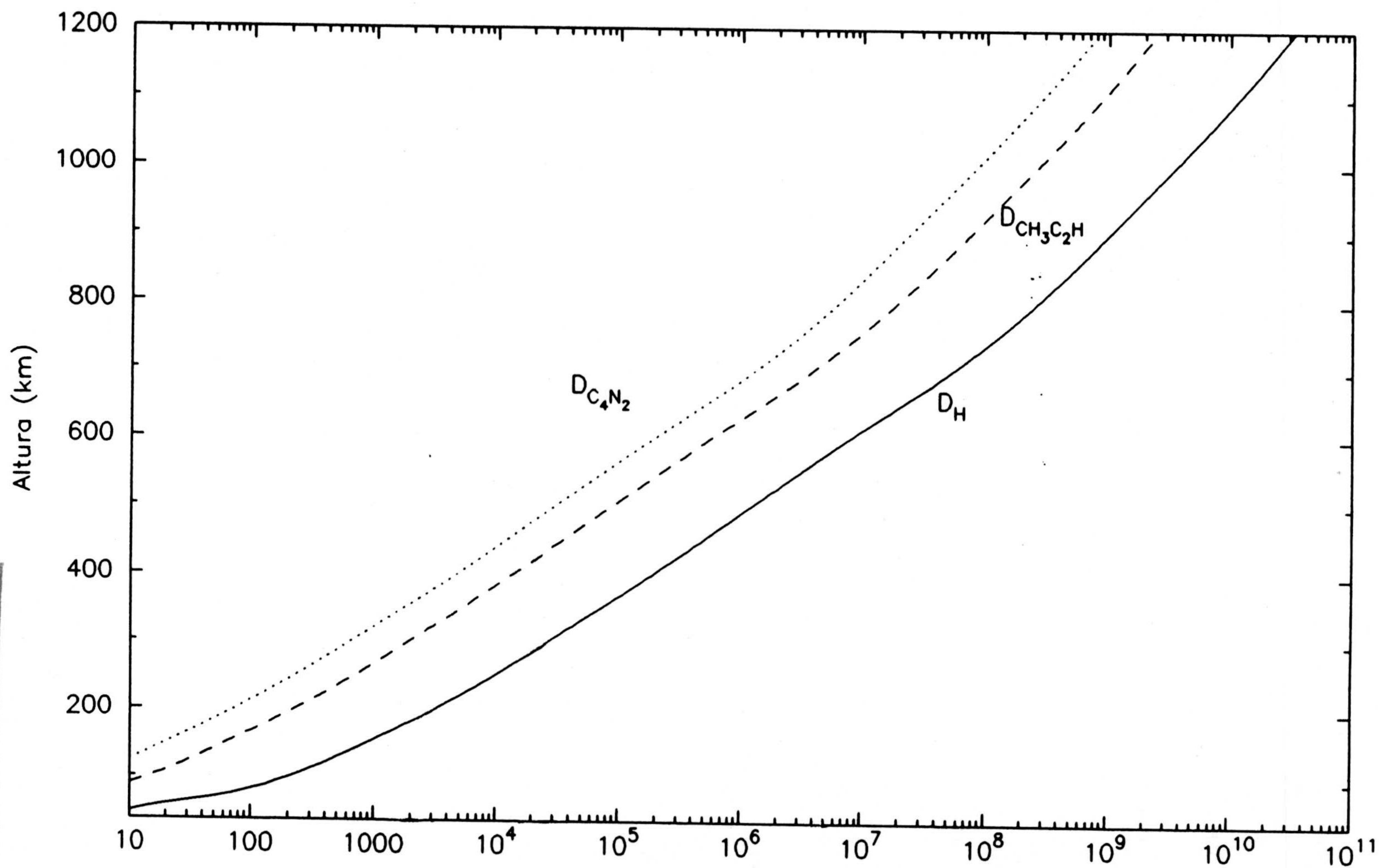
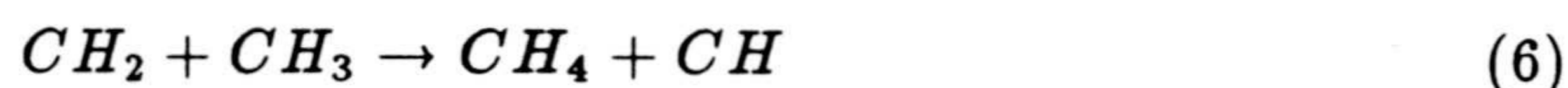


Fig. 5.1.1. Coeficientes de difusión molecular ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

(siendo CH_4^* alguno de los estados excitados del metano). Por otro lado las recombinaciones siguientes dan como resultado la re-formación de metano,



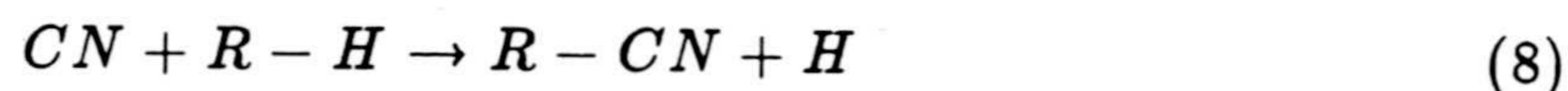
donde (5) es despreciable como lo demuestra el hecho de que considerando o no escape de H_2 , la concentración de metano se mantiene inalterada. Sin embargo, en presencia de N_2 la desaparición de metano es rápida y está asociada a que:

a) existe una formación de grandes cantidades de productos que contienen al radical CN, y

b) la restauración de CH_4 a partir de reactivos del tipo CN-R, donde R denota cualquier cadena de hidrocarburos con un enlace libre, es poco probable.

Cuando una mezcla de $\text{N}_2\text{-CH}_4$ es bombardeada con electrones energéticos, los principales productos orgánicos son C_2H_2 y HCN, sin mostrar variaciones importantes cuando el hidrógeno molecular sufre escape. También se detectan C_2H_6 , C_3H_8 , hidrocarburos insaturados como $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$, C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_2 , n- C_4H_{10} , y otros compuestos nitrogenados como C_2N_2 , HC_3N y CH_3CN . Aunque se detectan hidrocarburos con cinco átomos de carbono e hidrocarburos cíclicos, la concentración de los mismos es muy baja. Por otra parte, la producción de NH_3 solamente tiene lugar cuando el H_2 no escapa, y eso, junto con teorías que tratan de explicar la formación y posesión de atmósfera por los planetas y satélites (véase Introducción), podría explicar por qué en la atmósfera de Titán no existe ese compuesto, mientras que en las de Júpiter o Saturno, planetas cuya composición atmosférica está dominada por H_2 en proporciones del 90 y 97% y cantidades módicas de CH_4 (0.2%), presentan NH_3 en una abundancia relativa igual al 0.03%. Además, la producción

de compuestos C_3-R es mucho mayor cuando el H_2 escapa, al igual que la del diacetileno, C_4H_2 . Este efecto se acentúa sobre todo en el HC_3N , debido a la mayor concentración de CN que no se reduce por la reacción con H_2 , permitiéndose procesos del tipo:



donde R , en el caso del cianoacetileno, es el radical $CH\equiv C-$. Todos estos experimentos, llevados a cabo en laboratorio y no en las condiciones físicas de presión y temperatura existentes en la atmósfera de Titán, aunque no son directamente extrapolables, demuestran la importancia que el flujo de escape del H_2 tiene en los procesos fotoquímicos de las atmósferas reductoras y con compuestos orgánicos muy insaturados. Así, es posible explicar, desde el origen de éstos hasta su presencia continuada a lo largo de la evolución de la atmósfera de Titán con concentraciones relativas elevadas.

5.2 Escape de H y H₂. Formación del toro

La existencia de un toro de H y de H₂ rodeando a Saturno y a Titán se puede explicar en base al escape de estas dos especies. McDonough y Brice (1973) apuntaron que la mayor parte del hidrógeno que escapa de la atmósfera de Titán queda gravitacionalmente ligado a Saturno y puede dar lugar a una estructura toroidal en torno al planeta. La estimación de la densidad que dieron estos autores estaba comprendida entre 1 y 10³ átomos o moléculas cm⁻³. La densidad y distribución espacial exacta del hidrógeno dentro del toro es función del flujo de escape atmosférico, del radio, de la temperatura de la exosfera y del tamaño y magnitud de la magnetosfera de Saturno, la cual, a través de colisiones de partículas cargadas con H constituye una zona de pérdida efectiva de H y de H₂. Una detección marginal del toro de hidrógeno de Titán se hizo en 1976 y 1977 desde el satélite Copérnico en órbita alrededor de la Tierra (Barker, 1977 y Barker *et al.*, 1980). Posteriormente, en 1980, en el encuentro del vehículo espacial Pioneer 11 con Saturno, se confirmó la existencia de esta nube de gas y se pudo determinar sus dimensiones (Judge *et al.*, 1979; 1980): extensión vertical igual a 3 R_S (radios saturnianos) y simétrica con respecto al plano del satélite y una extensión angular a lo largo de la órbita de, al menos, 5 R_S desde el disco de Titán. La extensión angular indica que el hidrógeno está definitivamente en torno a Saturno, ya que la región dentro de la cual el campo gravitacional del satélite domina al del planeta, tiene 0.88 R_S. Por lo tanto, puede preverse la existencia de un toro completo dada la larga vida del hidrógeno atómico en el entorno del satélite. Los primeros modelos para la nube toroidal de gas eran bastante simplificados. En ellos no se consideraban colisiones de los gases que escapan y solamente se analizaba la trayectoria de las partículas (McDonough y Brice, 1973; Dennefeld, 1974), y de esta forma, la densidad media de gas viene dada por:

$$n = \frac{Q\tau}{V} \quad (5.2.1)$$

donde V es el volumen de un toro angularmente simétrico, Q es el número de moléculas o átomos que escapan cada segundo y τ es la vida química del gas que orbita en el entorno planetario. Q se puede expresar como

$$Q = \Phi S \quad (5.2.2)$$

donde Φ es el flujo de escape y S es la superficie emisora del satélite. Con un volumen del toro del orden del cubo del radio orbital de Titán, se obtiene una concentración de H en el intervalo $1-10^3 \text{ cm}^{-3}$, donde se ha considerado una velocidad de escape igual a 1.4 km s^{-1} , $V = 1.7 \times 10^{33} \text{ cm}^3$, $Q = 2 \times 10^{26}$ a $4 \times 10^{29} \text{ s}^{-1}$, $\Phi = 2.5 \times 10^8$ a $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $\tau = 1 \times 10^7 \text{ s}$ (típico de la interacción con la magnetosfera co-rotante de Saturno). Posteriormente, Dennefeld (1974), fijando la velocidad de escape en 1.5 km s^{-1} para poder conocer la extensión angular de la estructura y una vida de $1.5 \times 10^8 \text{ s}$ (típica de procesos de fotoionización e intercambio de carga por interacción con el viento solar), $V = 1.5 \times 10^{35} \text{ cm}^3$, $Q = 1.5 \times 10^{28} \text{ s}^{-1}$ y $\Phi = 1.9 \times 10^{10}$, obtuvo una densidad media igual a 15 cm^{-3} . Estos modelos tienen en común las siguientes hipótesis simplificadoras:

- a) la nube es químicamente estable, y
- b) el satélite puede ser tratado como un punto sin masa.

La consecuencia de a) es que no se realiza un estudio profundo de simetría angular de la estructura toroidal del gas en torno al planeta central. La consecuencia de b) es el desprecio del campo gravitatorio del satélite y eso puede ser válido en el caso de emisión de gas a muy alta velocidad o en el caso de satélite poco masivo. En el estudio desarrollado por Smyth (1981), estas dos hipótesis fueron eliminadas. En su modelo, los parámetros esenciales son:

- a) la vida de los átomos de hidrógeno en el entorno de Saturno,
- b) el flujo de escape de H del satélite,
- c) el radio de la exosfera, y
- d) la velocidad media de emisión de las partículas.

El valor numérico para éstos son: 2×10^7 s (5600 horas), 3×10^9 $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, 5000 km (2425 km sobre la superficie), 2 km s^{-1} (lo que implica una velocidad de escape a $0.88 R_S$ igual a 1 km s^{-1} y que es un valor representativo, ya que no se conoce la distribución de velocidad operativa en la exosfera de Titán, pero se supone que existe una distribución anisótropa ya que hay interacción entre la magnetosfera del planeta y la atmósfera del satélite). Los resultados de este modelo se pueden ver en la Fig. 5.2.1a. La nube es casi circularmente simétrica, excepto en las cercanías del satélite, donde la densidad alcanza un máximo. La zona observada por Pioneer 11 se corresponde aproximadamente con la región donde la concentración alcanza el máximo. Esto nos sugiere que el fotómetro UV a bordo del vehículo espacial solamente detectó la parte más brillante del toro cerca del satélite. Este aumento es aún más pronunciado para una vida del H más corta (ver Fig. 5.2.1b). El aumento en la concentración del H es más lento cuando la vida química de este elemento es mayor que ese valor crítico, y el toro presenta una simetría cilíndrica perfecta.

El satélite Copérnico observó el toro de hidrógeno casi paralelo al plano del satélite, pudiéndose determinar contornos de brillo de éste. Haciendo uso de un valor del flujo de 3×10^9 $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, la intensidad en la zona más densa de la nube (cerca de Titán) está comprendida entre 150 y 400 rayleighs, mientras que si se considera un flujo de 1×10^9 $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, se reproduce una intensidad en el intervalo 50-170 rayleighs, ambos resultados en buen acuerdo con el límite inferior de observación de Copérnico, lo cual hace pensar que el conjunto de parámetros utilizados reproduce la realidad física del toro de H.

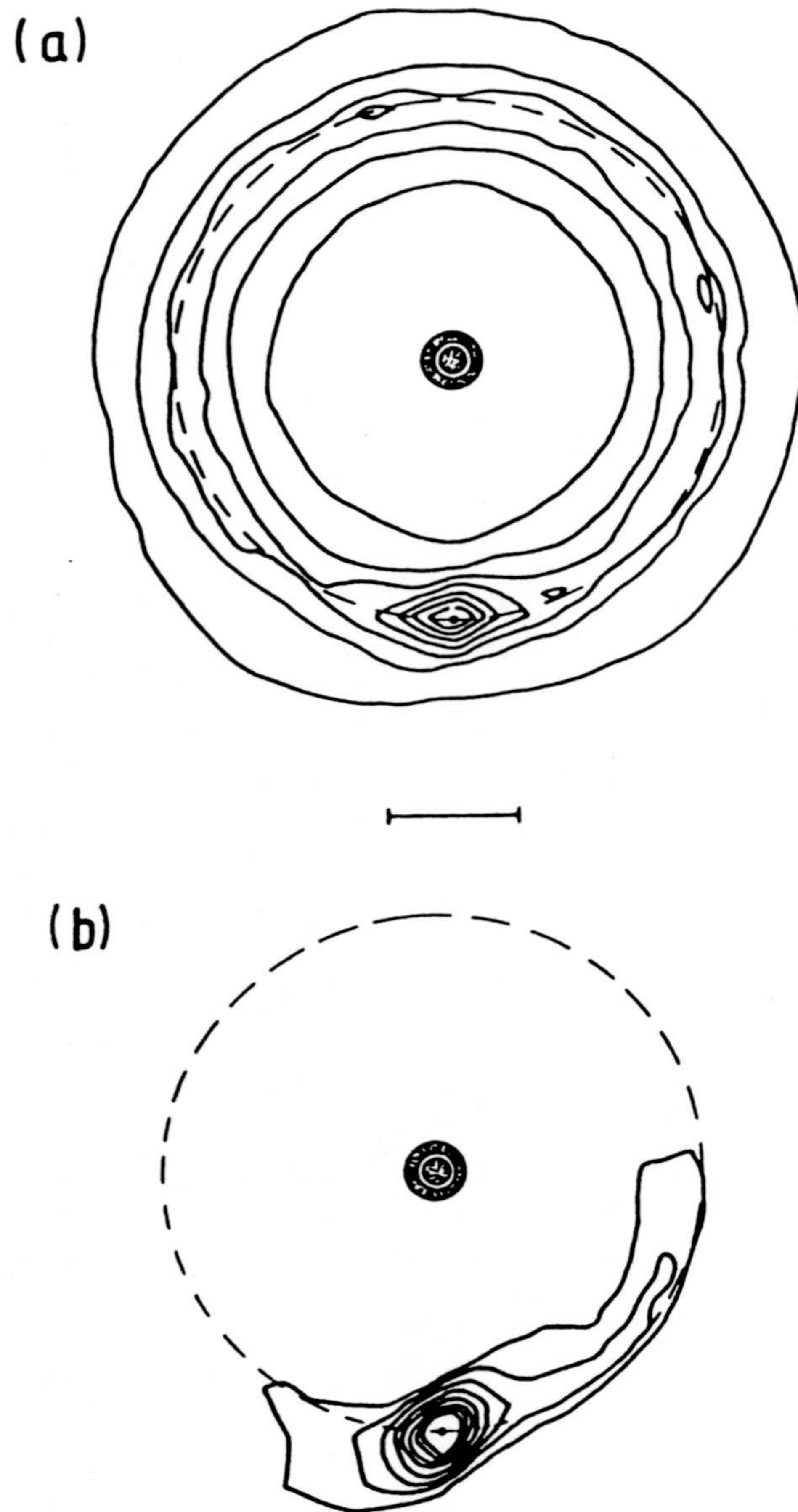
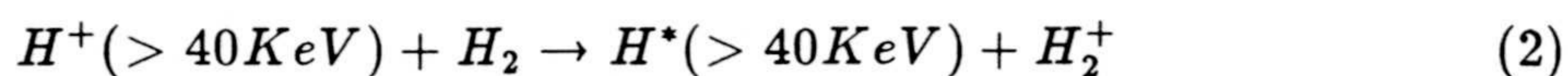
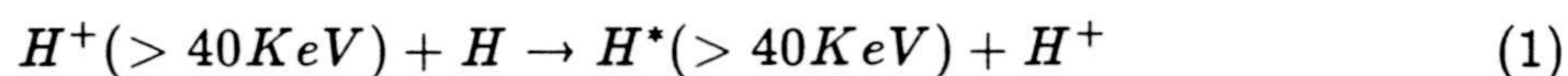


Fig. 5.2.1. Contornos de columnas integradas de densidad de H en el toro que rodea a Titán. (a) Vida media de ionización $t_1 = 2 \times 10^7$ s. (b) $t_2 = 1.44 \times 10^6$ s (Smyth, 1981).

El principal proceso de pérdida de estos átomos de hidrógeno es el intercambio de carga, ionización por impacto de electrones y fotoionización. La distribución que se observa depende del balance entre el aporte de la exosfera de Titán y la pérdida por los procesos ya mencionados.

Posteriormente, Ip (1984) hizo una estimación de la densidad del H_2 en la nube de hidrógeno atómico de Titán, ya que el escape de ambas especies en la exosfera del satélite es aproximadamente igual, y es posible que una apreciable cantidad de hidrógeno molecular no observada coexista con la de H. Considerando que la concentración de H es 20 cm^{-3} , y teniendo en cuenta procesos del tipo



como pérdida de H y H_2 , donde (2) es tres veces más efectivo que (1), obtuvo una concentración de H_2 menor o igual que 10 cm^{-3} .

Un análisis de la vida de los átomos de H en el toro (10^7 a 10^8 s) y de la frecuencia de colisión $\tau_c = \frac{1}{n\sigma v}$, donde σ es la sección eficaz de colisión y toma el valor $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ y v es la velocidad relativa de los átomos de H, se llega a la conclusión de que el toro de hidrógeno no se puede considerar como libre de colisiones ni con una distribución totalmente dominada por colisiones (Hilton y Hunten, 1988). Combinando las medidas de Voyager 1 y 2, se vio que el toro tiene un fino anillo con un aumento de densidad de 60 cm^{-3} dentro de 2 ó 3 R_S de la órbita de Titán, y que la densidad decrece rápidamente en la dirección radial exterior y vertical. Estos autores incluyeron una fuente adicional de H procedentes de Saturno, pudiendo de esa forma reproducir la intensidad en Lyman- α observadas por el UVS a bordo de ambos vehículos espaciales y de Pioneer 11. El modelo de Hilton y Hunten (1988) tiene en cuenta colisiones y procesos de

pérdida para el hidrógeno atómico, lo que, además de acercarse más a la realidad física del problema, les permitió establecer las siguientes conclusiones:

- a) se trata de un toroide con simetría azimutal excepto en las regiones cercanas a Titán,
- b) las variaciones de densidad están determinadas por la dinámica de las órbitas de los átomos de H y por los efectos colisionales, no siendo muy decisiva la vida química de éstos,
- c) un máximo de densidad se confina a 3 ó 4 R_S del satélite en dirección axial y a $\pm 1 R_S$ en la dirección vertical,
- d) existe una caída en la densidad a medida que nos alejamos de la órbita de Titán hacia Saturno debida a la interacción con la magnetosfera de Saturno y, finalmente,
- e) también se observa una disminución en la densidad cuando se trata de planos exteriores al del satélite, ya que los átomos de H despedidos de la exosfera de Titán deben tener una velocidad e inclinación adecuadas para poblar zonas distantes del plano de Titán, pero en ningún caso superan los 5 R_S .

En el caso de que las colisiones sean muy frecuentes, se observa un incremento de la concentración de hidrógeno en las zonas dirigidas hacia órbitas interiores respecto a la de Titán. Es este caso, los efectos dinámicos del problema son poco importantes. El aumento de concentración a medida que nos acercamos a Saturno fué sugerido, en principio, por Shemansky y Smith (1982, 1984) y por Shemansky *et al.* (1985) como debido al escape de H de Saturno, mas probablemente que de Titán. La disociación de H_2 por impacto de electrones energéticos da lugar a H con alta velocidad e inclinación apropiadas para poblar esa región del toro. Finalmente, este hecho fué teóricamente demostrado por Hilton y Hunten (1988), quienes llegaron a la conclusión de que el aumento significativo de la concentración de H cerca de Saturno es explicable simplemente por la presencia de átomos escapando del planeta.

De esta forma, es posible explicar tanto las observaciones de Voyager 1, cuya geometría de visión permite el estudio de un intervalo completo de la densidad en el plano del satélite y a distinta distancia de Saturno, como las de Voyager 2, que permiten analizar las variaciones de la densidad en dirección perpendicular al plano de Titán. El modelo de estos autores proporciona el valor de 1×10^{35} como el contenido total de átomos de hidrógeno, siendo la pérdida de Titán de $1 - 5 \times 10^{27} \text{ s}^{-1}$, dependiendo de la temperatura exosférica y de la densidad magnetosférica.

En un estudio muy reciente de Smyth y Marconi (1993), se revela que la presión de radiación del viento solar introduce una fuerza perturbadora a lo largo de la línea Sol-Saturno que rompe la simetría circular del toro. A lo largo de la vida de un átomo de H, esta aceleración puede alterar significativamente la distribución espacial de las órbitas de éstos.

En el modelo fotoquímico aquí desarrollado, se considera una velocidad de escape para el H y H₂ dada por la formulación de Jeans y que toma el valor 3×10^4 y $8.5 \times 10^3 \text{ cm s}^{-1}$, respectivamente. El flujo de escape obtenido para ambas especies es 6.4×10^9 y $2.9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Así, se obtiene una pérdida total de hidrógeno, tanto en forma atómica como molecular, de la atmósfera de Titán igual a $4.2 \times 10^{26} \text{ átomos s}^{-1}$ y $1.9 \times 10^{27} \text{ moléculas s}^{-1}$ valores que pueden estar dentro de las estimaciones dadas por Hilton y Hunten (1988), si tenemos en cuenta que estos autores consideran el escape de H o de H₂ a 2500 km de altura. En ese nivel atmosférico la aceleración de la gravedad es mucho menor que a 1432 km, lo que da lugar a velocidades de escape, para ambas especies, de 4×10^4 y $1.8 \times 10^4 \text{ cm s}^{-1}$, mayores que en la frontera superior de desarrollo de este trabajo. También, a esa altura, el predominio de especies muy ligeras, como son el hidrógeno atómico y molecular, es bien conocido y por tanto, combinando ambos hechos, se puede obtener un flujo de escape mayor y en un total acuerdo con los valores dados por estos autores.

5.3 Transporte turbulento

Para modelos unidimensionales de la atmósfera, el transporte turbulento se parametriza mediante un coeficiente, llamado coeficiente de difusión turbulenta, $K(z)$, que representa, junto con la verdadera difusión turbulenta, otros procesos dinámicos como ondas, mareas, torbellinos y movimientos a gran escala de circulación vertical. Aunque no existe mucha información sobre la difusión turbulenta en una atmósfera, si un esquema fotoquímico está razonablemente bien establecido, el estudio de las variaciones en un $K(z)$ empírico o calculado, permite determinar la concentración en función de la altura en buen acuerdo con la observaciones. En el caso de Titán, se tiene conocimiento sobre las abundancias relativas estratosféricas de los componentes minoritarios en la región ecuatorial, mientras que en el Polo Norte existe información sobre los perfiles verticales de éstas. En la estratosfera, el transporte turbulento y los procesos químicos son importantes, y por tanto, la determinación de un coeficiente de difusión turbulenta que dé lugar a concentraciones en acuerdo con las medidas disponibles constituye un objetivo primordial en el desarrollo de los modelos. En anteriores modelos fotoquímicos, como el de Allen *et al.* (1980), se tuvo en cuenta un coeficiente de difusión turbulenta basado en cálculos hechos para este parámetro en la atmósfera de Júpiter. Posteriormente, Smith *et al.* (1982) obtuvieron un perfil del coeficiente de difusión turbulenta haciendo uso de un esquema fotoquímico muy simple, suponiendo una temperatura constante en toda la atmósfera de Titán y despreciando la difusión molecular de todos los hidrocarburos a alturas inferiores a la homopausa. De esta forma, la localización de la homopausa fue fijada en 925 ± 70 km, con un valor para el coeficiente de difusión turbulenta igual a $1_{-0.7}^{+2} \times 10^8 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. El siguiente intento de conocer el coeficiente de difusión turbulenta en la atmósfera de Titán fue llevado a cabo por Yung *et al.* (1984). El análisis estaba basado en el de Smith *et al.* (1982) y es similar al realizado por Allen *et al.* (1981) para el caso de la atmósfera terrestre. La característica general del perfil obtenido por estos autores

es la presencia de dos discontinuidades forzadas por el hecho de intentar ajustar la abundancias relativas de los constituyentes minoritarios con las observaciones tomadas por el UVS y el IRIS a bordo de Voyager 1. Debido a las discrepancias entre los datos observacionales disponibles en aquellos años (Smith *et al.*, 1982) y los análisis más recientes de los espectros llevados a cabo por Coustenis *et al.* (1989a,b,c, 1991), es necesario realizar una revisión de su método. Así pues, y basado también en el análisis de Smith *et al.* (1982), Steiner y Bauer (1990) han desarrollado un método alternativo y mejorado cuando se compara con los anteriormente citados. Estos autores, haciendo uso de la abundancia relativa del metano en la termosfera y de los C₂-R en la estratosfera, considerando una temperatura media constante entre 75 y 1125 km igual a 125 K y difusión igual para todos los hidrocarburos, derivaron un coeficiente de difusión turbulenta que fija la homopausa del CH₄ entre 500 y 950 km, dependiendo de las condiciones de contorno que se usen en la resolución de la ecuación del transporte, aunque estos autores se inclinan por un K(z) tal que la turbopausa está localizada a los 660 km. Tanguy *et al.* (1990), mediante observaciones en longitudes de onda milimétricas, obtuvieron información sobre la distribución vertical del cianuro de hidrógeno en el intervalo de alturas comprendido entre 70 y 300 km. De estas medidas es posible inferir el valor de la escala de altura y mediante la aplicación de un sencillo modelo fotoquímico, estos autores indicaron que el valor del coeficiente de difusión turbulenta en esa región debía ser 20 veces menor que los que presentaban Yung *et al.* (1984).

Desde hace décadas, se acepta que el estudio de la distribución con la altura de los compuestos minoritarios es el procedimiento más fiable para deducir el valor de K(z). Así, para este modelo se ha calculado el perfil de K(z) mediante la integración de la ecuación de continuidad y movimiento acopladas de un constituyente minoritario (Rodrigo *et al.*, 1986, 1990, 1991), de tal forma que sea posible determinar qué valor del coeficiente de difusión turbulenta explica, de forma más

exacta, las observaciones existentes.

El flujo de difusión vertical puede venir dado por la expresión:

$$\Phi_t = -Kn \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{n_i}{n} \right) \quad (5.3.1)$$

donde n_i es el número de partículas de la especie i y n es el número total de partículas.

Así se obtiene

$$K = - \frac{\Phi_t}{n \frac{d}{dz} \left(\frac{n_i}{n} \right)} \quad (5.3.2)$$

expresión ya deducida por Lettau (1951) aplicando una teoría de turbulencia llamada de longitud de mezcla.

El flujo turbulento Φ_t se obtiene de la integración de las ecuaciones de continuidad y movimiento acopladas de la especie considerada:

$$\Phi_t(z) = \int_z^\infty (P_i - n_i l_i - \frac{\partial \Phi_m}{\partial z}) dz \quad (5.3.3)$$

donde P_i y l_i son la producción y pérdida específica química, respectivamente, de la especie i y Φ_m es el flujo molecular. Se supone que el flujo turbulento es nulo a alturas muy elevadas. El compuesto que se ha utilizado en este trabajo ha sido el acetileno. Aunque es químicamente muy activo, en el sentido en que está implicado en muchas reacciones químicas, su vida química es larga, con valores comprendidos entre 10^{11} s en la estratosfera y 10^8 s en la termosfera, excepto a

alturas inferiores a 70 km, donde, debido a procesos de condensación se reduce a 10^3 s. El método es aplicable en el intervalo de altura donde la difusión turbulenta predomina o, al menos, compite con los procesos de difusión molecular en la alta atmósfera o con los químicos en la baja atmósfera. Así, debido al pequeño tiempo de vida químico del acetileno por debajo de su nivel de condensación, es necesario usar valores extrapolados en niveles atmosféricos inferiores. Para limitar los valores del coeficiente de difusión turbulenta en la termosfera, se ha hecho uso de la información que existe sobre la abundancia del metano en esta región atmosférica. Debido a la larga vida química del metano, su razón de mezcla se debe, prácticamente, al balance entre la difusión molecular, representada por $D_i(z)$, y la turbulenta, representada por $K(z)$. El obtener un buen coeficiente de difusión turbulenta nos asegurará el poder reproducir la abundancia termosférica del metano, y, en última instancia, nos indicará el nivel de turbulencia que existe en la alta atmósfera de Titán.

La producción y pérdida química del C_2H_2 , necesarios para conocer el flujo turbulento en (5.3.3), se calculan teniendo en cuenta los procesos fotoquímicos descritos en el Capítulo 3. Para conocer Φ_m es también necesario conocer la estructura térmica de la atmósfera y se ha tenido en cuenta la misma utilizada en el modelo y que se muestra en la Fig. 2.1.4. El cálculo de Φ_t también requiere del conocimiento de los perfiles de concentración de los demás constituyentes de la atmósfera. Se han considerado los mismos que se introducen como condiciones iniciales del modelo y que están de acuerdo con las observaciones estratosféricas. El perfil de $K(z)$ así obtenido se muestra en la Fig. 5.3.1. Los valores calculados para el coeficiente de difusión turbulenta son válidos desde los 70 hasta los 300 km.

von Zahn *et al.* (1980) sugirió que la magnitud del $K(z)$ en las atmósferas de los planetas interiores se podía generalizar según la relación $K = A n^{-0.5}$, donde

A es una constante. Las distintas propiedades de las atmósferas de los planetas se revelan a partir del intervalo de número de partículas, para el cual esta expresión es válida. Posteriormente, Fricke *et al.* (1982) señalaron que la misma relación podría ser válida para la estratosfera de Júpiter y Yung *et al.* (1984) aplicaron este resultado en el caso de la estratosfera y mesosfera de Titán. La aplicación de esta fórmula a los resultados que aquí se muestran, nos permite calcular el valor de A , resultando un valor igual a 3.48×10^{12} en el intervalo comprendido entre 70 y 300 km, adoptándose los valores dados por esta ley a alturas inferiores a 70 km. Concentrándonos en la estratosfera, el valor de $K(z)$ obtenido a 200 km en este modelo es $\sim 2 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, frente a $1 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ dado por Yung *et al.* (1984), y a 300 km es $\sim 6 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a comparar con $\sim 4 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. En el intervalo de alturas considerado, el $K(z)$ calculado en este modelo es cerca de un orden de magnitud menor que el adoptado en modelos fotoquímicos anteriores, en buen acuerdo con los argumentos de Tanguy *et al.* (1990). Estos autores, analizando varios espectros de HCN y haciendo uso de un simple esquema fotoquímico, llegaron a la conclusión de necesitar valores del coeficiente de difusión turbulenta menores a los mostrados por Yung *et al.* (1984). Asimismo, Toon *et al.* (1992), mediante un modelo microfísico de formación de aerosoles llegaron a la conclusión de que el coeficiente de difusión turbulenta debía ser del orden de $10^8 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, a alturas superiores a 400 km, para poder explicar el coeficiente de extinción atmosférica observado por Rages *et al.* (1983). Sin embargo, a alturas inferiores a 150 km, era necesario considerar valores de $K(z)$ superiores a los dados por Yung *et al.* (1984), con el fin de reproducir los datos de albedo geométrico. Así pues, y como se verá posteriormente, el $K(z)$ obtenido en este trabajo, junto con un razonable esquema fotoquímico y un tratamiento de la condensación físicamente aceptable, es capaz de reproducir la variación con la altura de la razón de mezcla del cianuro de hidrógeno y del cianoacetileno, así como de la de todos los componentes minoritarios de la atmósfera de Titán. También, los valores de este coeficiente de difusión turbulenta están dentro de las estimaciones dadas por Toon *et al.* (1992)

y que son necesarias para reproducir, tanto las medidas de polarimetría, como las del albedo geométrico de la misma.

Para poder reproducir las abundancias de CH_4 y C_2H_2 en la termosfera, es necesario utilizar valores de $K(z)$ distintos a los dados por la expresión anterior. Un re-análisis de los datos del UVS realizado por Strobel *et al.* (1992), indica que la abundancia del metano en la termosfera ($8 \pm 3 \times 10^{-2}$) se reproduce únicamente si la homopausa está localizada entre 985 y 1100 km, dependiendo de su razón de mezcla en la tropopausa y de si Ar está presente o no en la atmósfera, y en qué proporción. El mejor acuerdo entre observaciones y las predicciones teóricas del modelo se obtiene cuando la abundancia relativa del metano y del argón son 2.6×10^{-2} y 1.4×10^{-2} , respectivamente, y cuando $K(z)$ en la termosfera está dado por

$$K(z) = 4 \times 10^8 \exp(0.625 \xi) \quad (5.3.4)$$

donde ξ es la altura del geopotencial normalizado cuando se mide relativo a la localización de la homopausa, dado por:

$$\xi = 1.76 \times 10^5 \frac{(z - z_0)}{r_0(r_T + z)} \quad (5.3.5)$$

$$r_0 = r_T + z_0 \quad (5.3.6)$$

donde z_0 es la altura a la que se localiza la homopausa y r_T es el radio de Titán (2575 km).

De esta forma, a los 900 km se obtiene un valor del coeficiente de difusión turbulenta igual a $3 \times 10^8 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, en perfecto acuerdo con el obtenido por Smith

et al. (1982), quienes analizando los datos del UVS establecieron la localización de la homopausa a 925 ± 70 km. Así pues, nos encontramos con dos regiones atmosféricas en las que los valores de $K(z)$ están perfectamente definidos: entre 40 y 300 km y entre 500 y 1432 km. En la mesosfera, se ha interpolado entre ambos perfiles mediante una expresión del tipo $K=B \exp(\beta z)$ con valores de los parámetros $B=360$ y $\beta = 2 \times 10^{-3}$, de forma tal que las concentraciones calculadas se mantengan dentro de los valores experimentalmente medidos. La Fig. 5.3.1 muestra los perfiles de $K(z)$ obtenidos por otros autores y el obtenido en este trabajo, junto con el del coeficiente de difusión molecular del metano. Hasta 400 km, el perfil obtenido en este trabajo es hasta un factor 2.6 mayor que el obtenido por Steiner y Bauer (1990), mientras que a alturas superiores, la diferencia es más importante siendo en la frontera superior del modelo, de dos órdenes de magnitud mayor. Por otra parte, si comparamos con el considerado por Yung *et al.* (1984), la diferencia es de casi un factor 10 en la alta estratosfera, y esta diferencia es menos acusada en la mesosfera. Como muchos autores ya han apuntado, las medidas del acetileno son difíciles de explicar, tanto por procesos fotoquímicos (Yung *et al.*, 1984), como mediante el análisis detallado y profundo de los espectros (Strobel *et al.*, 1992) por lo que es escasa la credibilidad de estos datos. No obstante, Yung *et al.* utilizaron un coeficiente de difusión turbulenta muy bajo en esa región atmosférica, sin conseguir, aún en ese caso, un buen acuerdo entre observaciones y las predicciones teóricas de su modelo. La consideración de valores de $K(z)$ muy bajos ($\sim 10^6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) en la termosfera implica, además de una baja localización de la homopausa (~ 600 km), una mayor efectividad de la difusión molecular a alturas inferiores. De esta forma, el acetileno, cuya masa molecular es igual a 26 u.m.a. (unidades de masa atómica), aumentaría su razón de mezcla en esos niveles atmosféricos. El uso de estos valores para $K(z)$ tiene una gran influencia en la abundancia del metano. Así, este constituyente, de masa molecular igual 16 u.m.a., también difundiría de forma más importante, con lo que su abundancia relativa aumentaría aún más que la del acetileno, debido al simple hecho de ser

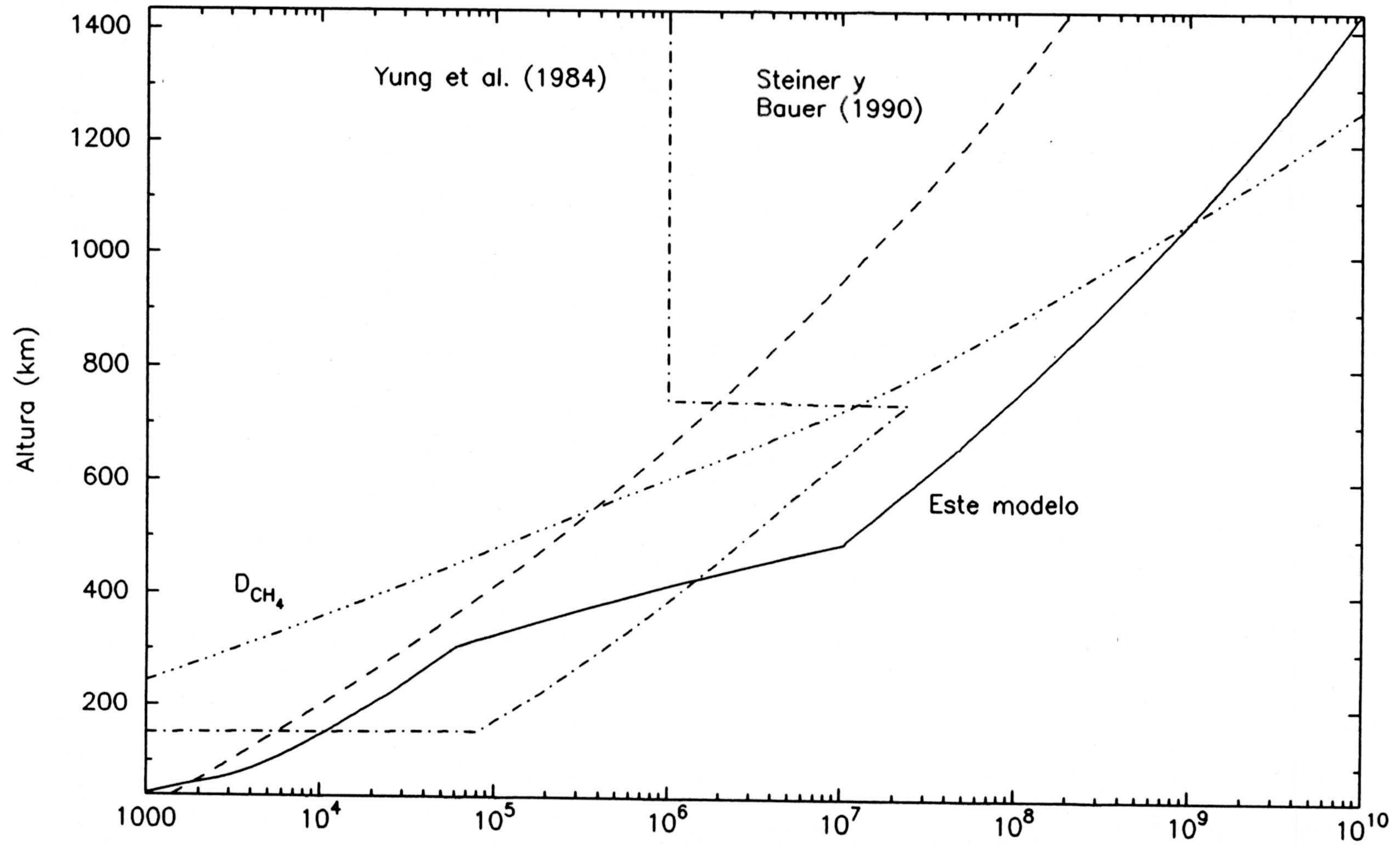


Fig. 5.3.1. Coeficientes de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

más ligero. En este caso, la concentración del C_2H_2 no experimenta el incremento necesario para reproducir las observaciones, mientras que la del CH_4 es 5 veces superior a la estimada en el análisis de los datos. Los análisis más recientes de éstos (Strobel *et al.*, 1992) indican de forma muy contundente la necesidad de valores del coeficiente de difusión turbulenta elevados para reproducir la concentración del metano. La implicación más directa de esta conclusión es la elevada localización de la homopausa para todos los compuestos, y en consecuencia, la concentración del C_2H_2 permanece baja y principalmente determinada por el valor de ésta en niveles atmosféricos inferiores a los termosféricos. Según los cálculos descritos en este modelo, la turbopausa está localizada entre 950 y 1100 km, en acuerdo con las predicciones de Strobel *et al.* (1992), pero a alturas superiores a las dadas por Yung *et al.* (1984) y Steiner y Bauer (1990).

La localización de la homopausa nos indica que la concentración de los compuestos minoritarios más estables en la atmósfera de Titan (metano, etano, propano, monóxido de carbono, dióxido de carbono y todos los compuestos nitrogenados) está prácticamente determinada por el transporte turbulento en alturas inferiores a ~ 900 ó ~ 1000 km, ya que los procesos químicos tienen poca importancia, como puede comprobarse al comparar el tiempo de vida químico (τ_{chem}) y el tiempo característico de difusión turbulenta (τ_t). A alturas superiores a 1000 km, la difusión molecular es el principal proceso que controla la abundancia de los constituyentes lo que fortalece nuestra consideración de equilibrio difusivo como condición de contorno en el límite superior de desarrollo del modelo. Este comportamiento se puede ver claramente cuando, por ejemplo, analizamos las variaciones con la altura del perfil de concentración de compuestos químicamente muy estables como son el C_3H_8 o el CH_4 , cuyo τ_t es superior en, al menos, 2 órdenes de magnitud al τ_{chem} . La abundancia relativa de ambos hidrocarburos se mantiene constante en alturas inferiores a ~ 800 km, mientras que en niveles atmosféricos superiores, es la difusión molecular la que determina su comportamiento. No se puede decir

lo mismo del metil radical, acetileno, etileno, metil acetileno y diacetileno a pesar de ser compuestos químicamente estables, su vida química es del mismo orden de magnitud que el tiempo característico de difusión turbulenta, hecho que provoca competitividad de ambos procesos y no presentan una razón de mezcla constante con la altura. Los compuestos totalmente inestables, con τ_{chem} varios órdenes de magnitud más bajo que el tiempo característico de cualquier proceso de difusión, deben las variaciones de su concentración con la altura únicamente a los procesos químicos de producción y pérdida.

Los modelos fotoquímicos de la atmósfera de Titán son muy sensibles a los valores de $K(z)$, tal y como se observa cuando se efectúan variaciones sobre este parámetro. De forma general, una turbulencia mayor está asociada con una atmósfera perfectamente mezclada hasta niveles más altos y con concentraciones menores para aquellos compuestos que condensan. Ello se debe a que:

- a) una turbulencia efectiva tiende a mantener la abundancia relativa de los distintos constituyentes constante con la altura,
- b) el τ_t es mayor que el τ_{chem} , y
- c) la concentración a alturas inferiores al nivel de condensación se reduce en varios órdenes de magnitud.

La combinación de estos tres hechos da lugar a una abundancia relativa baja, principalmente determinada por el valor que tiene en alturas inmediatamente inferiores a las del nivel de condensación, ya que los procesos químicos de producción no son lo suficientemente efectivos. De esta forma, apenas se observan gradientes en las razones de mezcla a alturas inmediatamente superiores a aquellas donde tiene lugar la condensación y, consecuentemente, las concentraciones obtenidas no están de acuerdo con las observaciones, siendo muchos menores que estas últimas.

Si por el contrario se consideran valores de $K(z)$ menores en un factor 10, la estructura de la atmósfera sigue siendo dominada por el transporte turbulento, ya

que esa disminución no es lo suficientemente importante como para permitir que los procesos químicos determinen la estructura de la baja y media atmósfera. En este caso, las concentraciones relativas de los compuestos minoritarios de la atmósfera de Titán presentan más variaciones con la altura, aunque aún es posible intuir la tendencia a una atmósfera bien mezclada. No obstante, los valores obtenidos no son compatibles con las medidas de que se disponen en la estratosfera, mientras que en la termosfera, el metano presenta una concentración relativa superior a la observada en un factor ~ 3 .

Un análisis más detallado de la influencia de las variaciones de $K(z)$ sobre las concentraciones de los distintos componentes de la atmósfera de Titán, se podrá ver en el Capítulo 6, donde también se estudiará su conexión con los cambios en el sentido del flujo y los procesos fotoquímicos.

CAPÍTULO 6

ANÁLISIS DE LAS CONCENTRACIONES

6.1 Hidrocarburos

Desde las primeras observaciones de Titán desde tierra y a partir de los posteriores análisis de los datos proporcionados por Voyager 1 y 2, se conoce que el metano es un constituyente de la atmósfera de Titán. Aunque en un principio se creyó que éste era el mayoritario, posteriormente, al comprobar que la masa molecular media de la atmósfera está en torno a 28 u.m.a., quedó claramente establecida su presencia como compuesto minoritario.

A partir del análisis simultáneo de los datos proporcionados por el experimento de radio-ocultación y el espectro a $7.7 \mu\text{m}$ tomado por el IRIS, se puede extraer información sobre la estructura térmica y la abundancia relativa de N_2 - CH_4 -Ar entre la superficie y ~ 200 km. La abundancia relativa máxima del metano en la estratosfera depende de la temperatura en la tropopausa, la cual, a la vez es función de la composición. Lo único que se conoce con una relativa seguridad es que ésta no puede exceder 3.4×10^{-2} (Lellouch *et al.*, 1989). Si argón no está presente, el máximo se reduce a 1.7×10^{-2} . Las limitaciones que existen en la estructura térmica estratosférica y la abundancia de los constituyentes ya se han presentado en el Capítulo 2.

Así pues, aunque el valor exacto en la concentración de CH_4 en la troposfera no está unívocamente definido, sí se cuenta con un pequeño intervalo de valores observacionales que intentar reproducir en un modelo teórico. En el trabajo desarrollado en esta memoria se ha considerado que el argón existe en la atmósfera de Titán con una abundancia relativa igual a 1.4×10^{-2} , lo que limita la cantidad de metano en la tropopausa al valor 2.6×10^{-2} (Strobel *et al.*, 1992). Debido a la gran estabilidad química de este constituyente, su concentración, o lo que es lo mismo, su abundancia relativa está determinada por transporte turbulento hasta los 900 km, aproximadamente, y por difusión molecular en niveles atmosféricos superiores. La producción química de este hidrocarburo tiene lugar principalmente

mediante la reacción R5, reacción de recombinación de metil radical (uno de los productos de la disociación catalítica del CH_4) con hidrógeno atómico en presencia de un tercer cuerpo, en casi la totalidad de la atmósfera, aunque hay que distinguir algunas regiones donde no ocurre así (ver Fig. 6.1.1). Entre 100 y 400 km, la mayor contribución procede de R61, mientras que a partir de 900 km es debida a la fotodisociación del etano (J4c). En la reacción R61 están involucrados metil radical y C_2H_3 y aunque el primero no es muy abundante en la estratosfera, el vinil radical presenta en esa región su máxima concentración, disminuyendo drásticamente a alturas superiores. Además, hay que tener en cuenta que se trata de una reacción rápida. A alturas inferiores a 100 km y entre 400 y 850 km, la producción es controlada por R5. El hecho de tratarse de una reacción a tres cuerpos, asegura una gran efectividad en regiones de presión elevada. El máximo de producción que se observa a los 600 km tiene una clara explicación: la localización de la mesopausa a esa altura provoca un aumento del coeficiente de la reacción (ver Tabla 3.3.1), lo que unido al progresivo aumento en la concentración de H y CH_3 , da lugar a ese crecimiento y al máximo mencionado. Cuando la altura es mayor que 850 km, las altas temperaturas termosféricas y el descenso en la presión, hacen que R5 deje de ser efectiva, siendo ahora la fotodisociación del etano la que ocasiona, fundamentalmente, la re-formación de metano.

La pérdida química de este constituyente es principalmente debida a su fotodisociación, la cual es importante desde la exosfera hasta los 700 km (ver Fig. 6.1.2). A alturas inferiores, la reacción con C_4H (R25) y con C_2H (R18), suponen los procesos de pérdida dominantes. Ambas reacciones se ven favorecidas por las altas temperaturas estratosféricas, y como ya se dijo en el Capítulo 3, la disociación del metano ocurre a través de ciclos, en los que los catalizadores son C_2H y C_4H .

Comparando la producción integrada de CH_4 en toda la atmósfera (2.14×10^7

$\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) con la pérdida integrada ($8.50 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), resulta que si no hay una fuente adicional de metano en la atmósfera, este compuesto habría desaparecido en 2.8×10^6 años, período de tiempo mucho menor que la edad de Titán (4.5×10^9 años). El hecho de que aún hoy se detecte este constituyente en cantidades apreciables como minoritario más abundante, apoya la hipótesis de la existencia de una reserva superficial o incluso interior (Tyler *et al.*, 1981; Sagan y Dermott, 1982; Flasar, 1983; Lunine, 1990, 1993; Lara *et al.*, 1993a). Esta reserva podría ser, tanto un océano de etano-metano, con otros solutos disueltos, que evapora cierta cantidad de CH_4 , como material sólido que se está aún degasificando.

La respuesta dinámica a estos procesos químicos es un importante flujo ascendente desde la tropopausa hasta ~ 600 km para compensar la pérdida química que tiene lugar en ese intervalo de alturas. A partir de la mesopausa, y debido al aumento progresivo en la razón de mezcla, el sentido del flujo se invierte con la finalidad de mantenerlo constante y con valores similares a los de regiones atmosféricas inferiores (ver Figs. 6.1.3 y 6.1.4). El perfil de la abundancia relativa, en función de la altura, que se obtiene según el modelo aquí presentado, se puede ver en la Fig. 6.1.5, donde el valor en la estratosfera, 2.6×10^{-2} , está en acuerdo con el valor observacional de Samuelson *et al.* (1981) y se encuentra dentro de los distintos intervalos que lo limitan, tanto debido a la temperatura, como a la composición en la estratosfera (Lellouch *et al.*, 1989). El poder disponer de información sobre la abundancia relativa de este constituyente en la termosfera, nos ha ayudado a definir un coeficiente de difusión turbulenta capaz de explicar las medidas existentes (ver Capítulo 5). En la Fig. 6.1.5 se muestra también una comparación entre la predicción teórica y aquella deducida a partir de datos del UVS (Strobel *et al.*, 1992). El resultado teórico está dentro de 2σ , siendo σ el error asociado a la medida. La diferencia podría deberse al diferente perfil térmico (modelo A de Yelle, 1991) usado por estos autores para analizar los espectros de ocultación solar obtenidos por el UVS, y aquél tenido en cuenta en este trabajo

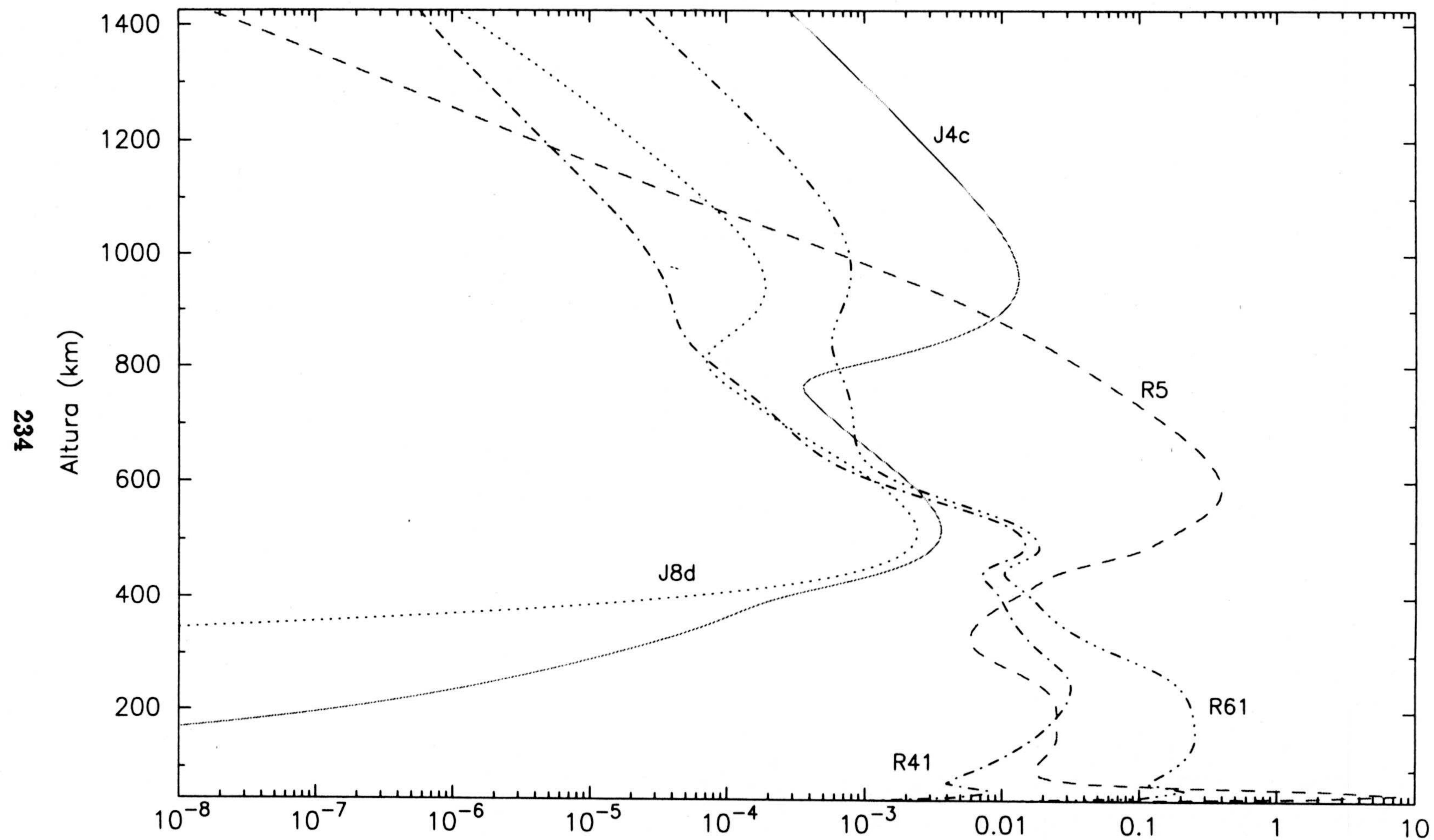


Fig. 6.1.1. Producción de CH_4 ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$)

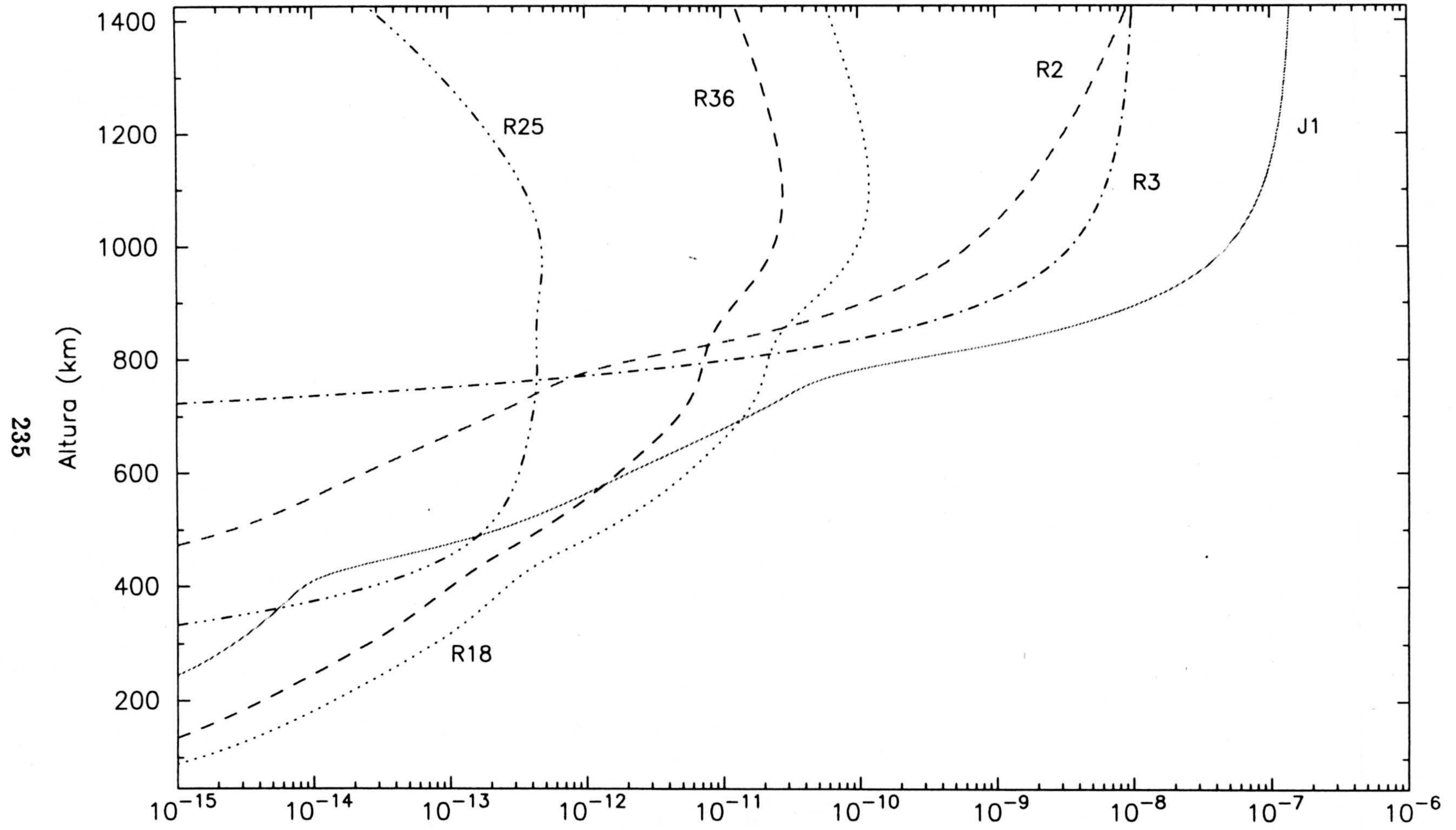
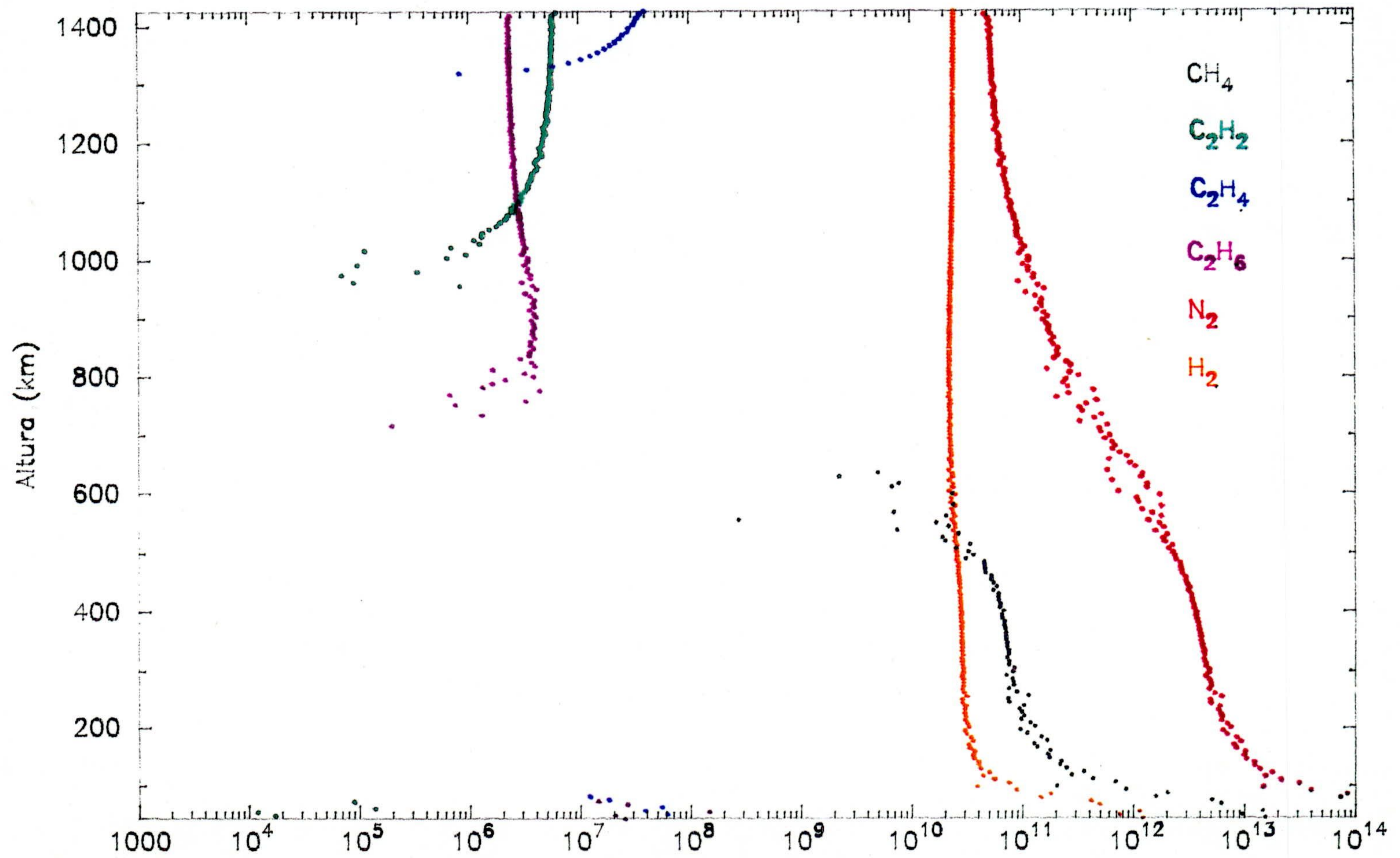
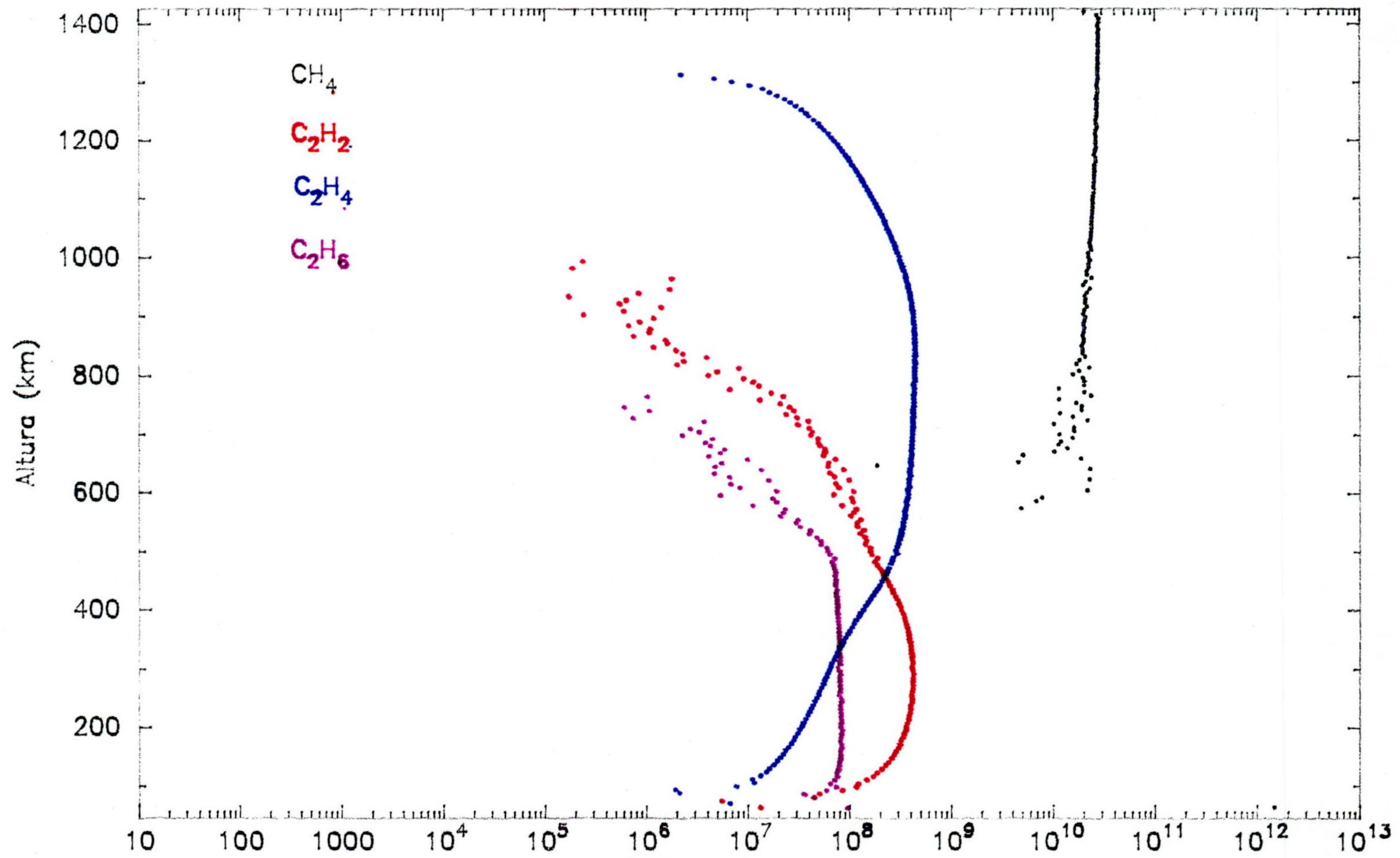


Fig. 6.1.2. Pérdida específica de CH₄ (s⁻¹)

Fig. 6.1.3. Flujos ascendentes (cm⁻² s⁻¹)

Fig. 6.1.4. Flujos descendentes ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)

(modelo J de Yelle, 1991). La principal diferencia entre ambos tiene lugar en alturas superiores a la mesopausa, siendo el perfil A más frío que el J en, al menos, 10 K. La temperatura más baja significa una difusión molecular menos efectiva, por lo que la razón de mezcla permanecería constante hasta niveles más elevados permitiendo que la misma fuese menor.

En los espectros tomados por Voyager 1, superpuestos al continuo de opacidad en la tropopausa causado por CH_4 y N_2 , se encuentran dos características a 360 y 600 cm^{-1} que se corresponden con una línea de absorción de H_2 . El ajuste de dicha opacidad requiere una abundancia relativa de este compuesto igual a $2 \pm 1 \times 10^{-3}$, resultado que es, básicamente, independiente del modelo estratosférico que se considere (Samuelson *et al.*, 1981). La enorme estabilidad química de este compuesto asegura un perfil de abundancia relativa prácticamente constante y con valores ligeramente crecientes con la altura. Estos valores están comprendidos entre 2×10^{-3} en la tropopausa, y 4.9×10^{-3} a los 900 km, nivel a partir del cual su razón de mezcla aumenta hasta llegar a 9.1×10^{-3} en la frontera superior del modelo (ver Fig. 6.1.5). El escape térmico que sufre en la región alta de la atmósfera es consistente con el flujo necesario para explicar las estimaciones de densidad de esta especie en el toro que rodea a Saturno y Titán (ver Capítulo 5).

La producción química del hidrógeno molecular está principalmente controlada por los distintos procesos de fotodisociación de los demás hidrocarburos y por R33 (ver Fig. 6.1.6). Existen dos zonas claramente diferenciadas de actuación de cada uno de ellos. A alturas superiores a 800 km, la fotodisociación del metano, en los canales J1b y J1c, es la mayor contribución, mientras que en niveles atmosféricos inferiores, la rápida reacción de C_4H_3 con H asegura una eficaz formación de hidrógeno molecular. C_4H_3 es un compuesto inestable muy abundante en la baja termosfera, mesosfera y estratosfera como consecuencia de una efectiva formación a partir de R32 y R64 y una pobre pérdida química debida a R33

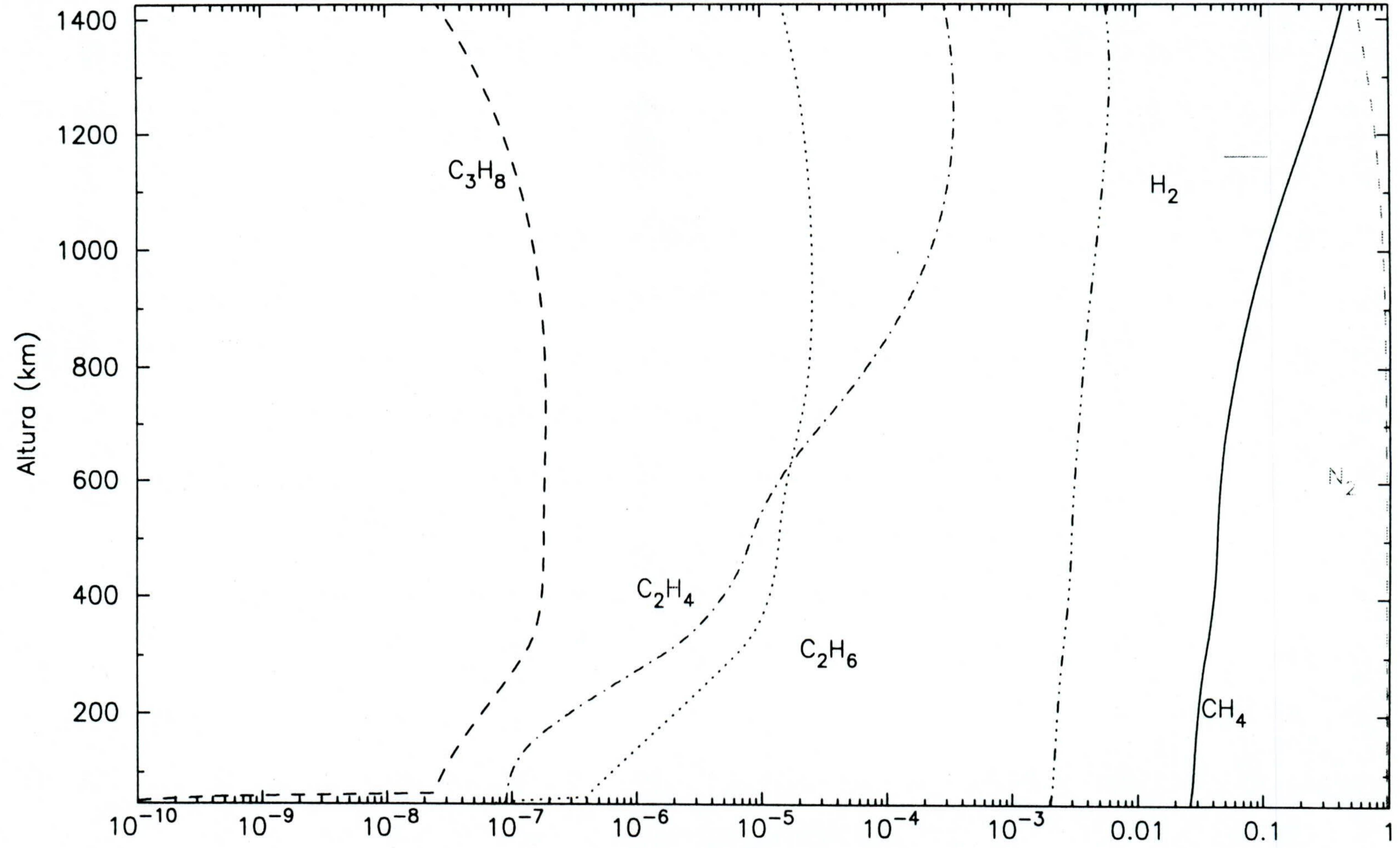


Fig. 6.1.5. Razón de mezcla

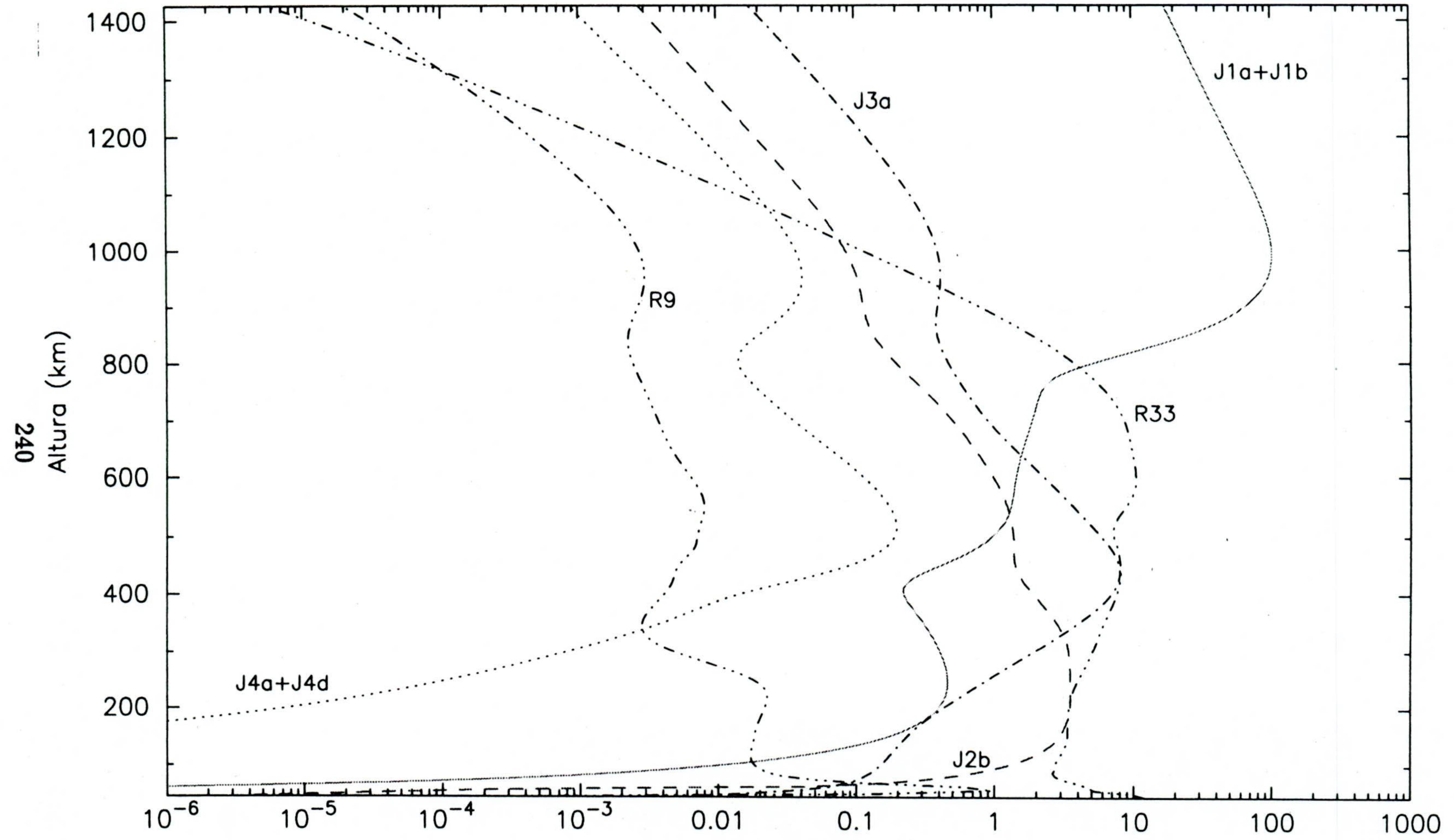


Fig. 6.1.6. Producción de H_2 ($cm^{-3} s^{-1}$)

y R34. A alturas inferiores a 600 km, la fotodisociación del acetileno (J2b) y del etileno (J3a) también aportan una pequeña cantidad de H₂. A pesar de la larga vida química del H₂, aún hay que hacer notar que en la alta termosfera, la reacción con ¹CH₂ (R1a y R1b) da lugar a una pequeña pérdida específica y a medida que la concentración de ¹CH₂ decrece, la reacción deja de ser importante. Es conveniente apuntar que C₂H es capaz de disociar al hidrógeno molecular (R17) en la baja mesosfera y estratosfera, al igual que ocurría con el metano.

El flujo atmosférico, como consecuencia de todos los procesos químicos que actúan sobre este compuesto, presenta un valor prácticamente constante, $\sim 3 \times 10^{10}$ cm⁻² s⁻¹ en toda la atmósfera de Titán, excepto a alturas inferiores a 100 km (ver Fig. 6.1.3), a comparar con 1.7×10^7 cm⁻² s⁻¹, que corresponde al valor de la columna integrada de pérdida específica.

Hanel *et al.* (1981), a partir de espectros tomados por IRIS en el encuentro de Voyager 1 con el Sistema Saturniano, realizaron una identificación positiva de C₂H₂, C₂H₄ y HCN; así como sugirieron la posible existencia de CH₃C₂H y C₃H₈. Estos dos últimos hidrocarburos fueron finalmente identificados por Maguire *et al.* (1981), quienes también proporcionaron estimaciones de sus abundancias relativas. Trazas de C₄H₂, HC₃N y C₂N₂ fueron detectadas también por Kunde *et al.* (1981). Finalmente, Samuelson *et al.* (1983) identificaron CO₂ y determinaron su abundancia relativa media. Las abundancias relativas de metil acetileno, diacetileno, ciano-acetileno y cianógeno se estimaron a partir de la comparación entre los espectros de la atmósfera de Titán y espectros generados en laboratorio a T ambiente, sin hacer uso de ninguna formulación de transporte radiativo. Posteriormente a estas identificaciones y análisis, Coustenis *et al.* (1989a) llevaron a cabo un exhaustivo estudio del conjunto completo de espectros de la atmósfera de Titán, con el fin de estimar las abundancias relativas de los compuestos minoritarios observados, así como de las incertidumbres asociadas. En algunos casos

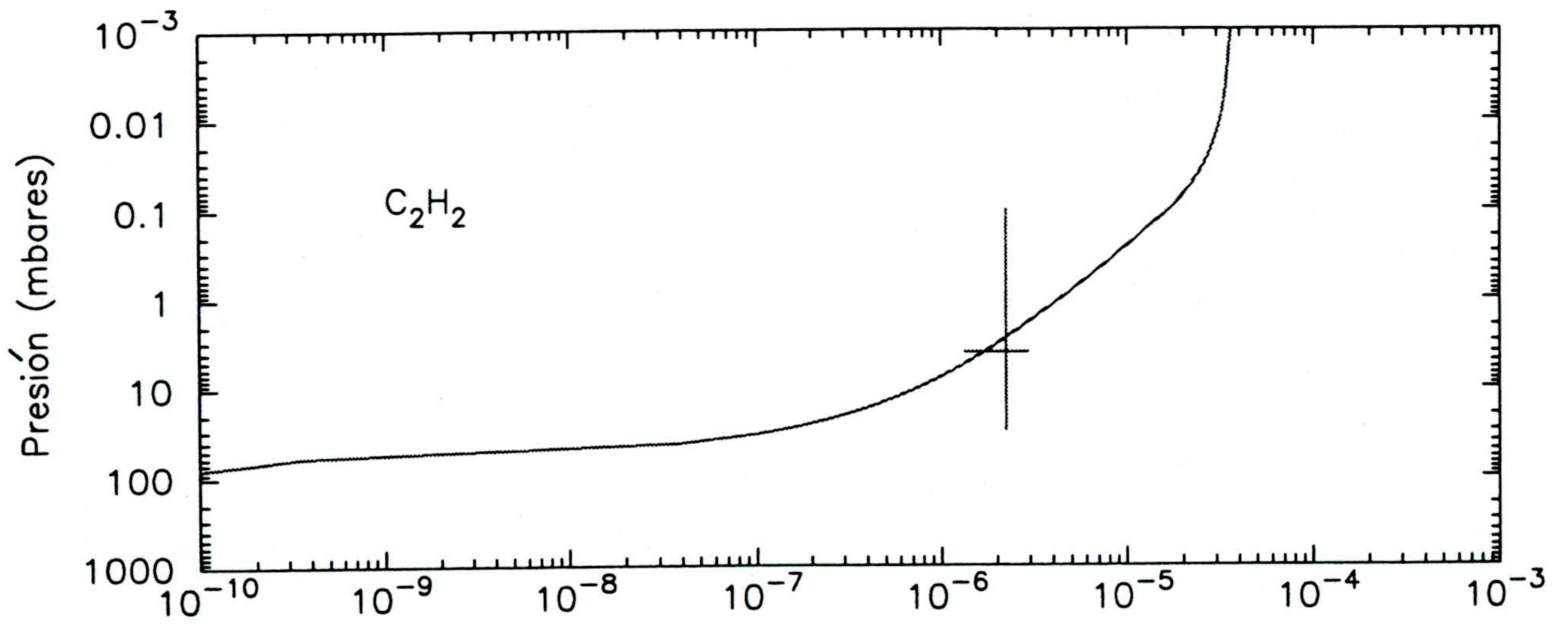
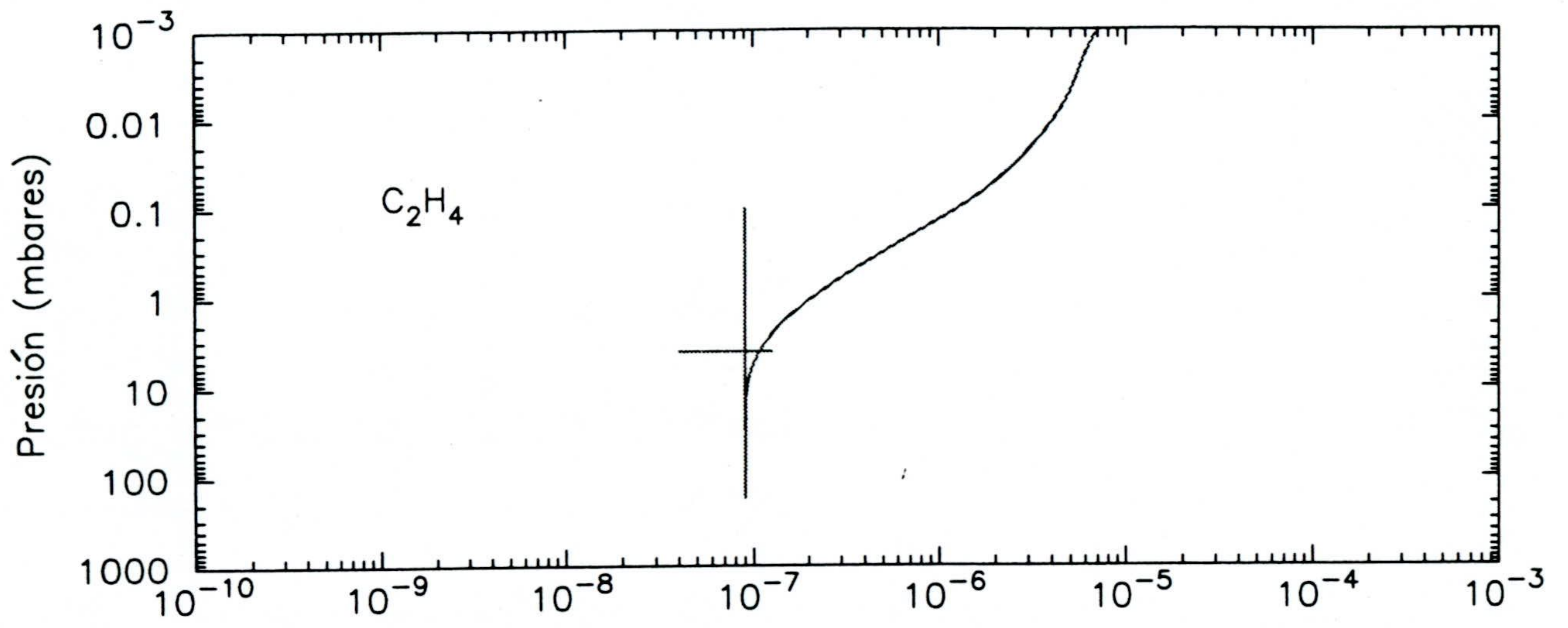
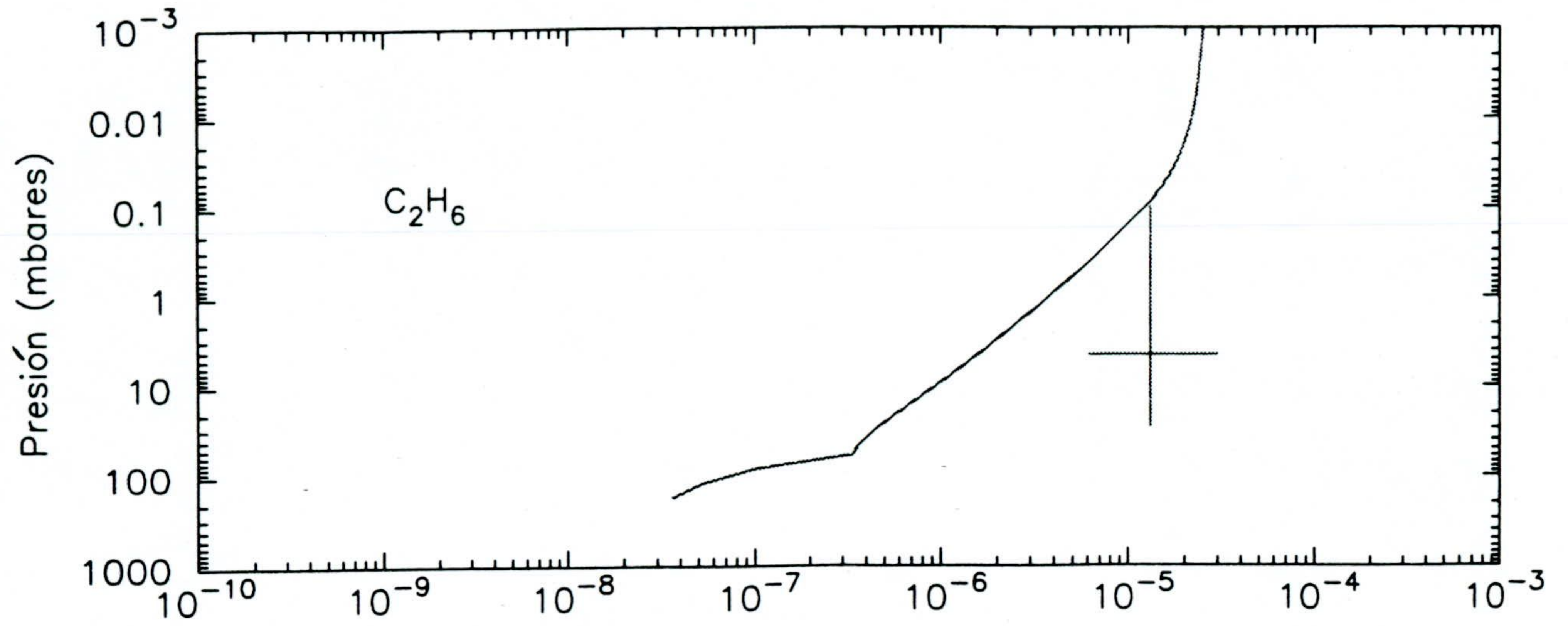
también fué posible derivar las variaciones verticales y espaciales de los mismos, a partir de una serie de espectros tomados por IRIS en el modo de visión "grating" en el Polo Norte (Coustenis *et al.*, 1991). Todos los espectros seleccionados como representativos del ecuador están entre 9° S y 12° N, es decir, latitud media igual a 5° N, y longitud 163° E. La absorción molecular que estos autores tuvieron en cuenta fue únicamente la debida a aquellos compuestos positivamente identificados en los espectros (N₂, H₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, CH₃C₂H, C₄H₂, HCN, C₂N₂, HC₃N y CO₂) incluyendo también Ar. Al no poder calcular la variación con la altura de la concentración de los distintos compuestos detectados en esa región, los autores consideraron que éstos se encontraban perfectamente mezclados en alturas superiores a aquellas de condensación, mientras que en niveles inferiores, la razón de mezcla decrece según las distintas leyes de saturación. De esta forma, la labor se centró en determinar el conjunto de abundancias relativas que mejor reproducía los espectros tomados en las distintas localizaciones del disco, pero siempre significativos de la región ecuatorial. Estos perfiles pueden considerarse apropiados entre 75 y 200 km, región donde se origina la mayor parte de la emisión de radiación.

La abundancia relativa del C₂H₂ ($2.2_{-0.9}^{+0.7} \times 10^{-6}$) se derivó a partir de la banda ν_5 a 729 cm⁻¹. El máximo de la emisión se localiza cerca de 4.5 mbares ó 125 km. En la Fig. 6.1.7 se muestra la predicción teórica de este modelo junto con el valor deducido a partir de las observaciones disponibles. La barra vertical indica el intervalo de presión, o equivalentemente de altura, donde la emisión tiene lugar y la razón de mezcla que ajusta las observaciones, mientras que la horizontal muestra el error asociado en el máximo de la emisión. Esta gráfica, y todas las similares que se verán posteriormente, se deben entender como que cualquier abundancia relativa dentro del rectángulo definido por ambas líneas es igualmente coherente con las observaciones. La distribución con la altura de este constituyente está controlada por la difusión turbulenta desde el nivel de

condensación hasta ~ 900 km. La enorme pérdida de moléculas en fase gaseosa por condensación reduce el tiempo de vida química en varios órdenes de magnitud en la baja estratosfera. En la Tabla 6.1.1 se muestra el valor de esta magnitud para los distintos hidrocarburos y compuestos oxigenados que condensan. Exceptuando esa región, este compuesto es muy estable químicamente, siendo únicamente destruido por fotólisis, aunque hay pequeñas contribuciones en la alta termosfera procedentes de la reacción con $^1\text{CH}_2$ (R53) y en la estratosfera mediante reacción con H en presencia de un tercer cuerpo (R9). La producción química se debe principalmente a la fotodisociación del C_2H_4 (J3), reacción de C_2H y CH_4 (R18) y reacción entre C_4H_3 y H (R34) en la estratosfera, mesosfera y termosfera, aunque esta última solamente a alturas inferiores a 900 km. La reacción de C_2H_3 consigo mismo (R23a) y con hidrógeno atómico (R8) son también mecanismos de producción secundarios a alturas inferiores a 200 y 100 km, respectivamente. Mientras que la fotodisociación del etano (J4a) juega este papel por encima de ~ 1000 km. El hecho de que la condensación en la baja estratosfera sea una pérdida irreversible de acetileno, provoca un fuerte flujo hacia esa región con valores máximos de hasta $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ en la media mesosfera (ver Fig. 6.1.4). Este flujo decrece en valor absoluto a medida que la altura aumenta y se invierte a los 1000 km (ver Fig. 6.1.3), suponiendo un flujo hacia niveles atmosféricos superiores con valores crecientes hasta alcanzar los $7 \times 10^7 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a los 1426 km.

La abundancia relativa del etileno, calculada en este modelo, se muestra en la Fig. 6.1.7, comparada con la dada por las observaciones. El máximo de emisión a 4.5 mbars (125 km) se ajusta con un valor de la razón de mezcla igual a $9_{-5}^{+3} \times 10^{-8}$. La abundancia relativa en la estratosfera, obtenida para este constituyente, no excede a aquella permitida por su ley de saturación en las condiciones de p y T de Titán, lo que se traduce en la no condensación del mismo. Su distribución con la altura está principalmente determinada por el transporte turbulento hasta ~ 800 km, aunque hay que destacar que en la región comprendida entre 100

Fig. 6.1.7. Razón de mezcla



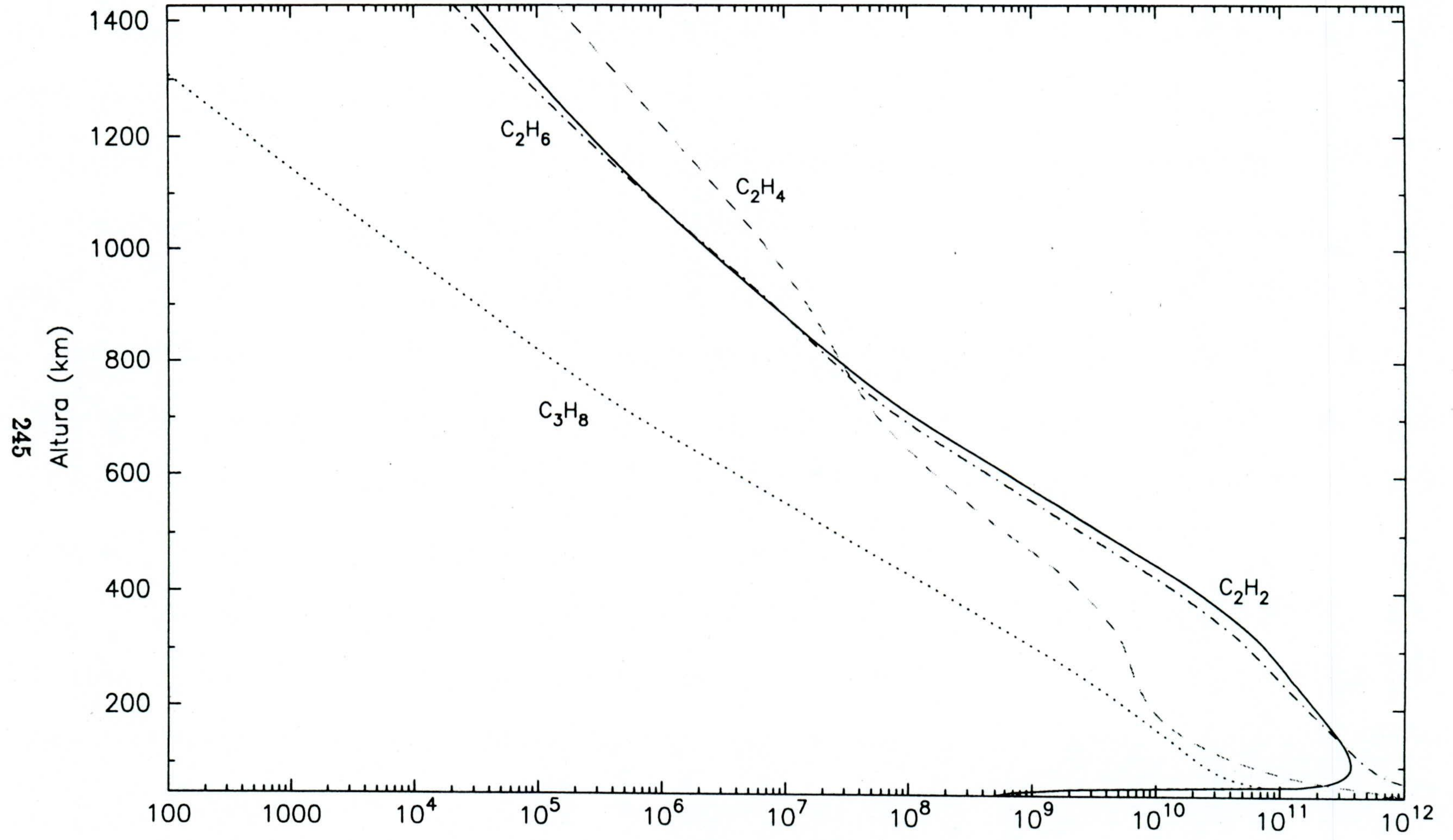


Fig. 6.1.8. Número de partículas (cm⁻³)

245

y 500 km, los procesos fotoquímicos y turbulentos compiten. En este sentido, tanto τ_t como τ_q son del mismo orden de magnitud y la diferencia entre ambos no es superior a un factor 5. Este hecho explica por qué la distribución de su razón de mezcla con la altura no es constante en ese intervalo de alturas, sino que es una función creciente de la misma en esa región (ver Fig. 6.1.5). Las variaciones de su concentración con la altura (ver Fig. 6.1.8) son bastantes suaves, aunque se pueden distinguir dos cambios de pendiente. El primero de ellos está localizado en la alta estratosfera, y el segundo en torno a la mesopausa (585 km). El primero se debe a un decrecimiento en la producción en la alta estratosfera y mesosfera, mientras que el segundo se explica en base al aumento en la pérdida específica debido a su fotodisociación y a reacción con $^3\text{CH}_2$ (R52).

La producción se debe principalmente a la autorreacción de C_2H_3 (R23a) y reacción de este último con C_2H_5 (R42b) en alturas inferiores a 300 km, región en la que ambos radicales presentan su máxima concentración. La autorreacción de etil radical, C_2H_5 , (R43a) juega un papel secundario en el mismo intervalo de alturas. Entre 300 y 600 km, la fotólisis del etano según los canales J4b y J4d aporta la mayor producción de etileno, mientras que a alturas superiores, tanto la reacción de $^3\text{CH}_2$ y CH_3 (R14) y de CH con CH_4 (R3), son los principales mecanismos de producción de etileno, ya que ambos radicales aumentan su concentración con la altura y las velocidades de reacción son altas.

El flujo que experimenta este hidrocarburo está prácticamente dirigido hacia la baja atmósfera en la totalidad de la misma, con valores $\sim 4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ en la termosfera y un poco menores en la mesosfera y estratosfera (ver Fig. 6.1.4). Como ya se ha dicho anteriormente, el papel del transporte turbulento es mantener la razón de mezcla constante con la altura. El hecho de que la del etileno aumente, da lugar a un flujo descendente con el fin de compensar la menor producción química en niveles estratosféricos y, a la vez, supone una pérdida de partículas en aquellos

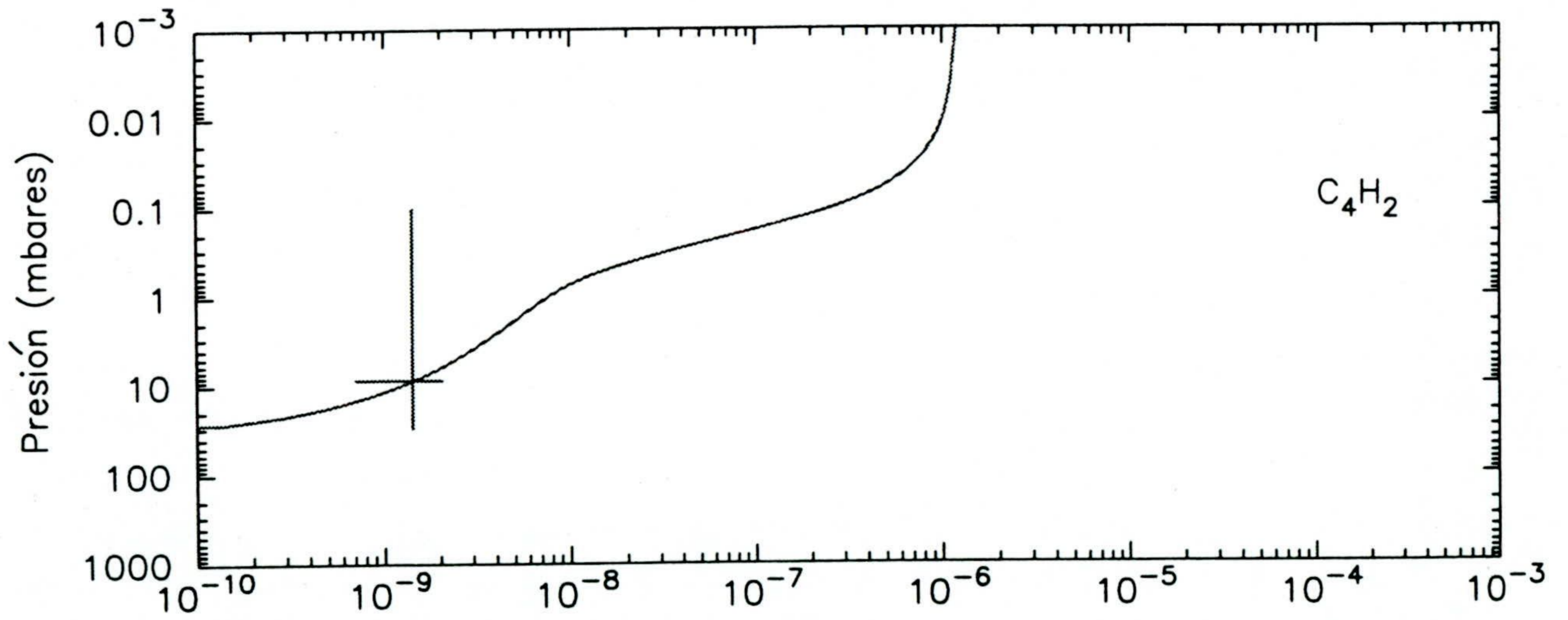
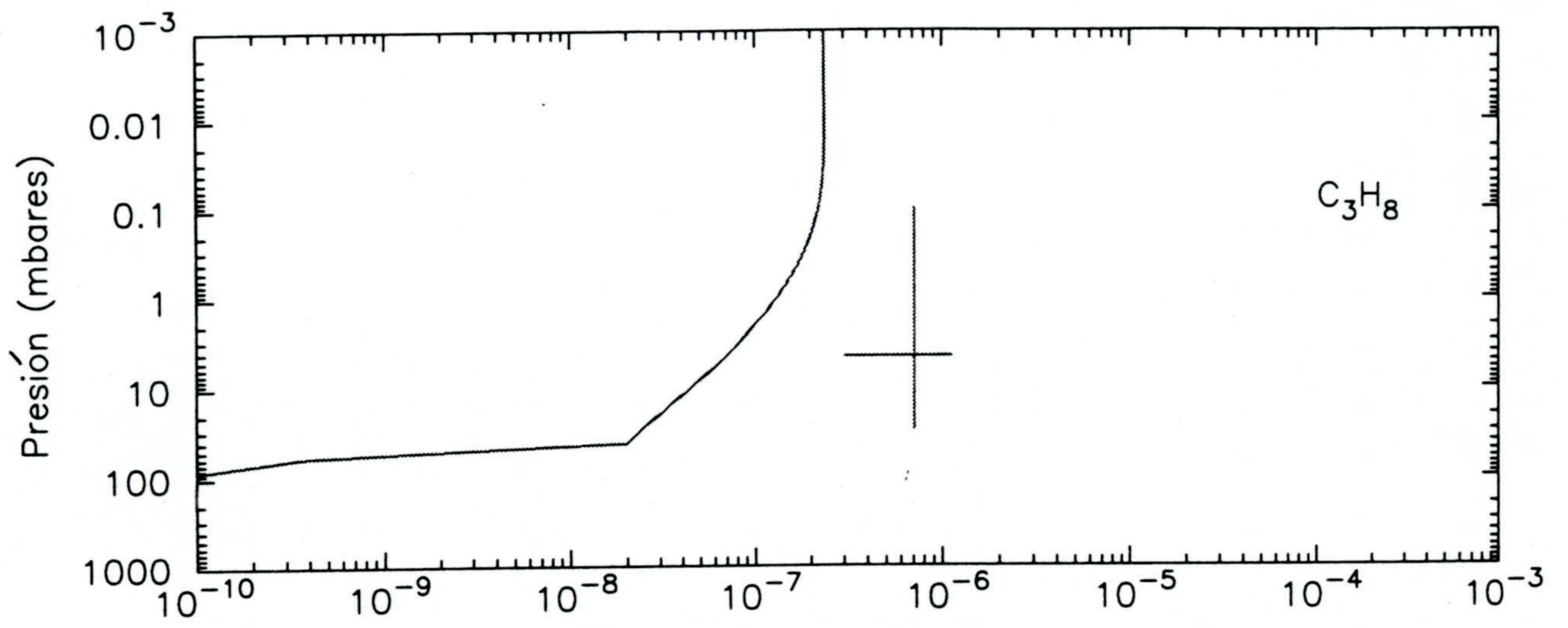
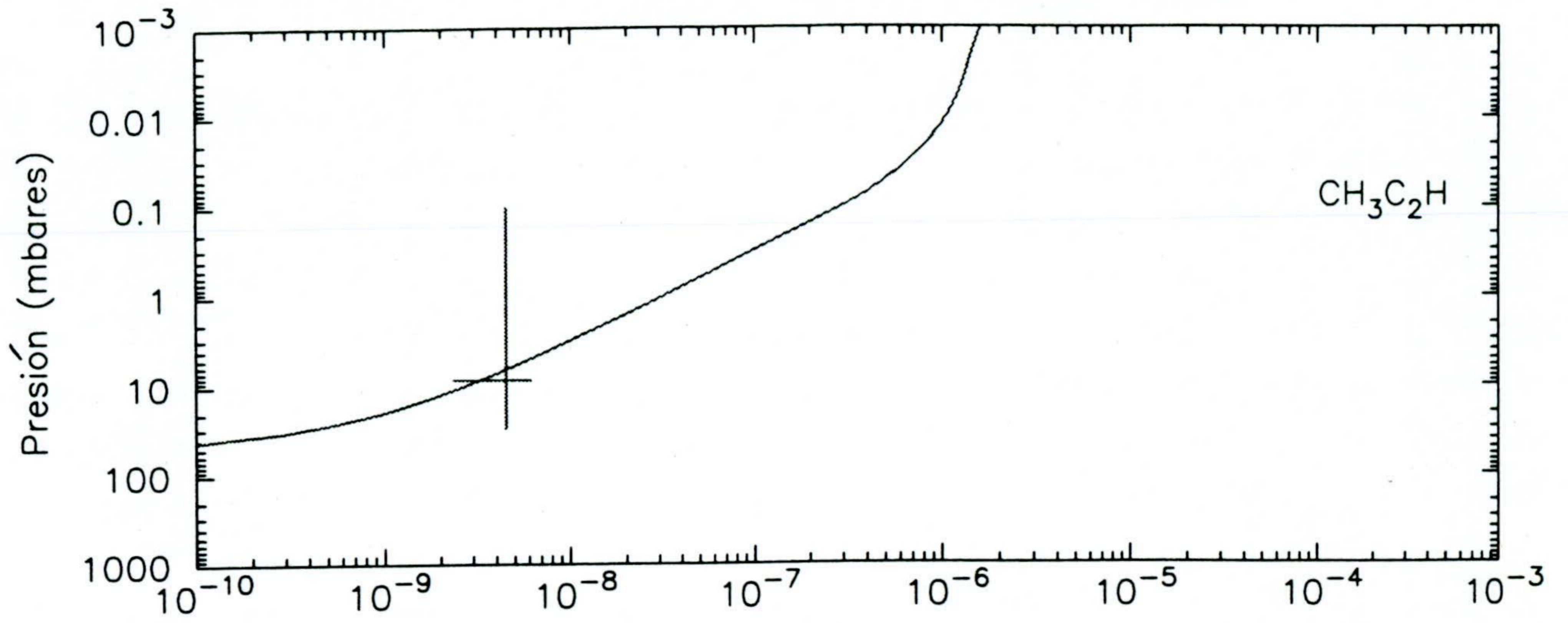
niveles donde se produce un aumento en la razón de mezcla.

Etano, al igual que los dos hidrocarburos anteriores, presenta su máxima emisión a los 125 km (4.5 mbares), originada por una razón de mezcla $1.3_{-0.7}^{+0.5} \times 10^{-5}$ (ver Fig. 6.1.7). La saturación de sus enlaces, al igual que ocurría con el CH₄ y H₂, hacen de él un compuesto extremadamente estable frente a procesos químicos, exceptuando la región de condensación, donde su vida química disminuye 14 órdenes de magnitud (ver Tabla 6.1.1). Así pues, es de esperar que su abundancia relativa sea constante con la altura hasta aquella altura donde la difusión molecular empiece a ser efectiva. En efecto, ese comportamiento es el que se observa (ver Fig. 6.1.5), exceptuando en la baja estratosfera, donde la condensación y el flujo descendente hacia ese nivel, en un entorno inmediato (ver Figs. 6.1.3 y 6.1.4), obliga a un decrecimiento de la concentración relativa.

Observando la Tabla 3.3.1, se puede notar que la cantidad de reacciones químicas que producen C₂H₆, al igual que ocurría con CH₄, no es muy grande. La única realmente efectiva, aún en niveles bajos de presión, es la recombinación de metil radical en presencia de un tercer cuerpo (R6). A alturas superiores a 1100 km hay una pequeña aportación procedente de la fotodisociación del propano (J7b). La fotodisociación del etano determina la pérdida en estado gaseoso en casi toda la atmósfera, exceptuando la baja mesosfera y estratosfera, donde su pérdida por reacción con C₂H (R19) es mayoritaria. Su condensación supone realmente una pérdida irreversible. La importancia que tiene este último proceso sobre las propiedades físico-químicas de la superficie ya se ha discutido ampliamente en el Capítulo 3 y en Lara *et al.* (1993a).

La concentración relativa del diacetileno se infirió a partir de la banda ν_8 centrada en 628 cm⁻¹. El valor de la misma es $1.4_{-0.7}^{+0.6} \times 10^{-9}$ en el máximo de emisión centrado a los 8.5 mbares, o lo que es lo mismo, 105 km, valor a comparar con 1.1×10^{-9} obtenido en este trabajo (ver Fig. 6.1.9). Como ya se dijo en el

Fig. 6.1.9. Razón de mezcla



Capítulo 3, la reactividad de los hidrocarburos muy insaturados frente al hidrógeno atómico es elevada. Esto hace del C_4H_2 el compuesto estable, a excepción de H y CH_3 , más activo químicamente. Como se puede ver en la Fig. 6.1.10 (que mostramos a título de ejemplo), su tiempo de vida fotoquímico es menor que el asociado al transporte turbulento en alturas inferiores a 400 km, lo que significa que la concentración del mismo se debe, principalmente, al balance entre la producción y la pérdida específica. Entre 450 y 700 km, hay competitividad entre los procesos químicos y los de difusión turbulenta, mientras que a $z > 750$ km, la importancia relativa de la difusión turbulenta es menor y la difusión molecular es quien determina su comportamiento. La rápida reacción de C_4H_3 y H (R33), es una fuente importante de C_4H_2 en todo el intervalo de alturas considerado en el modelo, siendo el mecanismo de producción mayoritario entre 500 y 1150 km. A alturas superiores a esta última, debido a la disminución en la concentración de C_4H_3 , esta reacción es menos efectiva y es R20 (reacción de acetileno con C_2H , más abundante que C_4H_3) quien determina principalmente su producción. La pérdida química se debe principalmente a absorción de radiación solar (J5d) en alturas inferiores a 500 km, con importantes contribuciones de su reacción con H, tanto a dos cuerpos (R32), como en presencia de un tercer cuerpo (R64), siendo la pérdida debida a R32 la mayoritaria a alturas superiores a 500 km. El perfil de concentración de diacetileno (ver Fig. 6.1.11) refleja los máximos y mínimos que se presentan en la estratosfera y mesosfera, tanto en la producción debida a R64, como a la de desactivación de $C_4H_2^*$. El diacetileno también sufre condensación, aunque, en este caso, este proceso tiene lugar a niveles atmosféricos más elevados que los anteriormente comentados, dado su mayor grado de insaturación. Ésta ocurre a los 70 ± 6 km, constituyendo en esa región el proceso de pérdida más importante. Al igual que todos los compuestos que condensan, dinámicamente sufre un flujo desde capas atmosféricas altas dirigido hacia la baja estratosfera (ver Fig. 6.1.12 y 6.1.13). Un análisis de la distribución de la magnitud del flujo con la altura muestra que el valor absoluto de éste crece desde los 1100 km ($\sim 10^3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)

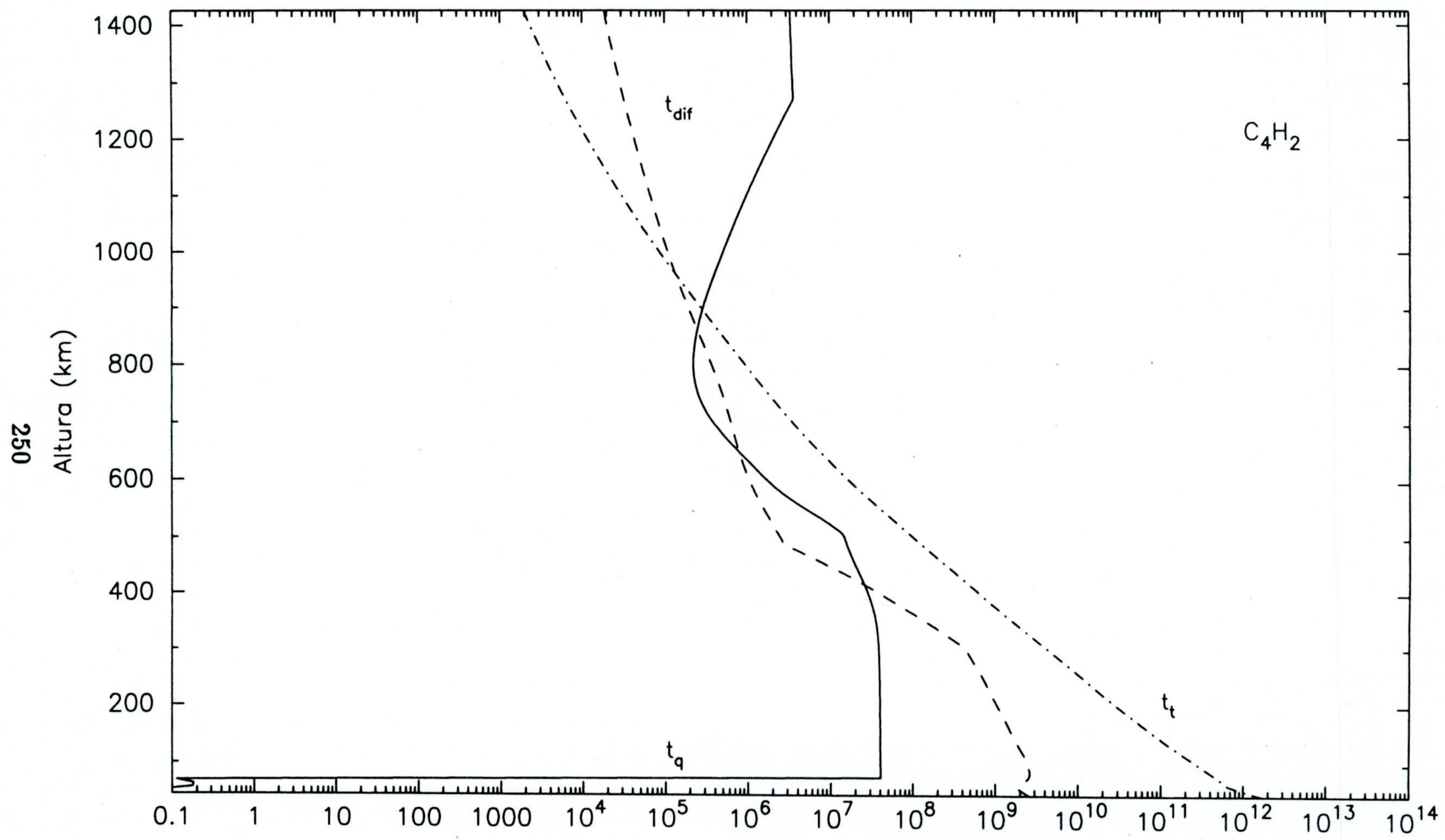


Fig. 6.1.10. Tiempos característicos (s)

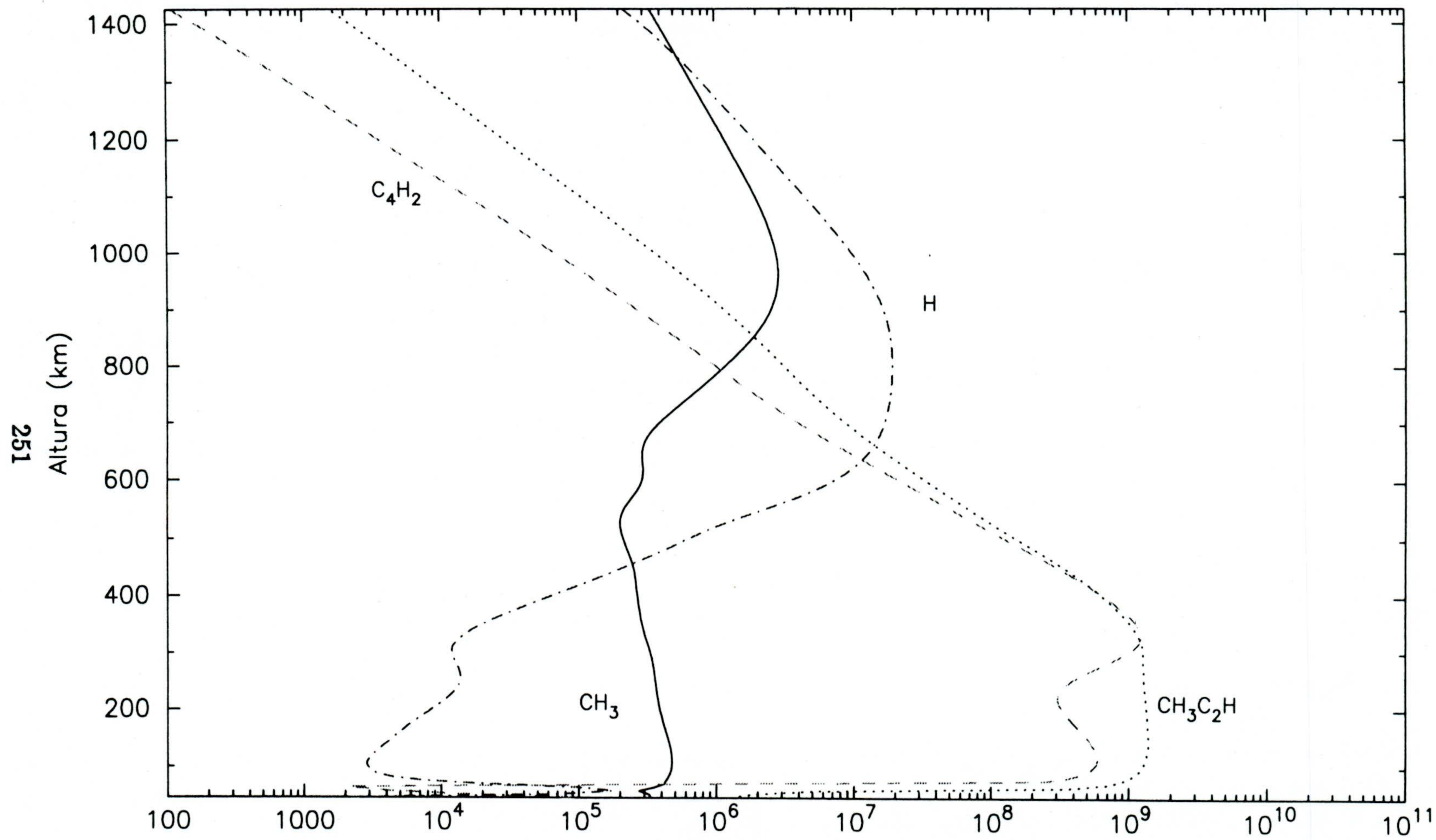
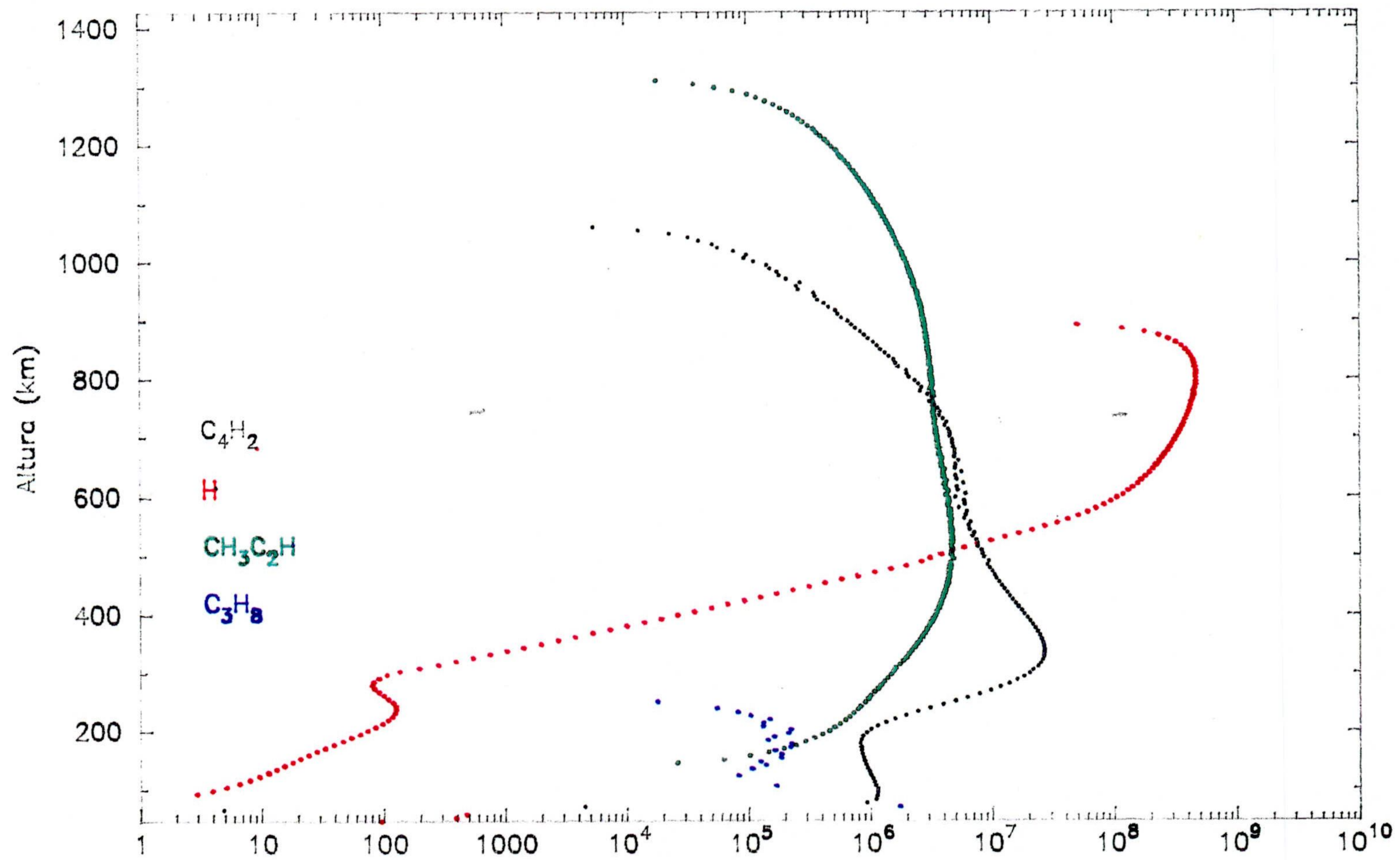
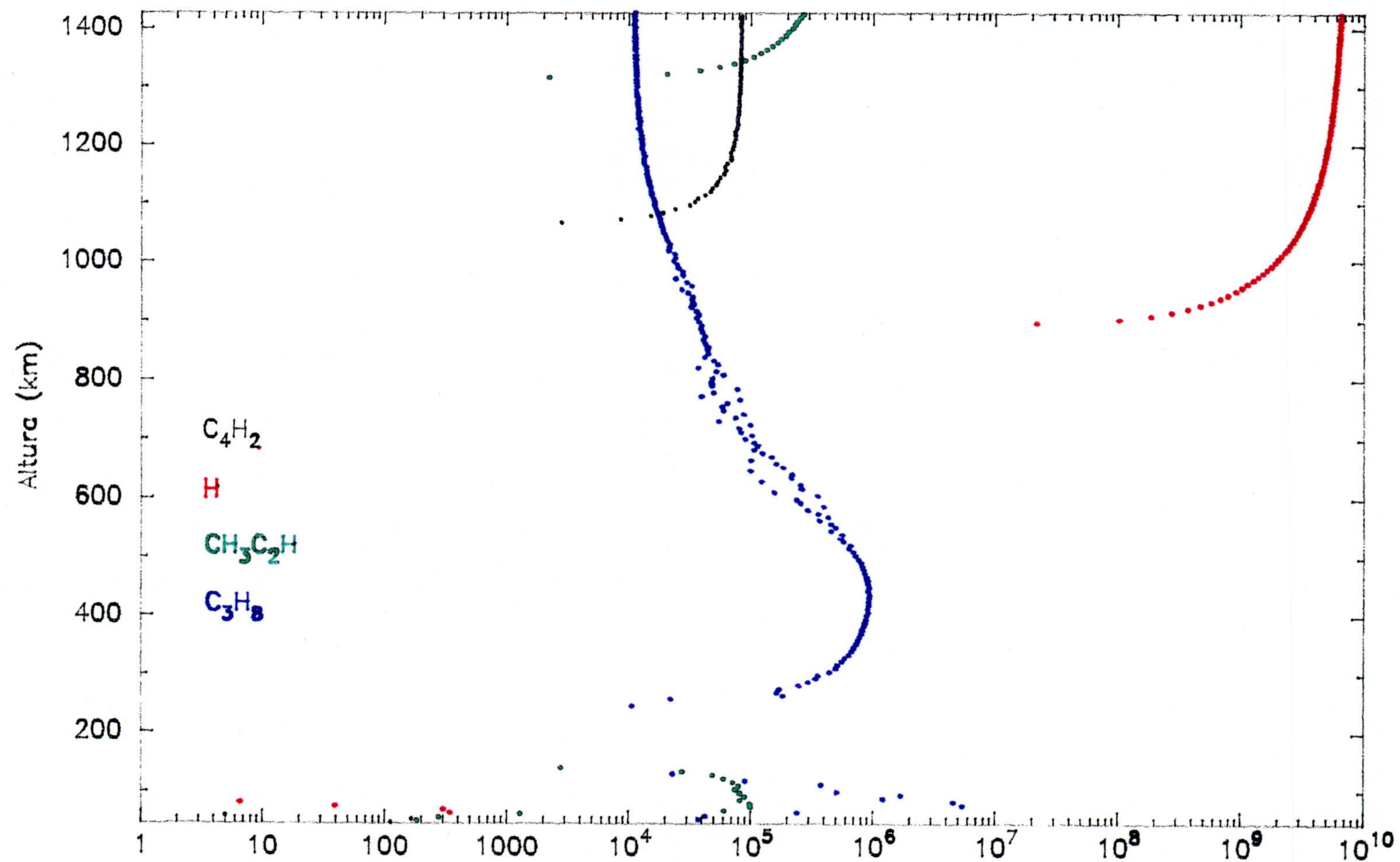


Fig. 6.1.11. Número de partículas (cm⁻³)

Fig. 6.1.12 Flujos descendentes (cm⁻²s⁻¹)

Fig. 6.1.13. Flujos ascendentes ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)

hasta los 300 km ($3 \times 10^7 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). A alturas inferiores a la mencionada, éste vuelve a decrecer hasta presentar un valor constante e igual a $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ entre 200 y 40 km. El crecimiento que experimenta desde la alta hasta la media termosfera tiene la finalidad de compensar la pérdida que está teniendo lugar, de forma más acentuada a los ~ 800 km. Como ésta sigue siendo importante en niveles inferiores, el sentido del flujo se mantiene, aunque la magnitud del mismo decrece cuando $z < 300$ km.

La abundancia relativa del metil acetileno se derivó a partir de la información proporcionada por su emisión a 633 cm^{-1} (banda ν_9), obteniéndose un valor igual a $\sim 5.8 \times 10^{-9}$. Como esta banda era muy débil para dar una absoluta fiabilidad de los resultados, Coustenis *et al.* (1989a) consideraron otro conjunto de espectros en distintas localizaciones del disco de Titán, pero siempre en latitudes próximas al ecuador (8° N y 116° E , y 9° N y 214° E). En estos espectros, la razón señal/ruido es ~ 3 a comparar con 1 en la selección anterior. El valor necesario para reproducir esos espectros es $\sim 3 \times 10^{-9}$. Este valor, junto con el deducido con el anterior conjunto de datos, les permitió fijar un valor medio igual a $4_{-2.1}^{+1.7} \times 10^{-9}$ a los 8.5 mbares (105 km), perfectamente reproducido en los cálculos aquí presentados (4.1×10^{-9} , ver Fig. 6.1.9).

Aunque el grado de insaturación de este hidrocarburo es similar al del C_2H_2 , ambos son alquinos, presenta, sin embargo, una vida química más corta, en un orden de magnitud, aproximadamente, que la del acetileno. Esto hace que su razón de mezcla esté determinada por transporte turbulento y por procesos químicos en alturas inferiores a 500 km. Solamente es posible definir una zona de actuación esencialmente turbulenta hasta la mesopausa (585 km), ya que a partir de ese nivel atmosférico la difusión molecular es competitiva con la turbulenta y finalmente predomina la primera cuando $z > 900$ km.

La producción química de $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$ es debida a la reacción de C_3H_3 con H

en presencia de un tercer cuerpo (R44) en niveles de alta presión, $z < 100$ km. En la alta estratosfera, mesosfera y baja termosfera, la principal reacción capaz de producir metil acetileno es también a tres cuerpos, $^3\text{CH}_2$, C_2H_2 y un tercer cuerpo (R15), cuyo coeficiente se ve favorecido por las bajas temperaturas mesosféricas. A alturas superiores a 600 km, la producción comienza a disminuir y esto es debido a que, aunque existe una concentración mayor de $^3\text{CH}_2$, ésta no es lo suficientemente efectiva como para contrarrestar el efecto de una menor presión y de una velocidad de reacción mucho menor a las temperaturas termosféricas. En la alta termosfera, la reacción de $^1\text{CH}_2$ con C_2H_2 (R53), que tiene un alto coeficiente de reacción, es la que asegura la producción de esta especie. La inestabilidad química, a la que antes se hizo mención, se confirma cuando se observa que la fotodisociación es efectiva incluso en niveles atmosféricos bajos (ver Fig. 3.2.5). Existe una pequeña región entre 650 y 900 km, donde la recombinación disociativa con H (R21) significa una pérdida mayor que la asociada a su fotólisis. En esa región, existe un brusco crecimiento de la T, y también un aumento en la concentración de hidrógeno atómico, lo que hace que la reacción sea más efectiva que en otros niveles atmosféricos. El perfil de concentración es constante entre su nivel de condensación y ~ 350 km. Esta constancia se debe a que aunque el balance entre su producción y pérdida químicas tiende a dar lugar a una disminución en la razón de mezcla de este compuesto, existe un flujo descendente para contrarrestar la pérdida por condensación, y como resultado de la actuación de ambos procesos se obtiene el perfil que se muestra en la Fig. 6.1.11.

Este hidrocarburo también condensa bajo las condiciones de presión y temperatura de la estratosfera de Titán. Su nivel de condensación está a los 64 ± 6 km, y supone el proceso de pérdida más importante. Al igual que los demás hidrocarburos condensables, el flujo que experimenta (ver Fig. 6.1.12) es desde la alta atmósfera (~ 1300 km) hacia niveles inferiores. La magnitud de éste crece a medida que nos adentramos en la misma hasta ser aproximadamente constante

($\sim 4 \times 10^6 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) entre 1000 y 400 km, para luego disminuir hasta $\sim 10^4 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ en la media estratosfera. A $z > 1350$ km, el flujo invierte su sentido y es función creciente con la altura, hasta llegar a $3 \times 10^5 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 1426 km.

Propano, especie también altamente estable, tiene una vida química varios órdenes de magnitud superior a la asociada al transporte turbulento. Esto se refleja en una razón de mezcla constante con la altura y de valor 5×10^{-7} , exceptuando la región comprendida entre el nivel de condensación y 400 km, en la que decrece debido a su condensación en niveles inferiores (ver Fig. 6.1.5). La abundancia relativa derivada de las observaciones de IRIS es $7 \pm 4 \times 10^{-7}$ (ver Fig. 6.1.9). Ésta se obtuvo a partir de la información contenida en la banda ν_{21} a 748 cm^{-1} a los 4.5 mbares. El perfil de concentración (ver Fig. 6.1.8) es bastante regular, no presentando zonas de máximos ni de mínimos, como corresponde a una mezcla casi perfecta. La pobre química a la que se ve sometido, se produce únicamente por reacción de CH_3 con C_2H_5 y un tercer cuerpo (R41b), efectiva en la baja atmósfera y favorecida por las altas temperaturas, hacen que ésta sea realmente poco efectiva. Su pérdida química, además de la condensación, está controlada por fotólisis hasta los ~ 400 km, altura a partir de la cual ésta decrece notablemente y es la disociación recombinativa con C_2H (R55) quien supone el principal proceso de pérdida.

La respuesta dinámica del C_3H_8 a todos los procesos químicos que están teniendo lugar sobre él se muestra en las Figs. 6.1.12 y 6.1.13 como flujos verticales. Desde la frontera superior hasta ~ 250 km, el flujo es ascendente y alcanza su valor máximo, $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, en torno a los 400 km, nivel atmosférico donde la pérdida química total del propano muestra su máximo. A alturas inferiores a 250 km, existe una doble inversión del sentido del flujo, siendo éste, finalmente, dirigido hacia niveles inferiores cerca de su región de condensación.

Hidrógeno atómico y metil radical, aunque químicamente estables, son los

que presentan mayor reactividad frente al resto de los componentes atmosféricos. No existen medidas de las abundancias relativas de éstos, así que la validez de las predicciones teóricas en el modelo depende únicamente de la completitud y coherencia de los esquemas fotoquímicos considerados y del acuerdo entre los resultados teóricos y los observacionales para el resto de los compuestos en que éstos existen.

El tiempo de vida químico del metil radical es menor que cualquier otro tiempo característico de este compuesto hasta los 600 km, donde el transporte turbulento y los procesos químicos son competitivos en un pequeño intervalo de alturas. En la termosfera, tanto la difusión turbulenta como la molecular, determinan su comportamiento, siendo esta última la predominante en las capas superiores.

La concentración de esta especie (ver Fig. 6.1.11) es baja en la estratosfera, presentando un mínimo a los 100 km, relacionado con el máximo de pérdida debido a su autorrecombinación en presencia de un tercer cuerpo (R6) en esa región. A partir de los 100 km, el aumento en la concentración se debe a una disminución progresiva de la pérdida específica. A los ~ 500 km existe un máximo secundario debido a un mínimo de pérdida, junto con un máximo secundario en su producción por reacción de metano con C_2H (R18) y con C_4H (R25), a esa misma altura (ver Figs. 6.1.14 y 6.1.15). El mínimo secundario a ~ 550 km se asocia a un aumento de nuevo en la pérdida específica. La producción química, debida a R18 y R36, en este intervalo de alturas (desde la tropopausa hasta la mesopausa) es bastante uniforme, no existiendo para la de R36 ni máximos ni mínimos significativos que pudieran contrarrestar los mínimos y máximos en la destrucción de la especie. A alturas superiores a la de la mesopausa, la pérdida química disminuye considerablemente, permitiendo un aumento en la concentración de metil radical que da lugar al máximo que se observa entre 700 y 850 km. En la alta termosfera, la producción

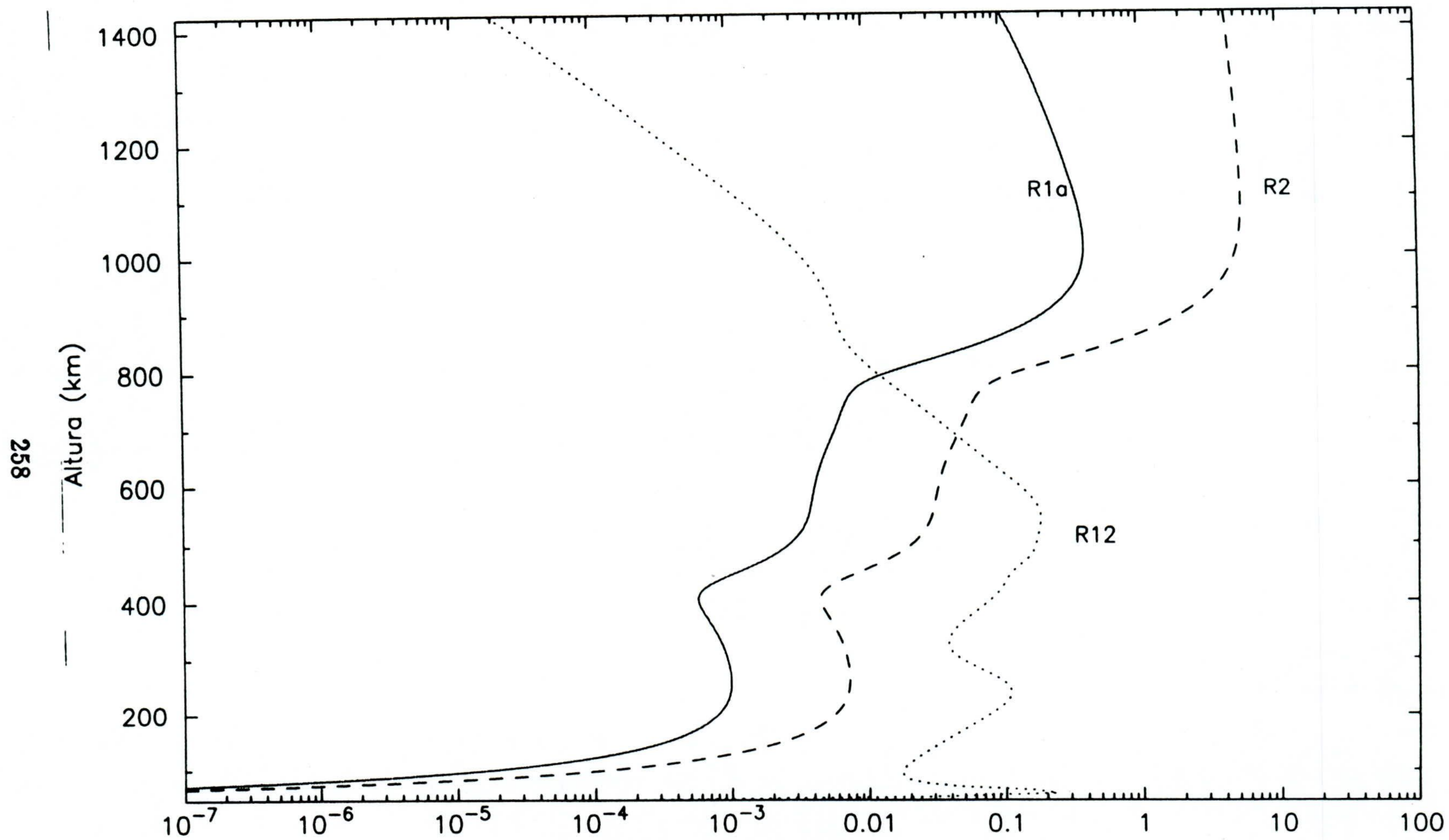


Fig. 6.1.14a. Producción de CH_3 ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$)

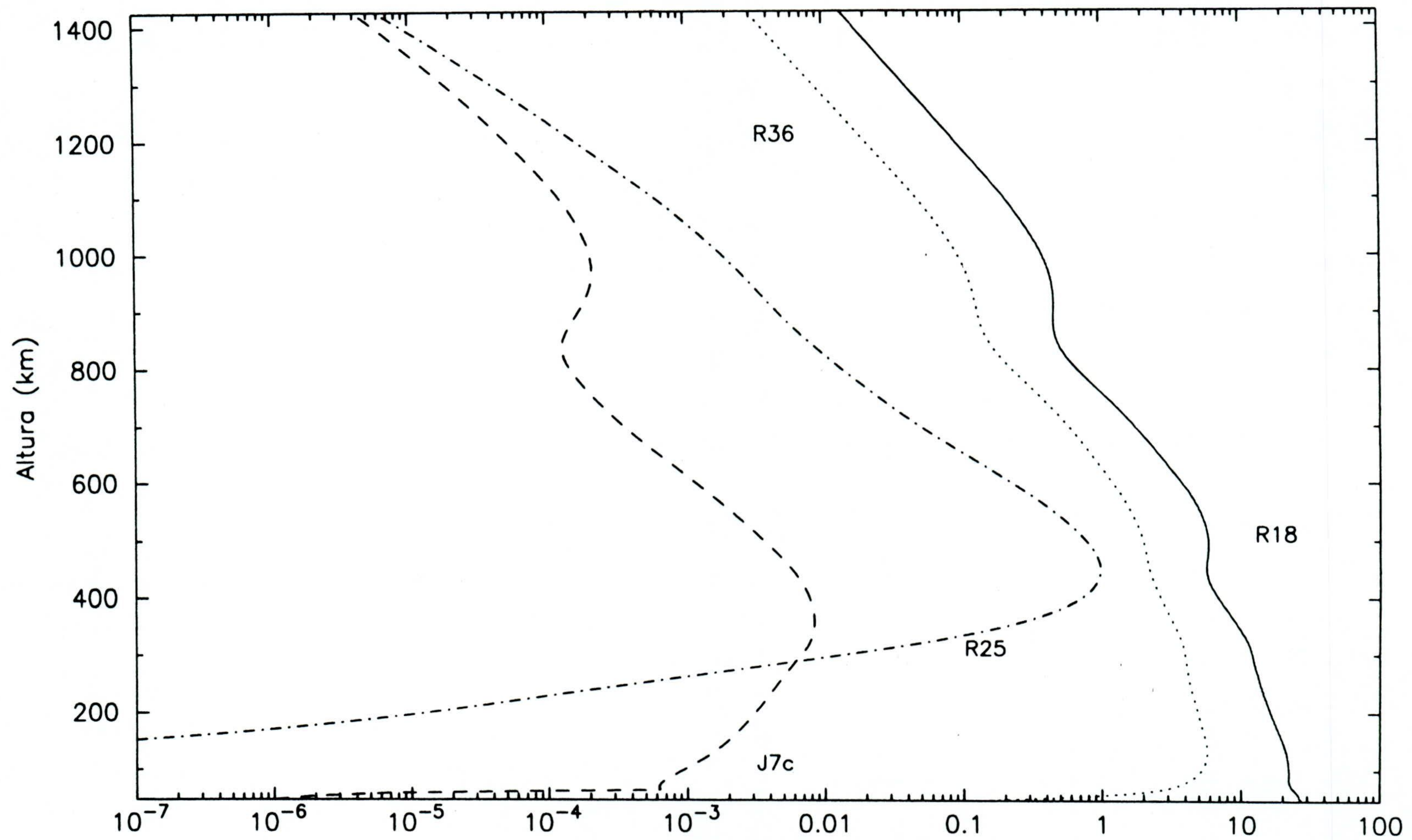


Fig. 6.1.14b. Producción de CH₃ (cm⁻³s⁻¹)

259

Altura (km)

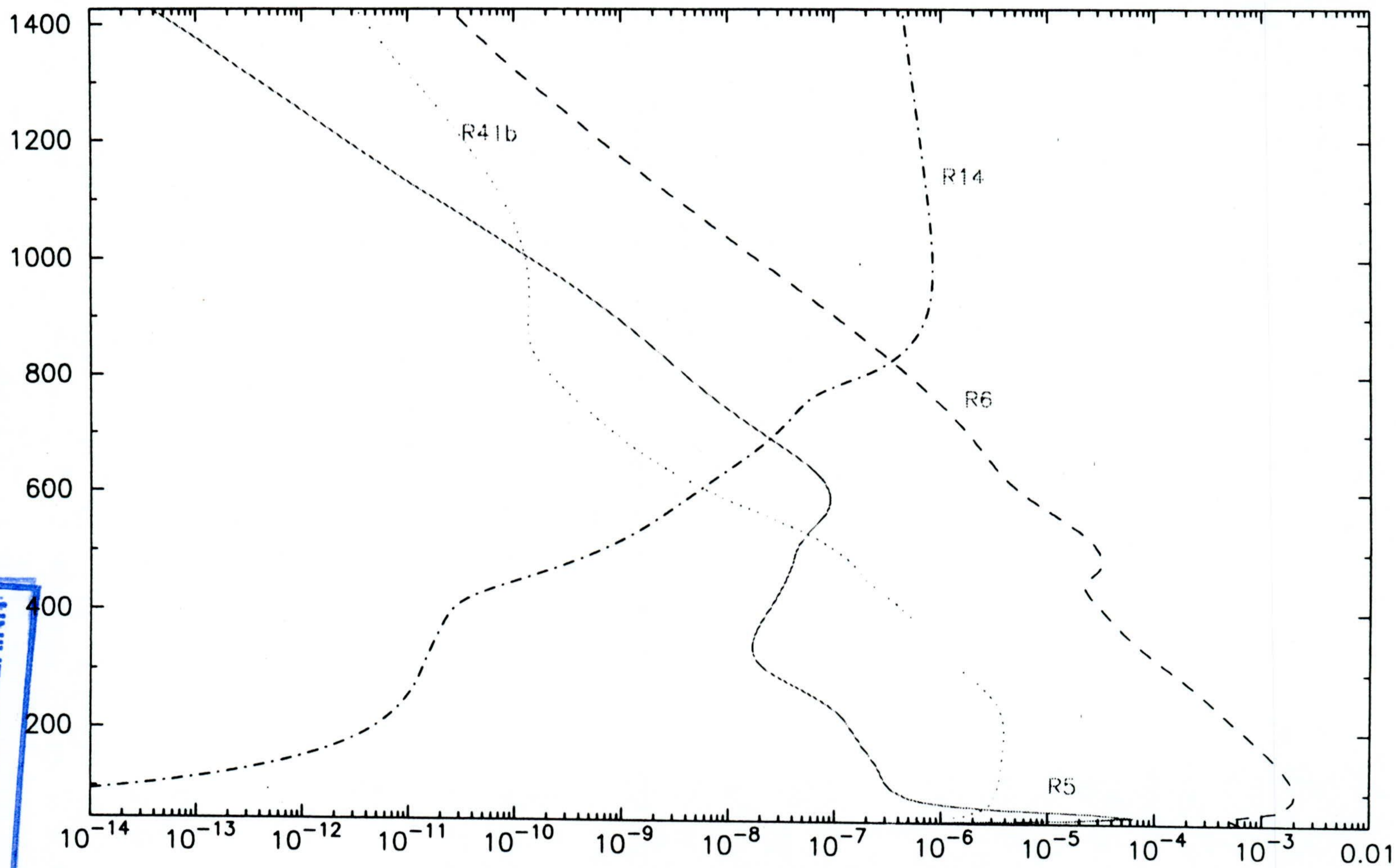
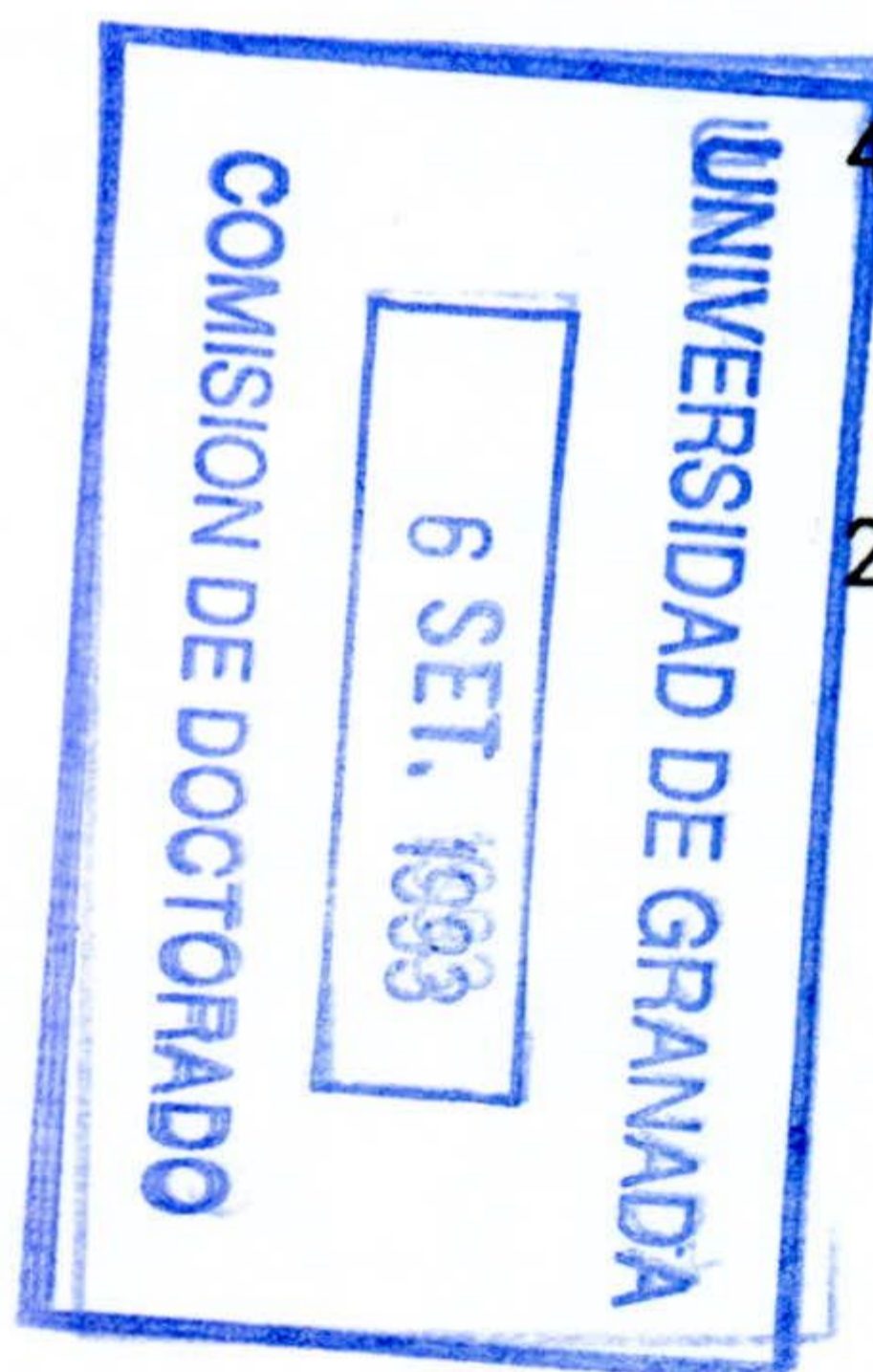


Fig. 6.1.15a. Pérdida específica de CH_3 (s^{-1})



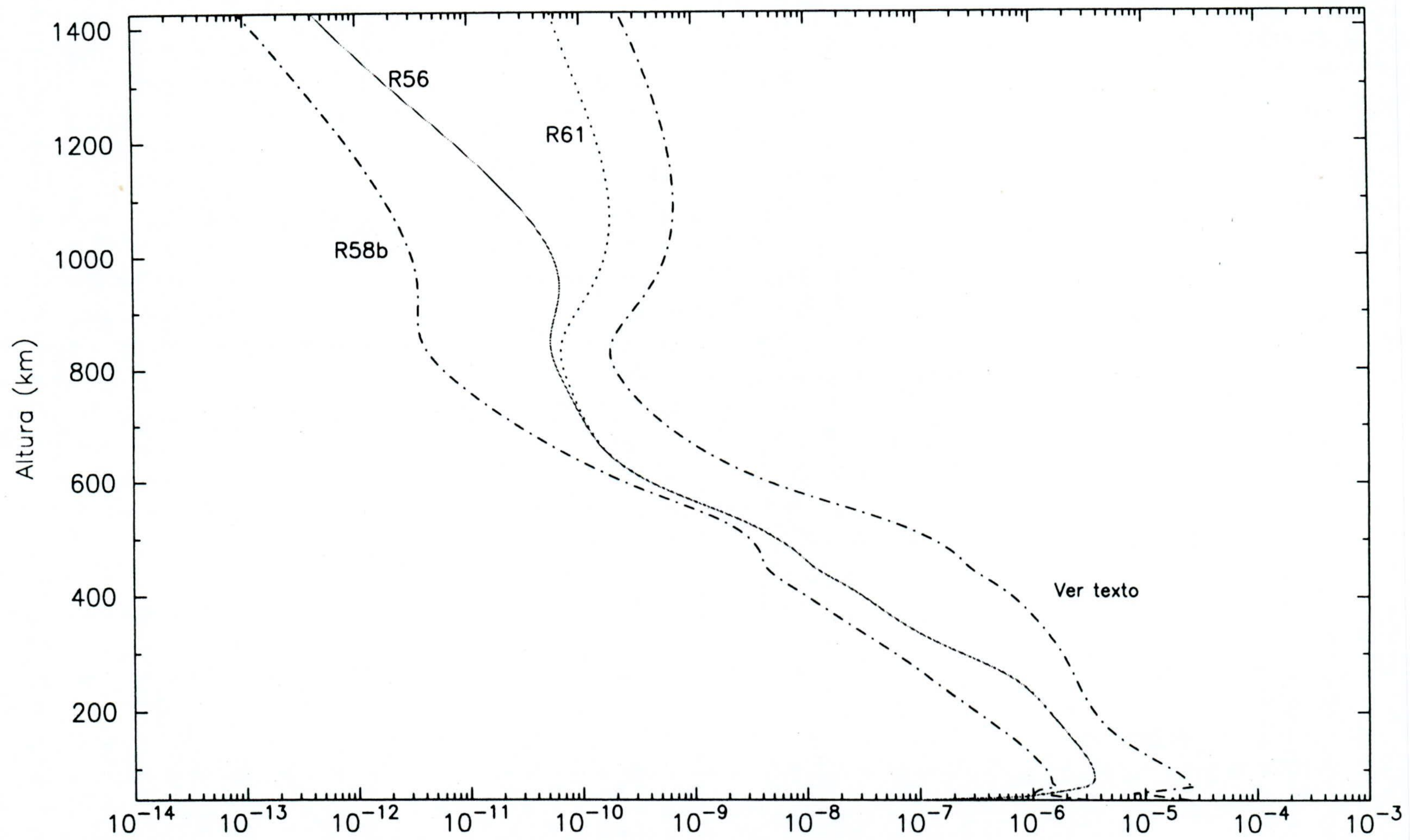


Fig. 6.1.15b. Perdida especifica de CH_3 (s^{-1})

es debida la reacción entre $^1\text{CH}_2$, abundante en esa región, y CH_4 (R2), jugando un papel secundario la reacción de $^1\text{CH}_2$ con H_2 (R1a), mientras que la principal pérdida se asocia a la reacción con $^3\text{CH}_2$ (R14). Los valores de las constantes de reacción asociadas a R2 y R14, el hecho de que las concentraciones de $^1\text{CH}_2$ y $^3\text{CH}_2$ sean prácticamente iguales y que CH_4 es 3 órdenes de magnitud más abundante que CH_3 , hacen que la producción sea mayor que la pérdida, por lo que la concentración de metil radical se ve forzada a aumentar. El flujo de difusión de esta especie es un fiel reflejo de la química atmosférica a la que se ve sometido. Éste es hacia niveles atmosféricos inferiores debido a la pérdida química que tiene lugar en la baja atmósfera, presentando un máximo entre 800 y 1000 km con un valor $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

La información disponible acerca de hidrógeno atómico solamente está relacionada con el flujo térmico de escape que se necesita para reproducir la abundancia estimada en el toro que rodea a Saturno y a Titán. Por otra parte, el requerimiento de mantener su concentración baja en la estratosfera con el fin de producir hidrocarburos insaturados de forma efectiva, es un buen limitador de la concentración de H en esa región.

Su tiempo de vida química es realmente corto cuando se compara con el asociado a transporte turbulento (6 órdenes de magnitud inferior en la baja atmósfera). Estos procesos empiezan a ser competitivos entre 550 y 800 km. De forma general, su perfil de concentración (ver Fig. 6.1.11) sigue el mismo patrón que el del metil radical, presentando un mínimo muy claro a los ~ 120 km y un suave crecimiento hasta los 400 km. Esta región, estratosfera y media mesosfera, se caracteriza por una importante pérdida química debida a varias reacciones: R8, R11, R32, R33, R34 y R64 (ver Fig 6.1.16). Aquellas que son a tres cuerpos (R8, R11 y R64) son efectivas en niveles de presión elevada y son reacciones que involucran a hidrocarburos insaturados (C_2H_2 , C_2H_4 y C_4H_2 , respectivamente), mientras que

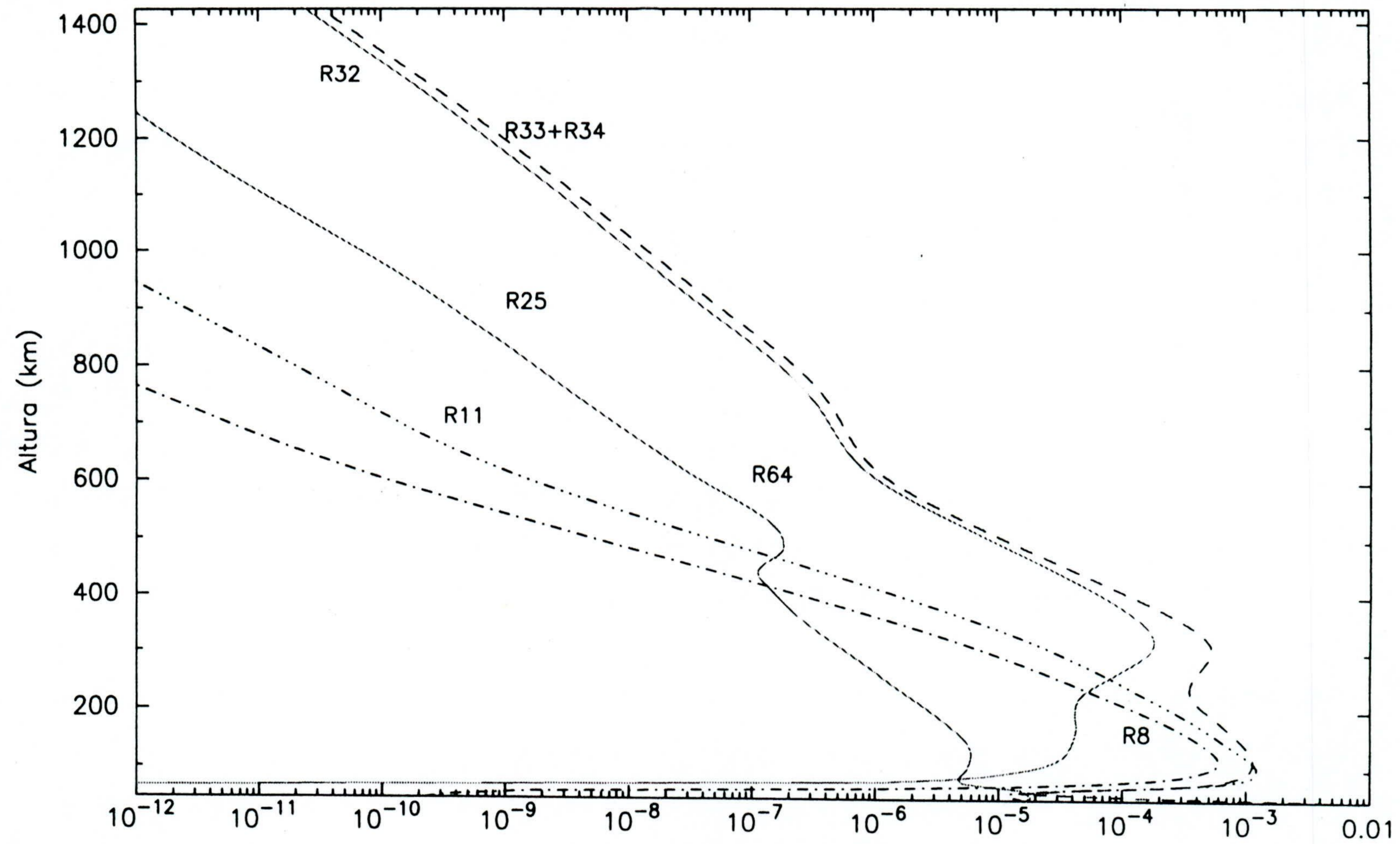


Fig. 6.1.16. Pérdida específica de H (s⁻¹)

las reacciones con C_4H_2 (R32) y C_4H_3 (R33 y R34), también compuestos insaturados y abundantes en la baja atmósfera, suponen una pérdida adicional importante. Al hecho de que la destrucción de H es importante en esta región, hay que añadir una baja producción, ya que únicamente, se puede considerar la fotodisociación del acetileno en su rama J2a como un aporte real de esta especie, ver Fig. (6.1.17). A alturas superiores a esos 400 km, la concentración aumenta progresivamente hasta llegar a un máximo entre 700 y 900 km. En ese intervalo de alturas, la pérdida específica ya ha disminuido 3 ó 4 órdenes de magnitud con respecto a sus valores en la estratosfera, mientras que la producción experimenta un aumento significativo debido a la eficiencia de los procesos de fotodisociación, principalmente la del metano (J1a y J1c) y etileno (J3b), junto a las reacciones R1a, R3 y R14.

La respuesta dinámica (ver Fig. 6.1.12 y 6.1.13) es un flujo atmosférico desde los 900 km hacia niveles inferiores para intentar compensar la pérdida química que tiene lugar en la estratosfera. En regiones superiores, el flujo de escape térmico produce una inversión en el sentido y un aumento en la magnitud del mismo, siendo constante e igual a $6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, cuando $z > 1100 \text{ km}$.

Dado que la estabilidad química de los componentes atmosféricos detectados por Voyager 1 es muy grande, las variaciones en el coeficiente de difusión turbulenta afectan, de forma crucial, a la concentración de los mismos.

Así pues, el uso de valores de $K(z)$ mayores en un factor 10 da lugar a una atmósfera bien mezclada hasta niveles muy altos. Metano e hidrógeno molecular, como consecuencia de una turbulencia más efectiva, presentan concentraciones ligeramente menores en toda la atmósfera, pero a alturas superiores a 700 km, esta diferencia es un poco más notable.

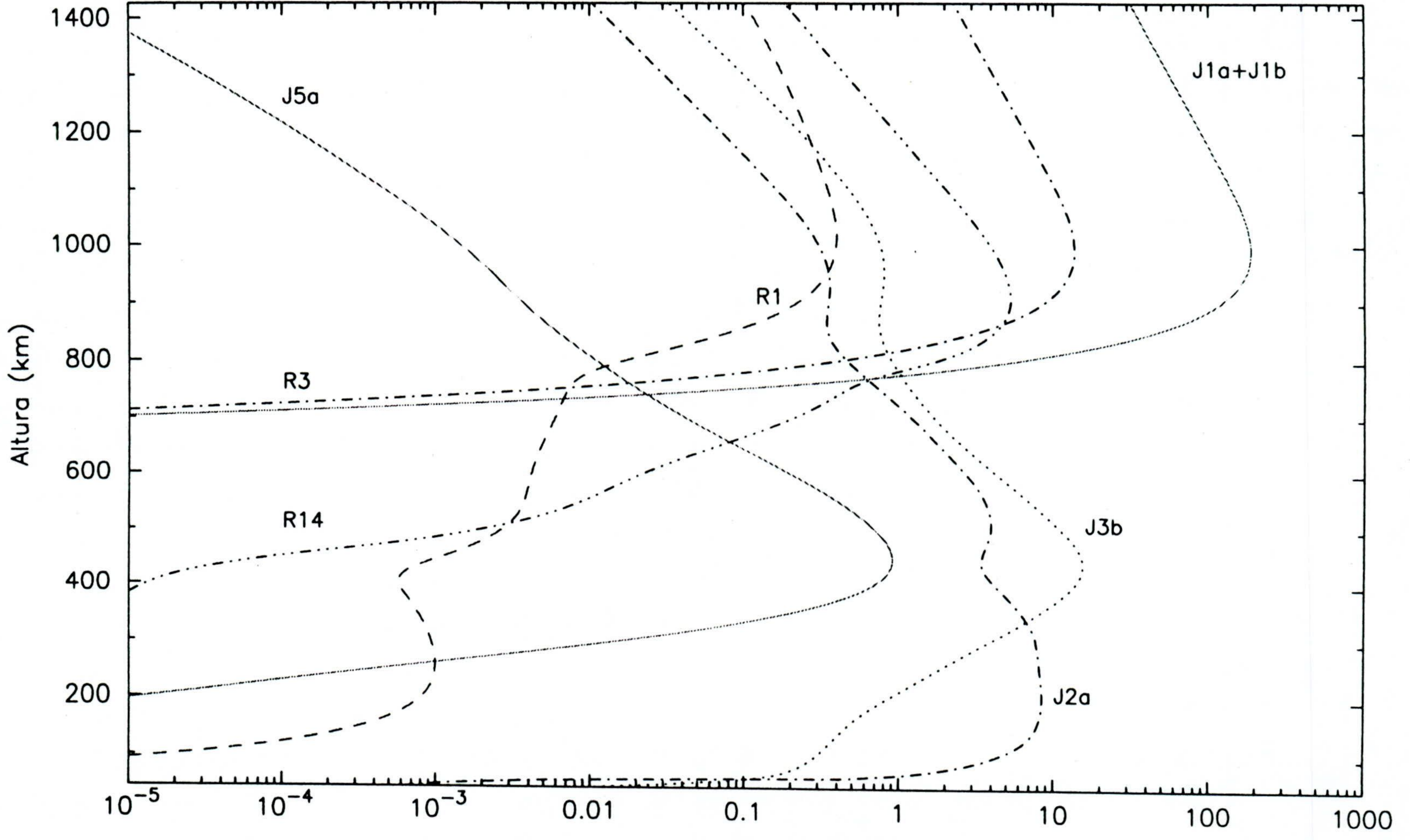


Fig. 6.1.17. Producción de H (cm⁻³s⁻¹)

El acetileno decrece su abundancia relativa en casi un orden de magnitud en la termosfera, mientras que en la mesosfera y estratosfera, esta diferencia está comprendida entre un factor 3 y 7, en la tropopausa y estratopausa, respectivamente, lo que es inconsistente con las medidas.

La concentración del etileno también experimenta una disminución en un factor 7, aproximadamente, y el perfil obtenido con un mayor $K(z)$ es paralelo al que se obtiene haciendo uso del coeficiente nominal de difusión turbulenta.

La abundancia relativa del etano se ve drásticamente afectada por el aumento de $K(z)$. De hecho, ésta disminuye en casi dos órdenes de magnitud en todo el intervalo de alturas considerado en el modelo, lo que está en clara contradicción con las observaciones. Este comportamiento era de esperar dado que la química que actúa sobre este compuesto es muy pobre, su distribución con la altura está, principalmente, controlada por la difusión turbulenta y la razón de mezcla que se obtiene en la baja atmósfera debido a la condensación, será quién determine el valor de la misma en niveles atmosféricos superiores.

La concentración del diacetileno se vé afectada de dos formas distintas. A alturas inferiores a 200 km, ésta aumenta ligeramente, mientras que en niveles atmosféricos superiores experimenta una disminución importante, alcanzando diferencias de casi dos órdenes de magnitud.

El uso de un coeficiente de difusión turbulenta mayor en un factor 10 da como resultado un decrecimiento, en un factor 10, de la razón de mezcla del metil acetileno solamente a alturas superiores a 250 km, ya que en la estratosfera, la abundancia de este compuesto está principalmente determinada por procesos fotoquímicos.

El propano es el compuesto al que el uso de un coeficiente de difusión turbu-

lenta mayor afecta en menor cantidad. El único efecto es que su razón de mezcla permanece constante (5×10^{-5}) hasta niveles superiores, ~ 1300 km, altura a partir de la cual, el equilibrio difusivo determina su comportamiento.

Las variaciones en H y CH_3 están muy relacionadas con aquellas que han sufrido sus moléculas precursoras, más que con el efecto mismo de una difusión turbulenta más efectiva. De esta forma, la concentración de H experimenta un ligero aumento en la mesosfera como consecuencia de una mayor producción química en esa región. El flujo de difusión en la alta termosfera y en la frontera superior del modelo disminuye ligeramente cuando se compara con el valor nominal, lo cual es lógico si se tiene en cuenta que la difusión turbulenta es más efectiva. Sin embargo, la concentración de CH_3 solamente se vé modificada entre 550 y 700 km, donde presenta valores ligeramente mayores, mientras que a $z > 770$ km, la concentración de metil radical es menor como consecuencia de una menor producción por fotólisis del etano (J4e) y una pérdida igual a la nominal.

El considerar un coeficiente de difusión turbulenta menor en un factor 10, produce, como resultado general, concentraciones más elevadas, jugando los procesos fotoquímicos un papel más predominante que en el caso anterior. De esta forma se observa que, tanto el metano como el hidrógeno molecular experimentan un crecimiento en su concentración desde la tropopausa hasta los 1100 y 1300 km, respectivamente. Esta diferencia, aunque ligera en ambos casos, es más notable en el metano, estando el factor de diferencia en torno a 2, lo que da lugar a una abundancia relativa igual a $\sim 4 \times 10^{-2}$ en la estratosfera, valor que excede al límite superior (3.4×10^{-2}) deducido a partir del experimento de radio ocultacion, RSS, y por IRIS (Lellouch *et al.*, 1989).

Las concentraciones de acetileno y etano sufren un pequeño aumento, no siendo éste nunca superior a un factor 3, al considerar un $K(z)$ dividido por 10. Así, la predicción teórica para la abundancia relativa del acetileno se alejaría sen-

siblemente de las observaciones, mientras que la del etano estaría en buen acuerdo con las medidas experimentales.

Etileno, como ya se ha visto, a pesar de ser estable, en la estratosfera y baja mesosfera, tiene un tiempo de vida químico comparable al de difusión turbulenta, por lo que al considerar un $K(z)$ menor, se está permitiendo una mayor efectividad de los procesos fotoquímicos. De esta forma, su concentración disminuye de forma importante a alturas inferiores a ~ 600 km, separándose de las observaciones. A alturas superiores, su concentración aumenta y alcanza un valor dos veces mayor que el nominal predicho en el modelo.

La concentración del diacetileno disminuye a alturas inferiores a 1000 km, apareciendo, en este caso, un máximo a 400 km debido a un crecimiento en la producción y un decrecimiento en la pérdida, y un mínimo secundario a 500 km provocado por un máximo en los procesos de destrucción química de este compuesto. A alturas superiores a 1000 km, ambos perfiles son totalmente coincidentes. El uso de valores menores de $K(z)$ en un factor 10 produce una abundancia relativa un factor 30 menor que las observaciones a 105 km, y un factor 200 menor que al considerar el valor nominal de $K(z)$ a 500 km de altura.

La abundancia relativa del metil acetileno experimenta sus variaciones más notables a alturas superiores a 500 km, siendo ésta mayor en un factor 5, aproximadamente.

El número de partículas del propano aumenta suavemente a alturas inferiores a 750 km, mientras que en niveles atmosféricos superiores, ésta disminuye como consecuencia de una difusión molecular más efectiva que la turbulenta en esa región atmosférica.

La concentración de H aumenta en más de un factor 10 a alturas inferiores

a 800 km debido, principalmente, a una disminución importante en los procesos de pérdida química, mientras que la producción es similar a la nominal. Por otra parte, la de metil radical aumenta en una estrecha región atmosférica (600-800 km) en un factor ~ 5 , aproximadamente, desapareciendo el mínimo que se encuentra a los 650 km.

En resumen, se puede concluir afirmando que únicamente el uso de del coeficiente de difusión turbulenta calculado en este trabajo conduce a resultados teóricos para las abundancias relativas de los hidrocarburos en un buen acuerdo, en la mayoría de los casos, con los resultados experimentales. Aunque este parámetro no es único, se ha podido determinar que el valor del mismo, compatible con el esquema fotoquímico que aquí se propone, ha de estar comprendido en un pequeño intervalo de valores, ya que como se ha visto, si el $K(z)$ nominal se modifica en un factor 10, las discrepancias con las observaciones se hacen muy notables.

Los compuestos inestables, como ya se dijo en el Capítulo 3, sección 3.3.1, tienen un tiempo de vida químico muy corto cuando se compara con aquel asociado al de difusión turbulenta y/o molecular. Se trata, pues, de compuestos cuya concentración está únicamente determinada por su producción y pérdida química, no estando afectados de forma directa por la difusión turbulenta y molecular. Las variaciones en $K(z)$ se reflejan en estos compuestos a partir de los efectos que éstas provocan en las moléculas estables, precursoras de todos las inestables o radicales.

Las distintas concentraciones obtenidas para estos compuestos se muestran en las Figs. 6.1.18, 6.1.19, 6.1.20 y 6.1.21.

Aquellos radicales que se producen directamente por fotodisociación de moléculas estables químicamente presentan concentraciones elevadas en la alta atmósfera y decrecientes a medida que la altura disminuye, siendo los casos más notables

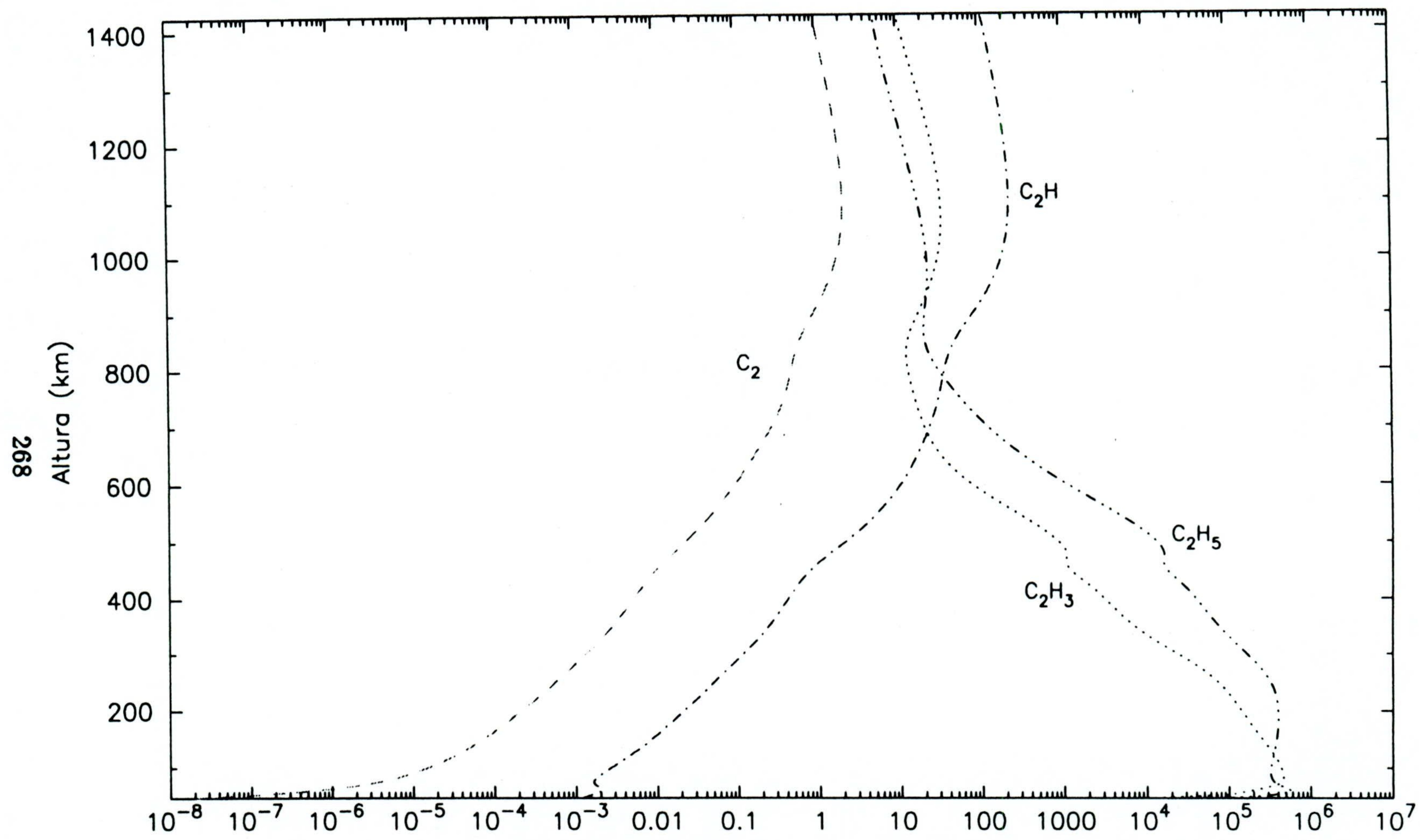


Fig. 6.1.18. Número de partículas de compuestos inestables (cm^{-3})

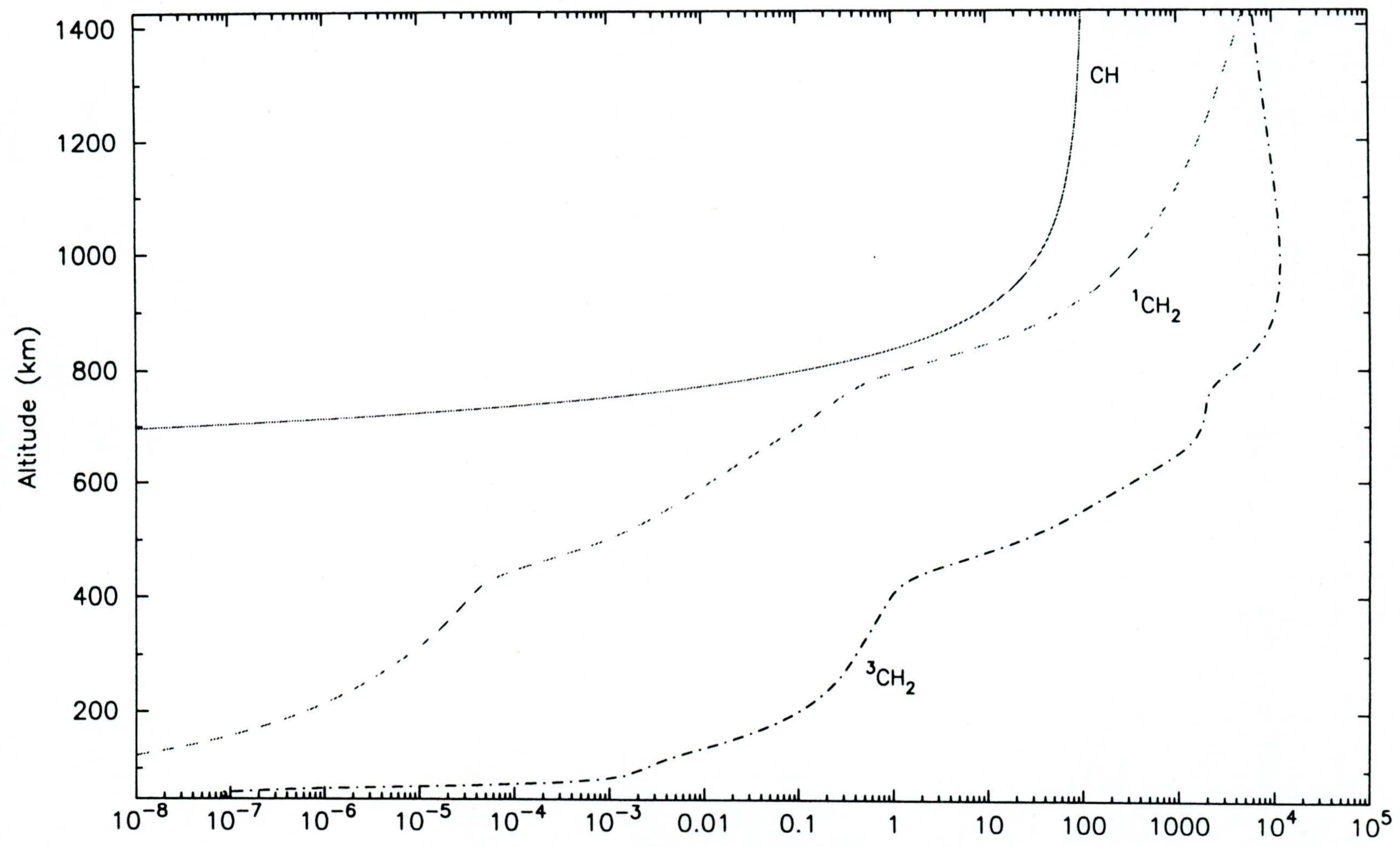


Fig. 6.1.19. Número de partículas de compuestos inestables (cm⁻³)

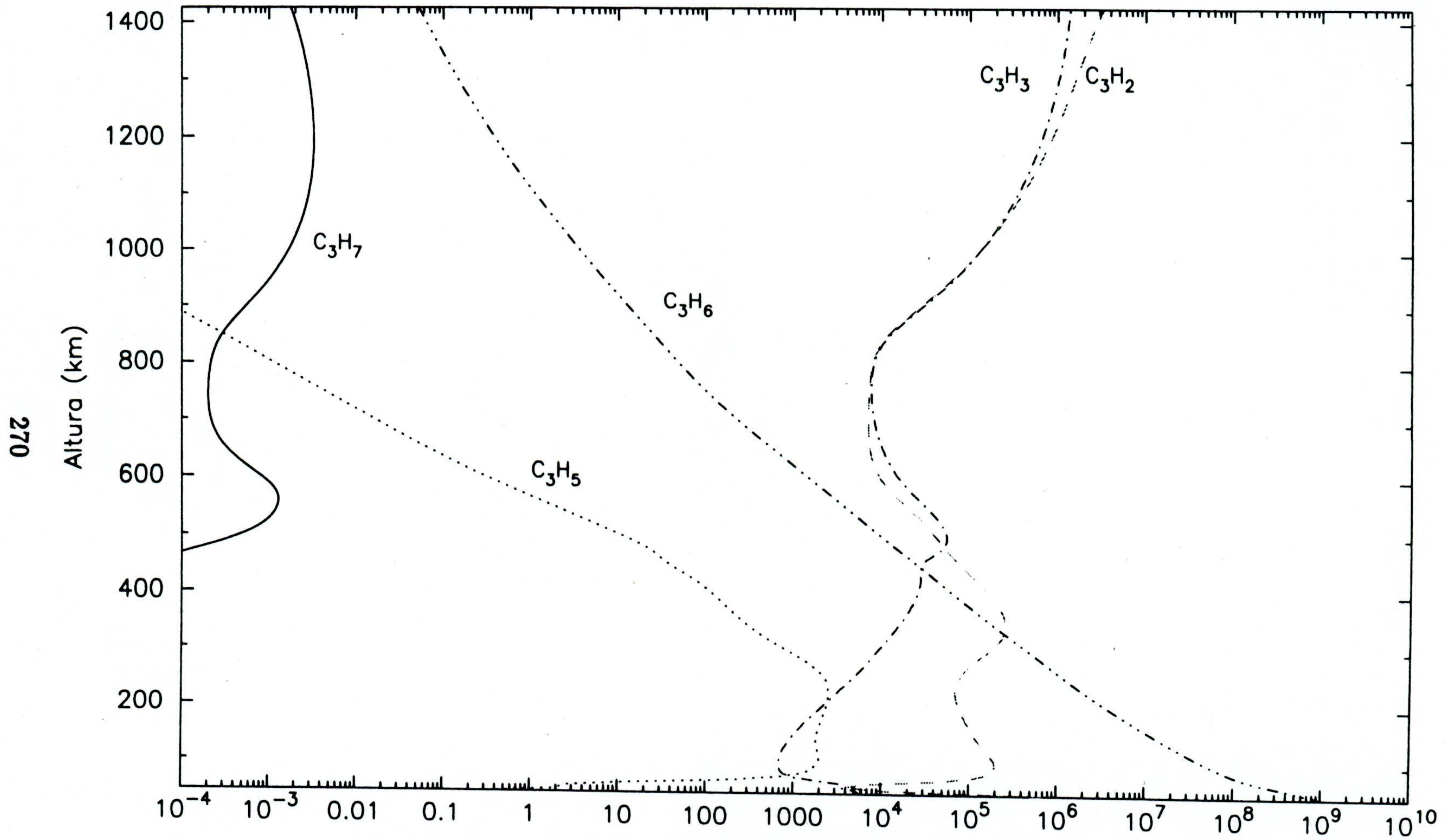


Fig. 6.1.20. Número de partículas de compuestos inestables (cm⁻³)

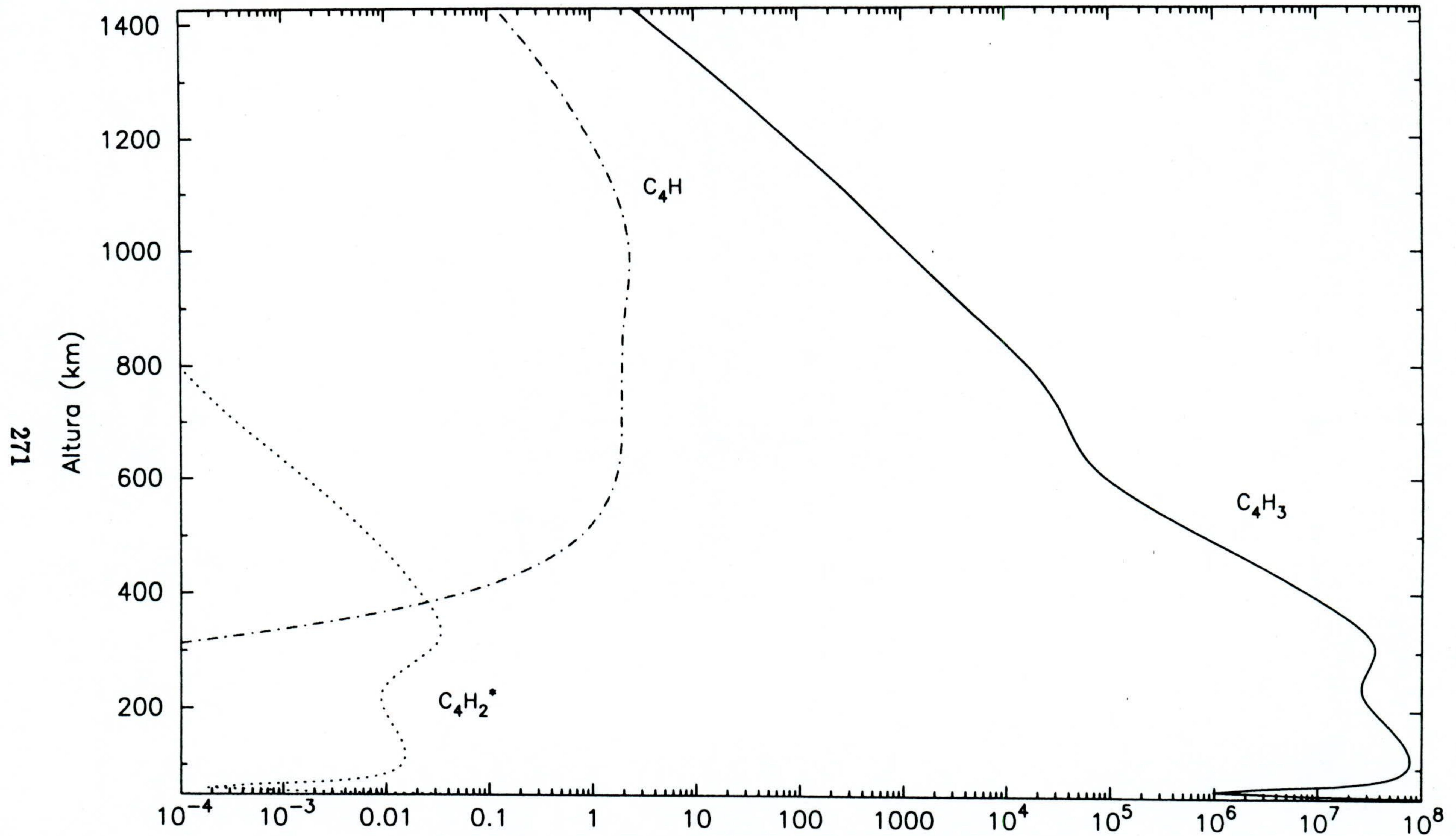


Fig. 6.1.21. Número de partículas de compuestos inestables (cm^{-3})

CH (J1c) y $^1\text{CH}_2$ (J1b). Aunque $^3\text{CH}_2$, C_2H , C_2 y C_4H también proceden de fotólisis (J1a, J2a y J5c, J2b y J5a, respectivamente), las variaciones con la altura de las concentraciones de los mismos no son tan acusadas como en los casos anteriores. Esto es debido, principalmente, a dos motivos:

- a) las distintas fotodisociaciones que dan lugar a ellos son efectivas en niveles atmosféricos más bajos (baja termosfera y mesosfera), y
- b) tienen un pequeño aporte procedente de reacciones químicas en alturas inferiores a las que la fotodisociación es realmente efectiva (R1b, R35, R36 y R39).

Vinil y etil radical (C_2H_3 y C_2H_5) tienen concentraciones elevadas en la estratosfera y mesosfera, decreciendo suavemente a alturas superiores a la de localización de la mesopausa (585 km). C_2H_3 se produce por reacción de C_2H_2 con H en presencia de un tercer cuerpo (R8) y por reacción de C_2H_4 con C_2H (R37), en la baja y alta atmósfera, respectivamente. Por otra parte, C_2H_5 se forma mediante la unión de C_2H_4 y H y un tercer cuerpo (R11) en la baja atmósfera. Estas reacciones son efectivas en niveles de alta presión, a medida que ésta disminuye, la producción del vinil radical es controlada por R37, mientras que la del etil radical lo es por R19, dado que la concentración del radical involucrado (C_2H) aumenta con la altura. Existe, además, un aporte importante a la producción C_2H_5 debido a la fotodisociación del propano. El poder mantener una abundancia elevada de ambos radicales, en la estratosfera y mesosfera, se debe a que su pérdida tiene lugar mediante reacciones con compuestos de concentración baja en esas regiones (CH_3 , es decir R56, R41a, R41b; con H, especialmente R12; o con $^1\text{CH}_2$, R5a, R50b).

En lo que se refiera a radicales C_3 , los más abundantes son C_3H_2 y C_3H_3 , ambos procedentes de la fotodisociación del $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$. El hecho de que la fotólisis de ese compuesto sea efectiva incluso en la baja atmósfera (ver Fig. 3.2.5) da lugar a concentraciones elevadas de los mismos, existiendo un aporte adicional

de C_3H_3 debido a la reacción de C_3H_2 con H en presencia de un tercer cuerpo (R47). Aparentemente, entre ellas existe un balance tal que debiera mantener sus concentraciones muy similares, pero la existencia de dos reacciones a tres cuerpos en la pérdida de C_3H_3 (con H y con CH_3), da lugar a una discrepancia en la baja atmósfera. A medida que la presión disminuye, la concentración de ambos radicales se hace coincidente y la única diferencia ocurre a alturas superiores a 1200 km, debida exclusivamente, a las diferentes eficiencias en la fotodisociación del CH_3C_2H . C_3H_5 tiene una concentración mucho menor que la de los dos radicales anteriores y su perfil responde fielmente a un proceso de formación efectivo en la baja atmósfera (reacción a tres cuerpos entre CH_3C_2H , H y M, R22b) y pérdidas poco decisivas mediante reacción con CH_3 y H, ya que ambas especies no presentan abundancias elevadas en la estratosfera y mesosfera. C_3H_7 se forma, tanto a partir de la disociación catalítica del propano (R55), como por reacción lenta de propeno con hidrógeno atómico, en presencia de un tercer cuerpo (R59). La pérdida es debida a reacción rápida (ver k_{58b}) con CH_3 (R58a y R58b) y con H (R60). Dado que el propino, o C_3H_6 , juega un papel importante en la fotoquímica de Titán, tiene una vida química larga (hecho que impide calcular su concentración como la dada por el cociente entre su producción y pérdida específica) y que no fué detectado por el espectrométero infrarrojo de Voyager 1, se ha optado que éste se encuentra perfectamente mezclado en la atmósfera de Titán y con valor relativo igual a 1×10^{-10} , inferior a los límites de detectabilidad de IRIS. Es por este motivo, que se convierte en compuesto C_3 mayoritario a alturas inferiores a 300 km.

$C_4H_2^*$ y C_4H_3 se comportan de forma muy similar, aunque el primero de ellos presenta una concentración 10 órdenes de magnitud menor, y a la vez, también existe similitud con C_4H_2 , molécula base de la formación de las dos anteriores. Así, sus perfiles de concentración presentan máximos y mínimos en las mismas regiones atmosféricas y decrecen a partir de la misma altura. $C_4H_2^*$ se produce por

la absorción de fotones poco energéticos por parte de C_4H_2 (J5d), y su pérdida es la rápida desactivación del mismo (R65) y reacción con C_4H_2 (R31). Esto significa que apenas participa en la química atmosférica, tal y como está planteada en el modelo. Sin embargo, hay que resaltar que juega un papel primordial en la formación del poliacetileno C_8H_2 , como resultado de J5d+R31. C_4H_3 se forma a partir de la reacción a tres cuerpos de C_4H_2 con H (R64), efectiva en regiones de presión elevada, mientras que su destrucción es controlada por la reacción con H (R33 y R34). El resultado neto es una pérdida de hidrógeno atómico y formación de H_2 , o disociación recombinativa de C_4H_2 con dos átomos de hidrógeno para formar dos moléculas de C_2H_2 .

Del estudio llevado a cabo en esta sección se pueden extraer los siguientes resultados generales:

- a) Los compuestos más saturados, es decir los alcanos CH_4 , C_2H_6 y C_3H_8 , son los más estables. Dado que el metano no condensa, su perfil de concentración relativa se mantiene perfectamente constante hasta la tropopausa. Ahora bien, el etano y el propano sufren procesos de condensación, afectando de forma drástica a su razón de mezcla en la baja estratosfera. El hecho de ser química muy estables hace que el efecto de la difusión turbulenta sea decisivo sobre su comportamiento, dando lugar al decrecimiento que se observa en esa región.
- b) Estos mismos compuesto estables, junto con H_2 , son disociados catalíticamente por la acción de C_2H . Así pues, este radical juega un papel primordial en la química atmosférica. También son importantes, desde ese punto de vista, 1CH_2 , C_2H_3 , C_4H y C_4H_3 .
- c) Todas aquellas reacciones entre hidrocarburos insaturados, ya sean estables o inestables, con hidrógeno atómico son importantes en termosfera, región en la que este elemento presenta su máxima concentración.
- d) La abundancia relativa obtenida para la mayoría de los hidrocarburos detectados en la atmósfera de Titán está dentro de 2σ del valor de las observaciones,

siendo σ el error asociado a la medida experimental. Este hecho apoya, tanto al tratamiento de los procesos de transporte como a los fotoquímicos, desarrollados en este modelo.

Tabla 6.1.1

Tiempos de vida química

Altura	Compuesto					
z (km)	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	C ₄ H ₂	CH ₃ C ₂ H	C ₃ H ₈	CO ₂
40	1.30×10 ⁻²	3.31	9.25×10 ⁻¹³	1.92×10 ⁻²	6.60×10 ⁻²	3.83×10 ⁻²
46	1.32×10 ⁻²	3.40	3.29×10 ⁻²	2.00×10 ⁻²	6.79×10 ⁻²	3.96×10 ⁻²
52	2.09×10 ⁻²	5.03	29.0	3.19×10 ⁻²	1.02×10 ⁻¹	6.31×10 ⁻²
58	6.57×10 ⁻²	12.8	2.68×10 ⁻¹	1.00×10 ⁻¹	2.71×10 ⁻¹	1.99×10 ⁻¹
64	4.55	1.08×10 ¹⁵	4.20×10 ⁻²	6.97	9.81	17.9
70	2.73×10 ¹¹	6.77×10 ¹⁴	1.85	1.88×10 ¹⁰	4.21×10 ¹³	7.84×10 ¹³
76	2.08×10 ¹¹	4.67×10 ¹⁴	4.05×10 ⁷	1.54×10 ¹⁰	4.30×10 ¹³	7.09×10 ¹³

6.2 Compuestos oxigenados

La información existente con respecto a compuestos oxigenados es más escasa que aquella concerniente a hidrocarburos y compuestos nitrogenados.

La primera identificación de CO_2 en la atmósfera de Titán la realizaron Samuelson *et al.* (1983) a partir de la emisión a 667 cm^{-1} en el espectro infrarrojo de la misma, después de una ardua tarea para descartar otros posibles emisores. Estos autores también llegaron a la conclusión de que el dióxido de carbono no puede estar completamente mezclado en la totalidad de la atmósfera, la abundancia está regulada por la temperatura en la tropopausa y además, propusieron una fuente de oxígeno en esta atmósfera reductora. Es posible reproducir la intensidad de la banda si se considera una razón de mezcla igual a $1.5_{-0.8}^{+1.5} \times 10^{-9}$ entre la tropopausa y el tope de la atmósfera, lo que es equivalente a una columna total de partículas de, aproximadamente, $2.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Posteriormente, Coustenis *et al.* (1989a) utilizando ese perfil deducido por Samuelson *et al.* y la misma estructura térmica que estos autores habían usado en sus cálculos (temperatura en la tropopausa igual a 72 K, y constante en el resto de la atmósfera e igual a 142 y 170 K), generaron espectros sintéticos del CO_2 para todos los conjuntos de distintos espectros tomados en distintas localizaciones, no logrando obtener acuerdo entre observaciones y teoría en ninguno de los casos. En el supuesto de adoptar el perfil nominal de T, que es más cálido que aquél usado por Samuelson *et al.* (1983) en niveles atmosféricos elevados, Coustenis *et al.* (1989a) tuvieron que multiplicar la distribución del dióxido de carbono por 0.8 para obtener un mínimo acuerdo. Dadas las incertidumbres en la abundancia de CO_2 , se puede considerar que el valor $1.5_{-0.8}^{+1.5} \times 10^{-9}$ es válido en la estratosfera, pero también es igualmente coherente con los espectros aquél asociado a una abundancia estratosférica constante e igual a 1.4×10^{-8} . Por ello, ambos perfiles pueden considerarse como representativos de la razón de mezcla estratosférica de esta especie en la atmósfera de Titán. Además,

el hecho de que ambos perfiles son esencialmente iguales en la región de donde procede la emisión, refuerza la validez de esta hipótesis. El valor que se obtiene en este modelo es 3×10^{-9} (ver Fig. 6.2.1), comprendido entre los mencionados anteriormente y dentro del límite superior proporcionado por Samuelson *et al.* (1983). El considerar un aporte externo de vapor de agua (ver Capítulo 4, sección 4.2) ha sido de especial importancia para poder llegar a ese buen acuerdo. En caso contrario, la concentración de CO_2 permanecía varios órdenes de magnitud inferior a la observacional. Dado que se encuentra en una atmósfera reductora, como la de Titán, su tiempo de vida químico es extremadamente grande, estando, por tanto, su distribución con la altura dominada por los fenómenos de difusión turbulenta y molecular. Su producción química es debida al proceso de recombinación del monóxido de carbono con OH (R73), presentando un máximo notable entre los 300 y 500 km. En ese intervalo de alturas, la concentración de OH alcanza su máximo, mientras que decrece rápidamente en la mesosfera y estratosfera. Este hecho, unido al decrecimiento en la concentración de CO y a la disminución de la presión (que actúa en el coeficiente de reacción), implica que la producción sólo es significativa a alturas inferiores a 600 km.

La pérdida química tiene lugar, principalmente, por su fotodisociación en toda la atmósfera, y con una pequeña contribución secundaria en la termosfera (mayor a partir de ~ 800 km) procedente de la reacción con $^3\text{CH}_2$ (R75), radical especialmente abundante en esa región. La condensación también actúa sobre este constituyente a alturas inferiores a 64 km, disminuyendo su razón de mezcla en varios órdenes de magnitud. Esta importante pérdida constituye un aporte continuo de material sólido a la superficie del satélite, sirviendo como sustrato del mismo (ver Capítulo 3, sección 3.4 y Lara *et al.*, 1993a).

La presencia de CO_2 implica la existencia de CO como producto de la fotodisociación, y por otra parte, en un medio reductor, el monóxido de carbono

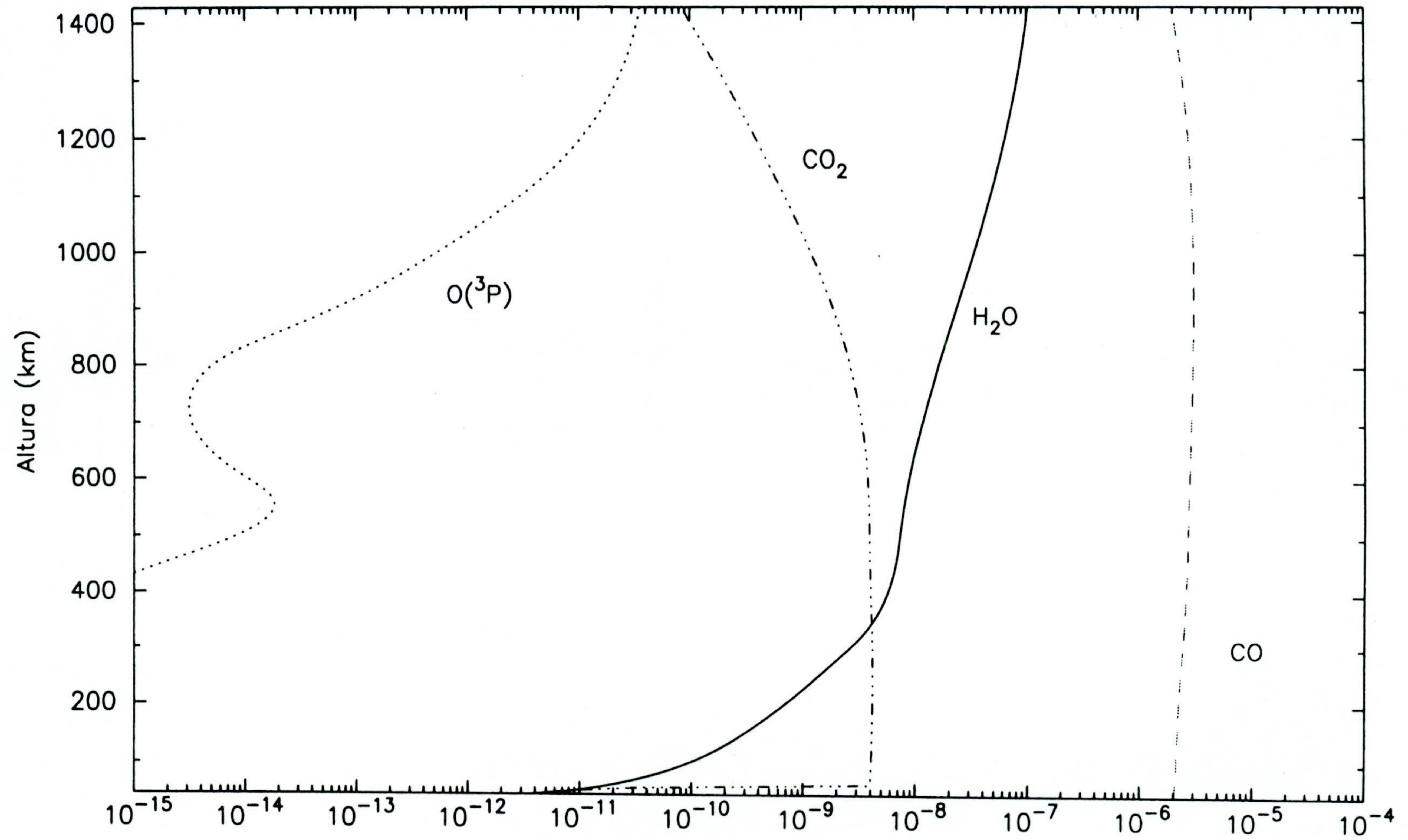


Fig. 6.2.1. Razón de mezcla

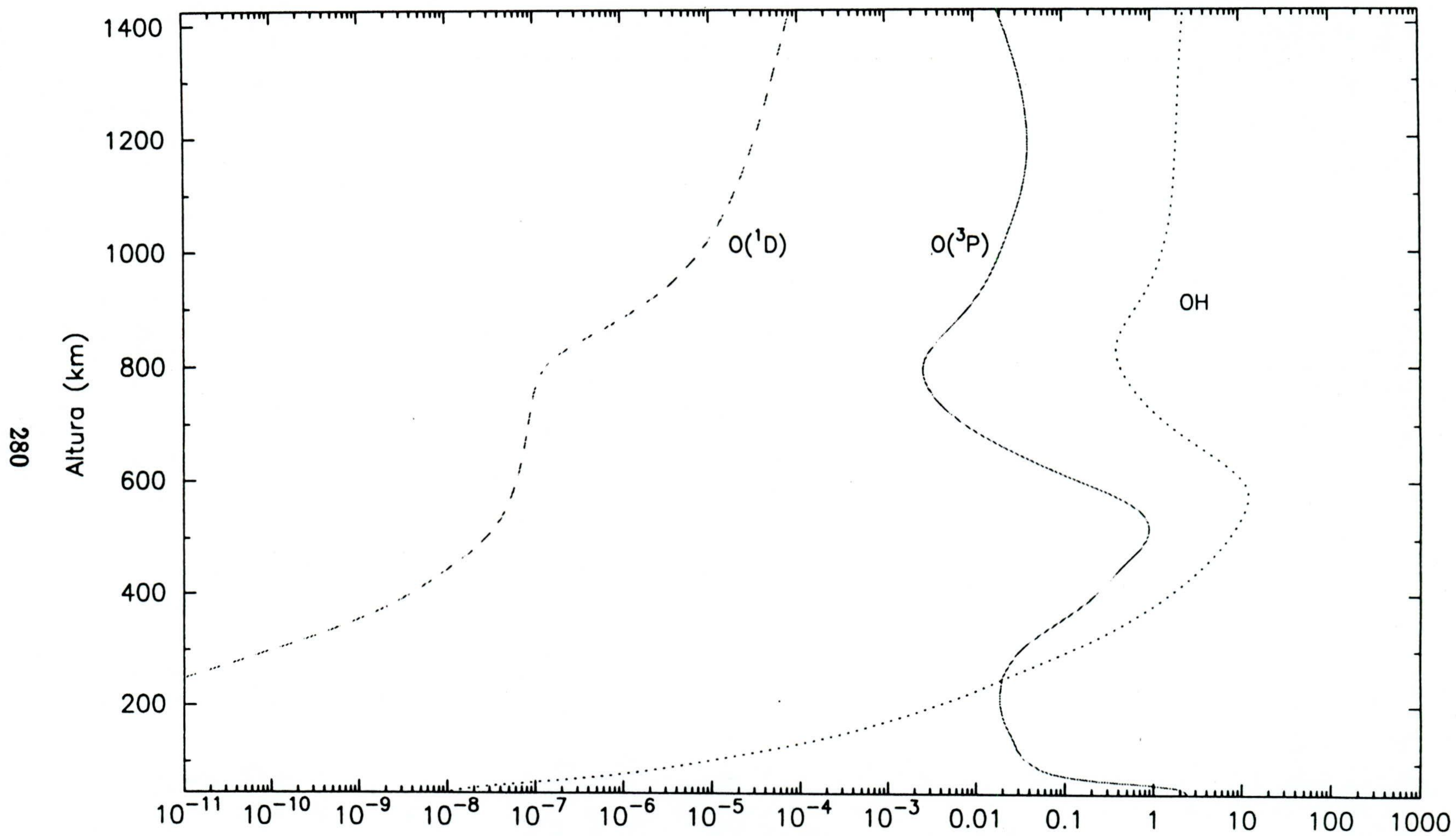


Fig. 6.2.2. Número de partículas de compuestos inestables (cm⁻³)

ha de ser el precursor del dióxido de carbono. Sin embargo, el CO fue detectado posteriormente al encuentro de las naves espaciales Voyager 1 y 2 con Titán, mediante observaciones desde tierra en el infrarrojo (Lutz *et al.*, 1983). La abundancia relativa que estos autores dedujeron era 1.5×10^{-4} , pudiendo ser menor y mayor en un factor 3, debido a las incertidumbres asociadas al modelizado del "scattering" por aerosoles y por nubes. Muhleman *et al.* (1984) también observaron Titán en el intervalo de longitudes de onda milimétricas, y una interpretación de sus datos por Paubert *et al.* (1984) proporcionó un valor para la razón de mezcla de CO igual a $7.5_{-4.5}^{+10.5} \times 10^{-6}$. El acuerdo relativo entre emisiones en el IR y microondas parece confirmar que este constituyente está perfectamente mezclado en la atmósfera de Titán.

En 1988, Marten *et al.*, mediante observaciones en radio, detectaron la línea de rotación 1-0 del monóxido de carbono. La resolución de la observación fue elevada y les permitió restituir el perfil de la línea de emisión. Sin embargo, la señal que estos autores observaron estaba en conflicto con las predicciones teóricas. La línea era bastante más estrecha que la se podría esperar con una razón de mezcla igual a $7.5_{-4.5}^{+10.5} \times 10^{-6}$. El nuevo análisis de esta línea, haciendo uso del perfil térmico dado por Lellouch *et al.* (1989), junto con nuevos parámetros espectroscópicos, proporcionó un nuevo valor para la razón de mezcla igual a $2_{-1}^{+2} \times 10^{-6}$. Los niveles de presión que se sondan en este tipo de experimento se encuentran en la estratosfera, mientras que aquellos estudiados por Lutz *et al.* (1983) en el IR, se refieren a la troposfera. Es posible una reconciliación entre ambos conjuntos de observaciones si se considera que la razón de mezcla del CO tiene una gran variación con la altura. Así, la abundancia relativa del CO sería $< 4 \times 10^{-6}$ a $z > 60$ km, y entre 3×10^{-6} y 18×10^{-6} en la troposfera. Esta situación implicaría que CO es rápidamente destruido, por algún proceso desconocido, en una región centrada en la tropopausa, y repuesto desde la superficie (Chassefière y Cabane, 1991).

La abundancia relativa que se obtiene en este trabajo es 1.7×10^{-6} (ver Fig. 6.2.1) en perfecto acuerdo con las estimaciones más recientes. Hay que hacer notar que este modelo no se ha desarrollado para alturas inferiores a 40 km, por lo que no es posible reproducir teóricamente esa drástica disminución en la tropopausa.

El monóxido de carbono es el compuesto más estable químicamente en la atmósfera de Titán, con tiempos de vida química variando entre 5×10^{14} s y 3×10^9 s, en la estratosfera y termosfera, respectivamente. Consecuentemente, se encuentra perfectamente mezclado debido a la efectividad del transporte turbulento sobre él. Químicamente, se produce a partir de la reacción de $O(^3P)$ con acetileno (R86) en alturas superiores a 100 km y hasta los 400 km. A alturas inferiores a 100 km, la concentración de acetileno ha disminuido mucho por efecto de su condensación, mientras que alturas superiores a 400 km, la disminución en la temperatura da lugar a un coeficiente de reacción menor. En la termosfera, donde T aumenta de nuevo, se podría favorecer de nuevo la oxidación del acetileno (ver k_{86}), pero su baja concentración hace que la producción de CO sea poco eficiente. A partir de la alta mesosfera, la reacción de CH_3 con OH (R72) es la principal fuente de producción de este compuesto. El hecho de ser un compuesto tremendamente estable se refleja en que únicamente la disociación por impacto electrónico es el proceso responsable de su destrucción hasta los ~ 700 km. A alturas inferiores a ésta y hasta los 250 km, la reacción con OH (R73) constituye su principal pérdida, aunque con un valor tres órdenes de magnitud inferior al de la disociación por impacto electrónico en la alta termosfera. Esta pérdida es aún menor en la estratosfera, siendo su reacción a tres cuerpos con hidrógeno atómico el único proceso digno de mención. El flujo que experimenta este compuesto es ascendente, con valores comprendidos entre $\sim 10^9$ y 2×10^5 $cm^{-2} s^{-1}$, en la tropopausa y alta termosfera, respectivamente.

El vapor de agua, aunque no detectado en la atmósfera de Titán, también ha sido modelizado en este trabajo por dos motivos:

- 1) no se puede descartar totalmente su presencia en la atmósfera de Titán, dados los límites de detectabilidad de IRIS, y, como ya se ha dicho,
- 2) se necesita una fuente de oxígeno o material rico en él para poder explicar la abundancia relativa del CO₂ en la estratosfera.

De esta forma, la razón de mezcla que reproduce este trabajo teórico (ver Fig. 6.2.1), considerando un aporte externo de vapor de agua (ver Capítulo 4, sección 4.2), es $\sim 3 \times 10^{-10}$ en la estratosfera. Este valor está de acuerdo con las recientes estimaciones de Coustenis *et al.* (1993) realizadas a partir del modelizado del IR térmico de la atmósfera de Titán, por lo que podrá ser observado por el satélite ISO y por CIRS, este último a bordo de la Misión Cassini.

De nuevo, se trata de un compuesto muy estable, cuya pérdida química viene determinada únicamente por su fotodisociación, siendo ésta más efectiva a alturas superiores a 300 km. Si no existiera un aporte externo de vapor de agua, el perfil de abundancia relativa sería constante con la altura hasta cierto nivel donde el equilibrio difusivo determinaría su comportamiento. El tener como fuente primordial un flujo entrante de material meteorítico, rico en hielos de agua, da lugar a una concentración considerablemente mayor que la que era de esperar desde el punto de vista de la química atmosférica que actúa sobre él. La producción es bastante poco efectiva en cualquier región, aunque hay un máximo entre 200 y 500 km como consecuencia de la oxidación de metano por hidroxilo (R70), región en la que OH presenta su mayor concentración como consecuencia de la fotodisociación del vapor de agua.

Como era de esperar, el flujo de vapor de agua, que resulta de los procesos químicos y físicos considerados, tiene lugar hacia niveles atmosféricos bajos y con un valor casi constante y $\sim 9 \times 10^4 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ en la estratosfera y mesosfera, y $\sim 7 \times 10^3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ en la termosfera. Este flujo representa prácticamente el aporte exterior en forma de material meteorítico.

El perfil de concentración de oxígeno atómico en su estado fundamental está controlado principalmente por los procesos fotoquímicos (ver Fig. 6.2.2). Este muestra un suave máximo a los ~ 70 km, región donde su producción por fotólisis de CO_2 alcanza los mayores valores. A alturas inferiores a 64 km, la condensación de CO_2 da lugar a un decrecimiento brusco en la formación de $\text{O}(^3\text{P})$. En la estratosfera y mesosfera (hasta aproximadamente 400 km) la producción, debida a la fotodisociación del CO_2 (J8b), disminuye dos órdenes de magnitud, mientras que la pérdida química se mantiene casi constante, por lo que la concentración de oxígeno disminuye. El máximo presente en la mesopausa se debe a la desactivación de $\text{O}(^1\text{D})$ por colisión con N_2 (R66) y a un mínimo en la pérdida específica. A alturas superiores a la de la mesopausa, el decrecimiento en la producción y el aumento en la pérdida debido a R69 origina una notable disminución en la concentración. En la termosfera, la producción química debida a R66 compite con la disociación de CO por impacto de electrones y ambas se mantienen prácticamente constantes con la altura hasta la frontera superior del modelo.

Dinámicamente, este compuesto experimenta un flujo principalmente descendente hasta niveles atmosféricos altos con una estructura en capas muy bien definida. Entre 450 y 550 km y entre 650 y 730 km, el sentido del flujo se invierte y éste es ascendente. Precisamente, los cambios de pendiente más acusados en su concentración tienen lugar en regiones próximas a las mencionadas, por lo que existe una actuación más efectiva del flujo turbulento para contrarrestar ese efecto.

Las variaciones del coeficiente de difusión turbulenta tienen efectos similares, a los ya analizados para hidrocarburos, sobre los compuestos oxigenados. El uso de un $K(z)$ aumentado en un factor 10 produce ligeros, casi despreciables, cambios sobre la concentración del monóxido de carbono, mientras que el CO_2 alcanza su equilibrio difusivo a alturas superiores a 1000 km, a comparar con 700 km cuando se usan valores nominales para $K(z)$. Esto significa que la concentración de dióxido

de carbono aumenta a alturas superiores a esos 700 km, y llega a ser superior en un orden de magnitud a los 1432 km, frontera superior del modelo.

El vapor de agua y el oxígeno atómico son los compuestos más afectados. La razón de mezcla del primero de ellos disminuye en un factor 8 en toda la atmósfera. El $O(^3P)$, por el contrario, aumenta su concentración de forma notable en la baja termosfera, y el máximo presente en la mesopausa se suaviza, mientras que el mínimo a los 600 km se desplaza hasta alturas superiores (750 km).

Por otra parte, cuando la difusión turbulenta es menos efectiva, de nuevo se observan ligeros cambios en la abundancia relativa del CO: ésta es mayor en un factor 1.5 en toda la atmósfera.

La concentración del dióxido de carbono disminuye a alturas superiores a 300 km, y esta diferencia es importante en la termosfera, alcanzando valores hasta 50 veces inferiores.

La razón de mezcla del vapor de agua aumenta en un factor ≤ 2 en todo el intervalo de alturas considerado, mientras que la del oxígeno atómico no presenta ningún máximo ni mínimo, sino un decrecimiento uniforme de la misma.

La Fig. 6.2.2 muestra los perfiles de concentración de los compuestos oxigenados inestables, La concentración de oxígeno atómico excitado es casi despreciable a alturas inferiores a 800 km. Mientras que los procesos de producción ya se discutieron en el Capítulo 4, sección 4.1, los de pérdida se pasan a analizar en ésta. Su desactivación por colisión con N_2 y reacción con metano (R67a, R67b) son los procesos más efectivos en toda la atmósfera, aunque a $z > 1200$ km predomina el segundo de ellos. La reacción con H_2 también supone un pequeño aporte a esta pérdida química. El cambio de pendiente en la concentración que se observa a los 800 km se debe al decrecimiento en la producción (J8a, ver Fig. 4.1.16). El

máximo de producción que muestra a los 400 km (J9b) no se refleja en su concentración, ya que en esa región atmosférica la pérdida por reacción con metano es muy importante.

Las moléculas de hidroxilo se producen principalmente por la fotodisociación del vapor de agua, mostrando un máximo a los 400 km, zona en la que precisamente, la concentración del vapor de agua es mayor por existir un mayor depósito de la misma por parte del material meteorítico. Hay que distinguir un pequeño aporte procedente de R67a en alturas superiores a 1200 km, ya que tanto $O(^1D)$ como CH_4 son abundantes en esos niveles atmosféricos. Químicamente se pierde mediante reacción con metano (R70) y con CO para re-constituir CO_2 (R73) a alturas inferiores a ~ 550 k. A partir de ese nivel, R72 para a ser la principal reacción de pérdida por tratarse de un proceso rápido y contar con una notable abundancia de metil radical. El máximo en su concentración presente a los 600 km se debe al descenso drástico en la pérdida, así como a una producción aún importante (J9a).

6.3 Compuestos nitrogenados

La peculiar composición de la atmósfera de Titán (N_2 y CH_4 , principalmente), junto con sus características físico-químicas, da lugar a una serie de compuestos nitrogenados, importantes desde el punto de vista prebiótico. De hecho, HCN, HC_3N y C_2N_2 son moléculas biogénicas, bases de purinas y pirimidinas.

Hanel *et al.* (1981) confirmaron la existencia de cianuro de hidrógeno en la atmósfera de Titán. Posteriormente, Coustenis *et al.* (1989b) derivaron la abundancia relativa estratosférica media en el ecuador, con un valor igual a $1.6_{-0.6}^{+0.4} \times 10^{-7}$, a partir de la información contenida en la banda ν_2 a 713 cm^{-1} , cuya región de emisión está centrada a los 8.5 mbares (105 km). En 1990, Tanguy *et al.*, mediante observaciones en longitudes de onda milimétricas desde tierra, consiguieron medir el perfil de emisión de la línea rotacional 1-0 del cianuro de hidrógeno. Esta técnica de observación permite conocer la abundancia de esta especie hasta niveles atmosféricos altos, con las ventajas que supone observar en este intervalo de longitudes de onda, a saber, la desviación con respecto a condiciones de equilibrio termodinámico local son mínimas y además, no existe absorción y/o difusión por parte de los aerosoles. El perfil de esta línea se mostró difícil de ajustar mediante una abundancia relativa constante con la altura. Así, mientras que para un valor constante e igual a 2.0×10^{-7} se ajustaba con bastante exactitud el máximo de la misma, las alas de ésta no se reproducían adecuadamente. Si se utilizan valores más bajos de la razón de mezcla del cianuro de hidrógeno, para ajustar las alas de la emisión, entonces no se consigue reproducir el pico de la línea. Esta dificultad llevó a los autores a sugerir que, de hecho, HCN debe presentar una variación en su razón de mezcla con la altura. Para ajustar los datos, utilizaron una ley a dos parámetros en la que la razón de mezcla se asociaba únicamente a transporte turbulento. De esta forma, es necesario conocer dos parámetros de la misma, el valor de la abundancia relativa en una determinada altura y la escala

de altura en esa región. Al disponer de dos conjuntos de medidas tomados en distintas épocas (Septiembre 1986 y Mayo 1987), se estudiaron de forma separada y el conjunto de parámetros para representar de forma más aproximada cada una de las observaciones es:

a) razón de mezcla a 100 km igual a $1.5 \pm 0.8 \times 10^{-7}$.

b) escala de altura a 100 km, 62_{-23}^{+28} km

mientras que para los espectros tomados en Mayo 1987, estos valores son:

a) razón de mezcla a 100 km igual a $0.45_{-0.25}^{+0.35} \times 10^{-7}$, y

b) escala de altura 47 ± 10 km

En este modelo, los resultados obtenidos son 0.94×10^{-7} y 35 km, más en acuerdo con los datos observacionales de Mayo 1987, y dentro de los límites para el conjunto de medidas efectuadas en Septiembre 1986.

Con el fin de tener una única distribución que ajustara ambos conjuntos de medidas simultáneamente, estos autores dedujeron una razón de mezcla a 100 km igual $0.75_{-0.25}^{+0.45} \times 10^{-7}$, y escala de altura 47_{-6}^{+12} km. Estos valores, utilizados en una expresión del tipo

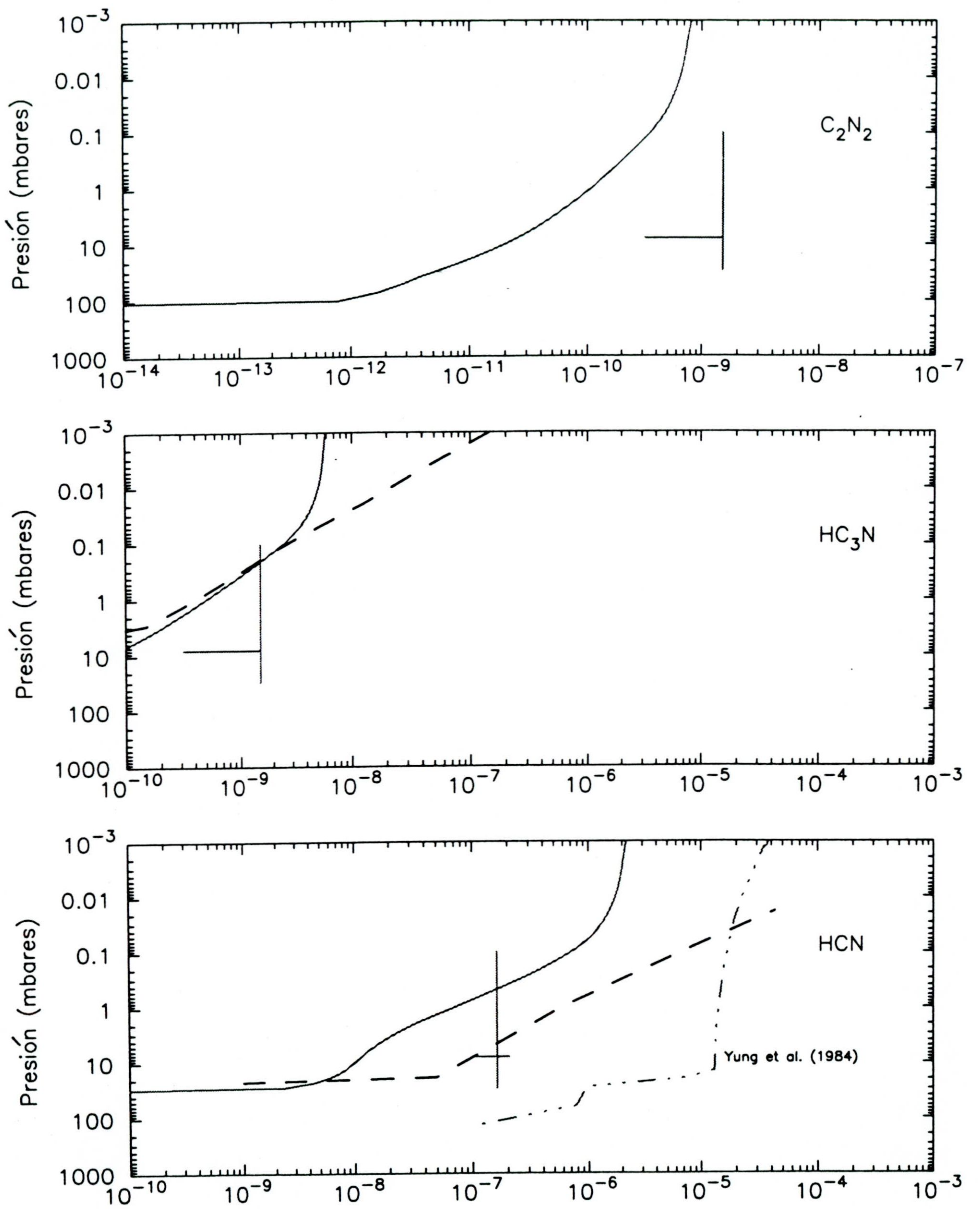
$$q(z) = q(z_0) \exp\left(-\frac{z - z_0}{H}\right)$$

siendo q la abundancia relativa y H la escala de altura, permiten conocer la concentración de HCN entre 100 y 425 km.

De esta forma, el perfil que obtuvieron se muestra en la Fig. 6.3.1 comparado con el calculado en este trabajo y aquél derivado a partir de los espectros infrarrojos tomados por IRIS en la región ecuatorial (Coustenis *et al.*, 1989b)

La emisión de la línea rotacional 1-0 del HCN presenta su máximo a los 170 km (1.9 mbares) con valor igual a $3.3_{-0.8}^{+0.9} \times 10^{-7}$, a comparar con 3.7×10^{-8}

Fig. 6.3.1. Razón de mezcla



que se obtiene en este modelo. La escala de altura media entre 100 y 300 km es 47_{-11}^{+36} km, mientras que en este trabajo se han obtenido valores comprendidos entre 35 y 50 km, para esa misma región atmosférica.

La abundancia relativa obtenida en el ecuador por Coustenis *et al.* (1989b) a 110 km, y la obtenida por Tanguy *et al.* (1990) como promedio del disco y en esa misma altura, son totalmente compatibles, mientras que este trabajo reproduce una cantidad inferior en un factor 8 (0.11×10^{-7}).

La información disponible en el Polo Norte (Coustenis *et al.*, 1991) también permite establecer que la razón de mezcla de este constituyente aumenta con la altura desde su nivel de condensación hasta la estratosfera. Así pues, parece posible concluir que este compuesto experimenta un crecimiento con la altura de su abundancia relativa a cualquier latitud.

En este trabajo se ha podido reproducir, no sólo mejor que en modelos fotoquímicos anteriores, la razón de mezcla del cianuro de hidrógeno, sino también la variación de la misma con la altura. Esto es una indicación de que tanto el esquema fotoquímico utilizado, como la parametrización de los procesos de transporte turbulento pueden considerarse como representativos de la atmósfera de Titán. A alturas superiores a 350 km, la producción se debe a la reacción de H_2CN con H (R90) y a la de $N(^4S)$ con CH_3 (R110b) (ver Fig. 6.3.2). R90 se trata de una reacción muy rápida (ver k_{90}) entre compuestos cuyas concentraciones varían con la altura de manera inversa, es decir, la concentración de H_2CN es elevada a alturas inferiores a 400 km, donde la de hidrógeno atómico no lo es, pero a medida que la concentración del primero disminuye, aumenta la de H. Esta variación da lugar a una producción prácticamente constante en la alta mesosfera y totalidad de la termosfera. A alturas inferiores a esos 350 km, hay varias reacciones que contribuyen a su producción. Entre ellas hay que destacar R89, R116 y R121a. R89 es la reacción de H_2CN con $N(^4S)$, realmente efectiva por la elevada concentración

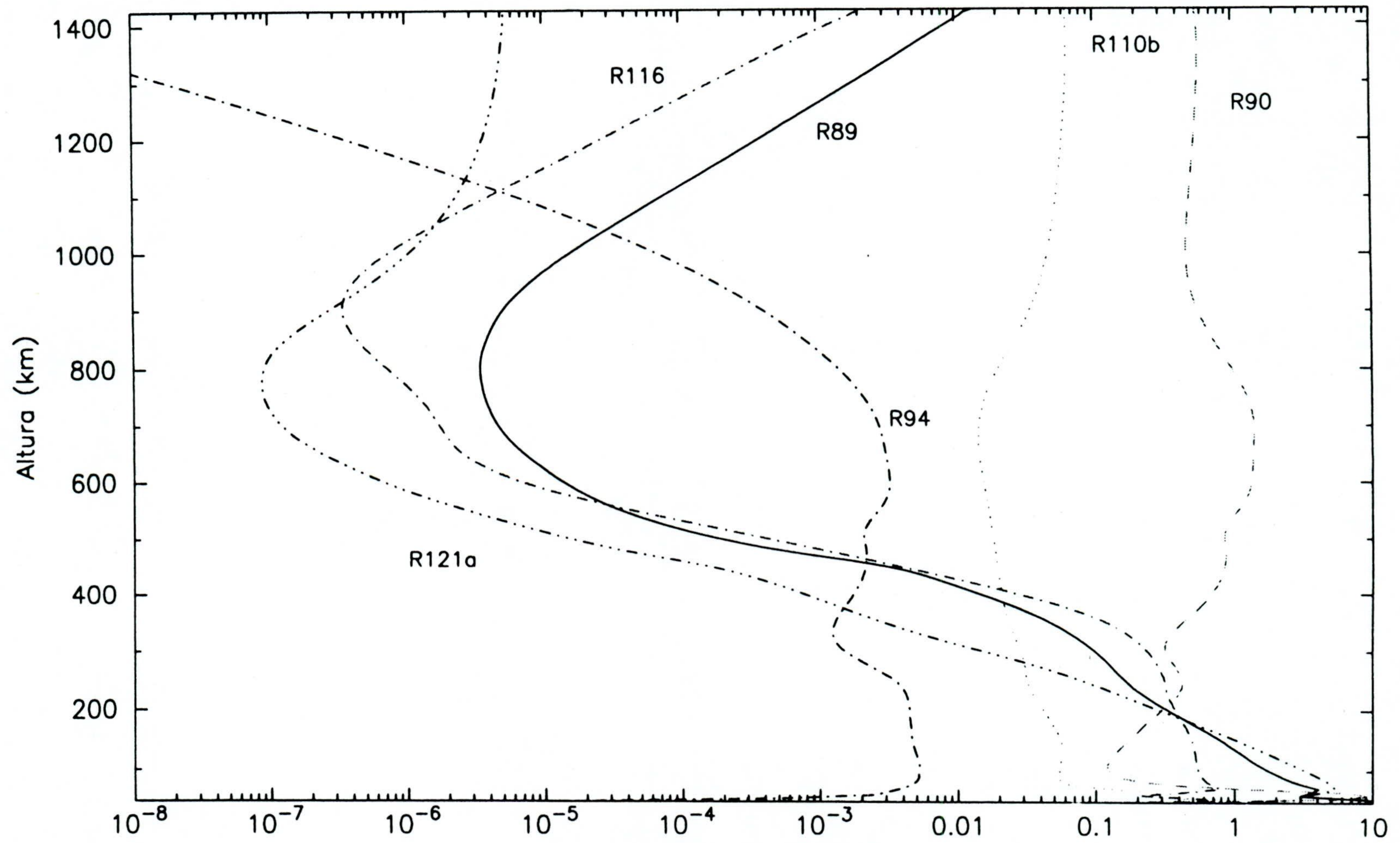


Fig. 6.3.2. Producción de HCN (cm⁻³s⁻¹)

de ambas especies, aunque no sea una reacción muy rápida, y esto también es válido a alturas superiores a los 1000 km. R116 es la autorreacción de H_2CN , que aunque produce dos moléculas de HCN , es un proceso muy lento comparado con los dos citados anteriormente, y cuya efectividad decrece rápidamente con la altura. R121a es la reacción de $\text{N}(^4\text{S})$ y C_2H_3 , abundantes ambas en la baja atmósfera, y con una velocidad intermedia. La pérdida química del cianuro de hidrógeno (ver Fig. 6.3.3) se debe, principalmente, a tres procesos: fotodisociación (J10) a alturas superiores a 1000 km; reacción con H en presencia de un tercer cuerpo (R98) entre 1000 y 300 km, región en la que la concentración de hidrógeno atómico aumenta de forma importante, y finalmente, a su reacción con vinil radical (C_2H_3) (R127), ya que en la estratosfera y mesosfera este radical presenta su mayor concentración. La pérdida debida a la reacción de C_2H (R97) juega un papel secundario en todo el intervalo de alturas considerado.

Su tiempo de vida fotoquímico es del mismo orden que el asociado al transporte turbulento cuando $z < 250$ km, por lo que en esa región son los procesos químicos y la difusión turbulenta quienes determinan su concentración. Así pues, y como se dijo anteriormente, tanto la fotoquímica como el coeficiente de difusión turbulenta son decisivos para reproducir tanto la pendiente de crecimiento como la abundancia relativa en esa región. El flujo vertical que sufre esta especie está esencialmente dirigido hacia niveles atmosféricos inferiores (ver Fig. 6.3.4). La magnitud del mismo es prácticamente constante e igual a $2.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, excepto a alturas superiores a 1100 km, donde comienza a decrecer para finalmente invertirse y estar dirigido hacia la exosfera cuando la altura es superior a 1300 km hasta alcanzar su valor máximo igual a $7 \times 10^6 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. La pérdida por condensación, que tiene lugar a alturas inferiores a 82 km, obliga a un aumento de la magnitud del flujo en esa región, alcanzando valores tan elevados como $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

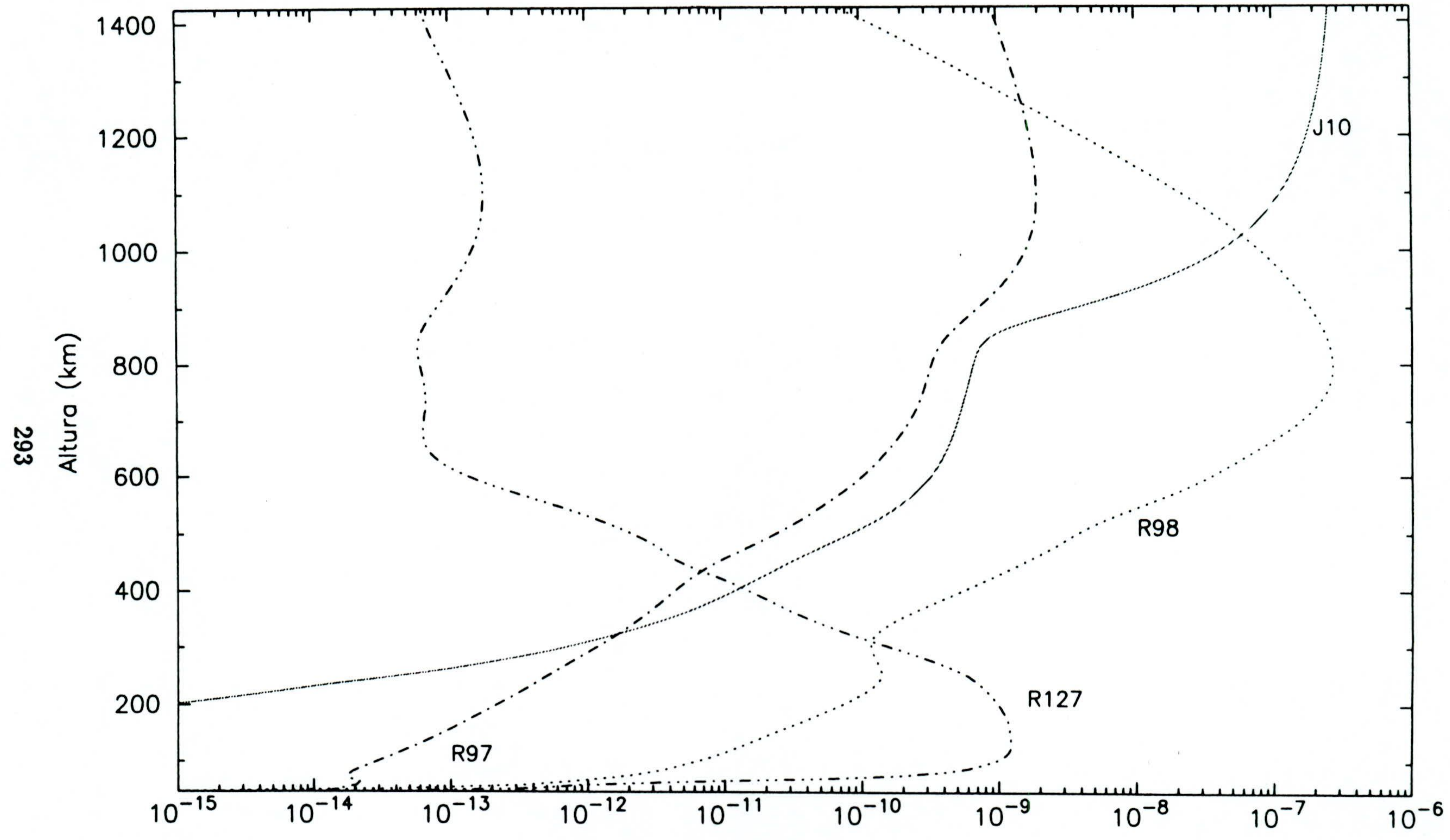


Fig. 6.3.3. Pérdida específica de HCN (s^{-1})

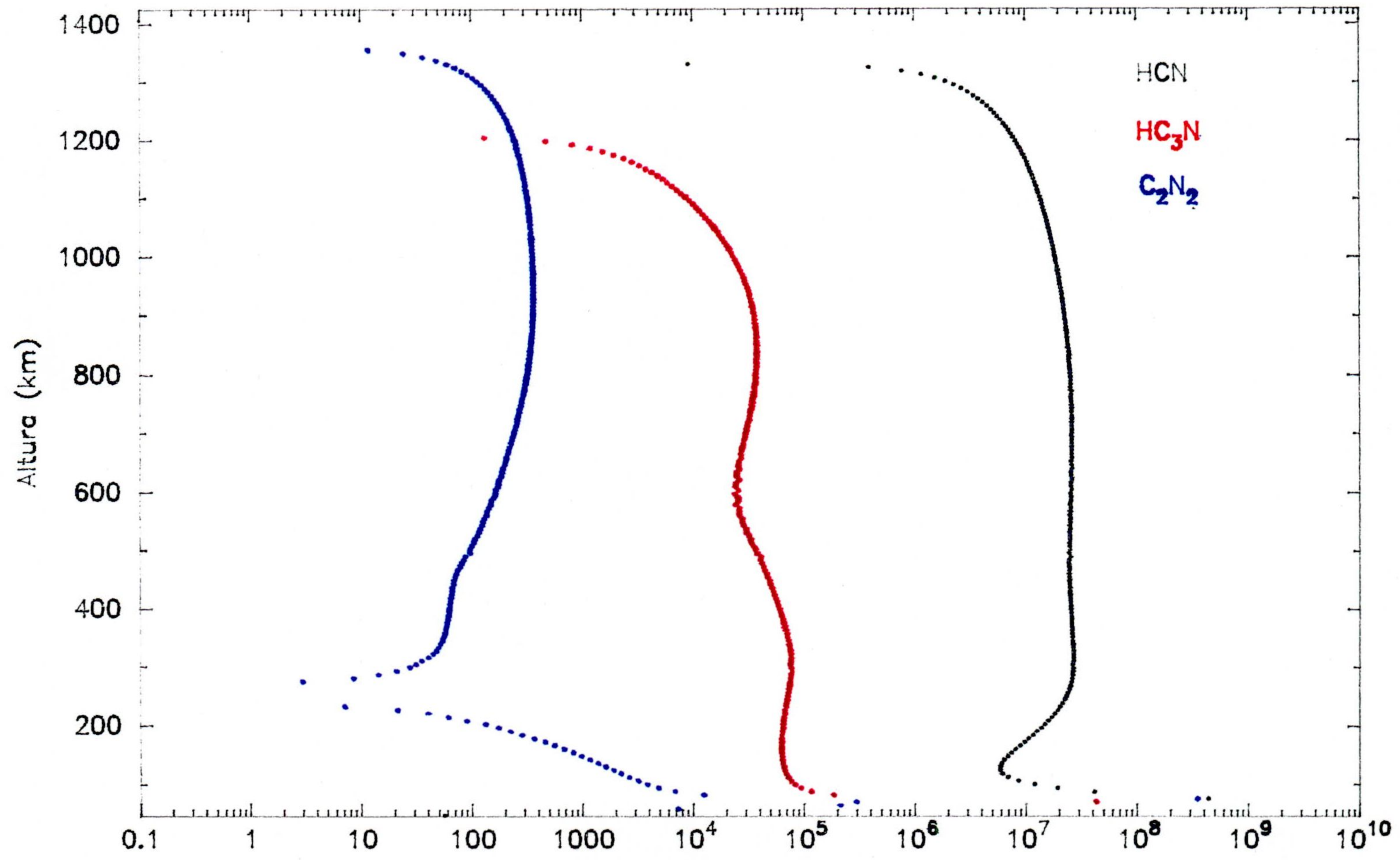


Fig. 6.3.4. Flujos descendentes (cm⁻² s⁻¹)

Voyager 1 también detectó trazas de cianoacetileno, HC_3N , (Kunde *et al.*, 1981). Una primera estimación de su abundancia relativa ($10^{-8} - 10^{-7}$) se realizó a partir de una comparación entre el espectro de Titán, tomado por IRIS, y espectros sintéticos generados en laboratorio a temperatura ambiente, sin hacer uso de ningún tipo de formulación para el transporte radiativo. Posteriormente, de la secuencia de espectros tomados en tres distintas localizaciones del disco de Titán, todas representativas del Ecuador, Coustenis *et al.* (1989b) solamente pudieron inferir un límite superior para dicha abundancia relativa, $\leq 1.5 \times 10^{-9}$.

Sin embargo, de nuevo, las técnicas de observación en longitudes de onda milimétricas han permitido derivar el perfil de concentración de este constituyente en una amplia región atmosférica: estratosfera y baja mesosfera (Bézard *et al.*, 1992). Las observaciones se llevaron a cabo en Mayo de 1992 y las líneas observadas fueron las de rotación asociadas a la transición 16-15 y 24-23. Estas medidas son promedios de la atmósfera en todo el disco de Titán, por lo que representan la región ecuatorial y de latitud media, región en que Voyager 1 no pudo detectarlo de forma definitiva. La región de formación de esas líneas es aquella situada a presiones inferiores a $50\mu\text{bar}$ (450 km, aproximadamente). Un análisis preliminar indica que la columna integrada de partículas es $\sim 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a alturas superiores a 300 km, a comparar con el valor de $9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ obtenido en este modelo. En niveles de presión inferiores a 1 mbar, o equivalente $z < 200$ km, la razón de mezcla es inferior a 1×10^{-9} , un límite superior consistente con su no detección por parte de IRIS. El decrecimiento de su abundancia relativa en la estratosfera es más pronunciado que aquél del HCN, como se puede ver en la Fig. 6.3.1, donde se muestra el límite superior en el ecuador, junto con los resultados preliminares obtenidos por Bézard *et al.* (1992), el perfil teórico obtenido por Yung *et al.* (1984) y el perfil de distribución calculado en este modelo. En este caso, el acuerdo entre predicciones teóricas y observaciones es excepcional.

Un estudio de los tiempos característicos de este compuesto, indica que su perfil de concentración está principalmente determinado por el transporte turbulento, excepto entre 200 y 400 km, donde tanto la química como la difusión turbulenta son competitivos. El perfil de concentración de HC_3N es bastante suave, sin zonas de máximos y/o mínimos acusados. Químicamente está producido por reacción de HCN con C_2H (R97), presentando un decrecimiento de tal producción a alturas inferiores a 300 km, debido a la disminución de la concentración de C_2H (ver Fig. 6.3.5). En esa región también hay una importante contribución por parte de R100, reacción de C_3N con CH_4 , pero ésta decrece rápidamente a alturas superiores a 500 km, ya que la disminución en la concentración de metano es mayor que el aumento que pudiera experimentar C_3N como consecuencia de la fotodisociación de HC_3N y C_4N_2 . A alturas superiores a 1000 km, además de R97, la reacción de CN con C_2H_2 (R99) asegura la formación de este compuesto. Aunque la concentración de acetileno no es muy elevada en la alta atmósfera, sí lo es la de CN , ya que procede de la fotodisociación de todos de los compuestos nitrogenados estables presentes en la atmósfera de Titán. Además, esta reacción se ve favorecida por las elevadas temperaturas termosféricas.

La fotodisociación del cianoacetileno no es el principal proceso de pérdida. La reacción con hidrógeno atómico en presencia de un tercer cuerpo (R102) y la reacción con CN (R103) son los mecanismos de destrucción de esta especie. La primera de ellas deja de ser efectiva cuando $z > 1050$ km, ya que, aunque la concentración de H aumenta, la presión disminuye de forma acusada. La condensación de esta especie, que tiene lugar a los 76 km, asegura un flujo descendente hacia ese nivel con el fin de suplir la enorme pérdida que está teniendo lugar en esa región (ver Fig. 6.3.4). El valor absoluto de este flujo es $\sim 3 \times 10^4 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, aunque decrece a alturas superiores a 900 km, presentando una inversión en el sentido del mismo a los 1200 km, donde, hasta la exosfera, aumenta de nuevo alcanzando un valor igual a $4 \times 10^3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ en la frontera superior del modelo.

Cianógeno, C_2N_2 , también fué detectado por Voyager 1, y Kunde *et al.* (1981) derivaron una abundancia media comprendida entre 10^{-8} y 10^{-7} . Posteriores análisis por Coustenis *et al.* (1989b), dieron lugar solamente a un límite superior de la misma en el ecuador de 1.5×10^{-9} . El valor teórico predicho por el modelo aquí presentado está comprendido entre 3×10^{-12} y 7.3×10^{-12} entre 100 y 200 km (ver Fig. 6.3.6), valores muy inferiores a ese límite superior.

El tiempo característico asociado a la difusión turbulenta es mayor, en cerca de dos órdenes de magnitud, que el asociado a procesos fotoquímicos, excepto entre 200 y 400 km, donde las diferencias entre ambos no son muy notables. Su perfil de concentración no muestra zonas de crecimiento o decrecimiento brusco, excepto en alturas inferiores a 70 km, nivel donde ocurre su condensación.

La producción química se debe únicamente a la reacción de CHCN con $N(^4S)$ (R104). El perfil de producción es un fiel reflejo de la concentración del nitrógeno atómico, presentando un mínimo acusado entre 400 y 900 km, región en la que $N(^4S)$ también muestra su mínima concentración. Por otra parte, la concentración de CHCN es bastante constante, mostrando un decrecimiento brusco cuando la altura es inferior a 170 km debido a la disminución en la concentración de la mayoría de los componentes atmosféricos debido a la condensación de los mismos. Su pérdida química está controlada por fotodisociación (J12) y reacción con hidrógeno atómico en presencia de un tercer cuerpo (R105). La primera es efectiva en alturas superiores a 1000 km, región en la que la presión y la concentración de C_2N_2 son bajas, por lo que R105 no puede ser definitiva. Entre ese nivel mencionado y ~ 470 km, es la reacción a tres cuerpos (R105) quien determina de forma decisiva su pérdida química, con un máximo centrado entre 700 y 800 km. En la mesosfera y estratosfera, tanto su fotodisociación como la reacción con H son competitivas en la destrucción de esta molécula.

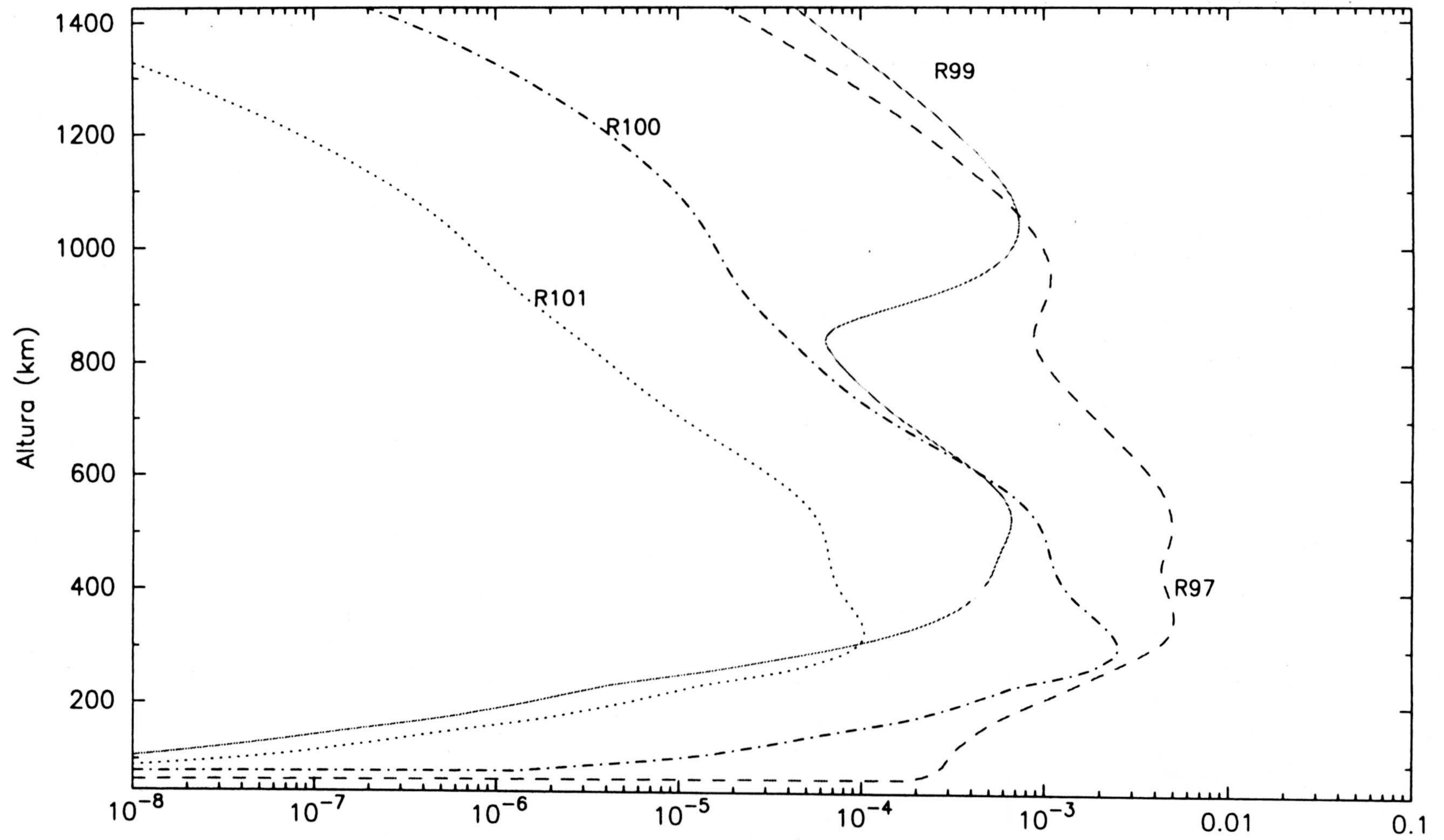


Fig. 6.3.5. Producción de HC_3N ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$)

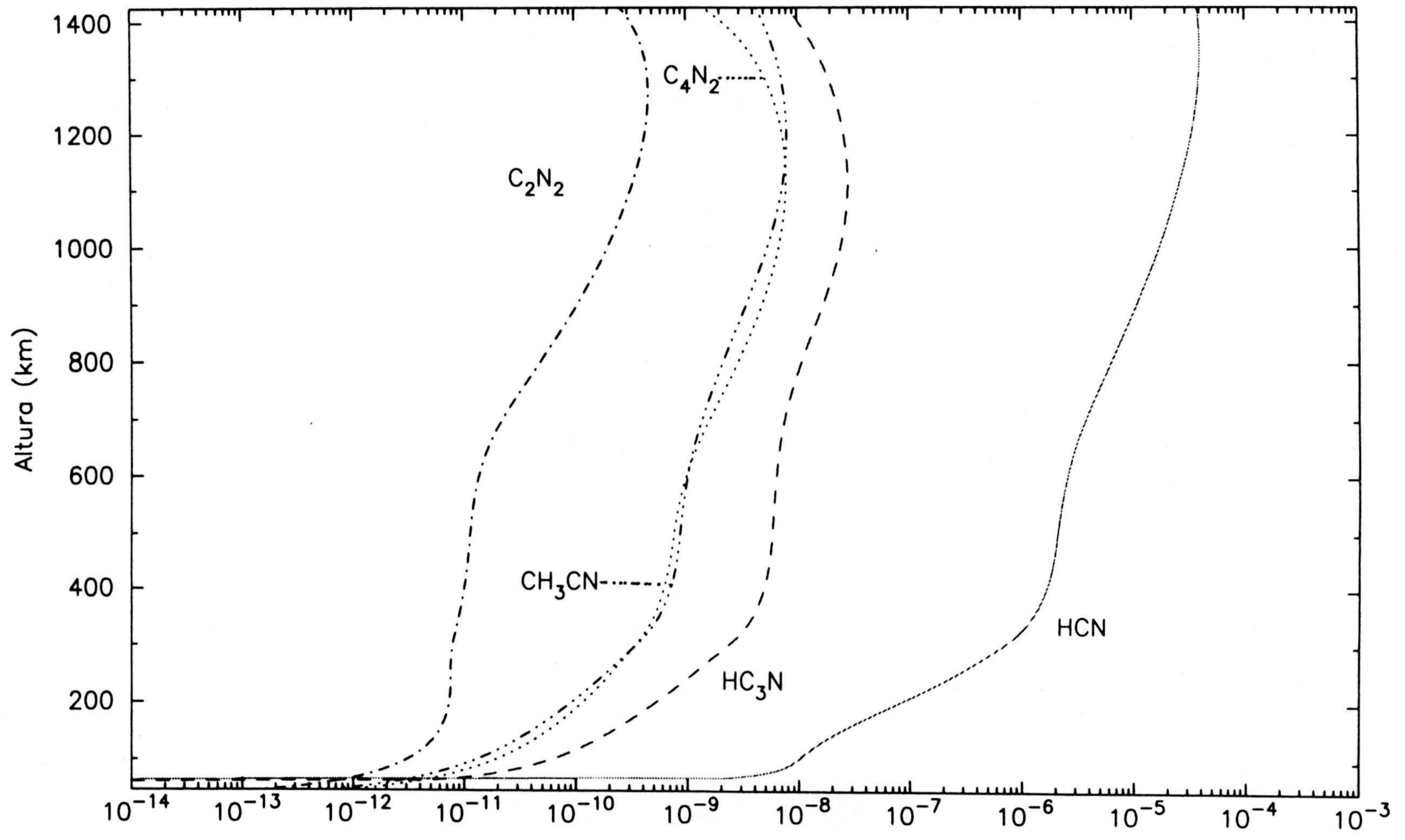


Fig. 6.3.6. Razón de mezcla

La respuesta dinámica (ver Fig. 6.3.4) a estos procesos fotoquímicos es un flujo descendente en la mayor parte de la atmósfera, con un mínimo en el valor absoluto del mismo a los ~ 300 km, altura en la que la pérdida experimenta un cambio brusco de pendiente para ser menos acusada, pero con valores menores que aquellos de regiones atmosféricas más altas. La condensación de cianógeno da lugar a un aumento considerable en el flujo descendente a alturas inferiores a 300 km, desde $2 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ hasta $\sim 10^4 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ en la tropopausa.

Dicianógeno, C_4N_2 , no fué definitivamente detectado por Voyager 1 en el Ecuador, no pudiéndose, ni siquiera, fijar un límite superior para la razón de mezcla del mismo en esa latitud. El valor que se ha obtenido en este trabajo está comprendido entre 1.8×10^{-11} y 1.2×10^{-10} entre 100 y 200 km (ver Fig. 6.3.6), valores inferiores a los límites de detectabilidad de IRIS. Se trata de un compuesto químicamente muy estable, únicamente destruido por su fotodisociación (J13) y producido por autorreacción de CHCN (R106), ya que R103 juega un papel despreciable. Los procesos turbulentos determinan su perfil de distribución hasta los 800 km, donde se localiza su homopausa. Su nivel de condensación está en torno a los 76 km, y al igual que los compuestos anteriormente estudiados, experimenta un flujo descendente bastante uniforme ($\sim 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) hasta la tropopausa. A alturas superiores a 1000 km, la magnitud del mismo disminuye hasta tener un valor mínimo igual a $10 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, para finalmente invertir el sentido y aumentar hasta $2 \times 10^3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ en la frontera superior del modelo. Acetonitrilo, CH_3CN , fué recientemente (Diciembre, 1992) detectado en la atmósfera de Titán, a partir de observaciones en longitudes de onda milimétricas, aunque Paubert *et al.* (1984) ya habían establecido unos límites para su detectabilidad. Aunque no hay un análisis definitivo de estos datos, Bézard (*comunicación privada*) sugiere que la abundancia del mismo es similar a aquella del HC_3N . El escaso conocimiento que se tiene sobre los procesos fotoquímicos que pueden dar lugar a su producción y pérdida, hace que la predicción teórica de su razón de mezcla estratosférica esté

afectada de mucha incertidumbre. La producción química, que se propone, procede de la reacción entre CN y C₂H₆ (R93b) en una proporción 4 veces inferior a aquella que produce HCN (R93a). Igualmente, se sugiere que un proceso adicional de producción podría ser la reacción de CN con CH₄ (R92b). En este caso, esta reacción sería la que jugara el papel primordial en la producción de la especie. En principio, también se pensó que la combinación de CN con CH₃ en presencia de un tercer cuerpo (R130) podría suponer un aporte adicional de CH₃CN, pero la baja concentración de ambas especies en la baja atmósfera nos ha llevado a descartar a este proceso como aquél responsable de la formación de acetonitrilo. Su pérdida química se debe únicamente a su fotodisociación. Como ya se ha dicho, al no tener conocimiento de ningún otro proceso adicional, los resultados concernientes a la abundancia de esta molécula (ver Fig. 6.3.6) son bastantes preliminares y se deben examinar con una gran precaución y cautela. En cualquier caso, conviene hacer notar que la producción presenta un mínimo a los 800 km, altura en la que la concentración de CN decrece bruscamente. Esta producción aumenta ligeramente a alturas inferiores debido al aumento en la concentración de CH₄. Esta reacción se ve favorecida por las frías temperaturas estratosféricas, pero debido a la escasa presencia de CN en esa región, la formación de CH₃CN se ve restringida a niveles atmosféricos altos.

La condensación de CH₃CN ocurre a los 70 km, y para paliar esa enorme pérdida de moléculas en estado gaseoso, existe un flujo desde niveles superiores con un valor prácticamente constante e igual a $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Este flujo decrece a alturas superiores a 1000 km hasta $3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, invirtiéndose en ese nivel y aumentando hasta alcanzar el valor $2 \times 10^3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a los 1426 km.

Nitrógeno molecular, junto con el monóxido de carbono, es el compuesto más estable de la atmósfera, siendo su único proceso de pérdida la disociación por impacto electrónico y por absorción de rayos cósmicos. Consecuentemente,

su distribución con la altura está exclusivamente determinada por transporte turbulento y difusión molecular. Conviene, no obstante, hacer notar que existe una producción no despreciable del mismo en la baja atmósfera como consecuencia de la recombinación disociativa de $N(^4S)$ con NH (R111). El mínimo en la concentración del nitrógeno atómico, entre 450 y 900 km, se refleja en una menor producción. La respuesta dinámica a esta pobre química que actúa sobre él, es un flujo ascendente muy importante para contrarrestar su pérdida en la alta termosfera, y valores suavemente decrecientes con la altura, desde $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ en la tropopausa hasta $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ en la frontera superior del modelo.

De forma general, todos los compuestos nitrogenados estables, se encuentran bien mezclados en toda la atmósfera, excepto el cianuro de hidrógeno, quien sufre una química más activa y sobre la que también hay una mayor información experimental disponible.

Al igual que todos los compuestos que ya han sido analizados, el uso de un coeficiente de difusión turbulenta mayor en un factor 10 tiene efectos dramáticos sobre esta familia de compuestos. La concentración del cianuro de hidrógeno disminuye en un orden de magnitud en alturas superiores a 200 km, mientras que las de todos los demás compuestos decrecen en factores que oscilan desde 10, en el caso del cianógeno, hasta tres órdenes de magnitud, en el caso del cianoacetileno. El que estas variaciones sean tan acusadas se debe a una química muy pobre actuando sobre ellos y unas presiones de vapor muy bajas, que los obligan a una razón de mezcla de saturación en la estratosfera también baja.

Al tener en cuenta un $K(z)$ un orden de magnitud inferior, los perfiles de razón de mezcla muestran variaciones con la altura, especialmente HCN , HC_3N y C_2N_2 .

La abundancia relativa del cianuro de hidrógeno presenta un máximo a los

100 km, para luego decrecer y ser prácticamente constante hasta los ~ 300 km y menor que el valor nominal. En niveles atmosféricos superiores, el aumento es notable (factor 3) a $z > 500$ km.

La razón de mezcla del cianoacetileno decrece en dos órdenes de magnitud en niveles atmosféricos inferiores a la mesopausa. Presenta un máximo secundario a los 400 km y un mínimo a los 500 km. A alturas superiores a esta mencionada, su abundancia relativa aumenta y tiene su valor máximo a los 1000 km, mientras que en niveles atmosféricos más elevados, el equilibrio difusivo provoca una disminución de ésta.

La concentración del C_2N_2 también disminuye cuando $z < 600$ km, siendo casi un orden de magnitud inferior a los 500 km, aumentando a partir de esta altura y ser mayor en un factor 3 en la termosfera.

C_4N_2 y CH_3CN son los dos únicos compuestos cuya concentración experimenta un aumento notable con respecto a valores nominales. De hecho, la razón de mezcla del acetonitrilo es superior en un orden de magnitud en toda la atmósfera. Por otra parte, el aumento que sufre la concentración del dicianógeno es menos importante (factor 7), pero aún así se distingue un máximo en la media termosfera y un mínimo a los ~ 300 km.

Los compuestos inestables formados como consecuencia de la fotoquímica de compuestos nitrogenados se muestran en las Figs. 6.3.7 y 6.3.8.

La concentración del $N(^4S)$ presenta un mínimo muy pronunciado entre 400 y 800 km, nivel a partir del cual ésta comienza a aumentar, debido a una importante pérdida por reacción con CH_3 (R100a, R100b) y a una producción casi constante en ese intervalo de alturas (ver Capítulo 4, sección 4.1.1 y Figs. 4.1.13 y 4.1.14).

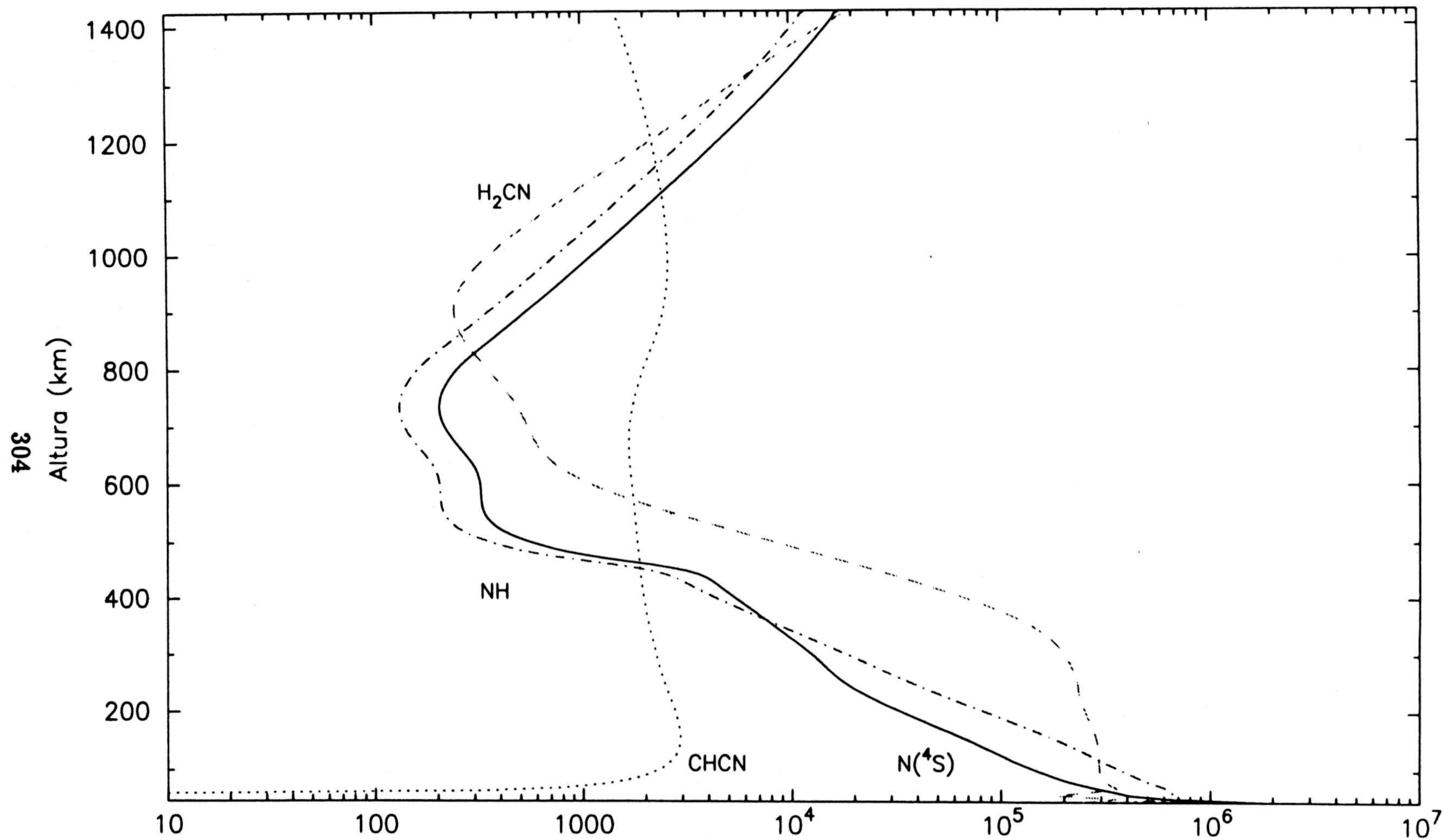


Fig. 6.3.7. Número de partículas de radicales nitrogenados (cm^{-3})

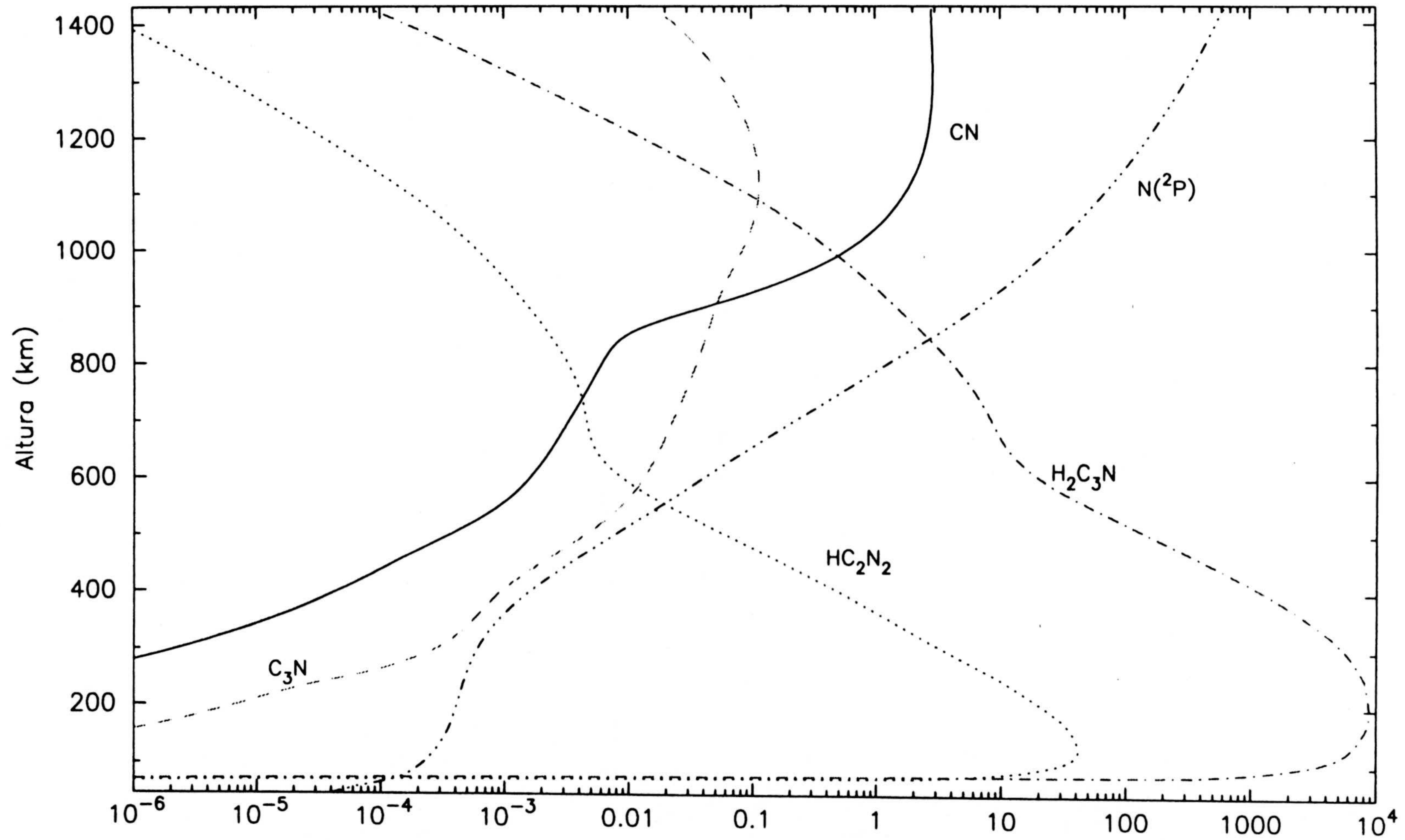


Fig. 6.3.8. Número de partículas de radicales nitrogenados (cm $^{-3}$)

El crecimiento que experimenta en la baja mesosfera y estratosfera se debe a un aumento en la producción como consecuencia de la disociación de N_2 por absorción de rayos cósmicos, mientras que en la alta termosfera, R110 es menos efectiva y la producción por impacto de electrones aumenta ligeramente.

H_2CN y NH , compuestos químicamente relacionados con $N(^4S)$ (R89, R110a, R122a y R89, R112, R117-R119, R121b, R122b, respectivamente) también presentan concentraciones con las mismas características. Sin embargo, HC_2N_2 y H_2C_3N , compuestos que se forman efectivamente en la baja atmósfera como consecuencia de R105 y R102, respectivamente, muestran concentraciones más elevadas en la estratosfera y mesosfera, ya que la pérdida por reacción con H (R95 y R94) no es muy importante al ser la concentración de este último muy baja. Los decrecimientos a alturas inferiores a 100 y 200 km, respectivamente, están asociados a aquellos que se presentan también en C_2N_2 y HC_3N como consecuencia de la condensación de ambas especies.

La concentración de nitrógeno atómico aumenta uniformemente a medida que lo hace la altura como consecuencia de una producción casi constante con la altura (ver Fig. 4.1.13) y ya que su pérdida por colisión con N_2 (R108) es más efectiva en niveles elevados de presión.

$CHCN$, compuesto que se produce mediante la reacción de $N(^2D)$ con C_2H_2 (R114) y se pierde por su autorreacción para formar dicianógeno (R106), tiene una concentración prácticamente constante con la altura, excepto a $z < 100$ km, donde decrece como consecuencia de la condensación del acetileno. El hecho de que la concentración de nitrógeno atómico excitado aumente con la altura, mientras que la del acetileno decrece, da lugar a una notable uniformidad en el perfil de concentración de este radical.

Aquellos que proceden directamente de la fotodisociación de compuestos ni-

trogenados estables (CN y C₃N) muestran perfiles típicos de producción debida a este proceso: concentración elevada en la alta atmósfera y disminución de la misma a medida que la altura decrece. Las diferencias entre los perfiles de concentración de compuestos inestables obtenidos en este modelo y aquellos calculados por Yung *et al.* (1984) y Yung (1987) son notables. Hay que excluir aquellos que proceden de la fotólisis, ya que presentan comportamientos similares, aunque un orden de magnitud mayores que los obtenidos en este trabajo teórico, discrepancia relacionada con una mayor concentración de compuestos nitrogenados estables que se fotodisocian para producir CN y C₃N.

Es necesario resaltar que los resultados analizados en esta sección deben considerarse como preliminares ya que se necesita una mayor labor investigadora en el laboratorio para determinar nuevas posibles reacciones entre hidrocarburos y compuestos nitrogenados, especialmente aquellos que involucran HC₃N, CH₃CN, C₂N₂ y C₄N₂. No obstante, y aún en el caso tan desfavorable en que nos encontramos, se han podido calcular perfiles de concentración que reproducen las observaciones disponibles con cierto margen de fiabilidad.

CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un modelo teórico estacionario de la atmósfera de Titán que nos permite determinar la distribución vertical de los distintos componentes atmosféricos. En este sentido, se han obtenido resultados parciales en concordancia con la información actual existente, destacando el buen acuerdo obtenido entre nuestras predicciones teóricas de las abundancias relativas de los componentes minoritarios en la atmósfera de Titán y las medidas suministradas por Voyager 1 y 2 y mediante observaciones desde tierra.

A continuación se enumeran los mismos:

1. Se han determinado valores para el coeficiente de difusión turbulenta de tal forma que:

1.1. Se encuentran dentro de los valores necesarios para el desarrollo de modelos microfísicos de formación de aerosoles capaces de reproducir las observaciones de polarimetría y fotometría llevadas a cabo por Pioneer 11 y Voyager 1 y 2.

1.2. La abundancia relativa estratosférica de los compuestos minoritarios de la atmósfera de Titán está en buen acuerdo con las medidas observacionales de los mismos.

1.3. Se ha podido reproducir la razón de mezcla del CH_4 en la alta termosfera, aunque la del acetileno en la mesosfera y baja termosfera presenta las mismas discrepancias que otros autores ya habían encontrado, y que puede deberse a un erróneo análisis de los datos del UVS o a una carente información sobre los procesos fotoquímicos que este compuesto sufre en esa región atmosférica.

2. Se ha desarrollado un nuevo método para tener en cuenta los procesos de condensación existentes en la baja estratosfera del satélite. La información que

ha aportado es:

2.1. Determinación de los niveles de condensación de los distintos compuestos de forma automática e implementada en el programa. Éstos se hallan en perfecto acuerdo con estudios anteriores no desarrollados en modelos fotoquímicos.

2.2. Ha sido posible estimar la profundidad y composición del hipotético océano existente sobre la superficie del satélite. Asimismo, también se ha determinado la profundidad y composición del sustrato sólido. Ambos resultados están en concordancia con las observaciones que se han llevado a cabo mediante radar y en el IR cercano, apuntando a una superficie cubierta de hielo "sucio" (hielo de agua con hidrocarburos condensados) y zonas líquidas (etano y propano, principalmente).

3. Se ha evaluado de forma exhaustiva el papel que juega la magnetosfera de Saturno en la composición de la atmósfera de Titán. La consideración de un flujo de electrones muy energéticos procedentes de esa región ha permitido explicar y reproducir la abundancia relativa de los dos compuestos nitrogenados detectados de forma clara en la atmósfera del satélite (HCN y HC₃N).

4. Se ha supuesto la existencia de un flujo entrante de material meteorítico rico en oxígeno, con el fin de poder reproducir la abundancia estratosférica del CO₂. El flujo que se ha considerado presenta un máximo depósito de vapor de agua en la región centrada en los 600 km, totalmente de acuerdo con el resultado proporcionado por estudios concretos en los que se analizan los procesos de ablación o liberación de vapor de agua a partir de meteoritos.

De forma muy general, se ha encontrado que la atmósfera de Titán es químicamente muy estable, por lo que las variaciones en el coeficiente de difusión turbulenta afectan de forma muy dramática a la concentración de sus componentes. El uso de valores del mismo, ya sea menores o mayores en un factor 10, produce resultados totalmente incompatibles con los datos observacionales existentes hasta la fecha. Esto indica que, si bien este parámetro puede no ser único, solamente aquellos superiores a $K(z)/10$ e inferiores a $K(z) \times 10$ son representativos de los procesos turbulentos de la atmósfera de Titán y coherentes con el esquema fotoquímico considerado en este trabajo. A pesar de esta estabilidad química mencionada, algunos compuestos inestables juegan un papel primordial en el balance fotoquímico, éstos son: C_2H , C_4H , C_2H_3 y 1CH_2 . Como consecuencia de los procesos fotoquímicos considerados, la concentración de muchos compuestos está dentro de los límites de detectabilidad de los instrumentos de observación actuales. Se prevee que compuestos nitrogenados como C_2H_3CN y C_2H_5CN puedan ser detectados en longitudes de onda de radio.

El desarrollo de este modelo unidimensional ha supuesto un gran avance en el conocimiento de los procesos fotoquímicos y de transporte que actúan en esa atmósfera. El poder explicar la abundancia relativa de los distintos compuestos detectados en la región ecuatorial atmosférica mediante un conjunto coherente de reacciones químicas y una adecuada parametrización de la difusión turbulenta, permitirá en un futuro un mejor análisis de los datos suministrados por misiones espaciales como ISO y Cassini-Huygens. Mientras ese momento llega, los resultados aquí obtenidos sirven como soporte científico para el diseño de la Sonda Huygens. En este sentido, y efectuando variaciones sobre aquellos parámetros/datos no bien conocidos, se intenta evaluar los efectos que éstos tienen sobre el balance químico-dinámico de la atmósfera.

REFERENCIAS

- 1 Allen M, Pinto JP y Yung YL, 1980, Titan: Aerosol photochemistry and variations related to the sunspot cycle, *Astrophys. J.*, **242**, L125-L128.
- 2 Allen M, Yung YL y Waters JW, 1981, Vertical transport and photochemistry in the terrestrial mesosphere and lower thermosphere (50-120 km), *J. geophys. Res.*, **86**, 3617-3627.
- 3 Atreya SK, 1986, *Atmospheres and ionospheres of the outer planets and their satellites*, Springer-Verlag, Berlin.
- 4 Atreya SK, Donahue TM y Kuhn WR, 1978, Evolution of a nitrogen atmosphere on Titan, *Science*, **201**, 611-613.
- 5 Balla RJ, Casleton KH, Adams JS y Pasternack L, 1991, Absolute rate constants for the reaction of CN with CH₄, C₂H₆ and C₃H₈ from 298 to 1500 K using high temperature photochemistry and diode laser absorption, *J. Phys. Chem.*, **95**, 8694-8701.
- 6 Banks PM y Kockarts G, 1973, *Aeronomy*, Academic Press, New York.
- 7 Barker ES, 1977, Presentación en el 8th Annual Meeting AAS/DPS, Enero 1977, Honolulu, Hawai.
- 8 Barker ES, Cazes S, Emerich C, Vidal-Madjar A y Owen T, 1980, Lyman-alpha observations in the vicinity of Saturn with Copernicus, *Astrophys. J.*, **242**, 383-394.
- 9 Bar-Nun A, Herman G, Laufer D y Rappaport ML, 1985, Trapping and release of gases by water ice and implications for icy bodies, *Icarus*, **63**, 317-332.
- 10 Bar-Nun A, Kleinfeld I y Ganor E, 1988, Shape and optical properties of aerosols formed by photolysis of acetylene, ethylene and hydrogen cyanide, *J. geophys. Res.*, **93**, 8383-8387.

- 11 Barth CA, 1992, Nitric oxide in the lower thermosphere, *Planet. Space. Sci.*, **40**, 315-336.
- 12 Berger MJ, Seltzer SM y Maeda K, 1970, Energy deposition by auroral electrons in the atmosphere, *J. atmos. terr. Phys.*, **32**, 1015-1045.
- 13 de Bergh C, Lutz GL, Owen T y Chauville J, 1988, Monodeuterated methane in the outer solar system. III. Its abundance on Titan, *Astrophys. J.*, **329**, 951-955.
- 14 Bertaux JL y Kockarts G, 1983, Distribution of molecular hydrogen in the atmosphere of Titan, *J. geophys. Res.*, **88**, 8716-8720.
- 15 Bethe H, 1953, *Phys. Rev.*, **89**, 1256.
- 16 Bézard B, Marten A y Paubert G, 1992, First ground-based detection of cyanoacetylene on Titan. *Bull. Am. Astron. Society*, **24**, 953.
- 17 Bossard A, Mourey D y Raulin F, 1983, The escape of molecular hydrogen and the syntesis for organic nitriles in planetary atmospheres, *Adv. Space Res.*, **3**, 39-43.
- 18 Borucki WJ, Levin Z, Whitten RC, Keesee RG, Capone LA, Summers AL, Toon OB y Dubach J, 1987, Predictions of the electrical conductivity and charging of the aerosols in Titan's atmosphere, *Icarus*, **72**, 604-622.
- 19 Borucki WJ, McKay CP y Whitten RC, 1984, Possible production by lightning of aerosols and trace gases in Titan's atmosphere, *Icarus*, **60**, 260-273.
- 20 Bridge HS, Belcher JW, Lazarus AJ, Olber S, Sullivan JD, Bagenal F, Gazis PR, Hartle RE, Ogilvie KW, Scudder JD, Sittler EC, Eviatar A, Siscoe GL, Goertz CK y Vasyliunas VM, 1981, Plasma observations near Saturn: Initial results form Voyager 1, *Science*, **212**, 217-224.

- 21 Bridge HS, Bagenal F, Belcher JW, Lazarus AJ, McNutt RL, Sullivan JD, Gazis PR, Hartle RE, Ogilvie KW, Scudder JD, Sittler EC, Eviatar E, Siscoe GL, Goertz CL y Vasyliunas VM, 1982, Plasma observations near Saturn: Initial results from Voyager 2, *Science*, **215**, 563-570.
- 22 Broadfoot AL, Sandel BR, Shemansky DE, Holberg JB, Smith GR, Strobel DF, McConnell JC, Kumar S, Hunten DM, Atreya SK, Donahue TM, Moos JL, Bertaux JE, Blamont RB, Pomphrey RB y Linick S, 1981, Extreme ultraviolet observations from Voyager 1 encounter with Saturn, *Science*, **212**, 206-211.
- 23 Cabane M, Chassefière E y Israel G, 1992, Formation and growth of photochemical aerosols in Titan's atmosphere, *Icarus*, **96**, 176-189.
- 24 Caldwell JJ, 1977, Thermal radiation from Titan's atmosphere, en *Planetary Satellites*, ed. Burns JA, Univ. of Arizona Press, Tucson, pp. 438-450.
- 25 Caldwell J, Cunningham CC, Anthony D, White DP, Groth EJ, Hasan H, Noll K, Smith PH, Tomasko MG y Waver HA, 1992, Titan: Evidence for seasonal change. A comparison of Hubble Space Telescope and Voyager images, *Icarus*, **97**, 1-9.
- 26 Caldwell J, Owen T, Rivolo AR, Moore V, Hunt GE y Butterworth PS, 1981, Observations of Uranus, Neptune, and Titan by the International Ultraviolet Explorer, *Astron. J.*, **86**, 298-305.
- 27 Canuto VM, Levine SJ, Augustsoon RT y Imhoff CL, 1982, UV radiation from the young Sun and oxygen and ozone levels in the prebiological palaeoatmosphere, *Nature*, **296**, 816-820.
- 28 Canuto VM, Levine SJ, Augustsoon RT, Imhoff CL y Giampapa MS, 1983, The young Sun and the atmosphere and photochemistry of the early Earth, *Nature*, **305**, 281-286.

- 29 Capone LA, Dubach J, Prasad SS y Whitten RC, 1983, Galactic cosmic rays and N₂ dissociation on Titan, *Icarus*, **55**, 73-82.
- 30 Capone LA, Dubach J, Whitten RC, Prasad SS y Santhanam K, 1980, Cosmic ray synthesis of organic molecules in Titan's atmosphere, *Icarus*, **44**, 72-84.
- 31 Capone LA, Prasad SS, Huntres WT, Whitten RC, Dubach J y Santhanam K, 1981, Formation of organic molecules on Titan, *Nature*, **293**, 45-46.
- 32 Cess RD y Owen T, 1973, Titan: the effect of noble gases on an atmospheric greenhouse, *Nature*, **244**, 272-273.
- 33 Comas Solá J, 1908, Observations des satellites principaux de Jupiter et de Titan, *Astr. Nachr.*, No. 4290, 179-289.
- 34 Coustenis A, 1990, Spatial variations of temperature and composition in Titan's atmosphere: recent results, *Annales Geophys.*, **8**, 645-652.
- 35 Coustenis A, 1991, Titan: Recent developments, *Vistas in Astronomy*, **34**, 11-50.
- 36 Coustenis A, Bézard B y Gautier D, 1989a, Titan's atmosphere from Voyager Infrared observations. I. The gas composition of Titan's equatorial region, *Icarus*, **80**, 54-76.
- 37 Coustenis A, Bézard B y Gautier D, 1989b, Titan's atmosphere from Voyager Infrared observations. II. The CH₃D abundance and D/H ratio from the 900-1200 cm⁻¹ spectral region, *Icarus*, **82**, 67-80.
- 38 Coustenis A, Bézard B y Gautier D, 1989c, Titan's atmosphere from Voyager Infrared observations: latitudinal variations of temperature and composition, en 21st Annual DPS-AAS meeting. Providence (Rhode Island), 31 Oct.-3 Nov., *Bull. Am. Astron. Soc.*, **21**, 958.

- 39 Coustenis A, Bézard B, Gautier D y Marten A, 1991, Titan's atmosphere from Voyager Infrared observations. III. Vertical distributions of hydrocarbons and nitriles near Titan's north pole, *Icarus*, **89**, 152-167.
- 40 Coustenis A, Encrenaz Th, Bézard B, Bjoraker G, Graner G, Dang-Nhu y Arie E, 1993, Modelling Titan's thermal infrared spectrum for high resolution space observations, *Icarus*, **102**, 240-260.
- 41 Coustenis A y Gautier D, 1987, Constraints on Titan's atmosphere temperature profile from IRIS spectra, *Cassini Science Working Group meeting*, Graz, Austria, July 9-11.
- 42 Chamberlain JW y Hunten DM, 1987, *Theory of planetary atmospheres*, Academic Press, New York.
- 43 Chapman S y Cowling TC, 1970, *The mathematical theory of non-uniform gases*, 3rd ed., Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- 44 Chassefière E y Cabane M, 1991, Stratospheric depletion of CO on Titan, *Geophys. Res. Lett.*, **18**, 467-470.
- 45 Danielson RE, Caldwell JJ y Larach DR, 1973, An inversion in the atmosphere of Titan. *Icarus*, **20**, 437-443.
- 46 Dennefeld M, 1974, Theoretical studies of an atmosphere around Saturn's rings, en *IAU Symposium 65, Exploration of the Planetary System*, eds. Wozczyk A y Iwaniszewska C, D. Reidel Pub., Dordrecht, pp. 471-481.
- 47 Dubouloz N, Raulin F, Lellouch E y Gautier D, 1989, Titan's hypothesized ocean properties: the influence of surface temperature and atmospheric composition uncertainties, *Icarus*, **82**, 81-94.
- 48 Eshleman VR, Lindal GF y Tyler GL, 1983, Is Titan wet or dry?, *Science*, **212**, 53-54.

- 49 Eviatar A, Siscoe GL, Scudder JD, Sittler EC Jr. y Sullivan JD, 1982, The plumes of Titan, *J. geophys. Res.*, **87**, 8091-8103.
- 50 Fink U y Larson HP, 1979, The infrared spectra of Uranus, Neptune and Titan from 0.8 to 2.5 microns, *Astrophys. J.*, **233**, 1021-1040.
- 51 Flasar FM, 1983, Oceans on Titan?, *Science*, **221**, 55-57.
- 52 Flasar FM y Conrath BJ, 1990, Titan's stratospheric temperatures: A case for dynamical inertia?, *Icarus*, **85**, 346-354.
- 53 Flasar FM, Samuelson RE y Conrath BJ, 1981, Titan's atmosphere: temperature and dynamics, *Nature*, **292**, 693-698.
- 54 Frère C, Raulin F, Israel G y Cabane M, 1990, Microphysical modeling of Titan's aerosols: application to the *in situ* analysis, *Adv. Space Res.*, **10**, 159-163
- 55 Fricke KH, von Zahn U, Combes M y Encrenaz Th, 1982, Ammonia in the jovian stratosphere: A comparison of photochemical calculations with IUE observations, in *Proc. 3rd European IUE Conf.*, ESA SP-176, 455-462.
- 56 Friedson AJ y Yung YL, 1984, The thermosphere of Titan, *J. geophys. Res.*, **89**, 85-90.
- 57 Fulchignoni M, Angrilli F, Bianchini G, Coustenis A, Grand RJJ, Hamelin M, Liede I, McDonnell JAM, Neubauer F, Pellinen R, Pedersen A, Rodrigo R, Thrane E, Vanzani V, Visconti G y Zarnecki JC, 1990, *The Atmospheric Structure Instrument*. Instrument proposal for the European Space Agency Huygens Probe Mission.
- 58 Gan L, Keller CN y Cravens TE, 1992, Electrons in the ionosphere of Titan, *J. geophys. Res.*, **97**, 12137-12151.

- 59 Gehrels T, Baker L, Beshore E, Blenman C, Burke J, Castillo N, Da Costa B, Degeiwij J, Doose L, Fountain J, Gotobed J, Kenknight C, Kingston R, McLaughlin G, McMillan R, Murphy R, Smith P, Stoll C, Strickland R, Tomasko M, Wijesinghe M, Coffeen D y Esposito L, 1980, Imaging photopolarimeter on Pioneer Saturn, *Science*, **207**, 434-439.
- 60 Gillet FC, 1975, Further observations of the 8-13 micron spectrum of Titan, *Astrophys. J.*, **201**, L41-L43.
- 61 Glicker S y Okabe H, 1987, Photochemistry of diacetylene, *J. Chem. Phys.*, **91**, 437-440.
- 62 Griffith CA, 1993, Evidence for surface heterogeneity on Titan, *Nature*, **364**, 511-514.
- 63 Griffith CA, Owen T y Wagener R, 1991, Titan's surface and troposphere, investigated with ground-based, near-infrared observations, *Icarus*, **93**, 362-378.
- 64 Haider SA y Singhal RP, 1986, Analytical approach to backscattering of low-energy electrons, *J. geophys. Res.*, **91**, 13761-13763.
- 65 Hamelin M, Beghin C, Berthellier JJ, Illiano JM, Fulchignoni M, Grard R, Pedersen A, Rodrigo R y Schwingenschuh K, 1991, The PWA/ASI experiment on the Huygens probe: Electrical characteristics of the atmosphere of Titan and electromagnetic activity, *Annales Geophys.*, **9**, 444.
- 66 Hanel R, Conrath T, Flasar FM, Kunde V, Maguire W, Pearl J, Pirraglia J, Samuelson R, Herath L, Allison M, Cruikshank D, Gautier D, Gierasch P, Horn L, Koppany R y Ponnampereuma C, 1981, Infrared observations of the Saturnian system from Voyager 1, *Science*, **212**, 192-200.

- 67 Hartle RE, Sittler EC Jr, Ogilve KW, Soudder JD, Lazarus AJ y Atreya SK, 1982, Titan's ion exosphere observed from Voyager 1. *J. geophys. Res.*, **87**, 1383-1394.
- 68 Hilton DA y Hunten DM, 1988, A partially collisional model of the Titan hydrogen torus, *Icarus*, **73**, 248-268.
- 69 Hunten DM, 1977, Titan's atmosphere and surface, en *Planetary Satellites*, ed. Burns JA, Univ. of Arizona Press, Tucson, pp. 420-437.
- 70 Hunten DM, 1978, Ed. *The Saturnian System*, NASA Conf. Pub. No. 2068.
- 71 Hunten DM, 1987, Titan model atmosphere, *Cassini Science Working Group meeting*, Graz, Austria, July 9-11.
- 72 Hunten DM, Tomasko MG, Flasar FM, Samuelson RE, Strobel DF y Stevenson DJ, 1984, Titan, en *Saturn*, eds. Gehrels T y Matthews MS, Univ. of Arizona Press, Tucson, pp. 671-770.
- 73 Hunten DM, Turco RP y Toon OB, 1980, Smoke and dust particles of meteoritic origin in the mesosphere and stratosphere, *J. Atmos. Sci.*, **37**, 1342-1357.
- 74 Israel G, Cabane M, Raulin F y Chassefière E, 1991, Aerosols in Titan's atmosphere: models, sampling techniques and chemical analysis, *Annales Geophys.*, **9**, 1-13.
- 75 Ip W-H, 1984, An estimate of the H₂ density in the atomic hydrogen cloud of Titan, *J. geophys. Res.*, **89**, 2377-2379.
- 76 Ip W-H, 1990a, Meteoroid ablation processes in Titan's atmosphere, *Nature*, **345**, 511-512.
- 77 Ip W-H, 1990b, Titan's upper ionosphere, *Astrophys. J.*, **362**, 354-363.

- 78 Ip W-H, 1992a, Nitrogen tori of Titan and Triton, *Adv. Space Res.*, **12**, 73-79.
- 79 Ip W-H, 1992b, Plasma interaction of Titan with the Saturnian magnetosphere: a review of critical issues, en *Proceedings Symposium on Titan*, Toulouse, Francia, 9-12 Septiembre 1991, ESA SP-338, 243-245.
- 80 Judge DL, Wu F-M y Carlson RW, 1979, Pioneer 11 ultraviolet photometer measurements of the Saturnian system, en 1979 *Fall AGU Meeting*, 3-7 Diciembre, San Francisco, California, *EOS Trans.*, Vol. 60, p. 865.
- 81 Judge DL, Wu F-M y Carlson RW, 1980, Ultraviolet observations of the Saturn system, *Science*, **204**, 431-434.
- 82 Keller CN, Cravens TE y Gan L, 1992, A model of the ionosphere of Titan, *J. geophys. Res.*, **97**, 12117-12135.
- 83 Kieffer LJ y Dunn GH, 1966, Electron impact ionization cross sections data for atoms, atomic ions and diatomic molecules-I. Experimental data, *Rev. Mod. Phys.*, **38**, 1-35.
- 84 Kim SJ y Caldwell J, 1982, The abundance of CH₃D in the atmosphere of Titan derived from 8 to 14 μ m thermal emission, *Icarus*, **52**, 473-482.
- 85 Kuiper GP, 1944, Titan: a satellite with an atmosphere, *Astrophys. J.*, **100**, 378-383.
- 86 Kunde VG, Aikin AC, Hanel RA, Jennings DE, Maguire WC y Samuelson RE, 1981, C₄H₂, HC₃N and C₂N₂ in Titan's atmosphere, *Nature*, **292**, 686-688.
- 87 Kunde VG, Hanel R, Maguire W, Gautier D, Baluteau JP, Marten A, Chedin A, Husson N y Scott N, 1982, The tropospheric gas composition of Jupiter's

north equatorial belt (NH₃, PH₃, CH₃D, GeH₄, H₂O) and the jovian D/H isotopic ratio, *Astrophys. J.*, **263**, 443-467.

- 88 Lammer H y Bauer SJ, 1991, Nonthermal atmospheric escape from Mars and Titan, *J. geophys. Res.*, **96**, 1819-1825.
- 89 Lara LM, Rodrigo R, Coustenis A, López-Moreno JJ y Chassefière E, 1992, Neutral composition of Titan's atmosphere. A theoretical model, en *Proceedings Symposium on Titan*, Toulouse, Francia, 9-12 Septiembre 1991, ESA SP-338, 131-137.
- 90 Lara LM, Lorenz RD y Rodrigo, R, 1993a, Liquids and solids on the surface of Titan: results of a new photochemical model, enviado a *Planet. Space. Sci.*
- 91 Lara LM, Rodrigo R, López-Moreno JJ, Coustenis A y Chassefière E, 1993b, A study of the diffusion processes in Titan's atmosphere, enviado a *Planet. Space. Sci.*
- 92 Lara LM, Banaszkiwicz M y Rodrigo R, 1993c, Influence of photoelectrons and exospheric electrons in Titan's neutral atmosphere, *en preparación*.
- 93 Lara LM y Rodrigo R, 1993d, Neutral composition of Titan's atmosphere, *en preparación*.
- 94 Laufer AH y Bass AM, 1979, Photochemistry of acetylene: bimolecular rate constant for the formation of butadiyne and reactions ethynyl radicals, *J. Phys. Chem.* **83**, 310-313.
- 95 Laufer AH, Gardner EP, Kwok TL y Yung YL, 1983, Computations and estimates of rate coefficients for hydrocarbon reactions of interest in the atmospheres of the outer solar system, *Icarus*, **56**, 560-567.

- 96 Lebreton JP, 1992, The Huygens Probe, *Proceedings Symposium on Titan*, Toulouse, Francia, 9-12 Septiembre 1991, ESA SP-338, 287-292.
- 97 Lee M-T y Mckoy V, 1982, Electron impact excitation cross sections for carbon monoxide, *J. Phys. B.*, **15**, 3971-3983.
- 98 Lellouch E, Coustenis A, Gautier D, Raulin F, Dubouloz N y Frère C, 1989, Titan's atmosphere and hypothesized ocean: A reanalysis of the Voyager 1 radio-occultation and IRIS 7.7 μm data, *Icarus*, **79**, 328-349.
- 99 Lellouch E y Hunten DM, 1987, Titan's atmosphere engineering model, *E.S.A Space Science Department International Publication*, ESLAB 87-199.
- 100 Lellouch E, Hunten DM, Kockarts G y Coustenis A, 1990, Titan's thermosphere profile, *Icarus*, **83**, 308-324.
- 101 Lemmon MT, Karkoshka E y Tomasko M, 1993, Titan's rotation: surface feature observed, *Icarus*, **103**, 329-332.
- 102 Lettau H, 1951, *Diffusion in the upper atmosphere*, Compendium of Meteorology, Amer. Meteor. Soc., Boston.
- 103 Lewis JS, 1971, Satellites of the outer planets: their physical and chemical nature, *Icarus*, **15**, 174-185.
- 104 Lewis JS, 1973, Chemistry of the outer solar system, *Space Sci. Rev.*, **14**, 401-411.
- 105 Lewis JS y Carver M, 1983, Temperature dependence of the carbon dioxide photoabsorption cross sections between 1200 and 1970 \AA , *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **30**, 297-309.
- 106 Lewis JS y Prinn RG, 1980, Kinetic inhibition of CO and N₂ reduction in the solar nebula, *Astrophys. J.*, **238**, 357-364.

- 107 Lindal GF, Wod GE, Hotz HB, Sweetnam DA, Eshleman VR y Tyler GL, 1983, The atmosphere of Titan: An analysis of the Voyager 1 radio-occultation measurements, *Icarus*, **53**, 348-363.
- 108 López-Valverde MA, López-Puertas M, Marks CJ y Taylor FW, 1993, Global and seasonal variations in middle atmosphere carbon monoxide from UARS/ISAMS, *Geophys. Res. Lett.*, en prensa.
- 109 Lunine JI, 1985, Titan's surface: Nature and implications for Cassini, en *The atmospheres of Saturn and Titan*, ESA SP-241, pp. 83-88.
- 110 Lunine JI, 1990, Titan, *Adv. Space Res.*, **10**, 137-144.
- 111 Lunine JI, 1993, Does Titan have an ocean ?. A review of current understanding of Titan's surface, *Rev. Geophys.*, **31**, 133-149.
- 112 Lunine JI y Rizk B, 1989, Thermal evolution of Titan's atmosphere, *Icarus*, **80**, 370-389.
- 113 Lunine JI y Stevenson DJ, 1985, Thermodynamics of clathrate hydrate at low and high pressures with applications to the outer solar system, *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **58**, 493-531.
- 114 Lunine JI y Stevenson DJ, 1987, Clathrate and ammonia hydrates at high pressure: Application to the origin of methane on Titan, *Icarus*, **70**, 61-77.
- 115 Lunine JI, Stevenson DJ y Yung YL, 1983, Ethane ocean on Titan, *Science*, **222**, 1229-1230.
- 116 Lutz BL, de Bergh C y Owen T, 1983, Titan: Discovery of carbon monoxide in its atmosphere, *Science*, **220**, 1374-1375.
- 117 Lutz BL, Owen T y Cess RD, 1976, Laboratory band strengths of methane and their application to the atmospheres of Jupiter, Saturn, Uranus, Neptune and Titan, *Astrophys. J.*, **203**, 541-551.

- 118 Maguire WC, Hanel RA, Jennings DE, Kunde VG y Samuelson RE, 1981, C₃H₈ and C₃H₄ in Titan's atmosphere, *Nature*, **292**, 683-686.
- 119 Marston G y Stief LJ, 1989, Structure, spectroscopy and kinetics of the methylene amidogen (H₂CN) radical, *Res. Chem. Intermediates*, **12**, 161-186.
- 120 Marston G, Nesbitt FL y Stief LJ, 1989a, Branching ratios in the N+CH₃ reaction: formation of methylene amidogen (H₂CN) radical, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3483-3491.
- 121 Marston G, Nesbitt FL, Nava DF, Payne WA y Stief LJ, 1989b, Temperature dependence of the reaction of nitrogen atoms with methyl radicals, *J. Phys. Chem.*, **93**, 5769-5774.
- 122 Marten A, Gautier D, Tanguy L, Lecacheux A, Rosolen C y Paubert G, 1988, Abundance of carbon monoxide in the stratosphere of Titan from millimeter heterodyne observations, *Icarus*, **76**, 558-562.
- 123 Mason EA y Marrero TR, 1970, The diffusion of atoms and molecules, *Adv. At. Mol. Phys.*, **6**, 155-232.
- 124 Matson DL, 1992, Cassini - A mission to Saturn and Titan, *Proceedings Symposium on Titan*, Toulouse, Francia, 9-12 Septiembre 1991, ESA SP-338, 281-286.
- 125 McDonough TR y Brice NM, 1973, A Saturnian gas ring and the re-cycling of Titan's atmosphere *Icarus*, **20**, 136-145.
- 126 McKay CP, Pollack JB y Courtin R, 1989, The thermal structure of Titan's atmosphere, *Icarus*, **80**, 23-53.
- 127 McKay CP, Pollack JB, Lunine JI y Courtin R, 1993, Coupled atmosphere-ocean models of Titan's past, *Icarus*, **102**, 88-98.

- 128 Miller SL, 1961, The occurrence of gas hydrates in the solar system, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **47**, 1798-1808.
- 129 Molière G, 1947, *Z. Naturf.*, **2a**, 133.
- 130 Monks PS, Romani PN, Nesbitt FL, Scanlon M y Stief LJ, 1993, The kinetics formation of nitrile compounds in the atmospheres of Titan and Neptune, enviado a *J. geophys. Res.*
- 131 Moses JI, Allen M y Yung YL, 1992, Hydrocarbon nucleation and aerosol formation in Neptune's atmosphere, *Icarus*, **99**, 318-346.
- 132 Mount GH y Moos HW, 1978, Photoabsorption cross sections of methane and ethane, 1380-1600 Å, at T=295 and T=200 K, *Astrophys. J.*, **224**, L35-L38.
- 133 Mount GH y Rottman GJ, 1983, The solar absolute spectral irradiance 1150-3173 Å: May 17, 1982, *J. geophys. Res.*, **88**, 5403-5410.
- 134 Muhleman DO, Berge GL y Clancy RT, 1984, Microwave measurements of carbon monoxide on Titan, *Science*, **223**, 393-396.
- 135 Muhleman DO, Grossman AW, Butlen BJ y Slade MA, 1990, Radar reflectivity of Titan, *Science*, **248**, 975-980.
- 136 Münch G, Tranger JT y Roesler FL, 1977, A search for the H₂O (3,0) S1 line in the spectrum of Titan, *Astrophys. J.*, **216**, 963-966.
- 137 Nakayama T y Watanabe K, 1964, Absorption and photoionization coefficients of acetylene, propyne and 1-butyne, *J. Chem. Phys.*, **40**, 558-561.
- 138 Nesbitt FL, Marston G y Stief LJ, 1990, Kinetics studies of the reactions of H₂CN and D₂CN radicals with N and H, *J. Phys. Chem.*, **94**, 4946-4951.

- 139 Nesbitt FL, Marston G, Stieff LJ, Wickramaartchi MA, Tao W y Klem RB, 1991, Measurement of the photoionization spectra and ionization thresholds of the H₂CN and D₂CN radical, *J. Phys. Chem.*, **95**, 7613-7617.
- 140 Nesbitt FL, Payne WA, Stief LJ, Tao W, Kuo W-H y Klemm RB, 1992, Quantitative determination of the rate and products of the reaction N+C₂H₅: the role of this reaction in the formation of HCN in the atmospheres of Titan and Neptune, en *Fourth Intl. Cnf. on Lab. Research for Planetary Atmospheres*, Munich, Alemania.
- 141 Neubauer FM, Gurnett DA Scudder JD y Hartle RE, 1984, Titan's magnetospheric interaction, in *Saturn*, eds. Gehrels T y Matthews S, Univ. of Arizona Press, Tucson, pp. 760-787.
- 142 Noll KS y Knacke RF, 1993, Titan: 1-5 μm photometry and spectrophotometry and a search for variability, *Icarus*, **101**, 272-281.
- 143 Noy N, 1981, Atmospheric chemistry on Jupiter and Titan, *Ph. D. thesis*, Tel Aviv University.
- 144 Okabe H, 1981, Photochemistry of acetylene at 1470 Å, *J. Chem. Phys.*, **75**, 2772-2778.
- 145 Okabe H, 1983, Photochemistry of acetylene at 1849 Å, *J. Chem. Phys.*, **78**, 1312-1317.
- 146 Okabe H y Becker BA, 1963, Vacuum ultraviolet photochemistry. VII Photolysis of n-butane, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2549-2555.
- 147 Okabe H y Dibeler VH, 1973, Photon impact studies of C₂HCN and CH₃CN in the vacuum ultraviolet: heats of formation of C₂H and CH₃CN, *J. Phys. Chem.*, **59**, 2430-2435.

- 148 Owen T, 1982, The composition and origin of Titan's atmosphere, *Planet. Space. Sci.*, **30**, 833-838.
- 149 Owen T, 1990, Titan, en *The New Solar System*, eds. Beatty JK y Chaikin A, Cambridge Univ. Press, Cambridge, pp. 189-195.
- 150 Owen T y Gautier D, 1989, Titan: Some new results, *Adv. Space Res.*, **9**, 73-78.
- 151 Paubert G, Gautier D y Courtin R, 1984, The millimeter spectrum of Titan: Detectability of HCN, HC₃N and CH₃CN and the CO abundance, *Icarus*, **60**, 599-612.
- 152 Payne WA y Stief LJ, 1976, Absolute rate constant for the reaction of atomic hydrogen with acetylene over an extended pressure and temperature range, *J. Chem. Phys.*, **64**, 1150-1155.
- 153 Pinto JP, Gladstone GR y Yung YL, 1980, Photochemical production of formaldehyde in the Earth's primitive atmosphere, *Science*, **210**, 183-184.
- 154 Pollack JB, Rages K, Toon OB y Yung YL, 1980, On the relationship between secular brightness changes of Titan and solar activity, *Geophys. Res. Lett.*, **7**, 829-832.
- 155 Prinn RG y Fegley B Jr, 1981, Kinetic inhibition of CO and N₂ reduction in circumplanetary nebulae: Implications for satellite composition, *Astrophys. J.*, **249**, 308-317.
- 156 Pruppacher HR y Klett JD, 1980, *Microphysics of clouds and precipitation*, D. Reidel Pub., Dordrecht.
- 157 Rages K y Pollack JB, 1980, Titan aerosols: optical properties and vertical distribution, *Icarus*, **41**, 119-130.

- 158 Rages K y Pollack JB, 1983, Vertical distribution of scattering hazes in Titan's upper atmosphere, *Icarus*, **55**, 50-62.
- 159 Rages K, Pollack JB y Smith PH, 1983, Size estimates of Titan's aerosols based on Voyager high-phase-angle images, *J. geophys. Res.*, **88**, 8721-8728.
- 160 Raulin F, 1987, Organic chemistry in the oceans of Titan, *Adv. Space Res.*, **7**, 71-81.
- 161 Rees MH, 1989, *Physics and chemistry of the upper atmosphere*, Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- 162 Rees MH y Jones RA, 1973, Time dependent studies of the aurora-II. Spectroscopic morphology, *Planet. Space. Sci.*, **21**, 1213-1235.
- 163 Reid RC, Prausnitz JM, Poling BE, 1988, *The properties of gases and liquids*, 4th Edition. McGraw-Hill international editions. Chemical Engineering Series.
- 164 Rinsland CP, Gunson MR, Zander R y López-Puertas M, 1993, Middle and upper atmosphere pressure-temperature profiles and the abundances of CO₂ and CO in the upper atmosphere from ATMOS/Spacelab 3 observations, *J. geophys. Res.*, **97**, 20479-20495.
- 165 Rodrigo R, García-Alvarez E, López-González MJ y López-Moreno JJ, 1990, A nonsteady one-dimensional theoretical model of Mars' neutral atmospheric composition between 30 and 200 km, *J. geophys. Res.*, **95**, 14795-14810.
- 166 Rodrigo R, López-González MJ y López-Moreno JJ, 1991, Variability of the neutral mesospheric and lower thermospheric composition in the diurnal cycle, *Planet. Space. Sci.*, **39**, 803-820.

- 167 Rodrigo R, López-Moreno JJ, López-Puertas M, Moreno F y Molina A, 1986, Neutral atmospheric composition between 60 and 220 km: A theoretical model for midlatitudes, *Planet. Space. Sci.*, **34**, 723-743.
- 168 Rohrlich F y Carlson BC, 1954, *Phys. Rev.*, **93**, 38.
- 169 Romani PN y Atreya SK, 1988, Methane photochemistry and haze production on Neptune, *Icarus*, **74**, 424-445.
- 170 Romani PN y Atreya SK, 1989, Stratospheric aerosols from CH₄ photochemistry on Neptune, *Geophys. Res. Lett.*, **16**, 941-944.
- 171 Rosinski J y Snow RH, 1961, Secondary particulate matter from meteor vapors *J. Meteorol.*, **18**, 736-745.
- 172 Sagan C y Dermott SF, 1982, The tide in the seas of Titan, *Nature*, **300**, 731-733.
- 173 Sagan C y Thompson WR, 1984, Production and condensation of organic gases in the atmosphere of Titan, *Icarus*, **59**, 133-161.
- 174 Samuelson RE, 1983, Radiative equilibrium model of Titan's atmosphere, *Icarus*, **53**, 364-387.
- 175 Samuelson RE, Hanel RA, Kunde VG y Maguire WC, 1981, Mean molecular weight and hydrogen abundance of Titan's atmosphere, *Nature*, **292**, 688-693.
- 176 Samuelson RE, Maguire WC, Hanel RA, Kunde VG, Jennings DE, Yung YL y Aikin AC, 1983, CO₂ on Titan, *J. geophys. Res.*, **88**, 8709-8715.
- 177 Scattergood TW, Lau EY y Stone BM, 1992, Titan's aerosols. I. Laboratory investigations of shapes, size distributions and aggregation of particles produced by UV photolysis of model Titan atmospheres, *Icarus*, **99**, 98-105.

- 178 Shemansky DE y Smith GR, 1982, Whence comes the "Titan" hydrogen torus?, *EOS Trans.*, **63**, 1019.
- 179 Shemansky DE y Smith GR, 1984, Hydrogen blow-off from Uranus: an extrapolation to Jupiter and Saturn, *Bull. Am. Astron. Soc.*, **16**, 660.
- 180 Shemansky DE, Smith GR y Hall DT, 1985, Extended atomic hydrogen cloud in the Saturn system, and a possible analogous distribution at Uranus, *EOS Trans.*, **66**, 1008.
- 181 Sims IR, Queffelec J-L, Travers D, Rowe BR, Karthaeuser J, Herber L y Smith IWM, 1993, Ultra-low temperature kinetic measurements of the reactions of $\text{CN}(X_2\Sigma^+)$ with C_2H_2 , C_2H_4 and C_2H_6 over the temperature range 25-295 K, *Chem. Phys. Lett.*, en preparación.
- 182 Slagle IR, Gutman D, Davies JW y Pilling M, 1988, Study of the recombination reaction $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$. I-Experiment, *J. Phys. Chem.*, **92**, 2455-2462.
- 183 Slanger TG y Black G, 1982, Photodissociative channels at 1216 Å for H_2O , NH_3 and CH_4 , *J. Chem. Phys.*, **77**, 2432-2437.
- 184 Smith BA, Soderblom L, Beebe R, Briggs G, Bunker A, Collins SA, Hansen CJ, Johnson TV, Mitchell JL, Terrible RJ, Carr J, Cook AF, Cuzzi J, Pollack JB, Danielson GE, Ingersoll A, Davies ME, Hunt GE, Masursky H, Shoemaker E, Morrison D, Owen T, Sagan C, Veverka J, Strom R y Suomi VE, 1981, Encounter with Saturn: Voyager 1 imaging science results, *Science*, **212**, 163-191.
- 185 Smith GR, Strobel DF, Broadfoot AL, Sander BR, Shemansky DE y Holberg JB, 1982, Titan's upper atmosphere: Composition and temperature from the EUV solar occultation results, *J. geophys. Res.*, **87**, 1351-1359.

- 186 Smyth WH, 1981, Titan's hydrogen torus, *Astrophys. J.*, **246**, 344-353.
- 187 Smyth WH y Marconi ML, 1993, The nature of the hydrogen tori of Titan and Triton, *Icarus*, **101**, 18-32.
- 188 Solomon S, García RR, Oliver JJ, Bevilacqua R, Schwartz PR, Clancy RT y Muhleman DO, 1985, Photochemistry and transport of carbon monoxide in the middle atmosphere, *J. Atmos. Sci.*, **42**, 1072-1083.
- 189 Steiner G y Bauer SJ, 1990, Molecular and eddy diffusion in the atmosphere of Titan, *Annales Geophys.*, **8**, 473-476.
- 190 Stevenson DJ, 1992, The interior of Titan, *Proceedings Symposium on Titan*, Toulouse, Francia, 9-12 Septiembre 1991, ESA SP-338, 29-33.
- 191 Strobel DF, 1974, The photochemistry of hydrocarbons in the atmosphere of Titan, *Icarus*, **21**, 466-470.
- 192 Strobel DF, 1982, Chemistry and evolution of Titan's atmosphere, *Planet. Space. Sci.*, **30**, 839-848.
- 193 Strobel DF, Meier RR y Strickland DJ, 1991, Nitrogen airglow sources: comparison of Triton, Titan and Earth, *Geophys. Res. Lett.*, **18**, 689-692.
- 194 Strobel DF y Shemansky DE, 1982, EUV emission from Titan's upper atmosphere: Voyager 1 encounter, *J. geophys. Res.*, **87**, 1361-1368.
- 195 Strobel DF, Summers ME y Zhu X, 1992, Titan's upper atmosphere: structure and ultraviolet emissions, *Icarus*, **100**, 512-526.
- 196 Stubbe P, 1973, The thermosphere and the F-region: a reconciliation of theory with observations, *IRL Sci. Rep.*, No. 418, Ionosphere Res. Lab., Penn. State Univ., University Park.

- 197 Sun Q, Yang DL, Wang NS, Bowman JM y Lin MC, 1990, Experimental and reduced dimensionally quatum rate coefficients for H_2 ($D_2 + CN \rightarrow H(D)CN + H(D)$), *J. Chem. Phys.*, **93**, 4730-4739.
- 198 Tanguy L, Bézard B, Marten A, Gautier D, Gerard E, Paubert G y Lecacheux A, 1990, Stratospheric profiles of HCN on Titan from millimeter observations, *Icarus*, **85**, 43-57.
- 199 Tomasko MG, 1980, Preliminary results of polarimetry and photometry of Titan at large phase angles from Pioner 11, *J. geophys. Res.*, **85**, 5937-5942.
- 200 Tomasko MG y Smith PH, 1982, Photometry and polarimetry of Titan: Pioneer 11 observations and their implications for aerosol properties, *Icarus*, **51**, 65-95.
- 201 Toon OB, McKay CP, Courtin R y Ackerman T, 1988, Methane rain on Titan, *Icarus*, **75**, 255-284.
- 202 Toon OB, McKay CP, Griffith CA y Turco RP, 1992, A physical model of Titan's aerosols, *Icarus*, **95**, 24-53.
- 203 Toon OB, Turco RP y Pollack JB, 1980, A physical model of Titan's clouds, *Icarus*, **43**, 260-282.
- 204 Trafton LM, 1972, The bulk composition of Titan's atmosphere, *Astrophys. J.*, **175**, 295-306.
- 205 Trafton LM, 1974, Titan: unidentified strong absorptions in the photometric infrared, *Icarus*, **21**, 175-187.
- 206 Trafton LM, 1975a, Near infrared spectrophotometry of Titan, *Icarus*, **24**, 443-453.

- 207 Trafton L, 1975b, The morphology of Titan's methane bands. I-Comparison with a reflecting layer model, *Astrophys. J.*, **195**, 805-814.
- 208 Tsai C y McFadden DL, 1990, Gas phase atom-radical kinetics of atomic hydrogen, nitrogen and oxygen reactions with CHF radicals, *J. Phys. Chem.*, **94**, 3298-3300.
- 209 Tyler GL, Eshleman VR, Anderson JD, Levy GS, Lindal GF, Wood GE y Croft TA, 1981, Radio science investigations of the Saturn System with Voyager 1. Preliminary results, *Science*, **212**, 201-205.
- 210 Veverka J, 1973, Titan: polarimetric evidence for an optically thick atmosphere?, *Icarus*, **18**, 657-660.
- 211 Wagner AF y Wardlaw DM, 1988, Study of the recombination reaction $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ 2. Theory, *J. Phys. Chem.*, **92**, 2462-2471.
- 212 West RA, Lane AL, Hart H, Simmons KE, Hord CW, Coffeen DL, Esposito LW, Sato M y Pomphrey RB, 1983, Voyager 2 photopolarimeter observations of Titan, *J. geophys. Res.*, **88**, 8699-8708.
- 213 West RA y Smith PH, 1991, Evidence for aggregate particles in the atmospheres of Titan and Jupiter, *Icarus*, **90**, 330-333.
- 214 Yang DL, Yu T, Wang NS y Lin MC, 1992, CN radical reactions with selected olefins in the temperature range 174-740 K, *J. Chem. Phys.*, **160**, 317-325.
- 215 Yelle RV, 1991, Non-LTE models of Titan's upper atmosphere, *Astrophys. J.*, **383**, 380-400.
- 216 Yung YL, 1987, An update of nitrile photochemistry on Titan, *Icarus*, **72**, 468-472.

- 217 Yung YL, Allen M y Pinto JP, 1984, Photochemistry of the atmosphere of Titan: Comparison between model and observations, *Astrophys. J.*, **55**, 465-506.
- 218 Yung YL y DeMore WB, 1982, Photochemistry of the structure of Venus: Implications for atmospheric evolution, *Icarus*, **51**, 199-247.
- 219 von Zahn U, Fricke KH, Hunten DM, Kanskowsky K, Mauersberger K y Nier AO, 1980, The upper atmosphere of Venus during morning conditions, *J. geophys. Res.*, **85**, 7829-7840.
- 220 Zahnle KJ y Walker CG, 1982, The evolution of the solar ultraviolet luminosity, *Rev. Geophys. Space Phys.*, **20**, 280-292.
- 221 Zelikoff M y Watanabe K, 1953, Absorption coefficients of ethylene in the vacuum ultraviolet, *J. Opt. Soc. of America*, **43**, 756-759.
- 222 Zellner B, 1973, The polarization of Titan, *Icarus*, **18**, 661-664.