

FACULTAD DE CIENCIAS — SECCION DE FISICAS
UNIVERSIDAD DE GRANADA

INSTITUTO DE ASTROFISICA DE ANDALUCIA
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS

MODELO DE COMPOSICION
DE LA ATMOSFERA DE MARTE

TESIS DOCTORAL PRESENTADA POR
ESPERANZA GARCIA ALVAREZ
GRANADA, 1989

T
12
65

INSTITUTO DE ASTROFISICA DE ANDALUCIA
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS

MODELO DE COMPOSICION
DE LA ATMOSFERA DE MARTE

ESPERANZA GARCIA ALVAREZ

Tesis Doctoral

BIBLIOTECA	UNIVERSITARIA
GRANADA	
Nº Documento	219656580
Nº Copia	21202758

UNIVERSIDAD DE GRANADA
1989

**MODELO DE COMPOSICION
DE LA ATMOSFERA DE MARTE**

Visado en Granada a
1 de Marzo de 1989



Director de la Tesis:
Dr. Rafael Rodrigo Montero
Colaborador Científico
del C.S.I.C.



Profesor Ponente:
Dr. Antonio Molina Cuevas
Profesor Titular de Física Aplicada
Universidad de Granada

Memoria presentada para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS FISICAS

Granada a 1 de Marzo de 1989



Esperanza Garcia

Esperanza García Alvarez

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que me han ayudado en la realización de esta tesis doctoral.

A todo el personal del Instituto de Astrofísica de Andalucía, por su ayuda y colaboración durante estos años, particularmente a mis compañeros del grupo Sistema Solar, con quienes me inicié en la investigación y donde he encontrado el apoyo y la orientación necesarias para el desarrollo de este trabajo. En especial, al Dr. Rafael Rodrigo, director de esta tesis, por sus continuas sugerencias y comentarios.

También quiero agradecer al Dr. Antonio Molina, el haber aceptado, con interés y confianza la ponencia de esta memoria.

INDICE

INTRODUCCION	1
1. PLANTEAMIENTO GENERAL	6
1.1 Modelos atmosféricos	7
1.2. Planteamiento teórico	12
2. FENOMENOS DE TRANSPORTE	15
2.1. Formulación de las ecuaciones	16
2.2. Ecuaciones de continuidad	20
2.3. Ecuaciones de movimiento	21
2.4. Difusión	23
2.5. Turbulencia	26
2.6. Ecuaciones individuales de movimiento vertical	28
3. TEMPERATURA ATMOSFERICA	31
3.1. Temperatura atmosférica	32
3.2. Cálculo del perfil de temperatura	42

4. METODO DE ANALISIS	49
4.1. Tiempos característicos	50
4.2. Procesos fotoquímicos	52
4.2.1. Cálculo de los coeficientes de fotodisociación	71
4.3. Escape atmosférico	81
4.4. Difusión y turbulencia	84
4.4.1. Cálculo del coeficiente de difusión turbulenta	87
4.5. Establecimiento y resolución del sistema de ecuaciones	95
4.5.1. Resolución del sistema de ecuaciones en condiciones nocturnas	102
4.5.2. Cálculo de las funciones oxígeno e hidrógeno impar	105
4.5.3. Solución numérica	107
4.5.4. Condiciones frontera	109
5. ANALISIS DE LOS RESULTADOS	112
5.1. Componentes mayoritarios (CO_2 , CO y O_2)	113
5.2. Compuestos de hidrógeno	119
5.3. Compuestos de oxígeno impar	132
6. CONCLUSIONES	141
BIBLIOGRAFIA	144

INTRODUCCION

Desde la década de los 70, el desarrollo habido en la exploración del Sistema Solar ha proporcionado un conocimiento más preciso sobre la composición y estructura de las atmósferas de Marte, Venus y Júpiter. Este conocimiento ha sido posible gracias a los últimos avances experimentados en técnicas observacionales, principalmente en el infrarrojo, y al desarrollo de distintas misiones espaciales. La exploración de Marte con vehículos espaciales comenzó hace 25 años, y desde entonces se han llevado a cabo un total de 16 misiones de las que sólo 10 se han completado con éxito. Así, NASA ha volado 6 misiones a Marte: 3 vehículos espaciales "de paso" (*fly-by*) (MARINER 4, 6 y 7) y 3 orbitales (MARINER 9, VIKING 1 y 2), mientras que la Unión Soviética ha llevado a cabo 4 misiones: MARS 2, 3, 5 y 6. Todas estas misiones han producido una gran variedad de resultados espectaculares en diferentes campos de interés. En el campo de las Ciencias Atmosféricas Planetarias, el primer y básico resultado obtenido sobre Marte fue la determinación de una presión atmosférica (con una gran variación estacional) muy baja (5-6 mbar) cerca de la superficie, menor que 1/100 de la presión atmosférica terrestre, y menor que $1/10^4$ de la de Venus. Conocemos hoy en día cuáles son las propiedades generales de la atmósfera marciana. Así, Marte posee una tenue atmósfera constituida básicamente por dióxido de carbono. La mayor parte de la información disponible la han proporcionado los experimentos de radio-ocultación, la espectrometría en el ultravioleta y en el infrarrojo, y las dos sondas VIKING. De la gran variedad de constituyentes minoritarios que se creen presentes en la atmósfera de Marte, sólo O_2 , CO, H_2O , O_3 y algunos gases nobles se han identificado positivamente. El vapor de agua es la especie minoritaria más importante desde un punto de vista meteorológico y geofísico. Su abundancia es muy variable, tanto en el tiempo como en el lugar, y lleva asociado un balance complejo entre la superficie y la atmósfera del planeta a través de la temperatura atmosférica y los fenómenos de transporte. La capa de ozono se forma, principalmente, por fotodisociación de O_2 por radiación solar en el ultravioleta y se encuentra en contacto permanente y directo con la superficie, lo que puede influir sobremanera sobre la distribución vertical de O_3 y el

estado químico del suelo. Se han observado, por los instrumentos a bordo del MARINER 9, cantidades máximas de O_3 en latitudes altas y en el hemisferio de invierno. Estas parecen tener una gran relación con las bajas abundancias de vapor de agua que ocurren en esa misma situación y que causan una escasez de compuestos de hidrógeno que destruyen el ozono. Por otra parte, se han identificado distintas especies de isótopos de H_2O y CO_2 mediante espectroscopía en el infrarrojo cercano con instrumentación en tierra y posteriormente con el experimento IRIS a bordo del MARINER 9 que también registró las variaciones estacionales de vapor de agua. Las abundancias relativas de isótopos de C y O, estimadas previamente con espectros desde tierra y con el IRIS, han sido medidas con gran precisión por los espectrómetros de masa a bordo de las sondas VIKING que también midieron la abundancia de algunos gases nobles. En particular, Ar^{36} resulta encontrarse en la atmósfera de Marte en una proporción mucho menor que la medida para la Tierra, con el consiguiente interés para el estudio y evolución del Sistema Solar. Además, se ha encontrado un enriquecimiento, con respecto a la atmósfera terrestre, de N^{15} de un factor del 75%, atribuido a un proceso selectivo de escape gravitacional de N^{14} . Así, se trabaja con la hipótesis de que Marte ha perdido una cantidad apreciable de N_2 por escape al espacio a lo largo de su historia, lo que sugiere la existencia de una atmósfera más densa, la presencia de agua y de un clima más benigno en el pasado. Por otra parte, se ha inferido claramente, a partir de las medidas proporcionadas por los VIKING, la existencia de fuertes mareas y de ondas planetarias de gran amplitud y con una amplia escala temporal y espacial. Sin embargo, no se conocen bien los mecanismos que producen éste y los otros grandes fenómenos ya enumerados.

En lo que se refiere a la temperatura atmosférica, su perfil vertical se ha obtenido en diferentes puntos del planeta a partir de observaciones de radioocultación, ocultación estelar, teledetección en el infrarrojo y de sondeos directos. Las dos sondas VIKING proporcionaron un perfil de la densidad, composición y densidad iónica por encima de 120 km durante el día, y los orbitales estudiaron las variaciones globales estacionales de la atmósfera. Ambos experimentos indicaron unas temperaturas exosféricas extremadamente bajas, < 200 K, y unos valores para el coeficiente de difusión turbulenta

de hasta $10^9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ en la alta termosfera. Sin embargo, estas experiencias no proporcionaron ninguna medida directa y *in situ* del contenido de la atmósfera en oxígeno atómico y en helio, compuestos fundamentales para comprender la aeronomía marciana. Por otra parte, los datos obtenidos y los subsecuentes estudios teóricos revelan que la termosfera de Marte está dominada por CO_2 , llegando a ser el oxígeno atómico mayoritario en la exosfera. Esta propiedad está en marcado contraste con las condiciones existentes tanto en la Tierra como en Venus, donde la transición de constituyentes moleculares a constituyentes atómicos tiene lugar en la termosfera. La alta atmósfera diurna presenta, además, una temperatura exosférica media que es menor que un tercio de la terrestre. Parece posible, aunque todavía no se ha probado, que ambos hechos tienen una causa común: una turbulencia extremadamente alta que alcanza los niveles altos de la atmósfera, un rápido transporte hacia capas inferiores de los productos de la fotodisociación del CO_2 (CO y O), y el calor depositado (por conducción calorífica turbulenta) en la alta atmósfera por radiación solar en el extremo ultravioleta.

A pesar de que el conocimiento presente de la aeronomía marciana puede caracterizarse por un cada vez mejor entendimiento de la composición de la baja atmósfera durante el día, muchos temas permanecen todavía hoy casi totalmente inexplorados. Así, se carece casi totalmente de información sobre: el estado medio de la atmósfera en condiciones nocturnas; el balance energético en la alta atmósfera; y el estado, composición y procesos dinámicos en la atmósfera por encima de 35 km. Conforme se ha ido llevando a cabo la exploración de la atmósfera de Marte, han ido apareciendo cuestiones críticas que permanecen todavía hoy sin respuesta. En los últimos años, las distintas instituciones europeas, americanas y soviéticas (European Science Foundation, National Academy of Sciences, National Science Foundation, Academy of Sciences of USSR, European Space Agency, National Aeronautics and Space Administration, Interkosmos) han venido señalando la necesidad de realizar nuevas misiones a Marte que proporcionen los datos suficientes que permitan ir despejando estas incógnitas. Es en este contexto en el que se enmarcan las misiones Phobos 1 y 2 de la URSS (lanzadas en 1988), y la misión Mars Observer de la NASA, cuyo lanzamiento está previsto para

1992, y en cuyo desarrollo se encuentra implicada la Unidad Estructural de Investigación "Sistema Solar" del Instituto de Astrofísica de Andalucía.

La presente memoria desarrolla un modelo teórico no estacionario de la atmósfera marciana con el objeto de conocer las variaciones temporales y con la altura de la concentración de los compuestos de carbono, hidrógeno y oxígeno más importantes en la región comprendida entre 30 y 220 km de altura. Se obtiene así, y tras un estudio exhaustivo de los procesos físicos y químicos que producen las complejas interrelaciones entre los distintos compuestos atmosféricos, una simulación del estado de la atmósfera neutra en condiciones nocturnas y, en general, un mejor conocimiento sobre la composición y los procesos dinámicos y químicos que tienen lugar en la media y alta atmósfera de Marte.

1. PLANTEAMIENTO GENERAL

1.1. MODELOS ATMOSFERICOS.

Las principales características que definen una atmósfera son: composición química, régimen térmico y dinámica. En principio, un modelo atmosférico debería ser capaz de reproducir las propiedades físicas y químicas de la atmósfera para cualquier lugar y tiempo.

La distribución espacial y variación con el tiempo de los componentes atmosféricos pueden describirse por las ecuaciones de continuidad y movimiento de los elementos, teniendo en cuenta los distintos procesos básicos que determinan su composición: la formación y destrucción de partículas en reacciones químicas y fotoquímicas y su transporte por difusión molecular y mezcla turbulenta. La conservación de masa y movimiento está, naturalmente, asociada con el régimen térmico por lo que un análisis riguroso, implica la resolución simultánea de las ecuaciones de continuidad junto con las de movimiento y balance energético.

De la misma forma, una simulación completa de la atmósfera que fuera capaz de reproducir las variaciones espacio-temporales, exigiría el desarrollo de un modelo tridimensional teniendo al tiempo como cuarta coordenada.

Puesto que la serie completa de ecuaciones es demasiado compleja para tratarla tanto analítica como numéricamente, con un consumo razonable de tiempo y memoria de ordenador, se suelen realizar en los modelos una serie de simplificaciones, dependiendo de la característica atmosférica que se pretenda analizar. Estas simplificaciones afectan generalmente a la dimensionalidad del problema y al número y desarrollo de las ecuaciones.

Si se trata separadamente el régimen térmico, movimiento o composición (soluciones de las ecuaciones de energía, movimiento o continuidad, respectivamente) utilizando valores empíricos de algunos parámetros, las otras ecuaciones pueden estudiarse exhaustivamente, reduciendo considerablemente, el problema analítico y el tiempo de cálculo. Ciertamente, algunas características derivadas de la interacción química-dinámica-radiativa, no pueden

tenerse en cuenta en este tipo de modelos.

Así, los modelos unidimensionales, simulan la distribución vertical de las abundancias de las especies atmosféricas, pero no sus variaciones horizontales, representando promedios en esta dirección. Este tipo de modelos permite, sin embargo, realizar un estudio más exhaustivo tanto del transporte vertical atmosférico como de los procesos fotoquímicos que tienen lugar.

Los modelos bidimensionales, proporcionan resolución espacial en las direcciones vertical y meridional. Pueden resultar bastante completos dado que por lo general, los gradientes latitudinales son mayores que los longitudinales.

Por último, los modelos tridimensionales, se realizan disminuyendo drásticamente el análisis de los procesos fotoquímicos, así como el número de compuestos a considerar, pero son indispensables para el estudio de ciertos efectos acoplados de la densidad atmosférica que no pueden proporcionar los modelos unidimensionales.

En los últimos años nuestro conocimiento de la atmósfera marciana ha aumentado considerablemente, gracias a la exploración realizada por los distintos vehículos espaciales enviados a Marte por la Unión Soviética y Estados Unidos (Tabla 1.1).

La mayoría de los resultados experimentales obtenidos en estas misiones espaciales así como una interpretación preliminar de los mismos se han publicado en números monográficos de diferentes revistas científicas: *Journal of Geophysical Research* Vol. 76, n° 28 (1971), *Icarus* Vol. 17, n° 2 (1972); *Journal of Geophysical Research* Vol. 78, n° 20 (1973), relativas a los MARINER 6, 7 y 9; *Cosmic Research* Vol. 13, n° 1 (1975), concerniente a las misiones MARS 4,5 y 6; y *Journal of Geophysical Research* Vol. 82, n° 28 (1977); Vol. 84, n° 14 (1979) e *Icarus* Vol. 45, n° 1 y 2 (1981) en relación con los VIKING 1 y 2.

Coincidiendo con este avance progresivo, se han desarrollado distintos modelos teóricos sobre la composición y estructura atmosférica. Muchos de estos modelos se han realizado para poder interpretar, de una forma general,

Tabla 1.1 Misiones realizadas a Marte.

Fecha	Vehículo	Resultados
1 Nov 1962	Mars 1	Comunicación fallida en ruta
5 Nov 1964	Mariner C	Lanzamiento fallido
28 Nov 1964	Mariner 4	Vehículo de Paso
15 Mar 1969	Mariner 6	Vehículo de Paso
	Mariner 7	Vehículo de Paso
9 May 1971	Mariner 8	Lanzamiento fallido
19 May 1971	Mars 2	Orbital; aterrizaje fallido
28 May 1971	Mars 3	Orbital; aterrizaje fallido
30 May 1971	Mariner 9	Orbital
21 Jul 1973	Mars 4	Salido de órbita
25 Jul 1973	Mars 5	Orbital
5 Ago 1973	Mars 6	Comunicación fallida justo antes del aterrizaje
9 Ago 1973	Mars 7	Fallido al iniciar la secuencia del aterrizaje
20 Ago 1975	Viking 1	Orbital; aterrizaje
9 Sep 1975	Viking 2	Orbital; aterrizaje

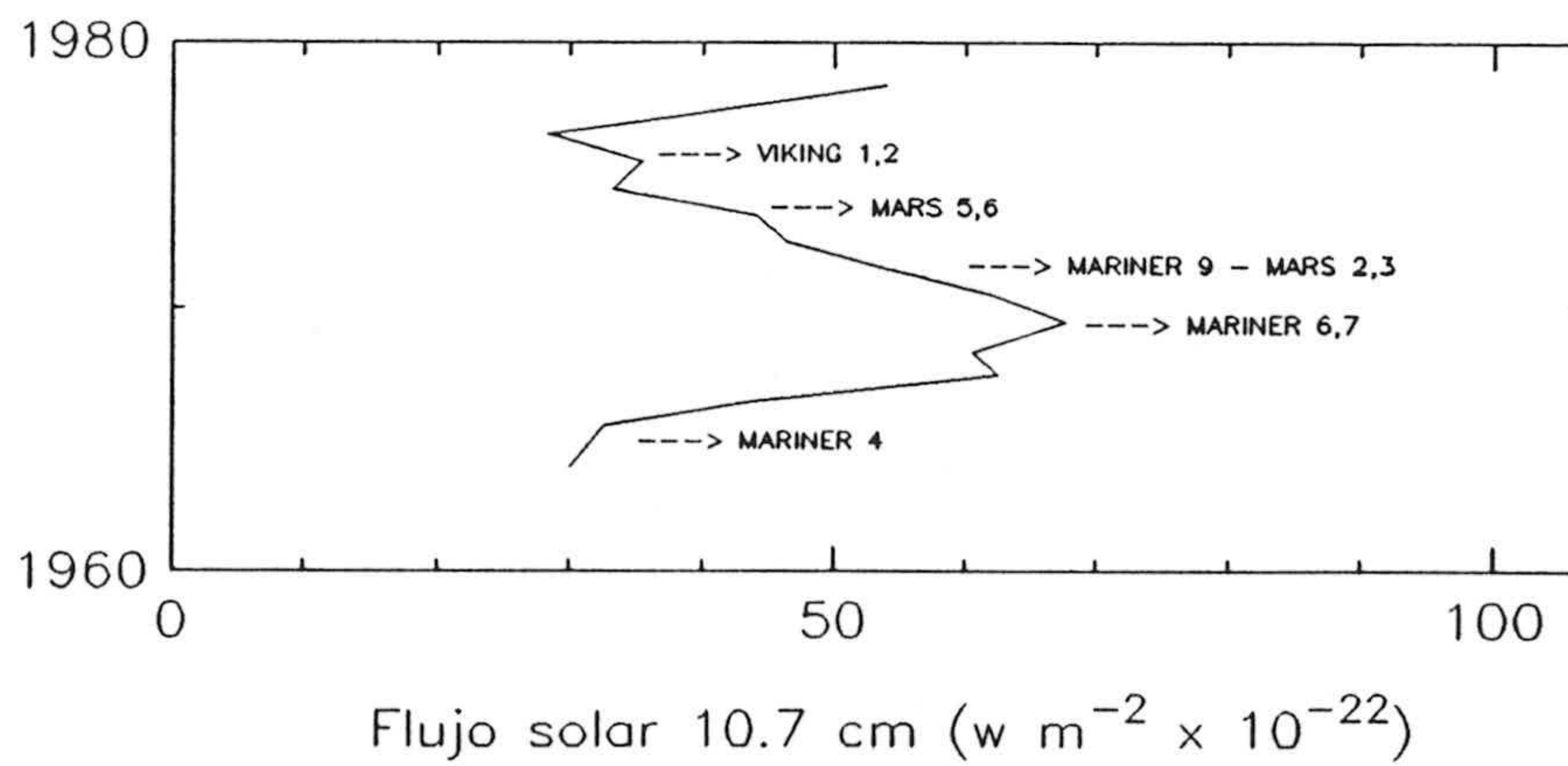


Fig. 1.1. Flujo solar correspondiente a los años en que se realizaron las distintas misiones espaciales.

los datos adquiridos *in situ* (McElroy y col., 1976; Nier y McElroy, 1976, 1977; Seiff y Kirk, 1977; Kerzhanovich, 1977). Asimismo, se han construido otros modelos para el estudio de problemas y compuestos específicos, como los de oxígeno (Kong y McElroy, 1977a; Krasnopolsky y Parshev, 1979; Shimazaki y Shimizu, 1979; Traub y col., 1979; Shimazaki, 1981), o de nitrógeno (Hunten, 1974; Yung y col., 1977; Krasnopolsky y col., 1979; Fox y Dalgarno, 1980). Por otra parte, se han desarrollado algunos modelos de composición estacionarios entre los que cabe destacar los de Liu y Donahue (1976), Marov y col. (1976), McElroy y col. (1977), Izakov y Krasitskii (1977) y un único modelo dependiente del tiempo, Krasitskii (1978). También se han realizado modelos de acuerdo con el contenido de polvo y su ciclo anual (Leovy y col., 1985) así como su influencia sobre la abundancia de otros elementos atmosféricos (Lindner, 1988) y el régimen térmico (Zurek, 1978, 1982).

En la elaboración de un modelo atmosférico intervienen gran cantidad de parámetros. Algunos de éstos, como las constantes de reacción, las secciones eficaces de fotodisociación, los flujos solares y el coeficiente de difusión turbulenta se utilizan como datos de entrada del mismo. Desde el desarrollo, a finales de los años 70 y principios de los 80, de los modelos estacionarios, se han llevado a cabo numerosos trabajos de laboratorio que han proporcionado nuevos valores tanto para algunas constantes de reacción de importancia capital, como para las secciones eficaces de fotodisociación. Asimismo, se dispone en nuestros días de nuevos datos que permiten una mejor estimación de los parámetros atmosféricos tales como el coeficiente de difusión turbulenta y una mejor estimación de los flujos solares y de la temperatura atmosférica.

En el presente trabajo se pretende elaborar un modelo unidimensional no-estacionario para la atmósfera marciana, siguiendo el mismo desarrollo matemático y tratamiento de las ecuaciones no restringidas a compuestos minoritarios ya utilizado por Rodrigo y col. (1986) para la atmósfera terrestre. Asimismo, el modelo incluye un esquema fotoquímico completo, permite un tratamiento detallado de los fenómenos de transporte, incorpora las últimas medidas disponibles de diferentes parámetros atmosféricos e incluye un cálculo más sofisticado de los efectos solares teniendo en cuenta las estimaciones y medidas experimentales más recientes de los flujos solares y

de las secciones eficaces de fotodisociación.

Por otra parte, el esquema fotoquímico propuesto tiene en cuenta la influencia que tienen los compuestos del hidrógeno sobre los de oxígeno y es capaz de explicar los cambios en las concentraciones de los compuestos de carbono, CO_x , causados por procesos químicos en las capas bajas de la atmósfera. Así, se considera la oxidación del monóxido de carbono, CO , por medio de reacciones con compuestos derivados de la fotólisis del H_2O , principalmente OH , ya que su oxidación directa en reacciones de tres cuerpos, $\text{CO} + \text{O} + \text{M}$, es incapaz de reproducir las abundancias medidas de CO y CO_2 .

El modelo permitirá predecir cuáles son las abundancias de los constituyentes neutros atmosféricos en función de dos variables independientes: altura y ángulo horario solar. Los compuestos considerados son: CO_2 , CO , O (en los estados (^1D) y (^3P)), O_2 , O_3 , H_2O_2 , H_2 , H_2O y sus principales derivados como consecuencia de la fotólisis OH , H y HO_2 .

Desde un punto de vista general, este modelo utiliza una descripción semiempírica de las variaciones temporales del perfil con la altura de la temperatura atmosférica. Por otra parte, se considera el transporte de los constituyentes atmosféricos por difusión molecular y por procesos turbulentos, parametrizados en un coeficiente de difusión turbulenta calculado previamente a partir de los perfiles de concentración con la altura de CO y O deducidos a partir de las medidas efectuadas por las sondas VIKING 1 y 2. Además, el modelo se desarrolla en el rango de alturas comprendido entre 30 y 200 km, donde las condiciones frontera impuestas, de mezcla y no interacción con la superficie en el límite inferior y equilibrio difusivo en el superior, son prácticamente incuestionables.

El modelo está concebido para una atmósfera limpia, es decir, con pequeñas cantidades de polvo, para latitudes medias, condiciones equinociales y actividad solar moderada.

1.2. PLANTEAMIENTO TEORICO.

Aunque a lo largo de esta memoria se plantearán formalmente las ecuaciones de continuidad y movimiento que rigen la estructura y composición atmosférica, parece conveniente hacer aquí una primera introducción que nos permita la enumeración de los parámetros a utilizar y de los procesos a estudiar. Si se conoce el régimen térmico de la atmósfera, la distribución de un componente vendrá dada por su ecuación de continuidad

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(n_i v_i) = P_i - n_i l_i \quad (1.1)$$

siendo: n_i la concentración del compuesto i , P_i y l_i la producción y pérdida específica química del compuesto i , v_i la velocidad vertical media del compuesto i , t el tiempo, y z la altura.

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

$$v_i = V_i^c - D_i \left(\frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{1 + \alpha_i}{T} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{H_i} \right) - K_z \left(\frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{H} \right) \quad (1.2)$$

siendo: α_i el factor de difusión térmica, H_i la escala de altura individual, H la escala de altura de la atmósfera, K_z el coeficiente de difusión vertical turbulenta, V_i^c la velocidad de fricción del compuesto i , D_i el coeficiente de difusión molecular del compuesto i , y T la temperatura.

Estas ecuaciones deben resolverse de forma acoplada y simultáneamente para todos los constituyentes atmosféricos que se consideren en el modelo.

Introduciendo v_i en (1.1) se obtiene un sistema de ecuaciones integro-diferenciales no lineales. Para su resolución se hará uso del método tridiagonal de Gauss, modificado convenientemente para nuestro caso, para la solución de un sistema de ecuaciones diferenciales lineales. Para ello, debe usarse un tiempo de integración suficientemente pequeño, calculando los coeficientes a partir de las concentraciones obtenidas de un paso anterior, mediante un proceso iterativo. Así, las ecuaciones se tratan como si fueran ecuaciones diferenciales lineales y los coeficientes no dependieran de n_i .

Para esto es necesario conocer qué proceso (química, difusión molecular o mezcla) predomina según el constituyente y en qué región atmosférica. Asimismo, se necesita conocer el tiempo característico de los procesos a considerar, de tal manera que el menor de ellos nunca podrá ser mayor que el tiempo utilizado como paso de integración.

Dado que el tiempo característico químico es a menudo para algunas especies excesivamente pequeño, en especial en las regiones inferiores de la atmósfera, es imposible obtener una solución estable del sistema de ecuaciones con una cantidad razonable de tiempo de ordenador. El problema sin embargo, puede resolverse combinando la integración detallada de las ecuaciones de continuidad para los compuestos de vida larga, con la condición de equilibrio fotoquímico para los de vida corta.

Una importante simplificación es el uso de una función, función oxígeno impar, que contenga la suma de los oxígenos no estables, aquellos cuyos tiempos característicos son muy pequeños, y otra función, función hidrógeno impar, que contenga la suma de los hidrógenos no estables. Estas funciones han de ser forzosamente estables, al serlo la totalidad del oxígeno y del hidrógeno contenido en la atmósfera. Funciones de este tipo se utilizan en la actualidad en todos los modelos atmosféricos.

No obstante, aún con un paso de tiempo suficientemente pequeño, suelen presentarse inestabilidades, principalmente al amanecer y al anochecer, donde existen cambios rápidos en las condiciones físicas, por lo que es preciso hacer uso de un paso de tiempo variable que se acomode a los cambios rápidos de la concentración de ciertos elementos.

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:

- cálculo de un perfil no estacionario de temperatura,
- procesos fotoquímicos,
- procesos de transporte,
- tiempos característicos y especies impares.

Trataremos detalladamente la resolución del sistema de ecuaciones, discutiendo en cada uno de los capítulos los resultados obtenidos. Finalmente, se realizará un análisis de los resultados sobre la variación con la altura y el tiempo local de la concentración de los distintos constituyentes atmosféricos, comparando dichos resultados con datos experimentales y otros modelos disponibles hasta la fecha.

2. FENOMENOS DE TRANSPORTE

2.1. FORMULACION DE LAS ECUACIONES.

La función de distribución, f_i , de velocidades moleculares en una mezcla de gases, viene dada por la ecuación de Boltzmann

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \vec{v}_i \cdot \nabla f_i + \frac{\vec{F}_i}{m_i} \cdot \nabla_v f_i = \frac{\partial_e f_i}{\partial t} \quad (2.1)$$

donde \vec{v}_i es la velocidad molecular de la especie i , \vec{F}_i representa las fuerzas externas sobre una molécula de la especie i , ∇_v es el operador gradiente en el espacio de velocidades: $\nabla_v f_i = \partial f_i / \partial \vec{v}_i$, y $\partial_e f_i / \partial t$ da cuenta de las variaciones de la función de distribución debido a interacciones con moléculas de otras especies.

Esta función f_i es tal que $f_i dr dv$ da el número probable de moléculas de la especie i que en el tiempo t se encuentran en el volumen elemental espacial r, dr con una velocidad comprendida en el volumen elemental del espacio de velocidades v, dv . Así, si la distribución de velocidades es conocida, se pueden determinar las propiedades macroscópicas del gas.

Para integrar la ecuación (2.1), debe explicitarse el segundo miembro o término de colisiones, lo que conduce a una ecuación integro-diferencial muy compleja que no tiene actualmente solución exacta. Existen, sin embargo, soluciones aproximadas basadas en desarrollos en serie de f_i ,

$$f_i = f_0(1 + \xi\phi_1 + \xi^2\phi_2 + \dots)$$

donde f_0 es la función de distribución de Maxwell para un gas en equilibrio, y ξ es proporcional al número de Knudsen. Las ecuaciones de Euler corresponden a la aproximación de orden cero y las de Navier-Stokes y las de Burnett a las aproximaciones de orden 1 y 2, respectivamente.

Si ϕ_i es alguna propiedad de las moléculas i , multiplicando (2.1) por $\phi_i d\vec{v}_i$ e integrando sobre el espacio completo de velocidades, se obtiene la ecuación:

$$\int \phi_i \frac{\partial f_i}{\partial t} d\vec{v}_i + \int \phi_i \vec{v}_i \cdot \nabla f_i d\vec{v}_i + \int \phi_i \frac{\vec{F}_i}{m_i} \cdot \nabla_v f_i d\vec{v}_i = \int \phi_i \frac{\partial_e f_i}{\partial t} d\vec{v}_i \quad (2.2)$$

donde el segundo miembro representa la velocidad de cambio de ϕ_i sobre todas las moléculas del gas debido a interacciones con partículas de especies diferentes. Los términos del primer miembro de (2.2) pueden transformarse mediante operaciones sencillas para eliminar la función de distribución de las ecuaciones. Para ello, hacemos uso de valores medios.

Si $\int f d\vec{v} = n$ siendo n el número de moléculas por unidad de volumen, el valor medio de una función cualquiera de \vec{v} , $\phi(\vec{v})$, viene dado por:

$$\bar{\phi} = \frac{1}{n} \int \phi f d\vec{v} \quad (2.3)$$

Así, se puede calcular la velocidad media, $\bar{\vec{v}} = \vec{v}_0$, como

$$\vec{v}_0 = \frac{1}{n} \int \vec{v} f d\vec{v} \quad (2.4)$$

Definiendo ahora la velocidad peculiar como

$$\vec{V} = \vec{v} - \vec{v}_0 \quad (2.5)$$

se tiene que $\bar{\vec{V}} = 0$.

Por otra parte, se define el vector flujo de la magnitud F , $\vec{\phi}$, como:

$$\vec{\phi} = n \overline{F \vec{v}} \quad (2.6)$$

Así, en el caso de $F = 1$, se tiene el flujo de moléculas $\vec{\phi} = n \vec{v}_0$, y si F es un vector \vec{F} , cada componente F_i se verá transportada según:

$$\vec{\phi}_i = n \overline{F_i \vec{v}} \quad (2.7)$$

y se define el tensor flujo

$$\phi = n \overline{\vec{F} \vec{v}}. \quad (2.8)$$

En el caso $\vec{F} = m \vec{v}$, el tensor flujo de la cantidad de movimiento será:

$$\phi = mn \overline{\vec{v} \vec{v}} \quad (2.9)$$

que puede ser transportada incluso si no hay transporte de materia. Haciendo ahora uso de (2.5) y tomando $\vec{v}_0 = 0$ resulta el tensor flujo de cantidad de movimiento sin transporte de masa o tensor presión

$$\vec{P} = \rho \overline{\vec{V} \vec{V}}. \quad (2.10)$$

Si no existen direcciones privilegiadas de \vec{V} , \vec{P} será triplemente degenerado y tomará la expresión $\vec{P} = p\delta$ siendo δ la delta de Kroeckneker, y p el autovalor al que se le llama presión hidrostática.

En expresiones posteriores aparecerá el término $\nabla \cdot \vec{P}$ en el que se incluyen las llamadas fuerzas del gradiente y fuerza de viscosidad. Así, \vec{P} puede expresarse, de forma general, como:

$$\vec{P} = p\delta - \eta \vec{S}$$

donde η es el coeficiente de viscosidad y \vec{S} es el tensor de cizalladura. Como en el caso de otros coeficientes de transporte, η puede determinarse experimentalmente o recurriendo a expresiones teóricas dadas por las distintas aproximaciones de distinto orden de la ecuación de Boltzmann.

Para el caso que nos interesa, mezcla de gases, se pueden generalizar los conceptos anteriores si para cada componente del gas se introduce una función de distribución f_i . Así,

$$\vec{v}_0 = \frac{1}{\rho} \sum_i m_i n_i \overline{\vec{v}_i} \quad (2.11)$$

$$\vec{V}_i = \overline{\vec{v}_i} - \vec{v}_0. \quad (2.12)$$

A \vec{V}_i le llamaremos velocidad de difusión del compuesto i , y es tal que:

$$\sum_i m_i n_i \vec{V}_i = 0. \quad (2.13)$$

Los ϕ_i definidos como antes ϕ tienen la propiedad aditiva, y así: $\vec{\phi} = \sum_i \phi_i$, lo que conduce a la ley de Dalton para la presión

$$p = \sum_i p_i. \quad (2.14)$$

Para cumplir nuestro objetivo de eliminar explícitamente la función de distribución en el primer miembro de la ecuación (2.2), hacemos uso de los conceptos anteriores y tras manipulaciones sencillas como:

$$\int \phi_i \frac{\partial f_i}{\partial t} d\vec{v}_i = \frac{\partial}{\partial t} \int \phi_i f_i d\vec{v}_i - \int f_i \frac{\partial \phi_i}{\partial t} d\vec{v}_i = \frac{\partial \overline{n_i \phi_i}}{\partial t} - n_i \frac{\partial \overline{\phi_i}}{\partial t} \quad (2.15)$$

se llega finalmente a la ecuación general de Enskog:

$$\frac{\partial \overline{n_i \phi_i}}{\partial t} + \nabla \cdot (\overline{n_i \phi_i \vec{v}_i}) - n_i \left[\frac{\partial \overline{\phi_i}}{\partial t} + \overline{\vec{v}_i \cdot \nabla \phi_i} + \frac{\vec{F}_i}{m_i} \cdot \nabla_v \overline{\phi_i} \right] = \left\{ \frac{\partial \overline{n_i \phi_i}}{\partial t} - n_i \frac{\partial \overline{\phi_i}}{\partial t} \right\}_e \quad (2.16)$$

donde el segundo miembro es debido a colisiones.

Seleccionando un valor apropiado para ϕ_i tal que la suma sobre todo i del segundo miembro de (2.16) sea cero, se pueden generar las conocidas ecuaciones de conservación.

Así, al considerar algunas magnitudes que se mantengan constantes al interaccionar las partículas, es decir, invariantes colisionales, es posible simplificar el problema. Se calculan de esta manera las ecuaciones hidrodinámicas tomando momentos de orden cero, uno y dos en la ecuación de Boltzmann, y que corresponden, respectivamente, a considerar los invariantes colisionales, masa, momento y energía cinética. Las tres ecuaciones resultantes tienen una gran trascendencia pues permiten calcular algunas de las magnitudes macroscópicas que nos proporcionaría la integración directa de la ecuación de Boltzmann.

Como hemos mencionado en el capítulo anterior, en una atmósfera están estrechamente relacionados el régimen térmico, dinámica y composición, y, por lo tanto, un modelo atmosférico exigiría la resolución simultánea de las

tres ecuaciones hidrodinámicas. Por las razones ya expuestas, simplificamos el problema y resolveremos las ecuaciones de continuidad y movimiento acopladas para doce compuestos atmosféricos diferentes, admitiendo conocida la temperatura atmosférica.

2.2. ECUACIONES DE CONTINUIDAD.

Las ecuaciones de continuidad se generan considerando m_i como invariante colisional, es decir, haciendo $\phi_i = m_i$ en (2.16). Teniendo en cuenta que $\nabla m_i = 0$, ya que m_i es una constante, que las variables \vec{r} y \vec{v} son independientes, que $\nabla \cdot \vec{v}_i = 0$, y que el número de partículas de la especie i viene dado por $n_i = \int f_i d\vec{v}_i$, obtenemos, tras algunas operaciones:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot (n_i \vec{v}_i) = C_i \quad (2.17)$$

donde \vec{v}_i representa ahora el valor medio de v_i , $\frac{1}{n} \int f \vec{v}_i d\vec{v}_i$, y C_i representa la variación del número de moléculas de la especie i por unidad de volumen y tiempo. Si por sencillez, llamamos ahora \vec{V}_i , velocidad de difusión del compuesto i , lo que antes era \vec{V}_i , es decir, $\vec{V}_i = \vec{v}_i - \vec{v}_0$, siendo \vec{v}_0 la velocidad media del gas multicomponente, y \vec{v}_i la velocidad media de la especie i , la ecuación (2.17) puede reescribirse como:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot (n_i \vec{v}_0) + \nabla \cdot (n_i \vec{V}_i) = C_i. \quad (2.18)$$

Para obtener la ecuación de continuidad de la mezcla, basta multiplicar por m_i y sumar en todo i la ecuación (2.18), con lo que se obtiene

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}_0) = 0 \quad (2.19)$$

ya que $\rho = \sum_i m_i n_i$ es la densidad, $\sum_i m_i n_i \vec{V}_i = 0$, y $\sum_i m_i C_i = 0$ ya que la masa total se conserva.

En la atmósfera, las reacciones químicas que tienen lugar son las responsables de que se produzca una variación en la concentración de los compuestos

de tal forma que la masa de un compuesto no es estrictamente un invariante colisional. Así, al incluir la variación debida a procesos químicos, la ecuación (2.17) queda finalmente como:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot (n_i \vec{v}_i) = P_i - n_i l_i \quad (2.20)$$

donde P_i es la producción fotoquímica del compuesto i , y l_i su pérdida química específica.

2.3. ECUACIONES DE MOVIMIENTO.

La ecuación de movimiento o de conservación de momento se genera multiplicando la ecuación de Boltzmann por la cantidad de movimiento $m_i \vec{v}_i$ y por $d\vec{v}_i$ e integrando en el espacio de velocidades. Así, tras algunas operaciones, se tiene

$$m_i \frac{\partial}{\partial t} (n_i \vec{V}_i) + \nabla \cdot \rho_i \overrightarrow{\vec{V}_i \vec{V}_i} - \rho_i \frac{\partial \vec{V}_i}{\partial t} - \rho_i \vec{v}_i \cdot \nabla \vec{V}_i - n_i \vec{F}_i \cdot \nabla_v \vec{V}_i = L_i - m_i C_i \vec{V}_i \quad (2.21)$$

donde L_i es el momento transferido por otras partículas de distinta especie debido a colisiones.

Teniendo en cuenta las definiciones de \vec{V}_i y del tensor presión, y la ecuación de continuidad, la ecuación (2.21) puede reescribirse como:

$$\frac{\partial \vec{v}_i}{\partial t} + \vec{v}_i \cdot \nabla \vec{v}_i + \frac{1}{\rho_i} \nabla \cdot (\vec{P}_i - \rho_i \overrightarrow{\vec{V}_i \vec{V}_i}) - \vec{a}_i = \frac{1}{\rho_i} \vec{A}_i \quad (2.22)$$

donde \vec{A}_i representa al término de colisiones y $\vec{a}_i = \vec{F}_i / m_i$. La ecuación (2.22) es la ecuación de movimiento de las partículas de la especie i .

Esta ecuación nos indica que la variación en la velocidad media del compuesto i se debe no sólo a gradientes de presión y a variaciones en las fuerzas externas que actúan sobre el gas, sino también a cambios en la velocidad de difusión debidos a la variación de las condiciones físicas y a los gradientes que la provocan.

La solución del sistema de ecuaciones de continuidad y movimiento requiere el conocimiento de los vectores flujo para el transporte de la propiedad ϕ a través de la atmósfera. La determinación de los vectores flujo es la clave en la solución de las ecuaciones hidrodinámicas y su dificultad se debe a la aparición explícita de la función de distribución, f_i , en las expresiones integrales de los vectores flujo. Ya hemos visto cómo la ecuación de Navier-Stokes puede resolver este problema, pero la solución de esta ecuación depende de las hipótesis que se hagan para las fuerzas existentes entre moléculas. La hipótesis más simple es suponer que las moléculas son esferas rígidas de diámetro σ . Así, la fuerza entre las moléculas es cero para una separación mayor que σ , e infinito para una separación menor que σ . Este modelo simple proporciona una muy buena aproximación a los valores de los vectores flujo de transporte.

Antes de llegar a expresiones para los vectores flujo, nos ocuparemos del segundo término (término de colisiones), \vec{A}_i , de la ecuación (2.22). \vec{A}_i representa fundamentalmente el intercambio de momento de las partículas de la especie i con partículas de otras especies j debido a colisiones; $\vec{A}_i = \sum_{j \neq i} \vec{A}_{ij}$, que, intuitivamente, dependerá de las concentraciones y de las velocidades relativas de las especies que colisionan, y de la sección o tamaño de las mismas. Basándose en la solución de Chapman-Enskog, este término puede expresarse de la forma (p. ej. Stubbe, 1968)

$$\vec{A}_{ij} = \rho_i \nu_{ij} (\vec{v}_j - \vec{v}_i) \quad (2.23)$$

donde ν_{ij} es la llamada frecuencia de colisión para la transferencia de momento y viene dada por

$$\nu_{ij} = n_j S_{ij}. \quad (2.24)$$

Así, teniendo en cuenta todos los compuestos, resulta

$$\vec{A}_i = \sum_{j \neq i} \rho_i n_j S_{ij} (\vec{v}_j - \vec{v}_i) \quad (2.25)$$

donde S_{ij} se obtiene con la solución de Chapman-Enskog, admitiendo el modelo de potencial intermolecular de esferas rígidas, como:

$$S_{ij} = \frac{16}{3} \frac{\mu_{ij}}{m_i} \sigma_{ij}^2 \left(\frac{\pi k T}{2 \mu_{ij}} \right)^{1/2} \quad (2.26)$$

donde μ_{ij} es la masa reducida de las partículas i, j ; σ_{ij} es la suma de los radios cinéticos de ambas esferas, y k es la constante de Boltzmann.

Así, las ecuaciones de movimiento individuales buscadas pueden expresarse finalmente como:

$$\frac{\partial \vec{v}_i}{\partial t} + \vec{v}_i \cdot \nabla \vec{v}_i + \frac{1}{\rho_i} \nabla \cdot (\vec{P}_i - \rho_i \vec{V}_i \vec{V}_i) - \vec{a}_i = \sum_{j \neq i} n_j S_{ij} (\vec{v}_j - \vec{v}_i). \quad (2.27)$$

La ecuación del movimiento de la mezcla se obtiene al sumar sobre todo i la ecuación (2.27) como:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{v}_0) + \nabla \cdot (\vec{P} + \rho \vec{v}_0 \vec{v}_0) - \sum_i m_i n_i \vec{a}_i = 0. \quad (2.28)$$

Otra forma más utilizada para esta ecuación se obtiene restando a la ecuación (2.28) la ecuación de continuidad (2.19) multiplicada, escalarmente, por \vec{v}_0

$$\rho \frac{\partial \vec{v}_0}{\partial t} + \rho \vec{v}_0 \cdot \nabla \vec{v}_0 + \nabla \cdot \vec{P} - \sum_i m_i n_i \vec{a}_i = 0. \quad (2.29)$$

2.4. DIFUSION.

En cualquier orden de aproximación de la ecuación de Boltzmann, los resultados vienen expresados en función de los llamados *coeficientes de transporte*. Así, en las ecuaciones de Navier-Stokes, las velocidades de difusión viene dadas por (Chapman y Cowling, 1970)

$$\vec{V}_i^m = \frac{n^2}{n_i \rho} \sum_{j \neq i} m_j D_{ij} \vec{d}_j - \frac{1}{n_i m_i} D_i^T \nabla \ln T \quad (2.30)$$

donde aparecen los coeficientes de transporte D_{ij} , coeficientes de difusión, y D_i^T , coeficientes de difusión térmica, siendo

$$\vec{d}_i = \nabla \left(\frac{n_i}{n} \right) + \left(\frac{n_i}{n} - \frac{n_i m_i}{\rho} \right) \nabla \ln p - \frac{n_i m_i}{p \rho} (\rho \vec{a}_i - \sum_{j \neq i} n_j m_j \vec{a}_j). \quad (2.31)$$

El flujo de masa en la ecuación (2.30) depende así de: a) el gradiente de concentración relativa; b) el gradiente de presión; c) el gradiente de temperatura que da lugar a la difusión térmica; y d) las fuerzas externas sobre las distintas especies.

Para la resolución de las ecuaciones en un modelo atmosférico, es usual simplificar el problema suponiendo que las componentes horizontales del gradiente de una magnitud son despreciables frente a la componente vertical, lo que equivale a considerar una atmósfera estratificada. Si además, de las fuerzas externas que actúan sobre la atmósfera sólo consideramos la gravedad, g , despreciando la fuerza centrífuga y la de Coriolis (lo que puede hacerse para el caso de Marte), la ecuación (2.31) puede reescribirse como:

$$d_i = \frac{1}{n} \frac{\partial n_i}{\partial z} - \frac{n_i}{n} \frac{\partial n}{\partial z} + \frac{n_i}{n} \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial z} - \frac{n_i}{n} \frac{m_i}{m} \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial z}. \quad (2.32)$$

Por otra parte, haciendo uso del concepto de escala de altura H (que puede definirse como el incremento de altura necesario para que la presión atmosférica disminuya un factor e),

$$\frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial z} = -\frac{1}{H} \quad (2.33)$$

$$H = \frac{kT}{mg} \quad (2.34)$$

resulta que, usando la ley de los gases perfectos, $p = nkT$,

$$\frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial z} = -\frac{1}{H} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z}, \quad (2.35)$$

$$\frac{m_i}{m} \frac{1}{H} = \frac{m_i}{m} \frac{mg}{kT} = \frac{1}{H_i} \quad (2.36)$$

donde H_i es la escala de altura de la especie i .

Así, la ecuación (2.32) puede reescribirse como:

$$d_i = \frac{n_i}{n} \left(\frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{H_i} \right). \quad (2.37)$$

El cálculo de los coeficientes de difusión, D_{ij} , puede simplificarse suponiendo que cada especie i se difunde en el gas *resto de la atmósfera* y considerando un coeficiente binario entre estos dos gases, D_{ia} . En principio, el gas *resto de la atmósfera* tiene unas propiedades que dependerán de n_i , por lo que D_{ia} sólo podrá conocerse estrictamente una vez conocida n_i . Sin embargo, esto no ocurre si i es un constituyente minoritario. Así, si m_j se sustituye por m_a en la ecuación (2.30), donde

$$m_a = \frac{\sum_{j \neq i} m_j n_j}{\sum_{j \neq i} n_j} \quad (2.38)$$

es la masa equivalente de todas las especies, excepto i , se obtiene (ya que, para un gas binario, $d_a = -d_i$):

$$\vec{d}_i = \frac{n_i}{n} \left(\frac{\nabla n_i}{n_i} + \frac{\nabla T}{T} - \frac{m_i \nabla p}{\rho k T} \right) \quad (2.39)$$

que es una generalización de (2.37). Sustituyendo (2.39) en (2.30) y utilizando para la difusión térmica el factor de difusión térmica, α_i , en vez de D_i^T

$$\alpha_i = \frac{\rho}{n m_a n_i m_i} \frac{D_i^T}{D_{ia}} \quad (2.40)$$

se obtiene para la ecuación de velocidad de difusión la expresión

$$\vec{V}_i^m = -\frac{D_{ia} n m_a}{\rho} \left(\frac{\nabla n_i}{n_i} + (1 + \alpha_i) \frac{\nabla T}{T} - \frac{m_i \nabla p}{\rho k T} \right) \quad (2.41)$$

donde $p = nkT$, $n = \sum_i n_i$ y $\rho = \sum_i n_i m_i$ son las expresiones para la presión, número total de partículas y densidad, respectivamente.

En el caso de una atmósfera estratificada y con la gravedad como única fuerza externa, se encuentra finalmente una expresión para las velocidades de difusión válida únicamente para constituyentes minoritarios y que es la generalmente usada en los modelos atmosféricos

$$V_i^m = -D_{ia} \left(\frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{1 + \alpha_i}{T} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{H_i} \right). \quad (2.42)$$

En el apartado 2.6 volveremos a esta ecuación y al cálculo de D_{ia} .

2.5 TURBULENCIA.

La atmósfera tiene, en algunas regiones, un comportamiento turbulento. Los primeros intentos de analizar la importancia relativa de la difusión molecular y de la turbulenta en una atmósfera planetaria fueron realizados por Colegrove y col. (1965 y 1966) en un modelo estacionario para la atmósfera terrestre haciendo uso de la modificación de la ecuación (2.42) realizada por Lettau (1951) para incluir los efectos de la difusión vertical turbulenta. Ya que la turbulencia tiende a mezclar los componentes y la proporción de mezcla viene dada por n_i/n , el flujo de difusión turbulenta será tanto mayor cuanto menos mezclados estén los compuestos. Así, si la mezcla perfecta corresponde a un valor de n_i/n independiente de la posición (altura, en el caso de estratificación), el flujo turbulento será proporcional y de sentido contrario a $\nabla(n_i/n)$. Así, se adopta para el flujo turbulento la expresión

$$\vec{\phi}_i^t = n_i \vec{V}_i^t = -Kn \nabla(n_i/n) \quad (2.43)$$

donde \vec{V}_i^t es la velocidad de difusión turbulenta y K el coeficiente de difusión turbulenta. En (2.43) se multiplica por n en el segundo miembro para que K tenga dimensiones de coeficiente de difusión, y esto, además, tiene su justificación en el hecho de que cuanto mayor sea n , mayor será n_i y, por tanto, mayor $\vec{\phi}_i^t$.

Imponiendo ahora la condición de atmósfera estratificada y utilizando argumentos y cálculos semejantes a los empleados en la sección anterior, se obtiene

$$V_i^t = -K_z \left(\frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{H} \right). \quad (2.44)$$

En esta ecuación, K_z , o coeficiente de difusión vertical turbulenta, responde, en realidad, a una parametrización de la turbulencia atmosférica. La sección 4.4.1. tratará con más detalle del cálculo de K_z .

Finalmente, teniendo en cuenta (2.42) y (2.44), se obtiene para compuestos neutros minoritarios en condiciones de estratificación una velocidad

de difusión V_i que puede expresarse como:

$$V_i = V_i^m + V_i^t = -D_{ia} \left(\frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{1 + \alpha_i}{T} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{H_i} \right) - K_z \left(\frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{H} \right). \quad (2.45)$$

Esta ecuación es la normalmente empleada en los modelos teóricos desarrollados para conocer la concentración de los compuestos atmosféricos y su variación con la altura y tiempo.

Aunque la ecuación (2.45) es bien conocida, conviene hacer sobre ella algunas puntualizaciones. Cuando en una región atmosférica predomina la difusión molecular, y ello suele ocurrir en las capas más altas donde las n_i son pequeñas, la difusión molecular actuará rápidamente y pronto se alcanzará la situación de equilibrio difusivo, es decir, $V_i = V_i^m = 0$. En estas condiciones, la ecuación (2.45) puede integrarse y así obtendremos el perfil de concentración, n_i , con la altura

$$n_i = \frac{n_{i0} T_0}{T} \exp \left(- \int_{z_0}^z \frac{dz}{H_i} \right) \quad (2.46)$$

donde n_{i0} y T_0 son los valores de la concentración y temperatura a una altura de referencia z_0 . Esta ecuación indica que el equilibrio difusivo molecular produce la separación de los constituyentes atmosféricos al distribuirse cada uno de ellos con la altura independientemente de cómo se distribuyen los demás. Ya que H_i es mayor cuanto menor sea m_i , serán los componentes más ligeros los que predominen en las capas altas de la atmósfera.

Por otro lado, el equilibrio difusivo turbulento lo que produce es la mezcla completa de los compuestos. Así, en las regiones donde predomine la difusión turbulenta, y si hacemos $V_i^t = 0$, la integración de (2.45) nos lleva a:

$$n_i = n_{i0} \exp \left(\frac{-(z - z_0)}{H} \right) \quad (2.47)$$

que expresa que la distribución de la concentración con la altura es independiente del compuesto de que se trate ya que únicamente depende de la escala

de altura de la atmósfera, H . Además, ya que la ecuación (2.47) es también válida para n , resulta que la concentración relativa de cualquier compuesto permanece, bajo la condición de mezcla, constante con la altura.

2.6. ECUACIONES INDIVIDUALES DE MOVIMIENTO VERTICAL.

La ecuación (2.45) junto con las ecuaciones de continuidad de cada componente (2.20), escritas para una atmósfera estratificada como:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = P_i - n_i l_i - \frac{\partial}{\partial z}(n_i v_i) \quad (2.48)$$

constituyen un sistema de ecuaciones diferenciales cuya solución deseamos.

No obstante, el empleo de (2.45) limita la solución a compuestos minoritarios y esta limitación es, de hecho, una de las mayores críticas que pueden hacerse a los modelos hasta ahora desarrollados.

Pretendemos ahora poder disponer de unas ecuaciones individuales de movimiento vertical que sean válidas para cualquier compuesto, incluso los mayoritarios. De este modo, se logrará:

a) Poder colocar la frontera superior en nuestro modelo a una altura, 200 km, donde es prácticamente incuestionable la condición de equilibrio difusivo para cualquier compuesto, excepto para el hidrógeno atómico que requerirá un tratamiento específico.

La mayoría de los modelos carecen de esta posibilidad al utilizar ecuaciones sólo válidas para constituyentes minoritarios y, por tanto, tener que suponer equilibrio difusivo a alturas más bajas donde el CO_2 siga manteniendo su carácter de mayoritario único.

b) Poder calcular el perfil con la altura de CO_2 no teniendo que suponer, como usualmente, un perfil de CO_2 dado e invariante con el tiempo. Así, no será necesario imponer la condición de equilibrio hidrostático para la totalidad de la atmósfera.

Stubbe (1973) desarrolló unas ecuaciones de transporte de O, O₂ y N₂ en un modelo de atmósfera neutra para estudiar los constituyentes iónicos de la Termosfera terrestre. Posteriormente, Battaner (1975) las extendió a los constituyentes de oxígeno e hidrógeno de una atmósfera neutra. Rodrigo y col. (1981) y Battaner y Rodrigo (1981) las generalizaron para el estudio del transporte horizontal en la termosfera polar terrestre, y Rodrigo y col. (1986) las aplicaron al estudio de una atmósfera con compuestos de oxígeno, hidrógeno y carbono.

Para llegar a obtener una expresión útil de las ecuaciones de movimiento individual (2.27) en condiciones de estratificación y con la gravedad como única fuerza externa, es necesario realizar las siguientes consideraciones. Tras una estimación del valor de los distintos términos de la ecuación (2.27) se deduce que es posible despreciar $\partial \vec{v}_i / \partial t$ por verificarse para todos los casos prácticos que este término es mucho menor que g . Además, también puede despreciarse la viscosidad dentro del tensor presión. Por otra parte, para que el término $(1/\rho_i) \nabla \cdot (\rho_i \vec{V}_i \vec{V}_i)$ sea significativo, es preciso que las velocidades de difusión tomen unos valores que nunca llegan a alcanzarse en la atmósfera. Bajo estas hipótesis resulta, para la ecuación de movimiento de las partículas de la especie i , la expresión

$$\frac{1}{\rho_i} \frac{\partial p_i}{\partial z} + g + \sum_{j \neq i} n_j S_{ij} (v_i - v_j) = 0 \quad (2.49)$$

o equivalentemente,

$$\frac{kT}{m_i} \left(\frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{H_i} \right) + \left(\sum_{j \neq i} n_j S_{ij} \right) v_i - \sum_{j \neq i} n_j S_{ij} v_j = 0, \quad (2.50)$$

ya que $p_i = n_i kT$ y $H_i = kT/m_i g$.

Llamando ahora,

$$D_i = \frac{kT}{m_i \sum_{j \neq i} n_j S_{ij}} = \frac{H_i g}{\sum_{j \neq i} n_j S_{ij}} \quad (2.51)$$

$$V_i^c = \frac{\sum_{j \neq i} n_j S_{ij} v_j}{\sum_{j \neq i} n_j S_{ij}} \quad (2.52)$$

se obtiene:

$$v_i = V_i^c - D_i \left(\frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{H_i} \right) \quad (2.53)$$

donde V_i^c son las velocidades de fricción que pueden considerarse como un término correctivo de v_i y así, es posible calcular v_i y V_i^c (dependiente de las v_j) mediante un proceso iterativo en el que una vez calculadas las v_i , se calculan las V_i^c y se introducen en el cálculo de v_i en el siguiente paso de la iteración temporal.

Por otra parte, los coeficientes D_i difieren muy poco de los calculados con la solución de Chapman-Enskog, D_{ia} , y así, (2.51) puede emplearse, con resultados plenamente satisfactorios, para calcular los coeficientes de difusión molecular.

Si además, tenemos en cuenta la velocidad de difusión turbulenta y la difusión térmica para el caso del hidrógeno atómico (única importante), resulta la expresión

$$v_i = V_i^c - D_i \left(\frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{1 + \alpha_i}{T} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{H_i} \right) - K_z \left(\frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{H} \right) \quad (2.54)$$

similar a (2.45), salvo V_i^c . Además, v_i son ahora velocidades totales y no de difusión, por lo que la expresión es válida para todos los constituyentes.

Así, las ecuaciones que describen la conservación de la masa y del momento para cada constituyente (2.48) y (2.54), y que volvemos a escribir por comodidad

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = P_i - n_i l_i - \frac{\partial}{\partial z} (n_i v_i) \quad (2.55)$$

$$v_i = V_i^c - D_i \left(\frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{1 + \alpha_i}{T} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{H_i} \right) - K_z \left(\frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{H} \right) \quad (2.56)$$

constituyen un sistema de ecuaciones cuya resolución simultánea y acoplada para 12 diferentes compuestos de la atmósfera de Marte es el objeto del presente trabajo.

3. TEMPERATURA ATMOSFERICA

3.1 TEMPERATURA ATMOSFERICA.

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 existente entre el régimen térmico, la composición y la dinámica atmosférica. Ya hemos expuesto anteriormente la imposibilidad de realizar un cálculo autoconsistente para una atmósfera que incluya un gran número de compuestos y que tenga en cuenta de forma exhaustiva los distintos fenómenos que tienen lugar en ella, tanto en lo que se refiere a composición como al régimen térmico existente. El problema de conocer cual es la composición química lo abordaremos suponiendo conocido un perfil de temperatura basado en datos experimentales.

Ya que nuestro principal objetivo es la determinación de los perfiles de concentración de los constituyentes atmosféricos así como su variación diurna, es preciso incluir en las ecuaciones un perfil de la temperatura atmosférica así como su variación temporal.

La estructura térmica de la atmósfera marciana ha sido objeto de una intensa investigación tanto con instrumentación en tierra, como a bordo de sondas y vehículos espaciales.

Las observaciones desde tierra presentan cierta dificultad debido a los efectos perturbadores de la atmósfera terrestre, por lo que nuestro conocimiento actual sobre el perfil con la altura de la temperatura atmosférica, así como sobre sus variaciones temporales y latitudinales se debe fundamentalmente a las medidas realizadas a distancia (*remote sensing*) y obtenidas en el transcurso de las distintas misiones espaciales. De éstas, sólo el MARS 6, en las proximidades de la superficie, y los VIKING 1 y 2, en un rango de casi 200 km de altura, obtuvieron medidas directas. La mayoría de los datos obtenidos, se halla por lo tanto sujeto, además de a los propios errores instrumentales, a los errores derivados de las distintas técnicas de inversión y algoritmos utilizados para transformar dichos datos en parámetros físicos.

Considerando que, además, estas medidas están limitadas en tiempo y espacio, se puede concluir que nuestro conocimiento del comportamiento térmico y de la distribución de la temperatura atmosférica es todavía bastante escaso. Además, debido a las técnicas de medida utilizadas, la mayor parte de los datos experimentales obtenidos resultan ser sólo representativos para alturas menores de 40 km.

La atmósfera de Marte es transparente a la radiación térmica de la superficie, excepto en la banda de $15 \mu\text{m}$ del CO_2 , muy cerca del máximo espectral de esta radiación, por lo que la transferencia radiativa en esta banda permite determinar la estructura térmica de la baja y media atmósfera al encontrarse dicha emisión en equilibrio termodinámico local (ver p.ej. Rodrigo y col., 1982).

La espectroscopía infrarroja ha sido la herramienta más utilizada, desde los primeros estudios realizados sobre Marte (Sinton y Strong, 1960) hasta los llevados a cabo por las distintas sondas y vehículos espaciales. Dentro de la misión MARINER 9 se estudió por primera vez la emisión térmica de Marte de forma sistemática mediante el espectrómetro infrarrojo IRIS. A partir del espectro de emisión del CO_2 en $15 \mu\text{m}$ se obtuvo un perfil de T hasta 40 km de altura con un gradiente constante de $\sim 2 - 3 \text{ K/km}$ en la troposfera (hasta $\sim 20 \text{ km}$) e isotérmico a alturas superiores (Hanel y col., 1972; Conrath y col., 1973).

A bordo de los VIKING, mediante los instrumentos del *Infrared Thermal Mapping* (IRTM), se midió también la emisión térmica en $15 \mu\text{m}$ del CO_2 así como las de 7, 9, 11 y $20 \mu\text{m}$ (Martin y col., 1979; Martin, 1986). Estas medidas permiten una caracterización global del estado de la atmósfera, informando del contenido de polvo en ella. Utilizando las medidas en $15 \mu\text{m}$ en diferentes periodos y condiciones atmosféricas, Martin y Kieffer (1979) determinaron un perfil de temperatura de brillo, T_{15} , y sus variaciones a lo largo del tiempo, observando que los parámetros predominantes que afectan a T_{15} son la latitud, tiempo local, estación y contenido de polvo atmosférico. El análisis de los datos mostró una variación diurna aproximadamente sinusoidal. Tal dependencia se encontró que era suficiente para describir las

variaciones de T_{15} a $+48^\circ$ N (Kieffer y col., 1976). Posteriormente, Martin y col. (1979) y Martin (1981) lo generalizaron para otras latitudes. Las variaciones temporales en la superficie se conocen con mayor precisión gracias a las medidas en las otras bandas mencionadas.

Mediante el uso de técnicas de radioocultación se obtienen perfiles de T como derivadas con respecto a la altura del logaritmo de la presión atmosférica. Las primeras tentativas de utilizar este método para obtener perfiles de T , fueron realizadas por los MARINER 6 y 7 (Kliore y col., 1969, 1970) pero la información más importante la proporcionó el MARINER 9 (Kliore y col., 1972, 1973). El análisis de los datos dió como resultado un gradiente de temperatura de 1.5 K/km hasta ~ 20 km, menor que el obtenido por el espectrómetro infrarrojo IRIS coincidiendo, sin embargo, las características del perfil y su dependencia con la latitud y la abundancia de polvo en la atmósfera.

Se han realizado medidas *in situ* del perfil de T con tres vehículos espaciales. Las primeras fueron realizadas por el MARS 6, en 1974. Sus medidas están limitadas por la falta de detectores directos de temperatura y un fallo en la transmisión de datos por radio. Las medidas se obtuvieron mediante sensores de aceleración únicamente en cuatro puntos de la atmósfera. Los datos se ajustaron a un gradiente de temperatura constante de 2.9 K/km hasta 33 km y una atmósfera media isoterma de 149 K hasta 90 km (Kerzhanovich, 1977), lo que concuerda con los valores y estructura obtenidos por el IRIS (ver figura 3.1). Con los mismos datos, Marov y col. (1976) construyeron un modelo para el perfil de temperatura con un valor en la superficie de 230 K, un gradiente constante hasta 30 km de 2.5 K/km e isotérmico hasta 100 km con valor $T=155$ K.

Con instrumentos más sofisticados, los VIKING obtuvieron medidas de gran precisión (Seiff y Kirk, 1977; Seiff, 1982) (ver figuras 3.1 y 3.2), mostrando una complicada estructura vertical. Analizando estos perfiles puede observarse, superpuesto a un valor medio de la temperatura (Seiff, 1982), una cierta oscilación formada por una onda compuesta por una compleja superposición de modos, cuya amplitud aumenta con la altura y pro-

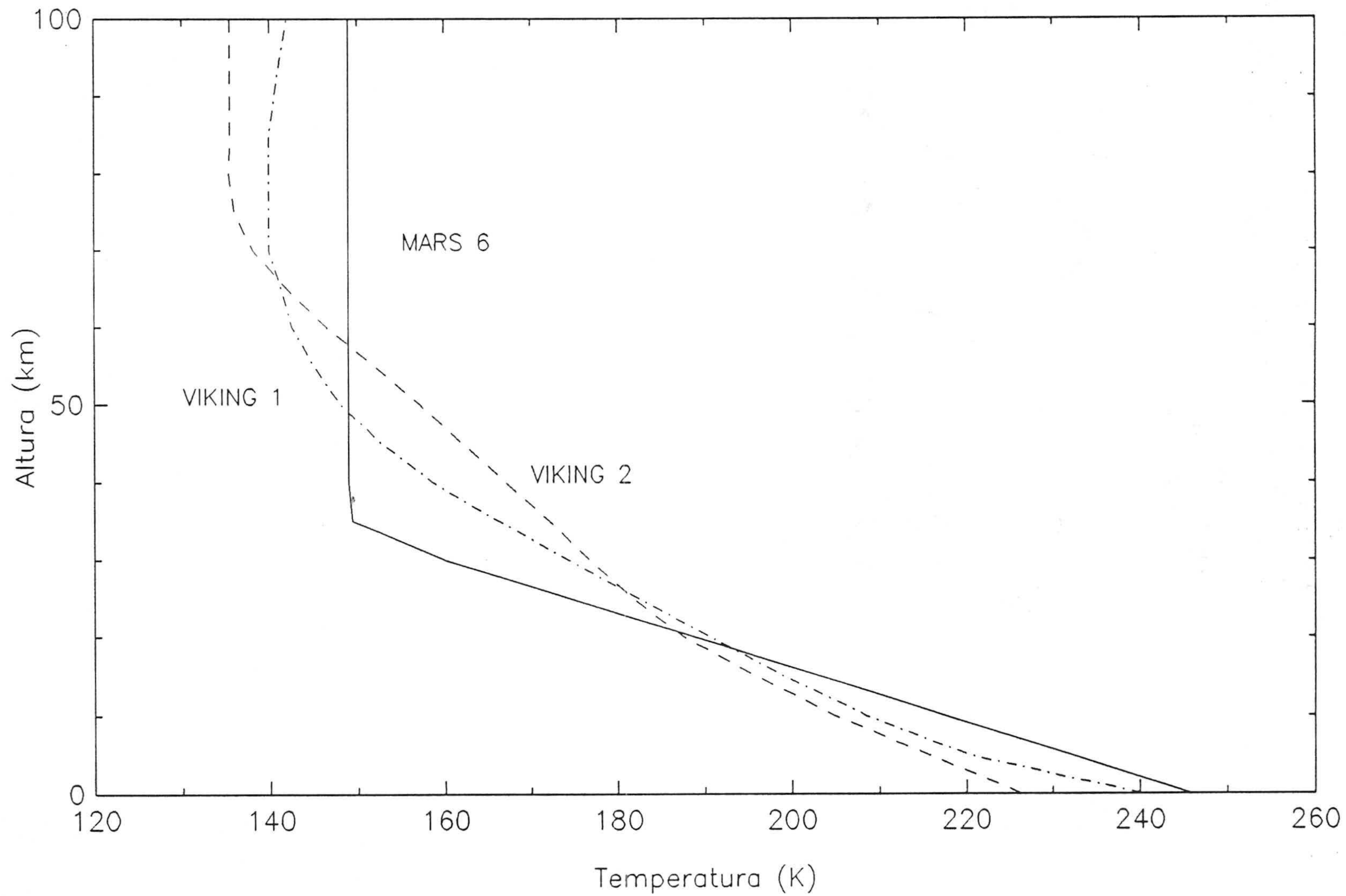


Fig. 3.1. Perfiles medios de temperatura obtenidos por el MARS 6 (Kerzhanovich, 1977) y VIKING 1 y 2 (Seiff, 1982).

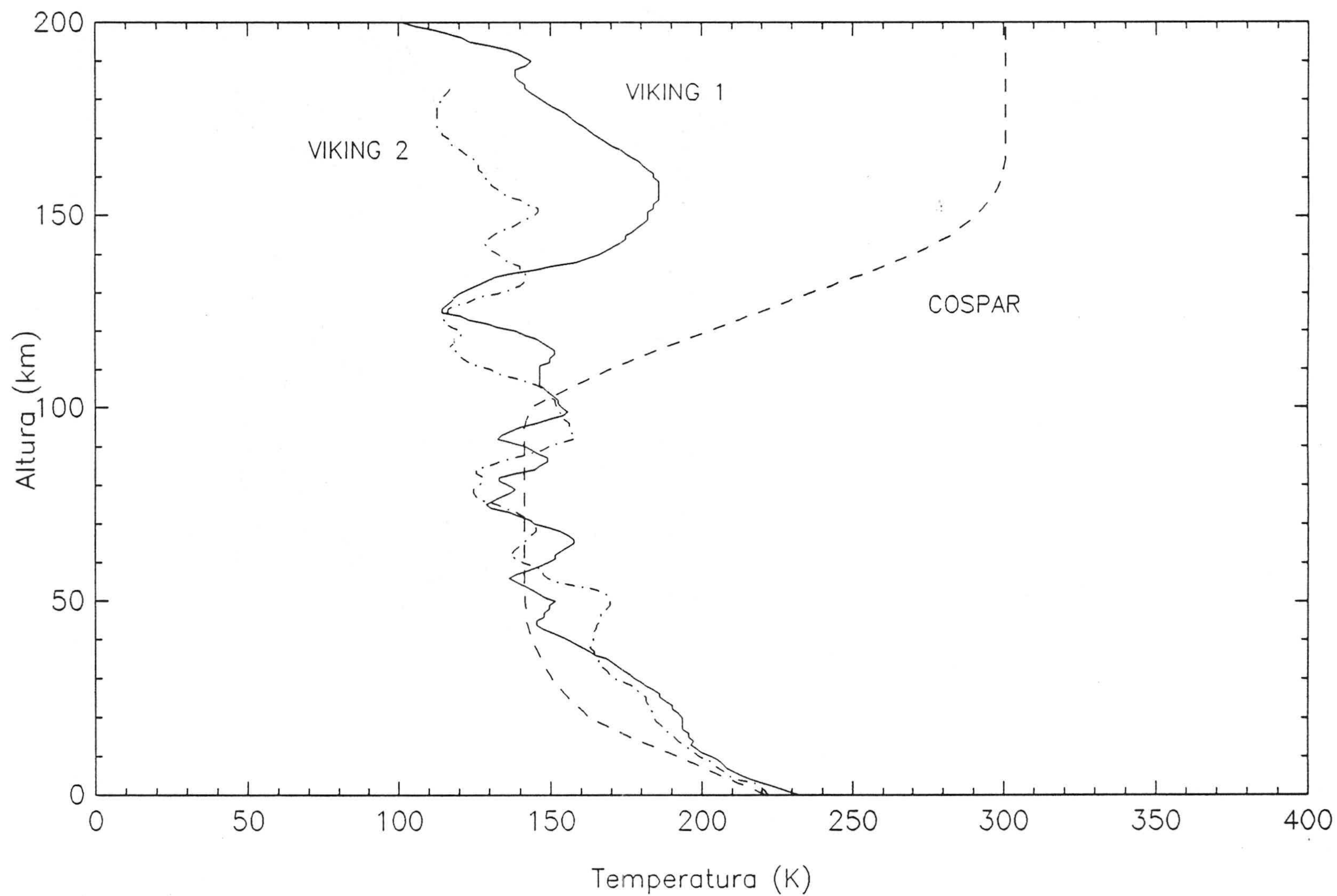


Fig. 3.2. Perfiles experimentales de temperatura obtenidos por los Viking 1 y 2 (Seiff y Kirk, 1977) y perfil recomendado por COSPAR (Stewart y Hanson, 1982).

ducida por mareas térmicas (oscilaciones en la atmósfera inducidas por calentamiento solar y rotación planetaria).

Los dos perfiles medios son marcadamente similares (figura 3.1, Seiff, 1982), con pequeñas diferencias asociadas con la latitud, estación y hora del día en que se realizaron las medidas. Están gobernados por transferencia radiativa, con un gradiente de ~ 1.6 K/km, significativamente subadiabático, desde la superficie hasta 50 km, e isotérmico por encima con un valor de $T=140$ K hasta 100 km.

En la media atmósfera, los datos disponibles de temperatura son escasos. Además de los ya mencionados obtenidos por los VIKING, en este rango de alturas, se han realizado medidas a partir de ocultaciones estelares (Elliot y col., 1977; Hubbard, 1982; Eshleman y col., 1987) y otras basadas en medidas espectroscópicas de alta resolución de las líneas de emisión no térmica del CO_2 en la región del espectro alrededor de $10 \mu\text{m}$ (Deming y Mumma, 1983; Käufl y col., 1984; Deming y col., 1986; Rothermel y col., 1988).

Este último método de determinación de T está sujeto a ciertas ambigüedades observacionales siendo muy sensible a los ensanchamientos artificiales que sufren las líneas. Así, se obtienen temperaturas cinéticas en el rango de altura 50-90 km de ~ 100 K, valores mucho menores que los recomendados por el Committee on Space Research (COSPAR) en su atmósfera de referencia (1982), centrados en 140 K (Stewart y Hanson, 1982). Por otra parte, la variación anual deducida es mayor que la sugerida por los VIKING, de $\sim \pm 15$ K (Leovy, 1982), coincidiendo sin embargo en la dependencia de las coordenadas planetocéntricas obtenidas con las mismas medidas (Martin y col., 1982).

Los datos experimentales de la alta atmósfera se han obtenido por medio de medidas de radioocultación y de las emisiones atmosféricas marcianas.

En lo que se refiere a las medidas por radioocultación, es necesario notar que en Marte la principal capa de electrones se produce por fotoionización del CO_2 por radiación solar ultravioleta seguida de recombinación disociativa de iones moleculares. Bajo la hipótesis de equilibrio fotoquímico en las capas

altas de la ionosfera marciana y velocidad de recombinación efectiva ión-electrón independiente de la altura, la escala de altura electrónica es doble de la escala de altura neutra, lo que nos permite determinar la temperatura cinética una vez conocida H_e .

De esta forma se realizó la primera evaluación de T en la alta atmósfera, mediante técnicas de radioocultación llevadas a cabo por el MARINER 4 (Kliore y col., 1967) que determinaron la escala de altura electrónica. Medidas similares fueron realizadas por los MARINER 6 y 7 (Fjeldbo y col., 1970) y por el MARINER 9 (Kliore y col., 1972) obteniéndose unas temperaturas de 285, 450 y 380 K, respectivamente. Estos valores se encuentran sobreestimados pues en los cálculos se sobrevaloró la masa molecular media atmosférica al considerarse la atmósfera formada únicamente por CO_2 . Mediante un análisis similar de las medidas realizadas por los MARS 2, 3 y 5 (Mikhailov y Ivanov-Kholodny, 1975) se obtiene una temperatura en el tope de la atmósfera o temperatura exosférica con un valor de $T_\infty = 380$ K.

El análisis detallado de distintas emisiones del *airglow* marciano puede también conducir a la determinación de la temperatura. El espectro de emisión en el UV de la alta atmósfera marciana presenta la línea Lyman- α del hidrógeno atómico, junto con algunas líneas atómicas pertenecientes al oxígeno y al carbono y otras líneas generadas por iones moleculares y moléculas neutras en determinados estados de excitación, destacándose entre éstas las bandas de Cameron del CO.

Las emisiones en Lyman- α y en 1304 \AA se producen por *scattering* resonante de la radiación solar por hidrógeno y oxígeno atómico respectivamente. La intensidad de estas emisiones puede usarse para calcular la concentración de estos elementos, al no existir otras pérdidas, conocidas las probabilidades de transición. Así, una vez conocida la dependencia con la altura de la concentración de hidrógeno, es posible obtener el perfil de temperatura. En los cálculos, es necesario tener en cuenta el escape de hidrógeno que se produce en las capas altas de la atmósfera marciana. Así, de las medidas en el ultravioleta obtenidas por la misión MARS 5 se ha inferido una temperatura de 350 ± 30 K.

También, a partir de las medidas realizadas por el MARS 5, es posible obtener, teniendo en cuenta el ensanchamiento Doppler de la línea Lyman- α , una temperatura neutra de 340 ± 30 K a una altura de 200 km (Bertaux y col., 1975). Esta temperatura es similar a la obtenida a partir de la escala de altura del hidrógeno. Este método es el más directo para medir la temperatura cinética pues proporciona la velocidad media de los átomos de hidrógeno.

Resultados análogos se obtuvieron a partir del estudio de esta emisión por los MARINER 6 y 7 (Anderson y Hord, 1971), el MARINER 9 (Barth y col., 1972) y el MARS 3 (Dostovalov y Chuvakhin, 1973).

La intensa emisión ultravioleta de las bandas de Cameron proviene de tres procesos diferentes: fotodisociación, disociación electrónica de la molécula de CO_2 , y recombinación disociativa del CO_2 ionizado. La fuente primaria de energía es, en los tres casos, absorción de la radiación solar ultravioleta por lo que en una región ópticamente delgada de la atmósfera, la intensidad de las bandas de Cameron deberá ser proporcional a la densidad de CO_2 . Es posible, por tanto, evaluar la temperatura a partir de la escala de altura de las bandas de Cameron. Stewart y col. (1972), obtuvieron, a partir de los datos del MARINER 9, una temperatura exosférica de 325 K, valor muy próximo al inferido de los estudios de la línea Lyman- α .

Las únicas medidas *in situ* de la alta atmósfera han sido proporcionadas por los VIKING 1 y 2 mediante el espectrómetro de masas UAMS, *Upper Atmosphere Mars Spectrometer*, (McElroy y col., 1977; Seiff y Kirk, 1977). La estructura de onda, observable en el perfil de T por debajo de 120 km, continúa hacia capas superiores de forma continua incrementándose en amplitud y longitud de onda con la altura (figura 3.2). La diferencia entre los perfiles obtenidos por VIKING 1 y por VIKING 2 parece ser consecuencia de la existencia de una oscilación dinámica más vigorosa en el lugar de aterrizaje del VIKING 1, junto con un mayor calentamiento en las capas superiores debido a la estación, día y hora en que éste realizó sus medidas. Se observan temperaturas termosféricas muy bajas, 180 K y 130 K para el VIKING 1 y 2 respectivamente, valores mucho menores que los obtenidos mediante el análisis de los datos de *dayglow* de los MARINER. Ambas medidas fueron

realizadas en el mínimo del ciclo solar (ver figura 1.1) y cuando Marte se encontraba cerca del afelio, lo que podría explicar estos resultados.

La gran excentricidad de la órbita de Marte, produce cambios anuales en la constante solar del orden de $\pm 20\%$, lo que implica la existencia de una fuerte variación estacional en la temperatura de la alta atmósfera (figura 3.3).

Se han realizado muchos intentos para poder afirmar la existencia de una correlación entre la temperatura exosférica y la actividad solar. Así, al compararse la escala de altura electrónica media medida por los MARINER 4, 6, 7 y 9 y los VIKING, con el flujo solar en 10.7 cm ajustado a la órbita y teniendo en cuenta la excentricidad (figura 3.4) se encuentra, si no una fuerte correlación entre ambos parámetros sí un comportamiento similar de la temperatura y el flujo solar en 10.7 cm con el ciclo solar (Fjeldbo y col., 1977; Lindal y col., 1979).

Las intensidades de la línea Lyman- α y las bandas de Cameron sí están claramente relacionadas con $F_{10.7}$ (Stewart, 1972; Stewart y col., 1972; Whitten y Colin, 1974). Sin embargo, no se ha encontrado correlación alguna entre la escala de altura de las bandas de Cameron (y por lo tanto T_{∞}) y dicho flujo. Esto implicaría que la temperatura de la alta atmósfera está fuertemente influenciada por procesos no relacionados con la actividad solar, como ondas de gravedad (Stewart y col., 1972; Krasnopolsky, 1975; Nier y McElroy, 1977; Seiff, 1987), ondas acústicas (Krasnopolsky, 1975; Moroz, 1976) e interacciones con el viento solar.

El contenido de polvo de la atmósfera es otro factor que tiene gran influencia sobre la estructura de la temperatura, pues absorbe la radiación solar siendo transparente a la radiación infrarroja emitida por la superficie. Este hecho, en el caso de que el contenido de polvo sea significativo, provoca un aumento de la temperatura en la baja y media atmósfera así como un incremento en la temperatura exosférica debido a perturbaciones que se propagan hacia arriba depositando energía (Keating y Bougher, 1987).

Basándose en los datos disponibles, COSPAR (1982) ha adoptado en su modelo de referencia para Marte un perfil medio de temperatura que puede

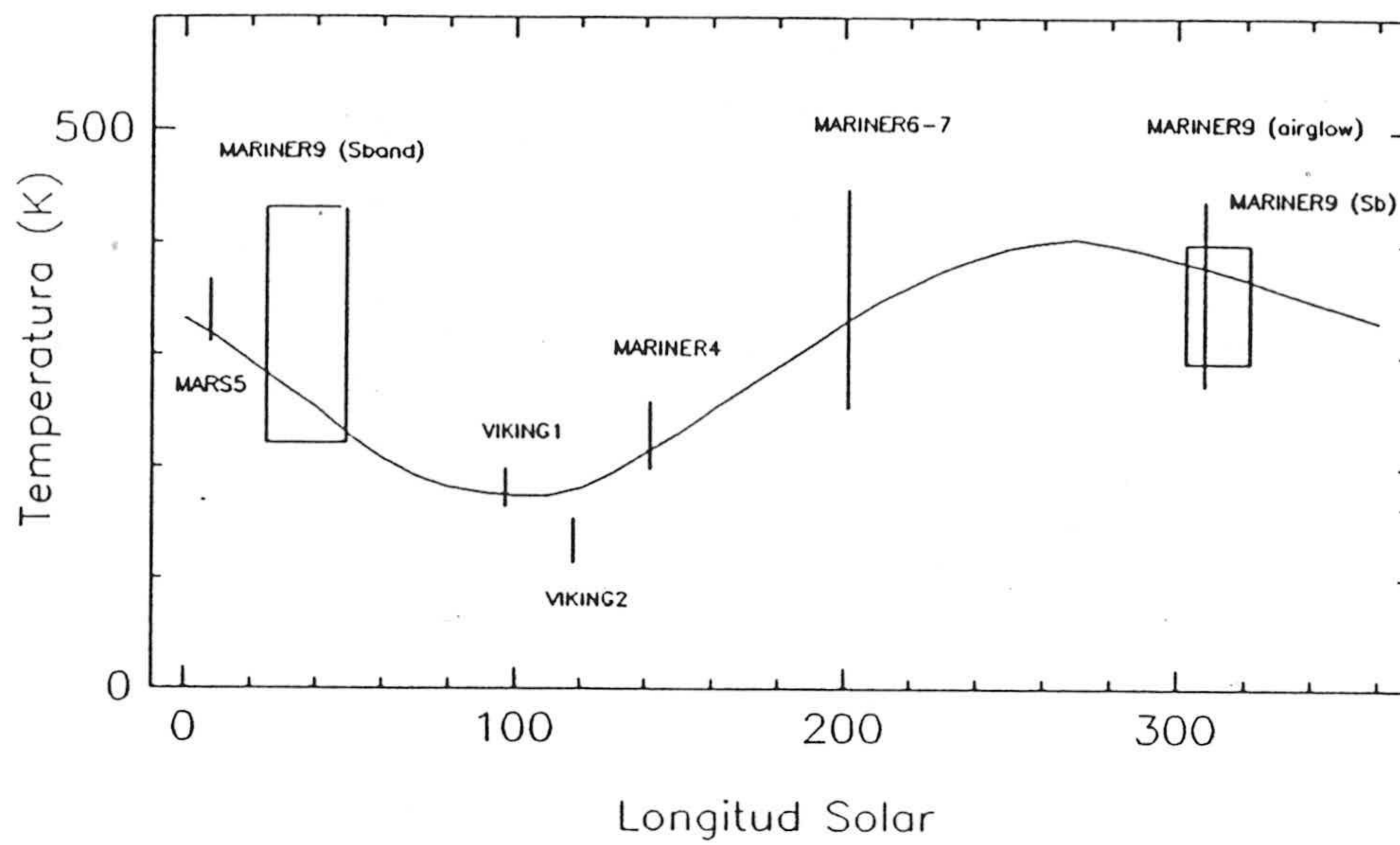


Fig. 3.3. Temperatura de la alta atmósfera obtenida durante las distintas misiones espaciales. Los datos, con sus correspondientes barra de error, se presentan respecto a la longitud solar. La línea continua indica una posible variación de la temperatura de la alta atmósfera marciana (McElroy y col., 1977).

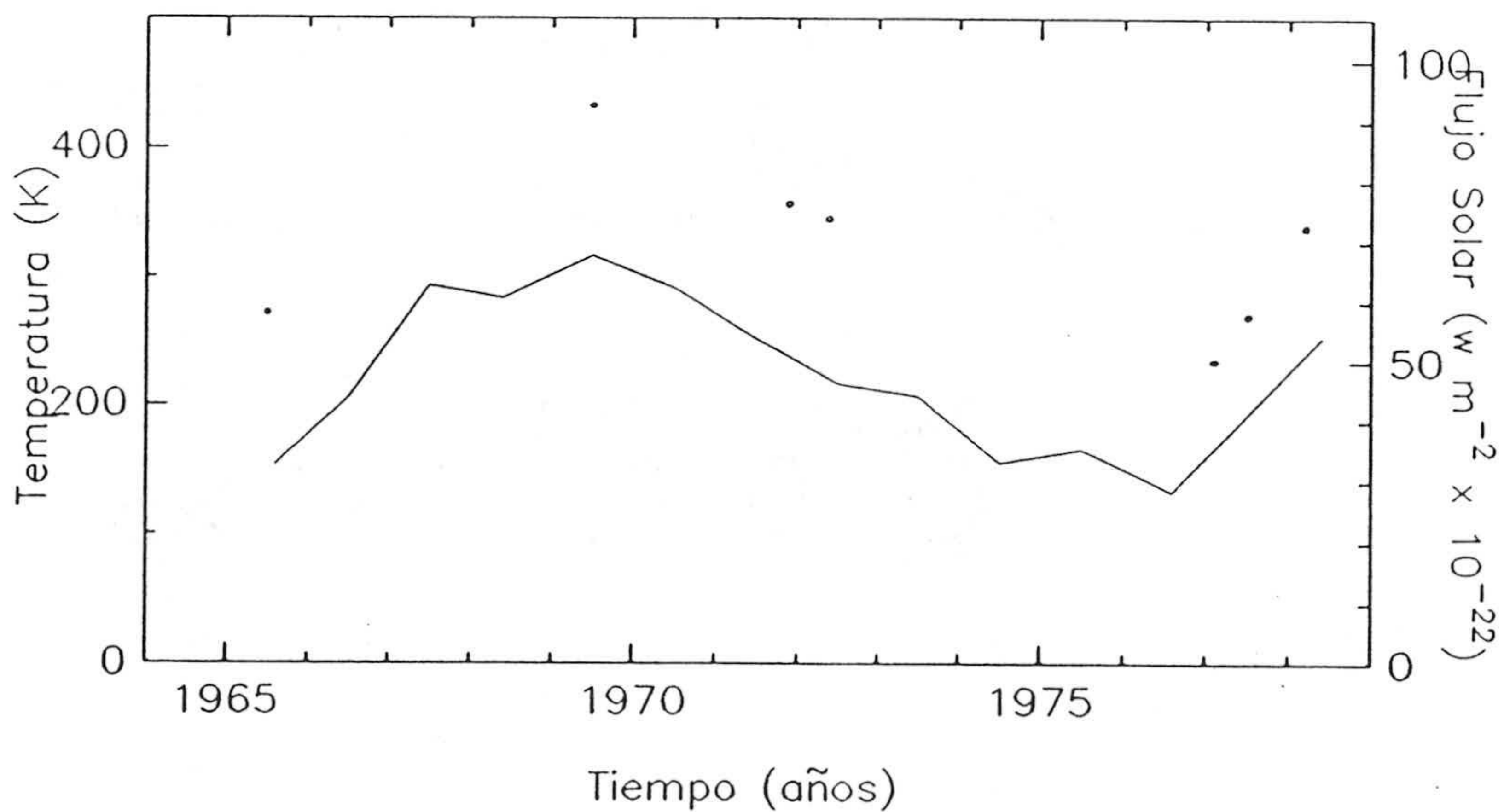


Fig. 3.4. Valores de la temperatura exosférica deducidos de la escala de altura del plasma atmosférico. La línea continua marca el valor del flujo solar en 10.7 cm ajustado a Marte (Fjeldbo y col., 1977).

considerarse como representativo de unas condiciones medias de la atmósfera. Este perfil fue tomado del modelo estacionario de McElroy y col. (1977). La figura (3.2) muestra este perfil junto con los obtenidos experimentalmente por los VIKING. Un análisis de dicho perfil muestra que la temperatura disminuye con la altura con un gradiente subadiabático de ~ 2.5 K/km hasta los 30 km aproximadamente. En los niveles superiores, el perfil es esencialmente isotérmico hasta 100 km. En este rango de alturas la atmósfera se encuentra prácticamente en equilibrio radiativo. Por encima de los 100 km, el incremento de temperatura con la altura, seguido por una transición hacia un perfil isotérmico, está determinado por la absorción en las capas superiores de radiación solar ultravioleta y por transferencia conductiva de calor hacia la región inferior, hasta una altura donde, a través de las pérdidas por radiación infrarroja, parte de la energía se escapa al espacio. La baja densidad del gas en la termosfera implica que puede acumular muy poco calor, por lo que ésta responde rápidamente a los cambios en la radiación solar absorbida por estas capas, con una variación diurna (día-noche) en la temperatura media exosférica de ~ 150 K.

3.2. CALCULO DEL PERFIL DE TEMPERATURA.

Para nuestro propósito de determinar variaciones diurnas de densidad y composición, hemos de incluir variaciones temporales de temperatura. Considerando que el modelo se realiza para actividad solar media y condiciones equinociales a latitudes medias, interesa conocer principalmente las variaciones que se producen respecto al ángulo horario solar.

Al no existir medidas experimentales nocturnas que nos permitan determinar cuales son los valores de la temperatura termosférica durante la noche marciana, sólo podremos predecirlos basándonos en desarrollos teóricos.

Para ello, hemos calculado los perfiles de temperatura siguiendo el método aplicado por Hedin y col. (1983) y Hedin (1983, 1987) en las atmósferas de Venus y de la Tierra, basado en el método analítico de Bates

(1959).

Para una determinada hora local, el perfil de temperatura se calcula a partir de una cierta altura, z_0 , hasta el límite superior considerado en el modelo $z=z_{max}$. La altura inicial z_0 ha de elegirse de tal forma que en niveles inferiores las variaciones temporales de la temperatura y su gradiente con la altura sean prácticamente nulos. Así, en principio, la elección de un valor de z_0 sería adecuada para cualquier altura en el rango de 60-100 km, donde la existencia de perfil isotérmico está garantizada y las variaciones con el tiempo local son despreciables. Para alturas inferiores a z_0 puede considerarse un perfil estacionario de la temperatura y, en este caso, se han adoptado los valores recomendados por COSPAR (1982). Como ya se ha descrito, el perfil de temperatura presenta un gradiente positivo a partir de ~ 100 km hasta que se alcanza asintóticamente, a partir de un punto de inflexión a altura z_a , la temperatura exosférica. Así, en nuestro caso, y puesto que $z_{max}=200$ km, está asegurado que ya se ha alcanzado el valor de la temperatura en el tope de la atmósfera, T_∞ , siendo ésta función del tiempo local, de la latitud y de la actividad solar. Ya que las variaciones temporales de la temperatura termosférica están fundamentalmente influenciadas por las de T_∞ , será preciso calcular éstas en primer lugar.

La dependencia con el tiempo local de T_∞ puede calcularse haciendo uso de un desarrollo en polinomios de Legendre. Así, $T_\infty(t)$ puede expresarse como

$$T_\infty(t) = \bar{T}_\infty(P_{00} + a_{10}P_{10}(\cos\aleph) + a_{11}P_{11}(\cos\Theta)\text{sen}\omega t) \quad (3.1)$$

donde además de la componente global media, P_{00} , se considera la componente fundamental diurna P_{11} . \bar{T}_∞ representa la temperatura exosférica media, \aleph es el ángulo cenital solar: $\cos\aleph = \text{sen}\Theta \cos\omega(t-12)$, $\omega=2\pi/12$ horas, Θ es la colatitud del lugar, t el tiempo local y P_{nm} son los polinomios asociados de Legendre.

La dependencia con la latitud y con el tiempo local está básicamente incluida en la expansión en armónicos esféricos de T_∞ dada por la ecuación (3.1). Así, si se supone una cierta simetría con respecto al tiempo, los armónicos correspondientes a los términos en $\cos t$ se transforman en su

equivalente matemático, los polinomios de Legendre de orden cero en $\cos\mathcal{N}$. Esto no implica, sin embargo, que el modelo se genere con la hipótesis de simetría con respecto al tiempo local ya que el término en $\sin \omega t$ ajustaría las posibles asimetrías.

Los coeficientes a_{10} y a_{11} en la ecuación (3.1) se determinan *a priori* de tal forma que se ajusten los perfiles medios obtenidos por los VIKING 1 y 2 a una altura $z=120$ km, donde las variaciones estacionales pueden considerarse despreciables. Así, se han obtenido unos valores de $a_{10} = 0.332591$ y $a_{11} = - 2.030765$.

Una vez obtenida $T_{\infty}(t)$, $T(z,t)$ puede expresarse como (Hedin, 1983):

$$T(z,t) = T_{\infty}(t) - (T_{\infty}(t) - T_l(t)) \exp \left[\frac{-T_l'}{T_{\infty}(t) - T_l(t)} \frac{(z - z_l)(R_p + z_l)}{(R_p + z_l)} \right]$$

para $z \geq z_a$

$$T(z,t) = T_0 - (T_0 - T_a) \exp \left[\frac{T_l'}{T_{\infty}(t) - T_l(t)} \frac{T_{\infty}(t) - T_a}{T_a - T_0} \frac{(z - z_a)(R_p + z_a)}{(R_p + z_a)} \right]$$

para $z < z_a$

donde z_l es la altura a la que la difusión molecular predomina sobre la mezcla, T_l es la temperatura correspondiente a z_l , T_a la correspondiente a z_a y T_0 a z_0 . R_p representa el radio del planeta y T_l' es el gradiente de temperatura a la altura z_l considerado independiente del tiempo.

Así, los perfiles $T(\bar{z},t)$ para cualquier tiempo serán asintóticos en ambos extremos, z_0 y z_{max} , con un punto de inflexión a la altura z_a de tal forma que se reproduzca el perfil medio considerado.

Para z_0 se ha adoptado un valor de 100 km, aunque los cálculos se han llevado a cabo hasta una altura de 30 km para su comparación con los proporcionados por COSPAR (1982) a esas alturas, comprobándose la igualdad de los mismos. Se ha fijado un valor $z_l=140$ km para la turbopausa plenamente justificado por el predominio de los procesos de difusión molecular a alturas superiores. El valor obtenido para $z_a=126$ km reproduce el perfil medio considerado.

La variación de T_{∞} a lo largo del día, se muestra en la figura (3.5) junto con la obtenida por Izakov y Morozov (1976) (la única publicada hasta la fecha) para su comparación. Estos autores determinaron la variación de T_{∞} mediante un modelo bidimensional de temperatura y vientos para la termosfera ecuatorial de Marte en condiciones equinociales, bajo la hipótesis de una atmósfera con un 100% de CO_2 , flujo solar moderadamente alto ($F_{10.7}=150 \times 10^{-22} \text{ w m}^{-2}$) y una eficiencia calorífica (fracción de energía solar que se transforma en calor) $\varepsilon=0.3$. Este último es un parámetro fundamental dado que la principal fuente de energía en esta región de la atmósfera es la absorción de radiación solar ultravioleta.

La variación obtenida en nuestros cálculos es similar a la calculada por Izakov y Morozov (1976), alcanzándose el máximo de T_{∞} alrededor del mediodía. Aunque la amplitud de la variación de T_{∞} está de acuerdo con la obtenida por Izakov y Morozov (1976), existe una pequeña diferencia de fase que podría deberse tanto a sus cálculos como a la restricción de términos, en el desarrollo en polinomios, impuesta por la escasez de datos. Las diferencias en valor absoluto pueden ser debidas a la distinta actividad solar considerada y al valor de ε utilizado por Izakov y Morozov, (1976), superior al valor generalmente admitido de $\varepsilon=0.16$ (Stewart y col., 1972; Bougher y col., 1985; Bittner y Fricke, 1987).

En la figura (3.6) se muestran los perfiles con la altura de la temperatura atmosférica para mediodía y medianoche. Los valores obtenidos a 200 km representan, respectivamente, el máximo y mínimo alcanzado a lo largo de un día completo. La variación obtenida en nuestro límite superior es de ~ 155 K coincidiendo con la predicción de Izakov y Morozov (1976) cuyos perfiles también se muestran en la figura. Esta variación día-noche está de acuerdo con la recomendada por COSPAR de ~ 150 K y admitida por la mayoría de los autores (Singhall y Whitten, 1988; Bougher y Dickinson, 1988).

Durante la noche, el rango de alturas en que el gradiente de T es positivo es menor que durante el día, alcanzándose rápidamente, a partir de 130 km, un valor para T_{∞} de 220 K, debido a la ausencia de radiación solar. Durante el día, la baja densidad atmosférica en las capas superiores y la absorción de

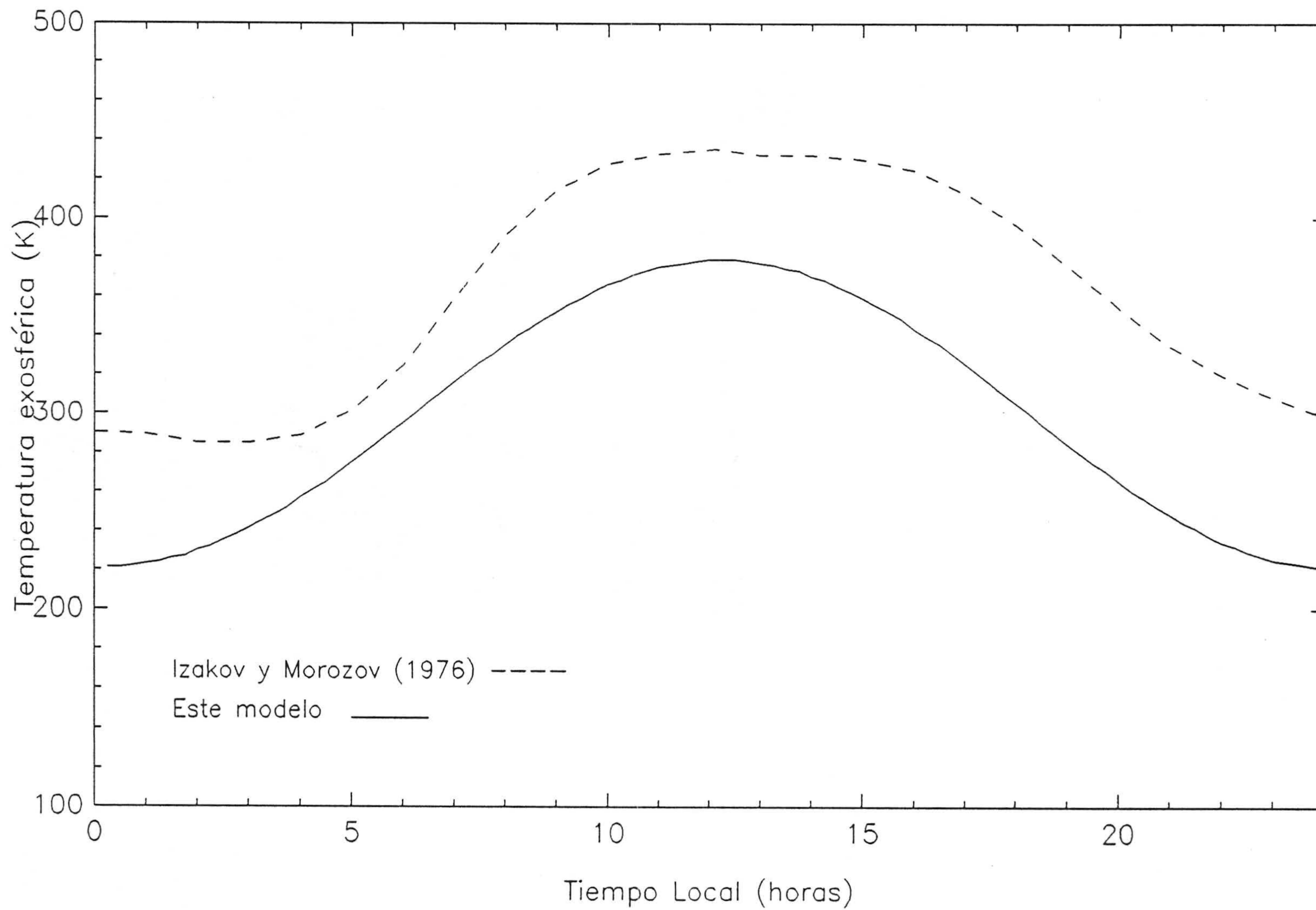


Fig. 3.5. Variación de la temperatura exosférica a lo largo del día.

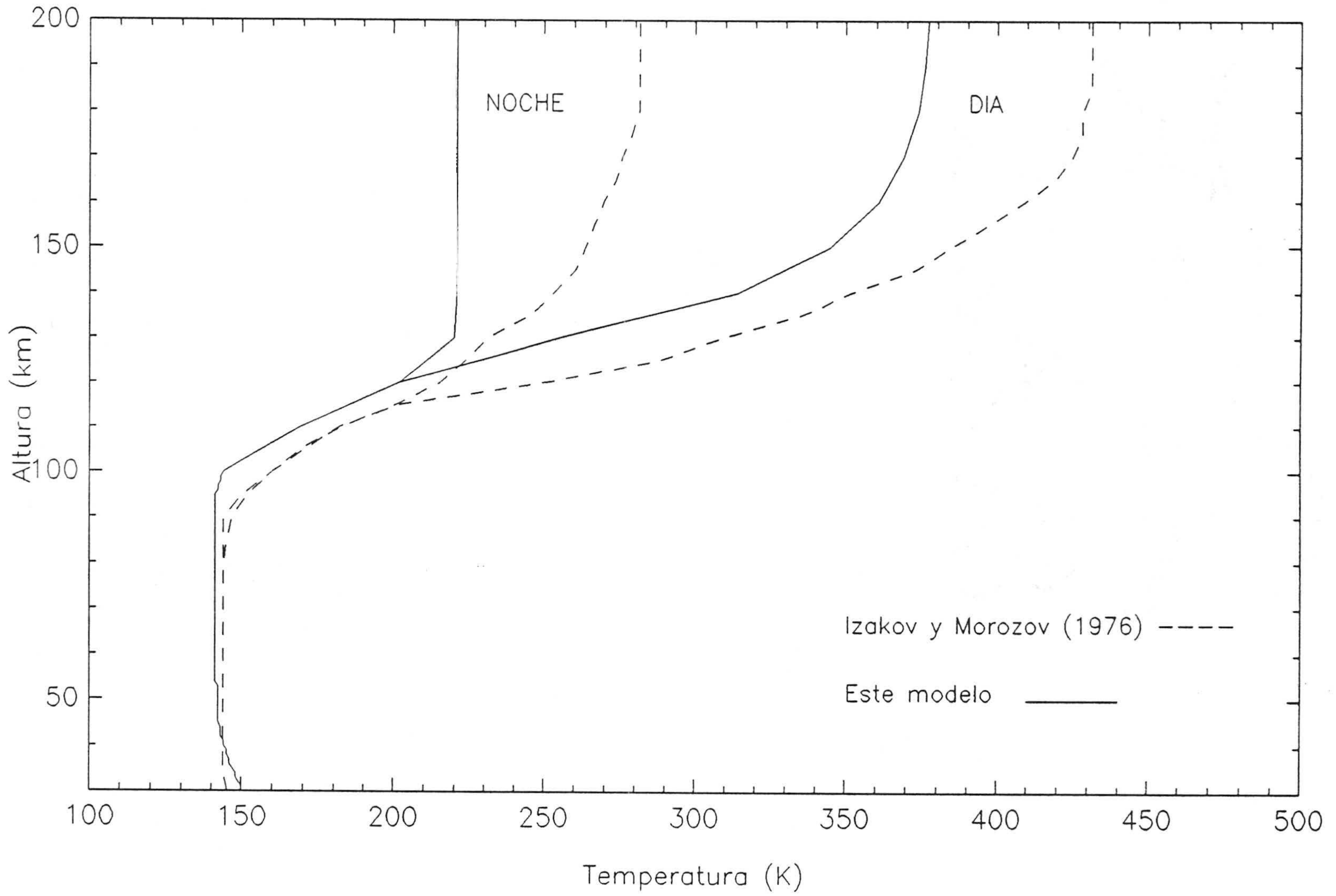


Fig. 3.6. Perfiles de la temperatura atmosférica a mediodía y medianoche.

radiación ultravioleta produce un fuerte gradiente positivo de la temperatura entre 100 y 160 km. A alturas superiores el gradiente se hace menor hasta que se alcanza, asintóticamente, un valor próximo a 380 K para la temperatura exosférica.

4. METODO DE ANALISIS

4.1. TIEMPOS CARACTERISTICOS.

La estructura de la atmósfera depende de sus características químicas y de difusión. En un sentido físico, la ecuación de continuidad (2.55), indica que los cambios en la densidad de un componente son debidos a reacciones químicas o a transporte de unas regiones atmosféricas a otras.

Es interesante y necesario para la integración de (2.55), conocer qué efecto predomina según el compuesto considerado y en qué región, así como el tiempo característico de los distintos procesos que nunca podrá ser menor que el tiempo de integración.

El tiempo característico de un determinado proceso proporciona un orden de magnitud del tiempo en que la concentración de un elemento, n_i , se altera sustancialmente debido al proceso considerado. Vienen definidos por:

- tiempo característico fotoquímico:

$$\tau_q = \min_j \frac{1}{l_j}$$

siendo l_j la pérdida específica química de un compuesto debido a la reacción j .

- tiempo característico de transporte:

$$\tau_t = \frac{H^2}{K}$$

$$\tau_m = \frac{H_i^2}{D_i}$$

según sea debido a transporte turbulento o molecular.

La distribución de los elementos estará principalmente controlada por la química si el tiempo fotoquímico de vida es más pequeño que el tiempo característico de transporte. Si por el contrario es mayor, el elemento puede ser transportado a grandes distancias antes de verse alterado por reacciones químicas.

Hay muchos compuestos químicamente activos que están fuertemente relacionados con otros por rápidas reacciones de intercambio. Sus tiempos de vida químicos son prohibitivamente pequeños para realizar la integración de la ecuación. Forman lo que generalmente llamamos especies o funciones impares. Mientras cada miembro de estas funciones puede convertirse rápidamente en otro compuesto dentro de la misma función, ésta, como un todo, cambia en una proporción mucho más lenta, ya que las reacciones de intercambio no afectan a su concentración total.

Así, el tiempo fotoquímico de estas funciones, será mucho mayor que el de los elementos individuales que la componen, por lo que estarán más influenciadas por los efectos de transporte.

En el modelo haremos uso de dos funciones de este tipo, las funciones oxígeno e hidrógeno impar cuya definición y utilización se detallará más adelante.

4.2. PROCESOS FOTOQUIMICOS.

Desde los años 70 se han venido desarrollando distintos modelos fotoquímicos para intentar explicar los datos observacionales obtenidos sobre las abundancias relativas de los constituyentes atmosféricos. El principal problema era explicar el predominio del CO_2 en todas las capas de la atmósfera a pesar de su rápida fotodisociación, que se produce a cualquier altura debido a la delgada atmósfera marciana, y a la lenta recombinación de los elementos producidos en ella, CO y O . En Marte, la radiación solar, en longitudes de onda de hasta 195 nm, penetra hasta la superficie y por lo tanto el CO_2 es fotodisociado en toda la atmósfera con un coeficiente medio global de $2 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ que es idéntico al de producción de CO y O . Por otra parte, la reacción de recombinación de tres cuerpos $\text{CO} + \text{O} + \text{M}$, que regeneraría el CO_2 , es un proceso de escasa eficiencia con un valor para su velocidad de reacción de $2 \times 10^{-37} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ (Slanger y col., 1972) existiendo además un aporte limitado de átomos de oxígeno en la baja atmósfera donde operan las reacciones de tres cuerpos. Además, el oxígeno atómico tiende a recombinarse para formar oxígeno molecular y este proceso es más rápido que su reacción con CO en presencia de un tercer cuerpo. Así, la velocidad de reacción del proceso $\text{O} + \text{O} + \text{M}$ en las capas bajas de la atmósfera es del orden de $10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$. Las concentraciones relativas observadas en la baja atmósfera (Owen y col., 1977; Owen, 1982) alcanzan, para los compuestos en cuestión, los valores de: CO_2 , 95.5%; CO , 0.07%; O_2 , 0.13%, y de acuerdo con las medidas de los MARINER 6 y 7 la abundancia de O sería del 0.01% para el nivel de presión de $1.2 \times 10^{-9} \text{ bar}$ ($z \simeq 130 \text{ km}$). Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, y si no existiera ningún otro proceso de formación de CO_2 , se produciría un aumento continuo de la concentración relativa de CO y O_2 que llegaría al 0.1% en tan sólo 4 años. Así, uno de los problemas centrales de la aeronomía marciana, ha consistido en encontrar una descripción cuantitativa de los procesos responsables de mantener de forma estable las concentraciones relativas del CO y del O_2 alrededor del 0.1%.

Una integración preliminar de las ecuaciones de continuidad para estos

compuestos muestra que sólo pueden obtenerse valores para las concentraciones de CO y O próximos a los datos experimentales cuando se introduce la hipótesis de la existencia de una fuerte turbulencia en la termosfera, con un coeficiente de difusión turbulenta vertical, K_z , entre 10^8 y 5×10^8 $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. No obstante, los fenómenos de transporte no son capaces, por sí solos, de explicar la gran cantidad de CO_2 en la termosfera, en contra del bajo coeficiente de recombinación para la reacción $\text{CO} + \text{O} + \text{M}$, y de la fuerte fotodisociación del CO_2 , ni el de los bajos valores para las concentraciones de CO y O en la baja atmósfera. Así, se inició una búsqueda exhaustiva de procesos químicos cuyos resultados reconciliaran las predicciones teóricas con los datos experimentales.

Descartados los primeros intentos que incluían moléculas intermedias, como CO_3 , (McElroy y Hunten, 1970) y la existencia de una fuerte turbulencia que transportara los productos de la fotodisociación del CO_2 a la baja atmósfera, donde operan rápidamente las reacciones tres cuerpos, parece hoy en día claro la existencia de reacciones que catalizan la asociación $\text{CO} + \text{O}$. McElroy y Donahue (1972) y Parkinson y Hunten (1972), desarrollaron dos modelos teóricos basándose en la catálisis de CO, O_2 y O por compuestos de hidrógeno producidos a partir de la fotodisociación del agua. Estos modelos presentan marcadas diferencias entre los coeficientes de difusión turbulenta utilizados, lo que implica grandes variaciones en las concentraciones de los elementos de hidrógeno necesarias. Así, el modelo de Parkinson y Hunten (1972), requiere unas concentraciones elevadas de H_2O_2 y el de McElroy y Donahue (1972), necesita el concurso de un transporte muy rápido, hacia capas inferiores, de los productos de la fotólisis del vapor de agua.

Estos primeros cálculos fueron refinándose (Hunten, 1974; Kong y McElroy, 1977a, 1977b; McElroy y col., 1977; Krasnopolsky y Parshev, 1979; Shimazaki y Shimizu, 1979; Shimazaki, 1981) hasta obtener modelos fotoquímicos que explican razonablemente las medidas experimentales. Sin embargo, existen algunos hechos importantes, comunes a la práctica totalidad de los modelos, que conviene destacar:

- a) El CO_2 se forma vía una única reacción: $\text{CO} + \text{OH} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$.

Así, las abundancias de CO y O₂ se mantienen bajas debido solamente a procesos fotoquímicos con compuestos de hidrógeno impar y no hay necesidad de invocar reacciones adicionales con sulfuros o compuestos de cloro como en el caso de la atmósfera de Venus.

b) La producción de CO₂ sólo es efectiva por debajo de 35 km (ver figura 4.1) y por lo tanto, el CO y O producidos a alturas mayores o bien son destruidos *in situ* a una velocidad razonable o deben ser transportados hacia abajo.

c) Se requiere un coeficiente de difusión turbulenta que es del orden de 2-4 órdenes de magnitud mayor que el de la Tierra (y de Venus) para densidades equivalentes.

Parece pues conveniente realizar una revisión tanto de los procesos fotoquímicos que pueden tener lugar en la atmósfera marciana como de los últimos datos experimentales disponibles sobre los distintos coeficientes de reacción y secciones eficaces de fotodisociación. En este sentido, es necesario referirse a las excelentes recopilaciones de la fotoquímica marciana llevadas a cabo por Barth (1985), Wayne (1985) y Krasnopolsky (1986a).

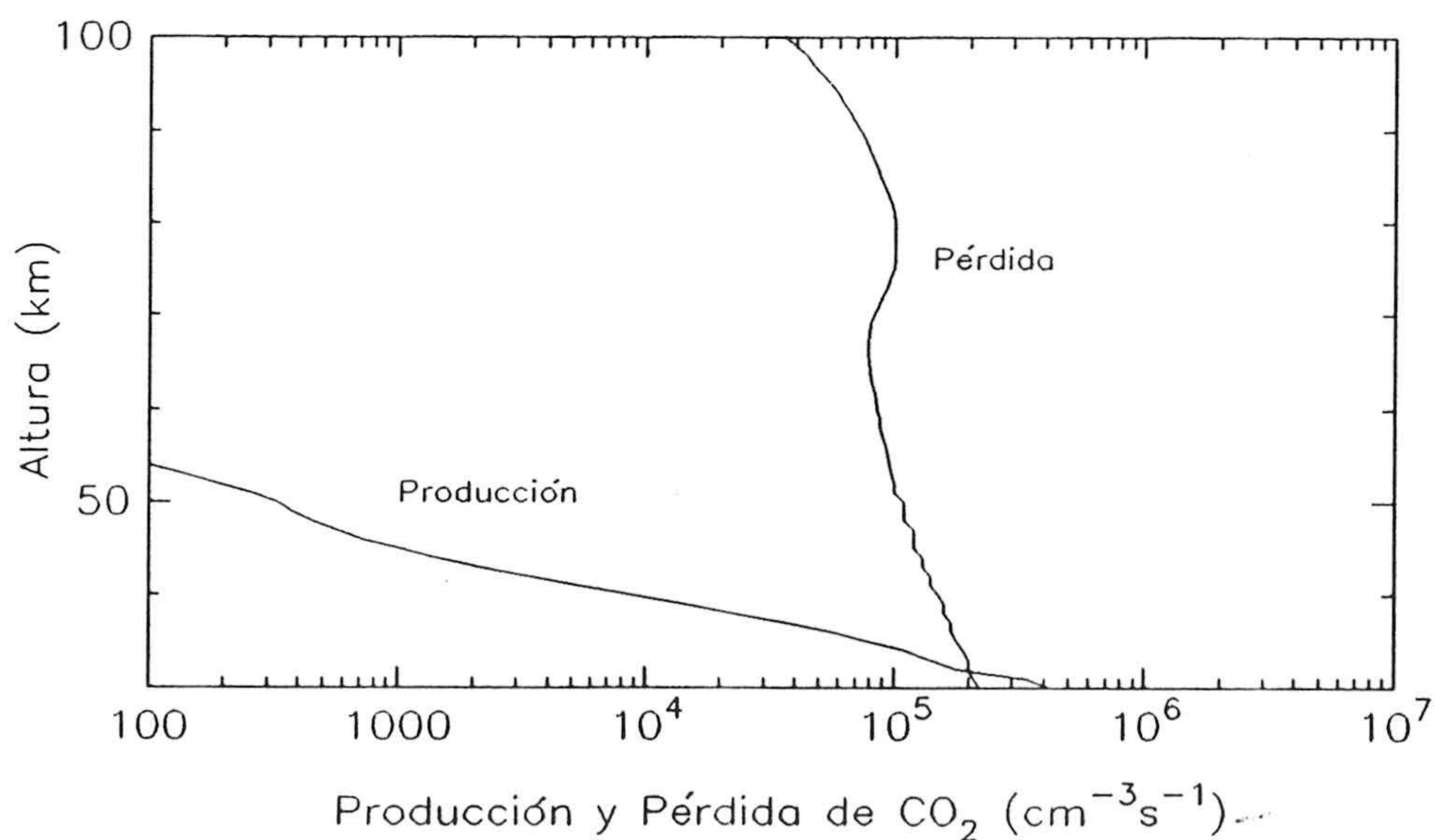


Fig. 4.1. Producción y pérdida química del CO₂.

La química de la atmósfera de Marte podría resumirse en la química de una atmósfera de CO_2 con cierta cantidad de vapor de agua.

Después de un estudio exhaustivo de las reacciones y procesos fotoquímicos que pueden darse en una atmósfera de este tipo, y tras realizar consideraciones de órdenes de magnitud para determinar su importancia e influencia en la distribución global de los elementos atmosféricos, se ha llegado a un esquema fotoquímico que se presenta en las tablas 4.1 y 4.2.

El proceso fundamental es la fotodisociación del CO_2 , (procesos 1 y 2 en tabla 4.2), que tiene lugar desde el tope de la atmósfera hasta la superficie, por absorción de radiación solar ultravioleta a longitudes de onda $\lambda < 195$ nm.

La recombinación de los elementos, producto de esta fotodisociación, CO y O, se realiza a bajas alturas, donde ambos elementos han sido transportados. Esta recombinación es suficientemente rápida, debido a los compuestos del hidrógeno que actúan como catalizadores.

Uno de los ciclos principales tiene lugar a través de reacciones con peróxido de hidrógeno, HO_2 , y moléculas hidroxilo, OH:



que junto a una tercera reacción que convertiría H en HO_2 :



da como resultado neto para el ciclo:



El hidrógeno atómico, componente inicial de esta cadena, y el catalizador OH, aparecen en la atmósfera de Marte debido principalmente a la disociación del vapor de agua (proceso 9 en tabla 4.2). Ya que la composición

TABLA 4.1. Reacciones Químicas

No.	Reacción	Coefficiente†	Referencia*
1	$\text{CO} + \text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_2$	$k_1 = 2 \times 10^{-37}$	Slanger y col. (1972)
2	$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$k_2 = 6.0 \times 10^{-13} (0.25 + A[M] / (1 + A[M]))$ $A = 1.82 \times 10^{-20}$	
3	$\text{O}({}^3\text{P}) + \text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{CO}_2$	$k_3 = 6.0 \times 10^{-34} (T/300)^{-2.3}$	
4	$\text{O}({}^3\text{P}) + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	$k_4 = 8.0 \times 10^{-12} \exp(-2060/T)$	
5	$\text{O}({}^3\text{P}) + \text{O}({}^3\text{P}) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{CO}_2$	$k_5 = 9.4 \times 10^{-34} \exp(484/T)$	Hampson (1980)
6	$\text{O}({}^1\text{D}) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}({}^3\text{P}) + \text{CO}_2$	$k_6 = 7.4 \times 10^{-11} \exp(117/T)$	
7	$\text{O}({}^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	$k_7 = 1.0 \times 10^{-10}$	
8	$\text{O}({}^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$k_8 = 2.2 \times 10^{-10}$	
9	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}_2$	$k_9 = 1.3 \times 10^{-31} (T/300)^{-1.6}$	Lindner (1988)
10	$\text{H} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$k_{10} = 1.4 \times 10^{-10} \exp(-470/T)$	
11	$\text{O}({}^3\text{P}) + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	$k_{11} = 2.2 \times 10^{-11} \exp(117/T)$	
12	$\text{O}({}^3\text{P}) + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$k_{12} = 3.0 \times 10^{-11} \exp(200/T)$	
13	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k_{13} = 1.7 \times 10^{-11} \exp(416/T)$	
14	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$k_{14} = 6.66 \times 10^{-12}$	
15	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$k_{15} = 2.96 \times 10^{-12}$	
16	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$k_{16} = 6.44 \times 10^{-11}$	
17	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$k_{17} = 2.3 \times 10^{-13} \exp(590/T)$	
18	$\text{OH} + \text{OH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2$	$k_{18} = 1.6 \times 10^{-30} (T/300)^{-0.8}$	Lindner (1988)
19	$\text{O}({}^3\text{P}) + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k_{19} = 1.4 \times 10^{-12} \exp(-2000/T)$	
20	$\text{H} + \text{H} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	$k_{20} = 2.0 \times 10^{-32}$	Hampson (1980)
21	$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2$	$k_{21} = 1.4 \times 10^{-14} \exp(-580/T)$	
22	$\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$k_{22} = 6.1 \times 10^{-12} \exp(-2030/T)$	
23	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k_{23} = 3.1 \times 10^{-12} \exp(-187/T)$	
24	$\text{CO}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO}_2\text{H}^+ + \text{H}$	$k_{24} = 1.4 \times 10^{-9}$	Krasnopolsky (1985)
25	$\text{CO}_2\text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$k_{25} = 3.0 \times 10^{-7}$	Krasnopolsky (1985)

† Todos los valores en el sistema, partículas cm s

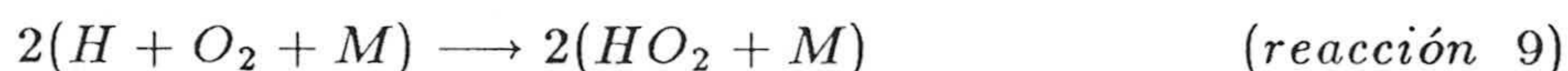
* Excepto donde se indica, valores tomados de DeMore y col. (1985)

Tabla 4.2 Procesos de fotodisociación.

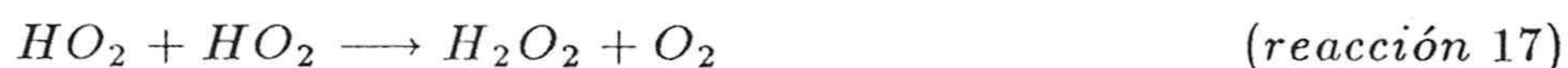
N°	Reacción	Longitud de onda (nm)
1	$\text{CO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{CO} + \text{O}({}^1\text{D})$	$\lambda < 167$
2	$\text{CO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{CO} + \text{O}$	$\lambda \geq 167$
3	$\text{O}_3 + h\nu \longrightarrow \text{O}_2 + \text{O}({}^1\text{D})$	Lyman- α $\text{ef}_{\text{O}({}^1\text{D})}=0.7$ $\lambda < 410$ $\text{ef}_{\text{O}({}^1\text{D})}=0.7$
4	$\text{O}_3 + h\nu \longrightarrow \text{O}_2 + \text{O}$	$410 \leq \lambda < 730$
5	$\text{O}_2 + h\nu \longrightarrow \text{O} + \text{O}({}^1\text{D})$	Lyman- α $\lambda < 175.4$
6	$\text{O}_2 + h\nu \longrightarrow \text{O} + \text{O}$	$175.4 < \lambda \leq 243.9$
7	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \longrightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$\lambda < 350$
8	$\text{HO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{OH} + \text{O}$	$175 \leq \lambda < 275$
9	$\text{H}_2\text{O} + h\nu \longrightarrow \text{H} + \text{OH}$	Lyman- α $\text{ef}=0.75$ $\lambda < 198$
10	$\text{H}_2\text{O} + h\nu \longrightarrow \text{H}_2 + \text{O}$	Lyman- α $\text{ef}=0.25$

atmosférica depende sobremanera de los compuestos de hidrógeno, es importante hacer notar, aunque este problema se tratará más exhaustivamente en la sección 4.3, la necesidad de tener en cuenta en los modelos la disipación de H considerando, de forma apropiada, un flujo de escape en la frontera superior.

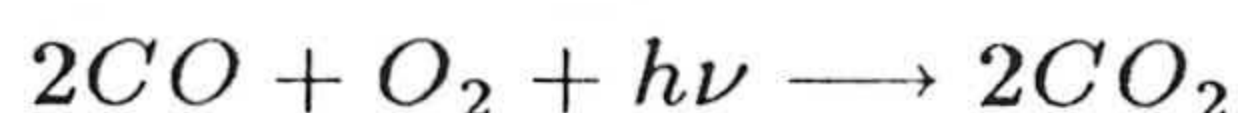
Un segundo ciclo a considerar es el propuesto en el modelo de Parkinson y Huntten (1972). Este modelo utiliza mayores concentraciones de O al considerar un menor K_z . La producción de O_2 es, por tanto, demasiado grande como para ser compensada por simple fotodisociación y debe suplementarse con otro mecanismo. En este ciclo, si la atmósfera contiene suficiente hidrógeno impar, se necesita una cantidad considerable de H_2O_2 que posteriormente sería fotodisociado produciéndose dos moléculas de OH. Así, se apuntó la posibilidad de la fotólisis indirecta del O_2 via fotodisociación de H_2O_2 :



que vendría seguida por

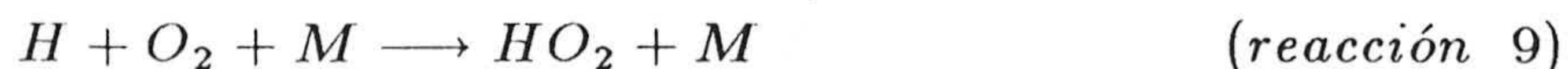


obteniéndose como resultado neto del ciclo:



La importancia de este ciclo durante el día puede considerarse relativamente pequeña si se adopta un valor de la concentración de H_2O_2 acorde con las medidas y se utiliza un coeficiente de difusión turbulenta capaz de transportar el exceso de oxígeno atómico a alturas inferiores. Además, en este ciclo el H_2O_2 actúa como un depósito de hidrógeno impar que es liberado cuando ocurre la fotodisociación, ocurriendo ésta a una velocidad lenta, lo que disminuye la efectividad del ciclo catalítico.

La fotólisis indirecta del O_2 via fotodisociación de HO_2 :



con un resultado neto:

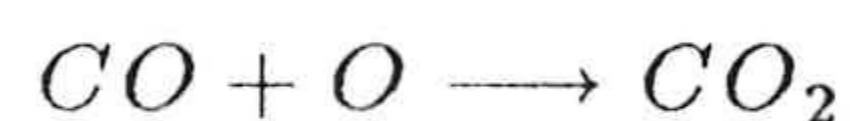


presenta inconvenientes similares.

Otro ciclo vendría dado por el conjunto de reacciones:



obteniéndose como resultado neto:



Estos ciclos de reacciones con compuestos de hidrógeno, catalizan simultáneamente la recombinación del oxígeno impar.

Los ciclos catalíticos en los que intervienen compuestos de nitrógeno impar (N , NO y NO_2) no se han incluido en este esquema ya que se ha demostrado en anteriores trabajos (Yung y col., 1977; Krasnopolsky y Parshev, 1979) su ineficiencia en condiciones normales. Esto puede deberse, en parte, a la pequeña abundancia de N_2 existente en la atmósfera marciana.

Los componentes de hidrógeno impar, se producen en la atmósfera por fotodisociación del H_2O debido a la radiación solar ultravioleta a $\lambda < 197$ nm (proceso 9 en la tabla 4.2) o por reacción del H_2O con el $O(^1D)$ (resultado de la fotodisociación del CO_2 , O_2 y O_3)



El H₂O se recupera a través de las reacciones:



Estas fuentes de H₂O están a su vez asociadas a la formación de hidrógeno molecular:



que es disociado, al igual que el vapor de agua, por reacción con O(¹D)



A alturas superiores a 80 km el hidrógeno molecular reacciona con el dióxido de carbono ionizado



que seguido de recombinación disociativa



da como resultado la disociación de hidrógeno molecular en dos átomos de hidrógeno a esas alturas.

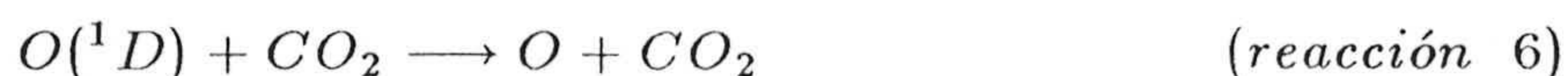
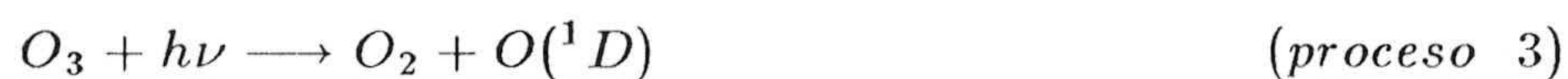
Aunque la principal fuente de hidrógeno impar es la disociación del H₂O, la disociación del H₂ via reacción con O(¹D) o con CO₂⁺ sería la responsable de la formación de hidrógeno impar para el ciclo catalítico, en el caso de una atmósfera seca y a alturas superiores a ~100 km.

La reacción de HO₂ con sí mismo (reacción 17) y con OH (reacción 13) son los principales mecanismos de pérdida del hidrógeno impar cerca del límite inferior. A partir de ~35 km la reacción de hidrógeno atómico con HO₂ (en cualquiera de sus ramas, reacción 14 y 15) empieza a ser competitiva

llegando a ser predominante a alturas superiores a ~ 50 km. Las reacciones 16, 22 y 23 producen un intercambio entre las distintas especies de hidrógeno par e impar jugando un papel relativamente pequeño.

En la figura 4.2 se muestran las tasas de pérdida de hidrógeno impar para las diferentes reacciones consideradas. Las reacciones 18 y 20 pueden considerarse despreciables como pérdidas de hidrógeno impar entre 30 y 60 km. La figura 4.3 muestra las tasas de producción de OH para los diferentes procesos considerados. El principal mecanismo de producción de OH es la reacción de oxígeno atómico con el peróxido de hidrógeno (reacción 12) hasta ~ 60 km de altura. Por encima de esta altura, la fotodisociación del H_2O_2 (proceso 7 en Tabla 4.2) es el mecanismo predominante hasta ~ 85 km, en donde la disociación del hidrógeno molecular por reacción con $O(^1D)$ (reacción 7) comienza a ser importante. Es interesante notar que la reacción entre el hidrógeno atómico y el ozono (reacción 10) puede considerarse como un mecanismo secundario de producción de OH en todo el intervalo de alturas considerado. Ya que el sistema de bandas de Meinel del OH se produce en la atmósfera debido, fundamentalmente, a este mecanismo (Bates y Nicolet, 1950), el carácter secundario del mismo en la atmósfera de Marte conduce a la ausencia en la misma del sistema de Meinel. Este hecho será discutido con más detalle en el Capítulo 5.

El oxígeno atómico excitado en el nivel electrónico (1D), juega, como hemos visto, un importante papel en la atmósfera marciana, disociando las moléculas de H_2O y H_2 a pesar de que su densidad es extremadamente baja. Se forma por fotodisociación principalmente del ozono a $\lambda < 410$ nm (proceso 3 en tabla 4.2) y se desactiva colisionalmente con el componente mayoritario de la atmósfera



Una parte no despreciable de su producción proviene de la fotodisociación del CO_2 para $\lambda < 170$ nm (proceso 1 en tabla 4.2) y la del O_2 para longitudes de onda entre 134.2 y 175.4 nm (proceso 5 en tabla 4.2).

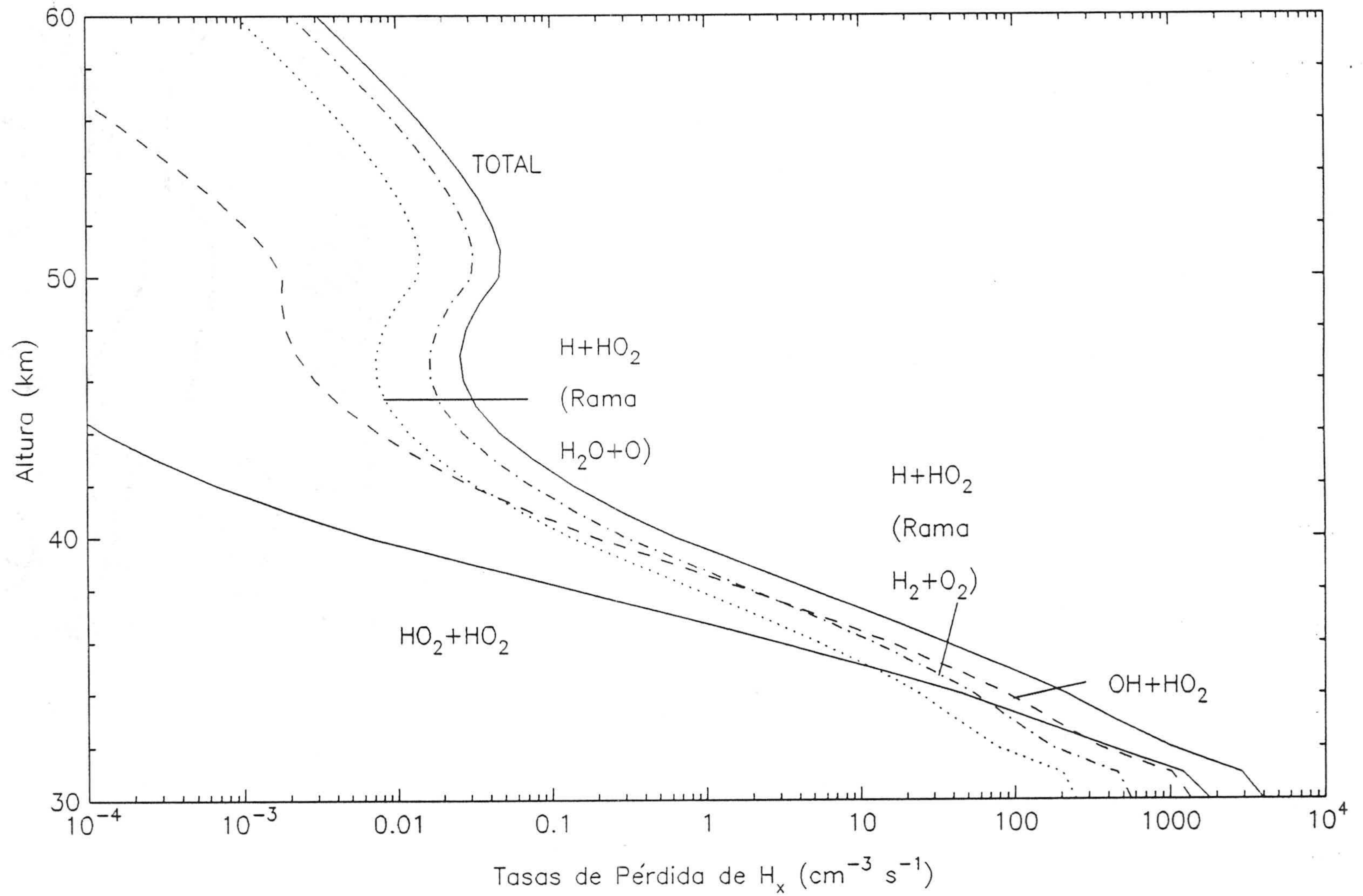


Fig. 4.2. Tasas de pérdida química de hidrógeno impar.

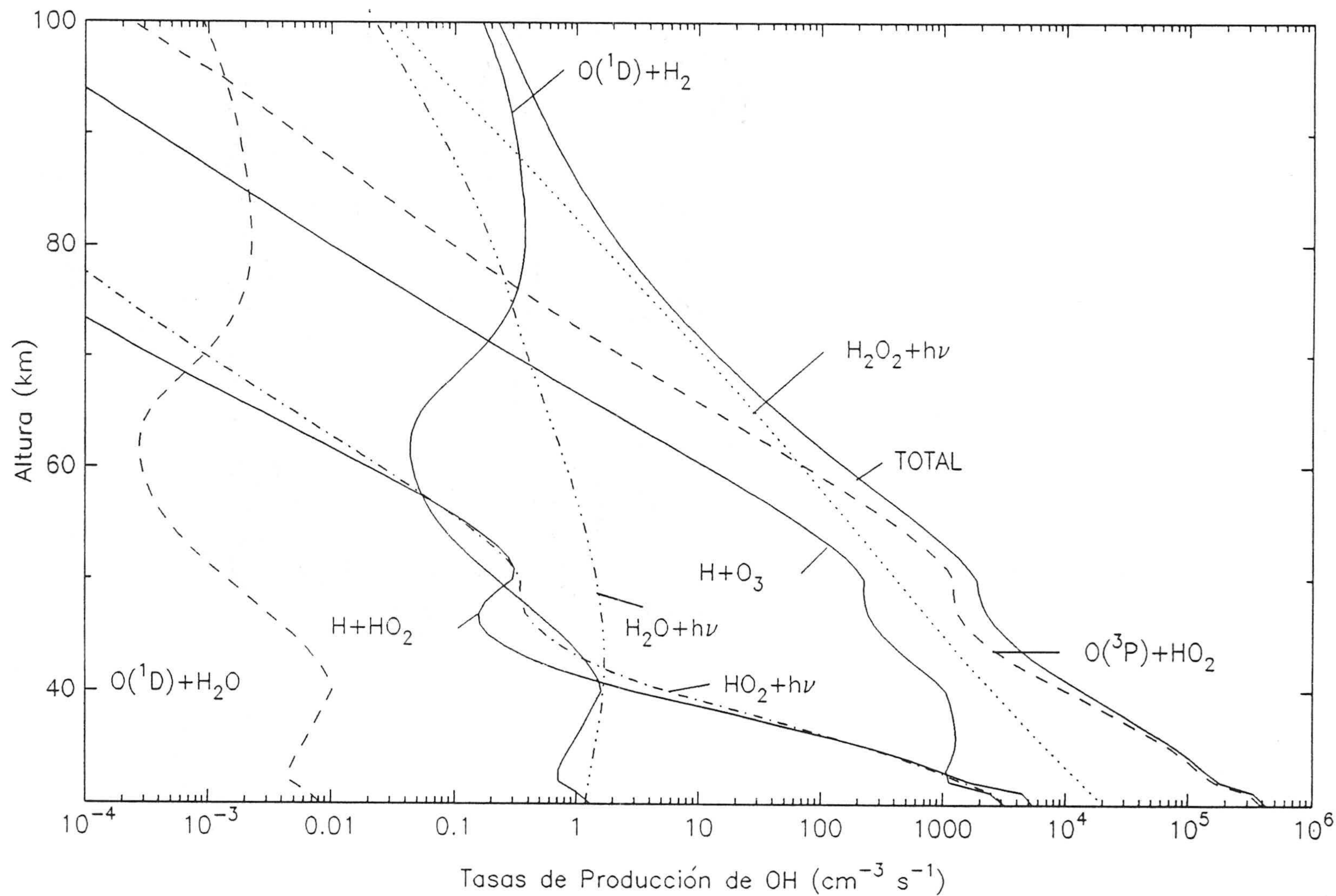
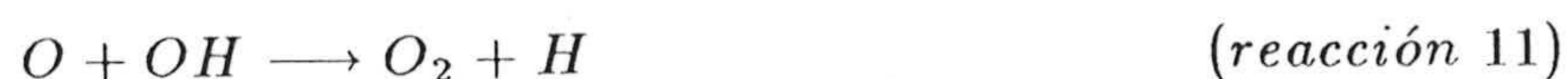


Fig. 4.3. Tasas de producción química de OH.

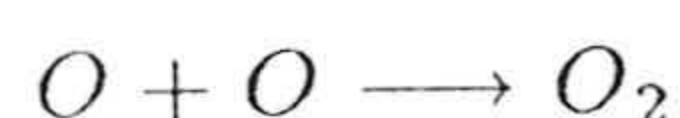
El oxígeno molecular se forma principalmente por reacción del oxígeno atómico con hidrógeno impar via las reacciones 11 y 12 de la tabla 4.1



y por fotodisociación del ozono. Como fuentes secundarias se encuentran la recombinación directa del oxígeno atómico, O+O+M (reacción 5) y el ciclo:



en el que los compuestos de hidrógeno impar actúan como catalizadores para dar como resultado final neto la recombinación



A su vez, el O₂ es fotodisociado a longitud de onda $\lambda < 244$ nm, se recombina con oxígeno atómico para producir ozono (reacción 3) y reacciona con hidrógeno atómico para dar HO₂ (reacción 9).

El oxígeno atómico se forma por fotodisociación de CO₂ y O₂. El hecho de que se transforme muy rápidamente en ozono y viceversa permite considerar a ambos como una especie única, oxígeno impar. Como puede verse en la figura 4.4, a alturas inferiores a 40 km, la principal pérdida de oxígeno impar se debe a la reacción de oxígeno atómico con HO₂ (reacción 12) que restituye parte del O₂ y forma moléculas de OH, que, como ya se ha indicado, reaccionan con CO produciendo CO₂ o con O para producir O₂ (reacción 11). A alturas superiores a 40 km, el oxígeno atómico se recombina rápidamente en presencia de un tercer cuerpo (reacción 5) produciendo oxígeno molecular. Esta puede considerarse como la principal pérdida de oxígeno impar a estas alturas, siguiéndole en importancia la reacción O+OH y siendo despreciables, al menos durante el día, las reacciones de O con O₃ (reacción 4) y con H₂O₂ (reacción 19) y la reacción de O₃ con HO₂ (reacción 21).

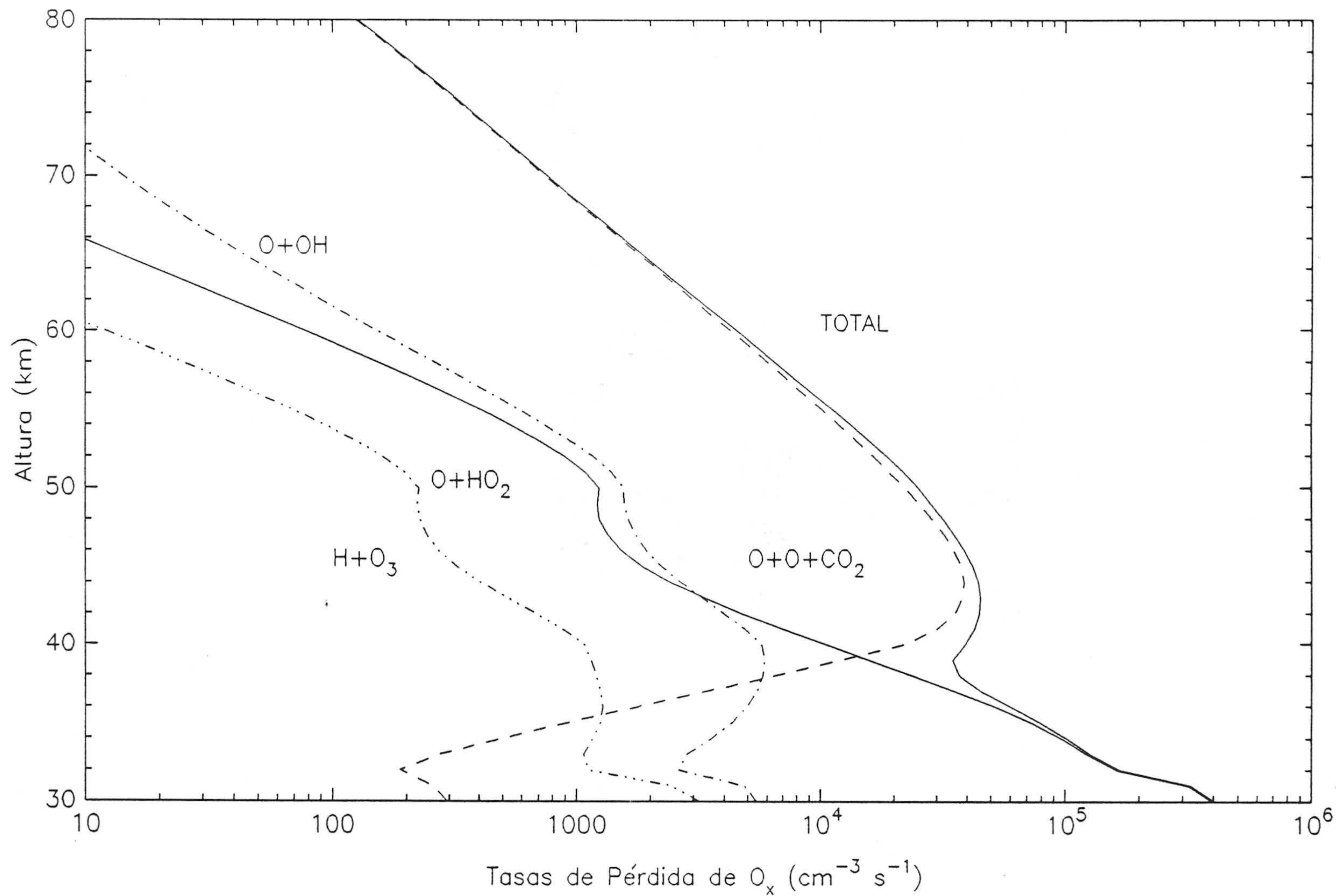


Fig. 4.4. Tasas de pérdida química a mediodía del oxígeno impar.

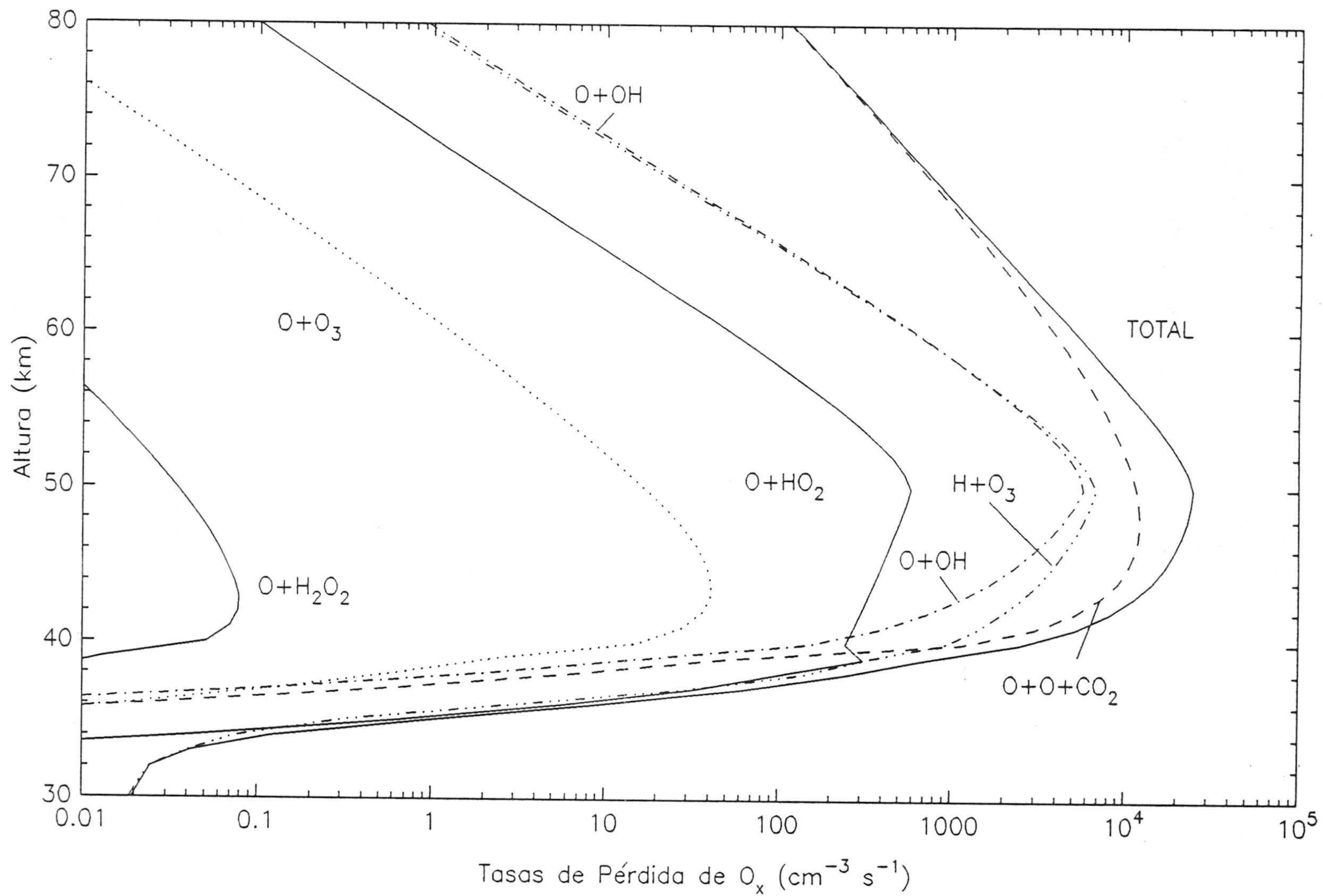


Fig. 4.5. Tasas de pérdida química a medianoche del oxígeno impar.

Durante la noche (ver figura 4.5), existe un máximo de pérdida de oxígeno impar a ~ 50 km debido, fundamentalmente, a la acción de los procesos 5 ($O + O + CO_2$), 11 ($O + OH$) y 10 ($H + O_3$). Estas reacciones, junto con 12 ($O + HO_2$), son los principales mecanismos de pérdida de oxígeno impar a alturas inferiores a 40 km.

El hecho de que la principal destrucción de O se produzca a alturas inferiores a ~ 45 km, mientras que su producción tiene lugar a alturas superiores siendo posteriormente transportado hacia abajo, conduce a la aparición de un máximo de oxígeno impar cerca de esta altura. Este máximo de oxígeno impar es fundamentalmente debido al oxígeno atómico que es la especie predominante a alturas superiores a ~ 30 km. La concentración de ozono también presenta un máximo secundario a estas alturas, siendo éste más relevante durante la noche.

El ozono se produce por la recombinación del oxígeno atómico y molecular en presencia de un tercer cuerpo



y su destrucción está dominada por la fotodisociación más que por reacciones con hidrógeno atómico (reacción 10) y con HO_2 (reacción 21). De todo lo expuesto puede inferirse que las concentraciones de O_3 reflejan de manera directa la concentración de oxígeno atómico y viceversa, siendo éstas muy dependientes de las reacciones de catalización con hidrógeno impar.

Del esquema fotoquímico propuesto (ver los esquemas y tablas 4.1 y 4.2) se deduce que las cantidades de H_2O y de O_3 son inversamente proporcionales, resultado confirmado por las observaciones de los MARINER y de los VIKING de las que se desprende que cuando el agua está presente en Marte, el O_3 no es observable mientras que aparece en cantidades detectables en el caso de una atmósfera seca. La concentración de ozono presenta en Marte una gran variabilidad y parece razonable pensar que parte de esta variabilidad pueda deberse a la condensación de H_2O en regiones de baja temperatura, aunque también interviene el transporte horizontal de O y O_3 y el contenido de polvo en la atmósfera (ver p.ej. Lindner, 1988).

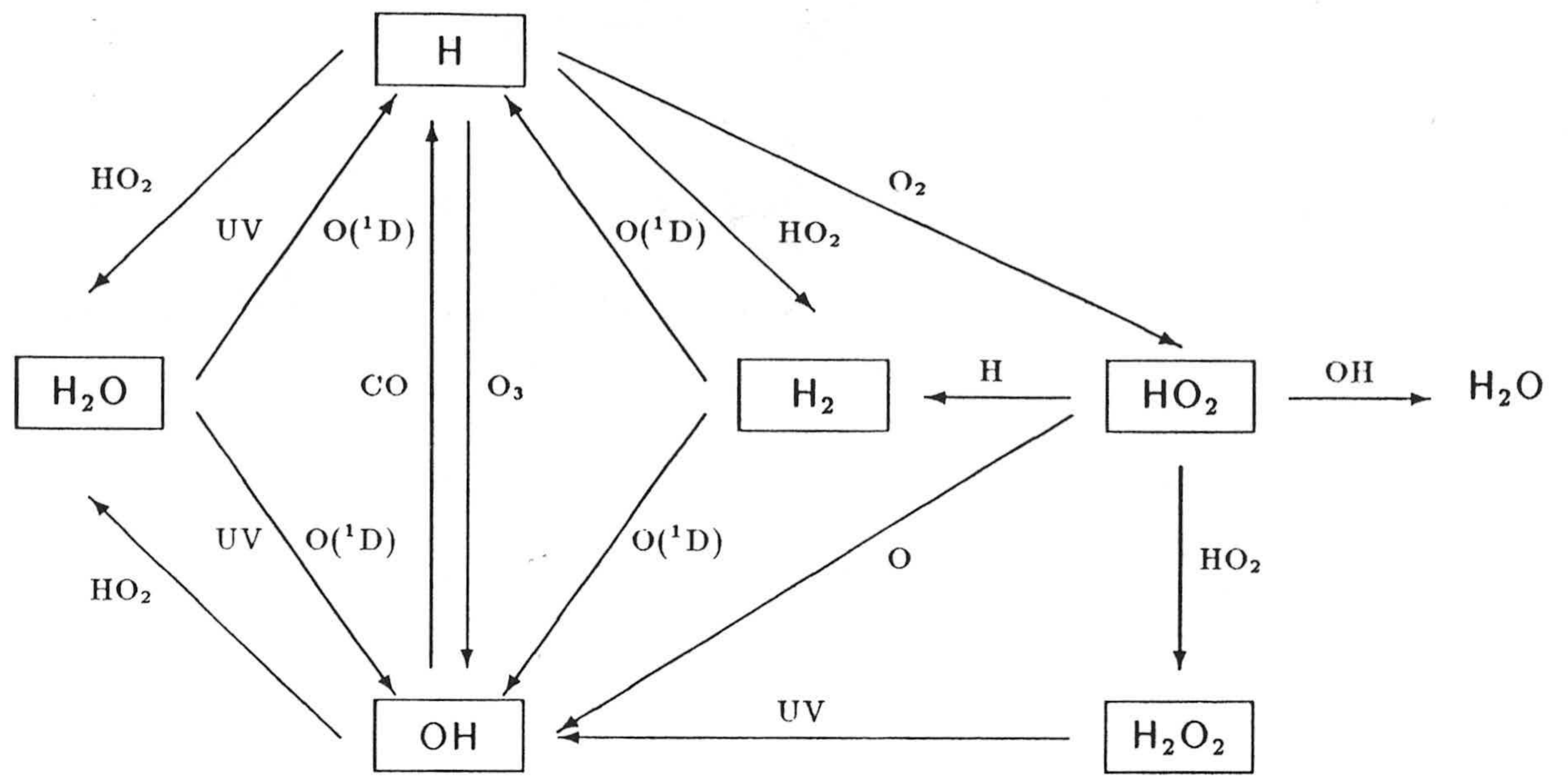
Los resultados y discusión del modelo de la atmósfera, en lo que se refiere a composición, obtenido en base a este esquema fotoquímico, se presentan en el capítulo 5.

Los cálculos se han llevado a cabo a partir de 30 km, ya que no se ha tenido en cuenta la posible interacción de la atmósfera con la superficie, que se supone puede ser importante (McElroy y Kong, 1976; Kong y McElroy, 1977a) en los primeros kilómetros e influir indirectamente en las capas adyacentes, pues la radiación ultravioleta a longitudes de onda menores de 200 nm penetra hasta la superficie y las especies hidrógeno y oxígeno impar que son muy reactivas químicamente, están en contacto directo con ella, por lo que podría alterarse el estado de oxidación de la atmósfera o bien actuar la superficie como catalizador (Huguenin y col., 1977), lo que modificaría la composición química. Esta última hipótesis, fue cuestionada posteriormente por el mismo autor (Huguenin, 1982) y desechada tras los recientes estudios de Lindner y Jakosky (1985).

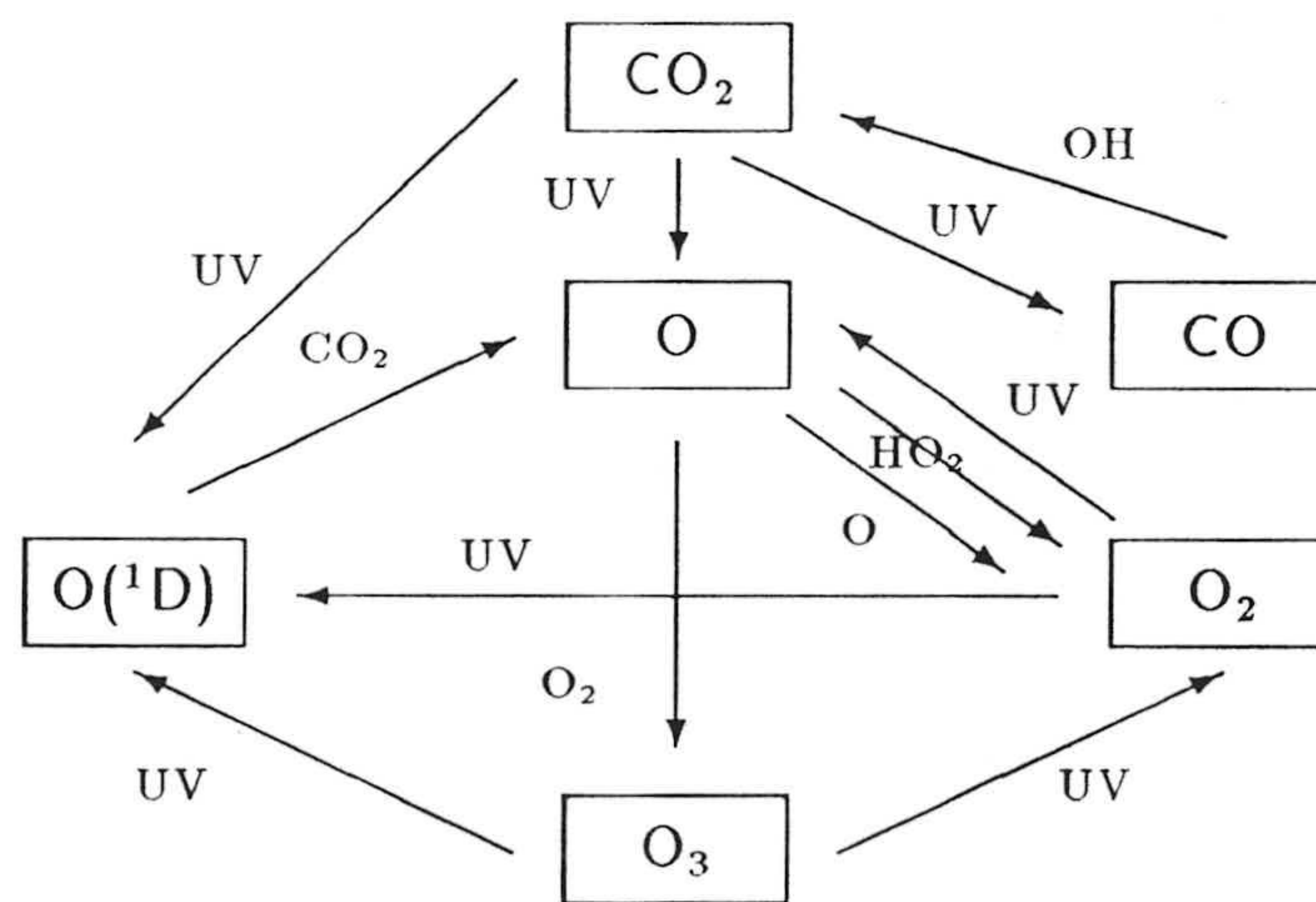
Algunos de los coeficientes de reacción utilizados en este modelo son bastante diferentes de los usados en otros modelos fotoquímicos previos y ello se debe, fundamentalmente, al número creciente de nuevos estudios experimentales en laboratorio sobre los mismos. La mayoría de estos coeficientes se han tomado de la excelente recopilación de DeMore y col. (1985).

Sin embargo, existe todavía una gran incertidumbre sobre el valor de algunos de estos coeficientes a bajas temperaturas como la marciana. En particular, para reacciones tan importantes como las que interviene el HO_2 y que son difíciles de medir en el laboratorio (DeMore y col., 1982).

Otro problema adicional estriba en el conocimiento de las constantes para las reacciones tres cuerpos pues la efectividad de estas reacciones depende de qué molécula es considerada como tercer cuerpo. En general, no existen determinaciones experimentales de los valores de estos coeficientes para el CO_2 ó CO como tercer cuerpo. Sin embargo, puede considerarse que el cociente de efectividad de estas reacciones según se considere una especie u otra es el mismo para todas las reacciones. Así, en el caso de que no se



Esquema 1. Propuesto para las reacciones Hidrógeno par-impar.



Esquema 2. Propuesto para las reacciones del CO₂ y compuestos de Oxígeno.

disponga de valores experimentales para las reacciones con CO_2 como tercer cuerpo, es posible utilizar un factor de conversión para el coeficiente medido en el laboratorio. En este caso, hemos tomado los valores considerados por Lindner (1988) que tiene en cuenta las eficiencias y los factores propuestos por diversos autores. Para las reacciones 5 y 20 se han tomado los valores propuestos por Hampson (1980), mientras que para la reacción 1 se ha considerado el valor dado por Slanger y col. (1972).

4.2.1. CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE FOTODISOCIACION.

Los procesos fotoquímicos, debidos a la interacción de la radiación solar con los gases atmosféricos, tienen como hemos visto en la sección anterior un papel predominante en la química atmosférica siendo, en algunos casos, los principales mecanismos de producción de ciertas especies y constituyendo parte esencial de los ciclos catalíticos.

La absorción y propiedades de *scattering* de la atmósfera, determinan la intensidad y distribución espectral de la energía de la radiación solar que la atraviesa. Los gases atmosféricos absorben selectivamente esta radiación, iniciándose las reacciones de fotodisociación y fotoionización. En la tabla 4.2 se listan los procesos fotoquímicos considerados y se indica, para cada uno de ellos, la longitud de onda de la energía solar necesaria para iniciarlos.

Puesto que la transferencia de radiación solar a través de la atmósfera ocurre en la dirección vertical, los procesos fotoquímicos y químicos iniciados por la absorción, también varían con la dirección vertical. 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 elementos capaces de absorber radiación a una determinada longitud de onda.

El número de partículas por cm^3 y por unidad de tiempo producidas en la fotodisociación de una especie química viene dado por el producto entre el coeficiente de fotodisociación de dicho proceso y la concentración de la molécula disociada.

Estos coeficientes dependerán del flujo solar incidente y de las secciones eficaces de absorción, σ , de las moléculas atmosféricas. Así, el coeficiente de fotodisociación, J_i , del compuesto i , en el rango espectral (λ_1, λ_2) , vendrá

definido por la expresión:

$$J_i(z) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_i(\lambda) \Phi(z, \lambda) d\lambda \quad (4.1)$$

donde $\Phi(z, \lambda)$ es el flujo solar a la altura z y 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 j que absorben a esa longitud de onda, de sus secciones eficaces, y del trayecto elemental recorrido por los fotones, α , por lo que puede expresarse como:

$$\Phi(z, \lambda) = \Phi_{\infty, \lambda} \exp \left(- \int_z^{\infty} \sum_j \sigma_{j, \lambda} n_j \alpha_z dz \right) \quad (4.2)$$

donde el factor α_z definido como

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

tiene en cuenta la variación de la posición del Sol y la curvatura de Marte, siendo \aleph el ángulo cenital solar y R el radio de Marte.

Los flujos solares en el tope de la atmósfera considerados en los cálculos son los medidos experimentalmente por Mount y Rottman (1983) que pueden considerarse representativos de una actividad solar moderada.

Los coeficientes de fotodisociación se han calculado para el O_2 , O_3 , H_2O , CO_2 , HO_2 y H_2O_2 en el rango espectral de 116 - 730 nm, dividido en tres regiones espectrales (116.3 - 175, bandas de Schumann-Runge y 197.3-730 nm) y considerando, en todos los casos, la línea Lyman- α independientemente.

Para poder discretizar la expresión (4.1) estas regiones se han dividido en intervalos lo suficientemente pequeños como para que la sección eficaz pueda aproximarse por valores constantes sobre cada intervalo. Así, hemos dividido los rangos 116.3-175 nm y 197.3-730 nm en intervalos espectrales cuya amplitud varía desde los 0.9 nm considerados en la región del UV lejano hasta los 10 nm en la región visible del espectro.

Para tener en cuenta la fina estructura de las bandas de Schumann-Runge se ha seguido para el O_2 el análisis detallado de Nicolet y Peetermans (1980) y Nicolet (1984), considerando para el H_2O , CO_2 y H_2O_2 en esta región espectral los valores medios de la sección eficaz propuestos por Kockarts (1976) y los de Ackerman (1971) para el ozono.

En los demás intervalos se han utilizado como valores de las secciones eficaces del O_2 y O_3 los propuestos por Ackerman (1971). Para el H_2O se han utilizado los de Thompson y col. (1963) (revisados por Kasting y col., 1979) y para el HO_2 aquellos de Pauckert y Johnston (1972). Se han adoptado los valores de Schürgers y Welge (1968) para la sección eficaz del H_2O_2 a longitudes de onda menores que 175 nm y los de Molina y Molina (1981) para $\lambda > 175$ nm. Para el CO_2 se han utilizado los propuestos por Inn y col. (1953) hasta 175 nm y los de Shemansky (1972) hasta 203 nm suponiendo que a longitudes de onda mayores, la sección eficaz observada es debida únicamente a *scattering de Rayleigh*, de acuerdo con Shemansky (1972) y DeMore y Pattapoff (1972).

La sección eficaz de absorción depende de varios parámetros moleculares y un parámetro atmosférico, la temperatura. Por lo general, σ se determina experimentalmente a temperatura ambiente, por lo que a la baja temperatura marciana los valores pueden variar sensiblemente.

No existen datos de la dependencia de T para la sección eficaz del O_2 , H_2O , HO_2 y H_2O_2 , pero su efecto puede considerarse despreciable (Frederick y Hudson, 1980). Sin embargo, sí es importante en el caso del CO_2 ya que a una temperatura de 200 K el valor de su sección eficaz se reduce casi a la mitad del valor a temperatura ambiente (DeMore y Patapoff, 1972). Este efecto, ignorado en casi todos los modelos de la atmósfera de Marte, influye no sólo en el cálculo del coeficiente de fotodisociación del CO_2 , sino también en el de aquellos elementos que absorben principalmente en el mismo rango espectral (Parisot y Zucconi, 1984). En particular, en el caso del H_2O , el incremento de transmisión en la atmósfera producido por la disminución de σ_{CO_2} , conduce a un aumento en la baja atmósfera del coeficiente de fotodisociación del vapor de agua que alcanza hasta casi un factor 10 en la superficie.

La relación que nos permite calcular σ_{CO_2} a una cierta temperatura T , viene dada por (Yung y DeMore, 1982):

$$\sigma(\lambda, T) = \sigma(\lambda, 298) \left(1 - \frac{P(\lambda)}{100}\right)^{298-T} \quad (4.3)$$

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 que viene dada por la expresión:

$$P(\lambda) = \begin{cases} 0 & \lambda < 164 \text{ nm} \\ 0.5 + 5 \times 10^{-3}(\lambda - 174) & 164 < \lambda < 190 \text{ nm} \\ P(190) & 190 < \lambda < 203 \text{ nm} \end{cases}$$

Por encima de 190 nm no existen datos experimentales de laboratorio pero, para la temperatura de Marte, la corrección a considerar es del mismo orden para 190 que para 200 nm.

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).

Para ver la importancia de la radiación solar incidente en el cálculo de los distintos coeficientes de fotodisociación, dentro de todo el rango espectral considerado, esta radiación se ha reagrupado en diversos intervalos espectrales según la especie absorbente.

Los coeficientes de fotodisociación del O_2 al mediodía para cuatro regiones espectrales: Lyman- α , continuo y bandas de Schumann-Runge y continuo de Herzberg se muestran en la figura (4.6). El continuo de Herzberg junto con las bandas de Schumann-Runge son los principales responsables de la fotodisociación hasta ~ 40 km. Por encima de esta altura, la contribución de las bandas Schumann-Runge sigue siendo importante hasta ~ 60 km, donde empieza a predominar la contribución por longitudes de onda más cortas (continuo Schumann-Runge). El exceso de energía de esta radiación para el proceso de fotodisociación es capaz de llevar a uno de los átomos de oxígeno formados hasta el estado electrónico 1D , quien, como ya se ha visto, puede jugar un papel primordial en la formación de hidrógeno

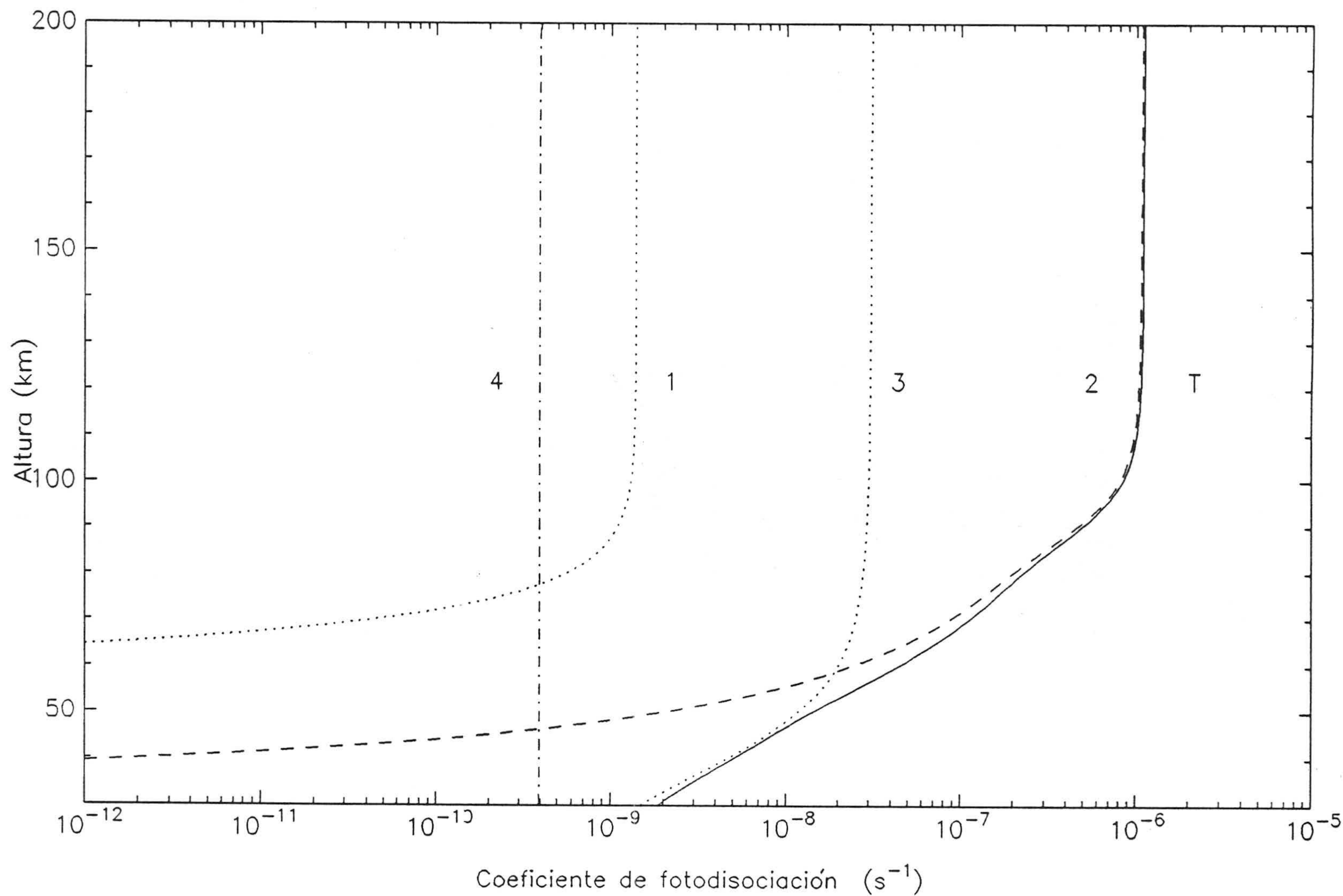


Fig. 4.6. Coeficientes de fotodisociación del O₂ en distintas regiones espectrales. 1: Lyman- α ; 2: 116.3–175.4 nm; 3: 175.4–198 nm; 4: 198–243.9 nm; T: Total.

impar en las altas capas de la atmósfera. La disociación en Lyman- α , puede considerarse despreciable en todo el rango de altura considerado. Estos resultados están de acuerdo, cualitativamente hablando, con los obtenidos en la atmósfera terrestre por Nicolet (1981a) y Rodrigo y col. (1986) salvo en el caso de Lyman- α en donde la absorción terrestre llega a ser importante entre 70 y 80 km.

El H₂O y el CO₂, absorben prácticamente en el mismo rango espectral y con el mismo comportamiento (figuras 4.7a y 4.7b), lo que explica la influencia de la sección eficaz del CO₂ utilizada, sobre el coeficiente de fotodisociación del H₂O.

Para ambos compuestos, y hasta aproximadamente 50 km, la disociación se produce por la absorción de la radiación en la región de las bandas de Schumann-Runge. A alturas mayores, predomina la absorción de la radiación en Lyman- α y en el continuo de Schumann-Runge, siendo ésta predominante en el caso del CO₂ por encima de \sim 100 km. La fotodisociación del vapor de agua causada por Lyman- α es, como en el caso de la atmósfera terrestre (Nicolet, 1981b; Rodrigo y col., 1986), mayoritaria para alturas superiores a \sim 85 km. Para este caso hemos considerado que la fotodisociación puede dar lugar a la formación de H y OH, con una eficiencia de 0.75 ó de H₂ y O con una eficiencia de 0.25.

En la figura (4.8) se muestran los coeficientes de fotodisociación a mediodía del O₃ en cinco regiones espectrales: Lyman- α , el sistema de bandas y continuo de Schumann-Runge, bandas de Hartley, bandas de Huggins y bandas de Chappuis. La radiación entre 198 y 310 nm (bandas de Hartley), donde la sección eficaz efectiva alcanza su máximo, juega un papel predominante en la fotodisociación del O₃. En consecuencia, la producción de O(¹D) por fotólisis de ozono (proceso 3 en tabla 4.2) por absorción en Lyman- α , en el sistema de bandas y continuo de Schumann-Runge y en las bandas de Huggins es despreciable en comparación con la producción por las bandas de Hartley. Los valores de la eficiencia para producir O(¹D), 0.7 para $\lambda < 198$ y 1.0 para $198 \leq \lambda < 310$ nm, son aquellos propuestos por López-Moreno y col. (1988) y López-González y col. (1989) en su análisis del sistema infrarrojo

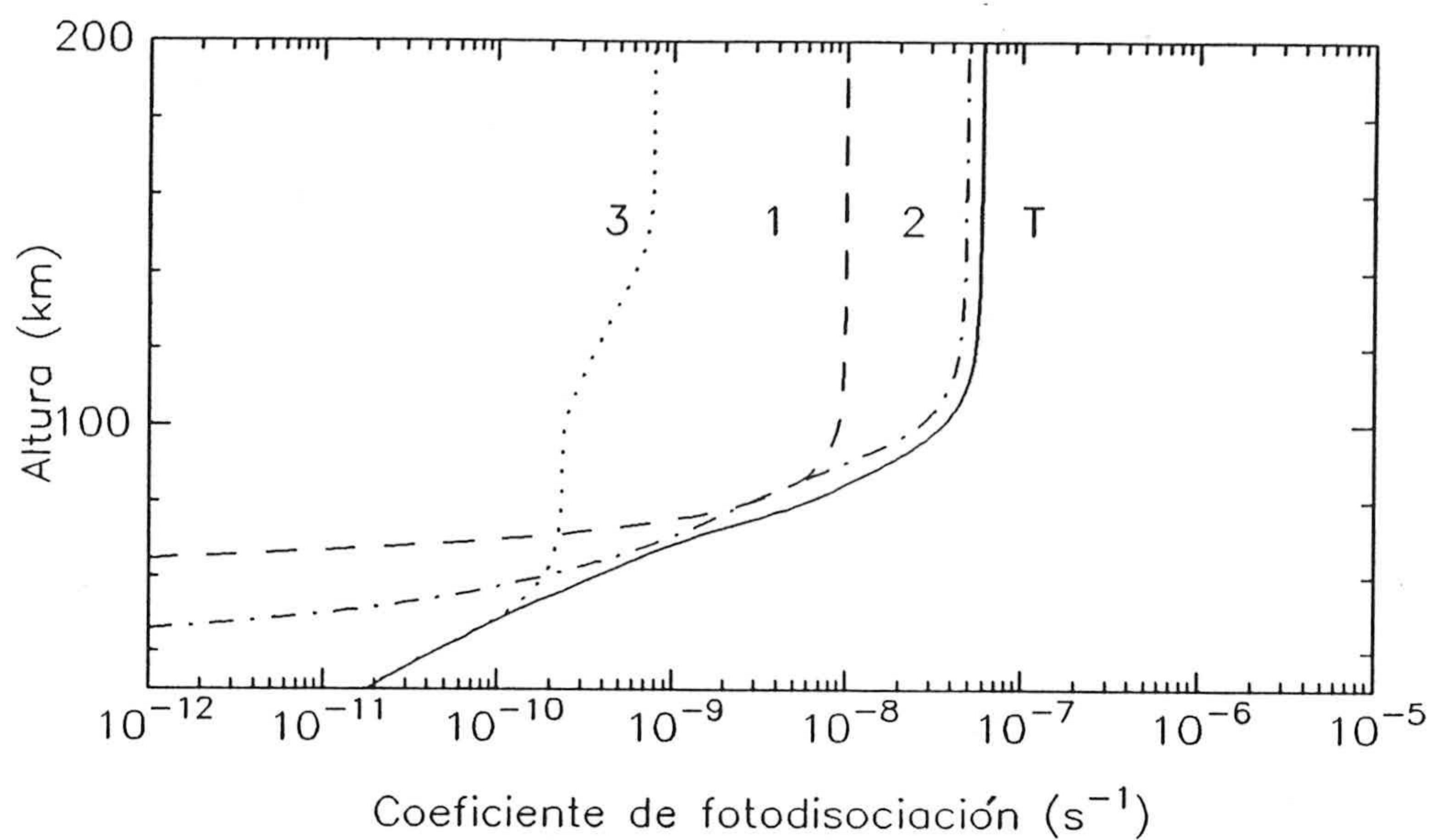


Fig. 4.7a. Coeficientes de fotodisociación del CO₂ en distintas regiones espectrales. 1: Lyman- α ; 2: 116.3–175.4 nm; 3: 175.4–198 nm; T: Total.

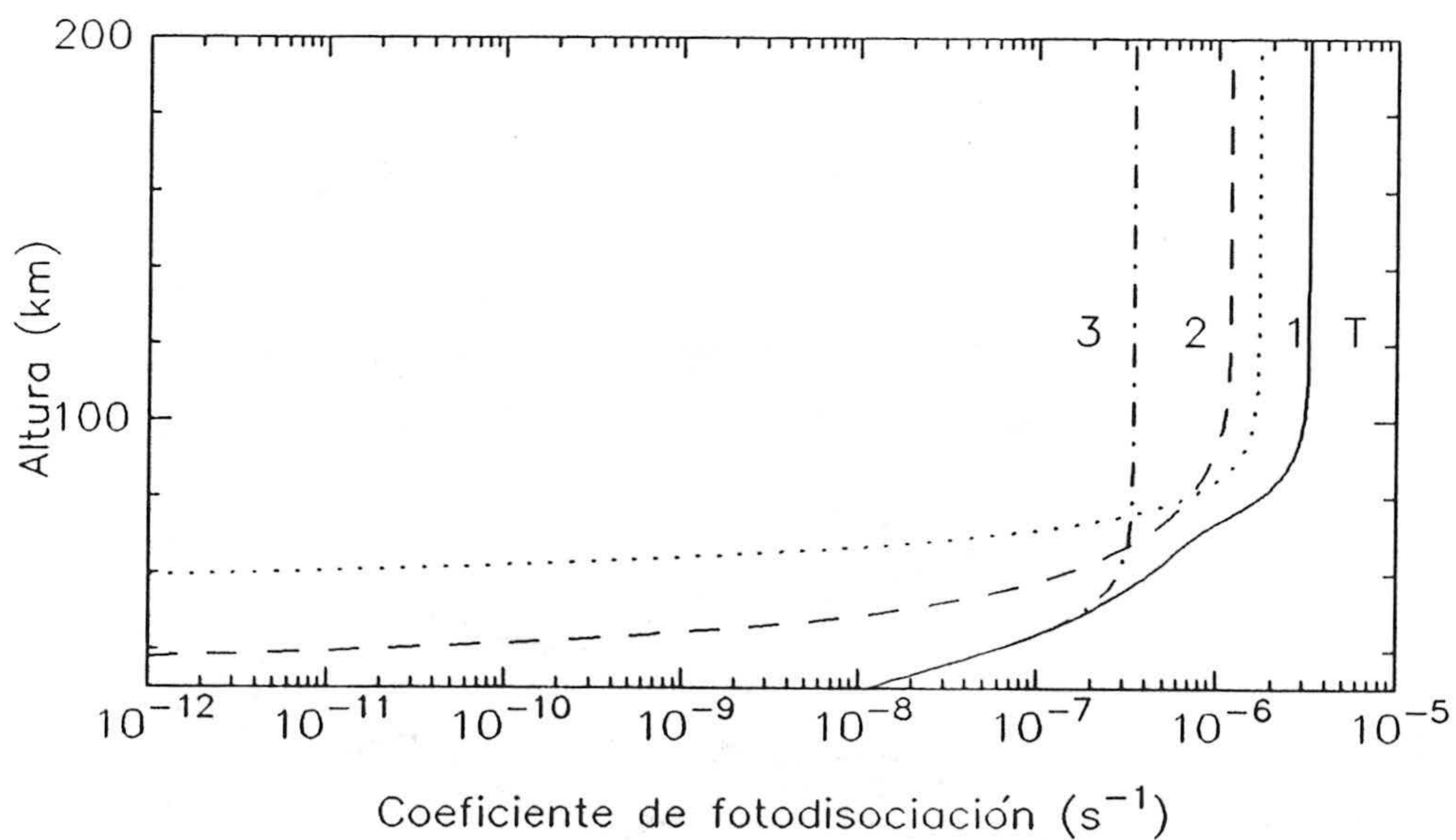


Fig. 4.7b. Coeficientes de fotodisociación del H₂O en distintas regiones espectrales. 1: Lyman- α ; 2: 116.3–175.4 nm; 3: 175.4–198 nm; T: Total.

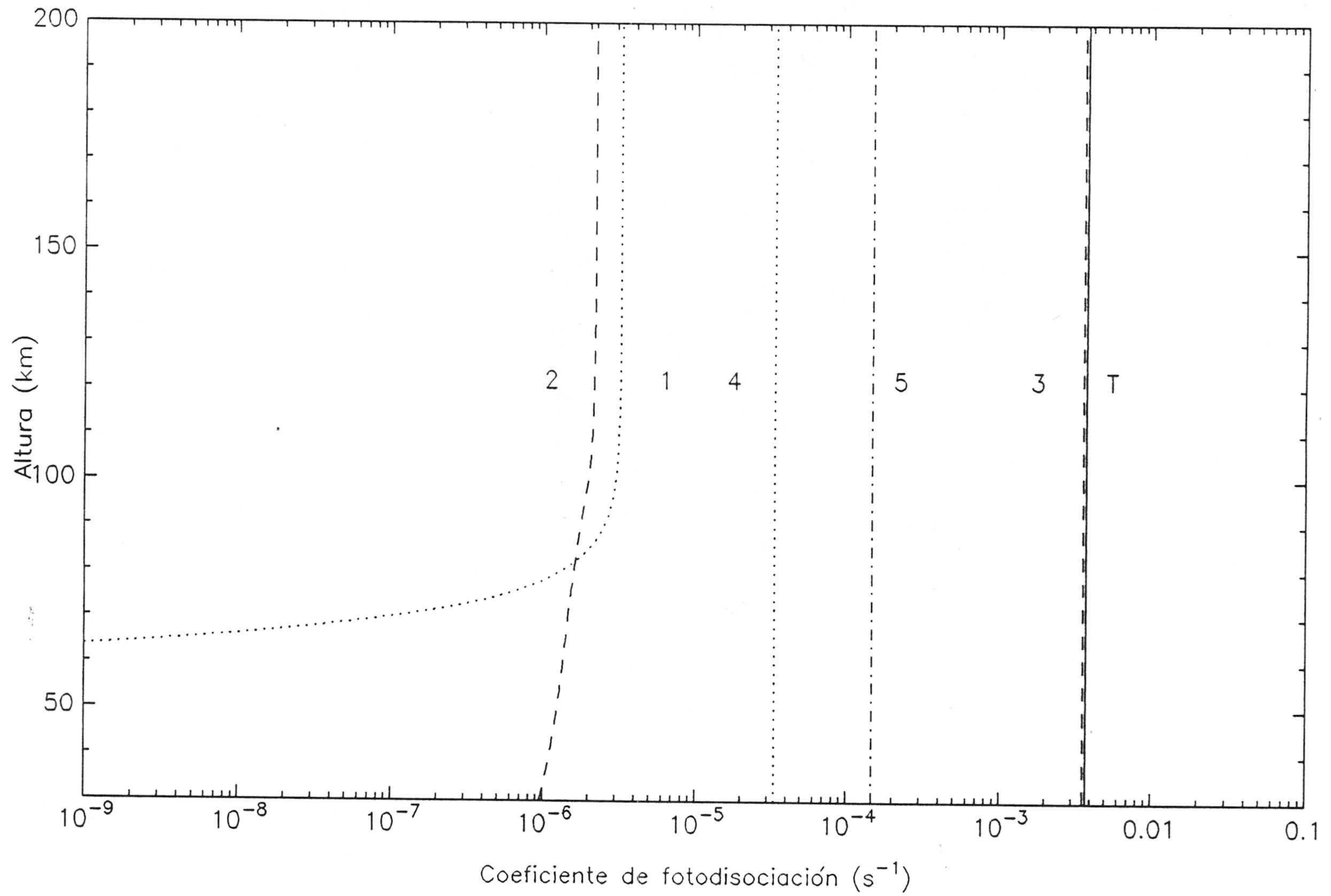


Fig. 4.8. Coeficientes de fotodisociación del O₃ en distintas regiones espectrales. 1: Lyman- α ; 2: 116.3–198 nm; 3: 198–310 nm; 4: 310–410 nm; 5: 410–730 nm; T: Total.

atmosférico del oxígeno molecular en la atmósfera terrestre mediante medidas efectuadas con instrumentación a bordo de cohetes de sondeo (López-Moreno y col., 1984, 1985). La radiación en las bandas de Chappuis (proceso 4 en tabla 4.2) juega un papel secundario en la fotodisociación del O_3 .

Las figuras (4.9a y 4.9b) muestran, respectivamente, los coeficientes de fotodisociación al mediodía del HO_2 y del H_2O_2 . La radiación entre 198 y 410 nm es la que contribuye fundamentalmente a la fotodisociación del H_2O_2 y este papel lo juega el continuo y las bandas de Schumann-Runge en el caso del HO_2 . En ambos casos la contribución de Lyman- α puede considerarse despreciable. La baja concentración de estos compuestos junto con un lento coeficiente de fotodisociación da como resultado una pequeña producción de hidrógeno impar en los ciclos catalíticos para la recombinación del monóxido de carbono y oxígeno atómico y fotodisociación indirecta del oxígeno molecular discutidos en la sección 4.2.

En general, los valores obtenidos para los coeficientes de fotodisociación de las especies consideradas están de acuerdo con los calculados recientemente por Lindner (1988). Con respecto a otros autores, la dependencia de la sección eficaz de la temperatura, no tenida en cuenta en la mayor parte de los modelos anteriores, (Izakov y Krasitskii, 1977; Krasnopolsky y Parshev, 1979) conduce a discrepancias de varios órdenes de magnitud. No obstante, se observan también variaciones importantes con los valores obtenidos en el modelo de Shimazaki (1981) quien también incluyó esta dependencia. Estas diferencias son debidas fundamentalmente al distinto tratamiento considerado para esta dependencia así como a la diferencia entre los valores adoptados para los distintos parámetros que intervienen en el cálculo de los coeficientes de fotodisociación.

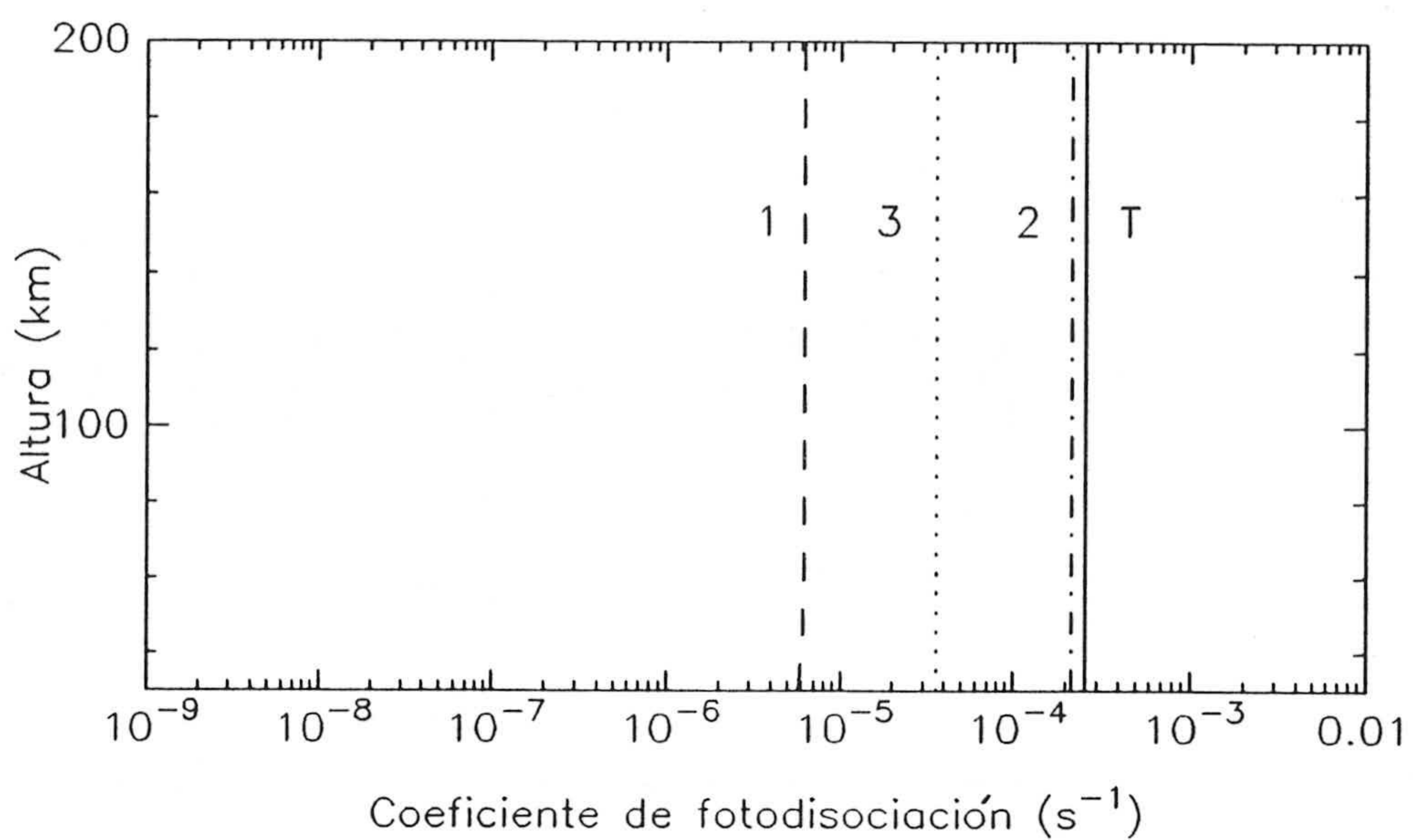


Fig 4.9a. Coeficientes de fotodisociación del HO_2 en distintas regiones espectrales. 1: Lyman- α ; 2: 116.3–198 nm; 3: 198–310 nm; 4: 310–410 nm; T: Total.

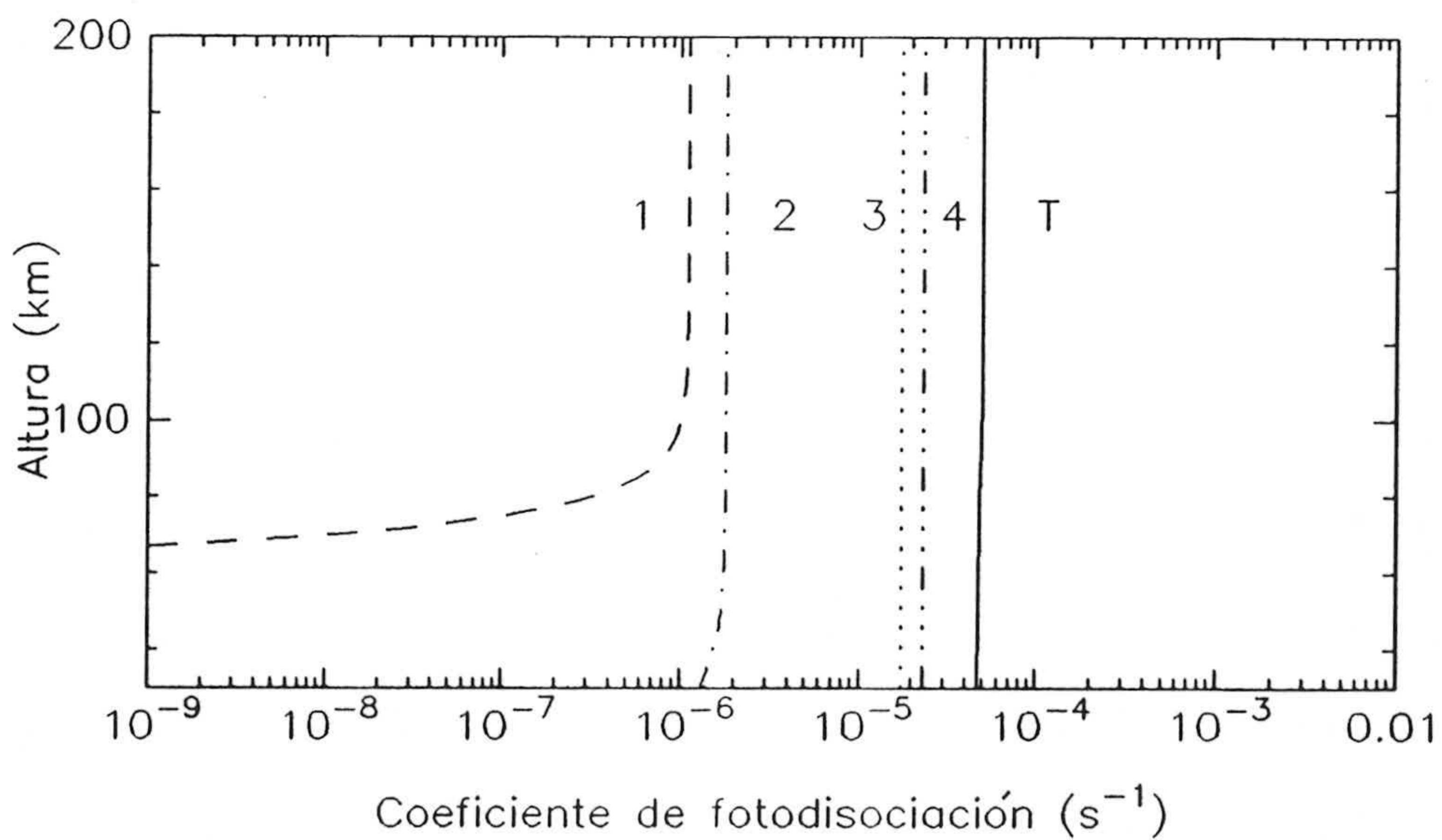


Fig 4.9b. Coeficientes de fotodisociación del H_2O_2 en distintas regiones espectrales. 1: Lyman- α ; 2: 116.3–198 nm; 3: 198–310 nm; 4: 310–410 nm; T: Total.

4.3. ESCAPE ATMOSFERICO.

En la composición de la atmósfera, como hemos visto en la sección anterior, juegan un papel importante los elementos que contienen hidrógeno, por lo que hay que tener en cuenta la disipación de éste en los modelos.

Sin embargo, no sólo se escapa el hidrógeno. La fotoquímica marciana, que recombina CO y O en CO₂ a través del ciclo catalítico del agua, facilita el escape no térmico del oxígeno que influye, como veremos más adelante, en el escape térmico del hidrógeno. El resultado es que el agua escapa de Marte, no existiendo una tendencia pronunciada a la acumulación de oxígeno o de hidrógeno en la atmósfera.

La velocidad de una partícula aumenta debido a un aumento en su propia energía térmica o bien al exceso de energía que adquiere en reacciones exotérmicas. En las capas altas de la atmósfera, la temperatura es elevada, por lo que existen numerosas partículas con energía cinética superior a la energía gravitacional del planeta, lo que implica que las que tengan la dirección adecuada escapan al espacio, pues la densidad es lo suficientemente baja como para que no haya transferencia de energía por colisiones.

De los distintos elementos que componen la atmósfera, sólo el hidrógeno atómico es capaz de adquirir la energía cinética necesaria para escapar. Se forma a partir de la disociación del agua, por radiación solar o por reacción con O(¹D). Este, y otros productos de la disociación del H₂O y del CO₂ reaccionan entre sí para formar H₂. Este hidrógeno molecular es transportado a la ionosfera donde reacciona con CO₂⁺ produciendo H que de nuevo mediante transporte sube a las capas superiores, donde finalmente, una parte escapa.

El flujo de escape debido a energía térmica de un constituyente viene dado por la fórmula de Jeans:

$$\Phi_c = n_c \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \left(1 + \frac{\gamma M m}{kT R_c} \right) \exp - \left(\frac{\gamma M m}{kT R_c} \right) \quad (4.4)$$

donde: n_c es la concentración del componente a un nivel crítico c (donde

el camino libre medio de la partícula iguala la escala de altura), γ es la constante gravitacional, m es la masa molecular del constituyente, M la masa del planeta y R_c la distancia desde el centro del planeta al nivel crítico.

Así, se obtiene un flujo $\Phi_H = 1.8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para $n_c = 3 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, $T_c = 350 \text{ K}$ y una velocidad de escape neta $\omega = 53 \text{ m s}^{-1}$ (Hunten, 1973; Lewis y Prinn, 1984).

De las medidas realizadas por los MARINER se obtiene $\Phi_H = 1.2 \pm 0.3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y prácticamente constante a lo largo del tiempo pues no se encontró variación desde 1969 hasta 1971 (Anderson y Hord, 1971; Barth y col., 1972; Anderson, 1974).

El oxígeno atómico escapa de la atmósfera marciana mediante procesos no térmicos, a consecuencia de reacciones ionosféricas. El oxígeno molecular y el dióxido de carbono ionizados, componentes mayoritarios de la ionosfera, mediante recombinación disociativa producen átomos de oxígeno con exceso de energía, que les proporciona la velocidad suficiente para escapar.

Los cálculos muestran que el flujo de átomos de oxígeno energéticos que escapan es aproximadamente la mitad del flujo de átomos de hidrógeno. Esto sugiere, que por cada dos átomos de hidrógeno, escapa uno de oxígeno lo que significa que el agua se pierde de la atmósfera en forma de átomos de hidrógeno y de oxígeno. No obstante, según se desprende de los datos experimentales, las abundancias relativas de hidrógeno y oxígeno atómico permanecen constantes a lo largo del tiempo (Barth y col., 1971; Strickland y col., 1972, 1973).

La relación entre los flujos de oxígeno e hidrógeno no es accidental. Un análisis detallado (McElroy y Donahue, 1972; Liu y Donahue, 1976) muestra que la variación en el flujo de escape de O conduce a una variación en el flujo de H en el mismo sentido, manteniendo la relación $2\Phi_O = \Phi_H$.

Una reducción en el flujo de O produciría un aumento en la concentración de oxígeno molecular y ozono y por lo tanto de $O(^1D)$, resultado de la fotodisociación, el cual destruiría hidrógeno molecular disminuyendo el

número de moléculas transportadas a las capas superiores y por lo tanto el flujo de hidrógeno atómico.

De forma similar, el aumento del escape de oxígeno, implica una disminución de las abundancias de O_2 , O_3 y $O(^1D)$, produciendo un incremento en el tiempo de vida del H_2 , que transportado hacia la alta atmósfera produciría un aumento en los átomos de hidrógeno capaces de escapar. Esto implica que el escape no térmico del O puede influir en el escape de H.

Si estos procesos hubieran estado operando a la velocidad actual, Marte habría perdido, a lo largo de toda su historia, el equivalente a un océano de agua líquida, sobre la superficie entera del planeta, de 2.5 m de profundidad, lo que evidencia que el clima de Marte fue muy diferente en el pasado.

4.4. DIFUSION Y TURBULENCIA.

El transporte de los constituyentes atmosféricos, de unas capas a otras de la atmósfera, se produce fundamentalmente por dos procesos, difusión turbulenta, más efectiva en las capas bajas, y difusión molecular.

La difusión turbulenta está asociada al gradiente de concentración relativa y al gradiente vertical de temperatura, que determina la estabilidad de la atmósfera. En general, 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 turbulenta son entonces rápidos, llegando a producirse, en algunos niveles de la atmósfera, la mezcla total. En este caso, los elementos se distribuyen de acuerdo con la escala de altura de la atmósfera, manteniéndose constante con la altura la proporción de mezcla. En el caso de una atmósfera estable, el gradiente es casi nulo o positivo. Los movimientos verticales se inhiben y el transporte de masa resultante de estos procesos se produce lentamente entre las distintas alturas.

La difusión molecular se produce debido al efecto de las fuerzas gravitacionales y los gradientes de presión, que actúan sobre los distintos componentes atmosféricos, provocando el ascenso a las capas superiores de los elementos más ligeros. Así, la aproximación o separación gravitacional, provoca que los diferentes constituyentes se difundan entre ellos. Estos movimientos relativos, son frenados por las colisiones entre las distintas moléculas, por lo que la difusión a bajas alturas, se produce más lentamente que en las capas superiores, al ser mayor la densidad y por lo tanto más frecuentes las colisiones. Cuando para cada elemento, el gradiente de presión y la gravedad, están equilibrados, la atmósfera se encuentra en equilibrio difusivo. Entonces, el gas se distribuye de acuerdo con su masa molecular media.

Estos fenómenos son fuertemente competitivos. Hasta una cierta altura, la difusión turbulenta es mas rápida y domina el transporte de masa. La concentración relativa de los distintos constituyentes, cuyo tiempo de vida

químico es mayor que el tiempo de transporte, se mantiene constante. Por encima de esa altura, el tiempo de difusión molecular se hace menor que el tiempo de difusión turbulenta y las especies se distribuyen, con distintas velocidades de difusión, de acuerdo con su escala de altura individual.

En general, hay una amplia región de transición, en la que ambos procesos actúan simultáneamente y los elementos no pueden considerarse ni mezclados ni en equilibrio difusivo. Esta altura mencionada se conoce con el nombre de *turbopausa*. Por debajo de ella, en la homosfera, la masa molecular media se mantiene constante, mientras que por encima, la heterosfera, la densidad de los elementos pesados decrece más rápidamente con la altura que la de los elementos ligeros, por lo que disminuye la masa molecular media. Así, la turbopausa se define como la altura a la que se igualan los coeficientes de difusión molecular y turbulenta.

El coeficiente de difusión molecular D_i , depende de las propiedades moleculares de los distintos gases i , siendo único 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 atmosféricos medios. Así, no se puede hablar de una turbopausa en la atmósfera, de acuerdo con el criterio utilizado, sino de una turbopausa para cada elemento.

El coeficiente de difusión D_i es uno de los coeficientes de transporte que puede calcularse con la solución de Chapman-Enskog, pero como ya mencionamos en la sección 2.6, la ecuación (2.51) nos proporciona resultados satisfactorios.

El valor de los coeficientes de difusión al mediodía calculados en el modelo, haciendo uso de (2.51), se muestran en la figura (4.10). El coeficiente de difusión mayor corresponde al hidrógeno atómico, con un valor de $3.7 \times 10^9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 170 km lo que es consecuente con el hecho de ser el elemento más ligero. Para el hidrógeno molecular, se obtiene un valor de $2.7 \times 10^9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y el resto de los elementos toman valores de $\sim 9.0 \times 10^8 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a la misma altura. Estos valores coinciden con los calculados en otros modelos

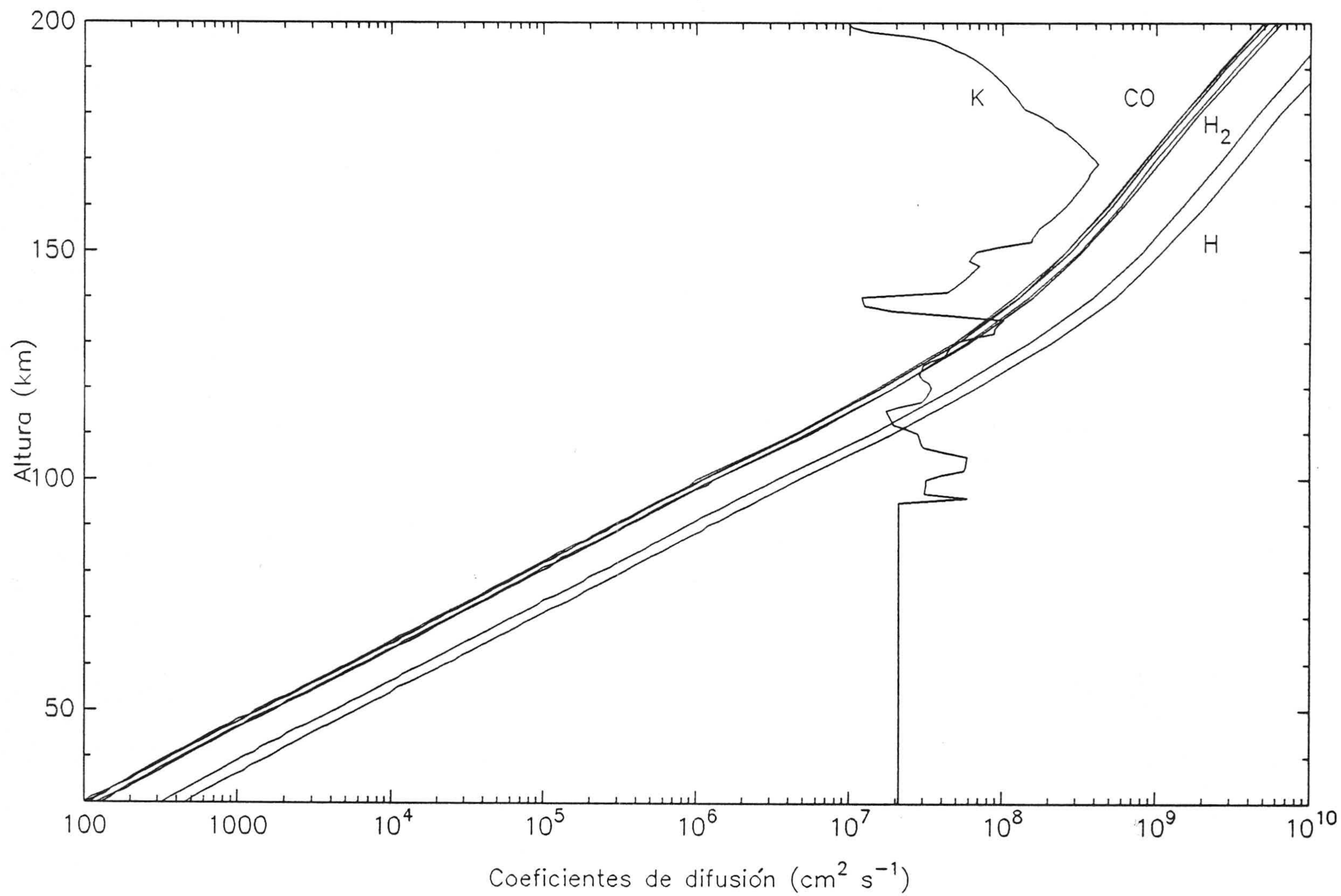


Fig. 4.10. Coeficientes de difusión molecular y turbulenta al mediodía.

fotoquímicos (p.e. McElroy y Donahue, 1972; Izakov, 1978; Krasitskii, 1978; Krasnopolsky, 1986a).

4.4.1. CALCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSION TURBULENTA.

Se conoce, desde hace varias décadas, que la variación con la altura de la difusión turbulenta ejerce una considerable influencia sobre la distribución con la altura de la concentración de algunos compuestos en la atmósfera media. En un modelo unidimensional en el que sólo consideramos movimiento vertical, el transporte turbulento puede parametrizarse mediante un coeficiente de difusión turbulenta K , que representaría junto con la verdadera difusión turbulenta otros procesos dinámicos como ondas, mareas y movimientos a gran escala de circulación vertical.

Este coeficiente es un parámetro puramente empírico y su relación con los movimientos atmosféricos no puede obtenerse exactamente de forma teórica ni ser medido experimentalmente, por lo que en general debemos utilizar un perfil de K que ajuste razonablemente algún parámetro atmosférico observado.

Aunque en los últimos años se ha realizado un considerable esfuerzo para determinar las variaciones temporales, estacionales y con la altura del coeficiente de difusión turbulenta, este parámetro continúa siendo el factor menos conocido a la hora de construir modelos teóricos de la atmósfera. Sin embargo, numerosos estudios, fundamentalmente sobre el papel de la turbulencia en la atmósfera terrestre, han contribuido a mejorar nuestro conocimiento sobre la turbulencia y su influencia en la distribución de los compuestos minoritarios. Los trabajos de Kong y McElroy (1977a), Izakov (1978), von Zahn y col. (1980) y von Zahn y Hunten (1982) presentan un análisis crítico de los perfiles del coeficiente de difusión turbulenta utilizados en distintos modelos teóricos de Marte. En la mayoría de ellos, se escogió un perfil de K para ajustar la abundancia de algunos compuestos. Así, Nier y

McElroy (1977) obtuvieron K correlacionando los perfiles de concentración con la altura de diferentes constituyentes, con diferentes masas moleculares, medidos por las sondas VIKING. Usando las medidas de N₂, Ar, CO y O₂ obtuvieron los valores de K entre 100 y 170 km de altura aunque los valores deducidos para alturas mayores de 140 km tienen asociados grandes errores. Nier y McElroy (1977) estimaron que la turbopausa se encuentra a 120-125 km con una concentración de CO₂ de $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. El análisis de los datos proporcionados por las sondas VIKING 1 y 2 (Nier y col., 1976) sobre la distribución con la altura de los compuestos mayoritarios indica la influencia de la separación difusiva y, así, los procesos turbulentos no pueden jugar un papel primordial en la atmósfera marciana a alturas mayores que 140 km.

Aunque el estudio de la distribución de los compuestos minoritarios atmosféricos es el procedimiento más fiable para deducir el valor de K, existen otros métodos para su determinación. Anderson y Leovy (1978) utilizando las imágenes con cámaras de televisión de las capas de aerosoles en los limbos planetarios proporcionados por el orbital MARINER 9 y suponiendo un radio para las partículas de $1 \mu\text{m}$, dedujeron un valor de K de 2×10^6 y $7 \times 10^6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 35 y 45 km, respectivamente, después de una tormenta de polvo, siendo el valor de K igual a $(2-14) \times 10^7$ a 50-60 km durante la misma. En las capas inferiores de la atmósfera, Zurek (1976) determinó, a partir de la teoría de mareas atmosféricas, un valor límite para K de $\sim 5 \times 10^7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ en el rango de 30-80 km. A partir de medidas de *dayglow*, Krasnopolsky (1975) derivó un valor de $2 \times 10^8 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 160 km con una concentración de CO₂ de $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ lo que concuerda con los resultados de los VIKING y los obtenidos en este modelo. Posteriormente, Krasnopolsky y Parshev (1977, 1979), tras un análisis de las variaciones diurnas de vapor de agua y su temperatura rotacional, dedujeron un valor de $3 \times 10^6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ en la baja troposfera (hasta ~ 30 km). Asimismo, supusieron, para ajustar las concentraciones de O₃, una variación gradual de K desde 30 a 40 km hasta alcanzar el valor de $3 \times 10^7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y consideraron K independiente de la altura en el rango 40-60 km. Krasnopolsky (1979) obtuvo valores similares para alturas próximas a 30 km utilizando datos sobre la distribución de aerosoles. Izakov y Krasitskii (1977) estimaron que cerca de la homopausa, situada entre 120 y

140 km, los valores de K pueden variar en el rango $(0.9-8) \times 10^7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. La escasez de datos fiables y las discrepancias existentes entre los disponibles, junto con las esperadas variaciones estacionales y latitudinales, revelan que existe todavía una gran incertidumbre sobre los valores de K en la media y alta atmósfera.

Para este modelo se ha seguido el método empleado por Battaner (1975) y Rodrigo y col. (1986) para obtener un perfil de K independiente del tiempo. El método consiste, básicamente, en la integración de las ecuaciones de continuidad y movimiento acopladas de un constituyente atmosférico para determinar los valores de K que son capaces de explicar su perfil experimental. Para ello, es preciso conocer la distribución vertical de algún elemento especialmente afectado por la difusión turbulenta.

El flujo de difusión vertical turbulenta, como ya se vió en la sección 2.5 puede venir dado por la expresión:

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

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

Así, se obtiene

$$K = \frac{\Phi_t}{n \frac{d}{dz} \frac{n_i}{n}} \quad (4.5)$$

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

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

$$\Phi_t = \int_z^\infty (P_i - [n_i]l_i - \frac{\partial}{\partial z} \Phi_m) dz \quad (4.6)$$

donde P_i , l_i son la producción y pérdida específica química respectivamente, de la especie i y Φ_m es el flujo molecular. Obviamente, se supone que el flujo turbulento desaparece en el infinito.

Para el cálculo de K , se han utilizado el monóxido de carbono y el oxígeno atómico. La abundancia de estos elementos está muy afectada por transporte turbulento, lo que explicaría la gran cantidad de CO_2 observada frente a las bajas concentraciones relativas de CO y O a pesar de la rápida fotodisociación del CO_2 por radiación UV. Así, una vez formados por disociación de CO_2 , serían transportados hacia las capas inferiores donde se recombinarían más rápidamente mediante reacciones químicas actuando los compuestos del hidrógeno como catalizadores.

No existen medidas directas de estos compuestos en la baja atmósfera, por lo que hemos utilizado los perfiles dados por el modelo de referencia recomendado por COSPAR (1982), modelo realizado por McElroy y col. (1977) en base a los datos obtenidos con espectrómetros de masa a bordo de los VIKING 1 y 2 durante el descenso. Para el perfil de temperatura, se ha utilizado el recomendado en el modelo mencionado, junto con el obtenido experimentalmente por el VIKING 2. Para calcular Φ_t se necesita además conocer los perfiles de otros constituyentes, principalmente CO_2 y O_2 . Estos se han tomado de nuevo del modelo recomendado por COSPAR.

Los perfiles de K obtenidos, tanto integrando las ecuaciones para el CO como para el O y usando dos perfiles diferentes de temperatura, se presentan en la figura (4.11). Los resultados son marcadamente similares, con valores algo superiores para el coeficiente de difusión turbulenta, en el rango 140-160 km, cuando se utiliza el perfil experimental de temperatura obtenido por el VIKING 2.

El método de cálculo de K , tal como se ha expuesto aquí, no es fidedigno en aquellas regiones de la atmósfera en que la difusión turbulenta no es el fenómeno dominante o al menos competitivo, frente a la difusión molecular o a los procesos químicos. Por otra parte, el numerador de (4.5) es aproximadamente constante entre 120 y 170 km. Sus valores dependen en gran manera del perfil de CO (ó de O) elegido, y por tanto, la magnitud de K es muy sensible a esta elección. Además, la forma del perfil vendrá dada por el denominador de (4.5) que depende de la abundancia relativa de CO (ó de O). Así, en principio, usando un perfil realístico de CO (ó de O) puede obtenerse

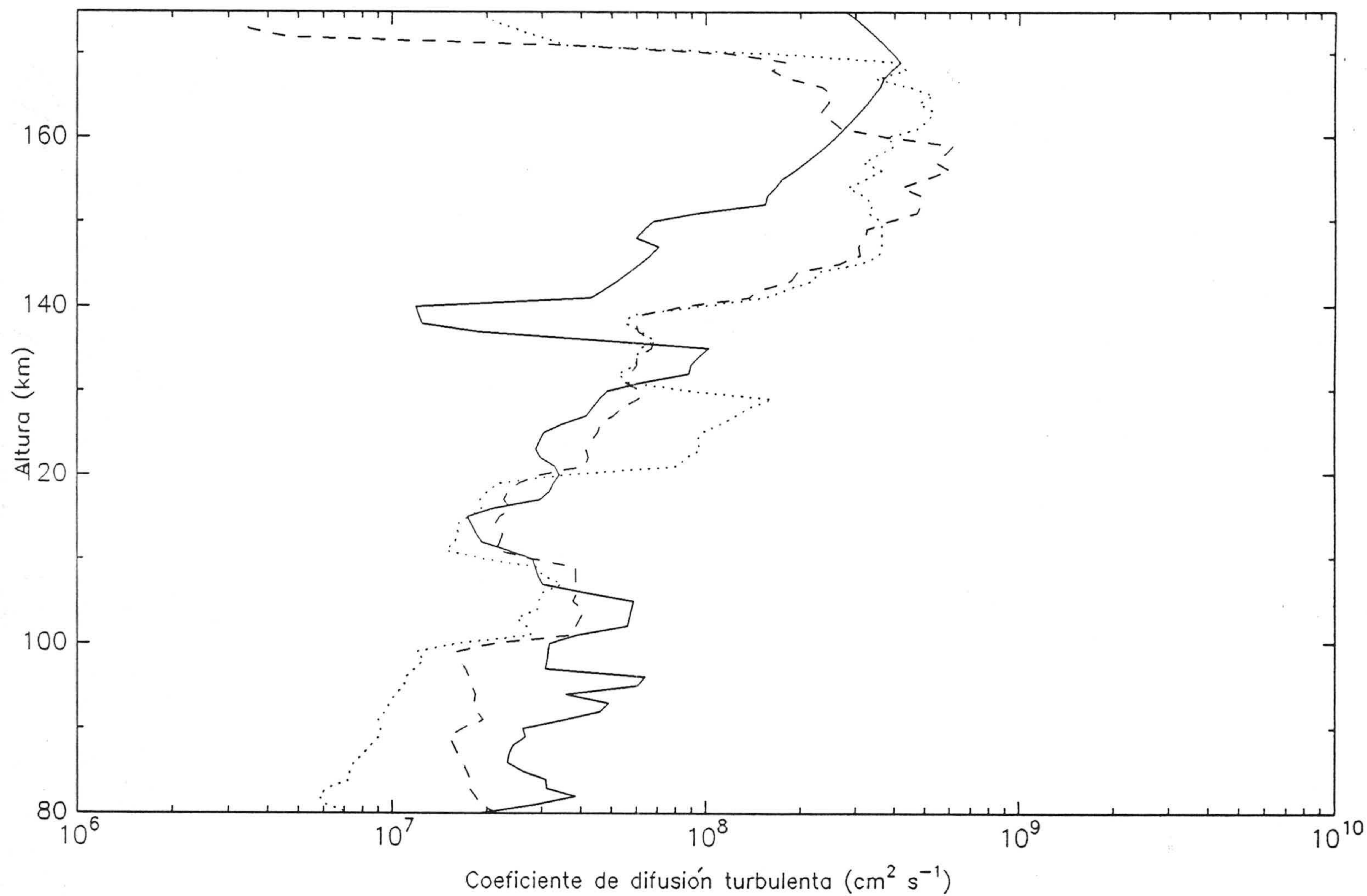


Fig. 4.11. Perfiles calculados del coeficiente de difusión turbulenta.

Línea continua: considerando abundancias de CO y temperatura de COSPAR;

Línea de puntos: considerando abundancias de CO y temperatura de VIKING 2;

Línea de trazos: considerando abundancias de O y temperatura de VIKING 2.

un perfil de K cuya forma sea más real que su valor absoluto. El hecho de que los perfiles obtenidos, usando CO y O muestren un buen acuerdo también en valor absoluto dá mayor confianza a los valores calculados.

Para el modelo hemos adoptado el perfil obtenido usando CO, por ser un elemento menos activo químicamente que el oxígeno y existir medidas experimentales que proporcionan su concentración en la media y alta atmósfera. A alturas inferiores a 90 km, se ha adoptado un valor de K constante e igual a $2.1 \times 10^7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Este valor se ha elegido de acuerdo con los distintos resultados experimentales y teóricos que indican que, para poder explicar los distintos fenómenos de la aeronomía de la baja atmósfera marciana, se requieren valores de K de $\sim 10^7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. En la figura (4.12) se muestra el perfil de K que se propone junto con otros utilizados por diversos autores para su comparación.

Hasta aproximadamente 130-140 km, la difusión turbulenta es el proceso de transporte predominante como puede verse en la figura (4.10). A ~ 160 -170 km la difusión molecular es el proceso más rápido lo que asegura la hipótesis de equilibrio difusivo en la frontera superior del modelo. El perfil de K obtenido muestra una forma típica con distintas capas turbulentas y sus valores absolutos están, en general, de acuerdo con los obtenidos por otros autores.

El perfil del coeficiente de difusión turbulenta tiene una influencia despreciable sobre las concentraciones de CO₂ y O₂ en todo el rango de alturas. Asimismo, los modelos fotoquímicos son relativamente insensibles a los valores de K en el rango 0-30 km. Parece claro, sin embargo, la existencia de procesos rápidos de mezcla a alturas mayores de 90 km con un valor efectivo para el coeficiente de difusión turbulenta mayor que $(2-3) \times 10^7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Kong y McElroy, 1977a; Krasitskii, 1978). En la baja atmósfera, una disminución de los valores de K conduce a un aumento en las concentraciones de CO y O₃, siendo el oxígeno atómico el constituyente más afectado aumentando su concentración en la región 70-110 km en hasta un orden de magnitud. Asimismo, las concentraciones de H₂ y H disminuyen, como consecuencia de un menor K en la baja atmósfera, y esta disminución es más drástica en

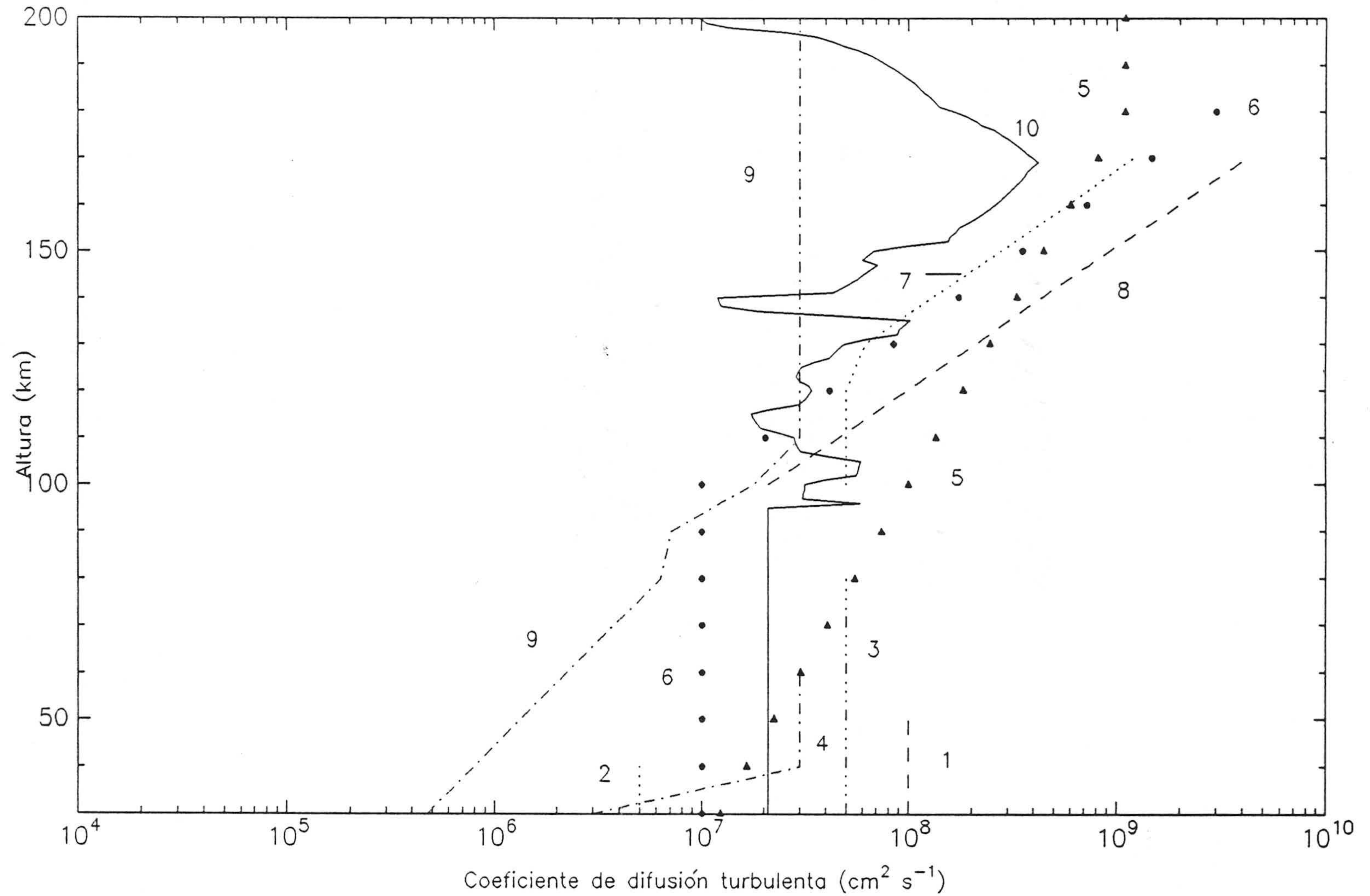


Fig. 4.12. Diferentes perfiles del coeficiente de difusión turbulenta.
1: McElroy y Donahue (1972); 2: Parkinson y Hunten (1972);
3: Zurek (1976); 4: Krasnopolsky y Parshev (1979);
5: Shimazaki (1981); 6: Shimazaki y Shimizu (1979);
7: Nier y col. (1976); 8: Nier y McElroy (1976);
8: Krasitskii (1978); 10: Este modelo.

las capas altas de la atmósfera. Por el contrario, si se consideran valores mayores de K en la alta atmósfera, las concentraciones de H_2 y H se ven seriamente afectadas para alturas mayores de 90 km, aumentando $[H_2]$ en casi dos órdenes de magnitud a 200 km si K aumenta en un factor 5 (Rodrigo y col., 1989a). En general, valores mayores de K a $z > 100$ km producen una disminución de las abundancias de O , CO y H en esta región hasta valores incompatibles con los resultados experimentales. Asimismo, el uso de valores pequeños de K en la media atmósfera produce una termosfera más seca, ya que el transporte hacia arriba de H_2O se ve afectado por los valores de K en la región de 80-110 km. En el capítulo 5 se realiza una discusión más detallada del efecto que tienen los procesos de transporte sobre los perfiles de concentración de los distintos constituyentes atmosféricos.

4.5. ESTABLECIMIENTO Y RESOLUCION DEL SISTEMA DE ECUACIONES.

Las ecuaciones de continuidad y movimiento, como vimos en el capítulo 2, vienen dadas por las expresiones:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = P_i - n_i l_i - \frac{\partial}{\partial z}(n_i v_i) \quad (4.7)$$

$$v_i = V_i^c - D_i \left(\frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{1 + \alpha_i}{T} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{H_i} \right) - K_z \left(\frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{H} \right) \quad (4.8)$$

El cálculo de las producciones y pérdidas específicas químicas, P_i y l_i , es obvio a partir del esquema fotoquímico expuesto en 4.2. El coeficiente de difusión térmica, α_i , es despreciable para todos los compuestos excepto para el hidrógeno atómico para el que toma el valor $\alpha_H = 0.4$. El cálculo de todos los coeficientes en (4.8) se realiza conforme a lo expuesto en el Capítulo 2, salvo el coeficiente de difusión turbulenta, ya discutido en 4.4.

Introduciendo ahora (4.8) en (4.7), se obtiene un sistema de ecuaciones diferenciales de segundo orden de tipo parabólico que, después de algunas operaciones, puede expresarse como:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = A_i \frac{\partial^2 n_i}{\partial z^2} + B_i \frac{\partial n_i}{\partial z} + C_i n_i + D_i \quad (4.9)$$

donde:

$$A_i = D_i + K$$

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

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

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

$$D_i = P_i$$

donde: el subíndice i denota al constituyente i , siendo $i = 1, \dots, 12$ para $O(^3P)$, $O(^1D)$, OH , HO_2 , O_3 , O_2 , H_2 , H_2O , H_2O_2 , CO_2 , CO y H respectivamente.

Las velocidades verticales medias podrán calcularse por:

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

Las ecuaciones en (4.9) son dependientes de la concentración, n_i , y además n_i puede encontrarse como parte del integrando en las expresiones de alguno de estos coeficientes. Así, en realidad, las ecuaciones a resolver forman un sistema de ecuaciones integro-diferenciales no lineales. Bajo las condiciones atmosféricas y si los pasos de tiempo de integración son suficientemente pequeños, es posible calcular estos coeficientes usando los perfiles de concentración calculados en un paso previo, mediante un proceso iterativo. Así, 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 la mayoría de los elementos, el sistema de ecuaciones puede resolverse por medio del algoritmo de Gauss que presentaremos en la Sección 4.5.3. Los intervalos de tiempo para la integración numérica deben ser más pequeños que cualquier tiempo característico de difusión o fotoquímico, pero este último es excesivamente pequeño en la baja atmósfera para algunos elementos, y por lo tanto un procedimiento de resolución general sistemático llevaría asociado un tiempo de cálculo demasiado grande. El problema puede, sin embargo, resolverse combinando la integración detallada de la ecuación de continuidad para los compuestos de vida larga, con condiciones de equilibrio fotoquímico para los de vida corta. En este sentido, una importante simplificación consiste en introducir las funciones oxígeno e hidrógeno impar, que contienen la suma de los oxígenos (hidrógenos) no estables.

$$\theta = [O(^3P)] + 3[O_3] \quad (4.10)$$

$$\mathfrak{R} = [OH] + [H] + [HO_2] \quad (4.11)$$

donde $[—]$ indica el número de partículas cm^{-3} del elemento considerado.

El resto de los compuestos conteniendo oxígeno o hidrógeno no tenidos en cuenta en estas funciones son compuestos de vida larga por lo que θ y \mathcal{R} serán estables al serlo la totalidad del oxígeno y del hidrógeno atmosférico.

De esta forma, el uso de un incremento de tiempo para la integración temporal no está limitado por la rápida variación química sufrida por estos constituyentes.

Por otra parte, la rápida variación con la altura de los tiempos de vida químicos del oxígeno y del hidrógeno atómicos (figuras 4.13a y 4.13b) determina la necesidad de realizar una distinción más precisa cuando se integran las ecuaciones. Así, se divide el rango total de alturas en distintas regiones, adoptando diferentes técnicas de integración de acuerdo con las diferentes situaciones físicas que estén presentes en ellas.

La integración se realiza en tres regiones, tanto en condiciones diurnas como nocturnas, analizando el comportamiento de cada constituyente en los distintos rangos de altura.

a) REGION 30-40 km.

En esta región, el oxígeno atómico está controlado por procesos fotoquímicos pues tiene un tiempo característico químico muy corto. Para determinar su concentración, utilizamos la función oxígeno impar, θ , que es estable y puede calcularse mediante el algoritmo de Gauss. Una vez calculado θ , conviene calcular en primer lugar la concentración del compuesto con un tiempo de vida químico mayor. Así, la concentración de oxígeno atómico puede determinarse teniendo en cuenta (4.10) y que las variaciones de ozono son debidas, fundamentalmente, a los procesos fotoquímicos al ser el tiempo característico fotoquímico del O_3 mucho más pequeño que los de difusión. Así,

$$[O] = \theta - \frac{3P_{O_3}}{l_{O_3}} \quad (4.12)$$

donde:

$$P_{O_3} = k_3[O][O_2][CO_2] \quad (4.13a)$$

$$l_{O_3} = k_4[O] + k_{10}[H] + k_{21}[HO_2] + J_3 + J_4 \quad (4.13b)$$

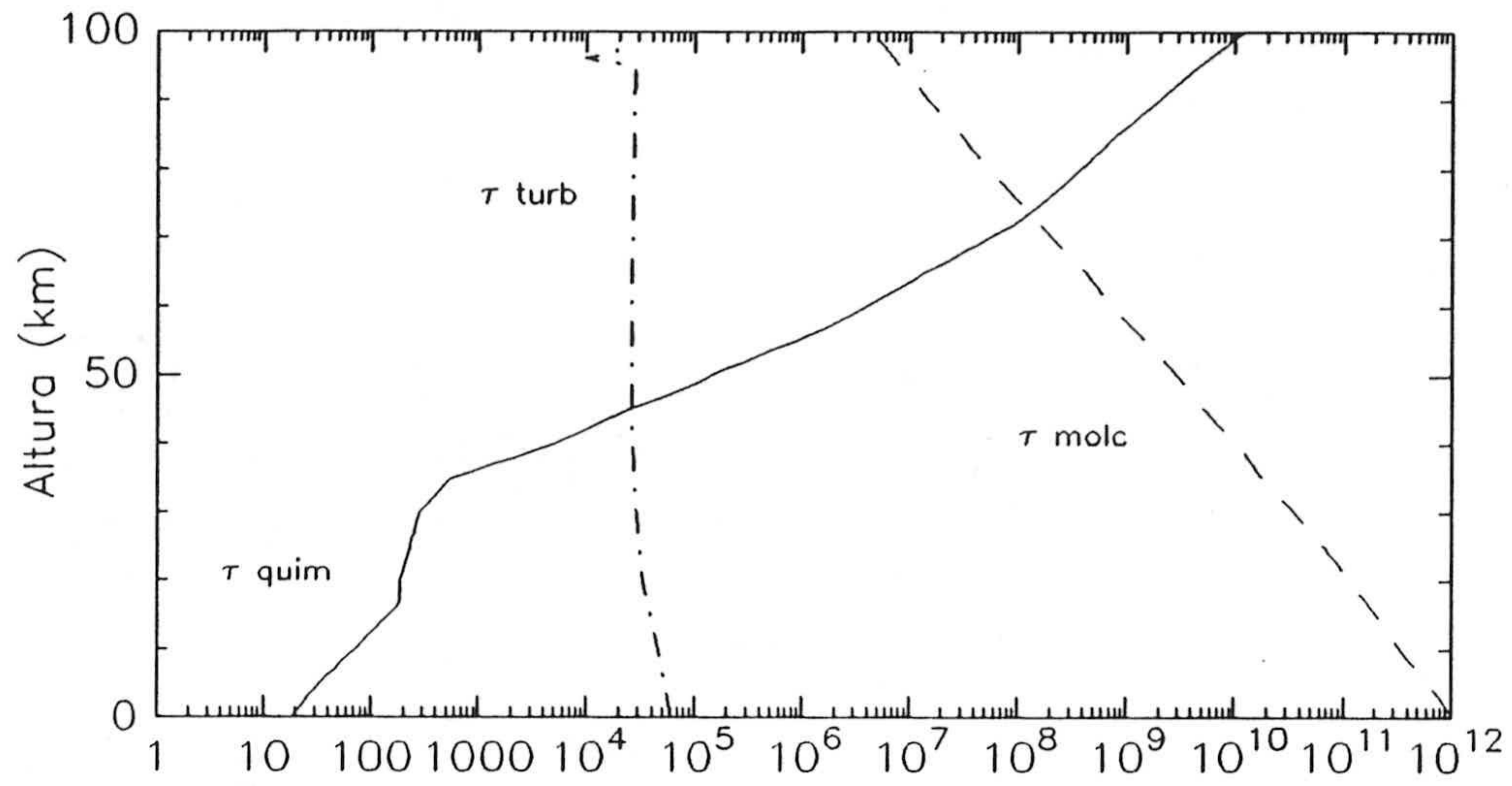


Fig. 4.13a. Tiempos de vida del Oxígeno atómico (s)

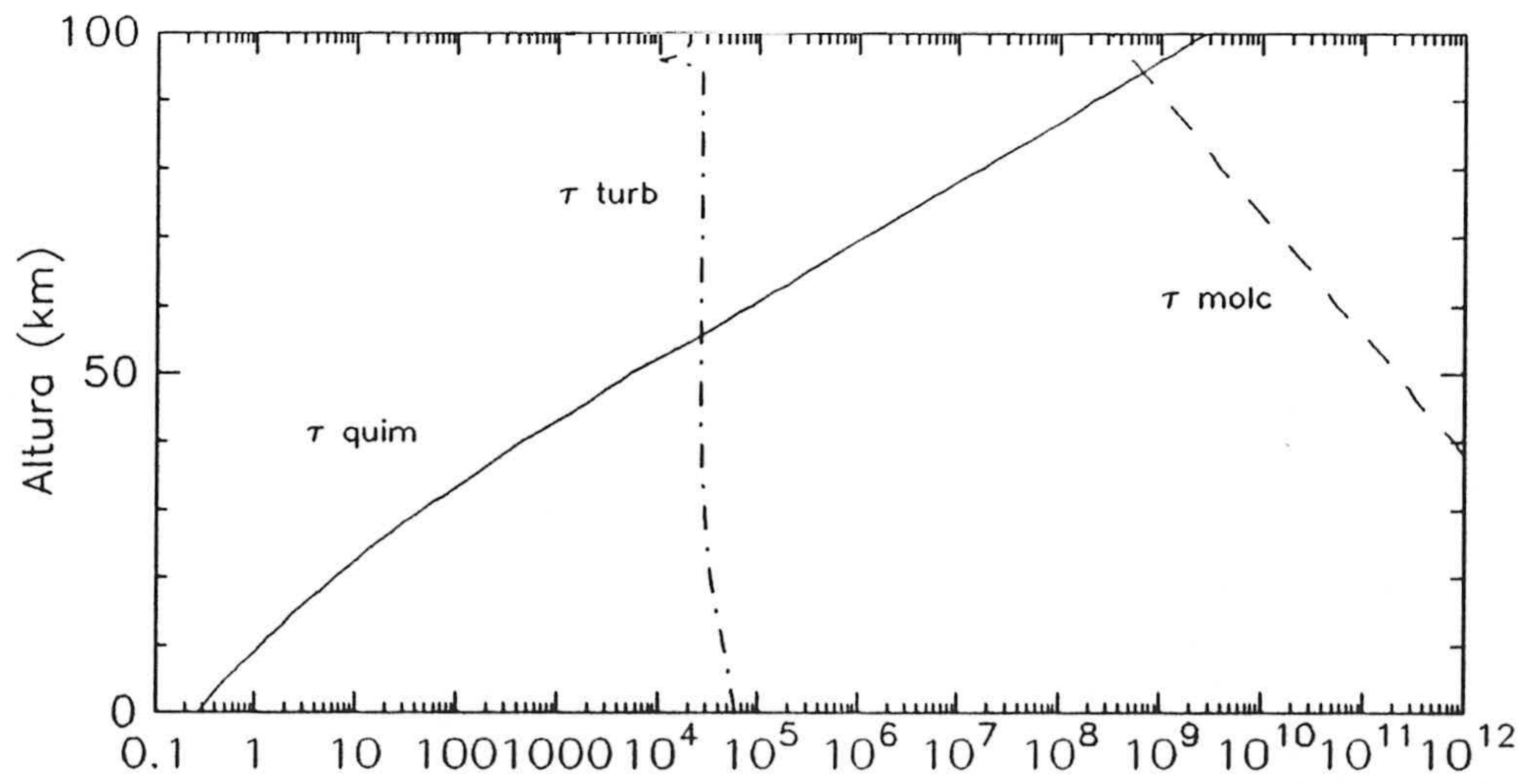


Fig. 4.13b. Tiempos de vida del Hidrógeno atómico (s)

son, respectivamente, la producción y pérdida específica química de ozono y cuyos valores pueden calcularse teniendo en cuenta los procesos fotoquímicos (tablas 4.1 y 4.2 de la sección 4.2) considerados en el modelo.

Finalmente, tras sencillas operaciones, se obtiene:

$$[O] = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (4.14)$$

donde :

$$a = k_4$$

$$b = J_3 + J_4 + k_{10}[H] + k_{21}[HO_2] + 3 k_3[O_2][CO_2] - k_4\theta$$

$$c = -\theta (J_3 + J_4 + k_{10}[H] + k_{21}[HO_2])$$

Evidentemente, de las dos soluciones reales que se obtienen, se toma exclusivamente la positiva.

El ozono se calcula mediante su ecuación de continuidad, pero dado que sus variaciones se deben a procesos fotoquímicos, pueden despreciarse los términos de transporte y obtener así la ecuación de su evolución química,

$$\frac{d[O_3]}{dt} = P_{O_3} - [O_3]l_{O_3},$$

que integrada tiene la expresión

$$[O_3] = [O_3]' \exp(-l_{O_3} \Delta t) + \frac{P_{O_3}}{l_{O_3}} (1 - \exp(-l_{O_3} \Delta t)) \quad (4.15)$$

donde: $[O_3]'$ es la concentración de ozono obtenida en un paso anterior en la integración temporal, Δt es el incremento de tiempo considerado, y P_{O_3} y l_{O_3} , definidos anteriormente, vienen expresados por las ecuaciones (4.13).

El $O(^1D)$, elemento no afectado por transporte, puede calcularse mediante su ecuación de equilibrio fotoquímico:

$$P_{O(^1D)} = [O(^1D)]l_{O(^1D)} \quad (4.16)$$

con:

$$P_{O(^1D)} = J_1[CO_2] + J_3[O_3] + J_5[O_2]$$

$$l_{O(^1D)} = k_6[CO_2] + k_7[H] + k_8[H_2O].$$

El oxígeno molecular es químicamente estable, y su concentración puede calcularse teniendo en cuenta la ecuación general y aplicando el algoritmo de Gauss.

Para los compuestos de hidrógeno, nos encontramos con una situación similar. El H_2 , H_2O y H_2O_2 tienen un tiempo de vida químico lo suficientemente grande como para que pueda realizarse la integración de sus ecuaciones mediante el algoritmo general. El hidrógeno atómico debe calcularse a partir de la función hidrógeno impar y de los elementos que la forman, HO_2 y OH . Al ser \mathfrak{R} una función estable, su distribución puede calcularse con el algoritmo de Gauss. Por otra parte, OH y HO_2 pueden considerarse en equilibrio fotoquímico debido a sus pequeños tiempos característicos fotoquímicos. Puesto que el hidrógeno atómico es el más abundante, conviene expresar $[OH]$ y $[HO_2]$ en función de $[H]$.

A partir de las tablas 4.1 y 4.2 de la sección 4.2, y tras un estudio de la importancia relativa de cada uno de los procesos fotoquímicos, se obtienen para las ecuaciones de equilibrio fotoquímico del H y del HO_2 las siguientes expresiones,

$$J_9[H_2O] + k_2[CO][OH] + k_7[O(^1D)][H_2] + k_{11}[O][OH] + k_{22}[H_2][OH] = [H](k_9[O_2][CO_2] + k_{10}[O_3]) \quad (4.17)$$

$$k_9[H][O_2][CO_2] = [HO_2](J_8 + k_{12}[O] + k_{21}[O_3]), \quad (4.18)$$

que permiten expresar OH y HO_2 en función de H .

La ecuación (4.17) nos permite obtener para $[OH]$ la expresión:

$$[OH] = [H] \frac{k_9[O_2][CO_2] + k_{10}[O_3]}{k_2[CO] + k_{11}[O] + k_{22}[H_2]} - \frac{J_9[H_2O] + k_7[O(^1D)][H_2] + k[CO_2^+][H_2]}{k_2[CO] + k_{11}[O] + k_{22}[H_2]} \quad (4.19)$$

y la ecuación (4.18) proporciona $[HO_2]$ directamente,

$$[HO_2] = [H] \frac{k_9[O_2][CO_2]}{J_8 + k_{12}[O] + k_{21}[O_3]}. \quad (4.20)$$

Substituyendo estas expresiones en la definición de la función hidrógeno impar, y tras realizar operaciones, se obtiene para el hidrógeno atómico

$$[H] = \frac{E(\mathfrak{R} + B)}{D + E(1 + C)} \quad (4.21)$$

donde:

$$\begin{aligned} A &= k_2[CO] + k_{11}[O] + k_{22}[H_2] \\ B &= (J_9[H_2O] + k_7[O(^1D)][H_2] + k[CO_2^+][H_2])/A \\ C &= (k_9[O_2][CO_2] + k_{10}[O_3])/A \\ D &= k_9[O_2][CO_2] \\ E &= J_8 + k_{12}[O] + k_{21}[O_3] \end{aligned}$$

El HO₂ y el OH, como hemos dicho anteriormente, se calculan a partir de su ecuación de equilibrio fotoquímico expresado por (4.20) para el HO₂ y para el OH por:

$$P_{OH} = [OH]l_{OH} \quad (4.22)$$

donde:

$$\begin{aligned} P_{OH} &= 2k_8[O(^1D)][H_2O] + k_7[O(^1D)][H_2] + k_{10}[H][O_3] + k_{12}[O][HO_2] + \\ &\quad 2k_{16}[H][HO_2] + k_{21}[HO_2][O_3] + 2J_7[H_2O_2] + J_8[HO_2] + J_9[H_2O] \\ l_{OH} &= k_2[CO] + k_{11}[O] + k_{13}[HO_2] + 2k_{18}[OH][CO_2] + k_{22}[H_2] + \\ &\quad k_{23}[H_2O_2] + k_{24}[O_3] + 2k_{25}[OH]. \end{aligned}$$

Para calcular [CO₂] y [CO], elementos químicamente estables, puede utilizarse el algoritmo de Gauss.

b) REGION 40-50 km.

En esta región, el tiempo de vida químico del oxígeno atómico es aproximadamente de una hora, por lo que el cálculo de su concentración puede realizarse directamente por la ecuación general.

Para los demás compuestos, se mantiene el mismo esquema de resolución que en la región anterior.

c) REGION 50-200 km.

Por las mismas razones, el tiempo de vida químico del hidrógeno atómico, permite ahora que pueda calcularse su concentración mediante el algoritmo general.

El esquema de resolución expuesto, es sólo válido durante el día, pues durante la noche la situación varía. Las reacciones químicas se vuelven menos activas, no existen procesos de fotodisociación, y, en general, el transporte ejerce una mayor influencia en la distribución de los elementos. Todo esto obliga a realizar un análisis diferente para condiciones nocturnas.

4.5.1. RESOLUCION DEL SISTEMA DE ECUACIONES EN CONDICIONES NOCTURNAS.

La química de los elementos varía sustancialmente después de la puesta de Sol debido, principalmente, a la ausencia de fotodisociación. Esto lleva asociado la ausencia de $O(^1D)$, así como la rápida desaparición de oxígeno atómico, ya que sus mecanismos de producción, fotodisociación del CO_2 y O_2 y desactivación colisional del $O(^1D)$, no son efectivos durante la noche. Como consecuencia, el ozono no tendrá pérdidas químicas importantes y su distribución se verá muy influenciada por los fenómenos de transporte.

Los compuestos de hidrógeno también se ven afectados. El OH comienza a desaparecer simultáneamente con el oxígeno atómico al no producirse fotodisociación ni existir $O(^1D)$ capaz de reaccionar con H_2O y H_2 para producir OH.

De la misma forma, el hidrógeno atómico, que se produce a través de reacciones que incluyen $O(^1D)$ y OH, irá disminuyendo hasta desaparecer durante la noche a alturas menores que 40 km.

Sin embargo, ya que las regiones consideradas vienen determinadas por las rápidas variaciones de oxígeno e hidrógeno atómico, éstas no sufren al-

teración en sus límites, pues no se producen cambios importantes en los procesos de pérdida de estos elementos.

Así, en la región entre 30 y 40 km, es posible suponer evolución química para el oxígeno atómico. Su ecuación de continuidad vendrá dada por:

$$\frac{\partial[O]}{\partial t} = P_O - [O]l_O$$

donde:

$$P_O = 0$$

$$l_O = k_1[CO][CO_2] + k_3[O_2][CO_2] + k_4[O_3] + 2k_5[O][CO_2] + k_{11}[OH] + k_{12}[HO_2] + k_{19}[H_2O_2]$$

Llamando ahora:

$$A = 2k_5[O][CO_2]$$

$$B = k_1[CO][CO_2] + k_3[O_2][CO_2] + k_4[O_3] + k_{11}[OH] + k_{12}[HO_2] + k_{19}[H_2O_2]$$

se obtiene:

$$\frac{\partial[O]}{\partial t} = -A[O]^2 - B$$

que una vez integrada proporciona el valor de la concentración de oxígeno atómico

$$[O] = \frac{B[O]' \exp(-B\Delta t)}{A[O]'(1 - \exp(-B\Delta t)) + B} \quad (4.23)$$

Conocida la concentración de oxígeno atómico, y haciendo uso de la definición de oxígeno impar, puede determinarse la concentración de ozono mediante la expresión:

$$[O_3] = \frac{\theta - [O]}{3} \quad (4.24)$$

Para el hidrógeno atómico también se considera evolución química

$$\frac{\partial[H]}{\partial t} = P_H - [H]l_H$$

donde la producción y pérdida específica química vienen dadas por:

$$P_H = k_2[CO][OH] + k_{11}[O][OH] + k[CO_2^+][H_2] \quad (4.25a)$$

$$l_H = k_9[O_2][CO_2] + k_{10}[O_3] \quad (4.25b)$$

y cuya integración proporciona la concentración de hidrógeno atómico como:

$$[H] = [H]' \exp(-l_H \Delta t) + \frac{P_H}{l_H} (1 - \exp(-l_H \Delta t)). \quad (4.26)$$

Las concentraciones de OH y HO₂ pueden determinarse haciendo uso de la función hidrógeno impar, y suponiendo equilibrio fotoquímico para OH

$$P_{OH} = [OH]l_{OH}$$

con:

$$P_{OH} = k_{10}[H][O_3] + k_{12}[O][HO_2] + 2k_{16}[H][HO_2] + k_{21}[O_3][HO_2]$$

$$l_{OH} = k_2[CO] + k_{11}[O].$$

El resto de las reacciones de pérdida de OH son despreciables a estas alturas (30 - 40 km) frente a los procesos 2 y 11 de la tabla 4.1 en sección 4.2.

Así, se obtiene la relación entre [OH] y [HO₂]:

$$[OH] = A[HO_2] + B \quad (4.27)$$

donde:

$$A = \frac{k_{12}[O] + 2k_{16}[H] + k_{21}[O_3]}{k_2[CO] + k_{11}[O]}$$

$$B = \frac{k_{10}[H][O_3]}{k_2[CO] + k_{11}[O]}.$$

Haciendo ahora uso de la definición de la función hidrógeno impar y substituyendo en ella la ecuación (4.27), se obtiene:

$$[HO_2] = \frac{\mathfrak{R} - [H] - B}{1 + A}. \quad (4.28)$$

Una vez determinada la concentración de HO₂, la concentración de OH puede calcularse mediante la ecuación (4.27).

La concentración del resto de los elementos, se calcula haciendo uso del algoritmo general.

A alturas mayores que 40 km, puede emplearse el esquema desarrollado para las condiciones diurnas, puesto que el oxígeno atómico ya no está ausente, y por lo tanto, OH y H estarán también presentes, dándose unas condiciones similares a las que se dan durante el día, a pesar de que no se produzca fotodisociación.

4.5.2. CALCULO DE LAS FUNCIONES OXIGENO E HIDROGENO IMPAR.

El cálculo de θ y \mathfrak{R} debe realizarse en la región 30-50 km. A estas alturas, el transporte se produce por difusión turbulenta siendo despreciable la difusión molecular. En estas condiciones, la ecuación general (4.9) se reduce a la expresión:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = P_i - n_i l_i + \frac{\partial}{\partial z} \left(K \frac{\partial n_i}{\partial z} + n_i \gamma \right) \quad (4.29)$$

donde:

$$\gamma = K \left(\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{H} \right)$$

En lo que sigue, notaremos por h_i y o_i el número de átomos de hidrógeno y oxígeno, respectivamente, que posee el compuesto i .

Puesto que la cantidad global de hidrógeno y oxígeno es estable, se verificará:

$$\sum_i h_i (P_i - n_i l_i) = 0$$

$$\sum_i o_i (P_i - n_i l_i) = 0$$

multiplicando (4.29) por h_i y sumando para todo i , se obtiene:

$$\sum_i h_i \frac{\partial n_i}{\partial t} = \sum_i h_i \frac{\partial}{\partial z} \left(K \frac{\partial n_i}{\partial z} + n_i \gamma \right). \quad (4.30)$$

Análogamente,

$$\sum_i o_i \frac{\partial n_i}{\partial t} = \sum_i o_i \frac{\partial}{\partial z} \left(K \frac{\partial n_i}{\partial z} + n_i \gamma \right). \quad (4.31)$$

En el modelo, los componentes de hidrógeno considerados son: H_2 ($i = 7$), H_2O ($i = 8$), H_2O_2 ($i = 9$) y \mathfrak{R} , por lo que la ecuación (4.30) puede reescribirse como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial t} + 2 \left(\frac{\partial [H_2]}{\partial t} + \frac{\partial [H_2O]}{\partial t} + \frac{\partial [H_2O_2]}{\partial t} \right) = \\ \frac{\partial}{\partial z} \left\{ K \left[\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial z} + 2 \left(\frac{\partial [H_2]}{\partial z} + \frac{\partial [H_2O]}{\partial z} + \frac{\partial [H_2O_2]}{\partial z} \right) \right] \right\} \\ + \frac{\partial}{\partial z} (\gamma (\mathfrak{R} + 2([H_2] + [H_2O] + [H_2O_2]))) . \end{aligned}$$

Substituyendo la ecuación (4.29) particularizada para H_2 , H_2O y H_2O_2 , se obtiene:

$$\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial z} + \gamma \mathfrak{R} \right) + R_{\mathfrak{R}} \quad (4.32)$$

donde

$$R_{\mathfrak{R}} = -2(P_{H_2} - [H_2]l_{H_2} + P_{H_2O} - [H_2O]l_{H_2O} + P_{H_2O_2} - [H_2O_2]l_{H_2O_2}).$$

Desarrollando la ecuación (4.32) se obtiene finalmente:

$$\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial t} = K \frac{\partial^2 \mathfrak{R}}{\partial z^2} + \left(\frac{\partial K}{\partial z} + \gamma \right) \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial z} + \frac{\partial \gamma}{\partial z} \mathfrak{R} + R_{\mathfrak{R}} \quad (4.33)$$

expresión análoga, en cuanto a la forma, a (4.9) y que, por lo tanto, puede integrarse por el procedimiento general.

De la misma forma, considerando los elementos que contienen átomos de oxígeno y despreciando los minoritarios, se obtiene, tras un desarrollo análogo al anterior, la ecuación:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = K \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \left(\frac{\partial K}{\partial z} + \gamma \right) \frac{\partial \theta}{\partial z} + \frac{\partial \gamma}{\partial z} \theta + R_{\theta} \quad (4.34)$$

donde:

$$\begin{aligned} R_{\theta} = -2(P_{O_2} - [O_2]l_{O_2}) - (P_{H_2O} - [H_2O]l_{H_2O}) - \\ 2(P_{CO_2} - [CO_2]l_{CO_2}) - (P_{CO} - [CO]l_{CO}). \end{aligned}$$

La ecuación (4.34) puede también integrarse mediante el algoritmo de Gauss.

4.5.3. SOLUCION NUMERICA.

El método básico consiste en remplazar las ecuaciones diferenciales por ecuaciones en diferencias finitas que se resuelven para el valor central.

Recordemos que el sistema de ecuaciones a resolver venía expresado por la ecuación (4.9). Para su solución, introducimos una malla bidimensional con pasos Δz fijo y Δt susceptible de modificación para conseguir la estabilidad. Las derivadas en t se substituyen por la diferencia finita

$$\frac{\partial n_{i,j}^k}{\partial t} = \frac{n_{i,j}^k - n_{i,j}^{k-1}}{\Delta t}$$

y las derivadas en z por

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

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

donde el índice i indica el compuesto a considerar, j la altura y el superíndice k el tiempo.

Substituyendo en la ecuación (4.9), se obtiene un sistema en diferencias implícito que representa a un tiempo k y 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, con respecto a la variable espacial, 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:

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

$$Y_{i,j} = C_{i,j} - \frac{1}{\Delta t} - \frac{2A_{i,j}}{(\Delta z)^2}$$

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

$$W_{i,j} = - \left(D_{i,j} + \frac{n_{i,j}^{k-1}}{\Delta t} \right)$$

El índice k aparece únicamente cuando corresponde a un tiempo distinto de k .

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 los intervalos Δz y Δt pueden escogerse libremente según los requerimientos de convergencia y estabilidad.

En la resolución del modelo, se ha utilizado un intervalo de integración en altura de 1 km, y un intervalo de tiempo de 15 minutos. Aunque Δt es pequeño, la solución numérica puede no ser estable, como ocurre en el caso de la salida y puesta de Sol. Entonces, es necesario usar intervalos de tiempo de amplitud variable que sean congruentes con los rápidos cambios que sufren las concentraciones de algunos compuestos debido al cambio brusco en las condiciones físicas. Cuando se produce una solución no estable, se rechazan los cálculos y se utiliza una malla más fina, dividiendo el paso de tiempo de

integración automáticamente por un factor 10 tantas veces como sea necesario hasta que se alcance de nuevo la estabilidad.

4.5.4. 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 en la 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 están restringidas a compuestos minoritarios, nos permite elegir la frontera superior a 200 km, adoptando a esta altura la condición de equilibrio difusivo para $O(^3P)$, O_2 , H_2O , H_2 , H_2O_2 , CO y CO_2 . Como ya mencionamos en el Capítulo 2, esto significa que los flujos de estos constituyentes se consideran nulos y su concentración viene dada por la ecuación (2.46).

Para tener en cuenta el escape atmosférico, se ha supuesto para el hidrógeno atómico una velocidad de escape de acuerdo con la fórmula de Jeans, que reproduce los flujos de H estimados a partir de las medidas de los MARINER (p.ej., Barth y col., 1972; Anderson, 1974; Lewis y Prinn, 1984)

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

donde todos los símbolos tiene su significado habitual.

El escape no-térmico del oxígeno atómico no se ha incluido directamente. No obstante, el propio modelo genera el flujo mencionado, no produciéndose variación apreciable en los resultados cuando se impone como condición frontera superior.

Los constituyentes $O(^1D)$, OH , HO_2 y O_3 se calculan bajo la hipótesis de equilibrio fotoquímico a cualquier altura, o haciendo uso de las definiciones de las funciones hidrógeno y oxígeno impar, por lo que no se requiere para ellos

ninguna otra condición. Además, a estas alturas (200 km) estos elementos, salvo $O(^1D)$, prácticamente han desaparecido y no tienen la menor influencia.

En el límite inferior, se considera que los compuestos O_2 , CO_2 , H_2O , H_2O_2 y H_2 están completamente mezclados con razones de mezcla que vienen dadas por los perfiles de concentración inicialmente considerados. Para las funciones oxígeno e hidrógeno impar, se considera como condición frontera superior (a 40 y 50 km, respectivamente) su propia definición. Como condición frontera inferior (a 30 km) se adopta la condición de mezcla siguiendo el formalismo usado por Battaner (1975) y Rodrigo y col. (1981). Así, se considera para el hidrógeno y el oxígeno impar

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\mathcal{R}}{n} \right) = 0; \quad \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\theta}{n} \right) = 0,$$

o lo que es lo mismo

$$\left(\frac{\mathcal{R}}{n} \right)_{30 \text{ km}} = \left(\frac{\mathcal{R}}{n} \right)_{31 \text{ km}}; \quad \left(\frac{\theta}{n} \right)_{30 \text{ km}} = \left(\frac{\theta}{n} \right)_{31 \text{ km}},$$

donde n es el número total de partículas.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, O_3 , HO_2 , H y $O(^1D)$ se suponen en equilibrio fotoquímico durante el día, no necesitándose condiciones límite para $O(^3P)$, OH y CO .

Durante la noche, se supone evolución química para $O(^3P)$ y H , y equilibrio fotoquímico para $O(^1D)$ y OH , no necesitándose condición límite para O_3 , HO_2 y CO .

Es necesario también imponer condiciones límite en el tiempo. Así, a partir de unos perfiles iniciales, los cálculos se realizan hasta que se obtiene una solución estable con un periodo de un día. En nuestro caso, se llega a esta solución tras 8 días de integración. La elección de los perfiles iniciales es bastante arbitraria. En general, se elige un perfil calculado previamente mediante un modelo estacionario. Puesto que la resolución del modelo se realiza a través de un proceso iterativo, la elección de estos perfiles no tiene en la práctica ninguna influencia sobre los perfiles calculados. Sólo influyen

realmente las condiciones frontera impuestas. En este modelo, se han tomado como perfiles iniciales los recomendados por COSPAR, basados en el modelo estacionario de McElroy y col. (1977) para explicar las observaciones de las sondas VIKING 1 y 2. El perfil de dióxido de carbono ionizado se ha tomado del obtenido a partir de las medidas del Viking 1 (Hanson y col., 1977).

5. ANALISIS DE LOS RESULTADOS

5.1. COMPONENTES MAYORITARIOS (CO₂, CO y O₂).

Desde las primeras medidas de radio-ocultación llevadas a cabo por el MARINER 4 (Kliore y col., 1967), para derivar la densidad, la presión y la temperatura atmosférica, se conoce que la atmósfera de Marte está casi enteramente constituida por dióxido de carbono. Estos resultados fueron confirmados posteriormente por medidas directas efectuadas por el MARS 6 (Avduevsky y col., 1975; Kerzhanovich, 1977) y por las sondas VIKING 1 y 2 (Seiff y Kirk, 1977). La figura 5.1 muestra la variación con la altura, a mediodía y a medianoche, de la concentración de los constituyentes atmosféricos mayoritarios CO₂, CO y O₂ obtenida en este modelo. A partir de ~ 120 km los perfiles muestran una forma muy regular con características propias de una situación de equilibrio difusivo. En la baja atmósfera, la distribución de CO₂ y O₂ viene principalmente determinada por los procesos de mezcla hasta los ~ 100 km, con abundancias relativas prácticamente constantes con la altura y con valores 0.98 y 1.6×10^{-3} , respectivamente. En la misma figura se muestran los perfiles experimentales obtenidos por la sonda VIKING 1 mediante espectrómetros de masa entre 115 y 200 km. Como ya se ha mencionado, estas medidas se realizaron con una temperatura termosférica inusualmente baja, $T_{\infty} = 180$ K. Un aumento en la temperatura de la alta atmósfera llevaría asociado un aumento en la concentración de CO₂. Kong y McElroy (1977a) han estudiado la influencia de T_{∞} sobre la concentración de los constituyentes atmosféricos. Así, cuando T_{∞} varía de 265 K a 315 K se produce un aumento en un factor 1.4 en la concentración de CO₂ a 200 km de altura. Este factor aumenta hasta alcanzar el valor 2.4 si T_{∞} varía desde 265 K hasta los 415 K. A mediodía, el valor de T_{∞} usado en el modelo es de 377 K, cerca de 200 K mayor que la medida por VIKING 1, lo que podría explicar las discrepancias entre las medidas realizadas de la concentración de CO₂ por VIKING 1 y los perfiles calculados en este modelo.

El perfil con la altura de la densidad de CO₂ fué deducido por Krasnopolsky (1975) a partir de medidas de bandas (entre 300 y 350 nm) del CO₂⁺ en el *dayglow* marciano con los espectrómetros UV a bordo de los MARINER

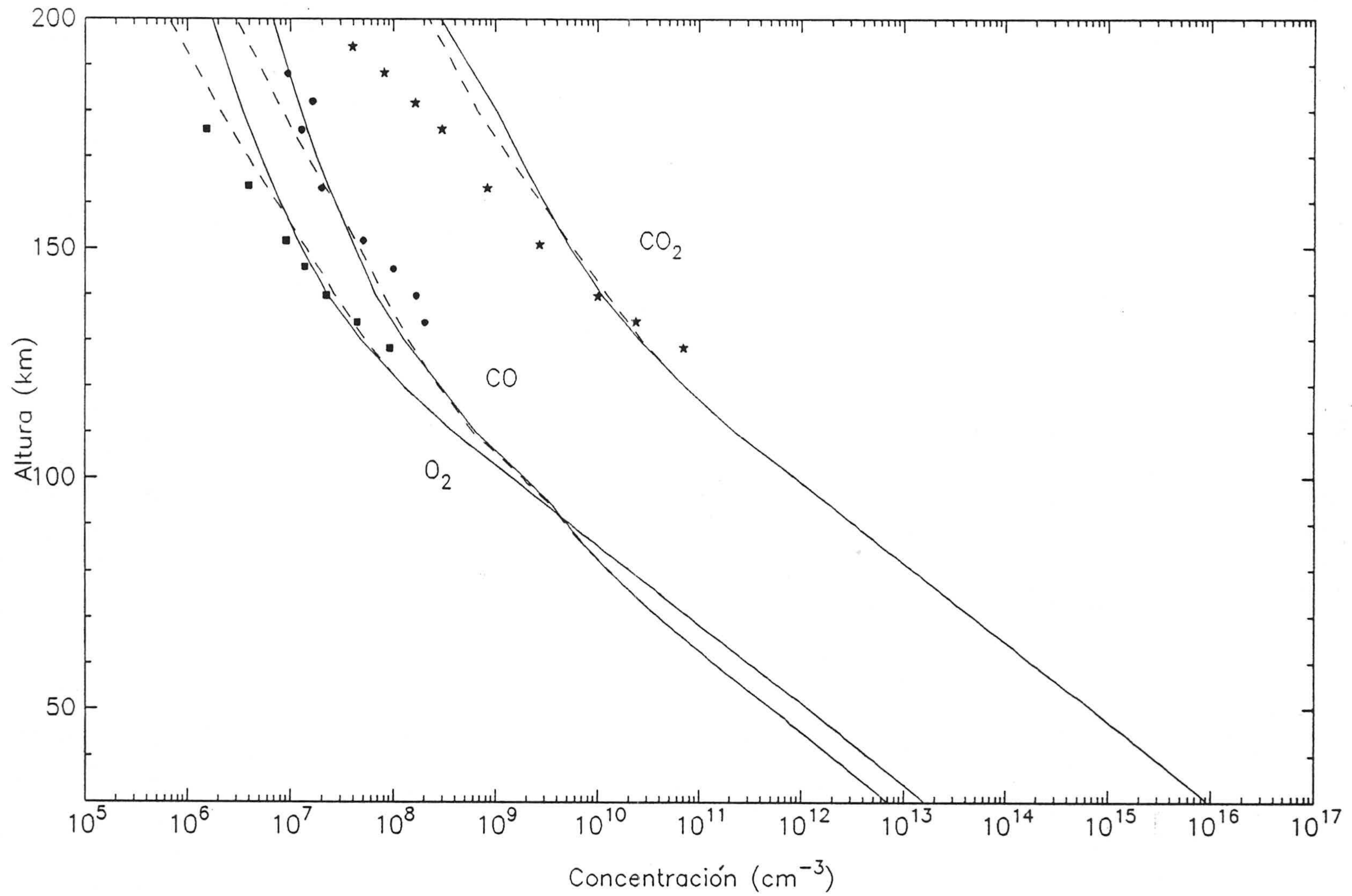


Fig. 5.1. Perfiles de concentración de los compuestos mayoritarios. Simbolos: Viking 1; Este modelo. Líneas continuas: mediodía; Líneas a trazos: medianoche.

6 y 7. Con las mismas sondas, Fjeldbo y col. (1970) obtuvieron densidades de CO_2 a partir de la densidad electrónica deducida de medidas de radio-ocultación. Las concentraciones calculadas por ambas técnicas muestran un buen acuerdo, alcanzando la concentración de CO_2 los valores 6.8×10^{10} y $3.1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ a 120 y 200 km, respectivamente. Estos valores son marcadamente similares a los que predice el modelo a mediodía de 7.2×10^{10} y $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ a las mismas alturas. El modelo predice una concentración mayor, en un factor 1.4, al mediodía que a medianoche a 200 km de altura, lo que está en consonancia con una menor temperatura exosférica durante la noche. La ausencia de fotodisociación de CO_2 durante la noche es, por otro lado, compensada por una inversión en el flujo de difusión vertical, siendo éste hacia capas superiores durante el día.

La detección espectroscópica desde tierra del oxígeno molecular en Marte sólo puede realizarse mediante la observación del Sistema Atmosférico y del Sistema Infrarrojo Atmosférico del O_2 centrados en 762 nm y $1.27 \mu\text{m}$, respectivamente. Barker (1972) detectó O_2 a partir de la observación de líneas muy débiles de absorción que presentan un desplazamiento Doppler con respecto a las fuertes líneas telúricas del O_2 en la banda de 762 nm. Las observaciones se realizaron con un espectrógrafo Coudé en el Observatorio McDonald en diciembre de 1971, deduciéndose una abundancia relativa de O_2 en la baja atmósfera de $\sim 1.3 \times 10^{-3}$ (Carleton y Traub, 1972). Recientemente, Trauger y Lunine (1983) han deducido, con la misma técnica, un valor de 1.1×10^{-3} . El modelo predice una abundancia relativa de O_2 constante con la altura hasta ~ 120 km y con un valor de 1.6×10^{-3} tanto a mediodía como a medianoche, confirmando que son los procesos de mezcla los que determinan, fundamentalmente, la distribución de O_2 en la baja y media atmósfera. Por medio de los espectrómetros de masas a bordo de las sondas VIKING 1 y 2 se ha evaluado una abundancia relativa de O_2 de $(1-4) \times 10^{-3}$ (Owen y col., 1977). El modelo aquí desarrollado proporciona un valor de la abundancia relativa de O_2 a 140 km de 2×10^{-3} a mediodía, lo que concuerda con el estimado experimentalmente por las sondas VIKING (Nier y col., 1976). El perfil de O_2 calculado (ver fig. 5.1) muestra un excelente acuerdo, en todo el rango de alturas considerado, con los resultados experimentales obtenidos así

como con otros modelos teóricos realizados por otros autores (p.ej., McElroy y col., 1977; Krasitskii, 1978) quienes también predicen una abundancia relativa de 1.6×10^{-3} en la baja y media atmósfera.

Como ya se ha expuesto anteriormente, los ciclos con óxidos de nitrógeno pueden considerarse despreciables en la producción de O_2 . En la baja atmósfera, el O_2 se forma principalmente por oxidación de las moléculas de hidroxilo ($O + OH$, reacción 5 en Tabla 4.1). Los procesos de pérdida predominantes son la fotodisociación directa y la indirecta vía fotodisociación de HO_2 y H_2O_2 (ya discutidas en la Sección 4.2), siendo la recombinación con oxígeno atómico para formar ozono ($O + O_2 + M$, reacción 3 en Tabla 4.1) y con hidrógeno atómico ($H + O_2 + M$, reacción 9 en Tabla 4.1) los principales mecanismos de pérdida durante la noche. Así, aunque un aumento de hidrógeno impar lleva asociado una menor formación de ozono, conlleva también una mayor pérdida de O_2 , lo que redundaría en densidades mayores de oxígeno atómico y, en consecuencia, de O_3 .

En las capas superiores, una menor temperatura exosférica lleva asociada, como en el caso de CO_2 , una disminución en la concentración de O_2 , como ya analizaron Kong y McElroy (1977a). Aunque durante el día existe una importante pérdida de O_2 debido a fotodisociación, ésta es compensada por transporte vertical de O_2 desde capas inferiores, con un flujo de $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 80 km, para mantener la concentración de O_2 de acuerdo con una situación de equilibrio difusivo. Durante la noche, los procesos químicos en las capas bajas son los únicos responsables de la pérdida de O_2 y la difusión molecular actúa, en este caso, transportando O_2 desde las capas superiores. Por otra parte, las variaciones de hasta un orden de magnitud en el perfil del coeficiente de difusión turbulenta tienen una influencia despreciable sobre los perfiles de concentración de CO_2 y O_2 (Rodrigo y col., 1989a), incluso en aquellas regiones, entre 30 y 120 km, en las que predominan los procesos turbulentos.

Es importante también hacer notar que el modelo predice que las concentraciones de O_2 y CO se igualan a ~ 90 km de altura, coincidiendo con los cálculos de Kong y McElroy (1977a) y con las estimaciones de los datos

proporcionados por los VIKING 1 y 2 (Nier y McElroy, 1977).

El desarrollo de la espectroscopía de alta resolución en el infrarrojo cercano en las últimas décadas ha permitido el estudio de la atmósfera de Marte con instrumentación en tierra. Connes y col. (1969) y Kaplan y col. (1969) obtuvieron una abundancia relativa de CO de $(8 \pm 3) \times 10^{-4}$ a partir de espectros de algunas líneas de las bandas de vibración-rotación del CO centradas en $2.25 \mu\text{m}$ y $1.58 \mu\text{m}$. Posteriormente, Good y Schloerb (1981) dedujeron una razón de mezcla media para el CO de $(3.2 \pm 1.1) \times 10^{-3}$ a partir del estudio de la transición rotacional $\text{CO}(J = 1 \rightarrow 0)$ en 2.6 mm . Estos autores sugirieron, para explicar la discrepancia encontrada con los valores deducidos mediante espectroscopía infrarroja, la posibilidad de una variación en la abundancia de CO con un periodo de años. Sin embargo, Clancy y col. (1983), teniendo en cuenta todas las medidas analizadas en el rango de las microondas, concluyeron que las incertidumbres experimentales son demasiado grandes como para definir la tendencia de la abundancia de CO y, consecuentemente, el estudio de los espectros en microondas del CO no constituye la mejor herramienta para medir las variaciones de CO en la atmósfera de Marte.

Tras la detección de la línea de CO en 115 GHz en el espectro de Marte, Kakar y col. (1977) indicaron que ésta se origina a alturas comprendidas entre la superficie y 50 km , encontrando un mejor ajuste entre las observaciones y los perfiles teóricos de la línea si se considera una abundancia relativa de CO de 1.9×10^{-3} y una temperatura base de 200 K . El factor de error más importante en la interpretación de estas medidas es el debido a la incertidumbre existente en el valor de la temperatura, de $\sim 20 \text{ K}$, que se corresponde con una incertidumbre de $\sim \pm 70\%$ en la abundancia de CO. Teniendo en cuenta todas las indeterminaciones presentes en las medidas de Kakar y col. (1977), la incertidumbre en la abundancia relativa de CO inferida es aproximadamente de un factor 2. La medida de la concentración de CO por medio de espectrómetros de masa es muy difícil debido a que las señales provenientes del CO están "solapadas" con señales debidas a N_2 e incluso a CO_2 . Basándose en medidas espectroscópicas y con espectrómetros de masa a bordo de los VIKING 1 y 2, Owen y col. (1977) dedujeron una

razón de mezcla para el CO en la baja atmósfera de 7×10^{-4} . Nier y McElroy (1977) obtuvieron las densidades de N_2 y CO a partir de la solución simultánea del par de ecuaciones correspondientes a los números atómicos 28 y 14 incorporando en ellas todas las fuentes conocidas de señal. Así, dedujeron una abundancia relativa de CO de $(0.4-1.4) \times 10^{-2}$ a los ~ 125 km de altura. La concentración relativa de CO obtenida en este modelo en la baja atmósfera es de 7.3×10^{-4} , valor más próximo al obtenido mediante espectroscopía infrarroja y con espectrómetros de masa que mediante el análisis de los espectros en microondas. A 100 km, el modelo proporciona una abundancia relativa de CO de 2.17×10^{-3} coincidiendo con el obtenido por Clancy y col. (1983) de $(2 \pm 1) \times 10^{-3}$. A 125 km, el resultado obtenido, de 4.5×10^{-3} , se encuentra dentro de los límites deducidos por Nier y McElroy (1977).

Por otra parte, Thomas (1971) a partir de consideraciones teóricas sobre la banda caliente de emisión y la de absorción fría de CO a 151 nm, obtuvo una razón de mezcla de 3×10^{-3} a 135 km. Posteriormente, cálculos más precisos llevados a cabo por Krasnopolsky (1981), sobre esta misma banda y utilizando los datos de autoabsorción de Mumma y col. (1975), condujeron a un valor de $\sim 10 \times 10^{-3}$. El valor intermedio aquí propuesto de 6×10^{-3} a 135 km se encuentra dentro de los límites de error de ambas determinaciones. El valor para la razón de mezcla en el máximo ionosférico para el CO coincide con el de la razón de mezcla calculada para el oxígeno atómico por Strickland y col. (1973), y concuerda con las predicciones del modelo con abundancias relativas a 130 km de 5.3×10^{-3} y 5×10^{-3} para O y CO, respectivamente.

Dado que CO y O son los productos de la fotodisociación del CO_2 , y dado que el oxígeno atómico tiende a recombinarse predominantemente como O_2 , en ausencia de mecanismos competitivos, deberían existir unas abundancias de CO y O_2 en Marte mayores que las medidas experimentalmente. Esta relación entre CO y O_2 , así como los resultados teóricos que indican para el O_2 una variación estacional (Hunten, 1974), sugiere la posibilidad de existencia de variaciones similares en la concentración de CO. Así, se hace muy necesario la realización de nuevas observaciones de O_2 que servirán para testar la fotoquímica atmosférica considerada, así como la existencia real de la variación temporal ya mencionada de CO. Por otra parte, como ya hemos

discutido, una mezcla turbulenta con menor intensidad en la baja atmósfera lleva asociada un aumento en la concentración de CO. La presencia de una fuerte turbulencia en Marte junto con los procesos de recombinación de CO y O para regenerar el CO₂, con compuestos de hidrógeno impar actuando como catalizadores, conduce a unas abundancias de CO menores del 1% de acuerdo con las observaciones. A alturas superiores a 100 km, sin embargo, valores mayores del coeficiente de difusión turbulenta producen una disminución en la concentración de CO hasta alcanzar valores incompatibles con los resultados experimentales. Por otro lado, para compensar la pérdida química neta de CO en la baja atmósfera (ver fig. 4.1), es necesario un flujo vertical neto hacia abajo de CO del orden de $10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 160 km, flujo predicho por el modelo teniendo en cuenta el coeficiente de difusión turbulenta propuesto.

5.2. COMPUESTOS DE HIDROGENO.

La distribución con la altura de la concentración de los compuestos de hidrógeno para mediodía y medianoche se muestra en las figuras 5.2 y 5.3. Los perfiles presentan variaciones día-noche apreciables en el caso de los componentes activos, OH, H y HO₂, es decir, en las especies impares. La concentración de estos constituyentes disminuye considerablemente durante la noche, haciéndose ésta prácticamente nula en el caso del hidrógeno atómico y del hidroxilo cerca del límite inferior del modelo a 30 km. La concentración de H₂O₂ se mantiene constante con una ligera variación día-noche en las capas bajas de la atmósfera. Para el resto de los compuestos de vida larga, H₂ y H₂O, se obtiene, tanto para el caso nocturno como para el diurno, una distribución uniforme, con aproximadamente la misma escala de altura en la homosfera y de acuerdo con su escala de altura individual en la heterosfera.

A pesar de su influencia en la fotoquímica marciana, la abundancia de estos compuestos no ha sido medida experimentalmente, excepción hecha de la columna de vapor de agua y de estimaciones indirectas del flujo de

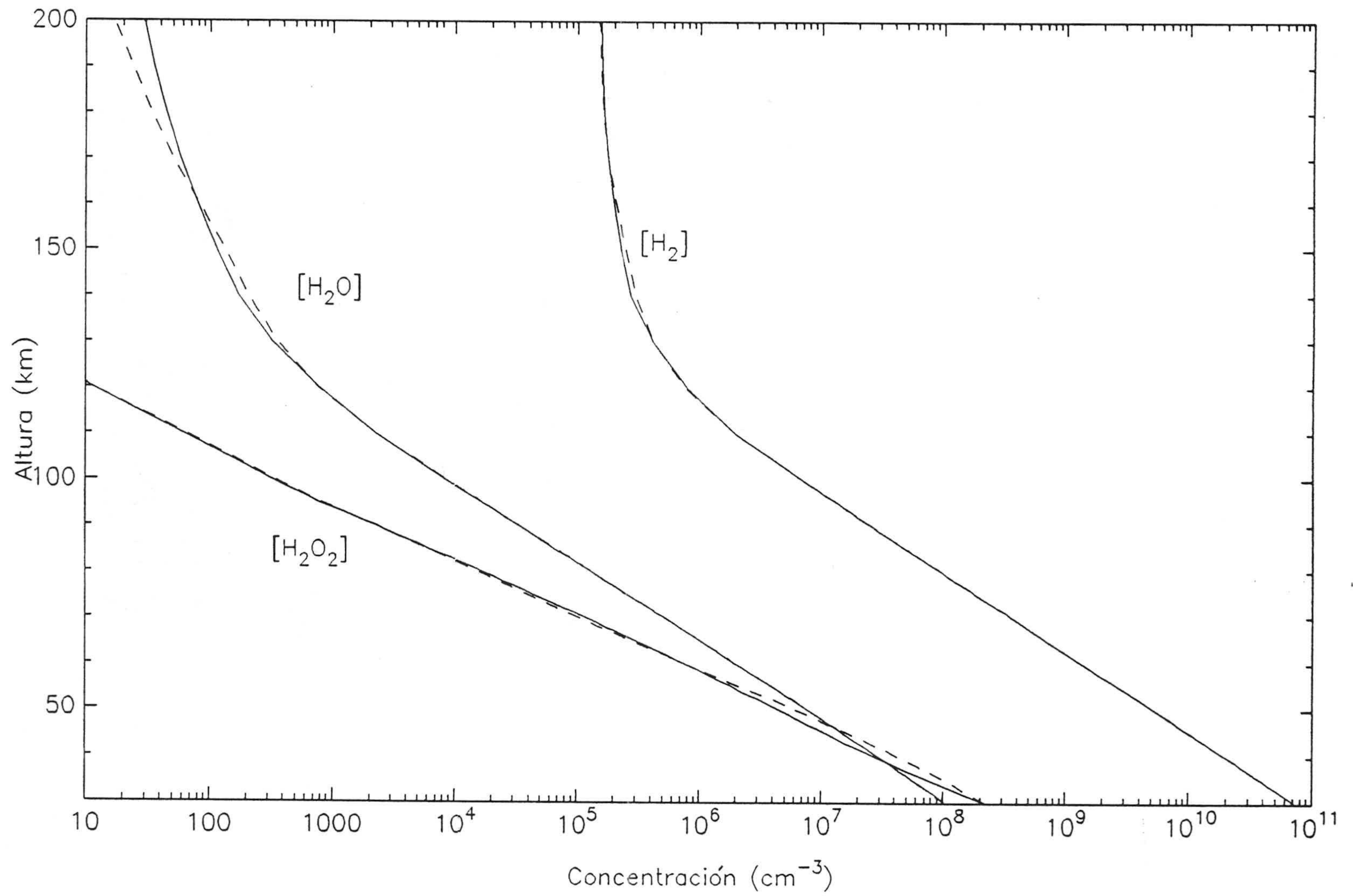


Fig. 5.2. Perfiles de concentración de los compuestos de hidrógeno par obtenidos en el modelo. Línea continua: mediodía; Línea a trazos: medianoche.

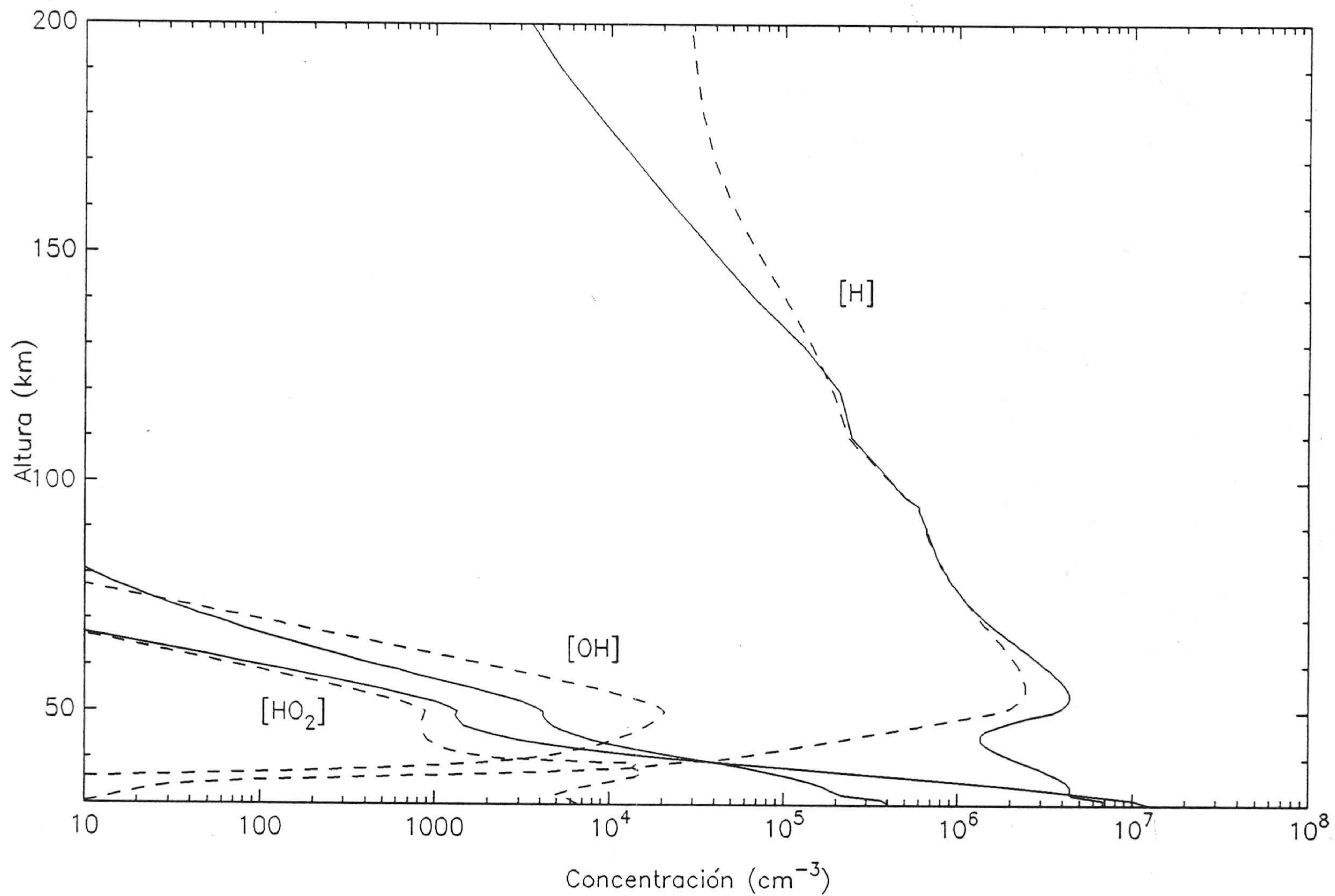


Fig. 5.3. Perfiles de concentración de los compuestos de hidrógeno impar obtenidos en el modelo. Línea continua: mediodía; Línea a trazos: medianoche.

hidrógeno. Por esta razón, los resultados aquí obtenidos no pueden compararse mas que con otras predicciones teóricas. No obstante, estos resultados pueden analizarse globalmente y de una forma cualitativa para poder así evaluar la validez del modelo. En general, la distribución de los compuestos de hidrógeno depende principalmente de los procesos fotoquímicos considerados, y de los procesos de mezcla turbulenta. Por lo tanto, las diferencias observadas con respecto a otros modelos, cuantitativamente hablando, pueden atribuirse a las diferencias existentes en los valores utilizados para los distintos coeficientes de reacción y para el coeficiente de difusión turbulenta, así como al distinto tratamiento desarrollado para los procesos fotoquímicos.

De los compuestos de hidrógeno, el H_2 es el compuesto mayoritario en todo el rango de alturas. Se forma en la baja atmósfera como resultado de la interacción entre los productos resultantes de la fotodisociación de H_2O y CO_2 ($H + HO_2$, reacción 14 en Tabla 4.1), siendo transportado hacia las capas superiores donde sufre disociación molecular por reacciones con compuestos iónicos (principalmente con CO_2^+ , reacción 24 en Tabla 4.1). El resto, se disocia como resultado de la reacción con $O(^1D)$. El balance de estos procesos da una abundancia relativa de H_2 de $\sim 10^{-5}$ en buen acuerdo con las estimaciones de Anderson (1974). El modelo predice para este flujo vertical de hidrógeno molecular hacia capas superiores un valor de $\sim 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 70-80 km y una razón de mezcla de $\sim 8 \times 10^{-6}$. El H_2 se distribuye uniformemente, con razón de mezcla constante, hasta ~ 100 km. A alturas superiores, la abundancia relativa aumenta hasta alcanzar el valor 40×10^{-6} , disminuyendo el flujo hasta valores próximos a $10^7 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. En todo el intervalo de alturas considerado, existe un flujo hacia capas superiores de H_2 acoplado a un flujo, mayor en valor absoluto, de hidrógeno atómico hacia capas inferiores hasta los ~ 130 km. A partir de esta altura el flujo de H se invierte, escapando parte del hidrógeno atómico. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en el modelo de superficie pasiva de Kong y McElroy (1977a) quienes determinaron unos valores para la abundancia relativa y para el flujo de H_2 de 8.3×10^{-6} y $1.2 \times 10^7 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Asimismo, nuestros resultados están de acuerdo con los deducidos por Anderson (1974) para ajustar los datos obtenidos de la emisión en Lyman- α

por los MARINER 6 y 7 y que proporcionan una abundancia relativa de H_2 en la media atmósfera (a alturas superiores a 80 km) de $\sim 20 \times 10^{-6}$ y un flujo de $3 \times 10^7 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, aunque en esos cálculos se utilizaron valores sobreestimados tanto para el coeficiente de difusión turbulencia como para la concentración de CO_2^+ . Por otra parte, Lindner (1988) obtuvo, a partir del análisis de la variación de ozono, un límite superior para la abundancia relativa de H_2 de 50×10^{-6} . Asimismo, Liu y Donahue (1976) obtuvieron en su modelo una razón de mezcla de H_2 de 11×10^{-6} y un valor en el tope de la atmósfera (200 km) para $[H_2]$ de $1.4 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$, valor similar al obtenido en este modelo de $1.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ y que no sobrepasa la cota estimada por Moos (1974) quien evaluó, debido a la ausencia de la emisión ultravioleta de H_2 , un valor máximo a 250 km de $2.7 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$.

El vapor de agua es, junto con el ozono, el componente atmosférico más variable, aunque su variabilidad se debe a fenómenos diferentes. Así, la del O_3 es de naturaleza fotoquímica y la del H_2O resulta de la fuerte dependencia del vapor de agua saturado de la presión y temperatura atmosférica. Desde el descubrimiento de la existencia de vapor de agua en Marte con instrumentación en tierra mediante el análisis de la banda en 820 nm (Spinrad y col., 1963; Kaplan y col., 1964), se han llevado a cabo numerosas medidas del contenido total de H_2O en la atmósfera tanto con instrumentación en tierra como a bordo de las distintas sondas espaciales. El contenido de vapor de agua en los primeros kilómetros de la atmósfera de Marte muestra una gran variabilidad. Así, las medidas realizadas están comprendidas en el intervalo < 1 y $> 90 \mu\text{m pr}$. Una micra precipitable ($\mu\text{m pr}$) de H_2O se define como $10^{-4} \text{ g}(H_2O) \text{ cm}^{-2}$ y es equivalente a 3.35×10^{18} partículas cm^{-2} o a una abundancia relativa de 14×10^{-6} , si el H_2O está uniformemente mezclado en la atmósfera de Marte. De aquí que las abundancias relativas medidas esten comprendidas entre 10 y 1000×10^{-6} (ppm) en las capas inferiores de la atmósfera. Esto implica que Marte puede llegar a tener una atmósfera con una abundancia relativa de vapor de agua mucho mayor que la de la estratosfera terrestre que contiene típicamente sólo 4 ppm. En muchas circunstancias, la humedad relativa de la atmósfera marciana puede llegar al 100% como indica la aparición frecuente de nubes. Al mismo tiempo, es

necesario tener en cuenta que para las temperaturas marcianas, la presión de saturación del vapor de agua decrece en un factor 10 para una disminución de la temperatura de 10 K (Davies, 1981). De aquí que la cantidad de vapor de agua que la atmósfera puede retener a alturas superiores a 30 km, y por lo tanto el coeficiente de fotodisociación del H₂O, sea una función con una gran dependencia de la temperatura atmosférica. Por otro lado, el contenido total de vapor de agua está fuertemente influenciado por la presencia de polvo, como observaron los VIKING, reduciéndose el contenido global de agua durante las tormentas del polvo hasta en un factor del 40% (Doms, 1982). Del análisis de los datos proporcionados por los VIKING, se desprende que el vapor de agua se encuentra mezclado uniformemente con el resto del gas atmosférico y con el polvo en las regiones próximas a la superficie del planeta, lo que proporciona una distribución vertical uniforme, en latitudes medias, de $\sim 15 \mu\text{m pr}$, lo que corresponde a una abundancia relativa de 2×10^{-4} .

La concentración de H₂O presenta, además, una gran variación latitudinal y estacional (Farmer y col., 1977; Jakosky y Farmer, 1982). La información más detallada la proporcionaron las sondas VIKING quienes observaron máximas abundancias de $\sim 100 \mu\text{m pr}$, cerca del casquete polar norte después del solsticio de verano. Conforme el verano avanza, la abundancia máxima de H₂O se desplaza hacia el ecuador siendo gradualmente menor en magnitud (Davies, 1981). En el hemisferio sur, el contenido es menor. Así, el orbital VIKING 1 midió entre 1 y 3 $\mu\text{m pr}$ en el hemisferio sur, con un aumento gradual hacia el norte (Farmer y col., 1976). La variación estacional del H₂O puede llegar a ser de hasta un factor 10^5 según los cálculos efectuados por Shimazaki y Shimizu (1979). Por otro lado, la variabilidad temporal del contenido en vapor de agua puede, a su vez, constituir un buen indicador de la variabilidad del clima de Marte (Jakosky y Barker, 1984).

El único perfil experimental disponible de H₂O es el proporcionado por Davies (1979) quien, haciendo uso de numerosas medidas de H₂O, con diferentes condiciones angulares, sobre el lugar de aterrizaje de los VIKING, dedujo un perfil de H₂O relativo al de polvo, aunque el método no puede proporcionar valores absolutos de la concentración de H₂O. No obstante, se puede asegurar que el contenido de H₂O en la atmósfera de Marte disminuye

rápida-mente con la altura en la región próxima a la superficie. La razón de mezcla proporcionada por el modelo a 30 km es de 1.2×10^{-8} y permanece prácticamente constante hasta los 100 km aproximadamente, lo que coincide con los cálculos no estacionarios de Krasitskii (1978). Del análisis de los perfiles obtenidos en el modelo, se deduce que no existe prácticamente variación diurna en la media y alta atmósfera. El equilibrio del vapor de agua se mantiene como resultado del balance entre la pérdida por fotodisociación directa (procesos 9 y 10 en Tabla 4.2) y por reacción con $O(^1D)$ (reacción 8 en Tabla 4.1), y su formación a través de los compuestos de hidrógeno impar ($OH + HO_2$ y $H + HO_2$, reacciones 13 y 15 en Tabla 4.1). En este balance existe un pequeño déficit que proporciona los átomos de hidrógeno y oxígeno que escapan de la atmósfera. Por otra parte, en la media atmósfera, el vapor de agua se encuentra muy afectado por los procesos de turbulencia. El uso de valores más bajos para el coeficiente de difusión turbulenta conduce a una atmósfera más seca ya que el transporte hacia arriba de H_2O se ve afectado por los valores de K en la región entre 80 y 110 km.

Entre el instrumental que llevará a bordo la misión Mars Observer, se encuentra un fotómetro infrarrojo de presión modulada (PMIRR). Uno de los canales del PMIRR estará dedicado a la obtención del contenido del vapor de agua entre 0 y 35 km de altura mediante la observación de la banda centrada en $6.3 \mu m$ (McCleese y col., 1986; Taylor, 1988). Otros canales estarán dedicados al estudio del contenido de polvo y materia condensada hasta una altura de 80 km, lo que permitirá obtener un conocimiento más detallado de la función que juega el vapor de agua en la atmósfera de Marte y de su interrelación con otros constituyentes y parámetros atmosféricos. En esta misión, la temperatura atmosférica será medida por medio del PMIRR mediante el estudio de bandas infrarrojas del CO_2 . En este sentido, un estudio preliminar de las poblaciones de los distintos niveles excitados del CO_2 en 15 y $4.3 \mu m$ ha sido llevado a cabo por López-Valverde y col. (1989) mediante el desarrollo de un modelo de transporte radiativo similar al elaborado para la atmósfera terrestre por López-Puertas y col. (1986a, 1986b). El modelo también proporciona las tasas de calentamiento y enfriamiento por radiación infrarroja que constituyen los términos predominantes en la ecuación de con-

servación de energía para la atmósfera de Marte. Esto permitirá, junto con los datos proporcionados por Mars Observer, poder abordar el problema de la integración simultánea de las ecuaciones de continuidad, movimiento y energía sin tener que suponer, como en el modelo aquí desarrollado, un perfil previo de temperatura.

El análisis de los perfiles de OH y HO₂ durante el día (ver fig. 5.3), muestra densidades máximas en la frontera inferior del modelo, siendo ambos perfiles marcadamente similares a alturas superiores a 40 km. Durante la noche, el OH decrece rápidamente por debajo de aproximadamente 45 km debido a la ausencia nocturna de oxígeno atómico en esta región de la atmósfera y a la ausencia de procesos de fotodisociación. Como vimos en la Sección 4.2, los principales mecanismos de producción de OH en esta región lo constituyen la reacción O + HO₂ y los procesos de fotodisociación del H₂O₂ y H₂O, siendo el proceso H + O₃ poco efectivo. De la ausencia de la bandas de Meinel del OH en la atmósfera de Marte (Krasnopolsky y Krysko, 1976), y ya que la reacción H + O₃ es el principal mecanismo de producción del sistema de Meinel, se desprende que la concentración a medianoche de OH tiene que ser menor que 10⁵ cm⁻³, como es el caso, y que el producto [H] × [O₃] es menor que 10¹⁵ cm⁻⁶ a 50-60 km, como comprobaremos posteriormente.

Después de la puesta de Sol, la concentración de algunos compuestos activos, como O, OH, H y O(¹D), disminuye drásticamente, llegando éstos a desaparecer en las regiones inferiores. Las variaciones diurnas de OH y HO₂ se muestran en las figuras 5.4 y 5.5. La concentración de HO₂ disminuye considerablemente durante la noche a alturas inferiores a 40 km, manteniéndose constante a lo largo del día a alturas superiores.

La variación diurna de OH, a alturas inferiores a 40 km, muestra unas características similares a las observadas para el HO₂ y H, presentando un aumento (disminución) brusco a la salida (puesta) del Sol, por las razones anteriormente expuestas. A alturas superiores, las diferencias día-noche son menores, alcanzándose en todo el rango de alturas concentraciones máximas cerca del amanecer. Posteriormente, se produce una disminución gradual durante el día hasta alcanzarse un valor mínimo para la concentración después

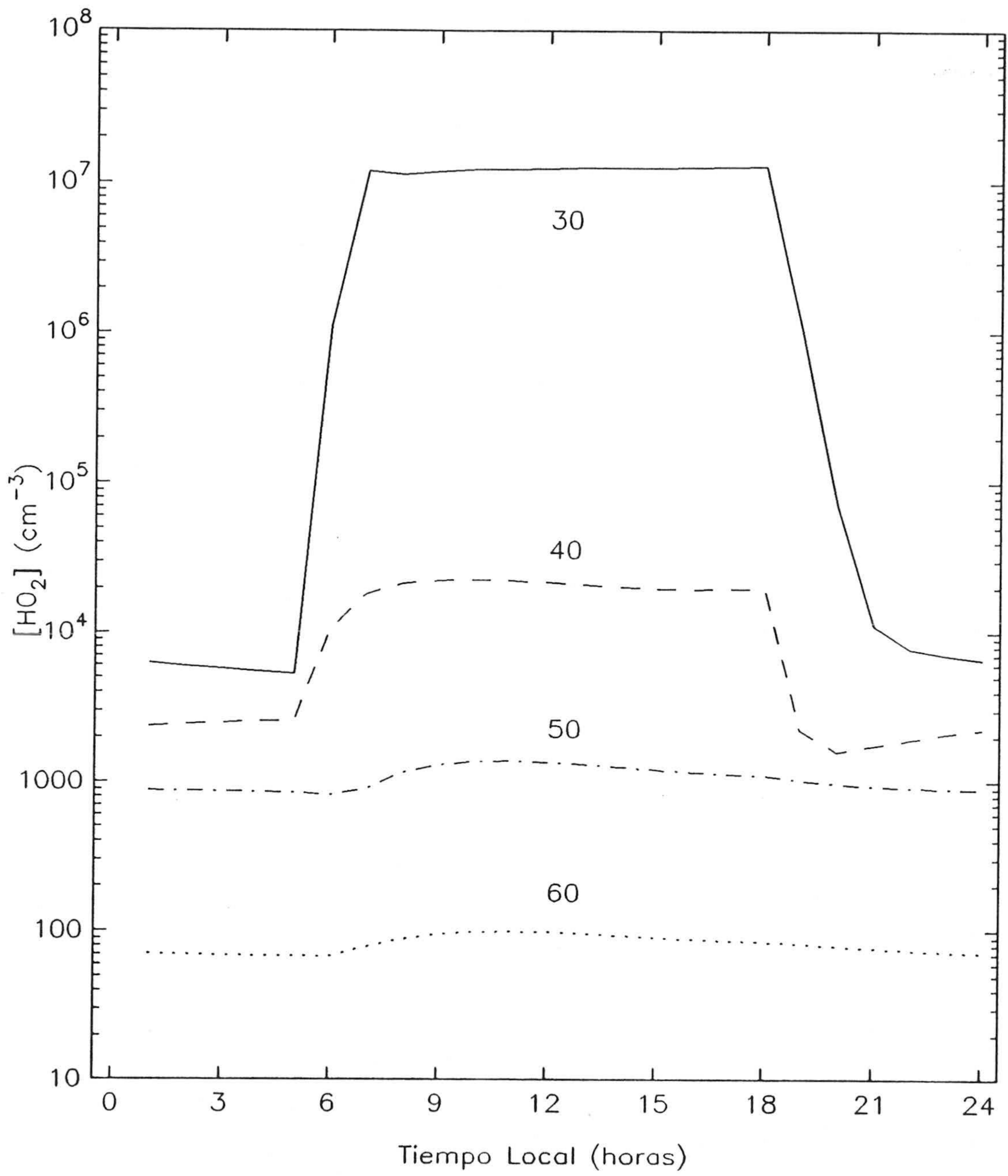


Fig. 5.4. Variación diurna de $[HO_2]$, a determinadas alturas.

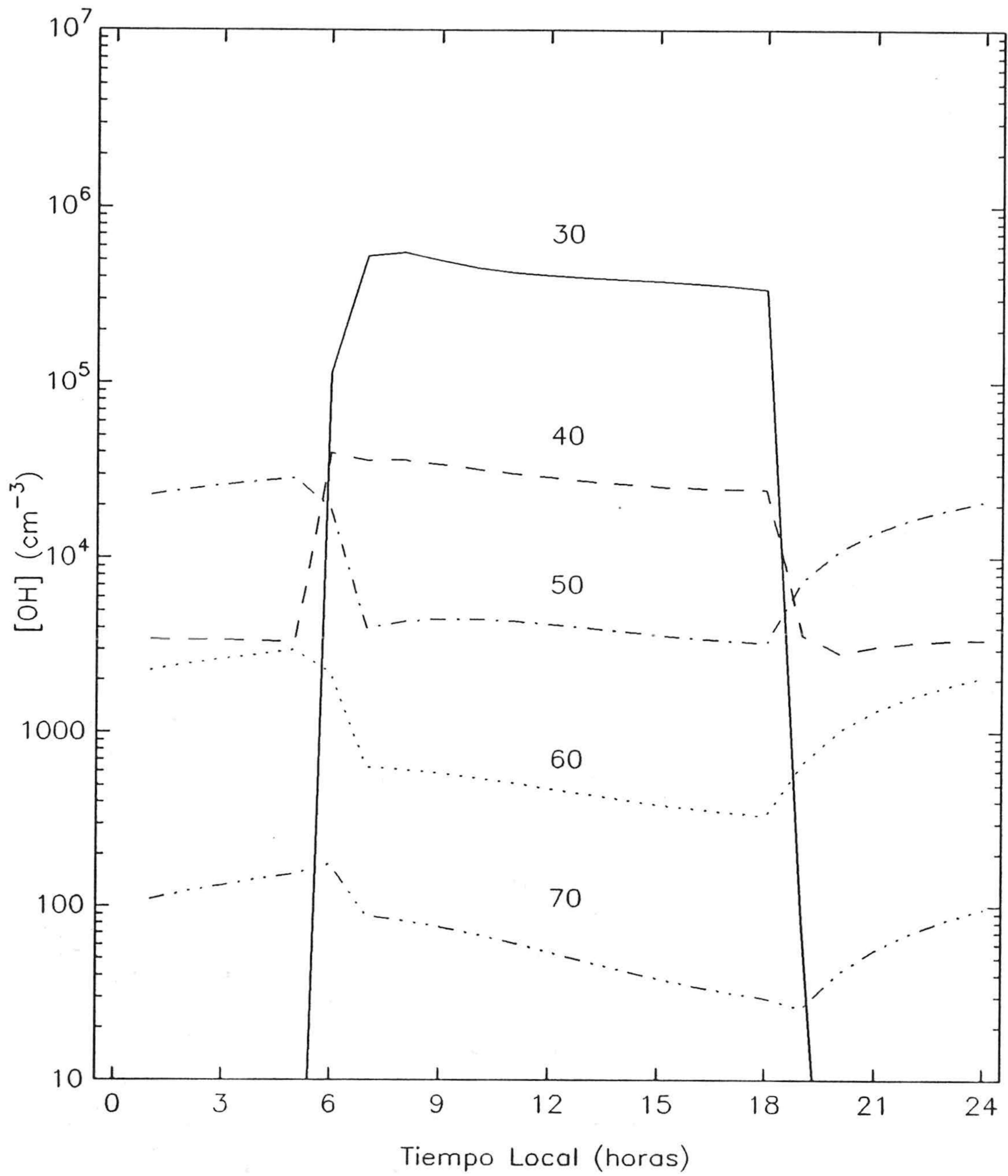


Fig. 5.5. Variación diurna de $[OH]$, a determinadas alturas.

del atardecer.

El hidrógeno atómico en la alta atmósfera de Marte se ha determinado a partir de medidas de la emisión en 121.6 nm en el disco y limbo planetario. En este sentido, el hidrógeno atómico fué descubierto por el espectrómetro UV del MARINER 6 (Barth y col., 1969) determinándose por primera vez la cantidad que escapa de la atmósfera. Las medidas realizadas con distinta instrumentación a bordo de los MARINER 6, 7 y 9 (Anderson y Hord, 1971, 1972; Anderson, 1974) y del MARS 3 (Dostovalov y Chuvakhin, 1973) y MARS 5 (Bertaux y col., 1975) permiten tener un mejor conocimiento de la variación temporal y con la altura de la concentración de hidrógeno atómico. Este conjunto de medidas propociona una $[H]$, a alturas superiores a 200 km, cuyo valor varía en el intervalo $(1.3-3) \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$. Así, para una temperatura exosférica de $\sim 350 \text{ K}$, en el nivel crítico de escape de hidrógeno atómico (aproximadamente a 250 km), Anderson y Hord (1971) dedujeron una concentración de $(3 \pm 1) \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$. Un estudio detallado del problema de la difusión y escape de hidrógeno atómico y molecular en la termosfera puede encontrarse en Anderson (1974). Por debajo del nivel crítico, la concentración de hidrógeno atómico se determina a partir de las medidas efectuadas en el disco planetario. La distribución de H obtenida desde 80 a 250 km de altura requiere la existencia de una fuente de H a alturas superiores a 80 km. Ya que la fotodisociación del H_2O no proporciona la cantidad necesaria de H, debe existir otra fuente que la suplemente. La existencia de un flujo hacia arriba de H_2 seguido de reacciones con compuestos iónicos (reacciones 24 y 25 en Tabla 4.1), con un resultado neto: $\text{CO}_2^+ + \text{H}_2 + e \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H} + \text{H}$, constituye la principal fuente de hidrógeno atómico a alturas superiores a $\sim 130 \text{ km}$. Parte de este hidrógeno es transportado a las capas inferiores donde se convierte de nuevo en H_2 a través de reacciones rápidas con otros compuestos de hidrógeno impar. El resto del hidrógeno producido es transportado hacia capas superiores escapando de la atmósfera con un flujo medio de $\sim 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, valor que concuerda con el flujo de escape calculado a partir de los datos proporcionados por los MARINER de $1.4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Anderson, 1974). Como resultado de todos los procesos considerados, el perfil diurno de H muestra un máximo secundario a $\sim 50 \text{ km}$, altura que

corresponde también al máximo de densidad nocturna (ver fig. 5.3), pero con una diferencia en valor absoluto de aproximadamente un factor 2.

A partir de la ausencia de la emisión nocturna en 557.7 nm, Krasnopol'sky y Krysko (1976) estimaron la radiación en 121.6 nm en el limbo nocturno marciano, llegando a la conclusión de la existencia de una fuerte variación diurna en la concentración de hidrógeno atómico. Por otra parte, el flujo de átomos de hidrógeno que escapan depende exponencialmente de la temperatura exosférica, por lo que las variaciones de T_{∞} causan considerables variaciones en el flujo y por lo tanto en la concentración de hidrógeno atómico en los niveles superiores de la atmósfera. Esta influencia fue estudiada por Izakov y Krasitskii (1977) quienes obtuvieron que un aumento de 155 K en T_{∞} conduce a una reducción en la concentración de H de un factor 5. Este resultado concuerda con los obtenidos de las medidas efectuadas por los vehículos espaciales en relación a la variación de H según la correspondiente actividad solar (Krasitskii, 1978), y con las predicciones teóricas de Kong y McElroy (1977a).

Esta influencia de la temperatura exosférica es también capaz de explicar la variación día-noche obtenida en el modelo en el tope de la atmósfera. La figura 5.6 muestra la variación diurna de la concentración de hidrógeno atómico a distintas alturas. Los valores máximos a 200 km, de $\sim 3 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ entre las 24 y las 2 horas, y los mínimos de $\sim 3.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ desde las 11 a las 14 horas, se corresponden, en ambos casos, con los máximos y mínimos de la temperatura exosférica.

Por debajo de 140 km, las variaciones día-noche pueden considerarse como nulas hasta los aproximadamente 60 km. En la baja atmósfera, a 30 km, el hidrógeno atómico desaparece casi prácticamente durante la noche, debido a la ausencia de mecanismos de fotodisociación. La variación día-noche es menor a 40 km alcanzando [H] un valor máximo cerca de las 7 h T.L. En esta región, los procesos turbulentos compiten con los procesos fotoquímicos y la distribución de hidrógeno impar viene determinada por la acción de ambos. Tanto el hidrógeno atómico como el molecular están muy afectados por la difusión turbulenta, y por lo tanto su concentración es muy sensible al

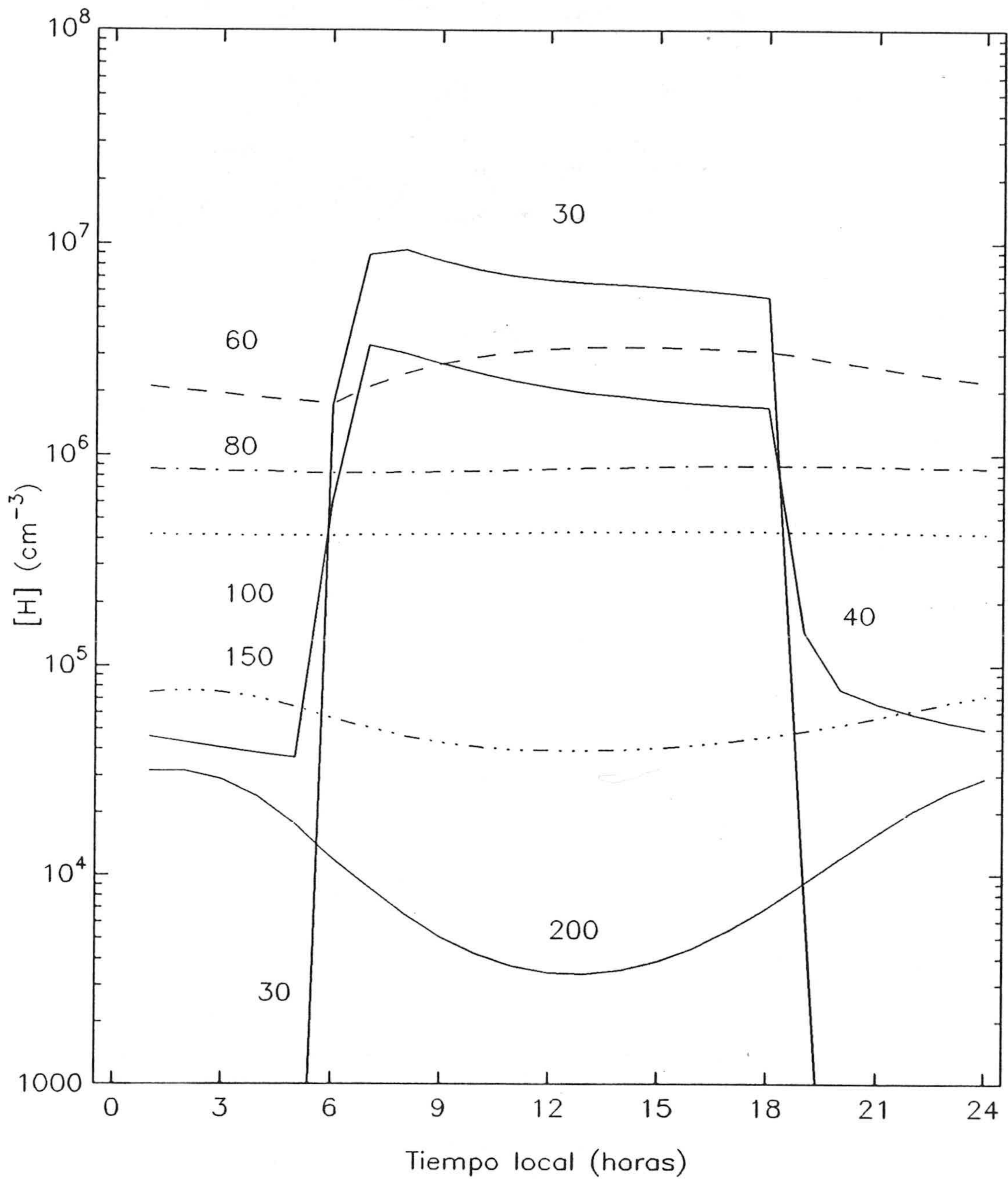


Fig. 5.6. Variación diurna de [H], a determinadas alturas.

coeficiente de difusión turbulenta utilizado. Así, $[H_2]$ y $[H]$ disminuyen si se usan, en la baja atmósfera, valores menores del coeficiente de difusión turbulenta, K , siendo esta disminución más dramática en la frontera superior. En la termosfera, sin embargo, conforme K aumenta la abundancia de H y H_2 se ve seriamente afectada a alturas mayores que 90 km, aumentando la concentración de H_2 a 200 km en un factor 100 si K aumenta en un factor 5. La concentración de hidrógeno atómico aumenta, en estas condiciones, hasta en 3 órdenes de magnitud, llegando así $[H]$ a tomar valores que son totalmente incompatibles con las medidas experimentales. Todo ello parece indicar que los procesos químicos y turbulentos, y sus respectivos coeficientes aquí considerados, pueden considerarse adecuados para describir los fenómenos que determinan las abundancias de los compuestos de hidrógeno en la atmósfera marciana.

5.3. COMPUESTOS DE OXIGENO IMPAR.

Los perfiles obtenidos en el modelo, a mediodía y medianoche, para los compuestos de oxígeno impar se muestran en la figura 5.7. Se observa claramente la existencia de un máximo secundario de oxígeno impar ($O + O_3$) a aproximadamente 40 km, lo que concuerda con las estimaciones de otros autores (McElroy y col., 1977; Krasnopolsky, 1986a).

El oxígeno atómico es la especie predominante entre los compuestos de oxígeno impar durante el día a alturas superiores a 30 km. Su concentración presenta un máximo diurno entre los 40 y 50 km de altura, disminuyendo rápidamente durante la noche por debajo de aproximadamente 40 km. Este comportamiento es similar al exhibido en la atmósfera terrestre para densidades equivalentes (Rodrigo y col., 1986, 1989b) y al predicho por Shimazaki (1981) en su análisis de las variaciones temporales de la densidad de ozono en la atmósfera marciana. Las concentraciones aquí obtenidas se encuentran por debajo del valor máximo de 10^{11} cm^{-3} a 80 km requerido para explicar

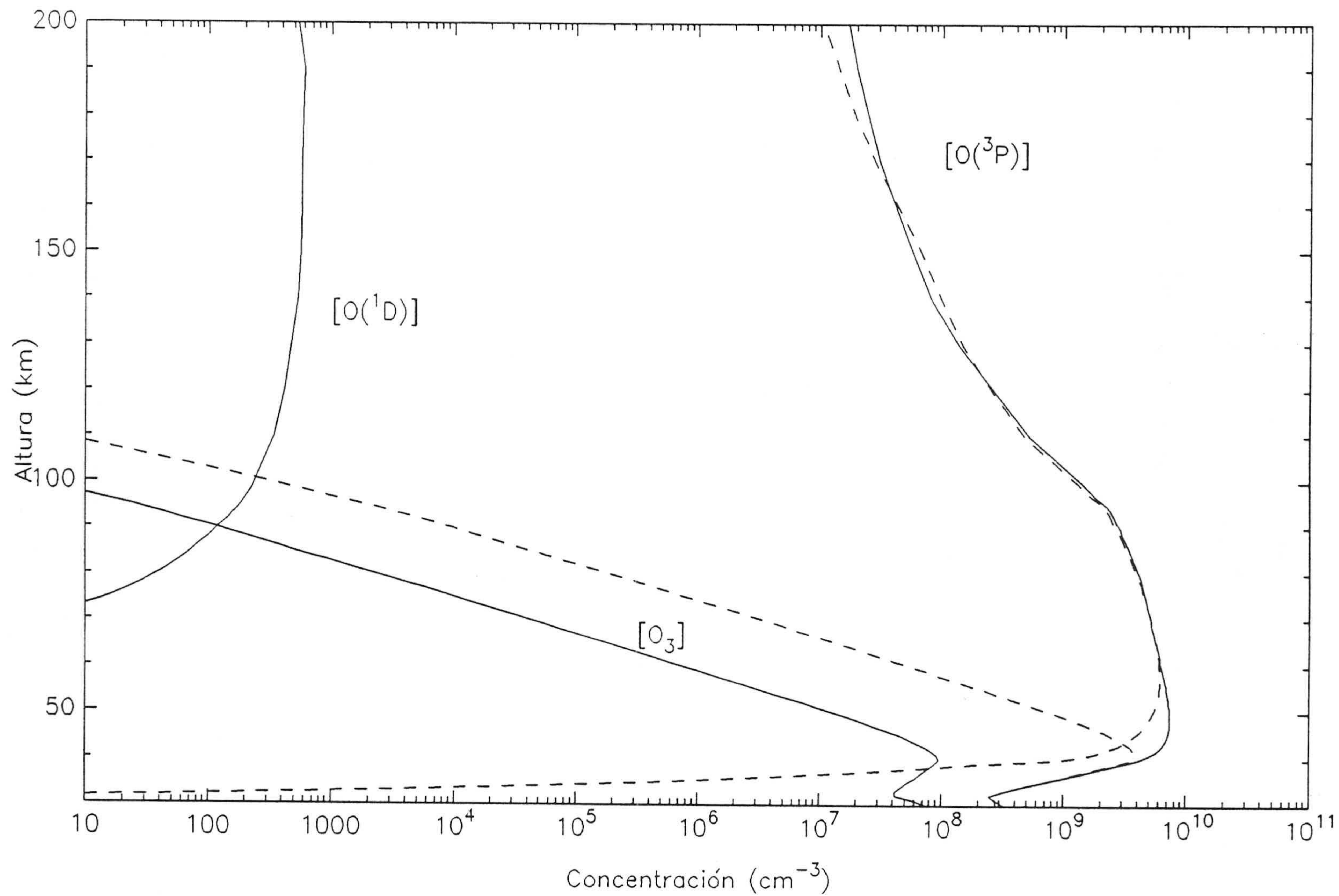


Fig. 5.7. Perfiles de concentración de los compuestos de oxígeno impar obtenidos en el modelo. Línea continua: mediodía; Línea a trazos: medianoche.

las medidas de las emisiones en 557.7 y 630 nm del *nightglow* realizadas por el orbital MARS 5 (Krasnopolsky y Krisko, 1976), con un límite superior de intensidad de 2 Rayleighs.

Las variaciones diurnas de $[O(^3P)]$, a distintas alturas, se muestran en la figura 5.8. La característica más notable es la brusca variación existente a alturas por debajo de 40 km antes de la salida y después de la puesta de Sol, como consecuencia de la presencia (ausencia) de los procesos de fotodisociación, principal mecanismo de producción de oxígeno atómico. A 40 km, los procesos dinámicos empiezan a ser competitivos con los procesos fotoquímicos, por lo que la concentración de $O(^3P)$ empieza a mostrar cambios menos drásticos en las transiciones día-noche. A alturas superiores, la variación es aún menor, mostrando el oxígeno atómico una concentración máxima al anochecer y mínima al amanecer. La existencia de un flujo hacia capas inferiores con valores 2.6×10^{11} y $1.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 60 y 100 km, respectivamente, reestablece la importante pérdida de oxígeno atómico por recombinación (ver figs. 4.4 y 4.5) en la región inferior. Los valores obtenidos para estos flujos son marcadamente similares a los calculados por Kong y McElroy (1977a) y por Krasnopolsky y Parshev (1979). Por otra parte, el oxígeno atómico es uno de los compuestos atmosféricos cuya distribución con la altura está más afectada por mezcla turbulenta en la media atmósfera. Para evaluar la validez del coeficiente de difusión turbulenta, K , utilizado en el modelo propuesto, hemos realizado distintas simulaciones del modelo base utilizando diferentes perfiles de K . Una gran parte del análisis de los resultados obtenidos, en lo que se refiere a la dependencia de las concentraciones de los distintos constituyentes atmosféricos considerados con los valores de K , ya se ha llevado a cabo en secciones anteriores. Para el oxígeno atómico, se ha obtenido que si el coeficiente de difusión turbulenta, K , aumenta en un factor 5, por debajo de 100 km, la concentración de $O(^3P)$ aumenta en la región 70-110 km hasta en un factor 10. Asimismo, si se adopta para K un valor de $4 \times 10^8 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ entre 40 y 70 km, $[O]$ varía en más de 2 órdenes de magnitud en el mismo intervalo de alturas considerado, obteniéndose así valores que no son compatibles con las observaciones. En los niveles por encima de 100 km, el uso de valores mayores de K produce unas abundancias menores de $O(^3P)$

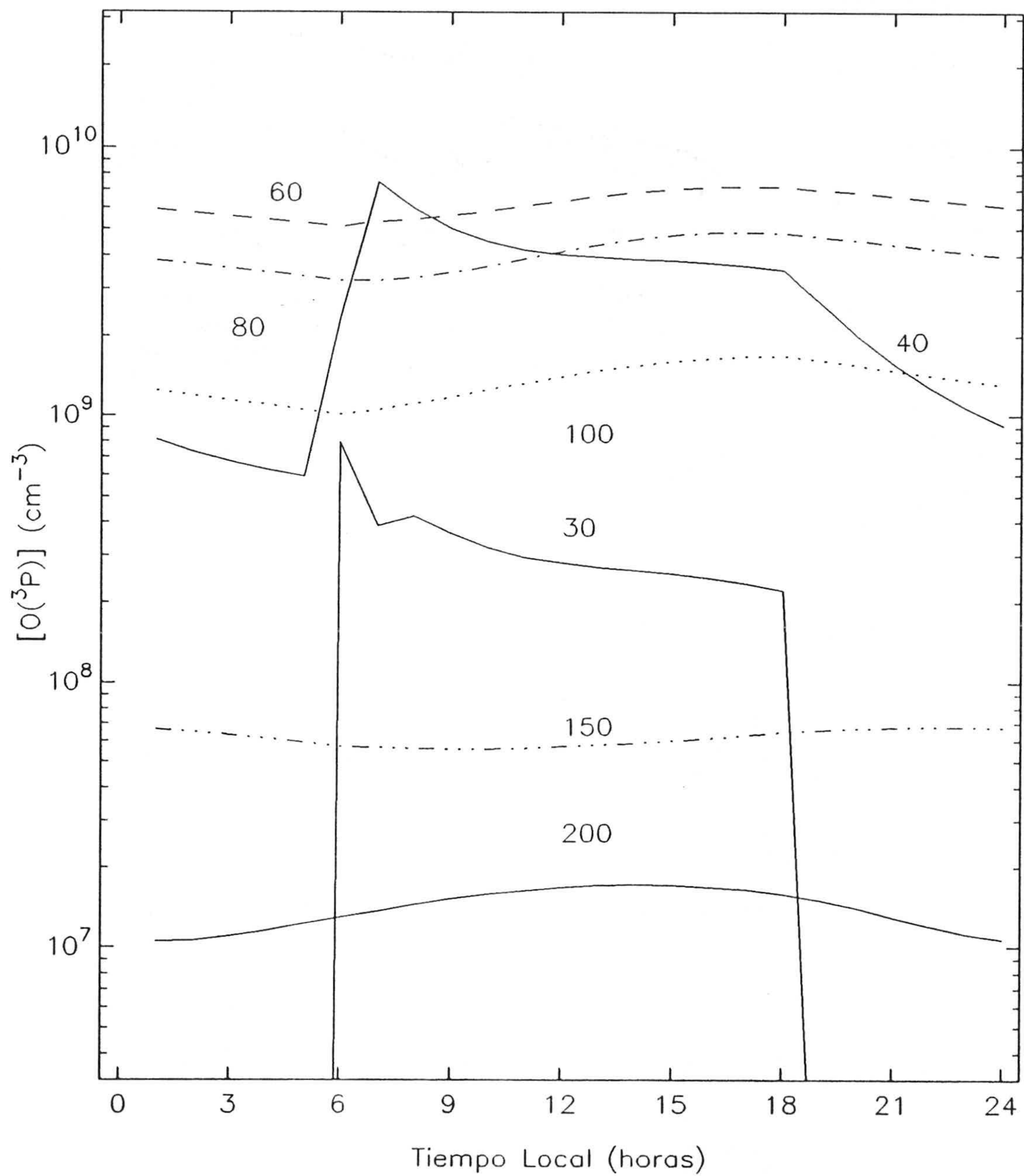


Fig. 5.8. Variación diurna de $[O(^3P)]$, a determinadas alturas.

en esas alturas al ser la difusión turbulenta más competitiva con respecto a la difusión molecular, llegando a ser nuevamente los valores de [O] incompatibles con los resultados experimentales. El análisis de la influencia del perfil de K tanto sobre el oxígeno atómico, como sobre los otros compuestos analizados, indica la validez de los valores utilizados en el modelo para el coeficiente de difusión turbulenta.

Por otra parte, la variación diurna de oxígeno atómico aquí obtenida coincide con la deducida a partir de las medidas de *airglow* en 130.4 nm por los MARINER 6, 7 y 9 basada en la variabilidad de los perfiles de emisión cerca del limbo. El análisis de estos datos muestra que la concentración de oxígeno atómico es mayor (a veces en hasta un factor 3) a últimas horas de la tarde que durante las primeras horas de la mañana (Strickland y col., 1972, 1973; Kondratyev y Hunt, 1982). De las mismas medidas, y como ya mencionamos en la sección 5.1, se obtiene un valor para la abundancia relativa de O de $\sim 1\%$ en el pico ionosférico. Un análisis más detallado revela la existencia de grandes variaciones locales, con valores para la razón de mezcla en el intervalo comprendido entre el 0.1 y el 10%. Valores algo superiores, entre 1.5 y 6% en el pico ionosférico, fueron deducidos a partir de observaciones espectroscópicas realizadas por el MARS 3 (Dementyeva y col., 1972), así como a partir de las densidades del dióxido de carbono ionizado (Krasnopolsky, 1975). Stewart (1972) dedujo, por otra parte, un valor para la abundancia relativa de O del 2% al comparar las intensidades medidas y calculadas de las bandas de CO_2^+ . Aunque el oxígeno atómico no fue directamente medido por los espectrómetros de masa a bordo de los VIKING, debido a las dificultades que presenta al recombinarse muy rápidamente, puede inferirse un valor de 7.4×10^{-3} para su abundancia relativa a 140 km. Los resultados del modelo, con valores para [O] de 10^8 cm^{-3} a 135 km, y una abundancia relativa de 7.4×10^{-3} a 140 km, son totalmente consistentes con los deducidos por los modelos desarrollados para la interpretación del *dayglow* a 130.4 nm (que predicen una concentración próxima a 10^8 cm^{-3} en el pico ionosférico) y con los inferidos de las medidas de VIKING 1 y 2.

El oxígeno atómico excitado electrónicamente en el nivel ^1D se forma como resultado de los procesos de fotodisociación. Su perfil de concentración

a mediodía se muestra en la figura 5.7. Aunque su densidad es extremadamente baja, juega, como ya hemos visto, un importante papel en la química de la atmósfera marciana. El $O(^1D)$ se forma, principalmente, a partir de la fotodisociación del O_3 y es casi inmediatamente destruido, y a aproximadamente con la misma velocidad que la de producción, por desactivación colisional con CO_2 (reacción 6 en Tabla 4.1). No obstante, una parte del $O(^1D)$ es capaz de disociar las moléculas de hidrógeno y de vapor de agua (reacciones 7 y 8 en Tabla 4.1). La importancia de estos mecanismos ya ha sido ampliamente discutida. Durante la noche, al no existir los mecanismos propios de producción, esta especie desaparece rápidamente de la atmósfera.

El ozono es el único componente activo de la baja atmósfera marciana que ha sido medido experimentalmente. Su columna de densidad determinada mediante espectroscopía ultravioleta por primera vez con el espectrómetro UV del MARINER 7 (Barth y Hord, 1971), y posteriormente por el MARINER 9 (Barth y col., 1973; Lane y col., 1973), muestra una gran variación tanto latitudinal como estacional. Esta variación estacional, con un factor de ~ 100 , fue confirmada posteriormente por las medidas efectuadas desde tierra de la emisión en $1.27 \mu m$ del $O_2(^1\Delta_g)$, producido por fotodisociación del ozono (Noxon y col., 1976; Traub y col., 1979). La cantidad de ozono derivada de estas medidas (abundancia relativa de $\sim 2.5 \times 10^{-9}$) es ambigua debido a la incertidumbre que se tiene sobre el valor del coeficiente de desactivación del $O_2(^1\Delta_g)$ con CO_2 , que puede variar entre 1.5×10^{-20} y $4 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (Krasnopolsky, 1986b). La distribución con la altura de la densidad de ozono obtenida en el modelo se muestra en la figura 5.7. Puede observarse la existencia de un máximo a 40 km, consistente con las observaciones fotométricas realizadas a bordo del MARS 5 (Krasnopolsky y col., 1977), con valores a mediodía inferiores en un factor 40 a los obtenidos a medianoche. Este incremento nocturno es debido, principalmente, a la ausencia de fotodisociación, responsable asimismo de los cambios bruscos de $[O_3]$ a la salida y puesta de Sol, y a la conversión de oxígeno atómico en ozono (reacción 3 en Tabla 4.1) que explica también la desaparición del mínimo diurno situado a ~ 33 km.

Estos resultados coinciden con los obtenidos por Krasnopolsky y col.

(1977, 1979) a partir de las observaciones fotométricas en el ultravioleta en el limbo planetario llevadas a cabo por el MARS 5. Estas observaciones revelaron la existencia de una capa de ozono de ~ 10 km de anchura centrada en ~ 40 km de altura. Los valores obtenidos proporcionan un máximo de densidad de $(3 \pm 1.5) \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ a las 18 h T.L., y de $(10 \pm 1.5) \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ a las 9.30 h T.L., con una abundancia relativa de 2×10^{-6} . Estos valores son superiores, en casi un orden de magnitud, a los generalmente aceptados. Para explicar esta discrepancia, los autores invocaron la influencia de reacciones heterogéneas con la superficie. En este mismo sentido, Shimazaki (1981) señaló que es posible reproducir estos altos valores en el caso de una atmósfera extremadamente seca. Los valores más recientes de la razón de mezcla de ozono de 5×10^{-8} (Krasnopolsky, 1986a) coinciden con los calculados en este modelo de aproximadamente 4×10^{-8} y que predice unas variaciones día-noche de acuerdo con las obtenidas por Shimazaki (1981).

Las variaciones diurnas de $[\text{O}_3]$, a distintas alturas, se muestran en la figura 5.9. A 50 km y a alturas superiores, después del considerable descenso al amanecer, la concentración de O_3 aumenta durante el día, y este aumento continúa hasta el anochecer donde nuevamente se produce un cambio brusco.

Por otra parte, el contenido de ozono está muy influenciado, además de por procesos fotoquímicos, por el valor del coeficiente de difusión turbulenta utilizado. Así, a mayor K por encima de 40 km, el máximo de concentración de O_3 es mayor en valor absoluto, aunque ocurre a menor altura y la capa de ozono es más estrecha. Si se adopta el perfil de K propuesto por von Zahn y col. (1980), se obtienen los mismos valores al mediodía y a medianoche para la concentración de ozono a alturas superiores a 50 km, lo que está en desacuerdo con los valores mayores de $[\text{O}_3]$ esperados durante la noche debido no sólo a la ausencia de fotodisociación de O_3 sino también al rápido intercambio existente entre las especies de oxígeno impar.

Asímismo, el contenido de O_3 en la atmósfera marciana es muy dependiente del contenido en vapor de agua considerado, al ser éste, principalmente, quien proporciona, como resultado de su fotodisociación, los compuestos de hidrógeno impar que controlan catalíticamente la densidad de

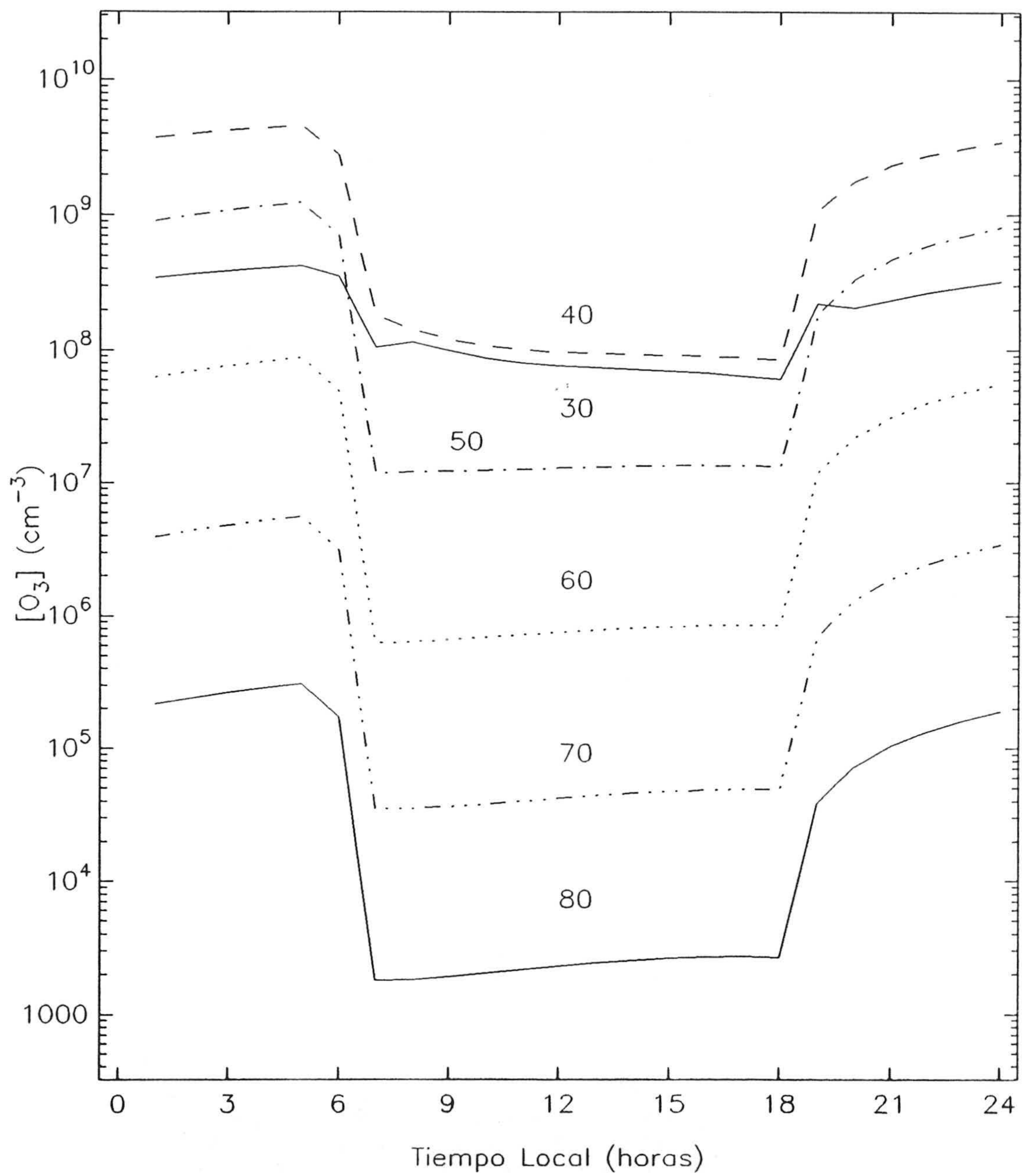


Fig. 5.9. Variación diurna de $[O_3]$, a determinadas alturas.

ozono. Así, una disminución en la concentración de vapor de agua produce un aumento en la abundancia de ozono, como ya se ha discutido.

De la ausencia de las bandas de Meinel de OH en la atmósfera de Marte, Krasnopolsky y Krysko (1976) evaluaron un valor máximo para el producto $[H] \times [O_3]$, a 60 km, de $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-6}$. El valor obtenido en el modelo, a medianoche, para este producto es de $1.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-6}$. Teniendo en cuenta los mecanismos de producción y pérdida de OH excitado vibracionalmente propuestos por López-Moreno y col. (1987) y las concentraciones de los compuestos involucrados aquí obtenidas, se llega a deducir la debilidad del sistema de Meinel en Marte.

6. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES.

Se ha desarrollado un modelo teórico no estacionario de la atmósfera marciana que nos permite determinar la distribución vertical de los distintos compuestos atmosféricos en función del tiempo, a pesar de la limitación impuesta por la carencia de datos sobre la estructura nocturna de esta atmósfera.

Para ello se ha realizado un estudio de las posibles variaciones de la temperatura, así como de los distintos procesos fotoquímicos que tienen lugar en las distintas regiones atmosféricas. La turbulencia, que como se ha visto, juega un papel primordial en la atmósfera, es parametrizada por un coeficiente $K(z)$ congruente con las observaciones. Este perfil del coeficiente de difusión turbulenta, nos proporciona información sobre la estructura dinámica de la atmósfera y nos permite describir razonablemente, junto con el esquema fotoquímico propuesto, los distintos procesos aeronómicos que tienen lugar en la atmósfera media de Marte.

Los procesos turbulentos no juegan un papel primordial a alturas mayores de 140 km. En esta región, predomina la difusión molecular mostrando la distribución vertical de los constituyentes atmosféricos unas características propias de equilibrio difusivo. La transición de compuestos moleculares a atómicos no se produce en la termosfera, como en el caso de la atmósfera de la Tierra y Venus, ya que el dióxido de carbono sigue siendo el constituyente mayoritario, al menos hasta 200 km de altura.

La concentración de los compuestos de hidrógeno impar, hidrógeno atómico, oxidrilo y peróxido de hidrógeno, muestra una notable variación día-noche como consecuencia de un cambio en los procesos físico-químicos que influyen en su distribución vertical.

El oxígeno atómico y el ozono presentan una máximo de concentración alrededor de 40 km, disminuyendo la concentración de oxígeno atómico rápidamente durante la noche a alturas inferiores y aumentando, en todo

el intervalo de alturas considerado, la concentración de ozono después de la puesta de Sol.

En general, los resultados del modelo coinciden con los escasos datos disponibles. Para poder obtener un conocimiento más amplio y exacto de la estructura y composición de la atmósfera marciana, se hace necesaria, por una parte, la realización de experimentos en el laboratorio para el estudio de las secciones eficaces y de los distintos coeficientes de reacción bajo condiciones de presión y temperatura similares a las de Marte, y la obtención de nuevas medidas experimentales, por otra. En este sentido, las nuevas Misiones Phobos y Mars Observer proporcionarán una mayor base de datos y permitirán determinar con mayor exactitud los distintos parámetros atmosféricos, así como sus variaciones espaciales y temporales.

BIBLIOGRAFIA

- Ackerman, M. (1971) En: *Models and Related Experiments* (Edited by Fiocco, G.), pp. 145-159. D. Reidel, Dordrecht.
- Anderson, D.E. (1974) *J. Geophys. Res.*, **79**, 1513.
- Anderson, D.E. and Hord, C.W. (1971) *J. Geophys. Res.*, **76**, 6666.
- Anderson, D.E. and Hord, C.W. (1972) *J. Geophys. Res.*, **77**, 5638.
- Anderson, E. and Leovy, C.B. (1978) *J. atmos. Sci.*, **35**, 723.
- Avduevsky, V.S., Akim, E.L., Alyoshin, V.I., Borodin, N.F., Kerzhanovich, V.V., Malkoz, Ya. V., Marov, M. Ya., Morosov, S.F., Rozhdestvensky, M.K., Ryabov, O.L., Subbotin, M.I., Suslov, V.M., Cheremukhina, Z.P. and Shkirina, V.I. (1975) *Cosmic Res.*, **13**, 4.
- Barker, E.S. (1972) *Nature*, **238**, 447.
- Barth, C.A. (1985) En: *The Photochemistry of Atmospheres. Earth, the Other Planets, and Comets* (Edited by Levine, J.S.), pp. 337-392. Academic Press, Orlando, Florida.
- Barth, C.A., Fastie, W.G., Hord, C.W., Pearce, J.B., Kelly, K.K., Stewart, A.I., Thomas, G.E., Anderson, G.P. and Raper, O.F. (1969) *Science*, **165**, 1004.
- Barth, C.A. and Hord, C.W. (1971) *Science*, **173**, 197.
- Barth, C.A., Hord, C.W., Pearce, J.B., Kelly, K.K., Anderson, G.P. and Stewart, A.I. (1971) *J. Geophys. Res.*, **76**, 2213.
- Barth, C.A., Hord, C.W., Stewart, A.I., Lane, A.L., Dick, M.L. and Anderson, G.P. (1973) *Science*, **179**, 795.
- Barth, C.A., Stewart, A.I., Hord, C.W. and Lane, A.L. (1972) *Icarus*, **17**, 457.
- Bates, D.R. (1959) *Proc. R. Soc. London Ser. A.*, **253**, 451.

- Bates, D.R. and Nicolet, M. (1950) *J. Geophys. Res.*, **55**, 301.
- Battaner, E. (1975) *J. atmos. terr. Phys.*, **37**, 1155.
- Battaner, E. and Rodrigo, R. (1981) *Planet. Space Sci.*, **29**, 819.
- Bertaux, J.L., Blamont, J., Babichenko, S.I., Dementeva, N.N., Dyachkov, A.V., Kurt, V.G., Sklyankin, V.A., Smirnov, A.S. and Chuvakhin, S.D. (1975) *Cosmic Res.*, **13**, 35.
- Bittner, H. and Fricke, K.H. (1987) *J. Geophys. Res.*, **92**, 12045.
- Bougher, S.W., Dickinson, R.E. and Roble, R.G. (1985) *EOS Trans. AGU*, **66**, 323.
- Bougher, S.W. and Dickinson, R.E. (1988) *J. Geophys. Res.*, **93**, 7325.
- Carleton, N.P. and Traub, W.B. (1972) *Science*, **177**, 988.
- Clancy, R.T., Muhleman, D.U. and Jakosky, B.M. (1983) *Icarus*, **55**, 282.
- Connes, J., Connes, P. and Maillard, J.P. (1969) *Atlas des spectres infrarouges de Venus, Mars, Jupiter et Saturne*. CNRS, Paris.
- Colegrove, F.D., Hanson, W.B. and Johnson, F.S. (1965) *J. Geophys. Res.*, **70**, 4931.
- Colegrove, F.D., Johnson, F.S. and Hanson, W.B. (1966) *J. Geophys. Res.*, **71**, 2227.
- Conrath, B., Curran, R., Hanel, R., Kunde, V., Maguire, W., Pearl, J., Pirraglia, J., Welker, J. and Burke, T. (1973) *J. Geophys. Res.*, **78**, 4267.
- Chapman, S. and Cowling, T.G. (1970) *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, 3rd ed. Cambridge University Press, Cambridge.
- Davies, D.W. (1979) *J. Geophys. Res.*, **84**, 2875.
- Davies, D.W. (1981) *Icarus*, **45**, 398.

- Dementyeva, N.N., Kurt, V.G., Smirnov, A.S., Titarchuk, L.G. and Chuvakhin, S.D. (1972) *Icarus*, **17**, 475.
- Deming, D. and Mumma, M.J. (1983) *Icarus*, **35**, 356.
- Deming, D., Mumma, M.J., Espenak, F. and Kostink, T. (1986) *Icarus*, **66**, 366.
- DeMore, W.B. and Patapoff, H. (1972) *J. Geophys. Res.*, **77**, 6291.
- DeMore, W.B., Watson, R.T., Golden, D.M., Hampson, R.F., Kurylo, M., Howard, C.J., Molina, M.J. and Ravishankara, A.R. (1982) Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling, Evaluation No 5, JPL Pub. 82-57, 186 pp., Jet Propulsion Lab., Pasadena, California.
- DeMore, W.B., Margitan, J.J., Molina, M.J., Watson, R.T., Golden, D.H., Hampson, R.F., Kurylo, M.J., Howard, C.J. and Ravishankara, A.R. (1985) Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling, Evaluation No 7, JPL Pub. 85-37, 217 pp., Jet Propulsion Lab., Pasadena, California.
- Doms, P.E. (1982) *Adv. Space Res.*, **2**, 81.
- Dostovalov, S. and Chuvakhin, S.D. (1973) *Cosmic Res.*, **11**, 767.
- Elliot, J.L., French, R.G., Dunham, E., Gierach, P.I., Veverka, J., Church, C. and Sagan, S. (1977) *Science*, **195**, 485.
- Eshleman, V.R., Hinson, D.P., Lindal, G.F. and Tyler, G.L. (1987) *Adv. Space Res.*, **12**, 29.
- Farmer, C.B., Davies, D.W., Holland, A.L., LaPorte, D.D. and Doms, P.E. (1977) *J. Geophys. Res.*, **82**, 4225.
- Farmer, C.B., Davies, D.W. and LaPorte, D.D. (1976) *Science*, **194**, 1339.
- Fjeldbo, G., Kliore, A. and Seidel, B. (1970) *Radio Sci.*, **5**, 381.

- Fjeldbo, G., Sweetman, D., Brenkle, J., Christensen, E., Farless, D., Mehta, J., Seidel, B., Michel, W., Wallio, A. and Grossi, M. (1977) *J. Geophys. Res.*, **82**, 4317.
- Fox, J.L. and Dalgarno, A. (1980) *Planet. Space Sci.*, **28**, 41.
- Frederick, J.E. and Hudson, R.D. (1980) *J. Atmos. Sci.*, **37**, 1088.
- Good, J.C. and Schloerb, F.P. (1981) *Icarus*, **47**, 166.
- Hampson, R.I. (1980) Chemical kinetic and photochemical data sheets for atmospheric reactions. Report No. FAA-EE-80-17, U.S. Dept. of Transportation, Washington, D.C.
- Hanel, R.A., Conrath, B., Hovis, W., Kunde, V., Lowan, P., Maguire, W., Pearl, J., Pirraglia, J., Prabhakara, C. and Schachman, B. (1972) *Icarus*, **17**, 423.
- Hanson, W.B., Sanatani, S. and Zuccaro, D.R. (1977) *J. Geophys. Res.*, **82**, 4351.
- Hedin, A.E. (1983) *J. Geophys. Res.*, **88**, 10170.
- Hedin, A.E. (1987) *J. Geophys. Res.*, **92**, 4649.
- Hedin, A.E., Niemann, H.B. and Kasprzak, W.T. (1983) *J. Geophys. Res.*, **88**, 73.
- Hubbard, W.B. (1982) *Adv. Space Res.*, **2**, 103.
- Huguenin, R.L., Prinn, R.G. and Maderazzo, M. (1977) *Icarus*, **32**, 270.
- Huguenin, R.L. (1982) *J. Geophys. Res.*, **87**, 10069.
- Hunten, D.M. (1973) *J. Atmos. Sci.*, **30**, 1481.
- Hunten, D.M. (1974) *Rev. Geophys. Space Phys.*, **12**, 529.
- Inn, E.C.Y., Watanabe, K. and Zelikoff, M. (1953) *J. Chem. Phys.*, **21**, 1648.

- Izakov, M.N. (1978) *Icarus*, **36**, 189.
- Izakov, M.N. and Krasitskii, O.P. (1977) *Cosmic Res.*, **15**, 455.
- Izakov, M.N. and Morozov, S.K. (1976) *Cosmic Res.*, **14**, 476.
- Jakosky, B.M. (1985) *Space Sci. Rev.*, **41**, 131.
- Jakosky, B.M. and Barker, E.S. (1984) *Icarus*, **57**, 322.
- Jakosky, B.M. and Farmer, C.B. (1982) *J. Geophys. Res.*, **87**, 2999.
- Kakar, R.K., Waters, J.W. and Wilson, W.J. (1977) *Science*, **196**, 1090.
- Kaplan, L.D., Connes, J. and Connes, P. (1969) *Astrophys. J.*, **157**, L187.
- Kaplan, L.D., Münch, G. and Spinrad, H. (1964) *Astrophys. J.*, **139**, 1.
- Kasting, J.F., Liu, S.C. and Donahue, T.M. (1979) *J. Geophys. Res.*, **84**, 3097.
- Käuffl, H.U., Rothermel, H. and Drapatz, S. (1984) *Astron. Astrophys.*, **136**, 319.
- Keating, G.M. and Bougher, S. (1987) *Adv. Space Res.*, **7**, 57.
- Kerzhanovich, V.V. (1977) *Icarus*, **30**, 1.
- Kieffer, H.H., Christensen, P.R., Martin, T.Z., Miner, E.D. and Palluconi, F.D. (1976) *Science*, **194**, 1346.
- Kliore, A.I., Cain, D.L., Fjeldbo, G., Seidel, B.L., Sykes, M.J. and Rasool, S. I. (1972) *Icarus*, **17**, 484.
- Kliore, A.I., Cain, D.L. and Levy, G.S. (1967) En: *Moon and Planets* (Edited by Dollfus, D.), pp. 226, North Holland, Amsterdam.
- Kliore, A.I., Fjeldbo, G., and Seidel, B.L. (1970) *Radio Sci.*, **5**, 373.
- Kliore, A.I., Fjeldbo, G., Seidel, B.L. and Rasool, S. (1969) *Science*, **166**, 1393.

- Kliore, A., Fjeldbo, G., Seidel, B.L., Sykes, M.J. and Woiceshin, P.M. (1973) *J. Geophys. Res.*, **78**, 4331.
- Kockarts, G. (1976) *Planet. Space Sci.*, **24**, 589.
- Kondratyev, V.N. and Hunt, G.E. (1982) *Weather and Climate on Planets*. Pergamon Press, Oxford.
- Kong, T.Y. and McElroy, M.B. (1977a) *Icarus*, **32**, 168.
- Kong, T.Y. and McElroy, M.B. (1977b) *Planet. Space Sci.*, **25**, 839.
- Krasitskii, O.P. (1978) *Cosmic Res.*, **16**, 350.
- Krasnopolsky, V.A. (1975) *Icarus*, **24**, 28.
- Krasnopolsky, V.A. (1979) *Icarus*, **37**, 182.
- Krasnopolsky, V.A. (1981) *Cosmic Res.*, **19**, 902.
- Krasnopolsky, V.A. (1986a) *Photochemistry of the Atmospheres of Mars and Venus*. Springer Verlag, Berlin.
- Krasnopolsky, V.A. (1986b) *Planet. Space Sci.*, **34**, 511.
- Krasnopolsky, V.A. and Krysko, A.A. (1976) *Space Res.*, **16**, 1005.
- Krasnopolsky, V.A., Krysko, A.A. and Rogachev, V.N. (1977) *Cosmic Res.*, **15**, 214.
- Krasnopolsky, V.A. and Parshev, V.A. (1977) *Cosmic Res.*, **15**, 776.
- Krasnopolsky, V.A. and Parshev, V.A. (1979) *Planet. Space Sci.*, **27**, 113.
- Krasnopolsky, V.A., Parshev, V.A., Krysko, A.A. and Rogachev, V.N. (1979) Academic of Sciences, Space Res. Inst., Rep. No 483, Moscow.
- Lane, A.L., Barth, C.A., Hord, C.W. and Stewart, A.I. (1973) *Icarus*, **18**, 102.
- Leovy, C.B. (1982) *Adv. Space Res.*, **2**, 19.

- Leovy, C.B., Tillman, J.E., Guest, W.R. and Barnes, J. (1985) En: *Recent Advances in Planetary Meteorology* (Edited by Hunt, G.E.), pp. 69-84. Cambridge University Press, Cambridge.
- Lettau, H. (1951) En: *Diffusion in the Upper Atmosphere. Compendium of Meteorology* (Edited by Malone, T.F.), pp. 320-333. American Meteor. Soc., New York.
- Lewis, B.R. and Carver, J.H. (1983) *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **30**, 297.
- Lewis, J.S. and Prinn, J.G. (1984) *Planets and their Atmospheres. Origin and Evolution*. Academic Press, Orlando, Florida.
- Lindal, G. Hotz, H.B., Sweetman, D.N., Shippony, Z., Brenkle, J.P., Hartsell, G.V. and Spear, R.T. (1979) *J. Geophys. Res.*, **84**, 8443.
- Lindner, B.L. (1988) *Planet. Space Sci.*, **36**, 125.
- Lindner, B.L. and Jakosky, B.M. (1985) *J. Geophys. Res.*, **90**, 3435.
- Liu, S.C. and Donahue, T.M. (1976) *Icarus*, **28**, 231.
- López-González, M.J., López-Moreno, J.J., López-Valverde, M.A. and Rodrigo, R. (1989) *Planet. Space Sci.*, in press.
- López-Moreno, J.J., Rodrigo, R., Moreno, F., López-Puertas, M. and Molina, A. (1987) *Planet. Space Sci.*, **35**, 1029.
- López-Moreno, J.J., Rodrigo, R., Moreno, F., López-Puertas, M. and Molina, A. (1988) *Planet. Space Sci.*, **36**, 459.
- López-Moreno, J.J., Rodrigo, R. and Vidal, S. (1985) *J. Geophys. Res.*, **90**, 6617.
- López-Moreno, J.J., Rodrigo, R., Vidal, S. and Llewellyn, E.J. (1984) *Ann. Geophys.*, **2**, 61.

- López-Puertas, M., Rodrigo, R., Molina, A. and Taylor, F.W. (1986a) *J. atmos. terr. Phys.*, **48**, 729.
- López-Puertas, M., Rodrigo, R., López-Moreno, J.J. and Taylor, F.W. (1986b) *J. atmos. terr. Phys.*, **48**, 749.
- López-Valverde, M.A., López-Puertas, M. and Taylor, F.W. (1989) *14th European Geophysical Society Meeting*, Barcelona.
- Marov, M., Kerzhanovich, V.V., Avduevsky, V.S. and Rozhdestvensky, M.K. (1976) *Space Res.*, **16**
- Martin, T.Z. (1981) *Icarus*, **45**, 427.
- Martin, T.Z. (1986) *Icarus*, **66**, 2.
- Martin, T.Z. and Kieffer, H.H. (1979) *J. Geophys. Res.*, **84**, 2843.
- Martin, T.Z., Kieffer, H.H. and Miner, E.D. (1982) *Adv. Space Res.*, **2**, 57.
- Martin, T.Z., Peterfreund, A.R., Miner, E.D., Kieffer, H.H. and Hunt, G.E. (1979) *J. Geophys. Res.*, **84**, 2830.
- McCleese, D.J., Schofield, J.T., Zurek, R.W., Martonchick, J.V., Haskins, R.D., Paige, D.A., West, R.A., Diner, D.J., Cocke, J.R., Chrisp, M.P., Willis, W., Leovy, C.B. and Taylor, F.W. (1986) *Appl. Opt.*, **25**, 4232.
- McElroy, M.B. and Donahue, T.M. (1972) *Science*, **177**, 986.
- McElroy, M.B. and Hunt, D.M. (1970) *J. Geophys. Res.*, **75**, 1188.
- McElroy, M.B. and Kong, T.Y. (1976) *Geophys. Res. Lett.*, **3**, 569.
- McElroy, M.B., Kong, T.Y., Yung, Y.L. and Nier, A.O. (1976) *Science*, **194**, 1295.
- McElroy, M.B., Kong, T.Y. and Yung, Y.L. (1977) *J. Geophys. Res.*, **82**, 4379.
- Mikhailov, A. and Ivanov-Kholodny, G. (1975) *Geomagn. i Aeronomia*, **15**, 29.

- Molina, L.T. and Molina, M.J. (1981) *J. Photochem.*, **15**, 97.
- Moroz, V.I. (1976) *Space Sci. Rev.*, **19**, 763.
- Moos, H.W. (1974) *J. Geophys. Res.*, **79**, 2887.
- Mount, G.H. and Rottman, G.J. (1983) *J. Geophys. Res.*, **880**, 5403.
- Mumma, M.J., Morgan, H.D. and Mentall, J.E. (1975) *J. Geophys. Res.*, **80**, 168.
- Nicolet, M. (1981a) *Planet. Space Sci.*, **29**, 651.
- Nicolet, M. (1981b) *J. Geophys. Res.*, **86**, 5203.
- Nicolet, M. (1984) *J. Geophys. Res.*, **89**, 2573.
- Nicolet, M. and Peetermans, W. (1980) *Planet. Space Sci.*, **28**, 85.
- Nier, A.O., Hanson, W.B., Seiff, A., McElroy, M.B., Spencer, N.W., Duckett, R.J., Knight, T.C.D. and Cook, W.S. (1976) *Science*, **193**, 786.
- Nier, A.O. and McElroy, M.B. (1976) *Science*, **194**, 1298.
- Nier, A.O. and McElroy, M.B. (1977) *J. Geophys. Res.*, **82**, 4341.
- Noxon, J.F., Traub, W.A., Carleton, N.P. and Connes, P. (1976) *Astrophys. J.*, **207**, 1025.
- Owen, T. (1982) *Adv. Space Res.*, **2**, 75.
- Owen, T., Biemann, O.K., Rushneck, D.R., Biller, J.E., Howarch, D.W. and Lafleur, A.L. (1977) *J. Geophys. Res.*, **82**, 4635.
- Parisot, J. and Zucconi, J. (1984) *Icarus*, **60**, 327.
- Parkinson, T.D. and Hunten, D.M. (1972) *J. atmos. Sci.*, **29**, 1380.
- Pauckert, T. and Johnston, H. (1972) *J. chem. Phys.*, **56**, 2824.

- Rodrigo, R., García-Alvarez, E., López-González, M.J. and López-Valverde, M.A. (1989a) *Atmosfera*, en prensa.
- Rodrigo, R., López-Moreno, J.J., López-González, M.J. and García-Alvarez, E. (1989b) *Planet. Space Sci.*, en prensa.
- Rodrigo, R., López-Moreno, J.J., López-Puertas, M. and Molina, A. (1985) *J. atmos. terr. Phys.*, **47**, 1099.
- Rodrigo, R., López-Moreno, J.J., López-Puertas, M., Moreno, F. and Molina, A. (1986) *Planet. Space Sci.*, **34**, 723.
- Rodrigo, R., López-Puertas, M., Battaner, E. and López-Moreno, J.J. (1982) En: *The Planet Mars* (Edited by Battrick, B. and Rolfe, E.), ESA Sci. Pub. No 185, pp. 53-57, Netherlands.
- Rodrigo, R., Nisbet, J.S. and Battaner, E. (1981) *J. Geophys. Res.*, **86**, 3501.
- Rothermel, H., Käufl, H.U., Schrey, U. and Drapatz, S. (1988) *Astron. Astrophys.*, **196**, 296.
- Schürgers, M. and Welge, K.H. (1968) *Z. Naturforsch.*, **23**, 1508.
- Seiff, A. (1982) *Adv. Space Res.*, **2**, 3.
- Seiff, A. (1987) *Adv. Space Res.*, **7**, 1215.
- Seiff, A. and Kirk, D.B. (1977) *J. Geophys. Res.*, **82**, 4364.
- Shemansky, D.E. (1972) *J. chem. Phys.*, **56**, 1582.
- Shimazaki, T. (1981) *Planet. Space Sci.*, **29**, 21.
- Shimazaki, T. and Shimizu, M. (1979) *J. geophys. Res.*, **84**, 1269.
- Singhall, R.P. and Whitten, R.C. (1988) *Icarus*, **74**, 357.
- Sinton, W.M. and Strong, J. (1960) *Astrophys. J.*, **131**, 459.

- Slanger, T.G., Wood, B.J. and Black, G. (1972) *J. chem. Phys.*, **57**, 233.
- Spinrad, H., Münch, G. and Kaplan, L.D. (1973) *Astrophys. J.*, **137**, 1319.
- Stewart, A.I. (1972) *J. Geophys. Res.*, **770**, 54.
- Stewart, A.I., Barth, C.A., Hord, C.W. and Lane, A.L. (1972) *Icarus*, **17**, 469.
- Stewart, A.I. and Hanson, W.B. (1982) *Adv. Space Res.*, **2**, 87.
- Strickland, D.J., Stewart, A.I., Barth, C.A., Hord, C.W. and Lane, A.L. (1973) *J. Geophys. Res.*, **78**, 4547.
- Strickland, D.J., Thomas, G.E. and Sparks, P.R. (1972) *J. Geophys. Res.*, **77**, 4052.
- Stubbe, P. (1968) *J. atmos. terr. Phys.*, **30**, 1965.
- Stubbe, P. (1973) Ionosphere Res. Lab., Sci. Rep. 418, Ionosphere Res. Lab., Penn. State Univ., University Park, Pennsylvania, USA.
- Taylor, F.W. (1988) En: *Progress in Atmospheric Physics* (Edited by Rodrigo, R., López-Moreno, J.J., López-Puertas, M. and Molina, A.), pp. 33-45. Kluwer Academic Pub., Dordrecht, Holanda.
- Thomas, G.E. (1971) *J. atmos. Sci.*, **28**, 859.
- Thompson, B.A., Harteck, P. and Reeves, P.R. (1963) *J. Geophys. Res.*, **68**, 6431.
- Traub, W.A., Carleton, N.P., Connes, P. and Noxon, J.F. (1979) *Astrophys. J.*, **229**, 846.
- Trauger, J.T. and Lunine, J.I. (1983) *Icarus*, **55**, 272.
- von Zahn, U., Fricke, K.H., Hunten, D.M., Krankowsky, D., Mauersberger, K. and Nier, A.O. (1980) *J. geophys. Res.*, **85**, 7829.

- von Zahn, U. and Hunten, D.M. (1982) En: *The Planet Mars* (Edited by Bat-trick, B. and Rolfe, E.), ESA Sci. Pub. No 185, pp. 37-46, Netherlands.
- Wayne, R.P. (1985) *Chemistry of Atmospheres*. Clarendon Press, Oxford.
- Whitten, R.C. and Colin, L. (1974) *Rev. Geophys. Space Phys.*, **12**, 155.
- Yung, Y.L. and DeMore, W.B. (1982) *Icarus*, **51**, 199.
- Yung, Y.L., Strobel, D.F., Kong, T.Y. and McElroy, M.B. (1977) *Icarus*, **30**, 26.
- Zurek, R.W. (1976) *J. atmos. Sci.*, **33**, 321.
- Zurek, R.W. (1978) *Icarus*, **35**, 272.
- Zurek, R.W. (1982) *Icarus*, **50**, 288.

DILIGENCIA:

Reunido el Tribunal examinador en el día de
la fecha, constituido por:

- D. Jesús Biel Gayé
- D. Teodoro Roca Cortés
- D. José Juan López Moreno
- D. Manuel López Puertas
- D. Fr^{co}. Javier de las Nieves López

para juzgar la Tesis Doctoral del Licenciado Doña
Esperanza García Álvarez
se acordó por unanimidad otorgar la califica-
ción de apt "cum laude"
y para que conste, se extiende firmada por los
componentes del Tribunal, la presente diligen-
cia.

Granada, a 20 de Abril de 1989

El Secretario,

El Presidente,

Javier Nieves

Fr^{co}. Javier de las Nieves López

El Vocal,

El Vocal,

El Vocal,

José J. López Moreno
JOSE J. LOPEZ MORENO

Teodoro Roca Cortés
TEODORO ROCA CORTES

Manuel López Puertas
MANUEL LÓPEZ PUERTAS