

00577



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUIMICAS

3

ESTUDIO DE IRRADIACIONES TIPO RELAMPAGO EN UNA
ATMOSFERA SIMULADA DE TITAN.

295955

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA ANALITICA)
P R E S E N T A :
Q. JOSE GPE. DE LA ROSA CANALES

TUTOR: DR. RAFAEL NAVARRO GONZALEZ



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

COORDINACIÓN DEL PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

BIÓL. FRANCISCO INCERA UGALDE

Jefe de la Unidad Administrativa del Posgrado.
Presente

Me es grato informar a usted que el alumno JOSÉ GUADALUPE DE LA ROSA CANALES presentará su examen de grado de Maestría en Ciencias Químicas (Química Analítica), quien defenderá el trabajo de investigación titulado: "Estudio de irradiaciones tipo relámpago en una atmósfera simulada de Titán", ante el siguiente jurado:

Presidente	Dra. Telma Gloria Castro Romero	Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM
Vocal	M. en C. Humberto Ramón Gómez Ruiz	Facultad de Química, UNAM
Secretario	Dra. Alma L. Revilla Vázquez	FES-Cuautitlán, UNAM
Primer suplente	Dra. Araceli Patricia Peña Álvarez	Facultad de Química, UNAM
Segundo suplente	Dra. Sandra Ignacia Ramírez Jiménez	Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

Atentamente

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Ciudad Universitaria, D. F., 30 de noviembre, 2000.



DR. RAYMUNDO CEA OLIVARES

Coordinador del Programa de Maestría
y Doctorado en Ciencias Químicas.

c. c. p.: Integrantes del Jurado
Presidente del SAO
Departamento de Control Escolar
Interesado

Dr. Raymundo Cea Olivares
Tel./Fax 55 50 91 96

AGRADECIMIENTOS.

Al laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios del Instituto de Ciencias Nucleares (UNAM), lugar en el cual tuve la oportunidad de realizar esta tesis, en los proyectos de investigación CONACyT-F323-M9211, 32531-T, DGAPA-IN100393, Programa UNAM-BID 95-B3-A-DGP-0000-0184 y Proyecto ECOS-ANUIES-M97/UO1.

Al **Dr. Rafael Navarro González**, por su paciencia y dedicación al introducirme al estudio de un área de la Química totalmente nueva para mí.

A los investigadores y profesores: Dra. Telma G. Castro, M. C. Humberto R. Gómez, Dra. Alma L. Revilla, Dra. Araceli P. Peña, Dra. Sandra I. Ramírez, M. C. Luis D. de la Rosa y M. C. Juan M. de la Rosa, por su amabilidad y el tiempo que dedicaron a la revisión de este trabajo.

A mis padres: **Antonio y María Elena**, por el apoyo y cariño que me han dado a lo largo de mi vida y en todos los proyectos que he emprendido.

A mis hermanos: Luis Daniel, Juan Manuel, María Antonieta y Mónica Maribel, por compartir conmigo tanto triunfos como derrotas, espero que este trabajo sirva de motivación para que logren sus objetivos.

A María de los Ángeles Ramírez, por sus colaboración en la revisión y corrección ortográfica del Texto.

A mis sobrinos: Rodrigo, Mauricio, Carlos, Ana, Fernando, Stefani y Abigail.

A mis compañeros de Maestría y trabajo: Fernando, Sergio, Toño, José Luis, Minerva, Gloria, Citlali, Laura, Leonel, Lilia, Delphine, Sandra, Antigona, Fanny, Itzel y Octavio.

A mis amigos: Adriana Fabiola, Jorge, Virginia, Blanca Estela, Alberto, Viridiana, María de los Ángeles, Carmen, Guadalupe, Antonio, Celia, Patricia, Héctor y Katya.

Resumen

Titán es el satélite más grande del planeta Saturno y la única luna del Sistema Solar que presenta una atmósfera densa constituida por nitrógeno, metano y trazas de hidrocarburos y nitrilos. Constantemente es bombardeado por diferentes fuentes de energía que al interactuar con su atmósfera originan un sin número de reacciones químicas que han dado origen a la síntesis de moléculas orgánicas desde su formación hace 4.5 mil millones de años. La actividad eléctrica no fue detectada en el satélite cuando la sonda espacial Viajero 1 tuvo su encuentro más cercano con Titán en Noviembre de 1980, sin embargo, debido a la presencia de nubes y lluvia de metano y de actividad convectiva en la troposfera del satélite, se piensa en la posible existencia de actividad eléctrica en éste.

En este trabajo se estudia la producción de compuestos gaseosos generados por irradiaciones tipo relámpago en la atmósfera simulada de Titán constituida por nitrógeno y metano. Los relámpagos son imitados por plasmas inducidos por láser (PIL) con propiedades físicas similares a los naturales producidos en la Tierra. La separación e identificación de los compuestos orgánicos generados por relámpagos simulados se llevó a cabo por métodos acoplados de análisis como la: cromatografía de gases (CG), espectrofotometría de infrarrojo con transformadas de Fourier (EIRTF) y espectrometría de masas (EM). Los compuestos que se identifican son hidrocarburos y nitrilos, algunos de los cuales ya han sido identificados en Titán, como el cianuro de hidrogeno (HCN), acetileno ($\text{HC}\equiv\text{CH}$), etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) y cianoacetileno ($\text{HC}\equiv\text{C-CN}$).

Además estudiamos la influencia que tienen diferentes parámetros de irradiación en la producción de moléculas orgánicas generadas al someter a descargas tipo relámpago la atmósfera simulada de Titán. Se realizó una estimación de la energía disponible en el satélite que podría ser disipada como descargas de relámpago. Por medio de un modelo basado en condiciones de equilibrio

termodinámico se calculó la temperatura a la cual son congeladas las fracciones molares en el equilibrio del gas caliente del canal del relámpago para el cianuro de hidrógeno (HCN) y el acetileno ($\text{HC}\equiv\text{CH}$).

Es importante mencionar que aunque este no es el primer trabajo en el cual se utilizan plasmas inducidos por láser para imitar relámpagos en la atmósfera simulada de Titán, es sin embargo el primero que estudia diferentes parámetros de irradiación que influyen en la generación del plasma: como son la presión inicial del sistema, la composición de la atmósfera, la frecuencia y la energía de irradiación.

Contenido

	Página
1. Introducción.	1
1.1. Generalidades sobre Titán.	1
1.2. La atmósfera de Titán.	7
1.3. Fuentes de energía en la atmósfera de Titán.	15
1.4. Actividad eléctrica en Titán.	17
1.5. Simulaciones de la atmósfera de Titán.	25
2. Objetivos.	31
3. Materiales y métodos.	32
3.1. Preparación de la atmósfera simulada de Titán.	32
3.2. Sistema de irradiación.	35
3.3. Experimentos realizados con la atmósfera simulada de Titán.	37
3.4. Análisis cualitativo.	39
3.5. Análisis cuantitativo.	41
4. Resultados y discusión.	47
4.1. La atmósfera simulada de Titán y las descargas tipo relámpago	47
4.2. Condiciones del análisis cromatografico	50
4.3. Mecanismos de formación y descomposición de moléculas por descargas tipo relámpago en la atmósfera simulada de Titán.	59
4.4. Tiempo de exposición de la muestra a la irradiación tipo relámpago.....	65
4.5. Presión inicial de la atmósfera simulada de Titán.	74
4.6. Energía del pulso de irradiación.	75
4.7. Composición inicial de metano (%) de la atmósfera simulada de Titán.....	77
4.8. Determinación de la temperatura de congelación del HCN y C ₂ H ₂	78
4.9. Frecuencia de irradiación.	82

4.10. Energía eléctrica disponible en Titán.....	83
4.11. Comparación de los resultados con los de otros autores.	85
4.12. Consideraciones sobre Titán.	85
5. Conclusiones.	88
6. Anexo 1. Espectros de masas de las especies químicas producidas por descargas tipo relámpago en la atmósfera simulada de Titán.	90
7. Anexo 2. Regiones de absorción características de las vibraciones de hidrocarburos y nitrilos.	102
8. Anexo 3. Espectros de infrarrojo de las especies químicas producidas por descargas tipo relámpago en la atmósfera simulada de Titán.	103
9. Anexo 4. Reacciones de formación vía radicales y/o iones para las diferentes especies químicas que considera el modelo termodinámico	107
10. Referencias.	111

Capítulo 1.

Introducción.

1.1. Generalidades sobre Titán.

Saturno, un lugar lleno de misterios en donde se ocultan muchos de los secretos de la formación del Sistema Solar y del origen de la atmósfera de la Tierra es sin duda el más impresionante planeta, debido a que presenta anillos que están formados por hielos que giran alrededor de éste, además posee una atmósfera propia compuesta de hidrógeno, helio, metano, etano y amoníaco, con una temperatura en la superficie de -159°C . Saturno es el segundo planeta más grande del Sistema Solar, solo superado por Júpiter, tiene un diámetro que es casi 10 veces mayor que el de la Tierra y su volumen albergaría 755 planetas del tamaño de la Tierra, aunque debido a su pequeña densidad, su masa es solamente 95 veces mayor. Este planeta posee por lo menos 18 satélites con un diámetro mayor a 40 kilómetros, entre los cuales se cuenta Titán.

Titán es el satélite más grande de Saturno y la única luna del Sistema Solar que presenta una atmósfera densa. en la cual el nitrógeno es el principal constituyente, existen depósitos líquidos compuestos principalmente de metano y etano, presencia de lluvia y nubes de metano en la atmósfera baja y posible actividad eléctrica (Borucki *et al.*, 1984). Además existe metano (Sagan y Thompson, 1984), la molécula orgánica más simple, que al interactuar con las fuentes de energía presentes en el satélite conduce a reacciones químicas que producen compuestos similares a las que originaron la vida en la Tierra como cianuro de hidrógeno, cianógeno, cianoacetileno etc. (Owen, 1982). Sin embargo en Titán la temperatura en la superficie es mucho más baja en comparación con la

Tierra, lo cual impide que el agua se encuentre en forma líquida y por lo tanto algunas reacciones importantes para el origen de la vida que se llevaron a cabo en nuestro planeta no ocurren, con lo que la química que se presenta en Titán se ha quedado en condiciones de "pre-vida" (Crowell, 1991). Los científicos creen que el medio ambiente de Titán es similar al que la Tierra presentaba antes que la vida empezase a contribuir con oxígeno a la atmósfera (Sagan y Thompson, 1984).

Titán fue descubierto en 1665 por el matemático y astrónomo Cristiaan Huygens. Debido a su tamaño es la segunda luna más grande del Sistema Solar solo lo supera Ganymede satélite de Júpiter. Titán es del tamaño de Mercurio. De hecho los datos aportados por la sonda espacial Viajero 1 en su inclusión por Saturno en 1980 ponen en evidencia que Titán presenta un radio que tiene un valor de 2575.0 ± 0.5 km (Lindal *et al.*, 1983).

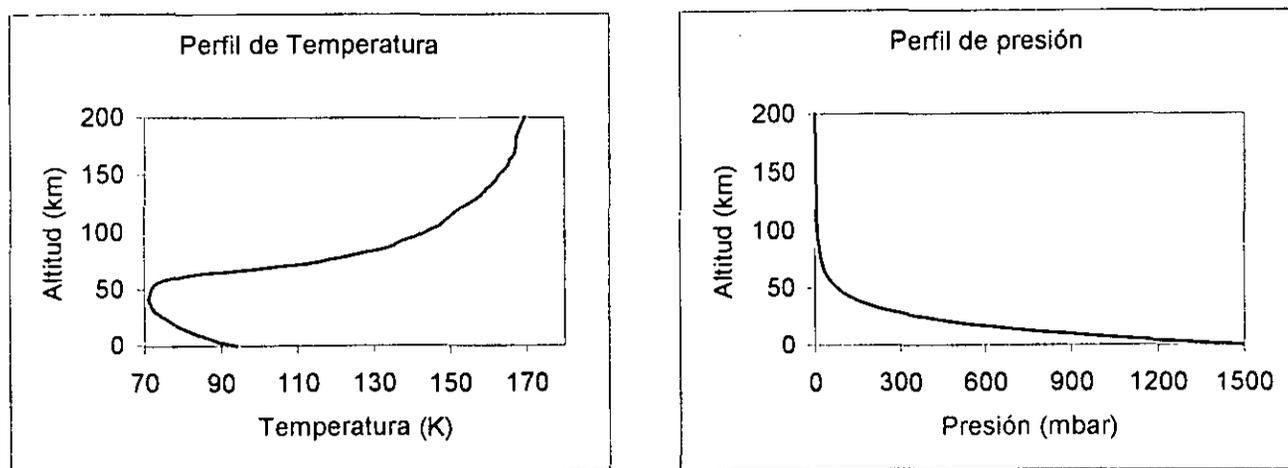


Figura 1.1. Perfiles de temperatura y presión de la atmósfera de Titán derivados de experimentos realizados por la sonda espacial Viajero 1. Datos tomados de Lindal *et al.*, 1983.

Los perfiles de temperatura en Titán fueron determinados a partir de la información proporcionada por la sonda espacial Viajero 1, los cuales muestran que la temperatura en la superficie del satélite es de 94.0 ± 0.7 K y el valor mínimo de temperatura 71.4 ± 0.5 K se encuentra en la tropopausa a una altitud

de 42 km (Lindal *et al.*, 1983), arriba de los 200 km la temperatura se mantiene casi sin cambio cercana a 170 K.

Los perfiles de presión en Titán proporcionados por la sonda Viajero 1, muestran que el valor de este parámetro en la superficie es de 1496 ± 20 mbar. En el valor mínimo de temperatura (tropopausa) la presión es de 130 mbar y por arriba de los 200 km, en la estratopausa, la presión desciende rápidamente hasta un valor de 1×10^{-4} mbar. Véase la figura 1.1, en donde se muestran los perfiles tanto de presión como de temperatura para la atmósfera de Titán (Lindal *et al.*, 1983).

Tabla 1.1. Propiedades planetarias de Titán comparadas con la Tierra.

Propiedad	Titán	Tierra
Radio (km)	2575 ± 0.5	6378 (e) y 6356 (p)
Masa (kg)	1.346×10^{20}	5.97×10^{27}
Gravedad en la superficie (cm/s^2)	135	980
Densidad (g/cm^3)	1.881	5.5
Distancia al Sol (UA)	9.54	1
Periodo de rotación (día terrestre)	15.95	1
Periodo de traslación (año terrestre)	30	1
Inclinación respecto al Sol (grados)	26.1	23.27
Presión en la superficie (atm)	1.5	1
Temperatura en la superficie (K)	94	288
Composición del océano	$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ (?),	H_2O
Principales constituyentes de la atmósfera.	$\text{N}_2, \text{CH}_4, \text{Ar}$	N_2, O_2
Gases invernadero.	$\text{CH}_4, \text{N}_2, \text{H}_2$	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$
Composición de la lluvia	CH_4	H_2O
Composición de la nube	Aerosoles y CH_4	H_2O

(e) ecuador, (p) eje polar, UA unidad astronómica equivalente a la distancia de la Tierra al sol.

Las propiedades planetarias más importantes para Titán son que este satélite se encuentra a 9.54 unidades astronómicas (UA) del Sol por lo que sólo recibe un flujo solar de 1.1% en comparación con la Tierra, además se encuentra a 1.22 millones de kilómetros de distancia con respecto a Saturno, su periodo de traslación es de 30 años terrestres y el de rotación es de 15.95 días terrestres (Hunten *et al.*, 1984). Véase la tabla 1.1, en donde se comparan las propiedades planetarias de Titán con las de la Tierra.

En Titán existe gases que favorecen el efecto invernadero como metano, nitrógeno molecular, hidrógeno (H_2) y algunos hidrocarburos, estos gases dejan pasar la radiación solar hasta la superficie pero no permiten salir a la radiación infrarroja la cual convierten y desprenden como calor manteniendo esta energía entre la superficie y la estratopausa (McKay *et al.*, 1993). Sin embargo también existe en Titán un efecto anti-invernadero producido por las partículas de las capas de niebla (aerosoles), que al ser de color naranja a café oscuro impiden que la luz visible penetre, pero además al ser transparentes en la región infrarroja facilitan que esta energía que proviene de la superficie se escape del satélite (McKay *et al.*, 1993).

El modelo que mejor representa el interior de Titán en el presente, es el que considera la formación del satélite en condiciones reductoras (Grasset y Deschamps, 2000). En el cual el interior del satélite es relativamente rico en amoníaco (Stevenson, 1992). En la figura 1.2, se puede observar que el núcleo se compone principalmente de roca y de hielos de agua, los cuales forman un manto (Hunten *et al.*, 1984). De hecho se piensa que Titán puede tener un centro líquido caliente, rodeado por un cuerpo substancial de material rocoso principalmente compuestos de silicatos, además, existe debajo de la superficie del satélite un océano de agua quizá en estado líquido (Taylor y Coustenis, 1998). En el interior de Titán existe una especie de magma compuesto por fluidos de

amoniaco y agua que pueden migrar en algún momento a la superficie a través de la corteza de hielo (Stevenson, 1982; Lunine *et al.*, 1983).

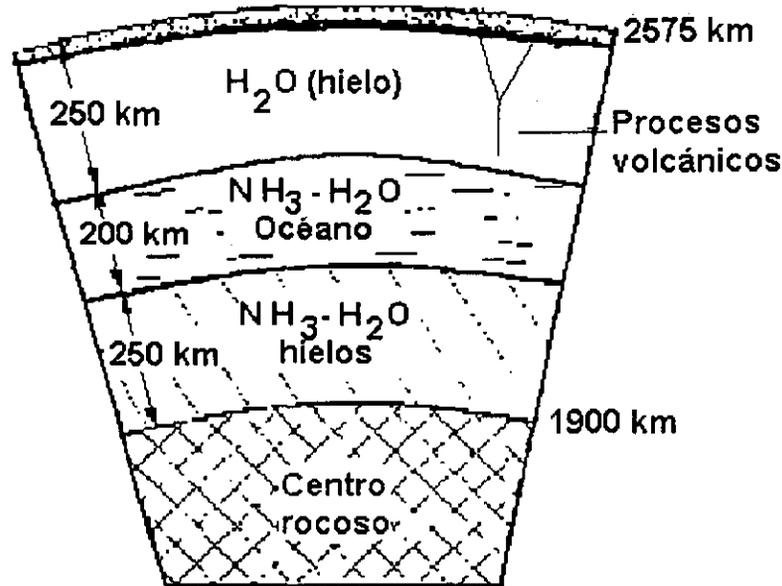


Figura 1.2. Interior de Titán, considerando que dicho satélite tuvo su origen en condiciones reductoras. Adaptada de Lunine *et al.*, 1998.

Los principales constituyentes de la superficie son rocas, hielos de agua, hielos de amoniaco, clatratos y algunos compuestos orgánicos que se fueron acumulando a partir de la formación del satélite tales como depósitos de metano, etano, hidrocarburos y nitrilos que forman un lago en Titán (Eshleman *et al.*, 1983; Flasar, 1983). La superficie esta oculta bajo espesas nubes anaranjadas que impidieron fuera observada por la sonda espacial Viajero 1. Sin embargo mediante detecciones infrarrojas realizadas por el telescopio Hubble, se descubrieron algunos accidentes topográficos de su superficie, entre ellos una región brillante de tamaño similar al de Australia (2500 a 4000 km) (Smith *et al.*, 1996).

En cuanto al fenómeno de erosión en Titán, se piensa que es del orden de 1 metro cada millón de años, debido a que la erosión por vientos y líquidos es muy pequeña, de hecho la precipitación pluvial es tan lenta que el impacto casi no genera erosión (Lunine et al., 1998). Además no se tiene noticia de que exista caída de granizo (hielo de metano o de hidrocarburos) aunque recientemente se han identificado ciertos condensados de hidrocarburos y nitrilos (por medio de espectroscopia infrarroja) que se forman en la estratosfera del satélite (Coustenis *et al.*, 1999)

La existencia de aerosoles (Sagan *et al.*, 1992), implica en la actualidad que ese material es producido por fotólisis y radiólisis de metano. Esto implica la necesidad de la presencia de un depósito de este compuesto para mantener una fracción (%) más o menos constante en la atmósfera del satélite. Dicho depósito está probablemente compuesto de metano líquido y otros hidrocarburos condensados que se pueden encontrar ya sea formando un océano o simples lagos subterráneos que se comunican con la superficie (Taylor y Coustenis, 1998). Algunos otros autores sugieren que el océano presente en Titán sea global con una profundidad de aproximadamente 1 km y que esté principalmente compuesto de etano, uno de los principales productos de fotólisis del metano. Por los valores de presión y temperatura de Titán este océano se encuentra en forma líquida (Lunine *et al.*, 1983; Raulin *et al.*, 1992). Sin embargo la mayoría de los autores han sugerido que dicho océano no cubra la totalidad de la superficie de este satélite, sino que exista un conjunto de mares o lagos que están distribuidos en la superficie. Estos depósitos no son sólo de metano sino también de algunos otros compuestos orgánicos, principalmente etano (Eshleman *et al.*, 1983; Taylor y Coustenis, 1998).

1.2. La atmósfera de Titán.

Titán es la única luna en el Sistema Solar que presenta atmósfera, la cual es más densa que la de algunos planetas como la Tierra, Marte o Mercurio. El origen de esta atmósfera puede ser un remanente de la circulación de gases protosaturnianos o protosolares que Titán capturo en el momento de su formación (Lunine *et al.* 1998; Owen, 2000) o podría ser producto de impactos de cometas durante y después de la creación del satélite hace 4.5 mil millones de años (Zahnle *et al.*, 1992; Owen, 2000).

Existen varios argumentos que hacen única a la atmósfera de este satélite.

- a) La alta densidad de la atmósfera es debido a que la formación del satélite se llevo a cabo en la parte más fría de la nebulosa solar principal de modo que le permitió una mayor dotación de metano, hielos de agua y amoniaco para el desarrollo de su atmósfera (Taylor y Coustenis, 1998).
- b) La transformación de los gases de su atmósfera podría también proceder por pérdida de las partículas energéticas (protones y electrones) provenientes de la magnetosfera de Saturno (Taylor y Coustenis, 1998).
- c) Titán ha sufrido un lento gradiente de concentración del interior a la superficie de las capas de hielos internos (NH_3 y H_2O) que lo ha llevado a un degasamiento apreciable, pero todavía tiene la gravedad suficiente para retener algunos gases como: metano y nitrógeno (Taylor y Coustenis, 1998).

d) La temperatura de la superficie en Titán es lo suficientemente alta para mantener cantidades significativas de gases como metano y nitrógeno en su atmósfera (Taylor y Coustenis 1998).

Titán describe parte de su órbita dentro de la magnetosfera de Saturno lo cual favorece un bombardeo de partículas energéticas (protones y electrones) que favorecen los procesos de descomposición por radiólisis de los gases de su atmósfera. Dichas partículas energéticas así como otras fuentes de energía presentes generan un sin número de reacciones químicas, que forman compuestos que se van agregando a la atmósfera ya existente evitando su pérdida (Cabane y Chassefiere, 1995).

La atmósfera de Titán es intermedia entre las atmósferas reductoras compuestas de H_2 , He, CH_4 , NH_3 y H_2O , que se sabe presentan los grandes planetas y las atmósferas oxidantes compuestas de N_2 , CO_2 y H_2O , que se identifican en los planetas telúricos como la Tierra, Marte y Venus (Sagan *et al.*, 1992). De hecho se piensa que la atmósfera primitiva de Titán fue del tipo reductor, es decir, estaba compuesta de metano y amoníaco. Sin embargo, este último gas por reacciones de fotólisis se ha convertido irreversiblemente en nitrógeno y compuestos derivados de éste (diamina (N_2H_4), metilamina (CH_3NH_2)) que se han acumulado durante el tiempo de vida del satélite (Atreya *et al.*, 1978, Hunted *et al.*, 1984). El efecto invernadero sin duda ha favorecido este proceso.

La atmósfera de Titán fue descubierta por el astrónomo español José Comas Solá en 1908. El componente principal es el nitrógeno, al igual que en la Tierra. Esta composición similar y el hecho de que debido a la gran distancia que lo separa del Sol reciba solamente una pequeña fracción de la luz solar, hacen que su atmósfera haya evolucionado más lentamente que la de nuestro planeta y por lo tanto esconda en su seno parte de la historia del origen de la nuestra. La sonda espacial Viajero 1,

confirmó lo que propuso Gerald Kuiper en 1944, quien fue el primero en observar, por medio de estudios de espectroscopia infrarroja, bandas características de metano en la atmósfera del satélite.

El nitrógeno se identifica como componente mayoritario de la atmósfera de Titán gracias a estudios de ultravioleta realizados por la sonda Viajero 1. Las posibles explicaciones por las cuales el nitrógeno, al igual que en la Tierra primitiva y actual, sea el constituyente principal de la atmósfera de Titán, pueden ser:

- a) La primera posibilidad es que la nebulosa solar principal contuviera una forma química hidratada de nitrógeno como el amoníaco que es menos volátil y por consiguiente más probable que al crearse el satélite estuviera presente. El amoníaco por medio de procesos de fotólisis se descompone en nitrógeno e hidrógeno, este último no puede ser retenido por la atmósfera y se escapa (Atreya *et al.*, 1978).
- b) La segunda posibilidad es que la atmósfera de Titán fuera formada de la misma mezcla de gases que están presentes en Saturno y de amoníaco, este último compuesto sufre reacciones de fotólisis convirtiéndose en nitrógeno. Sin embargo, el satélite sólo pudo retener los gases más pesados el metano y el nitrógeno, mientras que el hidrógeno y el helio se escaparon (Taylor y Coustenis, 1998).

Las determinaciones de peso molecular promedio realizadas por la sonda espacial Viajero 1 en la atmósfera de Titán dan un valor de 28.6 uma, lo cual hace pensar que además de nitrógeno exista un gas más pesado predominante en ésta. Algunos autores han propuesto al argón (Ar) que es un elemento muy abundante en el Sistema Solar y que se puede encontrar en fase gaseosa bajo las condiciones

físicas y químicas que prevalecen en Titán (Samuelson *et al.*, 1981; Owen, 1982). Además, el argón en las condiciones de temperatura de Titán presenta una alta presión de vapor que le permite distribuirse uniformemente en la atmósfera de este satélite, pero sin una medida directa de su abundancia puede inferirse solo indirectamente (Hunten *et al.*, 1984; Taylor y Coustenis, 1998).

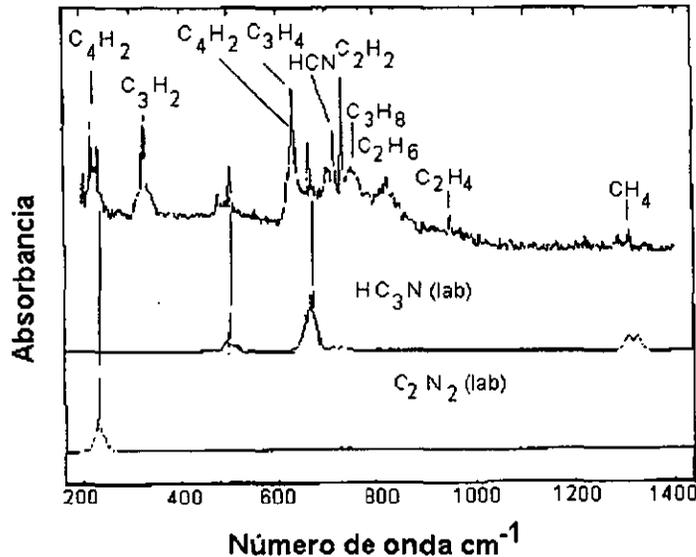


Figura 1.3. Comparación entre el espectro IRIS obtenido por el Viajero 1 a su paso por Titán y la forma en la cual se identifican en el laboratorio dos compuestos, el cianógeno (C_2N_2) y el cianoacetileno (HC_3N). Adaptada de Kunde *et al.*, 1981.

Por medio de observaciones en la región del infrarrojo, utilizando el espectrofotómetro IRIS, realizadas por la sonda espacial Viajero 1, se confirmó la existencia de varios compuestos en el satélite (Hanel *et al.*, 1981), ya que se presentan absorciones fuertes que confirman la presencia de metano (CH_4) en 1304 cm^{-1} , etano (C_2H_6) en 821 cm^{-1} , acetileno (C_2H_2) en 729 cm^{-1} , etileno (C_2H_4) en 950 cm^{-1} y cianuro de hidrógeno (HCN) en 712 cm^{-1} . Posteriormente se identificaron otros compuestos como son: propano (C_3H_8) con absorciones en $748, 922, 1054$ y 1158 cm^{-1} , propino (C_3H_4) en 327 y 633 cm^{-1} (Maguire *et al.*, 1981), diacetileno (C_4H_2) en 220 y 628 cm^{-1} , cianoacetileno (HC_3N) en 500 y 663 cm^{-1} y cianógeno (C_2N_2) en 233 cm^{-1} (Kunde *et al.*, 1981). (Véase la figura 1.3). Solamente se han identificado

dos compuestos oxigenados en la atmósfera de Titán, el monóxido de carbono (CO) y el dióxido de carbono (CO₂) (Lutz *et al.*, 1983). Véase la tabla 1.2. El agua no forma parte de la atmósfera de Titán debido a que a la temperatura a la cual se encuentra el satélite impide que este compuesto alcance su presión de vapor, con lo que el agua solo se puede encontrar en la superficie del satélite en forma sólida (hielo) y en el interior en forma sólida y quizás líquida (Stevenson *et al.*, 1982).

Por medio de simulaciones de la atmósfera de Titán utilizando mezclas gaseosas compuestas principalmente por nitrógeno y metano e irradiadas con diferentes fuentes de energía, se han producido en el laboratorio algunos otros compuestos que podrían formar parte de dicha atmósfera, como son: hidrocarburos saturados (lineales y cíclicos), hidrocarburos insaturados (lineales, cíclicos, y aromáticos), así como nitrilos alifáticos (Navarro-González y Ramírez, 1997; Thomson *et al.*, 1991; Navarro-González *et al.*, 2001; Scattergood *et al.*, 1989; Khare *et al.*, 1984; etc.).

Estas simulaciones también reportan síntesis de residuos sólidos que se denominan "tholins" (Mckay 1989, 1996; Navarro-González y Ramírez, 1997; Navarro-González *et al.*, 2001; Borucki *et al.*, 1988; Coll *et al.*, 1998; Thompson *et al.*, 1994) que presentan coloraciones que van del amarillo al café. Estos compuestos son oligómeros complejos de hidrocarburos y nitrilos con propiedades espectrales similares a las estimadas en las nieblas de Titán que impiden ver la superficie (Sagan y Thompson, 1984). Dichos "tholins" han sido parcialmente identificados por técnicas de pirólisis acopladas a cromatografía de gases y espectrometría de masas (Ehrenfreund *et al.*, 1995; Coll *et al.*, 1998).

Por complicaciones técnicas la mayoría de las simulaciones de la atmósfera de Titán que se han realizado hasta la fecha, no se han efectuado a bajas temperaturas, por lo que es imposible detectar en el

laboratorio algunos posibles constituyentes atmosféricos inestables en las condiciones a las cuales se realizan dichas simulaciones, pero estables posiblemente en Titán (de Vanssay *et al.*, 1995).

Tabla 1.2. Principales constituyentes gaseosos de la atmósfera de Titán.*

Formula	Nombre	Abundancia.
N ₂	nitrógeno	~77 - 85%
Ar	argón	~0-10%
CH ₄	metano	~3 - 6%
H ₂	hidrógeno	0.1 - 0.4%
CH ₃ -CH ₃	etano	20 ppm
CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	propano	5 - 20 ppm
HC ≡ CH	acetileno	2 ppm
H ₂ C = CH ₂	etileno	0.4 ppm
HC ≡ N	cianuro de hidrógeno	0.2 ppm
HC ≡ C - C ≡ CH	diacetileno	0.03 ppm
H ₃ C - C ≡ CH	propino	0.03 ppm
HC ≡ C - C≡N	cianoacetileno	0.01 - 0.1 ppm
N ≡ C - C ≡ N	acetonitrilo	0.01 - 0.1 ppm
CO ₂	dióxido de carbono	0.01 ppm
CO	monóxido de carbono	60 ppm

* Información tomada de Sagan y Thompson, 1984.

Titán esta envuelto en por lo menos por tres capas densas de nieblas (Morrison *et al.*, 1986; Sagan *et al.*, 1992; Hunten *et al.*, 1984). Las cuales se originan por la condensación o polimerización de los compuestos gaseosos, que se producen en las reacciones que sufren los gases de la atmósfera (Sagan *et al.*, 1992). Estas nieblas o aerosoles son principalmente producidos en la atmósfera superior a través de la fotólisis y radiólisis del metano y del nitrógeno con radiación ultravioleta (UV) o por reacciones vía impacto electrónico. Se cree que estos aerosoles son oligómeros que descienden entre los 50 - 100 km que es justamente una zona cercana a la tropopausa. Los hidrocarburos y otras moléculas complejas se

condensan y se vuelven partículas suspendidas sólidas, con una composición que es responsable del color anaranjado característico de Titán. Estas partículas descienden lentamente hacia la superficie donde finalmente se depositan (Lunine *et al.*, 1998.).

No se habían observado nubes en la atmósfera baja de Titán debido a que el satélite está envuelto por las capas de bruma, sin embargo, sabemos que las condiciones para la formación de nubes en la troposfera es posible debido a que el porcentaje de metano en esta zona es de por lo menos 2%, el necesario para que se presente la condensación de metano y otros hidrocarburos como el etano (Toon *et al.*, 1988, Samuelson, 1997). Además los aerosoles de las capas de niebla sirven como núcleos de condensación de metano y de algunos hidrocarburos (Navarro-González y Ramírez, 1997). Las nubes se pueden encontrar entre los 10 y 30 km de altitud según análisis de infrarrojo (IRIS) tomados por la sonda espacial Viajero1 los cuales sugieren que la abundancia de metano en la atmósfera superior es del orden de 1 al 3%, que es suficiente para que la nube de metano se forme a las temperaturas y presiones de la troposfera de Titán.

Otro argumento indirecto para la existencia de nubes esta basado en la transformación de metano por fotólisis y radiólisis a través del tiempo evolutivo del satélite y a la posible necesidad de depósitos líquidos para proporcionar metano a la atmósfera (Allen *et al.*, 1980). De hecho la presencia de un océano o lagos de metano implica tener condiciones de saturación y nubes en la atmósfera más baja. Si estos depósitos están presentes en Titán la humedad relativa del metano sobre ellos debe ser alta y las nubes deben formarse por consiguiente solo sobre la superficie de éstos (Flasar *et al.*, 1983).

La saturación de metano ocurre debajo de la región de la tropopausa de Titán y presenta un análogo comparable al ciclo hidrológico de la Tierra (nube, lluvia, mar) (Griffith *et al.*, 1998). De los

datos de infrarrojo aportados por la sonda espacial Viajero 1 sólo se identificaron áreas en las cuales se presenta supersaturación de metano en condiciones secas y estancadas. Una identificación de lluvia de metano en Titán requiere del análisis de la atmósfera baja que estuvo oculta a las cámaras de la nave Viajero 1 por las nieblas fotoquímicas observadas en la estratosfera de Titán. Recientes observaciones de espectroscopia en la región del infrarrojo cercano descubrieron flujos pronunciados que indican la presencia de nubes y lluvia de metano dentro de las capas de nieblas o aerosoles en la troposfera, estas nubes ocurren a una altitud relativamente baja entre 10 y 15 km. (Griffith *et al.*, 1998, 2000).

Tabla 1.3. Propiedades físicas y químicas de las nubes y lluvia en Titán.*

Propiedad	Titán	Tierra.
Composición química	Aerosoles orgánicos cargados negativamente y cubiertos de metano.	Agua (H ₂ O)
Estados físicos de las partículas	Líquido	Líquido y hielo
Constante dieléctrica del líquido que forma a las partículas. (ϵ)	1.7	80
Fuerzas intermoleculares	Van der Waals	Enlaces por puentes de hidrógeno (H ₂)
Tamaño de las partículas (μm)	>50	10
Concentración de partículas (cm^{-3})	<10 ⁻³	100
Masa típica de la nube (g/cm^3)	>4×10 ⁻⁹	4×10 ⁻⁷
Gradiente de temperatura entre la superficie y la tropopausa (K).	23	58
Velocidad de la lluvia (m/s)	1.6	9.2
Destino de las gotas de lluvia antes de llegar a la superficie.	Evaporación	Permanencia líquida.

*Tomada de Navarro-González y Ramírez, 1997.

Las nubes de metano podrían estar compuestas de aerosoles de tipo orgánico ("tholins") cargados negativamente y cubiertos de metano, el radio de las partículas de metano $>50 \mu\text{m}$ y una concentración de partícula condensada estimada en un orden de $<10^3$ partículas/cm³. Titán no está cubierto por una sola nube sino más bien las nubes son difusas (Toon *et al.*, 1988) debido a las fuerzas intermoleculares débiles entre las partículas líquidas de metano que forman éstas. Se predice que en el satélite la velocidad de lluvia es menor a la de la Tierra, a pesar de que las gotas de lluvia son más grandes y seguramente se evaporan antes de alcanzar la superficie incorporándose a las capas de aerosoles por la acción gravitacional (Véase la tabla 1.3, donde se resume las propiedades de las nubes de Titán y se comparan con las de la Tierra).

1.3.- Fuentes de energía en la atmósfera de Titán.

Sobre la atmósfera de Titán actúan básicamente tres fuentes de energía (Sagan y Thompson., 1984), una es la radiación ultravioleta del Sol que promueve la fotodisociación del nitrógeno molecular ($\lambda < 100 \text{ nm}$) y del metano ($\lambda < 230 \text{ nm}$), dando lugar a la formación de varios compuestos orgánicos. Una segunda fuente de energía la constituyen los electrones y protones provenientes del campo magnético generado por Saturno. La tercera fuente de energía es originada por los rayos cósmicos, constituidos por protones de alta energía que vagan por el espacio y la carga de estos últimos es contrarrestada con los electrones interplanetarios. Como consecuencia de la acción de estas tres principales fuentes de energía las moléculas de los gases que componen la atmósfera de Titán sufren rompimientos y recombinaciones, formando compuestos más estables y resistentes al bombardeo de estas fuentes, mientras las moléculas primarias originadas por dichas fuentes sufren rompimientos y sucesivas recombinaciones, que dan lugar a

moléculas más complejas. Otras formas de energía menos importantes son los protones del viento solar y electrones interplanetarios (Sagan y Thompson, 1984).

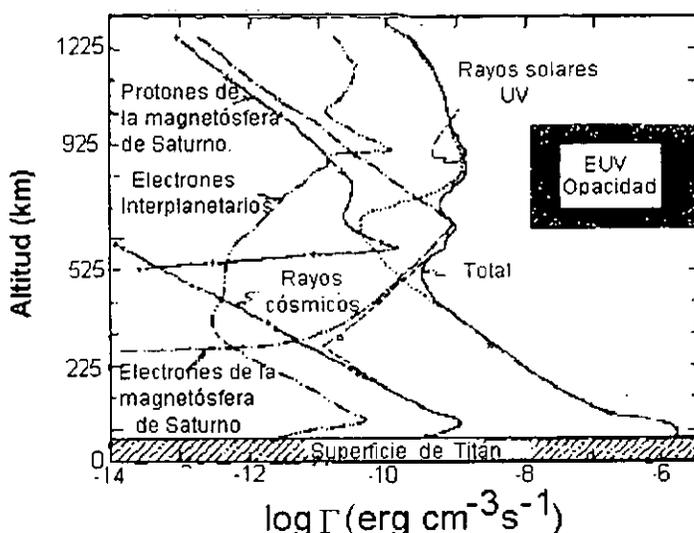


Figura 1.4. Variación de la energía promedio global disipada por unidad de volumen (Γ) en función de la altitud para las fuentes de energía presentes en la atmósfera de Titán. Tomada de Sagan y Thompson., 1984.

La Figura 1.4, muestra la variación de la energía promedio disipada por unidad de volumen (Γ) en función de la altitud para la atmósfera de Titán, En ella se puede observar que por arriba de los 725 km (atmósfera primaria) la principal fuente de energía es la energía solar ultravioleta ($\lambda < 150 \text{ nm}$). Entre los 475 y 725 km las principales fuentes de energía son los electrones provenientes de la magnetosfera de Saturno y la energía solar ultravioleta ($\lambda < 150 \text{ nm}$). Con esto se puede concluir que la opacidad vista por el Viajero 1, entre los 725 y 1025 km se debe a las moléculas sintetizadas principalmente utilizando como fuente la energía solar ultravioleta y los electrones provenientes de la magnetosfera de Saturno (Smith *et al.*, 1996). Los protones de la magnetosfera de Saturno son una fuente de energía importante cerca de los 525 km, pero son menos importantes que los electrones de dicha magnetosfera.

Los electrones provenientes del viento solar o interplanetarios depositan cantidades importantes de energía cerca de 875 km, pero su aporte de energía es mucho menor a la energía solar ultravioleta en esta zona. Pero cuando Titán se expone al viento solar puede exceder esta energía hasta en un factor de 20 a la energía aportada por la energía solar ultravioleta (Sagan y Thompson, 1984). Los protones del viento solar depositan su energía por arriba de los 1325 km. Es importante mencionar que los eventos energéticos a altas altitudes de Titán sirven principalmente para el escape atmosférico y no cuentan como energía disponible para la síntesis orgánica (Strobel y Shemansky, 1982; Capone *et al.*, 1983).

La energía solar ultravioleta que se encuentra debajo de los 725 km de la atmósfera, es menor que otras fuentes de energía en el satélite (véase la figura 1.4), pero la absorción de radiación ultravioleta de longitud de onda larga ($\lambda < 150$ nm) por parte de moléculas orgánicas más complejas en la atmósfera de Titán aumenta rápidamente debajo de 625 km y se vuelve por mucho la energía más importante en la atmósfera baja del satélite. Si observamos la parte de la figura 1.4 que representa la energía total podemos notar que debajo de los 325 km la energía solar UV pasa a ser secundaria con respecto a las otras fuentes de energía existentes en la atmósfera. Los electrones provenientes de los rayos cósmicos son una fuente importante de energía debajo de la nube y pueden ser más importantes que la energía solar ultravioleta en esta zona (Sagan y Thompson, 1984).

1.4 Actividad eléctrica en Titán.

Debido a la presencia de nubes (Burucki *et al.*, 1984; Toon *et al.*, 1988; Griffith *et al.*, 2000) y de actividad convectiva (Samuelson *et al.*, 1983; Lindal *et al.*, 1983) en la región más baja de la atmósfera de Titán; se piensa en la posible actividad eléctrica en el satélite (Navarro-González y Ramírez, 1997; Navarro-González *et al.*, 2001; Burucki *et al.*, 1984; Lammer *et al.*, 2001). Aunque no se ha observado

ningún signo de descarga eléctrica en Titán todavía, se ha propuesto la existencia de relámpagos u otro tipo de descarga eléctrica, debido a la transformación química que sufren las moléculas presentes en Titán y que podría explicar la formación de algunos hidrocarburos y nitrilos en su atmósfera (Lammer *et al.*, 2001; Navarro-González y Ramírez, 1997), en analogía a la producción de óxidos de nitrógeno (NO_x) en la troposfera terrestre (Navarro-González, 2000). En el Sistema Solar los fenómenos de descarga eléctrica de tipo relámpago son comunes, se presentan en varias atmósferas planetarias como en la Tierra, Júpiter, Saturno, Urano y Neptuno (Borucki y Mckay, 1987; Tokano *et al.*, 2000) y recientemente fueron confirmados en Venus por el orbital Cassini (Lammer *et al.*, 2001).

Los experimentos de la sonda espacial Viajero 1 que rastrearon el 98% de la superficie de Titán a una distancia de 4394 km, no detectaron la producción de relámpagos en el satélite aunque estaban equipados con aparatos de alta sensibilidad capaces de detectar intensidad de relámpagos menores en cuatro ordenes de magnitud de los terrestres (Taylor y Constenis, 1998). Las posibles causas por las que no se detectaron relámpagos en el satélite son las siguientes:

- a) Los relámpagos no están presentes en Titán, debido a que no se descubrieron por la sonda espacial Viajero 1.
- b) Los relámpagos existen en Titán pero no pudieron descubrirse debido a que su intensidad es demasiado baja en comparación con el que sucede en la Tierra.
- c) Los relámpagos ocurren pero no son frecuentes en la atmósfera de Titán por lo que no se observaron al paso de la sonda espacial (1 hora). Véase la figura 1.5.

Las transformaciones químicas de los constituyentes principales de las atmósferas planetarias son inducidas por procesos asociados con plasmas de alta temperatura, ya que estos procesos pueden explicar la abundancia de muchas especies químicas observadas. Los relámpagos e impactos de meteoros son dos fenómenos importantes que generan plasmas calientes que producen ondas de choque de alta energía que se propagan a través de la atmósfera circundante generando un sin número de compuestos (Lammer *et al.*, 2001).

Se ha progresado notablemente en el conocimiento de Titán en los últimos años que permiten suponer, la presencia del fenómeno de descarga eléctrica tipo relámpago entre las nubes del satélite. Actualmente se sabe más acerca de la estructura térmica de la atmósfera baja (Mckay *et al.*, 1989), la dinámica de la atmósfera (Tokano *et al.*, 2000), la abundancia de condensados de metano (Samuelson *et al.*, 1997), las nubes de metano (Griffith *et al.*, 1998, 2000), la lluvia de metano (Griffith *et al.*, 2000), la actividad convectiva (Awal y Lunine, 1994) y los aerosoles (Chassefiere y Cabane, 1995).

Una nueva posibilidad de descubrir relámpagos en la atmósfera de Titán, la representa la misión Cassini-Huygens, la cual es una colaboración de la NASA (National Aeronautics and Space Administration) y la ESA (European Space Agency). Esta misión consta de un orbitador llamado Cassini y una sonda espacial llamada Huygens. Dicha sonda espacial fue lanzada en el otoño de 1997 y se espera arribe a Saturno en julio del 2004. Para noviembre del mismo año, Huygens penetrará a la atmósfera de Titán y descenderá suavemente en su superficie (ya sea esta sólida o líquida) y funcionará durante un periodo de entre una y tres horas enviando imágenes a la nave Cassini. Si la misión espacial Cassini-Huygens descubriera el fenómeno de relámpago en Titán podrían explicarse mejor las grandes cantidades de algunos hidrocarburos como el etileno en la atmósfera de este satélite, que es mayor en un orden de

magnitud (10 a 40%) a las estimadas por modelos fotoquímicos (Buruki *et al.*, 1984, Yung *et al.*, 1984).

La sonda Huygens porta 6 instrumentos dedicados al estudio de Titán entre los que destaca, un instrumento para el estudio de las propiedades y estructura de la atmósfera de nombre HASI (Huygens Atmospheric Structure Instrument), con lo que se estudiará la estructura térmica de la atmósfera de Titán desde la superficie hasta 170 km, la presencia de turbulencia, la relación presión-altitud, la relación temperatura-altitud, las propiedades eléctricas de la atmósfera, la existencia de campos eléctricos, además detectará, si los hubiera, relámpagos y por medio de un micrófono, los truenos.

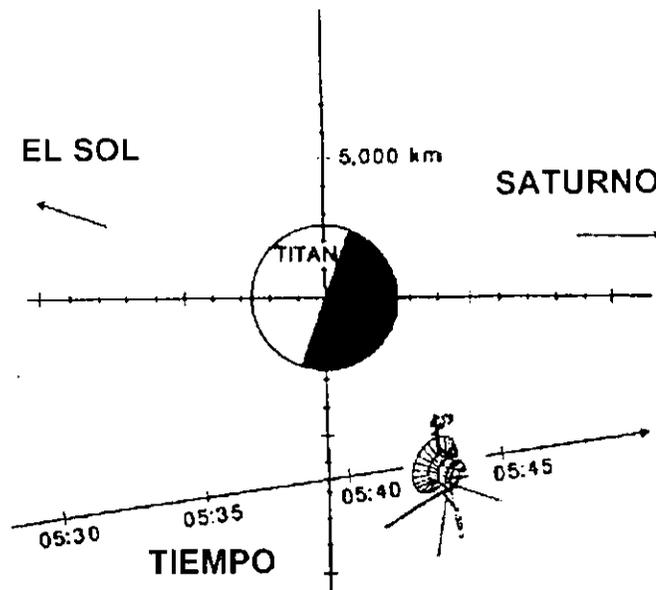


Figura 1.5. Trayectoria del Viajero 1, a su paso por Titán (12 de Noviembre de 1980). Adaptada de Desch y Kaiser (1990).

Como no se saben las características que pudiera presentar la actividad eléctrica del tipo relámpago en la atmósfera de Titán, se supone que debe ser similares a los relámpagos de la Tierra, en donde la actividad eléctrica en la atmósfera esta asociada con la presencia de partículas de condensación,

corrientes verticales fuertes, gradientes de potencial eléctrico, altos niveles de conductividad atmosférica, formación de dipolos eléctricos en las nubes y presencia de precipitación (Uman, 1987). Las nubes terrestres están formadas por moléculas de agua, las cuales pueden sufrir diferentes fenómenos de electrificación (Uman, 1989). No se conoce por completo el modo en el cual las nubes terrestres se cargan de electricidad, mucho menos se conocen los mecanismos que operan en Titán. En la Tierra la mayoría de las nubes tienen carga negativa en la base y positiva en la cima, las descargas eléctricas más estudiadas son las descargas nube-Tierra las cuales se forman bajo la nube y se caracterizan por bajar carga negativa a la Tierra (Uman, 1989).

Los mecanismos de formación de relámpagos terrestres están constituidos por varios procesos eléctricos, de los cuales los más energéticos son los golpes de retorno que tienen una duración de 1 milisegundo (ms) y separaciones entre ellos de varios milisegundos. Al ocurrir una ruptura eléctrica en la parte inferior de la nube, se inicia el descenso de una descarga que sigue una trayectoria escalonada y que por consiguiente se le denomina escalón líder. Ésta puede llegar a medir algunas decenas de metros en longitud en cada paso que tiene una duración de $1\ \mu\text{s}$ y el tiempo de pausa entre pasos es de 20 a 50 μs . Un escalón líder bien desarrollado puede transportar 10 C (Coulombs) o más de carga negativa hacia la Tierra en decenas de milisegundos. La velocidad promedio de propagación es de 2×10^5 m/s. La corriente promedio del escalón líder varía entre 0.1 y 1 kA. La diferencia de potencial entre el escalón líder y la superficie de la Tierra tienen una magnitud en exceso de 10 V. Cuando la punta del escalón líder se acerca a la Tierra, el potencial eléctrico de la superficie o en las irregularidades de la superficie aumenta hasta que excede el potencial de ruptura del aire. En ese momento, una o varias descargas de movimiento ascendente se inician hasta que ocurre el proceso de unión de la descarga, en algunas decenas de metros arriba de la superficie terrestre. En este momento, el canal líder se descarga por una onda ionizante de

potencial eléctrico proveniente de la Tierra que se propaga hacia arriba produciendo el primer golpe de retorno. El tiempo que transcurre durante el movimiento de electrones de la Tierra a la nube es del orden de 100 μ s y produce una corriente pico de 30 kA. La rápida liberación de energía por el golpe de retorno, calienta el gas en el canal líder hasta una temperatura cercana a 30000 K y produce un aumento de presión instantánea la cual genera una onda de choque que eventualmente se convierte en trueno. Si existe carga adicional en la nube, una guía rápida se puede propagar hacia abajo por el mismo canal residual del primer golpe de retorno, e iniciar otra descarga energética. El tiempo entre golpes de retorno en un rayo es típicamente de 40 ms y los golpes de retorno subsecuentes son generalmente menos energéticos que el primero (Navarro-González *et al.*, 2000). Entonces un relámpago es una descarga visible con trayectorias sinuosas y de ramificaciones irregulares, a veces de muchos kilómetros de distancia, el cual se caracteriza por que la temperatura y presión dentro de la columna del golpe de descarga varía con el tiempo y la posición radial, por lo que ninguna temperatura y presión caracterizan las condiciones termodinámicas del golpe del relámpago. Cerca del tiempo de cresta la temperatura en el centro del golpe de los relámpagos terrestres puede exceder los 25000 K y sobrepasar 30 atm (Uman, 1969). El calentamiento rápido de la atmósfera circundante produce una onda de choque cilíndrica que se propaga hacia fuera generando un plasma caliente, una vez que la columna de descarga se extiende, baja la temperatura debido a la expansión generando radiación.

En Titán se propone que exista el fenómeno de relámpago debido a la alta densidad electrónica de su atmósfera. Las nubes de metano pueden adquirir carga eléctrica debido a la inducción de transferencia de carga entre dos partículas neutras pero eléctricamente polarizables que colisionan, esto debido a que el dipolo en los hidrocarburos es débil o por la generación de carga debida al efecto termoelectrico que

resulta cuando las partículas sufren un cambio de fase y va acompañado de una diferencia de movilidad entre los cationes y los aniones.

La energía de disipación del relámpago en Titán R_T , se estima con la siguiente relación. (Borucki *et al.*, 1984).

$$E_T = R_T E_C \quad \dots(1)$$

En donde E_T es la energía disponible en Titán, R_T es la energía disipada por relámpagos y E_C es la energía convectiva estimada que es depositada por el flujo solar en la atmósfera baja del satélite. El calculo del valor de la energía disponible por relámpago en el satélite, se ha propuesto, que se encuentra dentro del intervalo entre la atmósfera de la Tierra actual y la atmósfera de Júpiter las cuales tienen un valor de energía depositada por relámpago de $R_E = 4 \times 10^{-5}$ y $R_J = 4 \times 10^{-7}$ respectivamente. Es difícil hacer una comparación de las atmósferas de estos planetas de características distintas a Titán, aunque la Tierra tiene al nitrógeno como principal constituyente atmosférico y la presión en la superficie es cercana a un bar, Titán y la Tierra difieren en que la atmósfera baja de Titán es mucho más fría y densa que la atmósfera terrestre. La atmósfera de Júpiter y Titán son similares en que existen compuestos electronegativos, pero son diferentes debido a que en Júpiter hay formación de nubes de amoníaco y agua, mientras que en Titán son de hidrocarburos.

La energía convectiva se calcula mediante:

$$E_C \leq f S (\pi r^2 / 4\pi r^2) \quad \dots(2)$$

En donde f es la fracción de la energía solar que alcanza la capa en la que el relámpago puede ocurrir, $S = 15.3 \text{ W/m}^2$ (flujo solar para la distancia de Titán al Sol), r radio de Titán. El signo \leq es usado porque un poco de energía puede ser llevada hacia arriba por radiación infrarroja en la capa convectiva. Medidas de radio ocultación interpretadas por Lindal *et al.* (1983), indican que el fenómeno de formación de relámpago puede esperarse en la atmósfera de Titán por debajo de los 4 km. Sin embargo, Samuelson (1983) propone que la actividad de relámpago en Titán puede ocurrir entre la superficie y los primeros 75 km de altitud. Esto debido a que las capas de nieblas que son originadas vía condensación de hidrocarburos pueden facilitar dicha actividad, estas nieblas y los gases condensables no son del todo necesarios para producir relámpagos ya que se sabe que los relámpagos puede ocurrir en tormentas de polvo terrestres y puede estar ocurriendo en los anillos de Saturno (Evans *et al.*, 1983). Casi todos los autores asumen que la actividad de relámpago en Titán si existe se restringe a la región comprendida entre la superficie y los 35 km de altitud. Para Samuelson (1983) solo el 25% de la radiación solar alcanza la superficie de Titán, por lo que para el calculo f es igual a 0.25. Con todas las anteriores consideraciones la energía disipada por relámpago en Titán es del orden de $E_T = 4 \times 10^{-6 \pm 1} \text{ W/m}^2$.

Recientemente se ha propuesto un modelo teórico para la posible generación de relámpagos en la troposfera de Titán (Lammer *et al.*, 2001), tomando en cuenta recientes descubrimientos de condensados de metano, la composición de la atmósfera baja, así como mecanismos propuestos para la generación de aerosoles. Las aportaciones que realizan este modelo, son que en las nubes de metano existe una abundancia de electrones debido a la falta de especies electrofílicas gaseosas, con lo que las nubes se cargan rápido negativamente. De esta manera las nubes son capaces de producir un campo eléctrico temporal máximo de $2.5 \times 10^6 \text{ V/m}$, que es suficiente para causar el relámpago en la troposfera más baja de Titán y posiblemente el golpe del relámpago sea solamente de aproximadamente 20 km y del tipo nube-Tierra (Lammer *et al.*, 2001). En este trabajo no se puede concluir definitivamente si el relámpago en

Titán es posible o no, pero sugerimos que puede ocurrir por mecanismos similares a los que se presentan en la Tierra (Navarro-González et al., 2001).

1.5.- Simulaciones de la atmósfera de Titán.

Estos trabajos se encargan de reproducir en el laboratorio las condiciones de la atmósfera de Titán, identifican los compuestos orgánicos gaseosos producidos por fotólisis o radiólisis de una mezcla inicial de N_2-CH_4 , para predecir posibles especies atmosféricas. Las principales fuentes de energía de Titán se pueden simular en el laboratorio de la siguiente manera, la interacción de fotones con la atmósfera de Titán puede ser simulada por el uso de luz ultravioleta producida por ejemplo con lámparas de deuterio. Las descargas eléctricas son simuladas por chispas o plasmas inducidos por láser los cuales producen plasmas calientes que pueden ser análogos a aquellos producidos durante la producción de relámpagos e impactos de bólidos. Las descargas vía plasmas fríos puede reproducir los efectos de los rayos cósmicos y las partículas cargadas (Cabane y Chassefiere, 1995; Ramírez *et al.*, 2001).

Para mostrar las semejanzas y diferencias existentes entre nuestra simulación y otras que se han realizado con la atmósfera simulada de Titán, se muestran a continuación un grupo representativo de estas, donde es importante mencionar que los resultados que se obtienen dependen de muchos factores, como son la concentración inicial de los gases, las fuentes e intensidad de energía que se utilizan para irradiar la atmósfera simulada de Titán, la presión y temperatura inicial del experimento, etc.

Un hecho interesante en el estudio de Titán es la posibilidad de analizar las alteraciones en su atmósfera, simulándolas en un laboratorio. Con esa idea el astrofísico e historiador de la ciencia Carl Sagan (1934-1996) realizó una serie de experimentos en el Laboratorio de Estudios Planetarios de la

Universidad de Cornell (Estados Unidos). Sagan y sus colaboradores, sometieron a radiación ultravioleta una mezcla de nitrógeno y metano con una proporción 9 a 1, obtuvieron varios hidrocarburos algunos de los cuales se identificaron en Titán, así como cianuro de hidrógeno (HCN) un gas muy tóxico para los humanos, pero que se creó que desempeñó un papel importante en el proceso químico del origen de la vida en la Tierra primitiva (Sagan *et al.*, 1992). Identificaron además cianoacetileno (HC_3N) y cianógeno (C_2N_2).

Los primeros trabajos que se toman como base consisten en tratar muestras de metano y someterlas a irradiación utilizando diferentes fuentes de energía, dentro de estos trabajos se reportan la generación de hidrocarburos, utilizando descargas tipo chispa produciendo principalmente etileno y acetileno (Yeddanapalli, 1942), los procesos de fotólisis generan principalmente hidrocarburos saturados como etano y propano además de insaturados como el acetileno y el etileno (Jensen y Libby, 1968; Mahan y Mandal, 1962).

En 1966, Dodonova realizó la primera síntesis utilizando luz ultravioleta en mezclas de N_2 - CH_4 , usando longitudes de onda $\lambda=125-170\text{nm}$, con lo que obtuvo hidrocarburos y cianuro de hidrógeno. Otros experimentos similares realizados por Chang *et al.*, (1979) y Raulin *et al.*, (1982) no detectaron compuestos nitrogenados esto debido a que la disociación del nitrógeno requiere longitudes de onda más cortas que 125nm. Sólo cuando la radiación UV produce partículas cargadas se observan compuestos nitrogenados (Sanchez *et al.*, 1966). Con estos trabajos se demostró la contribución de partículas cargadas producidas por la deposición de energía en la atmósfera de Titán.

Rao *et al.*, (1967), obtuvo rendimientos de 2×10^7 moléculas/J de cianuro de hidrógeno (HCN) en sus experimentos utilizan tubos de choque, en mezclas de 5% de metano, 5% de nitrógeno y 90% de argón. Estos tubos de choque son otra alternativa para simular el canal del relámpago.

Bar-Nun y Podolak (1979) han mostrado que se produce C_2H_6 eficazmente a partir de metano por radiación ultravioleta, así el campo de radiación debe afectar los rendimientos de producción de reacción significativamente aunque no se da ningún valor de las proporciones individuales.

Toupance *et al.*, (1975) usando un tubo de descarga de luz que opera a 20 Torr con varias mezclas de metano-nitrógeno, obtuvo en sus experimentos para una mezcla de 10% metano en nitrógeno rendimientos de 7×10^{15} , 4×10^{14} y 4×10^{13} moléculas/J para el cianuro de hidrógeno, acetileno (C_2H_2) y etano (C_2H_6) respectivamente.

Scattergood *et al.*, (1975) experimentaron con mezclas 1:1 de metano y nitrógeno a presión atmosférica, las cuales son sometidas a irradiación con protones, obteniendo hidrocarburos hasta de 3 átomos de carbón, diacetileno, acetonitrilo, pero no observaron la presencia de cianuro de hidrógeno, también reportaron la síntesis de un material sólido rojizo el cual no fue analizado.

Gupta *et al.*, (1981) irradiaron mezclas de N_2-CH_4 (99:1 y 96:4) a una presión de 700 mbar con las siguientes fuentes de energía, UV, rayos γ , descargas eléctricas tipo corona, haces de protones y electrones. Los productos obtenidos fueron hidrocarburos saturados (C_2H_6 y C_3H_8) que se establecen predominantemente con los rayos UV, hidrocarburos insaturados y nitrilos que se forman predominantemente por rayos o partículas energéticas. Estos autores encontraron que una descarga

corona produce cianuro de hidrógeno y acetileno a una proporción aproximadamente de 10 en comparación con la producción de etano y etileno. Las descargas eléctricas producían también compuestos sólidos de color rojizo.

Raulin *et al.*, (1982) sometió a irradiación con descargas eléctricas mezclas de N_2-CH_4 a una presión de 200 mbar, obteniendo principalmente hidrocarburos de 2 a 4 átomos de carbono, nitrilos y depósitos sólidos con características similares a los "tholins".

Thompson *et al.*, (1989) realizaron experimentos similares a los anteriores y demostraron que los rendimientos de cianuro de hidrógeno (HCN) aumentan con la presión de 2×10^{15} moléculas/J a 0.19 Torr a 1×10^{16} moléculas/J a 13 Torr. Drost *et al.*, 1976, encontraron también que la producción de cianuro de hidrógeno aumenta al incrementar la presión utilizando descargas eléctricas, ellos obtienen rendimientos de aproximadamente 6×10^6 moléculas/J para mezclas 1:2 de metano en nitrógeno a presión de 300 Torr.

Borucki *et al.*, (1988) realizaron descargas tipo relámpago en atmósferas simuladas de Titán (3% de metano en nitrógeno), obteniendo como productos mayoritarios cianuro de hidrógeno, acetileno, etano, etileno y propano con rendimientos de 3.5×10^{16} , 3.0×10^{16} , 3.4×10^{15} , 3.4×10^{15} , 1.7×10^{14} moléculas/J respectivamente, también reportan la presencia de compuestos sólidos o semisólidos los cuales no son analizados. La columna de descarga del relámpago es simulada por plasmas inducidos por láser.

Scattergood *et al.* (1989) hicieron experimentos para comparar las abundancias de algunos productos generados al irradiar la atmósfera simulada de Titán, con diferentes fuentes de energía como,

chispa eléctrica, plasmas inducidos por láser y radiación ultravioleta. Irradiaron mezcla de H_2 (0.2 a 5%), CH_4 (3 a 10%) en N_2 . Los productos obtenidos presentan abundancias diferentes de acuerdo a la fuente de energía usada, obteniendo con la chispa y el láser predominantemente cianuro de hidrógeno, etano, etileno y acetileno. Con rayos ultravioleta se obtuvieron menores concentraciones de cianuro de hidrógeno y cianógeno.

Thompson *et al.*, (1991) sometieron mezclas de N_2-CH_4 (9:1) a una descarga inducida por un plasma frío, con el fin de simular los rayos cósmicos y las partículas cargadas a presiones de 17 y 0.24 mbar y temperatura de 295 K. Cuando el experimento se realizó con el mayor valor de presión se obtuvieron 59 productos. A 0.24 mbar de presión se obtienen 19 compuestos, entre los cuales estaban algunos nitrilos como el cianuro de hidrógeno e hidrocarburos saturados e insaturados.

De Vanssay *et al.*, (1995) realizó irradiaciones tipo chispa de mezclas N_2-CH_4 a bajas temperaturas (100 a 150 K) obteniendo compuestos como el triacetileno (C_6H_2), que seguramente a temperatura ambiente debe ser inestable, también identificaron compuestos nitrogenados como el cianuro de hidrógeno y el acetonitrilo.

Navarro-González y Ramírez, (1997) trataron una mezcla de metano, argón, nitrógeno (10%, 2%, 88%) a una presión de 500 Torr, con descargas eléctricas tipo corona (positiva y negativa) y utilizando como métodos de separación e identificación a las técnicas acopladas de cromatografía de gases, espectrofotometría de infrarrojo con transformadas de Fourier y espectrometría de masas. Ellos reportan la generación de hidrocarburos saturados (lineales y cíclicos), insaturados (lineales, cíclicos y aromáticos), así como nitrilos, también reportan la presencia de compuestos sólidos los cuales no fueron analizados.

Ramírez *et al.*, (2001) realizaron una comparación en las tasas de producción de compuestos generados al irradiar la atmósfera simulada de Titán (10% metano en nitrógeno), utilizando diferentes fuentes de energía como son descargas tipo chispa, plasmas inducidos por láser, descargas corona y radiación gamma. Ellos identifican una gran variedad de hidrocarburos y nitrilos entre los cuales los principales son el cianuro de hidrógeno, etileno, acetileno y etano, también al utilizar algunas fuentes de energía se generan compuestos sólidos, como las descargas utilizando plasmas inducidos por láser.

Capítulo 2

Objetivos

En el presente trabajo se explora el efecto de los relámpagos en las nubes de metano de la atmósfera de Titán, de características similares a las que se producen en la Tierra. Dichas descargas son simuladas en el laboratorio por plasmas inducidos por láser (Borucki *et al.*, 1984, 1988; Navarro-González *et al.*, 2001).

Los objetivos específicos de este trabajo de simulación son los siguientes.

1.- Establecer y optimizar la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas y espectrofotometría de infrarrojo que permita la separación identificación y cuantificación de los compuestos gaseosos generados por descargas tipo relámpago, que pudieran contribuir al inventario de los gases de la atmósfera de Titán.

2.- Estudiar la influencia que tienen diferentes parámetros de irradiación como el tiempo de exposición de la muestra, presión inicial del sistema, frecuencia de pulso, energía disipada por el plasma inducido por láser y composición inicial de la atmósfera simulada de Titán en la producción de moléculas gaseosas generadas.

3.-Comparar los resultados obtenidos con trabajos similares en atmósferas simuladas de Titán, realizados por otros autores con diferentes tipos de descarga (corona, chispa, radiación ultravioleta (UV), plasma inducidos por láser, etc.).

Capítulo 3

Materiales y métodos

3.1. Preparación de la atmósfera simulada de Titán.

Los gases que se utilizaron para la preparación de la atmósfera simulada de Titán son metano y nitrógeno de alta pureza (99.97% y 99.999% respectivamente), adquiridos de la compañía Praxair. Los demás gases que componen a la atmósfera de Titán no se incluyen debido a que se encuentran en proporciones muy bajas o se generan en mayor proporción en los primeros minutos de irradiación. Los gases se encuentran en tanques ubicados dentro de dos cuartos especiales separados del laboratorio principal (uno para gases combustibles y tóxicos y otro para gases no tóxicos). Cada tanque es conectado a un regulador de dos etapas que además tiene un filtro de línea (para partículas menores a $2 \mu\text{m}$) el cual a su vez se conecta a la tubería de acero inoxidable por medio de la cual fluye el gas hacia el sistema de mezclado donde se prepara la atmósfera simulada de Titán. Al final de la tubería, existe una válvula restrictora de flujo para cada línea, que impide el retroceso del gas hacia los tanques.

La atmósfera simulada es preparada utilizando una mezcladora Linde FM-4660 la cual esta equipada con un medidor de presión Omega DP-350, un medidor de vacío Combitron CM 351 y un medidor de temperatura Omega DP-80. Además consta de ocho canales electrónicos los cuales controlan y miden el flujo másico de gas por medio de conductividad térmica (cada canal es utilizado para un gas específico y está conectado por medio de la tubería de acero con el tanque respectivo, con un flujo máximo por canal de 20 ml/min y un mínimo de 2 ml/min).

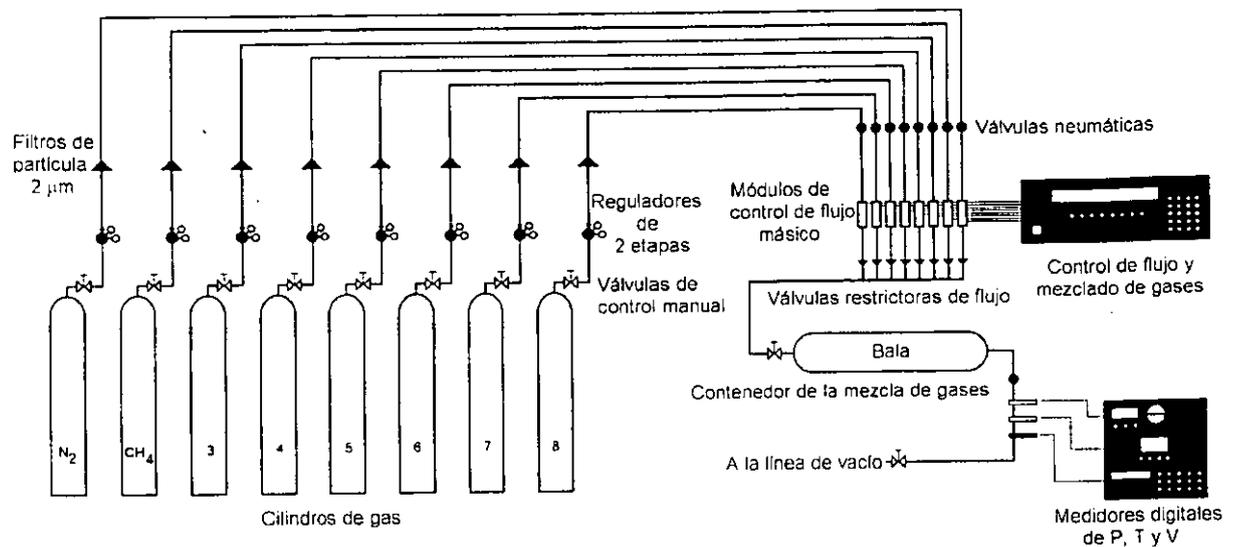


Figura 3.1. Esquema del sistema de mezclado y almacenamiento de la atmósfera simulada de Titán.

La mezcla de gases es almacenada en una bala (a la cual previamente se le hace un vacío de 8.6×10^{-3} mbar) o cilindro de acero inoxidable de 4 litros de capacidad en donde se expande y termina de mezclarse la atmósfera simulada hasta el momento de su uso (véase la figura 3.1). Posteriormente se deja a que termine de mezclarse por completo dicha atmósfera por 24 horas. Una vez mezclados los gases pasan a través de un tubo de acero inoxidable en donde se encuentra una válvula restrictora de flujo de seguridad para evitar que la mezcla de gases regrese o cambien de línea.

La bala se conecta a la línea de vacío a través de una tubería de acero inoxidable, la cual pasa por una válvula neumática y luego por un transductor Omega PX-602, el cual sirve para medir la presión en la bala (conectado al medidor de presión Omega DP-350). Posteriormente la tubería se une a dos válvulas de flujo milimétrico Nupro 55-4BMG y Nupro SS-4BMRG, que sirven para controlar manualmente el flujo de gas de la bala a la línea de vacío. El gas fluye después a través de una válvula de liberación que opera

a 1053 mbar (arriba de esta presión se cierran las válvulas neumáticas y detienen el flujo de los gases evitando con esto la posible ruptura de la línea de vacío, lo que podría ocasionar un accidente.

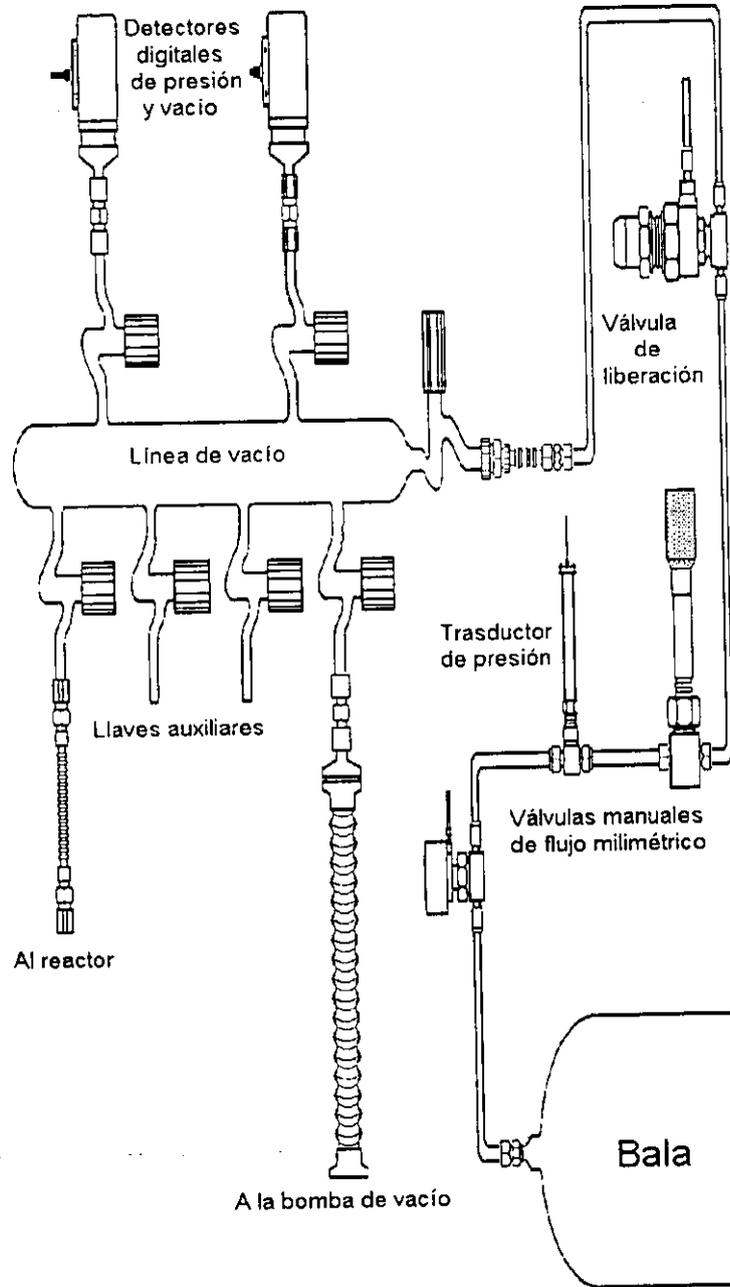


Figura 3.2. Esquema de la línea de vacío.

En la línea de vacío existen dos detectores, uno de vacío mediano (Leybold TR 301 DN16KF modelo 15740 con filamento de tungsteno) que detecta presiones de hasta 9.9×10^{-4} mbar. El segundo es un detector de alta presión (Leybold DI 2000 modelo 15813 con una reproducibilidad de 0.1%) que detecta presiones de 1 mbar a 200 mbar. La presión es leída a través de un medidor de presión COMBITRON CM 351 que tiene un sistema Leybold para hacer una medición continua de vacío controlado por un microprocesador, el intervalo en el que opera es de 9.9×10^{-4} a 1053 mbar. En la línea de vacío existen llaves plásticas para alto vacío las cuales están compuestas por tres empaques (o-ring), dichas llaves permiten el llenado y evacuación del reactor utilizado ya que la línea se encuentra conectada a una bomba de vacío por medio de una manguera metálica, como se ilustra en la figura 3.2.

La bomba de vacío es de aspas rotatorias (serie B modelo DUO 008B de Balzers Vacuum Components). Tiene una velocidad nominal de flujo de vacío de $11.1 \text{ m}^3/\text{h}$ y que proporciona una presión de vacío menor a 2×10^{-3} mbar.

3.2. Sistema de irradiación.

Los reactores que se utilizan son matraces esféricos de vidrio Pyrex, de aproximadamente 1 litro de capacidad (Figura 3.3), a los cuales se les adapta una llave de teflón para alto vacío compuestas por tres empaques (o-ring), la cual permite la conexión del reactor con la línea de vacío o el sistema acoplado de análisis. Cada reactor es evacuado en la línea de vacío a 8.3×10^{-3} mbar antes de ser llenado, con la presión requerida de la mezcla gaseosa simuladora de la atmósfera de Titán. Posteriormente el reactor es colocado en la mesa óptica para ser irradiado, como lo ilustra la figura 3.3.

El instrumento de irradiación es un láser de estado sólido de Nd-YAG (neodimio-itrio, aluminio, granate) (Surelite II-10 Continuum), de energía láser pulsada de 7 ns de duración y longitud de onda de 1.06 μm . Este tipo de láser permite variar diferentes parámetros de irradiación como son la energía de pulso de 0 a 600 mJ, la frecuencia de pulso 1 a 10 Hz, la potencia de pulso 1 a 5 Watts y el tiempo de irradiación. Este láser produce un plasma de corta duración, altas temperaturas y elevadas presiones al contacto con la atmósfera circundante, que simula el fenómeno que ocurre en el canal del relámpago.

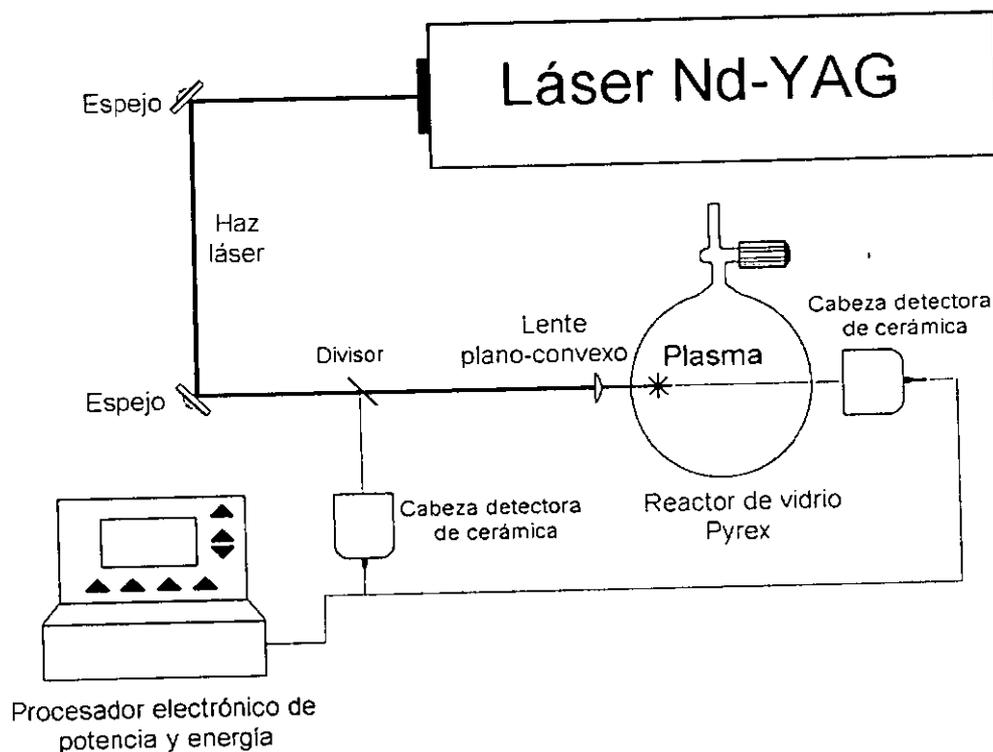


Figura. 3.3. Esquema del sistema experimental utilizado para realizar las irradiaciones de tipo relámpago de la atmósfera simulada de Titán

El detector de energía y potencia (Scientech 365), consiste de un calorímetro cuya resistencia es de 42.286 ohms calibrado a 25°C, con cabezas detectoras de cerámica. El haz del láser es direccionado por

espejos planos hacia el reactor. Para realizar la determinación de la energía del haz una fracción de luz es desviada por un divisor hacia la primera cabeza detectora (Figura 3.3). El resto del haz es enfocado por el lente plano-convexo (5 cm de distancia focal) hacia el reactor donde se produce el plasma, a 5 cm del reactor se encuentra una segunda cabeza detectora por medio de la cual se mide la cantidad de energía del haz que no es utilizada. La energía disipada (E_d) dentro del reactor es determinada por medio de la diferencia entre la energía detectada por ambas cabezas como se ilustra en la figura 3.3.

3.3. Experimentos realizados con la atmósfera simulada de Titán.

Los experimentos realizados con la atmósfera simulada de Titán se efectuaron variando diferentes parámetros como son el tiempo de exposición de la muestra a la irradiación, la presión inicial del sistema, la energía disipada por pulso, la frecuencia del pulso de irradiación y la fracción (%) inicial de metano en nitrógeno de la muestra. Todos los experimentos fueron realizados por triplicado para poder realizar un análisis estadístico confiable. A continuación se mencionan las condiciones de irradiación para cada uno de los experimentos.

a) Tiempo de exposición de la muestra simulada de Titán a la irradiación tipo relámpago. Se preparó una mezcla de 10% de metano en nitrógeno. Se llenó el reactor con varias muestra de dicha atmósfera a 1000 mbar (condición que se presenta a menos de 10 kilómetros de altitud de la atmósfera de Titán). Las irradiaciones láser de la mezcla contenida en el reactor se realizan a diferentes tiempos (0, 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 25, 30 minutos). La energía disipada por pulso es de 300 mJ y la frecuencia de irradiación de 10 Hz. Se elige para los siguientes experimentos un tiempo de 7.5 minutos debido a que a este tiempo la tasa de producción de compuestos es mucho mayor a la tasa de descomposición (véase la sección 4.3).

b) Presión inicial del sistema en la atmósfera simulada de Titán. Se preparó una mezcla de 10% de metano en nitrógeno. Se llenó el reactor a diferentes presiones de la muestra desde 200 mbar hasta 1000 mbar, Se eligen estas presiones ya que las nubes de metano se ubican entre los 15 ± 10 kilómetros de altitud en la atmósfera de Titán (Griffith *et al.*, 2000) en donde las presiones van de 380 mbar a 1140 mbar (Lunine *et al.*, 1993). Las irradiaciones láser de la mezcla contenida en el reactor se realizan manteniendo constante el tiempo de irradiación en 7.5 minutos, la energía disipada por pulso en 300 mJ y la frecuencia de irradiación en 10 Hz. La energía disipada por pulso se mantiene un 300 mJ debido a que un estudio preliminar en aire muestra una mayor tasa de producción de compuestos (óxidos de nitrógeno) a esa energía (Sobral *et al.*, 2000).

c) Frecuencia de irradiación de pulso en la atmósfera simulada de Titán. Se preparó una mezcla de 10% de metano en nitrógeno. Se lleno el reactor a 600 mbar, se escoge esta presión ya que las nubes de metano seguramente se presentan cerca de los 15 kilómetros de altitud en la atmósfera de Titán en donde la presión es cercana a 600 mbar y la temperatura es de 84 K (Lunine *et al.*, 1983). Las irradiaciones láser de la mezcla contenida en el reactor se realizan a diferentes frecuencias desde 1 hasta 10 Hz, manteniendo constante el tiempo de irradiación en 7.5 minutos, la presión inicial de la muestra en 600 mbar y la energía de pulso de irradiación en 300 mJ.

d) Energía disipada por pulso. Se preparó una atmósfera simulada de Titán de 10% de metano en nitrógeno. Se llenó el reactor a 600 mbar. En este caso se varía la energía disipada por pulso del láser desde 100 a 500 mJ, ya que se considera que en Titán se presenten relámpagos tanto de menor como de mayor energía a los terrestres. El tiempo de irradiación se mantuvo en 7.5 minutos, la presión inicial de la muestra en 600 mbar, la frecuencia de irradiación en 10 Hz. En la mayoría de los experimentos se elige

trabajar a una frecuencia de 10 Hz, debido a que en este valor el equipo opera al máximo, es decir, se produce una mayor energía en un menor tiempo.

e) Fracción (%) inicial de metano en nitrógeno en atmósferas simuladas de Titán. Se preparan muestras con diferente composición de metano (0, 1, 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 30, 40 y 50%) en nitrógeno. Se mantiene constante el tiempo de irradiación en 7.5 minutos, la presión inicial de la muestra en 600 mbar, la frecuencia de irradiación en 10 Hz y la energía disipada por pulso en 300 mJ. Es importante mencionar que estos experimentos nos sirvieron para calcular la temperatura de congelación en el canal del relámpago (plasma) del cianuro de hidrógeno y del acetileno. (Véase la sección 4.9).

3.4 Análisis cualitativo.

Las irradiaciones tipo relámpago en la atmósfera simulada de Titán generan un gran número de compuestos orgánicos gaseosos los cuales son susceptibles de poder ser separados e identificados por métodos acoplados de análisis como la cromatografía de gases, espectrofotometría de infrarrojo con transformadas de Fourier y espectrometría de masas.

El sistema de separación es un cromatógrafo de gases (Hewlett Packard serie 5890). El cual consta de un sistema de inyección de gases automático de 6 puertos que está unido a un circuito de inyección de 2ml, con un divisor de flujo. La columna es una PoraPLOT Q capilar de sílice fundida de 25 metros de longitud por 0.32 mm de diámetro interno y un grosor de película de 10 μm (copolímero de estireno-divinilbenceno). La separación se realiza mediante un programa de temperatura establecido como sigue: isoterma a 30°C por 4 minutos, una rampa de 13°C por minuto hasta 240°C y luego isoterma a 240°C

hasta completar un tiempo de análisis de 26 min (Navarro-González et al., 1998). La modificación que se le realizó a la técnica de separación fue cambiar el flujo del gas acarreador que es Helio (He) grado cromatográfico, de 1.2 a 2 ml/min, por lo que la relación de inyección de flujo es de 21:2. Se utiliza este gas debido a que presenta una alta pureza, es inerte, tiene una baja viscosidad, bajo peso molecular, bajo coeficiente de difusión y sobre todo un alto potencial de ionización. El cromatógrafo de gases está conectado a dos detectores independientes por medio de interfaces que se calientan a 260°C. Dichos detectores son el espectrómetro de masas y el espectrofotómetro de infrarrojo. El equipo utiliza siempre el detector de masas para la identificación, pero tiene la opción de utilizar al mismo tiempo los dos detectores.

El espectrómetro de masas es de tipo cuadrupolo (Hewlett Packard 5989B) operado en el modo de impacto electrónico a 70 eV, con un intervalo espectral de 10 a 100 m/z y una resolución de 1 uma. La identificación de los compuestos se realiza en modo de barrido de masas (SCAN) a partir de la comparación de los espectros de masas obtenidos contra espectros contenidos en la biblioteca electrónica Wiley 138 (comparando los patrones de fragmentación). Además, se verifica por medio de mecanismos de fragmentación que la estructura propuesta pueda producir los iones mayoritarios (m/z) que producen señal en el espectro de masas del compuesto en cuestión.

El espectrofotómetro de infrarrojo (Hewlett Packard 5965) cuenta con transformadas de Fourier, con una resolución espectral de 4 números de onda y un intervalo espectral de 4000 a 600 cm^{-1} y una temperatura de operación de la lámpara de infrarrojo de 260°C. Los espectros de infrarrojo que se obtuvieron fueron comparados contra espectros de la biblioteca electrónica EPA-REVA, la cual ayuda a interpretar y dilucidar la posible estructura del compuesto, además, se identificaron las bandas de absorción características de grupos funcionales en los espectros obtenidos.

3.5. Análisis cuantitativo.

Para realizar el análisis cuantitativo de los gases obtenidos al irradiar la atmósfera simulada de Titán, se realizaron curvas de calibración de etano para la cuantificación de hidrocarburos saturados y de hidrocarburos C_2 insaturados (C_2H_2 , C_2H_4) para la cuantificación de hidrocarburos insaturados y nitrilos (Figura 3.4), es importante mencionar que no es posible separar el etileno del acetileno ya que tienen un tiempo de retención similar en las condiciones experimentales de separación. No se usaron estándares de cada uno de los compuestos gaseosos obtenidos ya que son muy caros y no se pudo disponer de ellos, por lo que se hace la suposición que estos gases tienen un factor de respuesta similar en el sistema acoplado que el etano o los C_2 insaturados respectivamente.

Para determinar el volumen del reactor utilizado, se evacua dicho reactor en la línea de vacío a 1×10^{-3} mbar y se pesa, posteriormente se llena por medio de la línea de vacío a 500 mbar con aire seco ($\rho_M = 28.975$ g/mol) y se pesa. La diferencia de masas es igual a la masa del aire dentro del reactor, con lo que el volumen de dicho reactor se calcula con la ecuación de los gases ideales y se obtiene un valor de volumen igual a 1.095 ± 0.005 litros, a una temperatura de $25^\circ C$.

Las curvas de calibración para hidrocarburos C_2 insaturados y etano, se realizaron a partir de una mezcla grado patrón de calibración (Praxair Inc.), la cual tiene la siguiente composición: 4708 ppm de metano, 5015 ppm de hidrógeno, 4985 ppm de etano, 5051 ppm de eteno, 5053 ppm de etino y el resto de argón. La bala se llenó con esta mezcla de la cual se tomaron muestras desde 1000 hasta 400 mbar y se inyectaron en el sistema acoplado de análisis, donde se determina el área de pico de los hidrocarburos C_2 insaturados y etano a sus tiempos de retención 6.6 y 7.6 minutos respectivamente. Posteriormente se

realizaron diluciones de la mezcla anterior con argón con los siguientes factores de dilución 0.266 y 0.0067, se tomaron muestras a diferentes presiones y se determinaron la respectiva área de pico para hidrocarburos C₂ insaturados y el etano en cada una de las inyecciones realizadas en el sistema acoplado de análisis. Los valores de presión de hidrocarburos C₂ insaturados y de etano se transforman en número de moléculas (relación 3) utilizando la ecuación de los gases ideales y el número de Avogadro.

$$M_x = \frac{(P \times V \times N)}{(R \times T)} \quad \dots(3)$$

En donde:

X = etano o hidrocarburos C₂ insaturados.

M = Numero de moléculas del componente X.

P = Presión parcial del componente X en la mezcla de calibración (mbar)

V = Volumen del reactor utilizado (l)

N = 6.02204 × 10²³ moléculas/mol (número de Avogadro)

R = 83.140115 mbar × L × mol⁻¹ × K⁻¹ (constante de los gases ideales)

T = Temperatura a la cual se realiza el experimento (K).

Con lo que se construye la curva de calibración: Área de pico = F(número de moléculas de hidrocarburos C₂ insaturados o etano), es importante mencionar que todas las inyecciones se realizaron por triplicado para poder realizar un análisis estadístico confiable. (Véase la Figura 3.4).

Para conocer la respuesta que presentan los hidrocarburos C₂ insaturados en el sistema acoplado de análisis, lo que se hizo es tratarlos de separar a partir de la mezcla de estándares de hidrocarburos C₂, descrita anteriormente, para ello modificamos la rampa de temperatura a 8°C/min, la separación se inicio a 25°C y se modificó la presión de entrada del gas acarreador a la columna de 17 a 15 psi. Con lo que

obtenemos una resolución de 1.547. Desafortunadamente con esta rampa perdemos eficiencia en la separación de los otros compuestos debido a que se alarga demasiado el tiempo de análisis y por consiguiente se ensanchan los picos. Esta separación del acetileno del etileno lo que nos permitió fue conocer que la respuesta del acetileno y etileno utilizando esta columna es similar (con un error cercano al 1%), véase el cromatograma de la figura 3.5, por lo que podemos utilizar esta mezcla como si se tratara de un solo compuesto para la cuantificación.

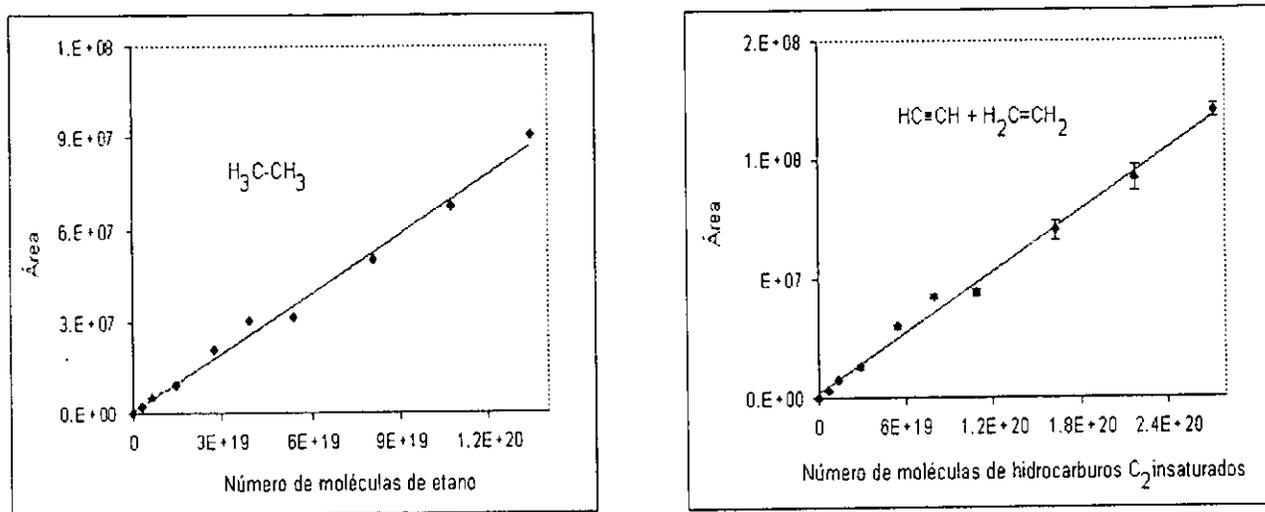


Figura. 3.4. Graficas de dispersión y regresión lineal para las curvas de calibración utilizadas en el cálculo de número de moléculas de los compuestos producidos al irradiar con el láser una atmósfera simulada de Titán.

Se utilizó el método de mínimos cuadrados para calcular la ecuación de la línea que mejor ajusta al conjunto de datos apareados de cada curva de calibración (véase la tabla 3.1 donde se observan diferentes parámetros estadísticos para dichas curvas de calibración), pero como es imposible realizar afirmaciones exactas acerca de la "bondad", de una estimación con el método de mínimos cuadrados, es necesario realizar algunas suposiciones sobre las distribuciones fundamentales de la variable aleatoria en la que estamos interesados (niveles de confianza) y sobre la naturaleza real de la regresión. Por todo lo anterior es necesario realizar pruebas de hipótesis relativas a los coeficientes de regresión, en nuestro caso

utilizamos el valor obtenido de pendiente de la curva de regresión ya que ésta es el cambio promedio de área correspondiente a un incremento unitario en el número de moléculas de etano o hidrocarburos C_2 insaturados respectivamente. La prueba de hipótesis que utilizamos es de dos colas o bilateral, la cual se fundamenta en lo siguiente:

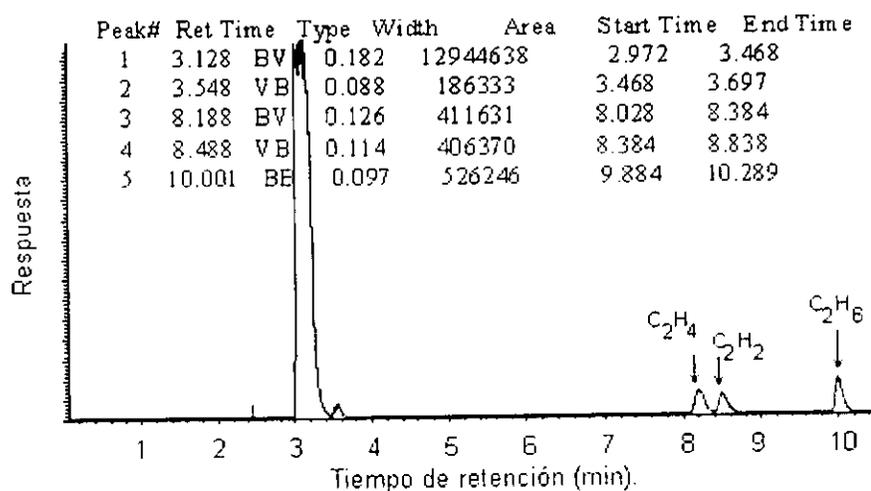


Figura 3.5. Separación mediante cromatografía de gases de una mezcla de hidrocarburos C_2 estándar, 4985 ppm de etano, 5050 ppm de etileno y 5053 ppm de acetileno a 400mbar. Condiciones de la columna 25m×0.32mm D. I., PorapLOT Q, gas acarreador Helio (presión de entrada a la columna 15 psi), programa de temperatura: isoterma 25 °C durante 4 min y rampa de 8 °C por minuto hasta 240 °C. Detectores espectrómetro de masas y espectrofotómetro de infrarrojo.

- a) Sea $A = \beta M + \alpha$ la ecuación de la línea recta obtenida por el método de mínimos cuadrados, en donde A es el área de pico del componente X , α es la ordenada al origen, β es la pendiente y M número de moléculas del componente X .
- c) Hipótesis nula $\beta=0$, ya que en este caso la línea de regresión es horizontal con lo que la media de las A no depende linealmente de las M .

Tabla 3.1. Datos estadísticos para las curvas de calibración de los hidrocarburos.

	Etano	C ₂ insaturados
Pendiente	6.96×10^{-13}	4.61×10^{-13}
Ordenada	2.45×10^5	7.44×10^5
Coefficiente de correlación	0.99554	0.99581
Nivel de confianza	95%	95%
Grados de libertad (n - 2)	8	8
Limite de confianza para la pendiente	$6.96 \times 10^{-13} \pm 5.39 \times 10^{-14}$	$4.61 \times 10^{-13} \pm 2.45 \times 10^{-14}$
Limite de confianza para la ordenada	$2.45 \times 10^5 \pm 3.25 \times 10^6$	$7.44 \times 10^5 \pm 2.11 \times 10^6$
Limite de detección (moléculas)	6.06×10^{18}	5.94×10^{18}
Limite de detección (mbar)	0.2248	0.2205

El cálculo del límite de detección se realizó con $Y = a + 3 S_{XY}$

c) Hipótesis alternativa $\beta \neq 0$, en este caso existe dependencia lineal de las A con las M.

d) El nivel de significancia es del 95%.

e) El criterio que se siguió es: se rechaza la hipótesis nula si la t de Student es menor a -2.306 o si la t de Student es mayor a 2.306, en donde este valor es crítico para 8 grados de libertad a un nivel de significancia del 95%.

f) La decisión que se tomó para ambas curvas de calibración ya que $t_{\text{(calculado)}} > 2.306$, es rechazar la hipótesis nula, entonces se concluye que existe una relación lineal entre el área de pico y el número de moléculas promedio (la relación es lineal por las suposiciones que fundamentan la prueba).

Para el cálculo del número de moléculas de cada uno de los compuestos gaseosos generados al irradiar la atmósfera simulada de Titán, se toma del cromatograma al tiempo de retención característico

del compuesto, el área correspondiente al pico y se interpola en la curva de calibración correspondiente o se calcula con la siguiente ecuación (4).

$$M_Y = \frac{A - \alpha}{\beta} \quad \dots(4)$$

En donde:

Y = compuesto gaseoso generado al irradiar la atmósfera simulada de Titán.

A = Valor del área tomada del cromatograma al tiempo de retención del compuesto Y .

α = ordenada al origen de la curva de regresión correspondiente.

β = pendiente de la curva de regresión correspondiente (ver valores en Tabla 3.1).

Para el cálculo del número de moléculas por unidad de energía (Z_Y) se utiliza la expresión algebraica siguiente.

$$Z_Y = \frac{M}{E_d} \quad \dots(5)$$

En donde:

E_d = energía disipada en el experimento, la cual se midió como se menciona en la sección 3.2..

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

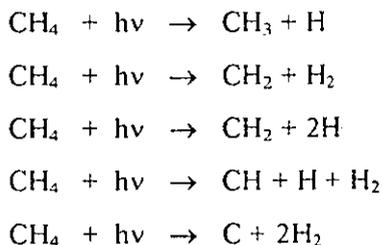
4.1. La atmósfera simulada de Titán y las descargas tipo relámpago.

Cuando una atmósfera simulada de Titán es sometida a la irradiación de una descarga eléctrica tipo relámpago generada por un haz láser, se produce un plasma caliente (gas parcialmente ionizado compuesto de electrones, iones y moléculas neutras, con una temperatura de entre 10^4 y 10^5 K) que al enfriarse emiten radiación y olas de energía (onda de choque) que se propagan a través de la atmósfera circundante. Debido a estos fenómenos los gases que contribuyen a la atmósfera (CH_4 y N_2) sufren procesos de descomposición térmica, excitación (fotólisis) y de ionización vía impacto electrónico, formando iones y radicales altamente energéticos que reaccionan entre sí y con otras moléculas neutras presentes, dando lugar a compuestos de estructura química más complicada.

El proceso para romper las moléculas de nitrógeno y/o metano y de hecho ionizar un gas, produciendo un plasma que llega a alcanzar los 10^5 K se basa en que con un lente plano-convexo se concentra un gran número de fotones en un volumen muy pequeño de atmósfera. Un fotón solo excita alguna molécula pero como son muchas de estas partículas las que inciden en una misma molécula, dicha molécula se excita cada vez más hasta que finalmente se ioniza. Los electrones también se suman luego al proceso por cascada (Sobral *et al.*, 2000).

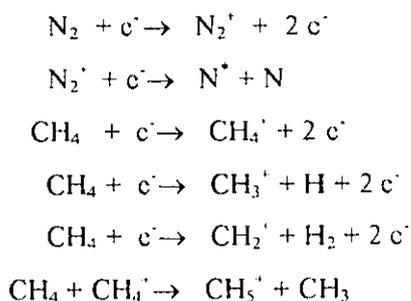
La molécula de nitrógeno es lo suficientemente estable al proceso de excitación y generalmente sólo participa en reacciones fotoquímicas como un tercer cuerpo (Yung *et al.*, 1984;

Navarro-González, 2000). El metano por su parte puede seguir diferentes rutas de excitación, originando radicales libres. Algunas de las reacciones se muestran a continuación.



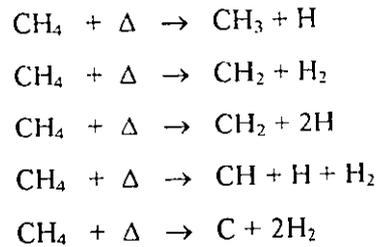
Donde el CH_3 , CH_2 , CH y H son radicales libres.

Los procesos de ionización vía impacto electrónico del metano y nitrógeno involucran la formación de iones altamente energéticos. En el interior del plasma, los gases se encuentran a elevadas temperaturas (10^4 a 10^5 K) y presiones (30 atm). Con lo que se obtienen electrones (e^-) con la energía necesaria para ionizar a la molécula de nitrógeno y metano. Las especies iónicas formadas pueden sufrir reacciones ion-molécula formando radicales libres o entidades neutras. A continuación se muestran los procesos de ionización vía impacto electrónico que sufren tanto la molécula de metano como la de nitrógeno (Navarro-González, 2000).



Donde CH_3 y H son radicales libres. N_2^+ , CH_3^+ , CH_2^+ , CH^+ , CH_5^+ son iones y N y N^* son átomos de nitrógeno en estado basal y excitado.

La descomposición térmica la sufre la molécula de metano debido a las altas temperaturas y presiones en el interior del plasma. Algunas de las reacciones se muestran a continuación.



Donde el CH_3 , CH_2 , CH y H son radicales libres.

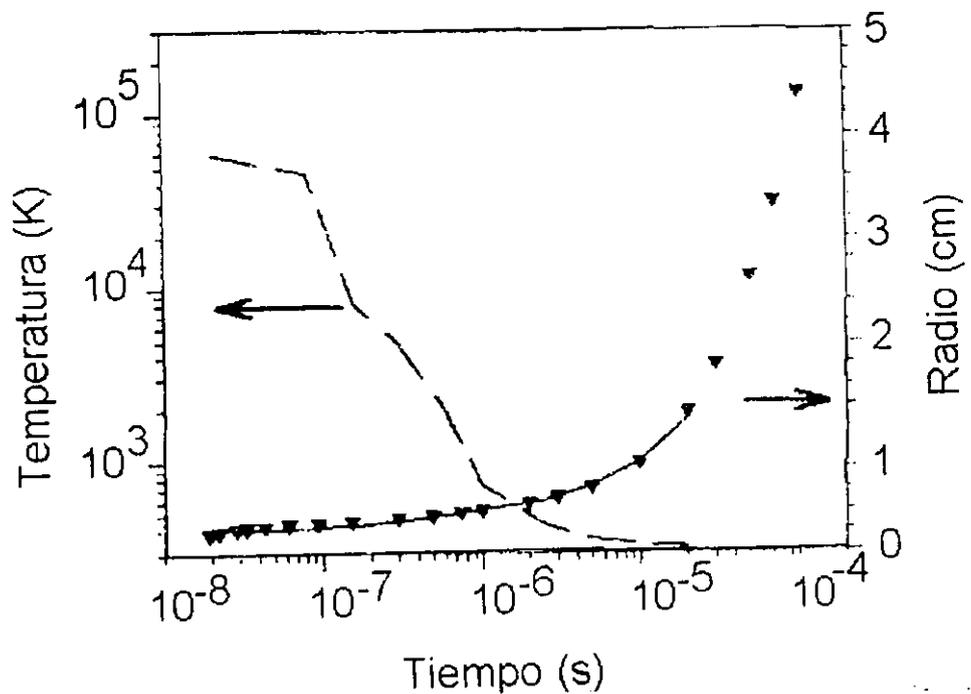


Figura 4.1. Evolución temporal de la temperatura y radio de la onda de choque generada por plasmas inducidos por láser en aire a 300 mJ de energía disipada. Tomada de Sobral *et al.*, 2000.

La evolución temporal del plasma formado por las descargas tipo relámpago ha sido recientemente estudiado en aire, con estos estudios se ha medido la densidad electrónica (Jebens *et al.*,

1992), el volumen y sobre todo la temperatura de la onda de choque que produce el plasma al expandirse en la atmósfera circundante (Sobral *et al.*, 2000). En la figura 4.1, se puede observar la evolución temporal de la onda de choque en aire.

4.2. Condiciones del análisis cromatográfico.

Inmediatamente después de terminada la irradiación con el láser de la atmósfera simulada de Titán, los compuestos gaseosos estables generados a partir de esta, se analizan. La separación se realiza utilizando la técnica de cromatografía de gases ya que los compuestos obtenidos son volátiles y térmicamente estables. La columna que se utilizó para la separación es del tipo PoraPLOT Q, este tipo de columnas han sido ampliamente probadas para la separación de hidrocarburos y nitrilos (Do y Raulin, 1989) debido a que es eficiente en la separación de compuestos polares y no polares, alta capacidad de retención, gran estabilidad química, carácter hidrófobo y grado mínimo de sangrado que presenta aun a temperaturas de alrededor de 250°C.

Los compuestos separados por el cromatógrafo de gases se introducen por medio de una interfase caliente en la cámara de ionización del espectrómetro de masas, que opera a alto vacío y en modo de impacto electrónico, por lo que las moléculas sufren un patrón de fragmentación característico que da origen a un espectro de masas. Mediante la interpretación de dicho espectro, puede adquirirse mucha información acerca de la estructura del compuesto como por ejemplo su ion molecular y picó base. Además, es posible definir si el compuesto contiene o no átomos de nitrógeno en su estructura dependiendo de su relación masa-carga (m/z). Si esta relación es impar se dice que el compuesto tiene un número impar de átomos de nitrógeno y si dicha relación es par entonces puede ser que no se tenga átomos de nitrógeno o que posea un número par de estos. La identificación final de la molécula se realiza

comparando el patrón de fragmentación (espectro de masas) con espectros de masas de compuestos conocidos, que se encuentran dentro de una biblioteca electrónica. El anexo 1 muestra los espectros de masas de los compuestos obtenidos de la irradiación tipo relámpago (láser), en la atmósfera simulada de Titán, así como su interpretación.

Los compuestos separados en el cromatógrafo de gases también se introducen en el espectrofotómetro de infrarrojo, en el cual una molécula orgánica puede absorber energía de radiación y transformarla en energía de vibración molecular. Las moléculas orgánicas experimentan continuamente movimientos de tensión, de flexión y rotación, y cuando la frecuencia de la luz infrarroja que pasa a través de un compuesto orgánico coincide con la frecuencia de uno de estos movimientos moleculares citados, la luz es absorbida; el movimiento de tensión o de flexión de los átomos de una molécula ha de cambiar el momento dipolar instantáneo de ésta que origina una banda de absorción en el espectro de infrarrojo. Los compuestos que se identifican son hidrocarburos (saturados, insaturados y aromáticos) y nitrilos (véase el anexo 2 en donde se describen las regiones de absorción características de las vibraciones de hidrocarburos y nitrilos). En el anexo 3 se presentan los espectros de infrarrojo de los compuestos producidos por irradiaciones tipo relámpago en atmósferas simuladas de Titán, así como su interpretación.

La identificación de los compuestos gaseosos separados en el cromatógrafo de gases, se logra mediante la interpretación de los espectros de masas y de infrarrojo. En el espectro de masas se verifica, por medio de mecanismos de fragmentación, que la estructura química propuesta pueda producir los iones mayoritarios (m/z) que producen señal en dicho espectro. Para los espectros de infrarrojo se identificaron las bandas de absorción características de los grupos funcionales que pudiera contener la molécula química en cuestión (véase el anexo 1 y 3).

El cromatograma de la figura 4.2 muestra los compuestos obtenidos al irradiar con descargas tipo relámpago generadas por un haz láser una atmósfera simulada de Titán (10% metano en nitrógeno) así como las condiciones cromatográficas a las cuales se realizó la separación y los detectores utilizados para la identificación de los compuestos obtenidos. En general los compuestos que se identifican son hidrocarburos (saturados, insaturados y aromáticos) así como nitrilos alifáticos.

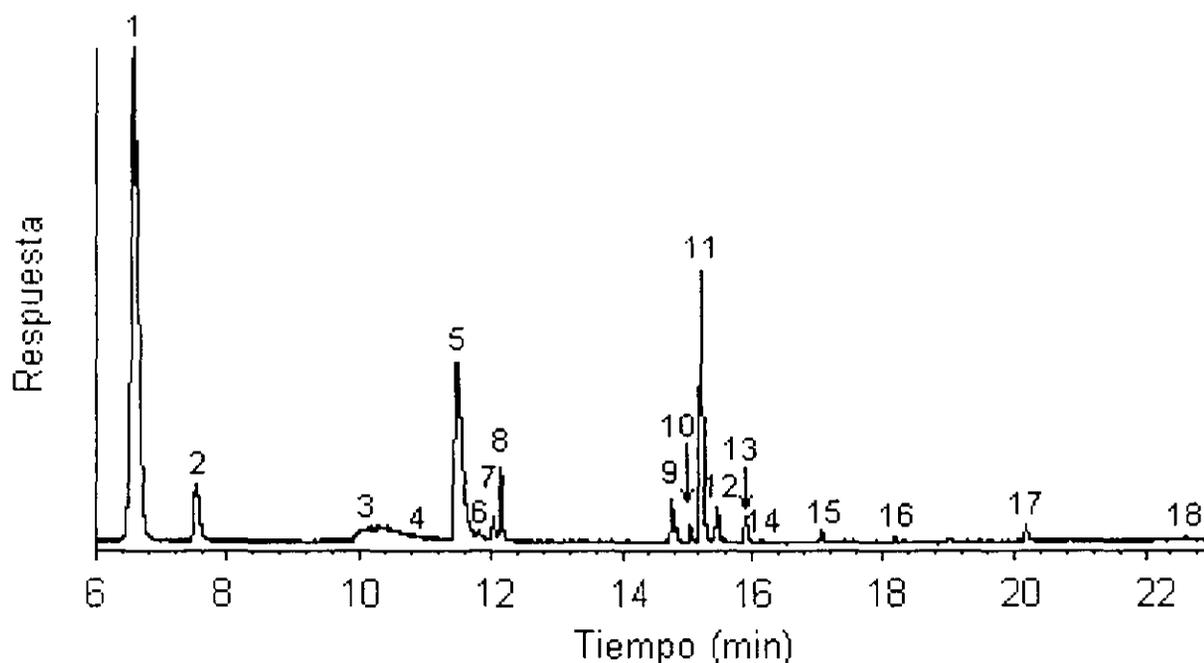


Figura 4.2. Separación mediante cromatografía de gases de los compuestos producidos después de 7.5 minutos de irradiación tipo relámpago (simulada por un láser) de 1000 mbar de una mezcla de metano (10%) en nitrógeno a 298 K. Inyección con división de flujo 21:2. Condiciones de la columna 25m×0.32mm D. I.; PorapLOT Q, gas acarreador Helio (flujo 2 ml/min), programa de temperatura; isoterma 30 °C durante 4 min, 13 °C por minuto hasta 240 °C, isoterma a 240 °C durante 5.62 min. Detectores: espectrómetro de masas y espectrofotómetro de infrarrojo. Picos: 1=acetileno+etileno, 2=etano, 3=agua, 4=cianogeno, 5=cianuro de hidrógeno, 6=propano, 7=1,2-propadieno 8=propino, 9=3-enobutino, 10=butino, 11=diacetileno, 12=cianoacetileno, 13=acetonitrilo, 14=2-butino, 15=2-propenonitrilo, 16=propanonitrilo, 17=benceno, 18=metilbenceno.

En este cromatograma también es posible observar que los compuestos que presentan una mayor respuesta en el sistema acoplado, son el cianuro de hidrógeno, acetileno+etileno, diacetileno, propino y etano. Además, se puede notar que los tiempos de retención para los hidrocarburos se incrementan al

aumentar el número de carbonos en la estructura, debido a que son separados dependiendo principalmente de su punto de ebullición.

Tabla 4.1. Parámetros cromatográficos.*

Compuesto	tr	Wb	N	H	k'	R	α
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄	6.63	0.125	44949	0.56	1.21	13.12	2.09
C ₂ H ₆	7.57	0.094	103755	0.24	1.53	8.55	1.26
C ₂ N ₂	10.84	0.292	22071	1.13	2.62	1.06	1.06
HCN	11.54	0.12	148810	0.17	2.85	3.38	1.09
C ₃ H ₈	11.87	0.096	247356	0.10	2.96	3.04	1.04
H ₂ C=C=CH ₂	12.10	0.052	880438	0.03	3.04	3.11	1.03
HC≡CH-CH ₃	12.21	0.078	470770	0.07	3.08	1.68	1.01
C ₄ H ₄	14.84	0.069	747429	0.03	3.96	35.90	1.29
C ₄ H ₆	15.12	0.050	1484799	0.02	4.05	4.65	1.02
C ₄ H ₂	15.27	0.052	1367558	0.02	4.10	3.07	1.01
C ₃ HN	15.51	0.098	412638	0.06	4.18	3.19	1.02
C ₂ H ₃ N	15.98	0.070	928740	0.03	4.34	5.63	1.04
CH ₃ -C≡C-CH ₃	16.19	0.051	1704367	0.02	4.41	3.42	1.02
H ₂ C=CH-CN	17.12	0.069	1080204	0.03	4.72	15.60	1.07
H ₃ C-CH ₂ -CN	18.29	0.11	647487	0.06	5.11	13.06	1.08
C ₆ H ₆	20.25	0.066	1594103	0.02	5.76	28.64	1.14
C ₆ H ₅ -CH ₃	22.66	0.119	746533	0.05	6.57	18.57	1.14

* En donde tr (tiempo de retención), W_b (ancho de pico), $N = 16 (tr/W_b)^2$ (número de platos teóricos), $H = L/N$ (altura del plato teórico), L (longitud de la columna), $k' = (tr - t_0) / t_0$ (factor de capacidad), $t_0 = 2.99$ (tiempo muerto), $R = 2 \times (tr_2 - tr_1) / (W_{b1} + W_{b2})$ (resolución), $\alpha = k'_1 / k'_2$ (Selectividad). Valores promedio de 3 determinaciones.

La tabla 4.1. muestra los parámetros cromatográficos para los compuestos obtenidos después de irradiar con descargas tipo relámpago una atmósfera simulada de Titán por 7.5 minutos, elegimos este tiempo ya que la mayor parte de los análisis fueron realizados manteniendo dicho parámetro constante. Además, como se puede observar en la sección 4.4, a este tiempo de irradiación, la tasa de producción de

compuestos es función lineal de dicho parámetro y la formación de residuos sólidos es mínima, con lo que estamos seguros que no estamos sobreirradiando la muestra.

Los factores que influyen en la resolución cromatográfica son tres, la retención, la selectividad y la eficiencia. Un análisis de la tabla 4.1 muestra que en general los compuestos generados por descargas tipo relámpago en la atmósfera simulada de Titán presentan una buena separación, ya que el número de platos teóricos (equilibrio del soluto entre la fase móvil y la estacionaria) es alto para cada uno de los picos, la resolución (medida cuantitativa del grado de separación entre dos picos) es mayor a 1.5 y la selectividad (mide las diferencias relativas en las fuerzas de interacción de dos solutos con la fase estacionaria) es mayor o por lo menos igual a la unidad con lo que se tiene una columna selectiva a estos compuestos.

En este trabajo los hidrocarburos C_2 insaturados ($HC\equiv CH$ y $H_2C=CH_2$) generados por la irradiación tipo relámpago coeluyen en el sistema acoplado de análisis (véase el pico 1 en el cromatograma de la figura 4.2) ya que no fue posible incrementar la afinidad de alguno de estos compuestos por la fase estacionaria (ni aun empezando la separación a $20^\circ C$), debido a que presentan una naturaleza química muy similar. Por lo que se utilizó entonces la respuesta de los C_2 insaturados en espectrometría de masas y espectrofotometría de infrarrojo para conocer la razón de producción de cada uno de ellos.

La figura 4.3 presenta los espectros de masas y de infrarrojo para la mezcla de hidrocarburos C_2 insaturados. La información obtenida indica que el acetileno es el producto más abundante ya que los valores calculados a partir del espectro de masas (considerando la abundancia relativa del ion molecular

$m/z = 26$ ($C_2H_2^+$) y $m/z = 28$ ($C_2H_4^+$) y de infrarrojo (considerando las absorciones en 731 cm^{-1} (vibración de flexión simétrica $\equiv C-H$) y 949 cm^{-1} (vibración tipo flexión simétrica $=C-H$)), características de acetileno y etileno respectivamente resulta de 2.96 y 6.33% comparativamente. Con lo que las tasas de producción para el etileno con respecto al acetileno es de 4.65% (valor promedio de las determinaciones por masas e infrarrojo).

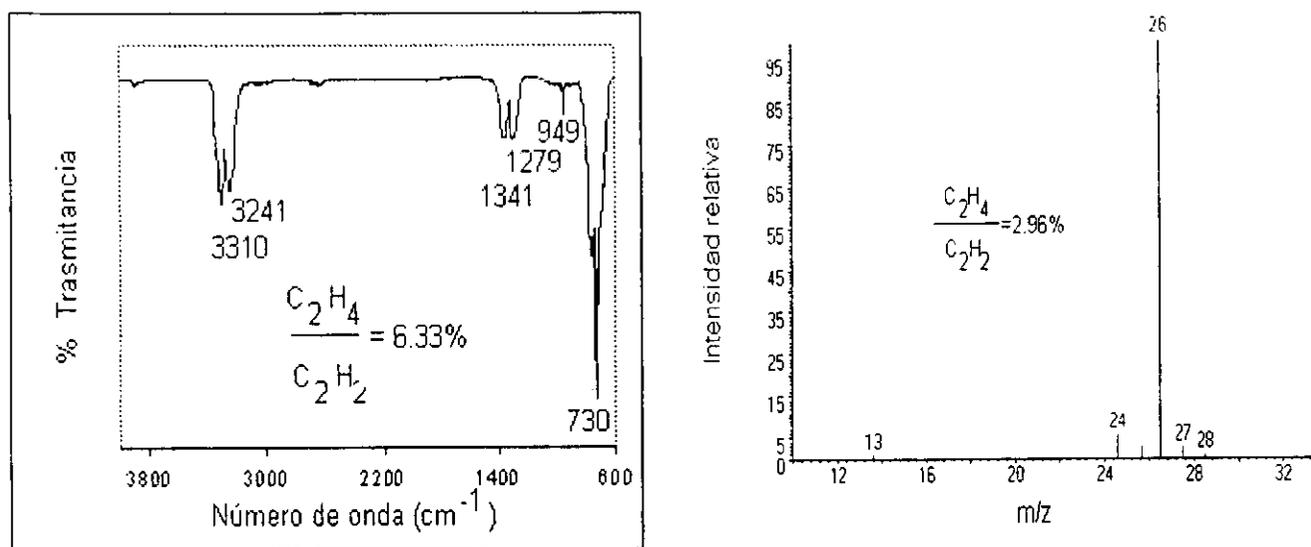


Figura 4.3. Espectros de infrarrojo y masas del pico número 1 del cromatograma de la figura 4.1 que muestra las razones de producción de etileno con respecto al acetileno después de 30 minutos de irradiación tipo relámpago de una atmósfera simulada de Titán (10% CH_4 en N_2). Las condiciones de irradiación son: 1000 mbar de presión, 10 Hz de frecuencia y 300 mJ de energía de pulso.

El pico 3 del cromatograma que corresponde al agua no lo consideramos como un compuesto formado por la irradiación tipo relámpago ya que las muestras utilizadas al inicio de la irradiación no contienen compuestos oxigenados. Este pico se debe a que en el sistema de inyección del cromatógrafo de gases se absorbe agua y nuestro sistema de vacío no logra eliminarla por completo. La figura 4.4 muestra un blanco de la columna y el espectro de masas para el pico 3 (agua).

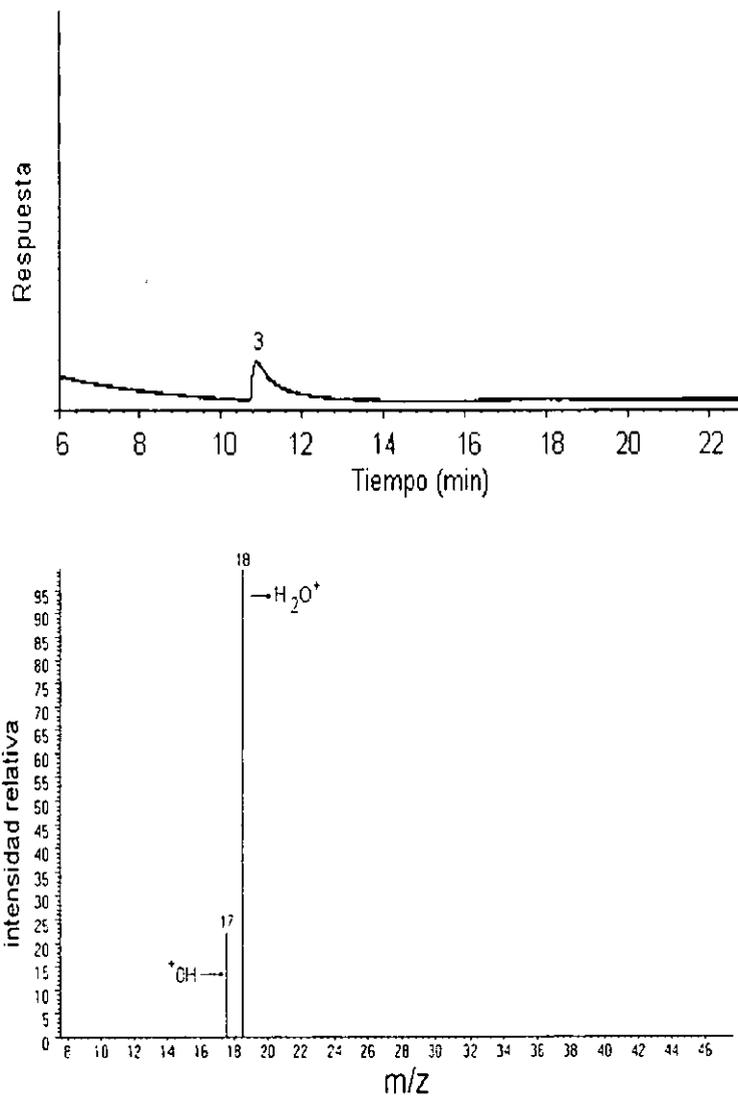


Figura 4.4. Cromatograma de un blanco de la columna y espectro de masas para la molécula de agua.

Parte del pico 4 del cromatograma que corresponde al cianógeno se encuentra dentro del pico 3, para su cuantificación se extrajo el ion molecular del cianógeno ($C_2N_2^+$ $m/z=52$ que también es su pico base) a ese tiempo de retención de dicho pico, otra forma de cuantificar este compuesto sería suponer que el área del pico 3 es siempre constante ya que antes de inyectar alguna muestra en el sistema acoplado de análisis, esperamos siempre que se alcance un vacío de por lo menos 1×10^{-3} mbar.

Tabla 4.2. Compuestos generados al irradiar una atmósfera simulada de Titán (10% CH₄ en N₂) con descargas tipo relámpago reproducidos por un haz láser.

Compuesto	Fórmula	Técnica de identificación.
etano	CH ₂ =CH ₂	EM, EIRTF
etileno	CH≡CH	EM, EIRTF
acetileno	CH ₃ -CH ₃	EM, EIRTF
propano	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	EM
1,2-propadieno	CH ₂ =C=CH ₂	EM, EIRTF
propino	CH≡C-CH ₃	EM
propeno	CH ₂ =CH-CH ₃	EM
3-enobutino	CH≡C-CH=CH ₂	EM
1,2-butadieno	CH ₂ =C=CH ₂ -CH ₃	EM
butino	CH≡C-CH ₂ -CH ₃	EM
diacetileno	CH≡C-C≡CH	EM, EIRTF
2-butino	CH ₃ -C≡C-CH ₃	EM
3-metil-3-enobutino	H ₂ C=C(CH ₃)-C≡CH	EM
3-enopentino	HC≡C-CH=CH-CH ₃	EM
ciclopentadieno	C ₅ H ₅	EM
benceno	C ₆ H ₆	EM
metilbenceno	C ₆ H ₅ -CH ₃	EM
cianuro de hidrógeno	HCN	EM, EIRTF
cianógeno	NC-CN	EM
acetonitrilo	CH ₃ -CN	EM
cianoacetileno	CH≡C-CN	EM, EIRTF
propanonitrilo	CH ₃ -CH ₂ -CN	EM
propenonitrilo	H ₂ C=CH-CN	EM
2-propanonitrilo	H ₃ C-CH(CN)-CH ₃	EM

Los compuestos señalados en negritas ya han sido identificados en la atmósfera de Titán. EM (espectrometría de masas con impacto electrónico positivo a 70eV), EIRTF (espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier). Condiciones de irradiación 1000 mbar, 300 mJ de energía de pulso y 10 Hz de frecuencia.

Ya que la técnica de infrarrojo es mucho menos sensible que la espectrometría de masas, para hacer una identificación de los gases más abundantes obtenidos al irradiar la atmósfera simulada de Titán

por esta técnica lo que se hizo fue condensar a los gases obtenidos de tres irradiaciones de 30 minutos cada una de 1000 mbar de una mezcla de 10% metano en nitrógeno. Los parámetros de irradiación son 300 mJ de energía de pulso y 10 Hz de frecuencia. Los gases se condensan en una trampa en forma de "U" la cual se encuentra dentro de un baño de nitrógeno líquido como lo muestra la figura 4.5. Es importante mencionar que con este condensado también nos fue posible identificar más compuestos gaseosos por la técnica de espectrometría de masas, que se producen en muy bajas concentraciones. Véase la tabla 4.2 en donde se resumen los compuestos producidos por irradiaciones tipo relámpago en atmósferas simuladas de Titán.

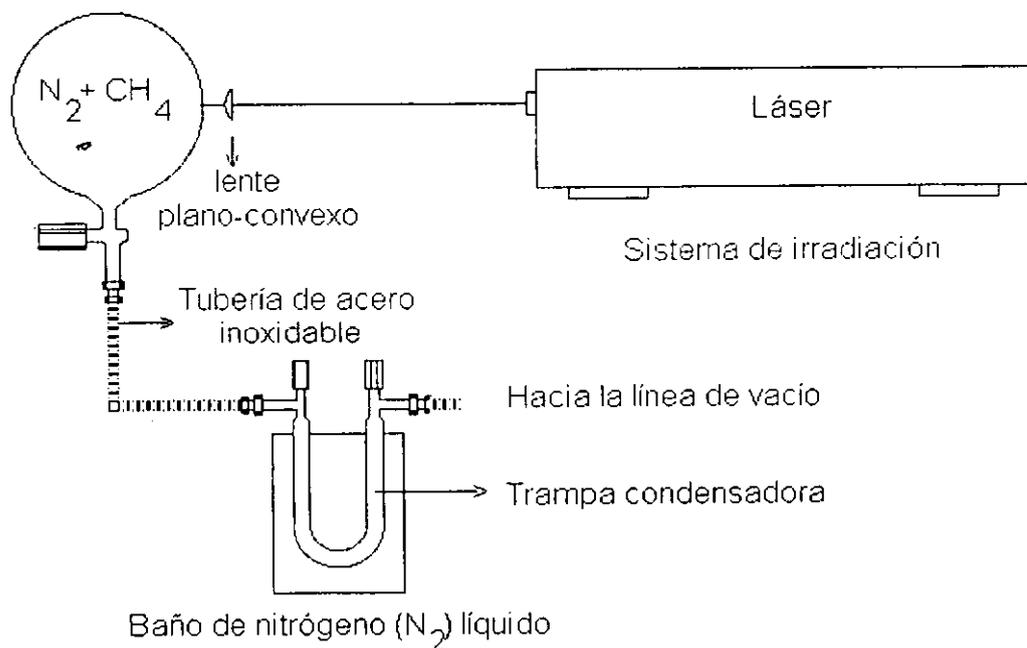


Figura. 4.5. Diagrama de la obtención de condensados para adquirir espectros de infrarrojo de los compuestos gaseosos generados al irradiar con el haz láser una atmósfera simulada de Titán.

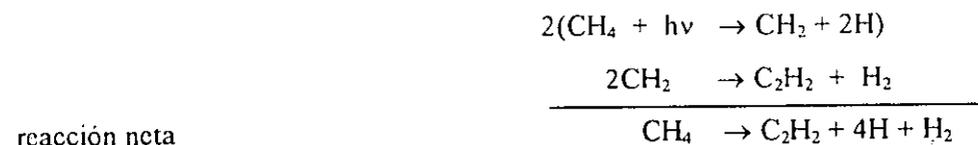
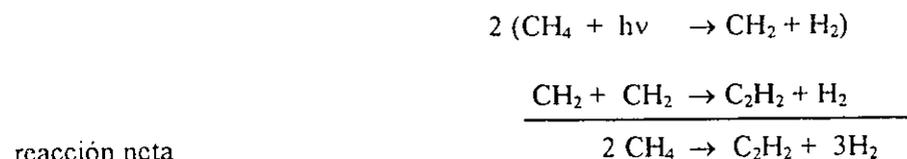
Es importante mencionar que los reactores solo se pueden utilizar una vez debido a que se forman películas de sólidos que se adhieren a las paredes de estos. Después de evacuar en la línea de vacío el

reactor se introduce a la mufla por 12 horas a temperatura de 450°C para que se limpie por completo y se pueda volver a usar.

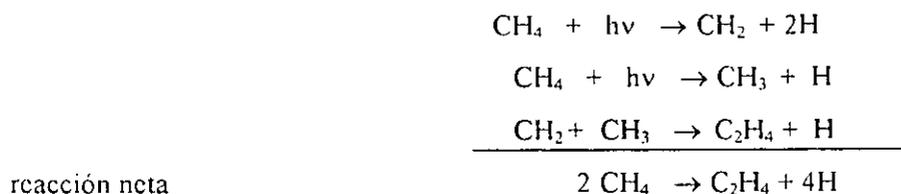
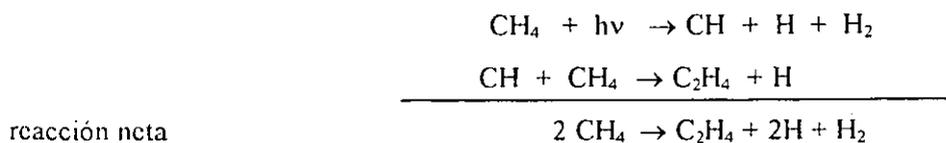
4.3. Mecanismos de formación y descomposición de moléculas por descargas tipo relámpago en la atmósfera simulada de Titán.

Es importante mencionar que dentro del canal del relámpago las moléculas de metano y nitrógeno sufren principalmente reacciones de descomposición térmica y vía impacto electrónico (produciendo iones y radicales). Fuera del canal de relámpago, las moléculas sufren solo reacciones de excitación ya que el plasma se enfría y emite fotones en el ultravioleta que se propagan en la atmósfera circundante. Los posibles mecanismos de formación y descomposición de hidrocarburos y nitrilos se explican a continuación.

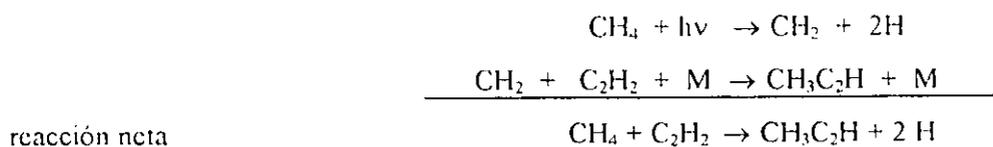
Las siguientes reacciones fotoquímicas explican la posible síntesis de acetileno a partir de un radical carbeno (CH₂), el cual puede ser formado por descomposición térmica y/o procesos de excitación de la molécula de metano (Yung *et al.*, 1984), en donde el H es un radical hidrógeno.



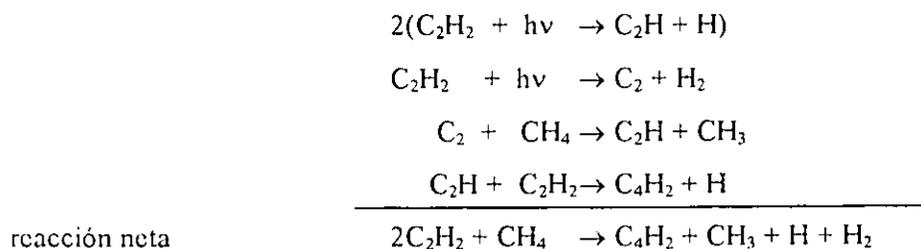
El etileno se forma por reacciones de fotólisis de metano a partir también de radicales carbino (CH) y moléculas neutras de metano CH₄, como se muestra en el siguiente esquema de reacciones.



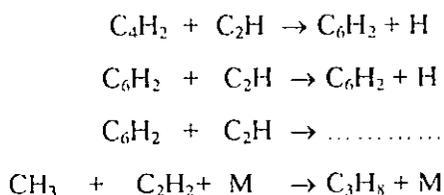
La descomposición de acetileno, se origina al reaccionar éste con radicales CH₂ reactivos producidos en la irradiación, a continuación se muestra la posible síntesis de metilacetileno o propino a partir de CH₂, acetileno (C₂H₂) y un cuerpo absorbente de energía M (Yung *et al.*, 1984).



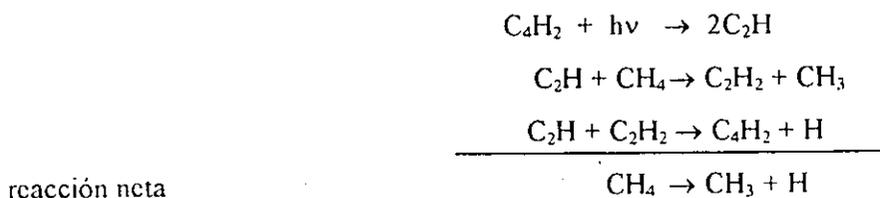
Además la descomposición de acetileno por medio de la fotólisis genera radicales vinilo (C₂H) altamente reactivos que explican el porque la mayor parte de los hidrocarburos identificados en la irradiación tipo relámpago son hidrocarburos insaturados (alquenos, alquinos y aromáticos), a continuación se menciona la síntesis del diacetileno a partir de radicales vinilo (Yung *et al.*, 1984; Borucki *et al.*, 1988).



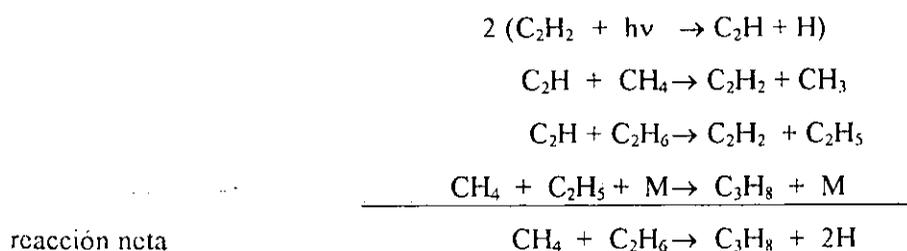
El diacetileno puede seguir reaccionado con radicales vinilo produciendo poliacetilenos. Los radicales metilo (CH_3) pueden reaccionar con moléculas de hidrocarburos insaturados originando compuestos saturados como el propano (Yung *et al.*, 1984). A continuación se muestra la ruta de síntesis de poliacetilenos y propano.



El diacetileno también puede descomponerse por fotólisis regenerando carbenos (CH_2) altamente energéticos que pueden reaccionar con metano restableciendo el acetileno, el cual nuevamente puede reaccionar con los radicales carbeno produciendo diacetileno y liberando una gran cantidad de radicales metilos (CH_3) necesarios para la síntesis de compuestos saturados como el propano, véase las siguientes reacciones (Yung *et al.*, 1984).

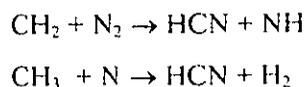


El propano puede ser producido vía radicales etilo por medio de procesos de fotólisis del acetileno y el metano (Yung *et al.*, 1984), como se muestra a continuación.

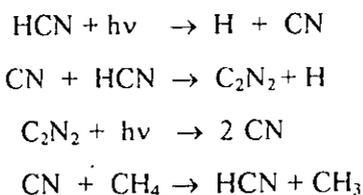


Las irradiaciones tipo relámpago en atmósferas simuladas de Titán además de generar hidrocarburos también generan nitrilos por medio de la descomposición térmica y/o reacciones vía impacto electrónico. Los nitrilos son compuestos orgánicos nitrogenados, es decir, este tipo de irradiación son una fuente abiótica de fijación del nitrógeno molecular (N_2), generando compuestos como cianuro de hidrógeno (HCN), cianógeno (C_2N_2), cianoacetileno (HC_3H), etc.

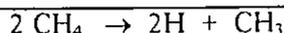
Los compuestos nitrogenados como el cianuro de hidrógeno pueden ser formados por radicales CH_2 y nitrógeno molecular (N_2) vía un proceso de excitación, o por una reacción radical-radical entre CH_3 y el N (átomo excitado de nitrógeno), el esquema de dichas reacciones es el siguiente.



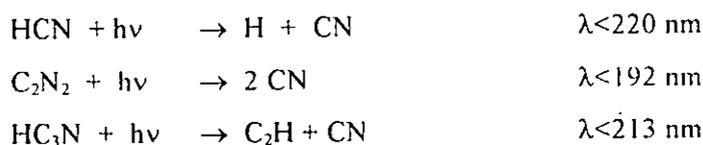
Sin embargo los procesos de excitación descomponen a los compuestos nitrogenados generando radicales cianuro (CN) reactivos los cuales pueden reaccionar con otras moléculas o radicales generando nuevos compuestos nitrogenados, como se muestra a continuación (Borucki *et al.*, 1984).



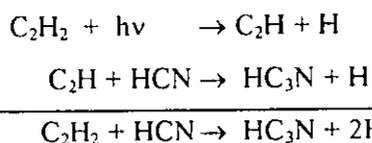
reacción neta



Todos los compuestos nitrogenados detectados por la sonda espacial viajero 1, en la atmósfera de Titán pueden sufrir reacciones de fotólisis generando radicales cianuro (CN) (Yung *et al.*, 1984) como lo muestran las siguientes reacciones.

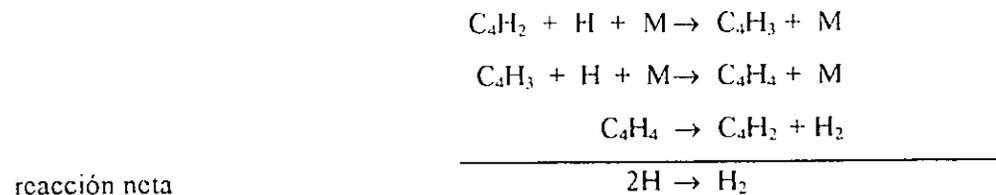
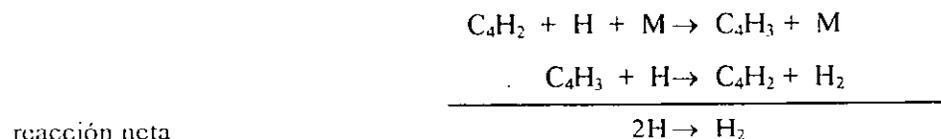
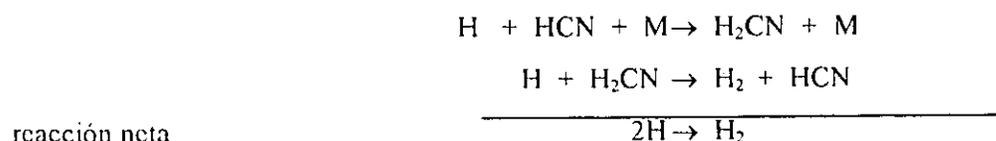
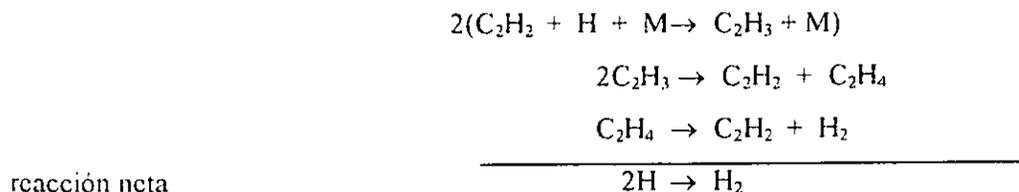
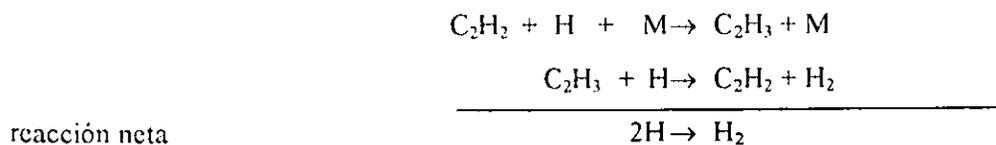


El cianuro de hidrógeno también puede reaccionar con radicales de hidrocarburos generando diferentes compuestos nitrogenados como el cianoacetileno HC_3N (Borucki *et al.*, 1982).

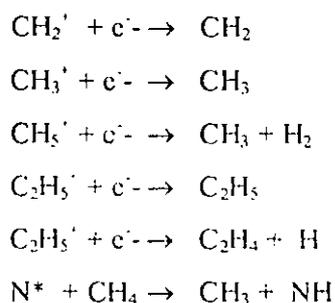


reacción neta

Gran parte de las reacciones que se mencionaron anteriormente generan una gran cantidad de radicales hidrogeno (H) los cuales deben terminar como hidrógeno molecular (H_2). Esta conversión se puede llevar acabo gracias a los hidrocarburos insaturados, a los radicales formados y a los nitrilos. El hidrógeno así formado permanece en la atmósfera y posteriormente escapa del satélite al no poder ser retenido (Yung *et al.*, 1984). A continuación se muestran los esquemas de transformación de radicales hidrógeno a hidrógeno molecular.



Al someter la mezcla de metano y nitrógeno a la irradiación tipo relámpago se generan electrones muy energéticos debido a las altas temperaturas y presiones los cuales son capaces de ionizar a las moléculas de nitrógeno y metano como se menciona al inicio de este capítulo. Estos iones pueden reaccionar con electrones energéticos generando radicales o moléculas neutras que posteriormente sufrirán procesos de excitación (Navarro-González, 2000).



El NH formado por este proceso puede reaccionar con radicales hidrógeno (H) siendo una vía de liberación de hidrógeno molecular y regeneración de moléculas de nitrógeno (N₂), como se muestra a continuación.



4.4. Tiempo de exposición de la muestra a la irradiación tipo relámpago.

Después de haber identificado a los compuestos gaseosos generados al irradiar con el láser la atmósfera simulada de Titán y teniendo las curvas de calibración necesarias para la cuantificación de dichos compuestos (véase la sección 3.5), se variaron diferentes parámetros de irradiación del láser y se observó el comportamiento en la abundancia del compuesto con respecto a dicho parámetro lo cual condujo a los siguientes resultados.

Tabla. 4.3. Conversión del tiempo de exposición de la atmósfera simulada de Titán a la irradiación tipo relámpago a energía disipada.*

Tiempo (min)	0	2.5	5	7.5	10	12.5	15	20	25	30
Energía (J)	0	450	900	1350	1800	2250	2700	3600	4500	5400

*La energía disipada se calcula al multiplicar el tiempo de exposición de la atmósfera simulada de Titán a la irradiación tipo relámpago por la energía de pulso del láser (300 mJ).

El tiempo de exposición de la atmósfera simulada de Titán a la irradiación tipo relámpago se transformo en energía disipada, al multiplicar la potencia del haz láser que incide en el reactor por el tiempo de irradiación con la finalidad de poder calcular la tasa de formación de los compuestos generados por la descarga del láser en moléculas por unidad de energía (Joules) (véase la tabla 4.3).

Los cromatogramas de las figuras 4.6a 4.6b y 4.6c, muestran la evolución de los compuestos producidos por relámpagos imitados por un haz láser en la atmósfera simulada de Titán a diferentes tiempos de irradiación, es importante mencionar que a tiempos mayores a 15 minutos no se puede estimar el área de los picos correspondientes a propadieno y propino ya que la resolución es menor a 1.5, sin embargo, estimamos sus tasas de producción hasta 12.5 minutos ($R = 1.46$).

En las figuras 4.7 y 4.8 se presentan las gráficas de formación de algunos hidrocarburos y nitrilos producidos al irradiar con el láser una atmósfera simulada de Titán (10% CH_4 en N_2) a diferentes energías disipadas. En dichas gráficas es posible observar que en general a tiempos de irradiación menores a 12.5 minutos (2250 J) la tendencia en la formación de productos es lineal con respecto a la energía disipada. Las tasas de producción de los compuestos generados en la irradiación se estimaron a partir de la pendiente en el intervalo de 0 a 12.5 min (0-2250 J). Esta pendiente se calcula por el método de mínimos cuadrados y se le sometió a la misma prueba de hipótesis que en el caso de las curvas de calibración (véase la sección 3.5) para asegurarnos que todos los datos que se consideraron estén linealmente correlacionados. Además, la resolución cromatográfica para todos los picos es mayor o por lo menos igual a 1.5. Todos los experimentos fueron hechos por triplicado para poder realizar un análisis estadístico confiable.

Tabla 4.4. Tasa de producción de compuestos generados al irradiar la atmósfera simulada de Titán con descargas tipo relámpago.

Compuesto	Tasa de producción (Moléculas /Joule)
Acetileno	$(6.0 \pm 0.3) \times 10^{16}$
Etileno	$(3.2 \pm 0.6) \times 10^{15}$
Etano	$(2.5 \pm 0.3) \times 10^{15}$
Propano	$(7.4 \pm 0.8) \times 10^{14}$
1,2-Propadieno	$(1.5 \pm 0.1) \times 10^{15}$
Propino	$(4.5 \pm 0.5) \times 10^{15}$
3-Enobutino	$(2.3 \pm 0.4) \times 10^{15}$
Butino	$(7.6 \pm 0.6) \times 10^{14}$
Diacetileno	$(1.4 \pm 0.1) \times 10^{16}$
Benceno	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^{15}$
Cianuro de hidrógeno	$(2.7 \pm 0.4) \times 10^{16}$
Cianógeno	$(7.4 \pm 1.4) \times 10^{13}$
Acetonitrilo	$(2.0 \pm 0.5) \times 10^{15}$
Cianoacetileno	$(2.1 \pm 0.5) \times 10^{15}$
Propanonitrilo	$(7.2 \pm 1.4) \times 10^{14}$

*Las tasas de producción de los compuestos se calculan a partir de la pendiente del intervalo lineal de las gráficas de formación de compuestos (a un intervalo de confianza del 95%) obtenidos al irradiar con descargas tipo relámpago (300 mJ de energía de pulso y 10 Hz) 1000 mbar de una atmósfera simulada de Titán con una composición de 10% metano en nitrógeno. Los compuestos señalados en negritas ya han sido identificados en la atmósfera de Titán.

A tiempos de irradiación mayores a 12.5 minutos (2250 J) en general la producción de compuestos empieza a ser más lenta debido a que la tasa de descomposición de los productos formados por fotólisis o reacciones en las que intervienen radicales o iones, empieza a ser importante, con lo que la formación de

productos ya no es lineal con respecto al tiempo de exposición de la atmósfera simulada de Titán a la irradiación. En los tiempos de irradiación más altos es posible observar como la tasa de producción y descomposición de compuestos casi es equilibrada por lo que se observa poca variación en las abundancias de productos gaseosos generados.

Los hidrocarburos y nitrilos generados de la irradiación por descargas tipo relámpago de la atmósfera simulada de Titán que presentan una mayor tasa de producción son el acetileno+etileno, cianuro de hidrógeno, diacetileno, propino, etano, cianoacetileno y el 3-enobutino (véase la tabla 4.4).

Este trabajo también reporta la formación de compuestos poliméricos sólidos que tienen un color que va del anaranjado al café oscuro, estos compuestos no fueron analizados porque no era el objetivo de este trabajo. Sin embargo, su formación se debe a reacciones de polimerización de nitrilos (R-CN) con especies insaturadas y/o radicales (Thompson y Sagan, 1989). Estos compuestos sólidos han sido parcialmente identificados por técnicas de pirolisis acopladas a cromatografía de gases y espectrometría de masas (Ehrenfreund *et al.*, 1995, Coll *et al.*, 1998) y se conocen como "tholins". (Sagan *et al.*, 1992).

Thompson y Sagan (1989), propusieron una vía para la formación de aminoácidos que se puede llevar a cabo en atmósferas reductoras. Para que los aminoácidos se produzcan es necesario la presencia de cantidades abundantes de compuestos orgánicos sólidos, que a su vez se pueden formar en ausencia o presencia de agua líquida. Con base en esta propuesta se postula que dichos "tholins" podrían ser precursores de aminoácidos, pues su hidrólisis con alguna especie donadora de protones lograría producir aminoácidos.

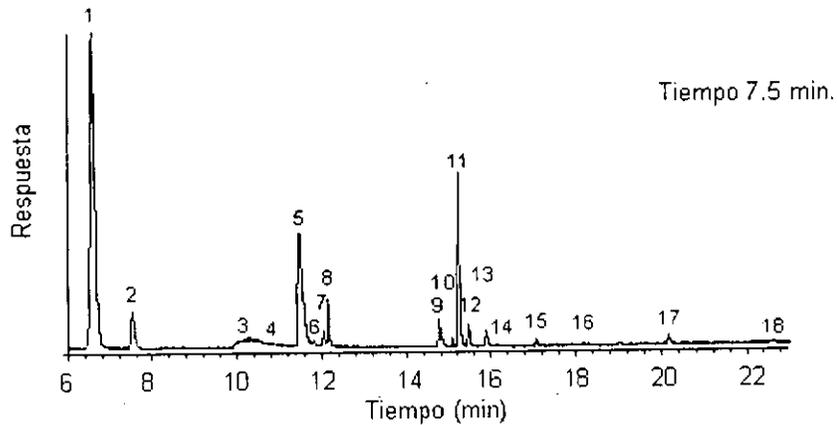
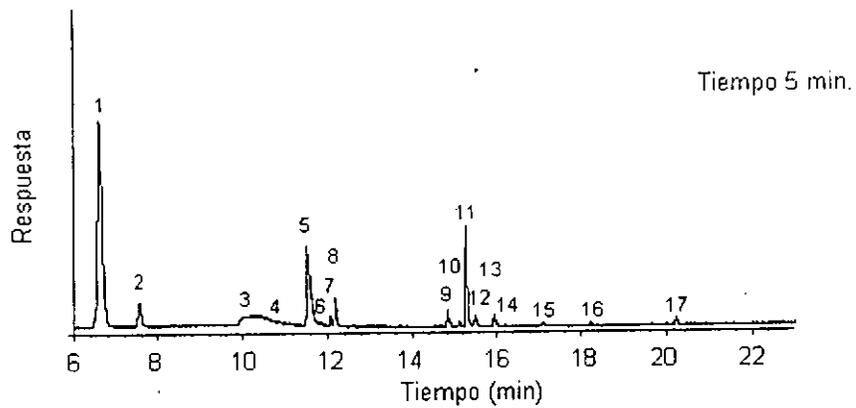
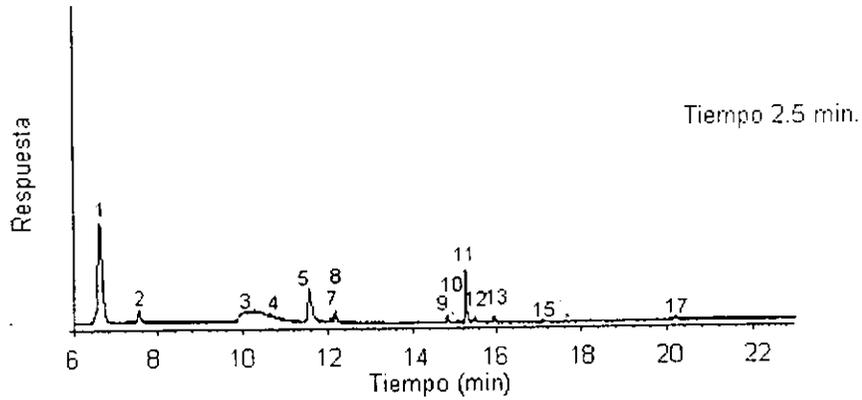


Figura 4.6 a. Separación mediante cromatografía de gases de los compuestos producidos a diferentes tiempos de irradiación tipo relámpago de 1000 mbar de una mezcla de metano (10%) en nitrógeno a 298 K. Inyección con división de flujo 21:2. Condiciones de la columna 25m×0.32mm D. I.; PorapLOT Q, gas arrcador Helio (flujo 2 ml/min), programa de temperatura: isoterma 30 °C durante 4 min, 13 °C por minuto hasta 240 °C, isoterma a 240 °C durante 5.62 min. Detectores espectrómetro de masas y espectrofotómetro de infrarrojo. Picos: 1=acetileno+etileno, 2=etano, 3=agua, 4=cianogeno, 5=cianuro de hidrógeno, 6=propano, 7=1,2-propadieno 8=propino, 9=3-cnobutino, 10=butino, 11=diacetileno, 12=cianoacetileno, 13=acetonitrilo, 14=2-butino, 15=2-propenenitrilo, 16=propanonitrilo, 17=benceno, 18=metilbenceno.

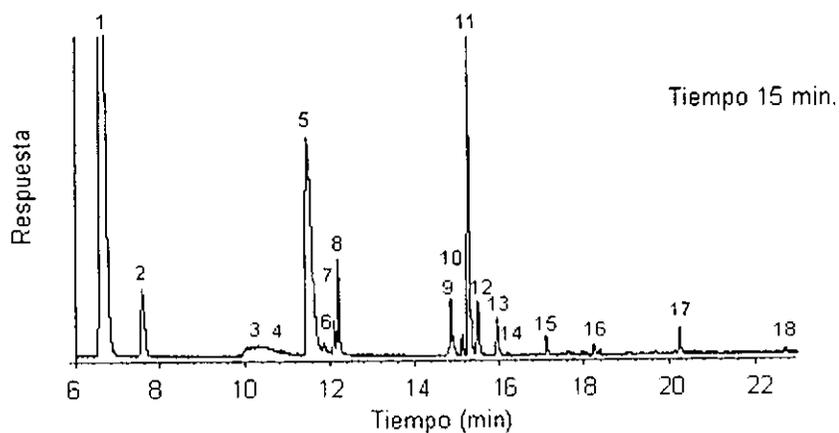
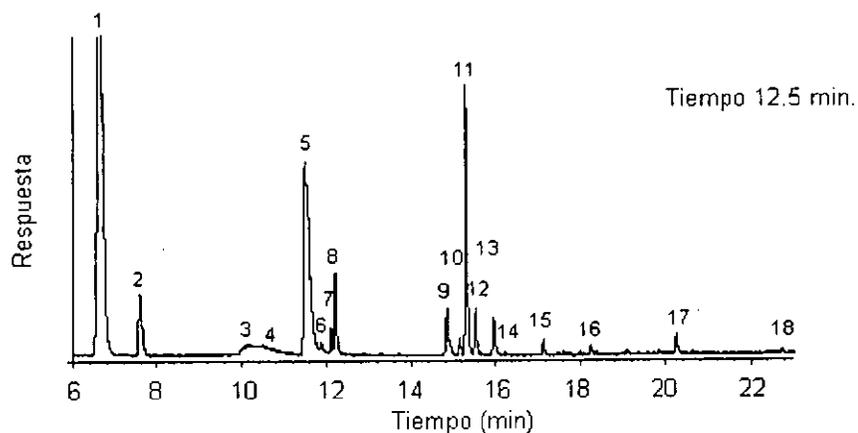
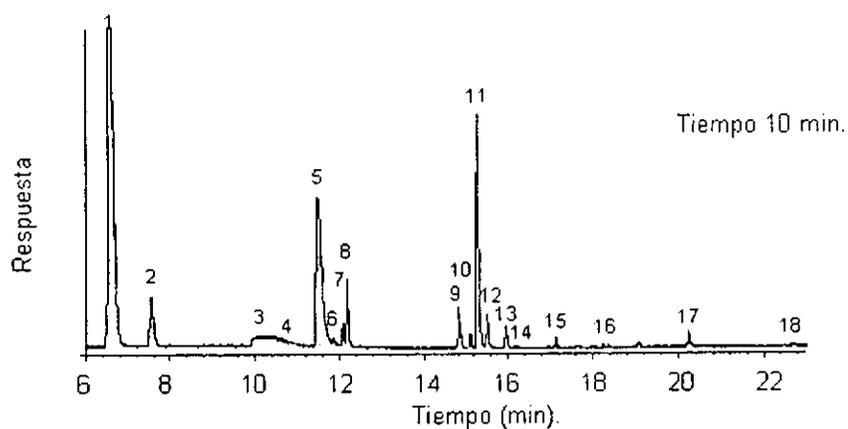


Figura 4.6 b. Separación mediante cromatografía de gases de los compuestos producidos a diferentes tiempos de irradiación tipo relámpago de 1000 mbar de una mezcla de metano (10%) en nitrógeno a 298 K. Inyección con división de flujo 21:2. Condiciones de la columna 25m×0.32mm D. I., PorapLOT Q, gas acarreador Helio (flujo 2 ml/min), programa de temperatura; isoterma 30 °C durante 4 min, 13 °C por minuto hasta 240 °C, isoterma a 240 °C durante 5.62 min. Detectores espectrómetro de masas y espectrofotómetro de infrarrojo. Picos: 1=acetileno+etileno, 2=etano, 3=agua, 4=cianogeno, 5=cianuro de hidrógeno, 6=propano, 7=1,2-propadieno 8=propino, 9=3-enobutino, 10=butino, 11=diacetileno, 12=cianoacetileno, 13=acetonitrilo, 14=2-butino, 15=2-propenonitrilo, 16=propanonitrilo, 17=benceno, 18=metilbenceno.

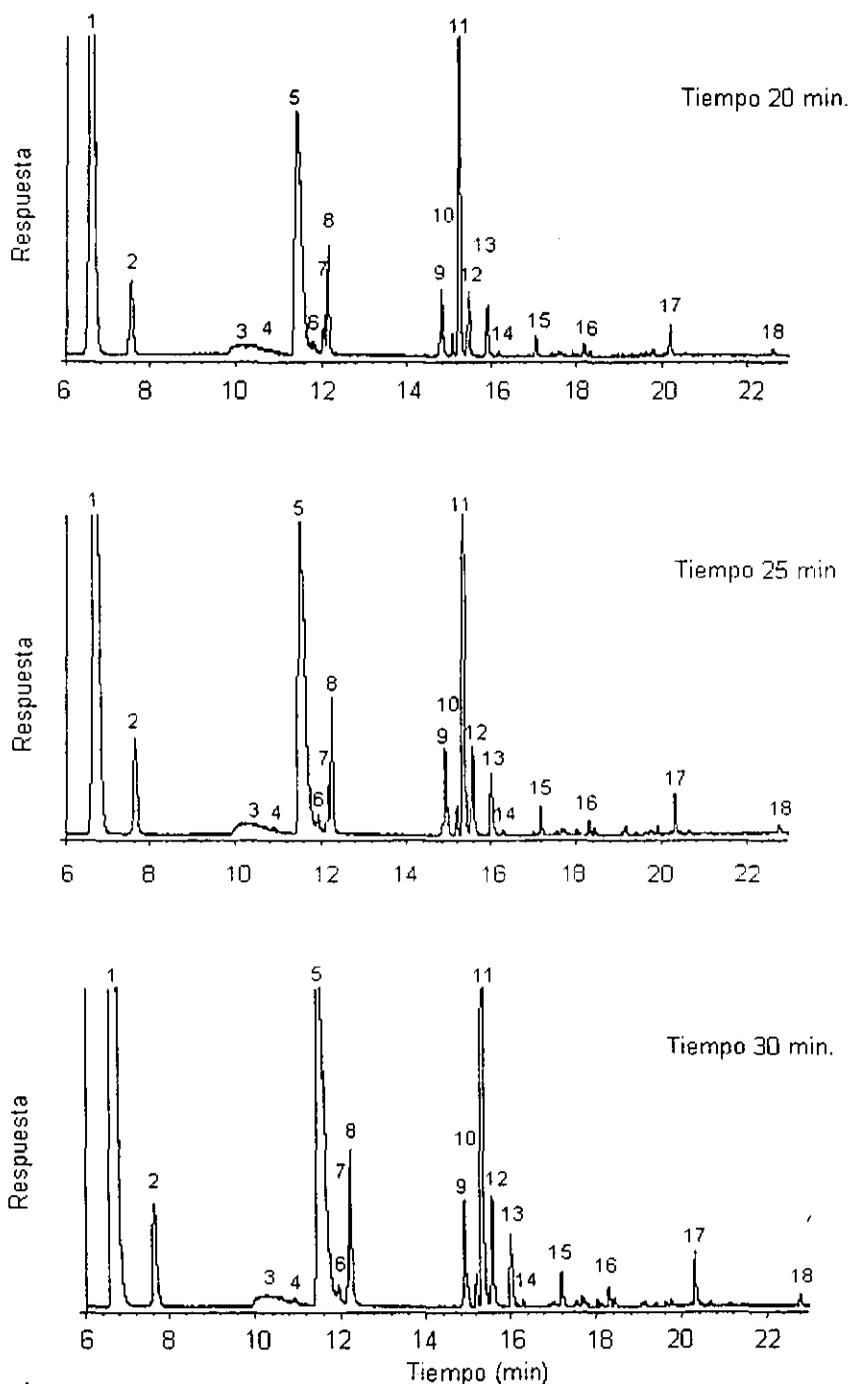


Figura 4.6 c. Separación mediante cromatografía de gases de los compuestos producidos a diferentes tiempos de irradiación tipo relámpago de 1000 mbar de una mezcla de metano (10%) en nitrógeno a 298 K. Inyección con división de flujo 21:2. Condiciones de la columna 25m×0.32mm D. I.; PorapLOT Q, gas acarreador Helio (flujo 2 ml/min), programa de temperatura; isoterma 30 °C durante 4 min, 13 °C por minuto hasta 240 °C, isoterma a 240 °C durante 5.62 min. Detectores espectrómetro de masas y espectrofotómetro de infrarrojo. Picos: 1=acetileno+etileno, 2=etano, 3=agua, 4=cianogeno, 5=cianuro de hidrógeno, 6=propano, 7=1,2-propadieno 8=propino, 9=3-enobutino, 10=butino, 11=diacetileno, 12=cianoacetileno, 13=acetonitrilo, 14=2-butino, 15=2-propenonitrilo, 16=propanonitrilo, 17=benceno, 18=metilbenceno.

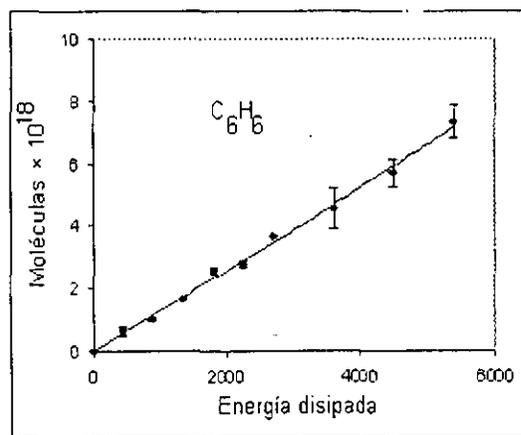
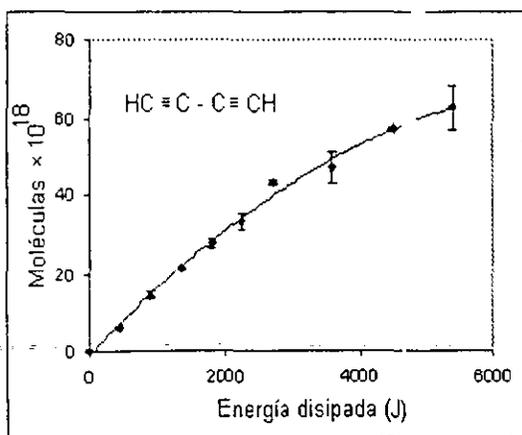
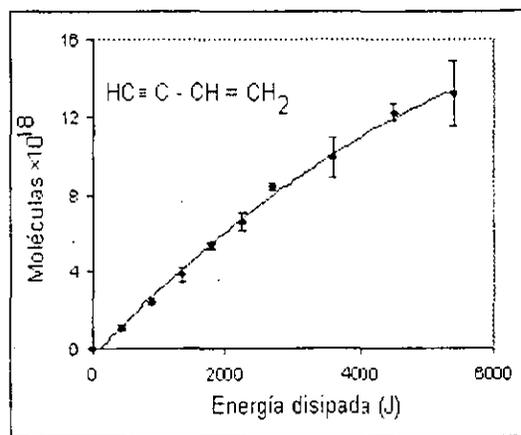
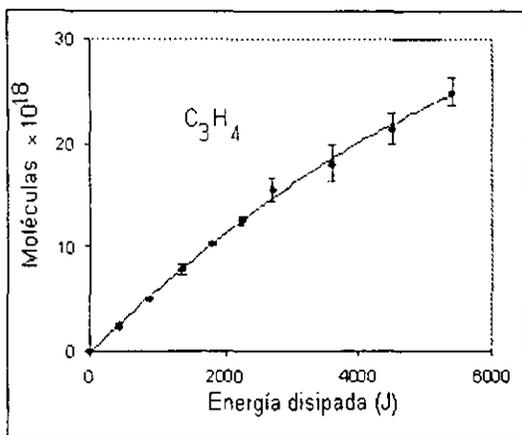
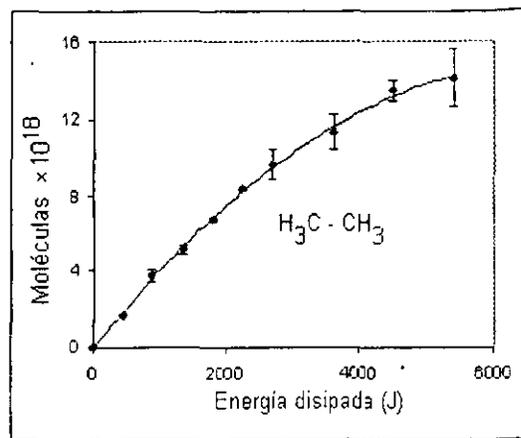
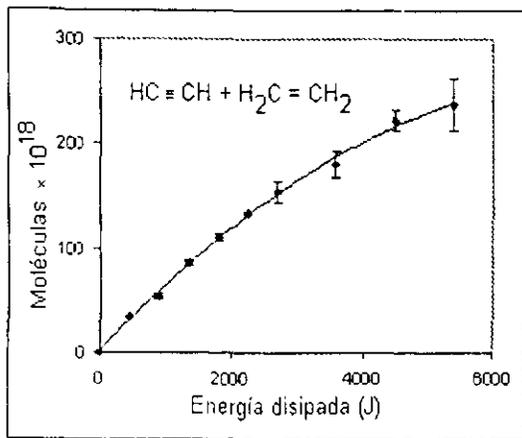


Figura 4.7. Efecto del tiempo de exposición a la irradiación tipo relámpago de la atmósfera simulada de Titán (10% CH₄ en N₂) en la producción de algunos hidrocarburos. Las condiciones de irradiación son 1000 mbar de presión, 300 mJ de energía de pulso y 10 Hz de frecuencia.

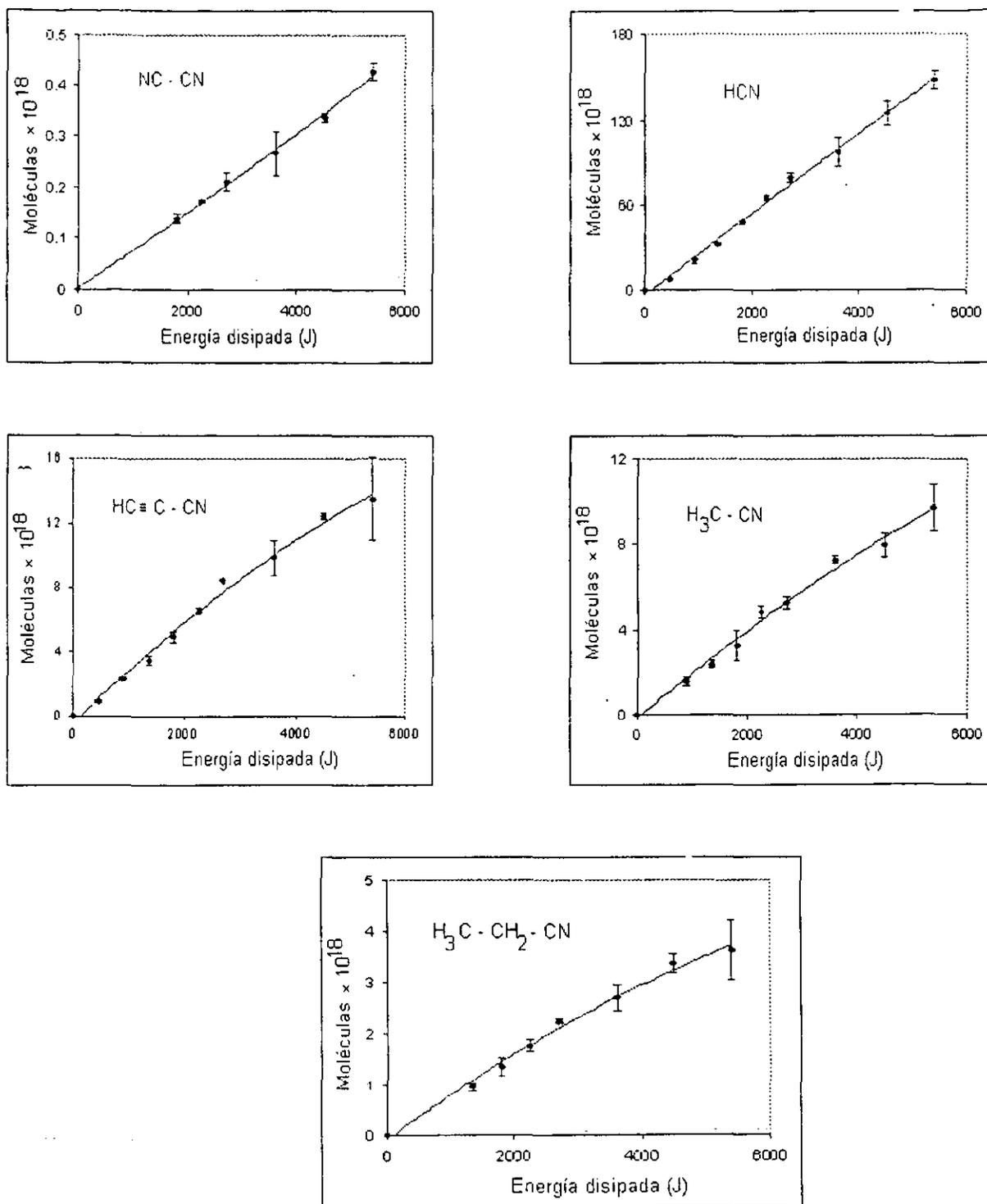


Figura 4.8. Efecto del tiempo de exposición a la irradiación tipo relámpago de la atmósfera simulada de Titán (10% CH₄ en N₂) en la producción de algunos nitrilos. Las condiciones de irradiación son 1000 mbar de presión, 300 mJ de energía de pulso y 10 Hz de frecuencia.

4.5. Presión inicial de la atmósfera simulada de Titán.

La presión inicial de la atmósfera simulada de Titán se varió con el objetivo de observar el efecto que tiene la altitud en la producción de moléculas orgánicas que se generan a partir de la irradiación tipo relámpago imitados por un láser en la atmósfera simulada de Titán. Los valores de presión van de 200 a 1000 mbar (10 y 35 km de altitud), es decir, simulan las presiones que se encuentran entre la superficie y la tropopausa de Titán, sitio en el cual es más posible que se formen las nubes de metano (Toon *et al.* 1988; Griffith *et al.*, 1998), véase la Figura 4.9.

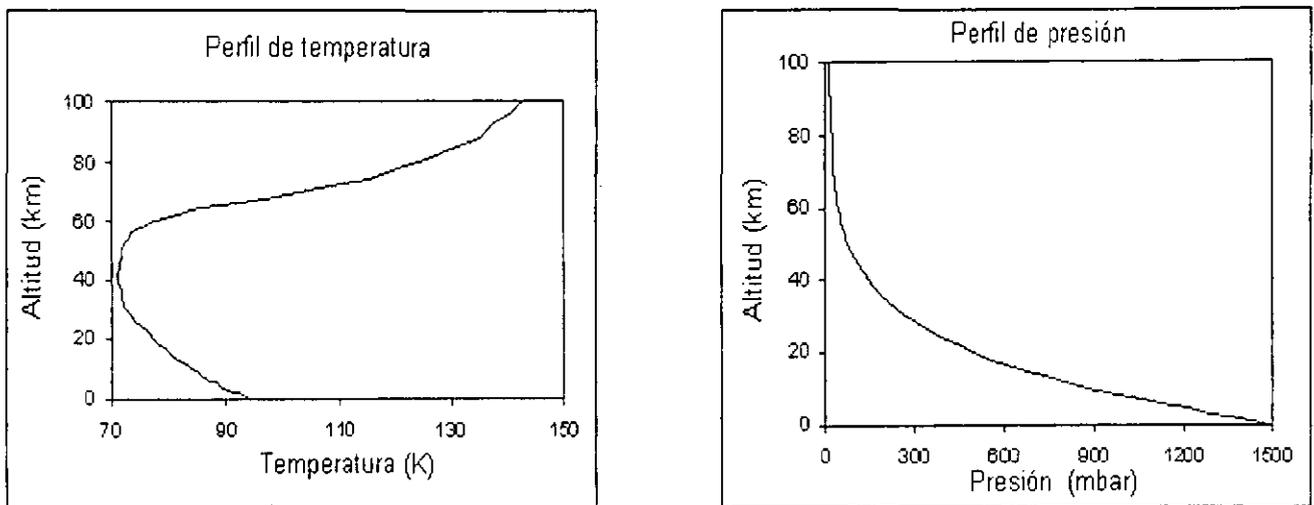


Figura 4.9. Perfil de temperatura y presión para la atmósfera de Titán. Adaptada de Hunten *et al.* (1984).

Lo que en general se puede observar en las gráficas de la figura 4.10, es que no hay un cambio significativo en la producción de hidrocarburos y nitrilos, al irradiar la atmósfera simulada de Titán a diferentes presiones de muestra, lo que implica que el rendimiento de los productos en el canal del relámpago es independiente de la altitud, sin embargo, en algunos casos los mejores rendimientos se obtienen a 600 mbar de presión. El valor de presión inicial de 600 mbar se tomó como un parámetro

constante en las siguientes experimentos (energía de pulso, frecuencia de irradiación y composición porcentual (%) de metano en nitrógeno), debido a que justamente a esta presión se obtienen los mejores rendimientos en la producción de hidrocarburos y nitrilos.

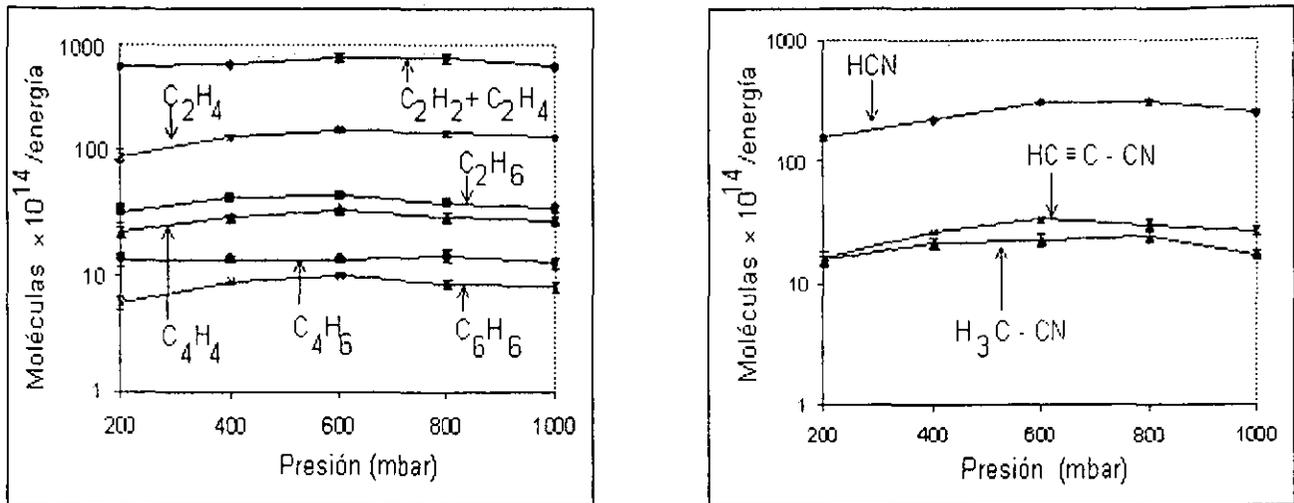


Figura 4.10. Efecto de la presión inicial de muestra en la producción de hidrocarburos y nitrilos por descargas tipo relámpago en la atmósfera simulada de Titán (10% CH_4 en N_2), las condiciones de irradiación son: 7.5 minutos de irradiación, 300 mJ de energía y 10 Hz de frecuencia.

4.6. Energía del pulso de irradiación.

Al interactuar el relámpago con la atmósfera simulada de Titán, existen dos procesos, uno dentro del canal en el cual las moléculas sufren principalmente reacciones de descomposición térmica y de ionización via impacto electrónico y otro proceso en la parte exterior del canal donde las moléculas sufren reacciones de excitación.

Lo que podemos observar en la figura 4.11 es que la producción de hidrocarburos por descargas tipo relámpago en atmósferas simuladas de Titán disminuye al aumentar la energía de pulso, con lo que podemos suponer que a más volumen de plasma dentro del canal del relámpago, se generan olas de

energía (onda de choque) que se expanden más y por lo tanto destruyen más algunos hidrocarburos que se encuentran en la parte exterior de dicho canal. Es importante mencionar que la energía de pulso del haz láser es proporcional al volumen del plasma.

Con respecto a los compuestos nitrogenados (figura 4.11), lo que se puede observar es que no existe una diferencia grande al variar la energía de pulso en la producción de nitrilos por descargas tipo relámpago en atmósferas simuladas de Titán, sin embargo en algunos casos existe una zona comprendida entre 100 a 300 mJ en donde si se observa una variación importante. Lo cual indica que estos compuestos se producen mayoritariamente dentro del canal del relámpago (plasma) ya que la molécula de nitrógeno sufre descomposición por ionización vía impacto electrónico. Sin embargo los nitrilos formados dentro del canal del relámpago pueden descomponerse por descomposición térmica y/o procesos de excitación, originado radicales CN altamente reactivos los cuales pueden reaccionar con radicales de hidrocarburos generando nuevos nitrilos.

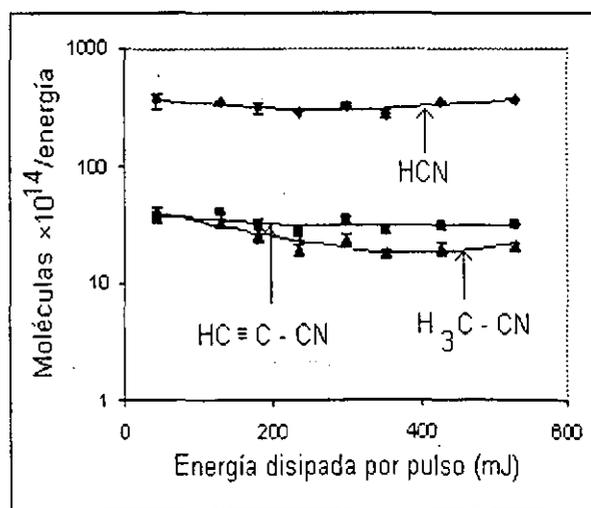
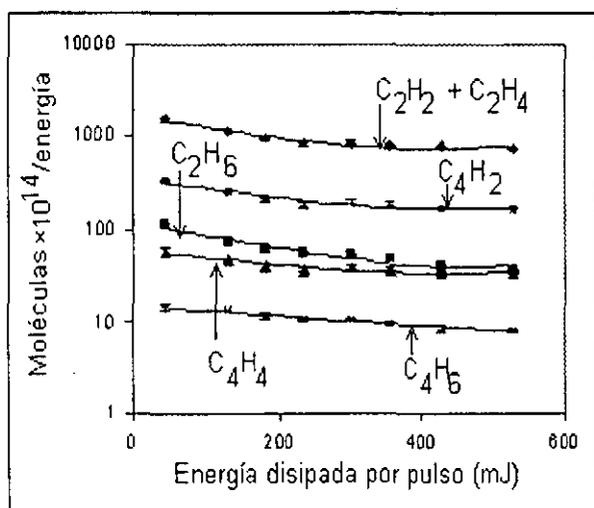


Figura 4.11. Efecto de la energía disipada por pulso en la producción de hidrocarburos y nitrilos por descargas tipo relámpago en la atmósfera simulada de Titán (10% CH₄ en N₂), las condiciones de irradiación son: 7.5 minutos de irradiación, 600mbar de presión y 10 Hz de frecuencia.

4.7. Composición inicial de metano (%) de la atmósfera simulada de Titán.

Lo que se puede observar en la figura 4.12, es que a mayor concentración de metano en nitrógeno en la atmósfera simulada de Titán, la producción de hidrocarburos por descargas tipo relámpago en dicha atmósfera aumenta, cabe mencionar que este tipo de descargas generan prácticamente hidrocarburos insaturados (lineales o aromáticos).

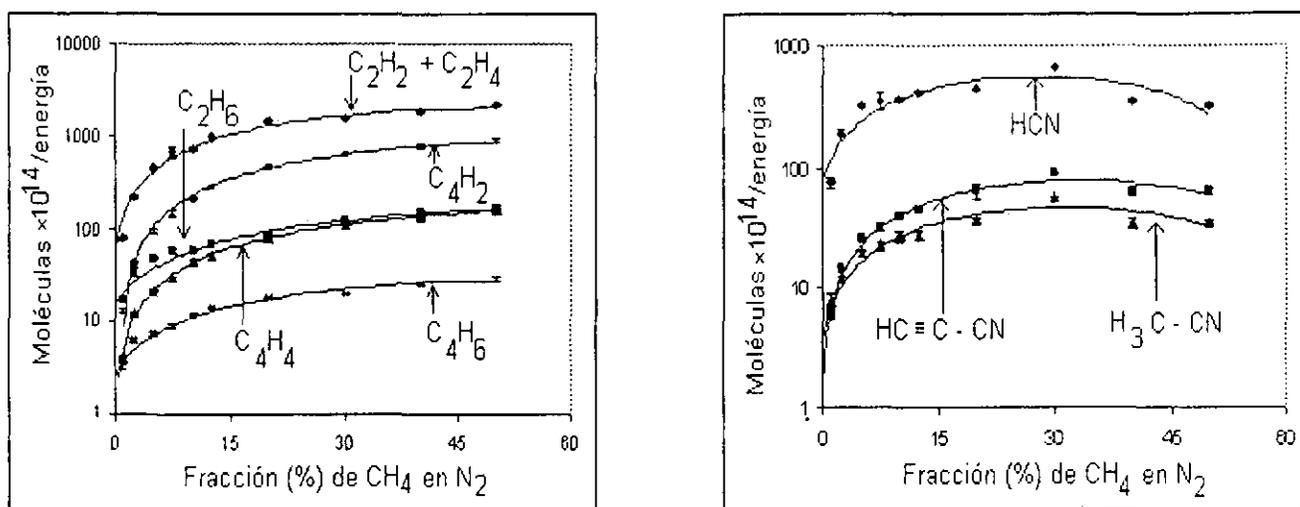


Figura 4.12. Efecto de la fracción (%) de metano en la producción de hidrocarburos y nitrilos por descargas tipo relámpago en la atmósfera simulada de Titán. Las condiciones de irradiación son: 7.5 minutos de irradiación, 600 mbar de presión, 300 mJ de energía de pulso y 10 Hz de frecuencia.

En cuanto a la producción de compuestos nitrogenados por descargas tipo relámpago (Figura 4.12) podemos observar que al aumentar el porcentaje de metano en la atmósfera simulada de Titán aumenta la producción de nitrilos hasta alcanzar un máximo en 30% de metano, posteriormente disminuye la producción de nitrilos al seguirse incrementando dicha concentración. Los datos obtenidos de estos experimentos también nos sirvieron para estimar la temperatura a la cual se congelan o son liberados de la onda de choque dos compuestos importantes en la atmósfera de Titán, el cianuro de hidrogeno y el acetileno. Véase la sección siguiente.

4.8. Determinación de la temperatura de congelación del cianuro de hidrógeno y acetileno.

Estos experimentos se realizaron para estimar la temperatura a la cual son congeladas las fracciones molares en equilibrio del gas caliente del canal del relámpago de las dos moléculas que presentan mayores tasas de producción por descargas eléctricas de tipo relámpago en la atmósfera simulada de Titán como son: el cianuro de hidrógeno (HCN) y el acetileno (C₂H₂). Para ello se utilizó un modelo que se basa en condiciones de equilibrio termodinámico.

Se dice que nuestro sistema se encuentra en estado de equilibrio termodinámico ya que es incapaz de experimentar espontáneamente algún cambio de estado, con las condiciones que le imponen los alrededores. Esto implica que la temperatura debe ser la misma en todo el sistema (equilibrio térmico). Bajo estas condiciones se calculan por medio del modelo las constantes de equilibrio (K) a partir de la entalpía ($\Delta_r H$) y la entropía ($\Delta_r S$) de reacción como función de la temperatura (T), como lo muestra la ecuación (6). En donde $R = 8.3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (constante universal de los gases).

$$\ln K = (\Delta_r H - T \Delta_r S) / R T \quad \dots(6)$$

Debido a que se consideran condiciones de equilibrio termodinámico es posible calcular las concentraciones de las especies químicas formadas en el canal del relámpago (plasma) o en la onda de choque a diferentes temperaturas relacionando las constantes de equilibrio de las diferentes especies químicas que considera el modelo (Navarro-González *et al.*, 2001) (véase la figura 4.13). Es importante mencionar que debido a que los datos termodinámicos, son insuficientes para varias especies orgánicas de más de 3 átomos del carbono, el modelo sólo considera para los cálculos de concentración a las siguientes especies: C, H, CH, CH₂, CH₃, CH₄, H₂, N, N₂, CN, HCN, NH, NH₂, NH₃, N₂H₄, CH₃NH₂, C₂H₆, C₂H₅,

C₂H₄, C₂H₃, C₂H₂, C₂H, C₂, CH₃CN, CH₃NH₂, C₆, C₂H₅CN, CH₂CHCN, HCCCN, C₃H₈, C₃H₆, C₃H₄, C₂H₅NH₂, C₂N₂, NH, C₂H₅CN, CH₂CHCN, HCCCN, N⁺, N₂⁺, H⁺, C⁺, CN⁺, H₂⁺, CH₄⁺, CH₃⁺, CH₂⁺, CH⁺, C⁺, NH₃⁺, NH₂⁺, NH₃⁺, NH₂⁺, NH⁺. Las reacciones que se consideran para el cálculo son reacciones de formación y descomposición vía radicales y/o ionización por impacto electrónico de las diferentes especies químicas que fueron mencionadas anteriormente.

Tabla 4.5. Algunas reacciones típicas de radicales libres y/o iones para la formación y descomposición de CH₄ y N₂ utilizadas en el modelo termodinámico.

Reacción					$\Delta_r H$ (kJ/mol)	$\Delta_r S$ (J/Kmol)
C	+	H	→	CH	-338.9	-89.8
CH	+	H	→	CH ₂	-424.7	-103.7
CH ₂	+	H	→	CH ₃	-461.5	-114.5
CH ₃	+	H	→	CH ₄	-438.1	-122.5
N	+	N	→	N ₂	-945.6	-114.8
CH ₄			→	CH ₄ ⁺ + e ⁻	1216.7	0
CH ₄ ⁺			→	CH ₃ + H ⁺	170.8	122.5
CH ₄ ⁺			→	CH ₃ + H	533.4	122.5
CH ₃			→	CH ₃ ⁺ + e ⁻	949.4	0
CH ₃ ⁺			→	CH ₂ ⁺ + H ⁺	515.1	114.5
CH ₃ ⁺			→	CH ₂ ⁺ + H	824.1	114.5
CH ₂			→	CH ₂ ⁺ + e ⁻	1003.0	0
CH ₂ ⁺			→	CH ⁺ + H	733.7	103.7
CH ₂ ⁺			→	CH + H ⁺	448.2	103.7
CH			→	CH ⁺ + e ⁻	1026.6	0
CH			→	C ⁺ + H	398.8	89.8
CH ⁺			→	C + H ⁺	624.3	89.8
N			→	N ⁺ + e ⁻	1402.3	0
N ₂			→	N ₂ ⁺ + e ⁻	1503.9	0
N ₂ ⁺			→	N ⁺ + N	844.6	114.8

Reacciones y datos tomados del modelo termodinámico de Lias et al., 1994.

En la tabla 4.5, se mencionan algunos ejemplos de las reacciones utilizadas por el modelo para la formación y descomposición de la molécula del metano y nitrógeno vía radicales libre y ionización por impacto electrónico. En donde CH , CH_2 , CH_3 , H y N son radicales y C^+ , CH_4^+ , CH_3^+ , CH_2^+ , CH^+ , CH^{5+} , H^+ y N_2^+ , N^+ son iones. En el anexo 4, se pueden observar todas las reacciones que considera el modelo para el cálculo de las concentraciones de las diferentes especies formadas al equilibrio.

La figura 4.13 muestra las concentraciones de varias especies químicas a diferentes temperaturas de equilibrio calculadas con el modelo a partir de las constantes de equilibrio ecuación (6), de una mezcla simuladora de la atmósfera de Titán de 10% CH_4 en N_2 , a 1000 mbar de presión.

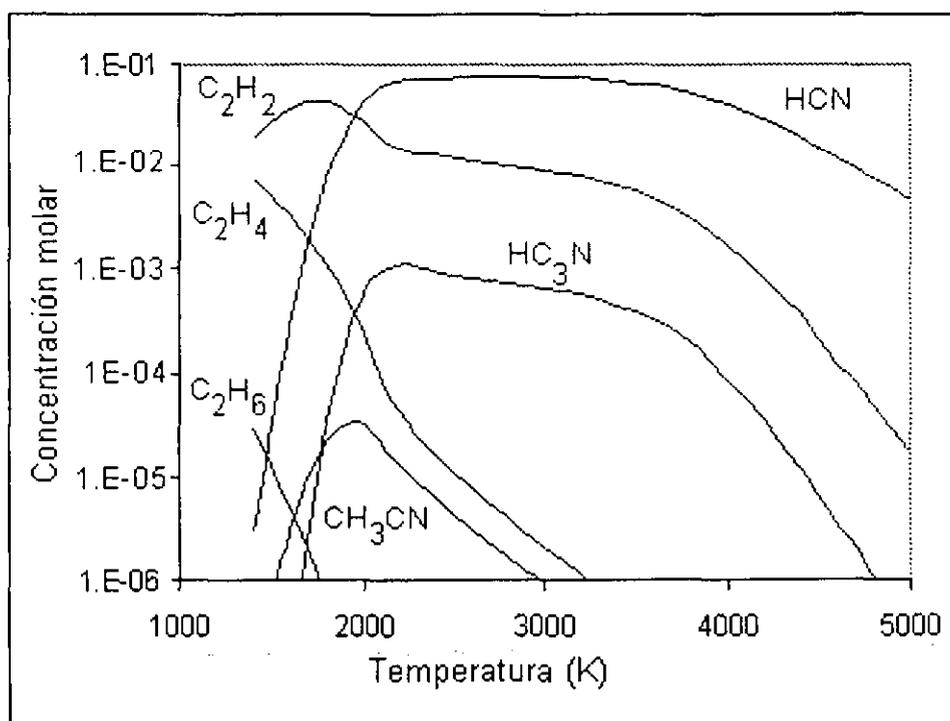


Figura 4.13. Cálculo de las concentraciones en el equilibrio de algunos hidrocarburos y nitrilos de una mezcla simulada de Titán (10% CH_4 en N_2 a 1000 mbar) a varias temperaturas.

En este trabajo se estimó la temperatura de congelación del cianuro de hidrógeno y del acetileno, tomando en cuenta la razón de concentraciones al equilibrio ($[HCN]/[C_2H_2]$) a diferentes temperaturas en función de la composición de metano en nitrógeno (este cálculo se hizo relacionando constantes de equilibrio) y se comparan estos resultados con los obtenidos experimentalmente de las relaciones de concentración $[HCN]/[C_2H_2]$ a diferentes composiciones (%) de metano en nitrógeno como lo muestra la figura 4.14. Con estos valores se construyeron diferentes curvas de la fracción de $[HCN]/[C_2H_2]$ para diferentes temperaturas en función de la fracción (%) de metano en nitrógeno y dichas curvas son comparadas con los resultados experimentales de $[HCN]/[C_2H_2]$ en función de dicha fracción (%). Con lo que se determina cual curva (calculada con el modelo) se ajusta mejor con la curva de datos obtenidos en los experimentos.

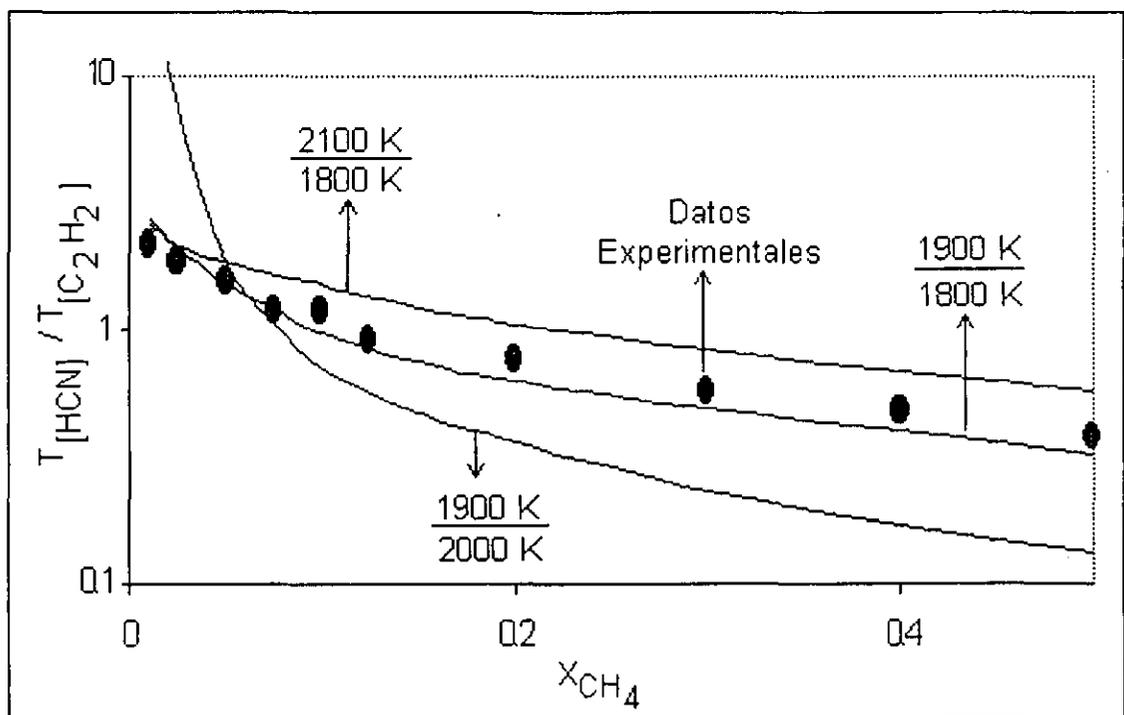


Figura 4.14. Uso de la relación de concentraciones $[HCN]/[H_2C_2]$ como un termómetro químico para determinar la temperatura de congelación del cianuro de hidrógeno (HCN) y acetileno (C_2H_2). La temperatura de congelación para HCN y C_2H_2 es 1900 y 1800 K, respectivamente.

Los resultados muestran que la curva de $[\text{HCN}]/[\text{C}_2\text{H}_2]$ calculada con la concentración de cianuro de hidrogeno a 1900 K y de acetileno a 1800 K, es la que mejor se ajusta a los datos experimentales, como se ilustra en la figura 4.14. Por lo que la temperatura de congelación para el cianuro de hidrogeno y el acetileno, es de 1900 K y 1800 K, respectivamente. Éste es el primer estudio experimental en el que se utiliza un termómetro químico, para estimar la temperatura de congelación de especies químicas en el canal del relámpago (plasma), en donde el canal del relámpago es simulado por plasmas inducidos por láser.

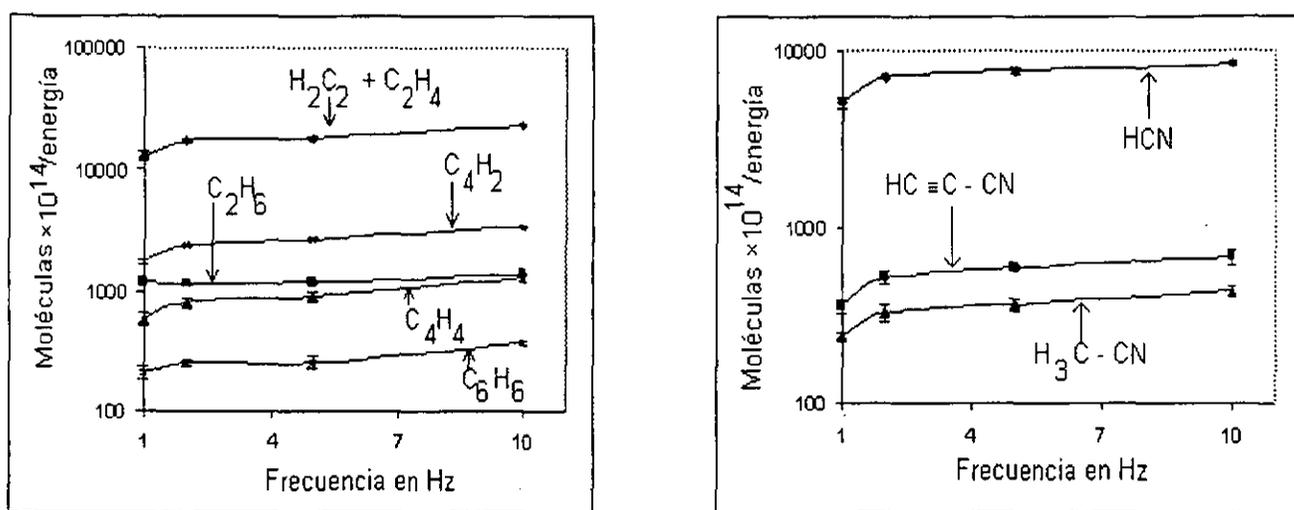


Figura 4.15. Efecto de la frecuencia en la producción de hidrocarburos y nitrilos por descargas tipo relámpago en atmósferas simuladas de Titán (10% CH_4 en N_2). Las condiciones de irradiación son: 7.5 minutos de irradiación, 600 mbar de presión y 300 mJ de energía de pulso.

4.9. Frecuencia de irradiación.

Lo que se puede observar en la figura 4.15, es que existe un ligero aumento en los rendimientos de hidrocarburos y nitrilos al efectuar la irradiación con un mayor número de pulsos por segundo en una atmósfera simulada de Titán. Sin embargo este cambio no es muy significativo, lo que nos hace pensar que los gases que son producidos dentro del canal del relámpago (plasma) son rápidamente liberados de

éste para que cuando se produzca el siguiente pulso sea poco probable que sean destruidos. En cada uno de estos experimentos realizados se sometió a la atmósfera simulada de Titán a un total de 4500 pulsos.

4.10. Energía eléctrica disponible en Titán.

En este trabajo se realizó una estimación de la energía eléctrica disponible en Titán (p), considerando, que los procesos atmosféricos de la Tierra son similares a los que se presentan en Titán. Se calculó dicha energía con la siguiente relación (Navarro-González *et al.*, 2001);

$$p = \frac{1}{4} S F_S F_C R_{LC} \quad \dots(7)$$

En donde $\frac{1}{4}$ es el fragmento de disco que es iluminado en Titán por el Sol, S es el flujo solar desde el Sol a Titán, igual a 16 W/m^2 (a 9.54 unidades astronómicas (UA)), F_S es la fracción de energía Solar que alcanza la superficie de Titán (0.1) (véase la tabla 1.1), F_C es la fracción del disco de Titán cubierto por nubes (0.01) (Griffith *et al.*, 1998), R_{LC} es la energía disipada por relámpago en Titán, la cual se ha propuesto que se encuentre dentro del intervalo entre el valor de la atmósfera de la Tierra actual ($R_E = 4 \times 10^{-5}$) y la de Júpiter ($R_J = 4 \times 10^{-7}$) (Borucki *et al.*, 1984). Esta nueva relación, difiere de la única existente (Borucki *et al.*, 1984) (véase la sección 1.4), en que ahora se considera la fracción de la cobertura de la nube en Titán. El resultado de esta estimación para la energía disponible en Titán es: $p = 2 \times 10^{-9 \pm 1} \text{ W/m}^2$. Si toda esta energía disponible en el satélite se disipara en la atmósfera como descargas de relámpago y se utilizara para la síntesis de moléculas orgánicas sería de entre 3 y 5 ordenes de magnitud menor que la energía actualmente disipada por relámpagos en la Tierra. La tasa de producción de las moléculas generadas por descargas tipo relámpago en la atmósfera simulada de Titán dadas en g/año terrestre se puede calcular con la siguiente relación.

4.10. Comparación de los resultados con los de otros autores.

Los trabajos realizados por Borucki *et al.*, 1988; Scattergood *et al.*, 1989 y el presente donde las descargas tipo relámpago son simuladas por plasmas inducidos por láser, nos permiten observar que dichas descargas son una fuente muy importante de fijación abiótica de nitrógeno en la atmósfera simulada de Titán, ya que producen una gran cantidad de cianuro de hidrógeno y de nitrilos. Las descargas tipo relámpago en la atmósfera simulada de Titán producen principalmente compuestos insaturados como el acetileno (C_2H_2) y el etileno (C_2H_4), en dos ordenes de magnitud mayor en comparación con las descargas corona, chispa y ultravioleta. Véase la tabla 4.7. en donde se presentan los rendimientos en función de la energía disipada por diferentes tipos de descarga de los productos orgánicos gaseosos obtenidos al irradiar la atmósfera simulada de Titán. Este trabajo también reporta la síntesis de compuestos aromáticos como son el benceno (C_6H_6) y el metilbenceno ($C_6H_5-CH_3$).

Los trabajos realizados con descargas corona (positivas (+) y negativas (-)) (Navarro-González *et al.*, 1998), descargas tipo chispa (Scatterggod *et al.*, 1989) y descargas ultravioleta (Scatterggod *et al.*, 1989) producen mayoritariamente hidrocarburos saturados como el etano (C_2H_6) y en comparación con nuestro trabajo producen entre 2 y 3 ordenes de magnitud menor de cianuro de hidrógeno.

4.12. Consideraciones sobre Titán.

Uno de los enigmas más importantes planteados es el origen de la densa atmósfera actual de Titán, en particular el porque de la alta abundancia de nitrógeno molecular y metano, gases que se supone fueron abundantes cuando se creó el Sistema Solar. La pregunta de fondo es si la composición química de esta

atmósfera ha cambiado con el transcurso de los miles de millones de años o si es la misma con la cual se formó. De ser este último caso, el análisis cuidadoso de la atmósfera de Titán puede arrojar información muy relevante acerca de la formación del sistema solar. A parte del nitrógeno, que al igual que en nuestra atmósfera permanece básicamente inerte, la temperatura (94 K) imperante en el satélite hacen que se formen nubes y lluvia de metano. Además al interactuar la atmósfera con diferentes fuentes de energía producen un sin número de reacciones que originan una gran variedad de compuestos orgánicos, gaseosos y sobre todo sólidos, los cuales es factible que puedan crear precursores de aminoácidos, uno de los ingredientes indispensables para la formación de la vida. Modelos de la evolución a largo plazo del ambiente prevaleciente en Titán sugieren incluso una gran riqueza de fenómenos químicos e incluso meteorológicos que pudieran dar lugar a procesos familiares para los humanos, por ejemplo las tormentas y las descargas eléctricas (relámpagos).

Con los datos obtenidos mediante los equipos de la sonda Huygens, será quizá posible elaborar modelos que predigan el grado de evolución química en el que se encuentre la superficie de Titán y sus posibles implicaciones para el surgimiento de la vida. Si las condiciones pre-bióticas (esto es, que permite la aparición de vida), fueran confirmadas, la misión Cassini-Huygens habrá destruido el dogma de que la vida es prerrogativa exclusiva de la Tierra.

Tabla 4.7. Rendimientos en función de la energía disipada por diferentes tipos de descargas de los productos orgánicos gaseosos obtenidos al irradiar la atmósfera simulada de Titán.

Fuente de energía	Fotólisis	Coronas (-)	Corona (+)	Chispa	PIL	PIL	PIL
Mezcla	10%CH ₄ en N ₂	10%CH ₄ en N ₂	10%CH ₄ en N ₂	10%CH ₄ en N ₂	10%CH ₄ en N ₂	10%CH ₄ en N ₂	3%CH ₄ en N ₂
Presión (mbar)	1000	658	658	1000	1000	1000	1000
Temperatura(°C)	25	25	25	25	25	25	20
Referencia	1	2	2	1	1	3 Este trabajo	4
C ₂ H ₆	9.9×10 ¹⁴	6.6×10 ¹⁴	3×10 ¹⁵	1.7×10 ¹⁶	6.1×10 ¹⁵	2.5×10 ¹⁵	3.4×10 ¹⁵
C ₂ H ₄	7.1×10 ¹⁴	1.4×10 ¹⁴	3.7×10 ¹⁴	2.6×10 ¹⁵	6.7×10 ¹⁵	3.2×10 ¹⁵	3.4×10 ¹⁵
C ₂ H ₂	1.1×10 ¹⁵	2.2×10 ¹⁴	7.3×10 ¹⁴	3.0×10 ¹⁶	1.2×10 ¹⁷	6.0×10 ¹⁶	3.0×10 ¹⁶
C ₃ H ₈	7.8×10 ¹³	5.6×10 ¹³	6.2×10 ¹⁴	3.5×10 ¹⁴	2.1×10 ¹⁴	7.4 × 10 ¹⁴	1.7×10 ¹⁴
HCN	3.1×10 ¹³	1.9×10 ¹³	3.7×10 ¹⁴	4.7×10 ¹⁶	1.5×10 ¹⁷	2.7×10 ¹⁶	3.5×10 ¹⁶

Los datos de las tasas de formación de compuestos generados por diferentes fuentes de energía en atmósferas simuladas de Titán están dados en moléculas J⁻¹. Referencias: 1= Scattergood *et al.*, 1989, 2= Navarro González *et al.*, 1998. 3 = Navarro-González *et al.*, 2001. 4 = Borucki *et al.*, 1988. PIL = plasmas inducidos por láser.

Capítulo 5

Conclusiones

Las descargas eléctricas de tipo relámpago generan compuestos orgánicos gaseosos al irradiar atmósferas simuladas de Titán. Estos compuestos son susceptibles de ser separados, identificados y cuantificados por técnicas de análisis acopladas como la cromatografía de gases, la espectrofotometría de infrarrojo con transformadas de Fourier y la espectrometría de masas.

Las descargas de tipo relámpago imitadas por un haz láser en la atmósfera simulada de Titán producen principalmente hidrocarburos insaturados y nitrilos alifáticos.

Los compuestos generados por plasmas inducidos por láser en la atmósfera simulada de Titán que presentan una mayor tasa de producción son, cianuro de hidrógeno, acetileno, diacetileno y el etano con valores de $(2.7 \pm 0.4) \times 10^{16}$, $(6.0 \pm 0.3) \times 10^{16}$, $(1.4 \pm 0.1) \times 10^{16}$ y $(2.5 \pm 0.3) \times 10^{15}$ moléculas/Joule respectivamente.

La posible actividad eléctrica en el satélite (relámpagos), podría favorecer la fijación abiótica del nitrógeno (N_2) generando compuestos similares a los que dieron origen a la vida en la Tierra como el cianuro de hidrógeno (HCN), cianógeno (NC-CN), cianoacetileno ($HC \equiv C-CN$), etc.

La producción de hidrocarburos y nitrilos dentro del canal del relámpago es independiente de la altitud, aunque en algunos casos se obtiene un máximo en la producción en 600mbar.

Los hidrocarburos se producen dentro del canal del relámpago por procesos de descomposición térmica y por reacciones vía impacto electrónico y en los alrededores del canal del relámpago por reacciones de excitación. Los compuestos nitrogenados se generan principalmente en el canal del relámpago por procesos de descomposición térmica o por reacciones vía impacto electrónico.

Los gases que se producen dentro del plasma por la descarga del haz láser en la atmósfera simulada del satélite son rápidamente liberados de éste, para que cuando se produzca el siguiente pulso sea poco probable que sean destruidos.

Este trabajo da una estimación de la energía disponible para la síntesis de moléculas orgánicas en la atmósfera de Titán, que podría ser disipada en el satélite como descarga de tipo relámpago $p = 2 \times 10^{-9+1} \text{ W/m}^2$, que en comparación con la de la Tierra actual es entre tres y cinco ordenes de magnitud menor ($4 \times 10^{-5} \text{ W/m}^2$).

La temperatura de congelación de dos moléculas que son producidas mayoritariamente en el interior del plasma (canal del relámpago) como son: el cianuro de hidrógeno (HCN) y acetileno (C_2H_2) es de 1900 y 1800 K respectivamente.

Comentario final.

Una nueva posibilidad de detectar actividad eléctrica (relámpagos) en la atmósfera de Titán, lo representa la sonda espacial Huygens, que descenderá en la atmósfera de Titán a finales del año 2004.

Anexo 1

Espectros de masas de las especies químicas producidas por descargas tipo relámpago en la atmósfera simulada de Titán.

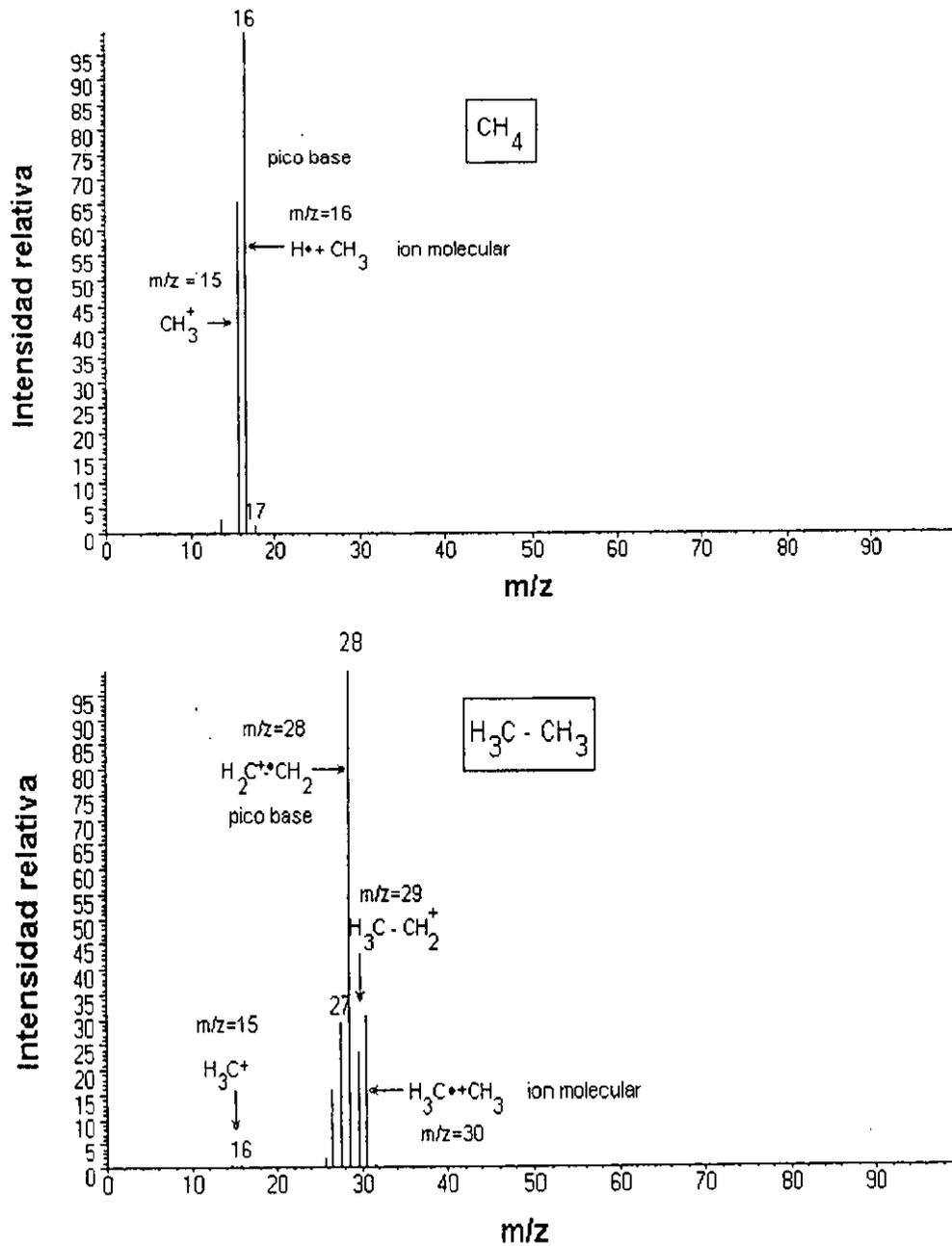


Figura A1. Espectros de masas para metano (CH_4) y etano (CH_3-CH_3) producidos por irradiación tipo relámpago de una atmósfera simulada de Titán. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EIRTF-EM.

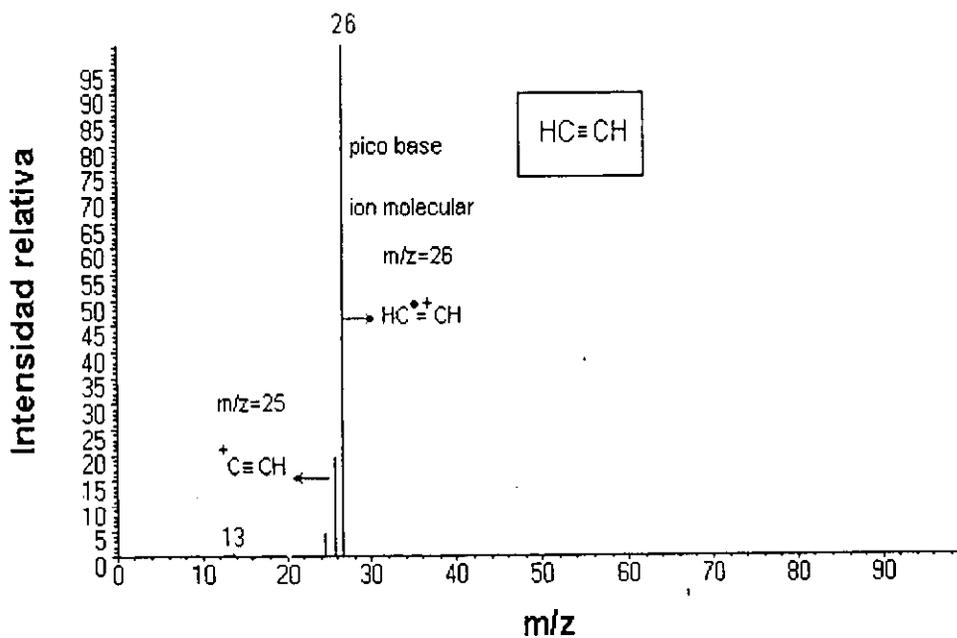
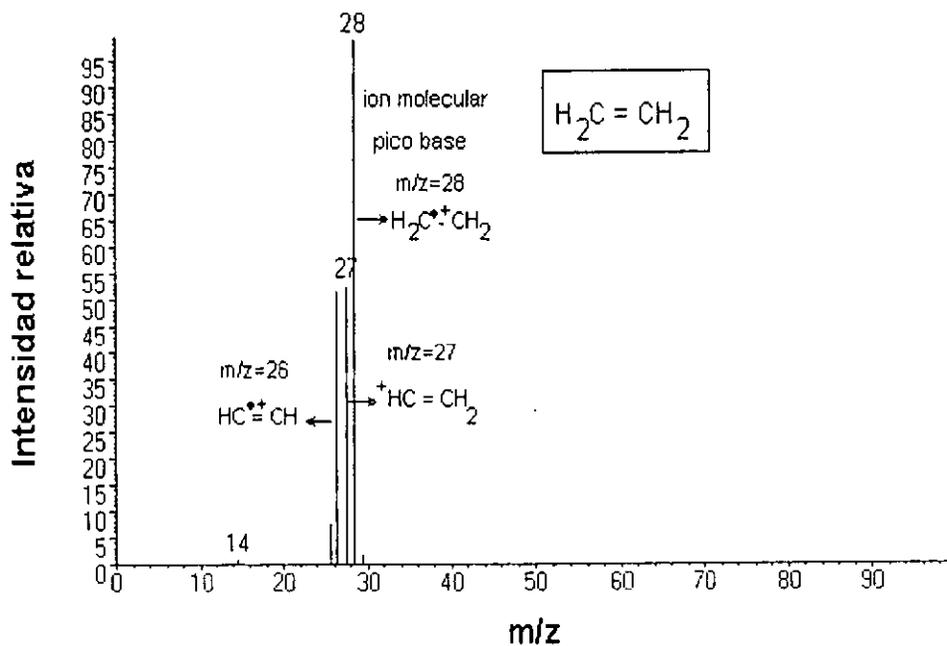


Figura A2. Espectros de masas para etileno ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) y acetileno ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) producidos por irradiación tipo relámpago de una atmósfera simulada de Titán. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EIRTF-EM.

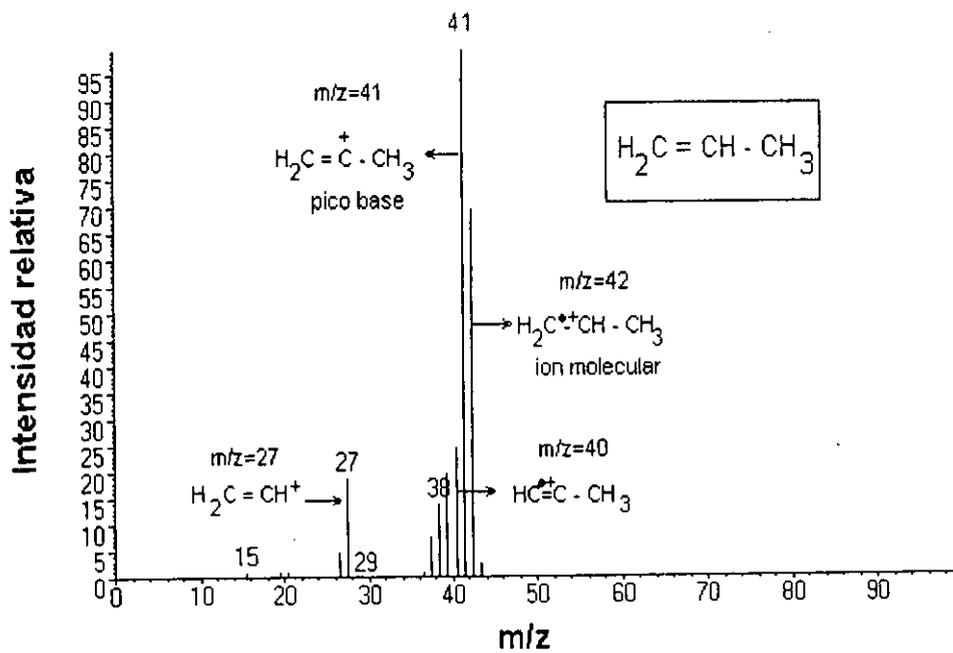
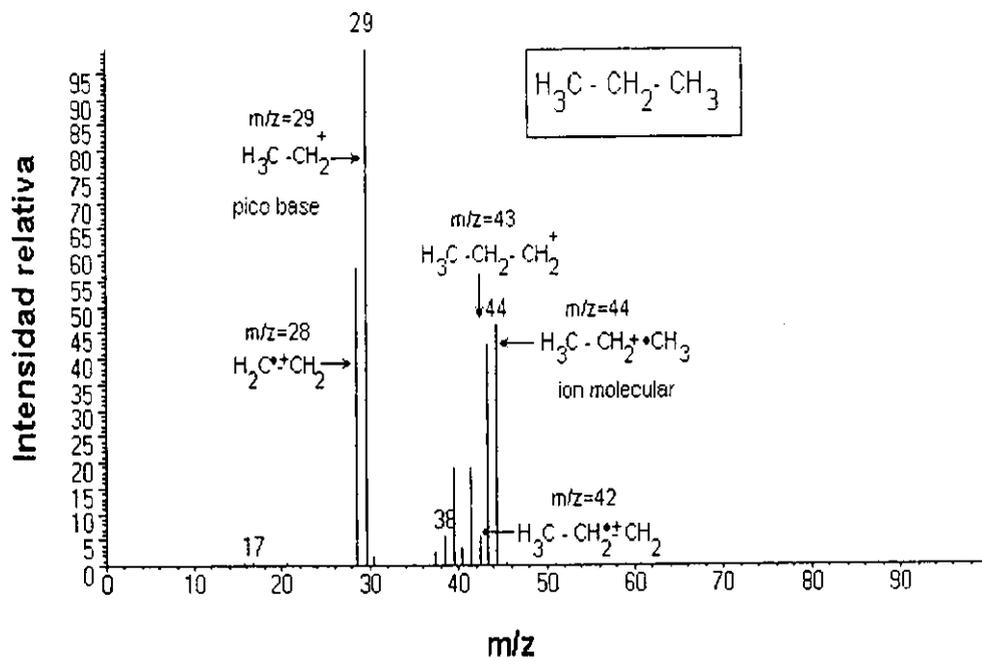


Figura A3. Espectros de masas para propano ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) y propeno ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$) producidos por irradiación tipo relámpago de una atmósfera simulada de Titán. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EIRTF-EM.

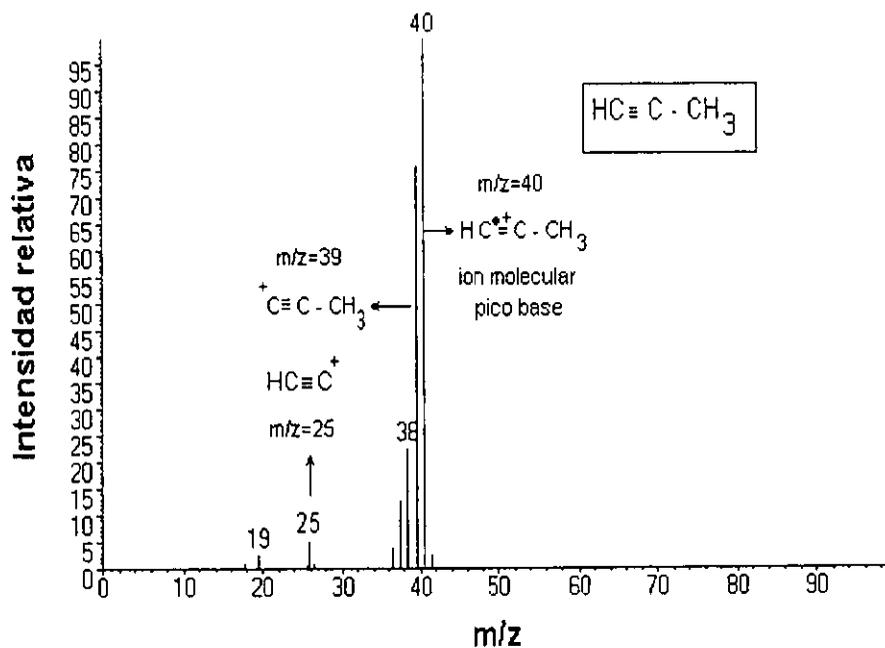
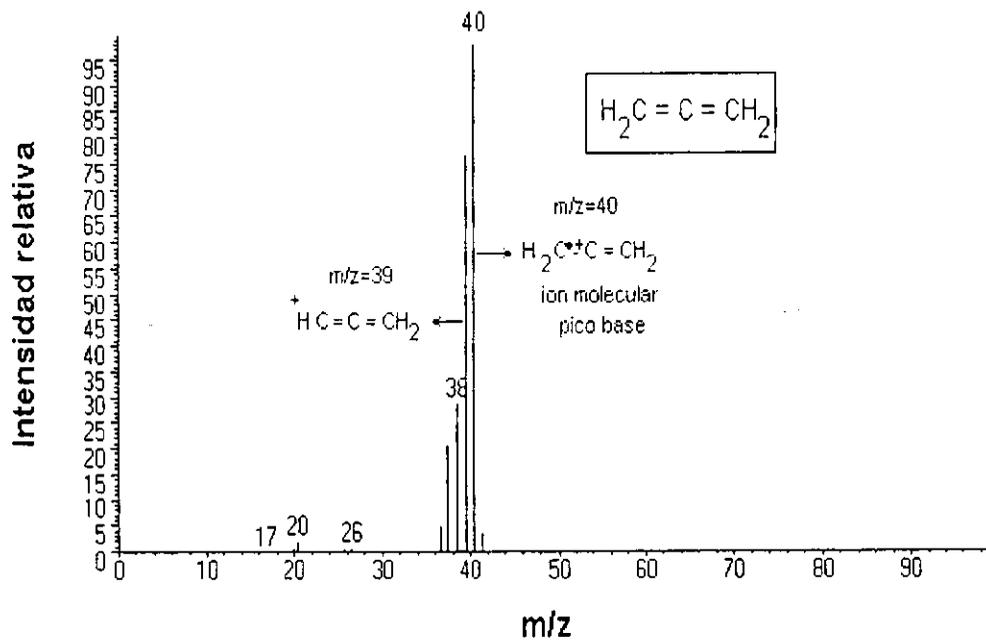


Figura A4. Espectros de masas para 1,2-propadieno ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$) y propino ($\text{HC}\equiv\text{CH}-\text{CH}_3$) producidos por irradiación tipo relámpago de una atmósfera simulada de Titán. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EIRTF-EM.

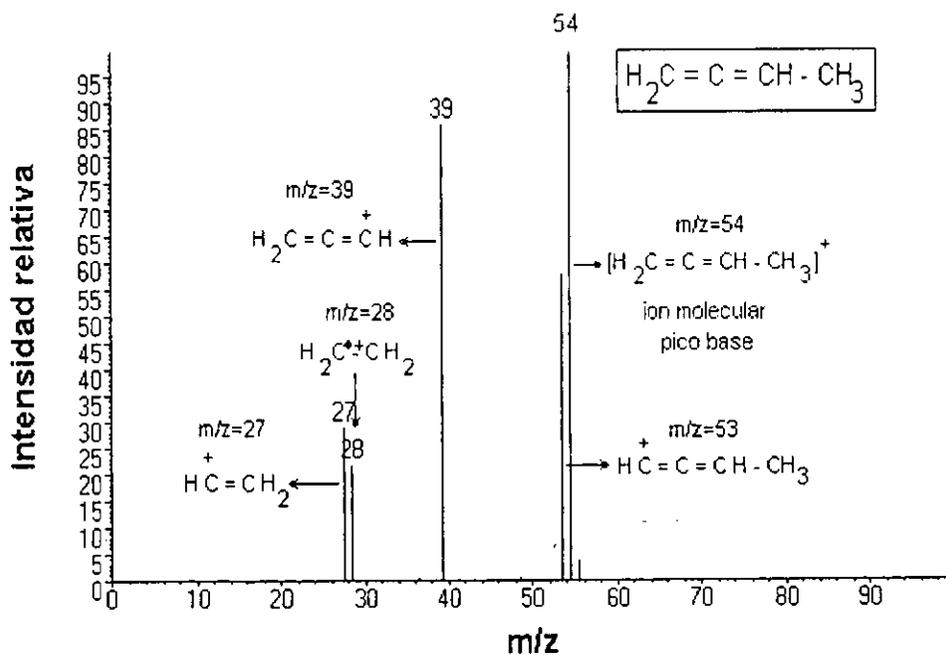
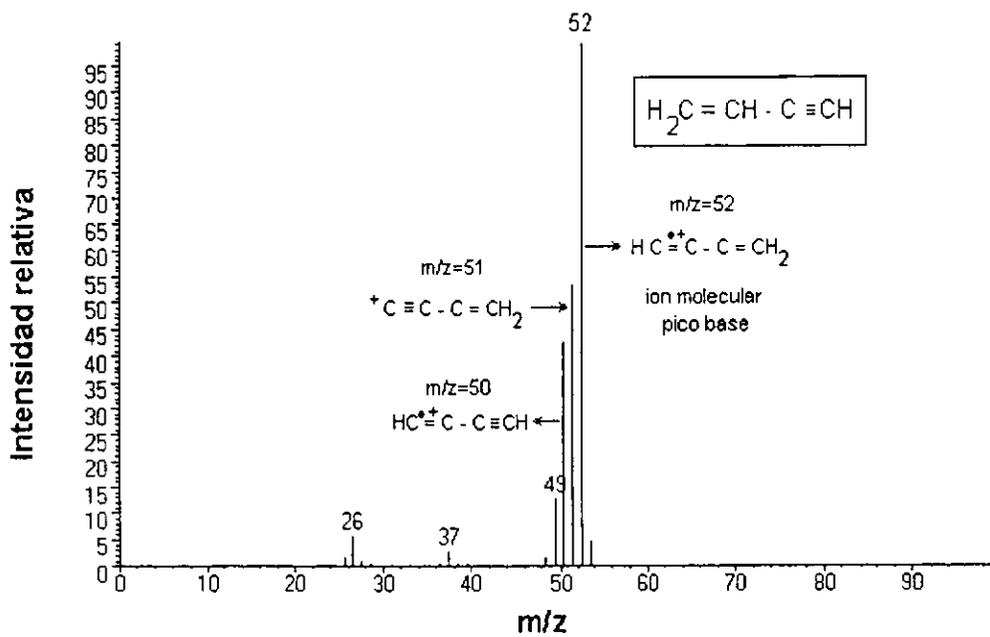


Figura A5. Espectros de masas para 3-enobutino ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$) y 1,2-butadieno ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$) producidos por irradiación tipo relámpago de una atmósfera simulada de Titán. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EIRTF-EM.

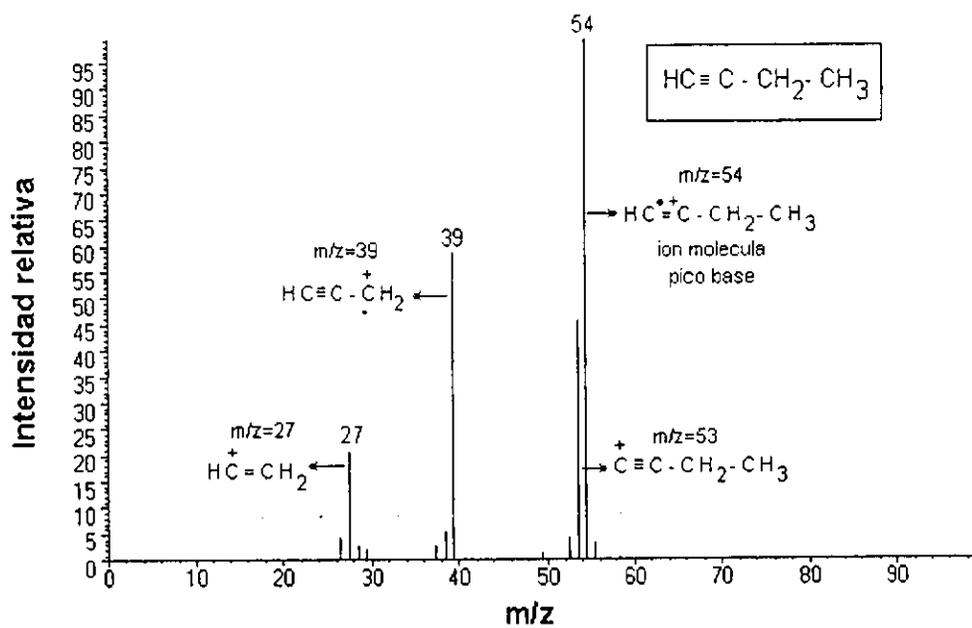
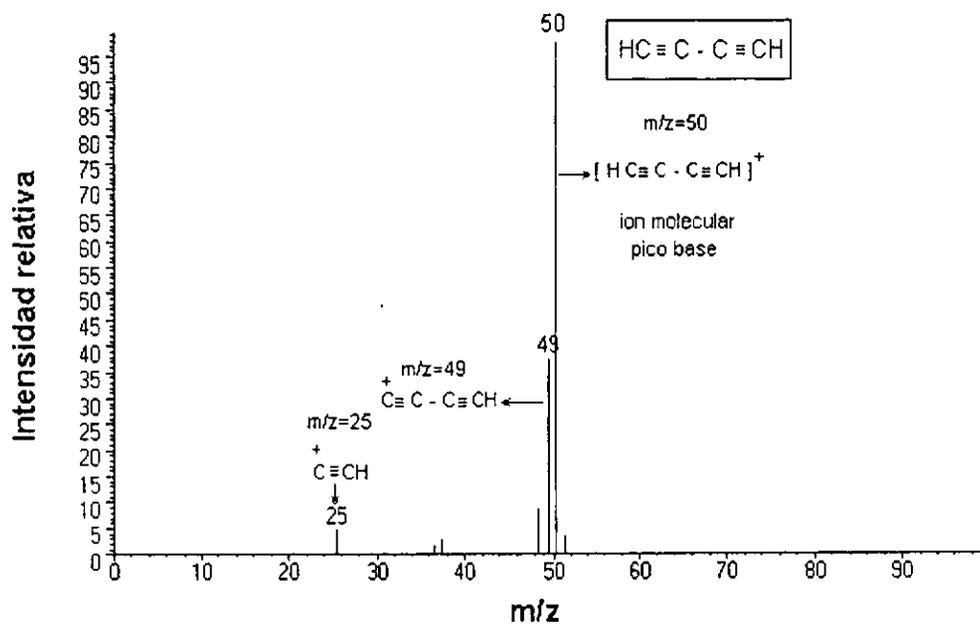


Figura A6. Espectros de masas para diacetileno ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$) y butino ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) producidos por irradiación tipo relámpago de una atmósfera simulada de Titán. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EIRTF-EM.

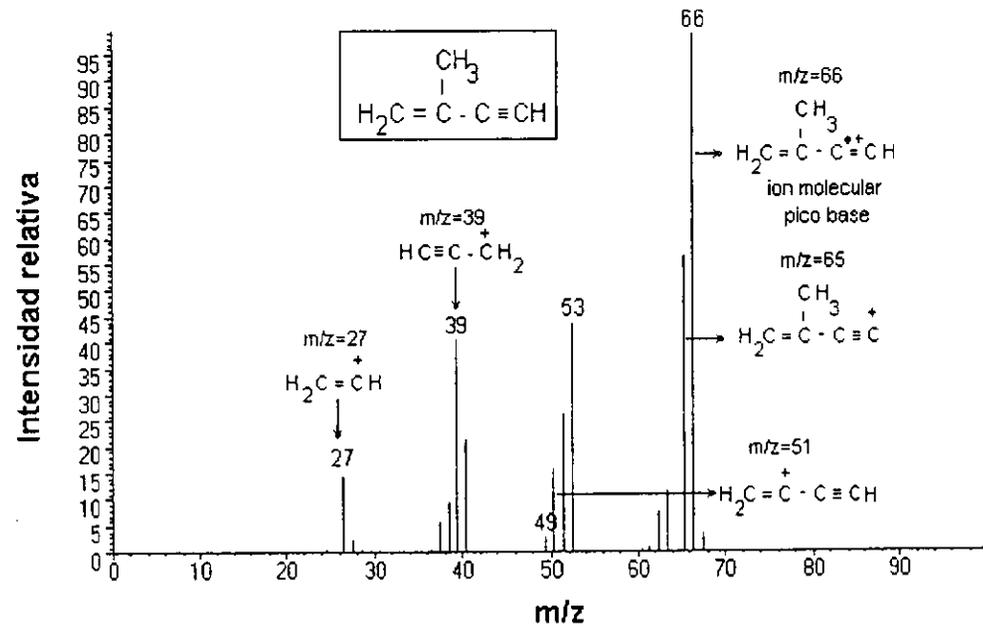
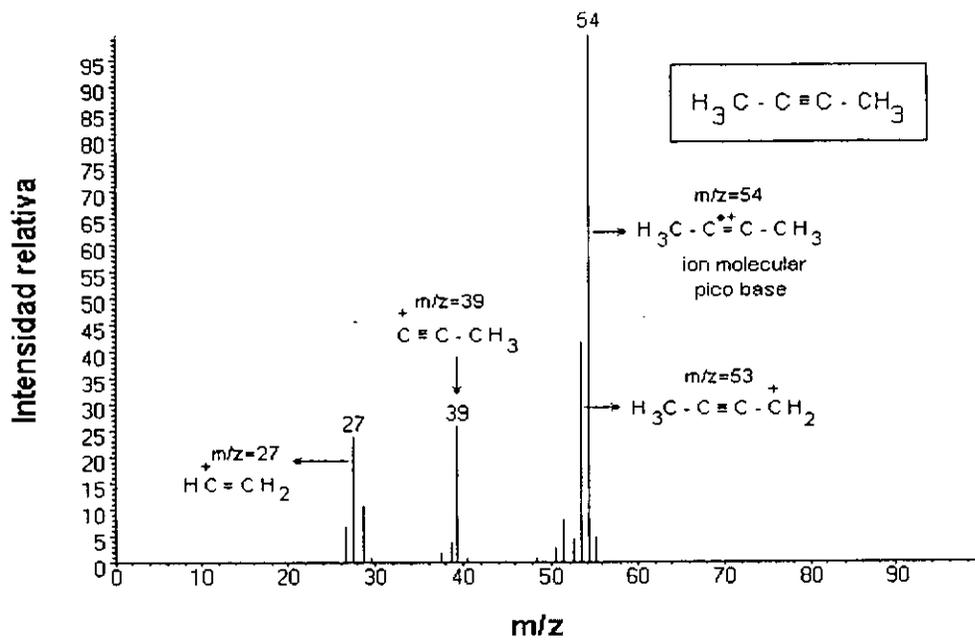


Figura A7. Espectros de masas para 2-butino ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$) y 3-metil-3-eno-butino ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{CH}$) producidos por irradiación tipo relámpago de una atmósfera simulada de Titán. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EIRTF-EM.

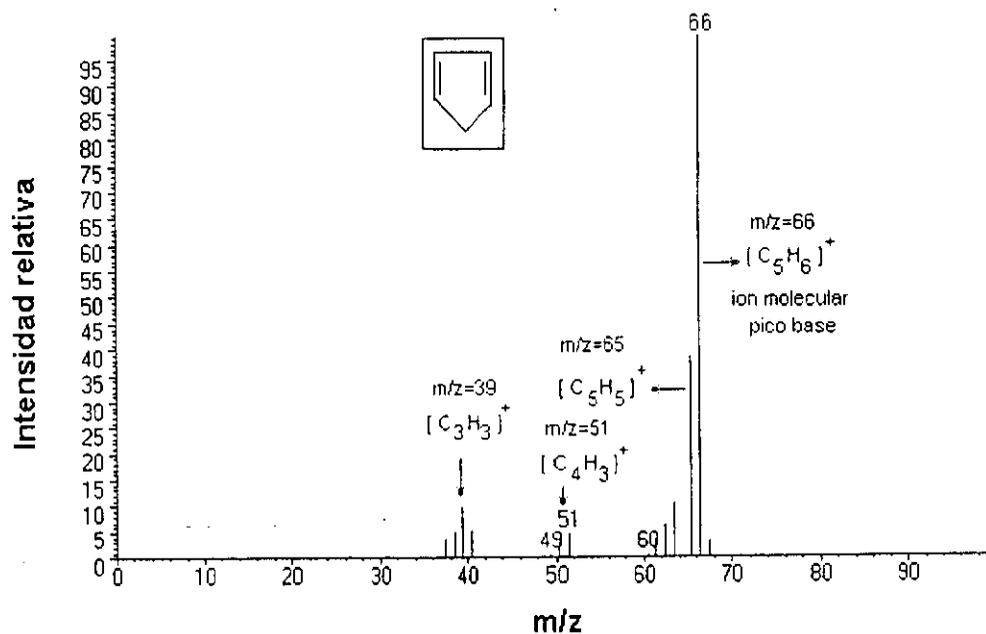
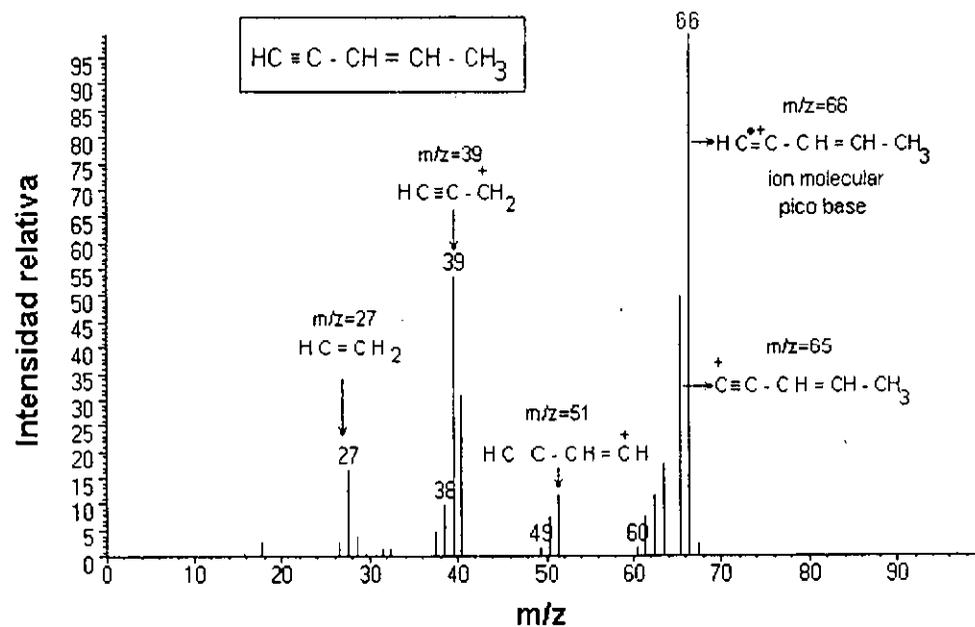


Figura A8. Espectros de masas para 3-eno-pentino ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$) y ciclopentadieno (C_5H_6) producidos por irradiación tipo relámpago de una atmósfera simulada de Titán. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EIRTF-EM.

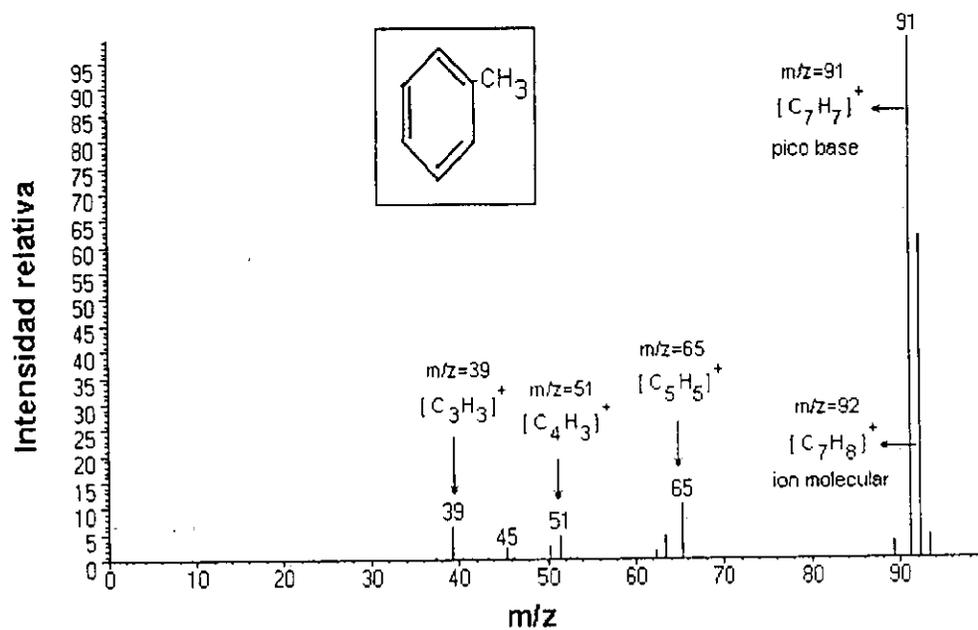
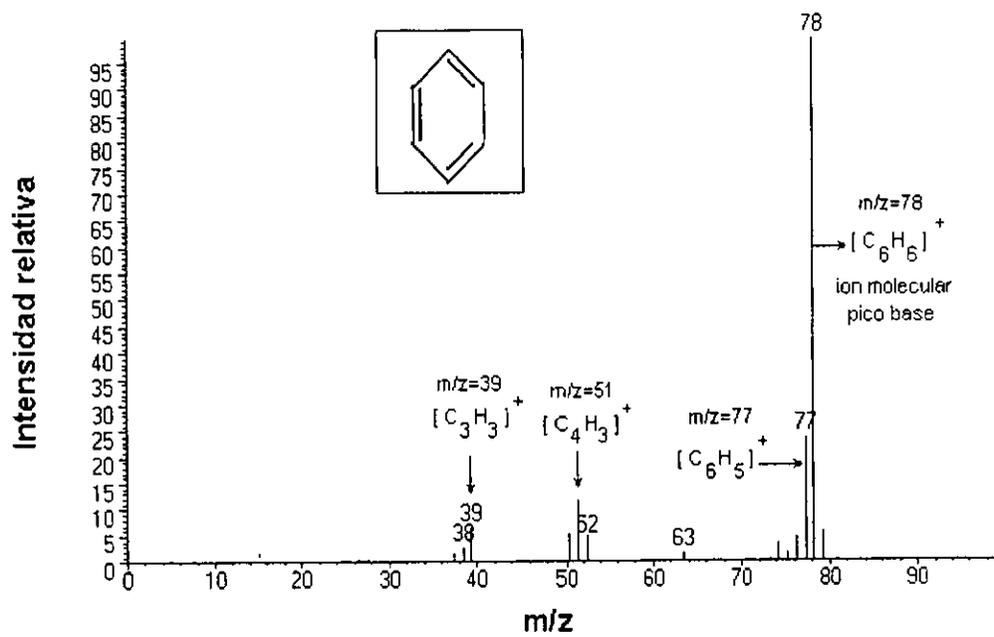


Figura A9. Espectros de masas para benceno (C_6H_6) y metilbenceno ($H_3C-C_6H_5$) producidos por irradiación tipo relámpago de una atmósfera simulada de Titán. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EIRTF-EM.

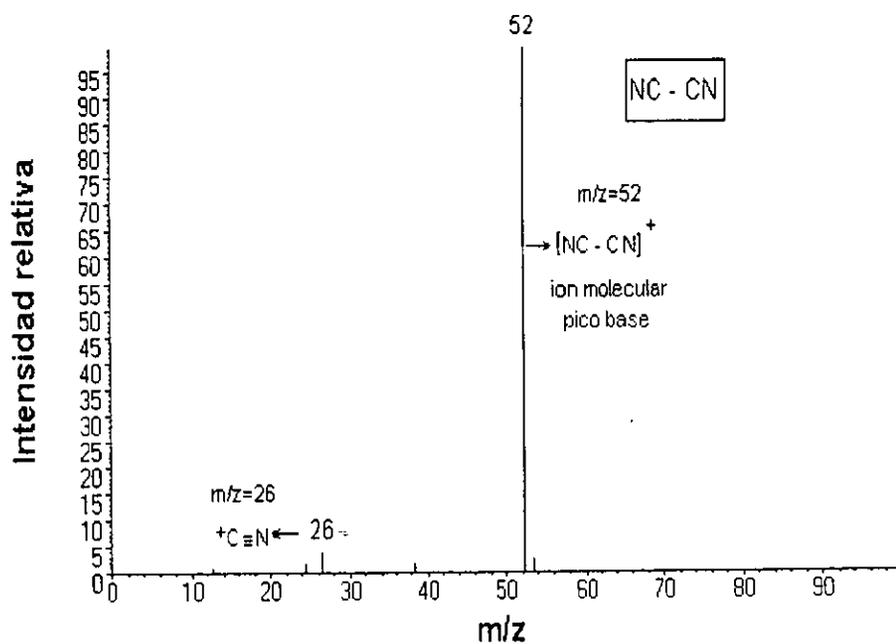
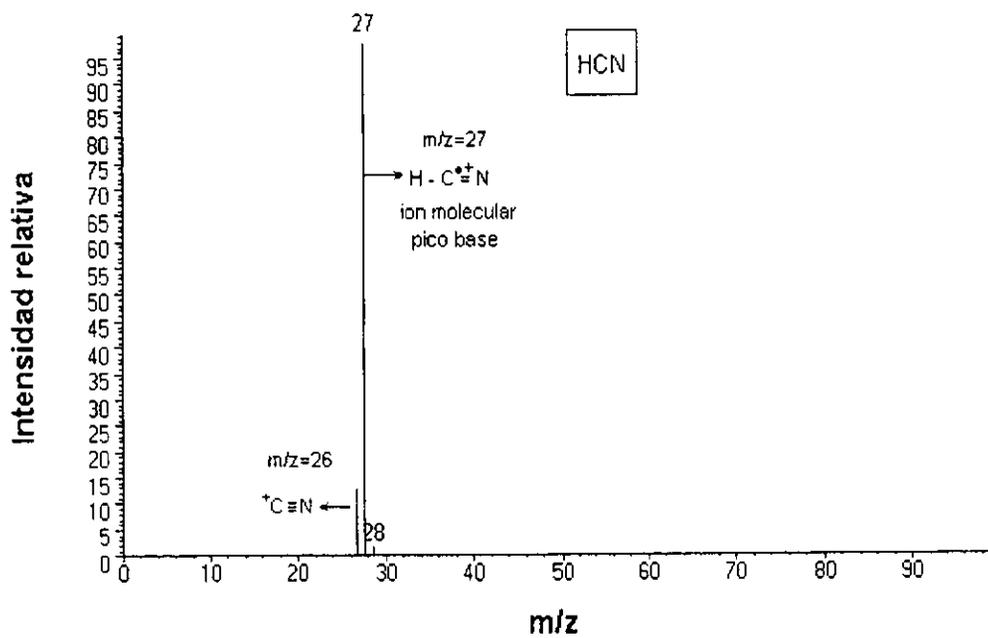


Figura A10. Espectros de masas para cianuro de hidrógeno (HCN) y cianógeno (NC-CN) producidos por irradiación tipo relámpago de una atmósfera simulada de Titán. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EIRTF-EM.

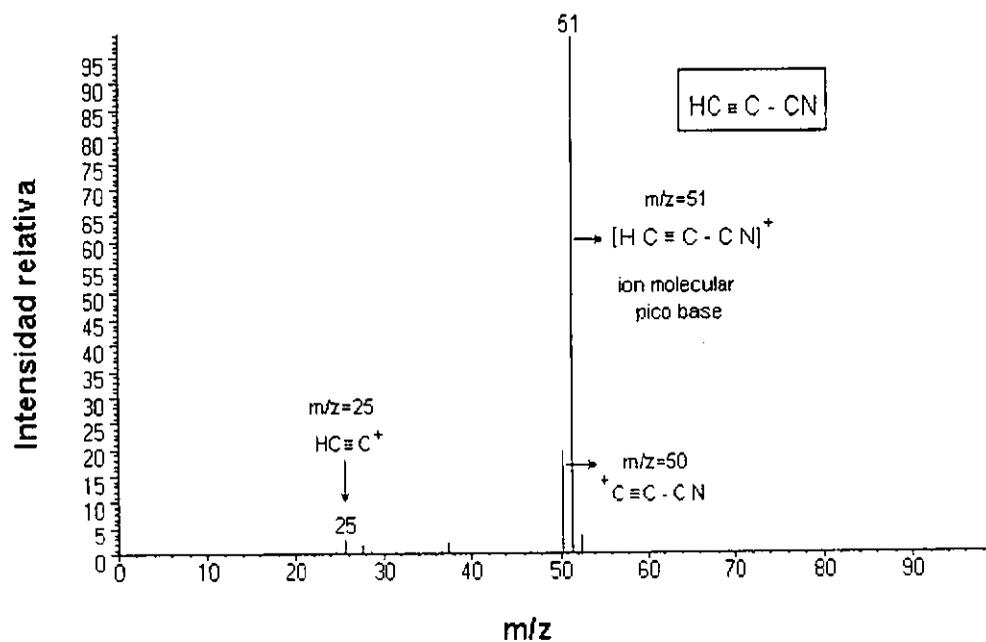
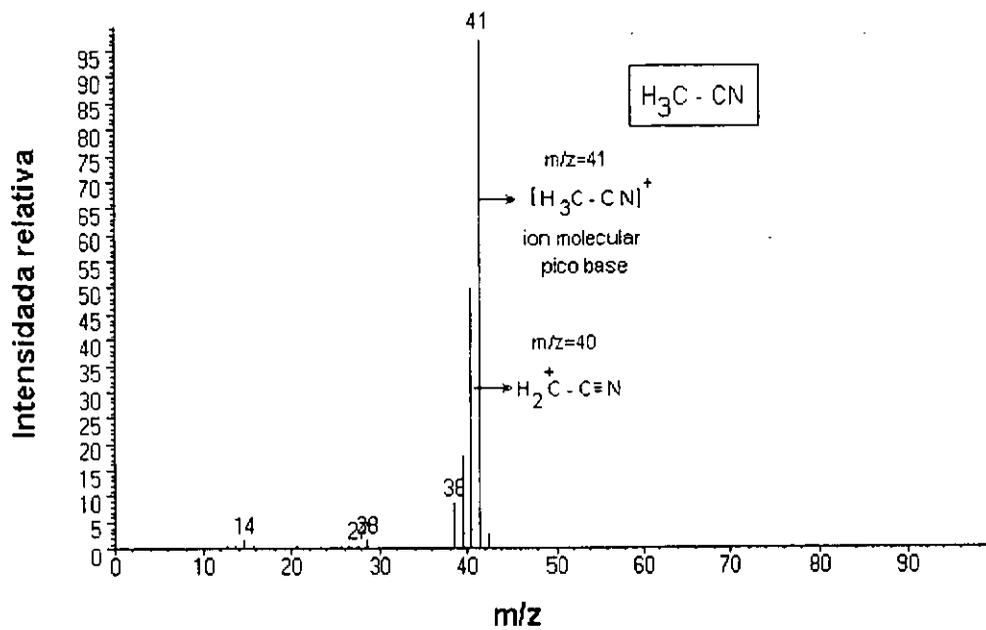


Figura A11. Espectros de masas para acetonitrilo ($\text{H}_3\text{C-CN}$) y cianoacetileno ($\text{HC}\equiv\text{C-CN}$) producidos por irradiación tipo relámpago de una atmósfera simulada de Titán. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EIRTF-EM.

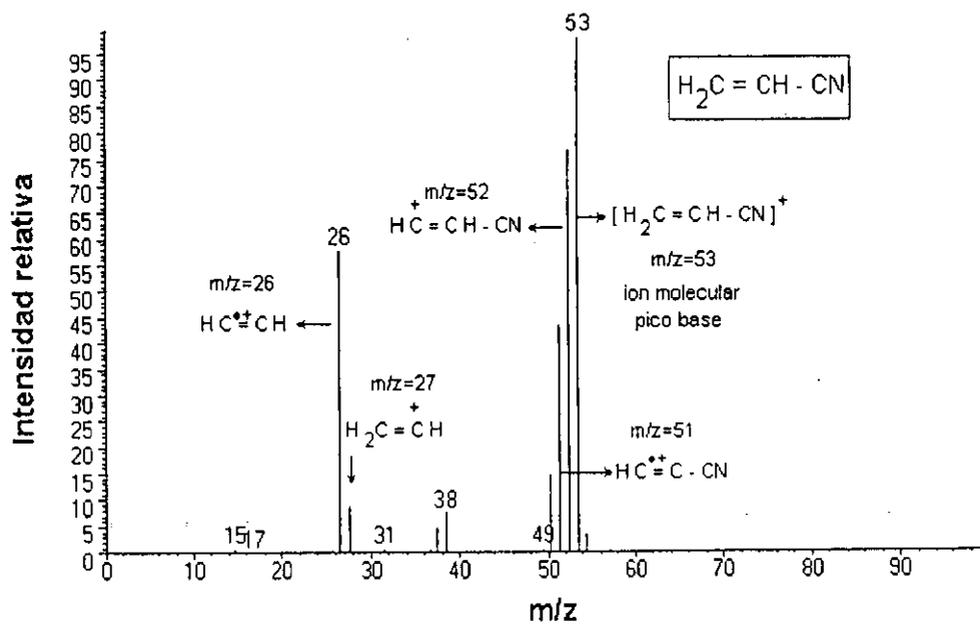
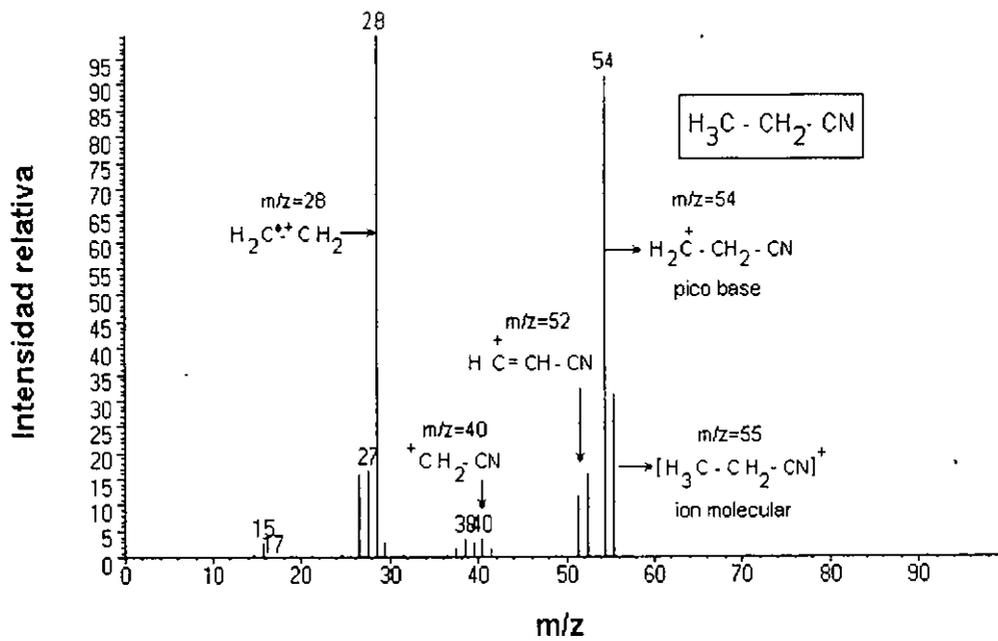


Figura A12. Espectros de masas para propanonitrilo ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CN}$) y propenenitrilo ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$) producidos por irradiación tipo relámpago de una atmósfera simulada de Titán. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EIRTF-EM.

Anexo 2

Regiones de absorción características de las vibraciones de hidrocarburos y nitrilos:

Enlace	Tipo de compuesto	Intervalo de frecuencia cm^{-1}
C-H	Alcano	2850-2960, 1350-1470
C-H	Alqueno	3020-3080(m) 675-1000
C-H	Alquino	3300
C=C	Alqueno	1640-1680(v)
C≡C	Alquino	2100-2260(v)
C=C	Anillo aromático	1500, 1600(v)
C≡N	Nitrilo	2210-2260(v)
-CH ₃ y -CH ₂	Metilo y metileno	1430-1470
-CH ₃	Metilo	1375
-CH-(CH ₃) ₂	Isopropil	1370 y 1385 (d=) confirmado 1170
-C(CH ₃) ₃	Terbutilo	1370 y 1385(m) (d≠)
RCH=CH ₂	Alqueno	910-920 990-1000
cis-R ₂ C=CH ₂	Alqueno	675-730 (v)
trans-R ₂ C=CH ₂	Alqueno	965-975
Aromático	Monosustituido	690-710 730-770

Todas las bandas son intensas, excepto las marcadas; m, moderada, v, variable, d=, doblete simétrico, d≠, doblete asimétrico. Datos tomados de Morrison y Boyd, 1987.

Anexo 3

Espectros de infrarrojo de las especies químicas producidas por descargas tipo relámpago en la atmósfera simulada de Titán.

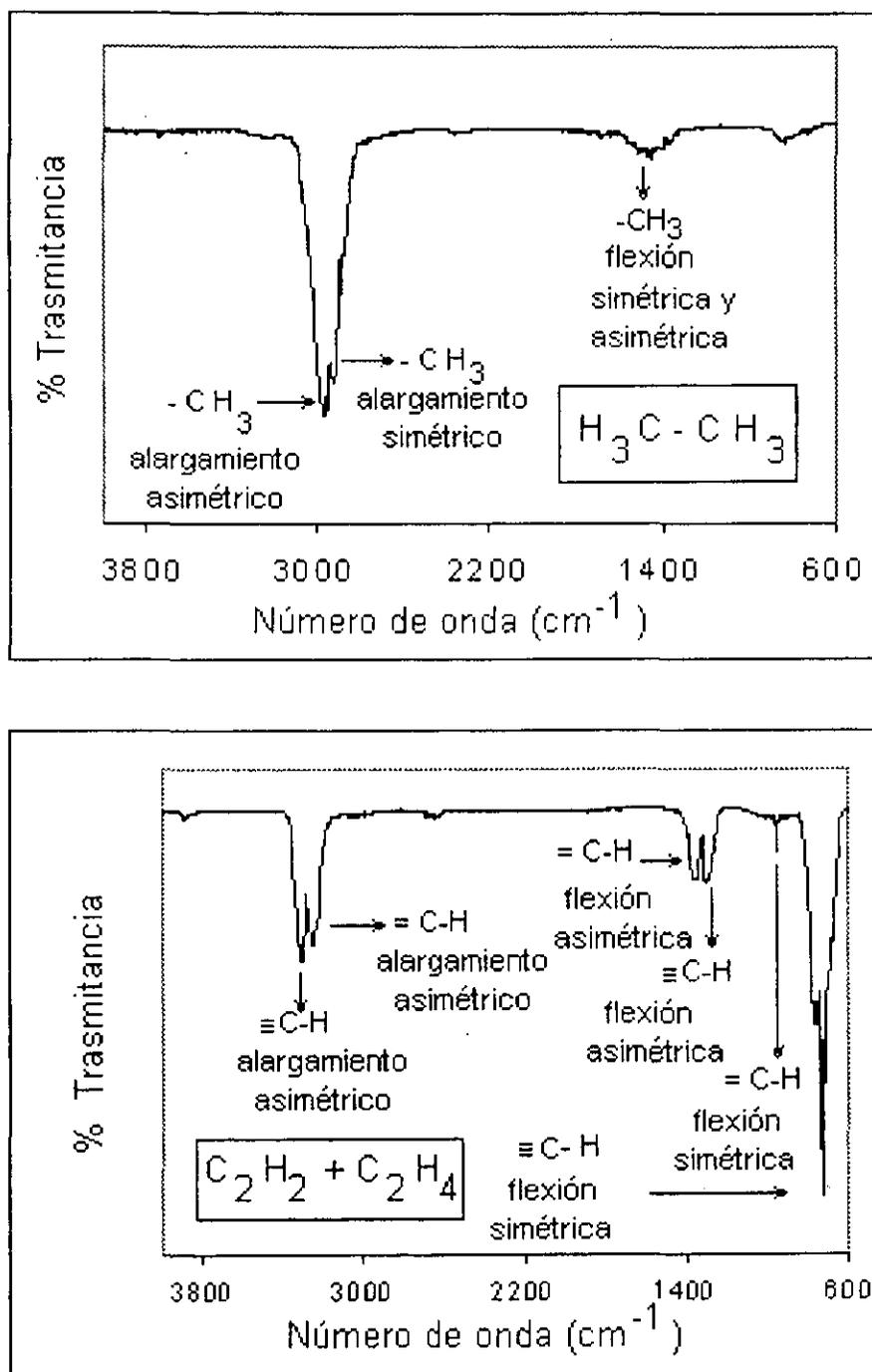


Figura B1. Espectros de infrarrojo para etano (CH_3-CH_3) y acetileno ($\text{HC}\equiv\text{CH}$)+etileno ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) producidos por irradiación tipo relámpago de una atmósfera simulada de Titán. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EIRTF-EM.

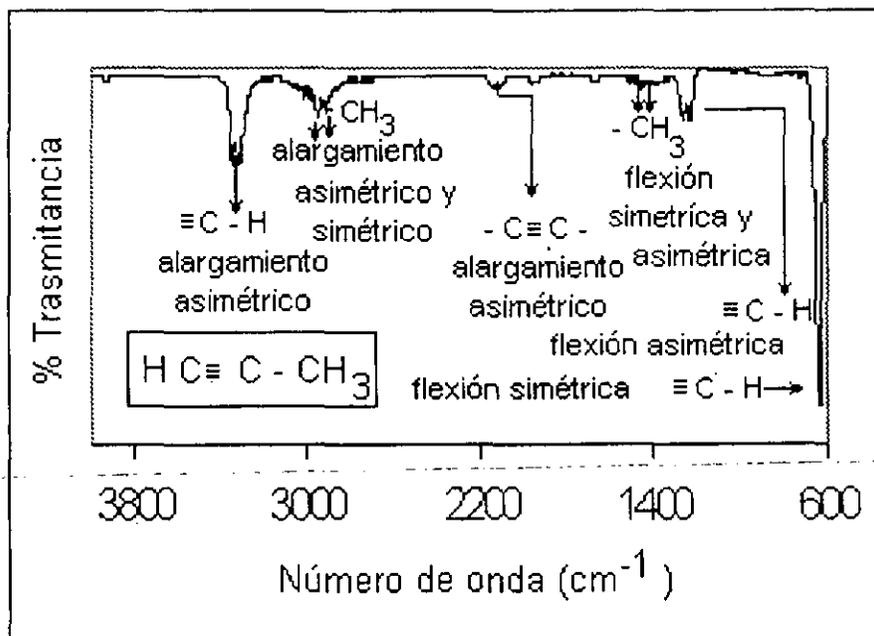
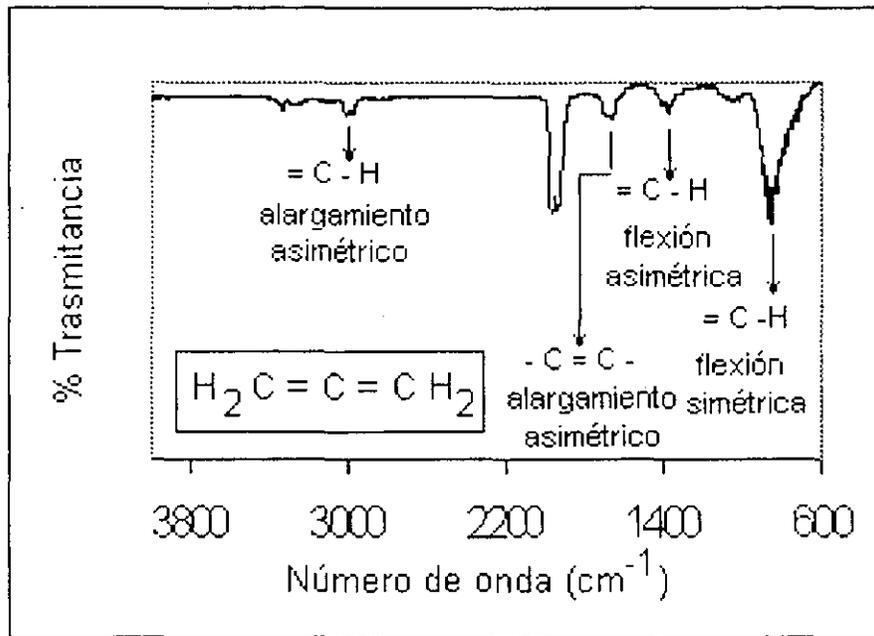


Figura B2. Espectros de infrarrojo para 1,2-propadieno ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$) y propino ($\text{HC}\equiv\text{CH}-\text{CH}_3$) producidos por irradiación tipo relámpago de una atmósfera simulada de Titán. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EIRTF-EM.

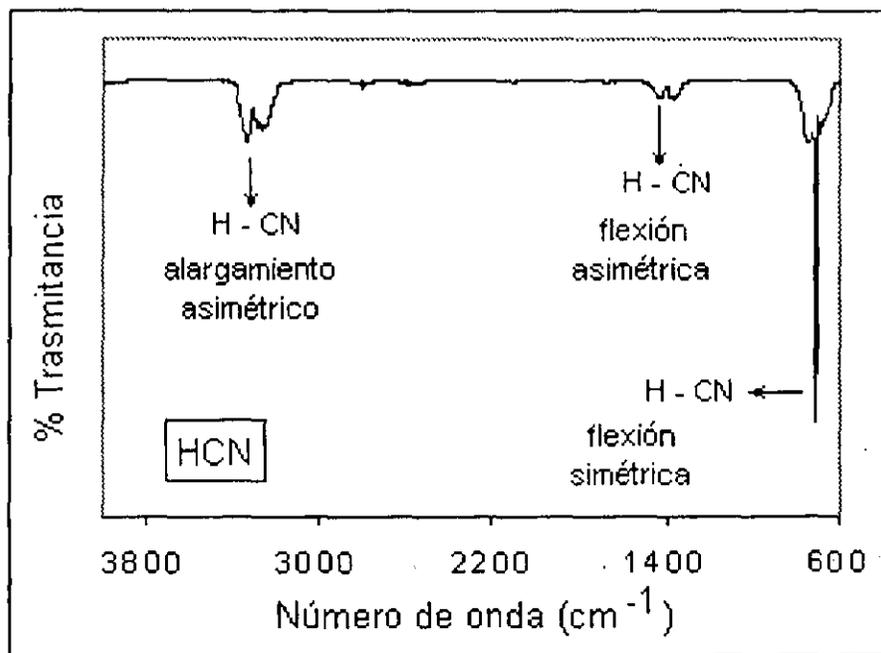
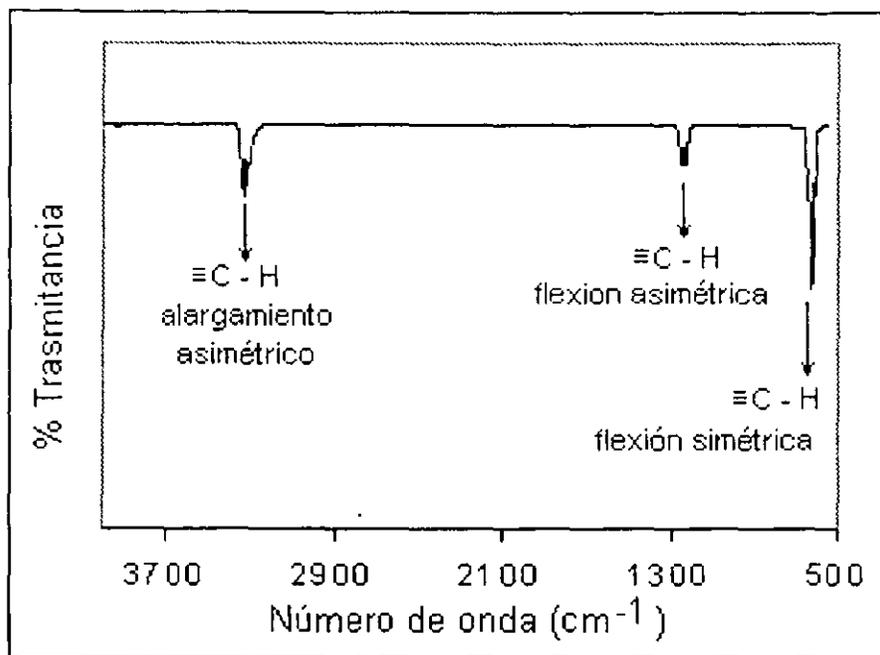


Figura B3. Espectros de infrarrojo para diacetileno ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$) y cianuro de hidrógeno (HCN) producidos por irradiación tipo relámpago de una atmósfera simulada de Titán. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EIRTF-EM. Debido a que no se identifica en el espectro del HCN la banda debida al grupo $-\text{C}\equiv\text{N}$ (2260-2230), lo que se hizo fue sintetizar el cianuro de hidrógeno a partir de NaCN y H_2SO_4 y realizar un análisis de infrarrojo.

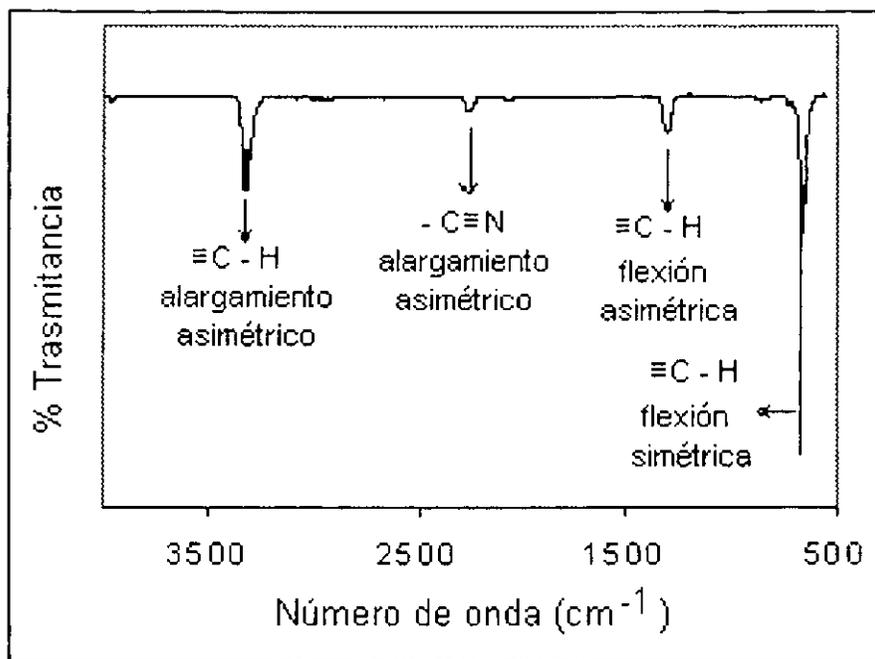


Figura B4. Espectros de infrarrojo para el cianoacetileno ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CN}$) producido por irradiación tipo relámpago de una atmósfera simulada de Titán. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EIRTF-EM.

Anexo 4

Reacciones de formación de radicales y/o iones para las diferentes especies que considera el modelo termodinámico *.

	Reacción					$\Delta_r H$ (kJ/mol)	$\Delta_r S$ (J/Kmol)
1	C	+	H	→	CH	-338.9	-89.8
2	CH	+	H	→	CH ₂	-424.7	-103.7
3	CH ₂	+	H	→	CH ₃	-461.5	-114.5
4	CH ₃	+	H	→	CH ₄	-438.1	-122.5
5	C	+	O	→	CO	-1076.6	-121.4
6	CO	+	O	→	CO ₂	-532.3	-145.3
7	H ₂	+	CO ₂	→	HCOH	1.8	-109.6
8	H ₂	+	CO ₂	→	HCO ₂ H	19.9	-95.5
9	HCOH	+	H ₂	→	CH ₃ OH	-92.9	-109.7
10	H	+	H	→	H ₂	-436.0	-98.7
11	O	+	O	→	O ₂	-498.7	-117.8
12	O ₂	+	O	→	O ₃	-107.1	-127.6
13	H	+	O	→	OH	-428.4	-92.0
14	H	+	OH	→	H ₂ O	-498.7	-109.6
15	OH	+	OH	→	H ₂ O ₂	-214.2	-134.6
16	N	+	N	→	N ₂	-945.6	-114.8
17	N ₂	+	O	→	N ₂ O	-167.4	-132.6
18	N ₂	+	O	→	NO	314.7	11.2
19	N	+	O	→	NO	-630.9	-103.6
20	N	+	O ₂	→	NO	-132.1	13.4
21	N	+	O ₃	→	NO	523.8	23.9
22	NO	+	NO	→	N ₂ O	148.8	-40.2
23	NO	+	O	→	NO ₂	-307.6	-131.8
24	NO	+	O ₃	→	NO ₂	-200.5	-4.3
25	N ₂ O	+	O	→	N ₂ + O ₂	-311.4	15
26	NO ₂	+	O	→	NO + O ₂	-191.1	14.8
27	NO ₂	+	N	→	N ₂ O + O	-174.5	12.0
28	C	+	N	→	CN	-754.4	-108.7

29	H	+	CN	→	HCN	-518.0	-115.5
30	OH	+	CN	→	HOCN	-578.6	-148.1
31	N	+	H	→	NH	-314.2	-86.6
32	NH	+	H	→	NH ₂	-405.8	-101.3
33	NH ₂	+	H	→	NH ₃	-452.7	-116.6
34	NH ₂	+	NH ₂	→	N ₂ H ₄	-282.0	-148.8
35	CH ₃	+	NH ₂	→	CH ₃ NH ₂	-357.3	-146.0
36	H	+	CO	→	CHO	-62.7	-87.7
37	CH ₃	+	CH ₃	→	C ₂ H ₆	-375.3	-158.6
38	CH ₂	+	CH ₃	→	C ₂ H ₅	-417.6	-145.6
39	CH ₂	+	CH ₂	→	C ₂ H ₄	-725.9	-168.3
40	CH	+	CH ₂	→	C ₂ H ₃	-719.6	-141.4
41	CH	+	CH	→	C ₂ H ₂	-963.6	-165.3
42	CH	+	C	→	C ₂ H	-747.7	-113.6
43	C	+	C	→	C ₂	-601.7	-117
44	CH ₃	+	CN	→	CH ₃ CN	-505.4	-153.1
45	CH ₃	+	NH ₂	→	CH ₃ NH ₂	-357.3	-146.0
46	CH ₃	+	CHO	→	CH ₃ CHO	-356.1	-154.6
47	C _g			→	C	716.7	152.4
48	C ₂ H ₅	+	CHO	→	C ₂ H ₅ CHO	-349.4	-162.9
49	C ₂ H ₅	+	CN	→	C ₂ H ₅ CN	-500.8	-158.7
50	C ₂ H ₃	+	CN	→	CH ₂ CHCN	-516.3	-164.3
51	C ₂ H	+	CN	→	HCCCN	-648.5	-158.7
52	C ₂ H ₅	+	CH ₃	→	C ₃ H ₈	-367.4	-166.8
53	C ₂ H ₃	+	CH ₃	→	C ₃ H ₆	-390.8	-162.5
54	C ₂ H	+	CH ₃	→	C ₃ H ₄	-523.8	-153.7
55	C ₂ H ₅	+	NH ₂	→	C ₂ H ₅ NH ₂	-353100	-152.5
56	CN	+	CN	→	C ₂ N ₂	-563.6	-163.0
57	C ₂ H ₅	+	OH	→	C ₂ H ₅ OH	-390.8	-143.8
58	N			→	N ⁺ + 1e ⁻	1402.3	0
59	N ₂			→	N ₂ ⁺ + 1e ⁻	1503.9	0
60	N ₂ ⁺			→	N ⁺ + N	844.6	114.8
61	CO			→	CO ⁺ + 1e ⁻	1352.1	0
62	CO ⁺			→	C ⁺ + O	811.0	121.4

63	CO ⁺	→	C	+	O ⁺	1038.4	121.4
64	O	→	O ⁺			1313.9	0
65	O ₂	→	O ₂ ⁺	+	1e ⁻	1164.5	0
66	O ₂ ⁺	→	O ⁺	+	O	648.1	117.0
67	NO	→	NO ⁺	+	1e ⁻	893.0	0
68	NO ⁺	→	N ⁺	+	O	1139.3	103.6
69	NO ⁺	→	N		O ⁺	105.1	103.6
70	CO ₂	→	CO ₂ ⁺	+	1e ⁻	1329.2	0
71	CO ₂ ⁺	→	CO ⁺		O	555.2	145.3
72	CO ₂ ⁺	→	CO	+	O ⁺	517.0	145.3
73	OH	→	OH ⁺	+	1e ⁻	1255.2	0
74	OH ⁺	→	O ⁺	+	H	487.1	92
75	OH ⁺	→	O		H ⁺	485.2	92
76	H	→	H ⁺	+	1e ⁻	131.2	0
77	H ₂ O	→	H ₂ O ⁺	+	1e ⁻	1217.5	0
78	H ₂ O ⁺	→	H ⁺	+	OH	593.3	109.6
79	H ₂ O ⁺	→	H	+	OH ⁺	535.5	109.6
80	C ⁺	+	N	→	CN ⁺	487.1	-108.7
81	C	+	N ⁺	→	CN ⁺	-803.0	-108.7
82	H ₂	→	H ₂ ⁺	+	1e ⁻	1488.3	0
83	H ₂ ⁺	→	H ⁺	+	H	259.7	98.7
84	CH ₄	→	CH ₄ ⁺	+	1e ⁻	1216.7	0
85	CH ₄ ⁺	→	CH ₃	+	H ⁺	170.8	122.5
86	CH ₄ ⁺	→	CH ₃	+	H	533.4	122.5
87	CH ₃	→	CH ₃ ⁺	+	1e ⁻	949.4	0
88	CH ₃ ⁺	→	CH ₂ ⁺	+	H ⁺	515.1	114.5
89	CH ₃ ⁺	→	CH ₂ ⁺	+	H	824.1	114.5
90	CH ₂	→	CH ₂ ⁺	+	1e ⁻	1003.0	0
91	CH ₂ ⁺	→	CH ⁺	+	H	733.7	103.7
92	CH ₂ ⁺	→	CH	+	H ⁺	448.2	103.7
93	CH	→	CH ⁺	+	1e ⁻	1026.6	0
94	CH	→	C ⁺	+	H	398.8	89.8
95	CH ⁺	→	C	+	H ⁺	624.3	89.8
96	NH ₃	→	NH ₃ ⁺	+	1e ⁻	971.8	0

97	NH_3^+	\rightarrow	NH_2^+	+	H	555.8	116.6
98	NH_3^+	\rightarrow	NH_2	+	H^+	793.0	116.6
99	NH_2	\rightarrow	NH_2^+	+	e^-	1074.8	0
100	NH_2^+	\rightarrow	NH^+	+	H	632.6	101.3
101	NH_2^+	\rightarrow	NH	+	H^+	64.3	101.3
102	NH	\rightarrow	NH^+	+	e^-	1301.6	0
103	NH^+	\rightarrow	N^+	+	H	415.0	86.6
104	NH^+	\rightarrow	N	+	H^+	324.7	86.6

Reacciones y valores tomados de Lias et al., 1994.

Referencias.

- Allen, M., Pinto J. P., and Yung Y. L., Titan: Aerosol Photochemistry and Variations related to the Sunspot Cycle, *The Astrophysical Journal* **242** (L125-L128), 1980.
- Atreya, S. K., Atmospheres and Ionospheres of the Outer Planets, *Springer-Verlag, New York*, 1986.
- Atreya, S. K., M. T. Donahue, and W. R. Kuhn, Evolution of Nitrogen Atmosphere on Titan, *Science* **201**, 611-613, 1978.
- Awal, M. and Lunine J. I., Moist convective clouds in Titan's atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, **21** (23), 2491-2494, 1994.
- Bar-Nun, A. and M. Podolak, The photochemistry of hydrocarbons in Titan's atmosphere, *Icarus* **38**, 115-122, 1979.
- Bar-Nun, A. and A. Shaviv, Dynamics of the chemical evolution of Earth's primitive atmosphere, *Icarus* **24**, 197-210, 1975.
- Borucki, W. J., and W. L. Chameides, Lightning; Estimates of the rates of energy dissipation and nitrogen fixation, *Rev Geophys. Space Phys.* **22**, 363-372, 1984.
- Borucki, W. J., R. L. Mc Kenzie, and C. P. McKay, Spectral of Simulated Lightning on Venus, Jupiter, and Titan, *Icarus* **64**, 221-232, 1985.
- Borucki, W. J., L. P. Giver, C. P. McKay, T. Scattergood, and J. E. Parris, Lightning Production of Hydrocarbons and HCN on Titan; Laboratory Measurements, *Icarus* **76**, 125-134, 1988.
- Borucki, W. J., and C. P. Mckay, Optical efficiencies of lightning in planetary atmosphere, *Nature* **325**, 509-510, 1987.
- Borucki, W. J., C. P. Mckay and R. C. Whitten, Possible Production by Lightning of Aerosols and Trace Gases in Titan's Atmosphere, *Icarus* **60**, 260-273, 1984.

- Croswell, K., A moon with atmosphere, *New scientist* **131** (1788), 41-44, 1991.
- Desch, M. D. and L. M. Kaiser, Upper limit set for level of lightning activity on Titan, *Nature* **343**, 442-444, 1990.
- Do, L. and F. Raulin, Analysis of Low-Molecular-Weight Hydrocarbons and Nitriles with a paraPLOT Q Porous Polymer Coated Open-Tubular Capillary Column, *Journal of Chromatography* **481**, 45-54, 1989.
- Dodonova, N. Y., Activation of nitrogen by vacuum UV irradiation, *Russ. J. Phys Chem.*, **40**, 523, 1966.
- Drost, V. H., H. Behlke., J. Rutkowsky, and H. J. Spangenberg, Forming of HCN in an electrical spark, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **426**, 189-197, 1976.
- Ehrenfreund, P., J. J. Boon, J. Commandeur, C. Sagan, R. W. Thompson y B. Khare, Analytical Pyrolysis Experiments of Titan Aerosol Analogues in Preparation for the Cassini-Huygens mission, *Adv. Space Res.* **15**, 335-342, 1995.
- Eshleman, R., F. G. Lindal, and L. G. Tyler, Is Titan Wet or Dry?, *Science* **221**, 53-55, 1983.
- Ferri, F., A. Rotundi, and M. Fulchignoni, A planetary atmosphere simulator: application to Titan, *Planet. Space Sci.* **45**, 189-200, 1997.
- Flasar, M. F., Oceans on Titan?, *Science* **221**, 55-57, 1982.
- Flasar, M. F., Titan weather report, *Nature* **395**, 541-542, 1998.
- Grasset, O., C. Sotin, and F. Deschamps, On the internal structure and dynamics of Titan, *Planetary and Space Science* **48**, 617-636, 2000.
- Griffith, A. Caitlin, Tobias Owen, Gary A. Miller and Thomas Geballe, Transient clouds in Titan's lower atmosphere, *Nature* **395**, 575-578, 1998.
- Griffith, A. Caitlin, Joseph L. Hall, Thomas R. Geballe. Detection of Daily Clouds on Titan, *Science* **290**, 509-513, 2000.
- Gupta, S., E. Ochiai and C. Ponnampereuma, Organic synthesis in the atmosphere of Titan, *Nature* **293**, 725-727, 1981.

- Hanel, R.**, B. Conrath, M. F. Flasar, V. Kunde, W. Maguire, J. Pearl, J. Pirraglia, R. Samuelson, L. Herath, M. Allison, D. Cruikshank, D. Gautier, P. Gierasch, L. Horn, R. Koppany, and C. Ponnampuruma, Infrared Observations of the Saturnian System from Voyager 1, *Science* **212**, 192-200, 1981.
- Hunten, D. M.**, M. G. Tomasko, F. M. Flasar, R. E. Samuelson, D.F. Strobel, and D. J. Stevenson, Titan in Saturn, ed. T. Gehrels and M. S. Matthews, *The University of Arizona Press, Tucson Arizona*, pp. 671-759, 1984.
- Jensen, C. A.**, and W. F. Libby, Ionizing Photolysis of Methane, *J. Chem. Phys.*, **49** (6), 2831-2835, 1968.
- Kuiper, G. P.**, Titan: A satellite with an atmosphere, *J. Astrophys.*, **100**, 378, 1944.
- Kunde, G. V.**, A. C. Aikin, R. A. Hanel, D. E. Jennings, W. C. Maguire, and R. E. Samuelson, C₄H₂, HC₃N and C₂N₂ in Titan's atmosphere, *Nature* **292**, 686-688, 1981.
- Lammer, H.**, T. Tokano, G. Fischer, W. Stumptner, G. J. Molina-Cuberos, K. Schwingenschuh, and H. O. Rucker. Lightning activity on Titan: Cassini detect it ?. *Planet. Space Sci.* (in press) 2001.
- Lewis, J. S.** Lightning Synthesis of Organic Compounds on Jupiter, *Icarus* **43**, 85-95, 1980.
- Lindal, G. F.**, G. E. Wood, H. B. Hotz, D. N. Sweetnam, and R. V. Eshleman, The Atmosphere of Titan: An Analysis of the Voyager 1 Radio Occultation measurements, *Icarus* **53**, 348-363, 1983.
- Lunine, I. J.**, R. D. Lorenz and W. K. Hartmann, Some speculations on Titan's past, present and future, *Planet. Space Sci.* **46**, No.9/10, pp. 1099-1107, 1998.
- Lunine, I. J.**, Does Titan have an ocean? A review of current understanding of Titan's surface, *Rev. Geophys.*, **31** (2), 133; 1993.
- Lunine, I. J.**, and D. J. Stevenson, Reports; Ethane Ocean on Titan, *Science* **222**, 1229-1230, 1983.
- Lutz, B. L.**, T. Owen, and R. D. Cess, Laboratory band strengths of methane and their application to the atmosphere of Jupiter, Saturn, Uranus, Neptune and Titan, *J. Astrophys.* **203**, 541-551, 1976.

- Lutz, B. L., C. de Bergh, C. and T. Owen, Titan; discovery of carbon monoxide in its atmosphere, *Science* **220**, 1374-1375, 1983.
- Maguire, C. W., Hanel, A. R., Jennings, F. D., Kunde, G. V. and Samuelson, E. R., C_3H_8 and C_3H_4 in Titan's atmosphere, *Nature* **292**, 683-686, 1981.
- Mahan, B. H. and R Mandal, Vacuum Ultraviolet Photolysis of Methane, *J. Chem. Phys.*, **37** (2), 207-211, 1962.
- Manton, J. E., and A. W. Ticker 1960, The Decomposition of Methane by Low-Energy Electrons, *Can. J. Chem.* **38**, 858, 1960.
- Mckay, C. P., Pollock J. B., and Courtin R., The Thermal Structure of Tita's Atmosphere, *Icarus* **80**, 23-53, 1989.
- Mckay, C. P., J. B. Pollack, and R. Courtin, The Greenhouse and Antigreehouse Effects on Titan, *Science*, **253**, 1118-1121, 1993.
- Morrison, D., Owen T., and Soderblom L. A., The Satellites of Saturn. In Satellites (eds. J. A. Burns and M. S. Matthews), pp. 764-801, *The University of Arizona Press*, Tucson, Arizona, 1986.
- Morrison, T. R and R. N. Boyd, Organic Chemistry, *Allyn and Bacon, Inc.*, Boston, firth edition, 1987.
- Navarro-González, R., S. I. Ramírez, G. Matrajt, V. Basiuk, and E. Basiuk, Corona Chemistry in Titan, *Biological Science in Space*, **12**, 81-91, 1998.
- Navarro-González, R. and Sandra I. Ramírez, Corona Discharge of Titan's Troposphere, *Adv. Space Res.* **19**(7), 1121-1133, 1997.
- Navarro-González, R., M. Molina and L. T. Molina, Nitrogen Fixation by Volcanic Lightning in the Early Earth, *Geophysical Research Letters*, **25** (16), 3123-3126, 1998.
- Navarro-González, R, Nitrogen Fixation in Planetary Environments: A Comparison Between Mildly Reducing and Neutral Atmosphere, (Eds. J. Chela-Flores, G. Lemarchant and J. Oró), *Astrobiology* :

- Origins from the Big Bang to Civilization*. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 85-96, 2000.
- Navarro-González, R., C. P. McKay and D. N. Mvondo**, A posible nitrogen crisis for Archaean life due to reduced nitrogen fixation by lightning, *Nature* **412**, 61-64, 2001.
- Navarro-González, R. S. I. Ramírez, J. G. de la Rosa, P. Coll and R. Raulin**, Production of Hydrocarbons and Nitriles by Electrical Proceses in Titan's Atmosphere, *Advances in Space Research.*, **27** (2), 271-282, 2001.
- Owen, T.**, The composition and origin of Titan's atmosphere, *Planet. Space. Sci.* **30**, 833-838, 1982.
- Owen, T. C.**, On the origin of Titan atmosphere, *Planetary and Space Science* **48**, 747-752, 2000.
- Ponnamperuma, C. and F. Woeller**, Differences in the character of C₆ to C₉ Hydrocarbons from gaseous Methane in low-frequency Electric Discharges, *Nature* **203**, 272-274, 1964.
- Ramírez, S. I., R. Navarro-González, and F. Raulin**, Contribution of Different Energy Sources to the Production of Organics in Titan's Atmosphere, *Adv. Space Res.*, *en prensa*, 2001.
- Rao, V. V., D. Mackay, and O. Trass**, A shock tube study of the high temperature reactions of nitrogen with hydrocarbons, *Canad. J. Chem. Eng.* **45**, 61-66, 1967.
- Raulin, F., D. Mourey and G. Toupance**, Organic synthesis from CH₄-N₂ atmospheres: implications for Titan, *Origins life Evol. Biosphere* **12**, 267, 1982.
- Reichhardt, T.**, Cassini mission blasts off for Saturn, *Nature* **389**, 769-770, 1997.
- Russell, C. T.**, Planetary Lightning, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **21**, 43-87, 1993.
- Sagan, C. and W. R. Thompson**, Production and condensation of organic gases in the atmosphere of Titan, *Icarus* **59**, 133-161, 1984.
- Sagan, C. W. R. Thompson, and N. B. Khare**, Titan: Laboratory for Prebiological Organic Chemistry, *Acc. Chem. Res.* **25**, 286-292, 1992.

- Samuelson, R. E.**, Radiative Equilibrium Model of Titan's Atmosphere, *Icarus* **53**, 364-387, 1983.
- Samuelson, R. E.**, R. A. Hanel, B. G. Kunde, and W. C. Maguire, Mean molecular weight and hydrogen abundance of Titan's atmosphere, *Nature* **292**, 668-693, 1981.
- Samuelson, R. E.**, R. A. Nath, and A. Borysow, Gaseous abundances and methane supersaturation in Titan's troposphere, *Planetary and Space Science* **45**, 959-980, 1997.
- Sanchez, R. A.**, J. P. Ferris and L. E. Orgel, Cyanoacetylene in prebiotic synthesis, *Science* **154**, 784, 1966.
- Scattergood, T. W.**, P. Lesser and T. Owen, Production of organic molecules in the outer solar system by proton irradiation laboratory simulations, *Icarus* **24**, 465, 1975.
- Scattergood, T. W.**, C. P. McKay, W. J. Borucki, L. P. Giver, H. Van Ghysseghem, J. E. Parris, and S. L. Miller, Production of Organic Compounds in Plasma: A Comparison among Electrical Sparks, Laser-Induced Plasmas, and UV Light, *Icarus* **81**, 413-428, 1989.
- Scattergood, T. W.**, J. R. Vslentin, B. J. O'Hara, D. R. Kojiro, and G.C. Carle, Gas chromatographic instrumentation for the analysis of aerosols and gases in Titan's atmosphere, *J. Geophys. Res.* **92**, 273-278, 1987.
- Smith, P. H.**, Lemmon M. T., Lorenz R. D., Sromovsky L. A., Caldwell J. J., and Allison M. D., Titan's surface revealed by HST imaging, *Icarus* **119**, 336-349, 1996.
- Sobral, H.**, M. Villagran-Muniz, R. Navarro-González, and A. C. Raga, Temporal evolution of the shock wave and hot core air in laser induced plasma, *Applied Physics Letters* **77**, 3158-3160, 2000.
- Stevenson, D. J.**, Interior of Titan. In proceedings Symposium on Titan. *Toulouse, France, 9-12 September 1991. ESA SP-338, ESA Publications Division, ESTEC, Noordwijk, Netherlands*, 29-33, 1992.
- Stevenson, D. J.**, Volcanism and igneous processes in small icy satellites. *Nature* **298**, 142-144, 1982.
- Strobel, D. F.**, and Shemansky D. F., EUV Emission from Titan's Upper Atmosphere; Voyager 1 Encounter, *JGR* **87** (A3), 1361-1368, 1982.

- Taylor, W.F.** and A. Coustenis, Titan in the Solar System, *Planet. Space Sci.* **46**, 9-10, 1085-1097, 1998.
- Thompson, W. R.,** J. T. Henry, M. J. Schwartz, N. B. Khare, and C. Sagan, Plasma Discharge in $N_2 + CH_4$ at Low Pressures: Experimental Results and Applications to Titan, *Icarus* **90**, 57-73, 1991.
- Thompson, R. W.** and C. Sagan, Atmospheric formation of organic heteropolymers from $N_2 + CH_4$: structural suggestions for amino acid and oligomer precursors. *Origins Life Evol. Biosphere* **19** (3 - 5), 503-504, 1989.
- Thompson, W. R.,** D. G. McDonald, and C. Sagan, The Titan Haze Revisited: Magnetospheric Energy Sources and Quantitative Tholin Yields, *Icarus* **112**, 376-381, 1994.
- Tokano, T.,** G. J. Molina-Cuberos, H. Lamer, and W. Stumptner, Modelling of thunderclouds and lightning generation on Titan, *Planet. Space Sci.* (in press).
- Toon, Q. B.,** C. P. McKay, R. Courtin, and T. P. Ackerman, Methane Rain on Titan, *Icarus* **75**, 255-284, 1988.
- Toupace, G.,** F. Raulin, and R. Buvet, Formation of Prebiochemical compounds in models of the primitive Earth's atmosphere I: CH_4-NH_3 and CH_4-N_2 atmospheres. *Origins of Life* **6**, 83-90, 1975.
- Trafton, M. L.** Near-Infrared Spectrophotometry of Titan. *Icarus* **24**, 443-456, 1975.
- Tyler, L. G.,** Eshleman, R. V., Anderson D. J., Levy, S. G., Lindal, F. G., Wood, E. G. and Croft, A. T., Radio Science Investigations of the Saturn System with Voyager 1; Preliminary Results, *Science* **212**, 201-205, 1981.
- Uman, M. A.,** The lightning Discharge, *Academic Press Inc.*, Orlando Fl., 1987.
- Uman, M. A.** and P. E. Krider, Natural and Artificially Initiated Lightning, *Science* **246**, 457-464, 1989.
- Uman, M. A.,** Lightning, *McGraw-Hill, New York*, 1969
- Vanssay, de E.,** M. C. Gazcan, and F. Raulin, Experimental simulation of Titan's organic chemistry at low temperature, *Planet, Space Sci.* **43**, 25-31, 1995.

- Yeddanapalli**, L. M., The decomposition of Methane in Glow Discharge at Liquid-Air Temperature, *J. Chem. Phys.*, 10 (5), 249-260, 1942.
- Yung**, Y. L., M. Allen, and J. P. Pinto, Photochemistry of the Atmosphere of Titan. Comparison between Model and Observations, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* 55, 465-506, 1984.
- Zahnle**, K., J. B. Pollack, and D. Grinspoon, Impact-Generated Atmosphere over Titan, Ganymede, and Callisto, *Icarus* 95, 1-23, 1992.

PRODUCTION OF HYDROCARBONS AND NITRILES BY ELECTRICAL PROCESSES IN TITAN'S ATMOSPHERE

R. Navarro-González¹, S.I. Ramírez¹, J.G. de la Rosa¹, P. Coll² and F. Raulin²

¹*Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Apartado Postal 70-543, México D.F. 04510, MEXICO*

²*Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, Universités Paris 7 et Paris 12, 61 avenue du Général de Gaulle 94010 Créteil Cedex, FRANCE*

ABSTRACT

Although lightning has not been observed in Titan's atmosphere, the presence of methane rain in the troposphere suggests the possibility of electrical activity in the form of corona and/or lightning discharges. Here we examine the chemical effects of these electrical processes on a Titan simulated atmosphere composed of CH₄ in N₂ at various mixing ratios. Corona discharges were simulated in two different experimental arrays. For the detection of reactive intermediates we used a mass spectrometer to study the main positive ions arising by bombarding low-energy electrons from a hot filament into low-pressure methane. The final stable products, generated by applying a high voltage in a coaxial reactor with either positive or negative polarity, were separated and detected by gas chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy and electron impact mass spectrometry (GC-FTIR-MS). Lightning discharges were simulated by a hot and dense plasma generated by a Nd-YAG laser and the final products were separated and detected by GC-FTIR-MS. Corona discharges produce linear and branched hydrocarbons as well as nitriles whereas lightning discharges generate mainly unsaturated hydrocarbons and nitriles. Lightning discharges are about 2 orders of magnitude more efficient in product formation than corona discharges.

INTRODUCTION

Titan possesses an atmosphere often compared to that of the primitive earth (Raulin *et al.*, 1982, Clark and Ferris, 1997). It is mainly composed of nitrogen with a surface pressure of 1.5 bar and has a wealth of organic material. Moreover, Titan may support a methane cycle, resembling Earth's hydrologic cycle, with clouds, rain, and possibly seas or lakes. On September 4 and 5, 1995, spectra recorded within four windows of near-infrared revealed flux enhancements of 14 to 200%, indicative of the presence of a hurricane-sized cloud system (Griffith *et al.*, 1998). These clouds occur at a relatively low altitude (15±10 km), at low latitudes, and appear to cover ~9% of Titan's disk. More recent observations are indicative of the daily presence of sparse clouds covering less than 1% of the area of the satellite (Griffith *et al.*, 2000). Thermodynamics of Titan's atmosphere and clouds' altitudes suggest that convection governs their evolution. Titan's daily clouds reach a common height that suggest that latent heat plays a larger role in fueling Titan's weather whereas on the earth solar radiation dominates. Their short lives point to the presence of methane rain.

The detection of clouds and convective activity in the lowest region of the atmosphere suggest the possibility of electrical activity in Titan's troposphere. In fact corona and lightning discharges are not

only common in our atmosphere but also in several planetary atmospheres, such as those in Venus, Jupiter, Saturn, Uranus, and Neptune (Russell, 1993). The mechanisms of cloud electrification are not yet clearly understood. Even for the Earth, we have at present a semiquantitative understanding of the electrification processes. Electrical activity is most commonly associated in the Earth with mature thunderclouds, which are characterized by a significant content of condensation particles, strong vertical air and particles motions, a net electrical dipole structure and the presence of precipitation (Uman, 1987). The electrification of thunderclouds results from the formation of electrical charges and their separation in space by gas and particle motions. The mechanisms responsible for this electrification are still fragmentary and controversial (Lhermitte and Williams, 1983). Two general theories have been advanced to explain the gross electrical structure of clouds; these invoked precipitation or convection processes. The precipitation theory depends on microphysical mechanisms for the generation of charged particles, such as: (a) charge transfer by collisions between two uncharged graupel and/or ice particles containing ionic species (Reynolds *et al.*, 1957; Caranti and Illingworth, 1980); charge transfer by induction in which two uncharged but electrically polarized precipitation particles collide (Sartor, 1967); and (c) charge generation due to the thermoelectric effect which results in different cation and anion mobilities during a phase transition of precipitating particles (Takahashi, 1978); it then uses the gravitational sedimentation of particles to separate charges within the cloud to create a net dipole within the thunderstorm. In contrast, the convection theory depends on convective motions to bring externally derived ions into the cloud, where they get attached to cloud particles (Vonnegut, 1953). These ions and precipitating particles are continuously being generated by cosmic ray interactions with the atmosphere. The net dipole within the cloud, according to this last theory, results from updrafts transporting the positively charged particles to its upper portions, while the downdrafts deliver negative ions from above the cloud top to the base. Both theories depend strongly on the updrafts for the charge buildup in thunderstorms. Nonetheless, neither of these distinct views can alone provide a complete explanation for terrestrial thunderstorm electrification (Lhermitte and Williams, 1983). Once a net dipole has been developed in a thundercloud, electrically charged particles may be neutralized within the cloud or with the ground by corona and lightning discharges. Collision of a pair of raindrops within a thundercloud can produce, momentarily, a gross deformed object whose shape is partially conductive to corona onset in relatively weak electric fields (Crabb and Latham, 1974; Latham and Stromberg, 1977). If the electric field is strong enough ($>2.4 \times 10^5$ V m⁻¹), the corona current can develop into a corona streamer triggering the development of a lightning discharge (Uman, 1987). It has been estimated that about 9.3×10^5 W m⁻² of electrical energy dissipation rate is produced annually by thunderclouds, of which 33.3% is dissipated as corona discharges and the rest as lightning flashes (Chyba and Sagan, 1991). Voyager 1 searched for lightning activity on Titan during its closest encounter but failed to detect it (Desch and Kaiser, 1990). This negative result cannot completely dismiss the possibility of other types of unusual lightning discharges in Titan's clouds. Navarro-González and Ramírez (1997) have suggested that the electrical energy in Titan's clouds could be dissipated as corona discharges. Therefore, it is of interest to assess the nature of products formed by both lightning and corona discharges. The purpose of this work is to provide a comparative assessment of the possible effects of corona and lightning discharges in Titan.

PREPARATION OF SIMULATED ATMOSPHERE

The gases used for irradiation were ultra-high purity (CH₄ = 99.97%, N₂ = 99.999%) and were supplied by Praxair, Inc. Titan's simulated atmospheres composed of N₂ and CH₄ at various mixing ratios were prepared using a Linde mass flow measuring and control gas blending console (figure 1) equipped with fast response mass flow control modules of 20 cm³ min⁻¹ capacity at standard temperature and pressure. The lines are made of stainless steel and are equipped with particles traps and check valves that restrict the gases to flow unidirectionally. The simulated atmosphere is prepared by flowing the selected

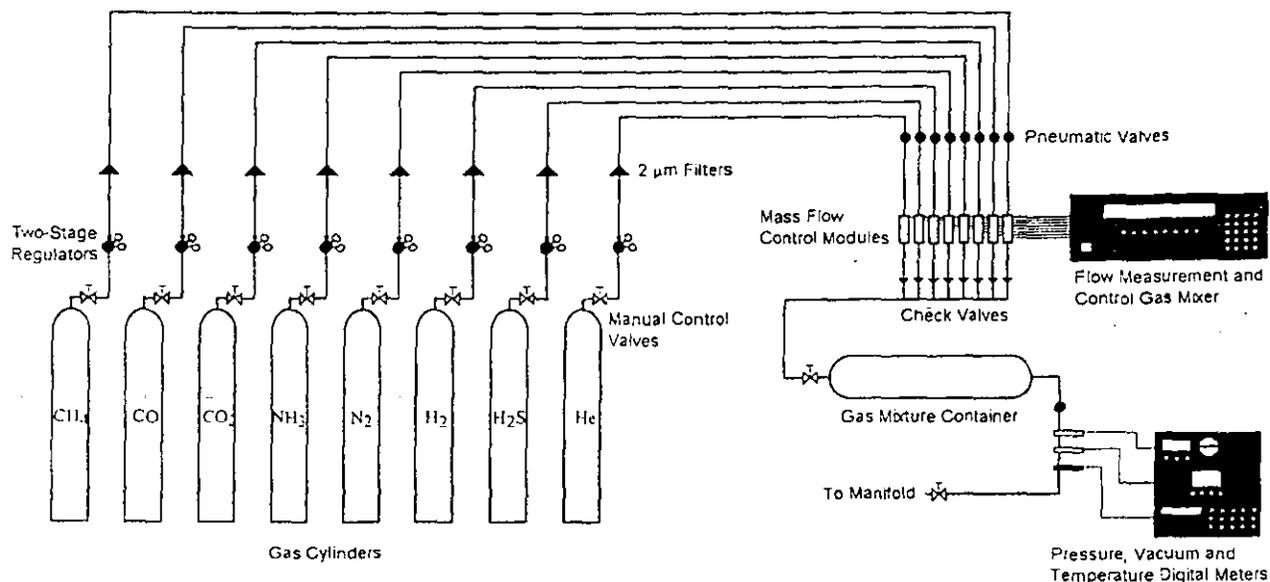


Figure 1. Gas blending system for the preparation of complex simulated atmospheres at the Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios. The system can mix up to eight different gases.

gases at low flow rates to allow good mixing of the reagent gases. Usually it takes about 12 hrs to fill up a flask of about 4-liter capacity at 60 psi. The pumping system is composed of a mechanical and an oil-diffusion (704 fluid from Dow Corning) pumps that allows evacuating the line up to 10^{-4} mbar.

CORONA DISCHARGE SIMULATION

Corona discharges are relatively low power electrical discharges that take place at or near atmospheric pressure. They are invariably generated near sharp objects of hydrometeors when local electric field is strong causing the air to fail catastrophically as an insulator and become ionized enough to act as a conductor. In the process of becoming ionized, the air through which these electric currents pass becomes luminous. The luminosity of corona is not so strong and so is required total darkness for it to be visible. Corona occurs near conductive points in an ambient electric field smaller than required for breakdown in the absence of points, because conductive points (i.e., regions where the radius of curvature is very small) considerably enhance the electric field locally. A corona discharge is initiated near the points when the local electric field is strong enough to accelerate free electrons to kinetic energies that will ionize molecules before the electron collide with an atmospheric particle or molecule.

Detection of Positive Ions

Corona discharges propagate by electron impact and photoionization leading to the formation of ions in the medium. Such ions react among themselves and/or with the neutral molecules leading to the generation of stable final products. In order to assess the nature of such ions, we devised an experiment (see Figure 2) to detect the positive ions formed by electron impact on pure methane at low pressure (at 0.5 mbar). A hot tungsten filament emits electrons whose energies can be adjusted from 10 eV to 350 eV. Methane flows continuously into the ionization chamber where electrons of a fixed kinetic energy bombard it. The resulting positive ions are accelerated away from the ionization chamber by an applied positive electric potential on the repeller plate. The ions are focused by a series of lenses (ion focus and entrance lenses) to travel to the quadrupole mass filter where a specified ion is allowed to pass through it

into the mass detector where the ions are counted. All the neutral, negative species and non-selected positive ions are pumped away by vacuum system composed of a pair of diffusion-mechanical pumps.

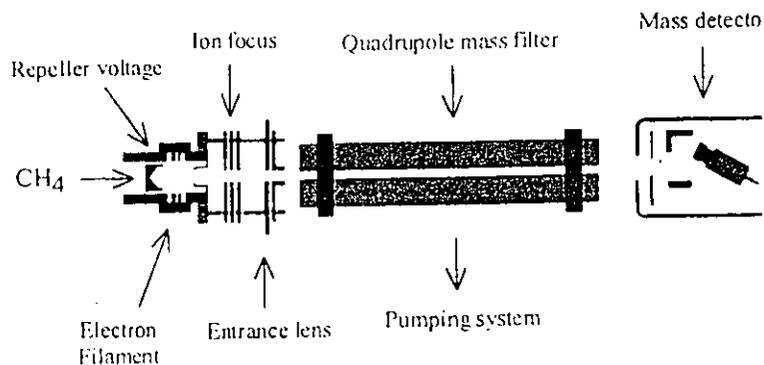


Figure 2. Mass spectrograph for the detection of positive ions resulting from electron bombardment of methane at various electron energies.

Figure 3 shows all the positive ions formed from one- up to three-carbon atoms in the electron energy range from 10 to 70 eV. The dominant species are CH_3^+ , CH_4^+ , CH_5^+ , C_2H_6^+ , C_2H_5^+ , C_2H_4^+ , C_3H_3^+ , C_3H_4^+ and C_3H_5^+ . Larger hydrocarbon ions, if formed, were at the noise level under these experimental conditions. Nitrogen was not included in the ionization chamber in the presence of methane to avoid the deposition of polymeric material on the walls of the ionization chamber that would result in a sharp reduction of the ion sensitivity and filament lifetime.

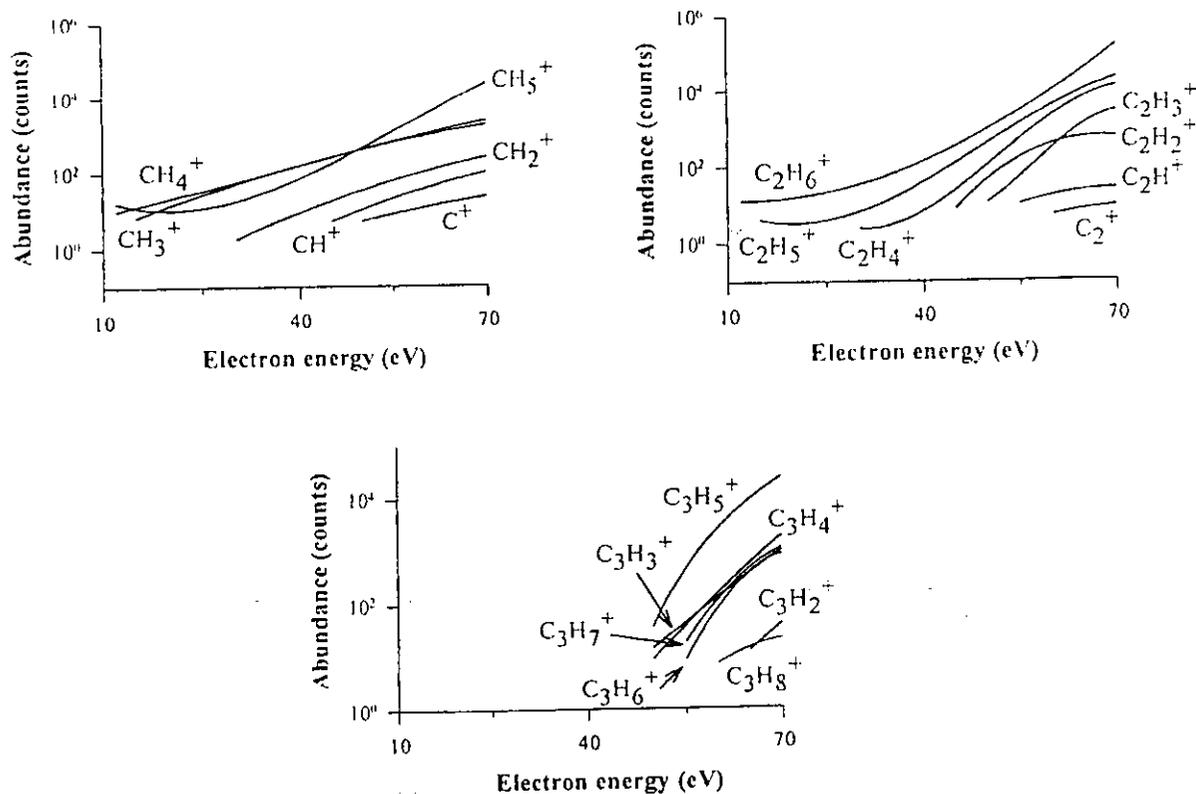


Figure 3. Production efficiency of positive ions formed by electron impact on gaseous methane at low pressure as a function of the electron energy.

Currently we are developing a chemical kinetic model that takes into account the ions detected in this study and the stable products described in the next section to quantitatively explain the chemical effects of corona discharges in Titan's atmosphere.

Detection of Stable Final Products

Our experimental setup to simulate corona processes is shown in Figure 4. The corona discharge was induced in a coaxial Pyrex reactor composed of a central tungsten rod (internal electrode) surrounded internally by a grounded stainless steel cylinder (ground electrode). The internal electrode was connected to a regulated high voltage DC power that allows for both positive and negative DC operation. The high power supply delivers a maximum current of 3 mA and a maximum voltage of 30 kV. After corona discharge, the gases were immediately analyzed. Corona discharges were generated inside a cylindrical reactor with a volume of 0.5 liter. The corona discharge was sustained at 0.1 mA using negative or positive high voltage from the regulated DC power source (PS/EH30R03.0-DM, Glassman High Voltage Inc.). The total power deposited into the system was measured electrically according to the method described in Navarro-González *et al.* (1998). Electrical breakdown was found at 12.85 ± 1.62 kV for positive coronas and at 9.55 ± 1.65 kV for negative coronas.

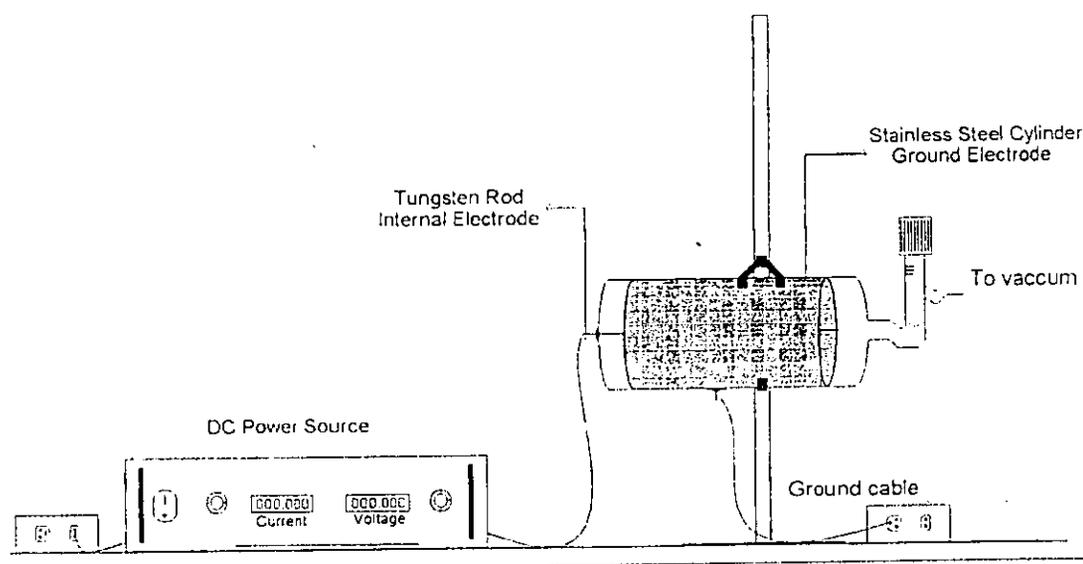


Figure 4. Experimental setup for the simulation of corona processes at the Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios.

After irradiation, the samples were immediately analyzed in a GC/FTIR/MS coupled system equipped with computerized data acquisition, analysis and database search capabilities. The gases were injected into the gas chromatograph by an automatic six-port gas-sampling valve with a gas loop of 2 ml. The column used was a 25 m \times 0.32 mm I.D. PoraPlot Q fused-silica with a 2.5 m particle trap. The chromatographic characteristics of this column has already been described by Do and Raulin (1989). The temperatures at the interfaces and in the FTIR flow cell were set at 250°C. The column program temperature was isothermal at 30°C for 4 min, and then a rate of 13°C min⁻¹ up to 240°C, and finally isothermal for 5.62 min. The carrier gas used was helium (chromatographic grade from Praxair, Inc.) with a flow of 1.2 ml min⁻¹.

Mass and infrared spectral database matches were confirmed by visual inspection. Selective ion monitoring was used to increase sensitivity of the products. The ions used were 15, 16, 26, 27, 29, 30, 41, 43, 51, 52, 54, 77, 78, and 91. Calibration curves were done for C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ and CH₃CN. To

estimate the yields of the other hydrocarbons and nitriles, it was assumed that their responses were similar to those of C_2H_6 and CH_3CN , respectively.

The chemical families identified after corona irradiation of a Titan's simulated atmosphere are hydrocarbons and nitriles. A total of 30 compounds that include saturated, unsaturated, methyl-ramified and cyclic hydrocarbons and saturated and methyl-ramified nitriles were detected. Their energy yields, in molecule J^{-1} , were calculated from the slopes of number of molecules vs energy plots. The compounds with the highest yields are: ethane $[(1.8 \pm 1.2) \times 10^{15}]$, propane $[(3.4 \pm 4) \times 10^{14}]$, butane $[(2.6 \pm 1.7) \times 10^{14}]$, hydrogen cyanide $[(2.5 \pm 1.9) \times 10^{14}]$, cyanogen $[(0.2 \pm 0.1) \times 10^{14}]$, and acetonitrile $[(1.4 \pm 0.5) \times 10^{14}]$. Other important compounds also produced in our experiments and currently detected in Titan's atmosphere include: ethylene $[(2.6 \pm 1.2) \times 10^{14}]$, and acetylene $[(4.8 \pm 2.6) \times 10^{14}]$. The rest of the products are: 2-methylpropane, 2,2-dimethylpropane, cyclopropane, propene, 2-methylpropene, 2-methylbutane, 2,2-dimethylbutane, 2,2,3-trimethylbutane, 1-butene, 2-butene, 2-methylbutene, n-pentane, 2-methylpentane, 3-methylpentane, 2,2-dimethylpentane, 2,3-dimethylpentane, 3,3-dimethylpentane, n-hexano, n-heptane, propanenitrile, 2-methylpropanenitrile, butanenitrile.

The production yields of most of the corona discharge products increase linearly with pressure. Figure 5 shows the effect for hydrogen cyanide in positive coronas. The maximum pressure used in this study was 1 bar but it would be interesting to extend this study to 1.5 bar, the surface pressure on Titan.

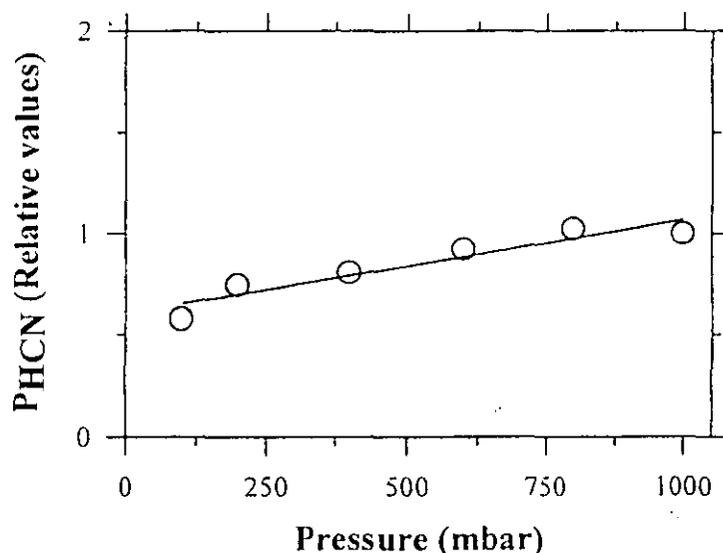


Figure 5. Effect of pressure for the formation of HCN in positive corona discharges. The production yields of HCN are relative to the value at 1 bar.

LIGHTNING DISCHARGE SIMULATION

The return stroke phase of a lightning flash was simulated in the laboratory by a hot plasma generated with a Q-switched Nd-YAG laser (see Figure 6). The energy dissipated per unit length in this laboratory simulated lightning was determined to be $\sim 5 \times 10^4 J m^{-1}$, in close agreement with that from natural lightning. The properties of this lightning simulation have been carefully evaluated (Sobral *et al.*, 2000). The laser delivers a beam of 1.06 μm photons with an energy of 600 mJ per pulse in 5-7 ns at 10 Hz. The beam was focused inside a 1 liter closed Pyrex flask with a plano-convex optical glass lens coated with an anti-reflecting film and obtaining a focal spot size of $\sim 9.7 \mu m$. The energy deposited into the system was determined by the difference between the input laser energy and that transmitted by the plasma, and was determined with a power and energy measurement system. About 15% of the input laser energy was transmitted by the laser at 1 bar. There was no detection of any reflected or scattered laser energy.

The analytical techniques for the identification and quantification of the products were the same as those described for corona discharges except that gas chromatograms were generated by the integration of all ions detected from 10 to 100 mass-to-charge units.

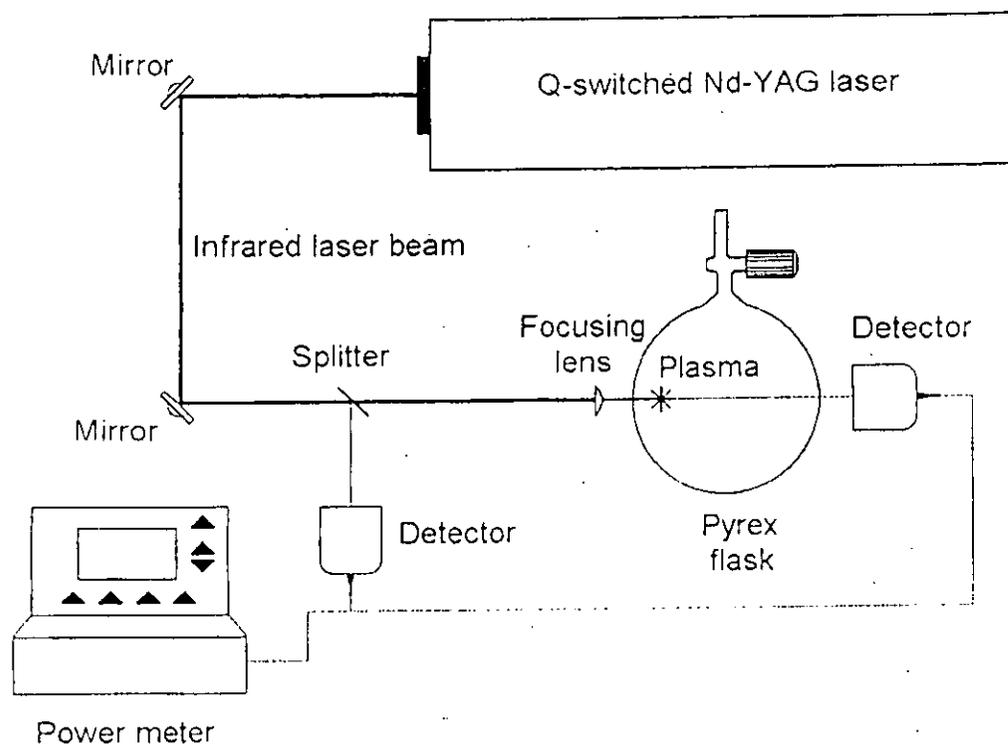


Figure 6. Experimental setup for the simulation of lightning processes at the Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios using a Nd-YAG laser.

A total of 24 compounds that include saturated linear and cyclic hydrocarbons, unsaturated linear, cyclic and aromatic hydrocarbons and nitriles were detected. The compounds with the highest yields are: ethyne and ethene $[(5.6 \pm 0.6) \times 10^{16}]$, ethane $[(2.5 \pm 0.3) \times 10^{15}]$, 1,2 propadiene + propyne $[(5.3 \pm 0.5) \times 10^{15}]$, 1-buten-3-yne $[(2.8 \pm 0.4) \times 10^{15}]$, butyne $[(7.6 \pm 0.6) \times 10^{14}]$, diacetylene $[(1.4 \pm 0.1) \times 10^{16}]$, benzene $[(2.1 \pm 0.2) \times 10^{15}]$, cyanogen $[(7.4 \pm 1.4) \times 10^{13}]$, hydrogen cyanide $[(2.7 \pm 0.4) \times 10^{16}]$, acetonitrile $[(2.0 \pm 0.5) \times 10^{15}]$, cyanoacetylene $[(2.1 \pm 0.5) \times 10^{15}]$, propanenitrile $[(7.2 \pm 1.4) \times 10^{14}]$. Other compounds identified but not quantified are: propane, propene, cyclopropane, 1,2 butadiene, 2-butyne, 2-methyl-1-buten-3-yne, 2-penten-4-yne, cyclopentadiene, methylbenzene, propenenitrile.

Figure 7 shows the effect on pressure on the production yield of hydrogen cyanide by the lightning simulation. At low pressure HCN is produced less efficiently reaching a maximum value at about 600 mbar and thereafter its yield does not change.

Based on thermodynamic equilibrium considerations, one can predict the mixing ratios of the chemical species formed in the lightning channel. Because of insufficient thermochemical data for several organic species larger than 3 carbon atoms, we only considered in our computations the following species: H, H₂, O, O₂, O₃, OH, H₂O, H₂O₂, C_g, C, CO, CO₂, CH, CH₂, CH₃, CH₄, CHO, HCHO, HCO₂H, CH₃OH, C₂, C₂H, C₂H₂, C₂H₃, C₂H₄, C₂H₅, C₂H₆, CH₃CHO, C₂H₅CHO, C₃H₈, C₃H₆, C₃H₄, C₂H₅OH, N, N₂, N₂O, NO, NO₂, CN, HCN, C₂N₂, CH₃CN, C₂H₅CN, CH₂CHCN, HC₃N, HOCN, NH, NH₂, NH₃, N₂H₄, CH₃NH₂, C₂H₅NH₂. Figure 8 shows the variation of the mixing ratios of C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, HCN, CH₃CN and HC₃N as a function of temperature. Several theoretical models of the lightning channel suggest that the freeze out temperature at which the equilibrium mixing

ratios are frozen out is between 2000 and 3000 K. We have estimated the freeze out temperature of HCN and C_2H_2 taking into account the $[HCN]/[C_2H_2]$ ratio as a function of the methane mixing ratio in the simulated Titan's atmosphere. Figure 9 shows these experimental ratios and compare them with a predicted value that best fit our experimental data. The freeze out temperatures are 1900 K and 1800 K for HCN and C_2H_2 , respectively. This is the first experimental study in that a chemical thermometer is developed to derive the temperature at which the equilibrium mixing ratios of chemical species freeze out in the lightning channel.

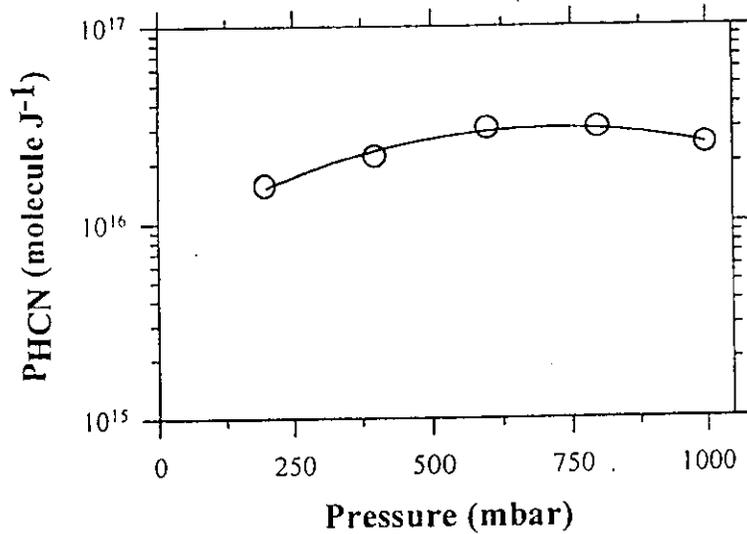


Figure 7. Effect of pressure for the formation of HCN in lightning discharges.

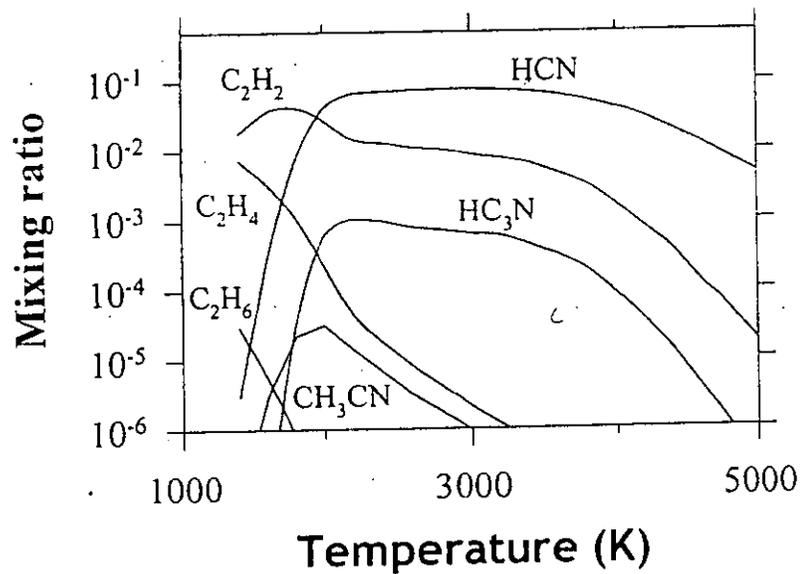


Figure 8. Thermochemical equilibrium mixing ratios of main hydrocarbons and nitriles predicted from a canonical Titan's (10% CH_4 in nitrogen at 1 bar) at various temperatures.

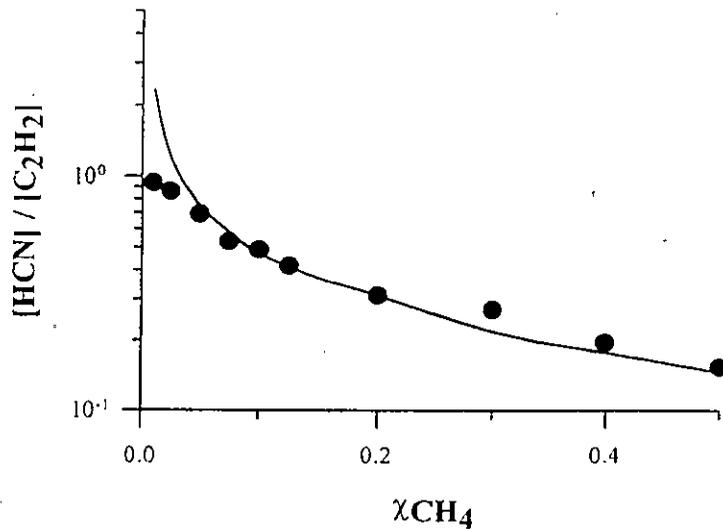


Figure 9. Use of the $[\text{HCN}]/[\text{C}_2\text{H}_2]$ ratio as a chemical thermometer to derive the freeze out temperature of HCN and C_2H_2 . The freeze out temperatures for HCN and C_2H_2 are 1900K and 1800 K, respectively.

ELECTRIC ENERGY AVAILABLE IN TITAN

Table 1 summarizes all previous attempts to estimate the electric activity in Titan's atmosphere. The first estimate of the power density available for lightning (p) in this satellite was offered by Borucki *et al.* (1984). Assuming that similar Earth-like atmospheric processes were to operate in Titan, these authors suggested that p could be calculated from the following equation:

$$p = \frac{1}{4} S F_S R_{LC} \quad (1)$$

where S is the Solar flux of 16 W m^{-2} at the mean Solar distance of Saturn (9.54 AU); F_S is the fraction of Solar energy actually converted into convection motion; and R_{LC} is the ratio of lightning to convection power density; the factor $\frac{1}{4}$ merely accounts for the fact that only this fraction of Titan's disk is illuminated by the Sun, whereas lightning activity may take place anywhere over its surface. It is unclear what value of R_{LC} should be used; therefore Borucki *et al.* (1984) assumed that R_{LC} might lie between the terrestrial (4×10^{-7}) and the Jovian (4×10^{-5}) values. Taking into account that about 25% of the Solar radiation was expected to reach the surface of Titan, F was chosen to be 0.25; hence the authors predicted that p can be expected to be $4 \times 10^{-6 \pm 1} \text{ W m}^{-2}$. McKay *et al.* (1991) have constrained the value of F to be of the order of 0.1 on the basis of a one-dimensional radiative convective model. Using this new figure, Grard *et al.* (1995, 1997) and Lorenz (1997) recomputed the value of p as $1.6 \times 10^{-6 \pm 1} \text{ W m}^{-2}$. As recognized by Borucki *et al.* (1984), the major uncertainty in this type of calculation is the choice of R_T since the atmospheres of Earth, Jupiter and Titan have distinctly different characteristics. Both Titan and Earth have a mostly nitrogen atmosphere of close density; however, Titan and the Earth differ in that the lower atmosphere of Titan is much colder and denser than the terrestrial atmosphere. Furthermore, the temperature gradient between the surface and the tropopause is approximately one-third smaller in Titan. Titan's atmosphere appears to contain no polarizable gas that would accept, bind and stabilize the

Table 1. Estimated power density available for Earth-like lightning activity on Titan

Method	P (W m ⁻²)	Reference
Relationship between convective energy and lightning activity.	4 × 10 ^{-6±1} 1.6 × 10 ^{-6±1}	Borucki <i>et al.</i> , 1984 Grard <i>et al.</i> , 1995; Grard, 1997; Lorenz, 1997
1-D Time-dependent thundercloud model	10 ⁻⁸ -10 ⁻⁷	Tokano <i>et al.</i> , 2001; Lammer <i>et al.</i> , 2001
Relationship between cloud coverage, convective energy and lightning activity	≤ 2 × 10 ^{-9±1}	This work
Observational constrains by Voyager 1	< 3 × 10 ⁻⁹	Desch and Kaiser, 1990

electrons produced by galactic cosmic ray and Saturnian magnetospheric electron interactions with the atmosphere. Jupiter and Earth are similar in that both contain cloud particles with high dielectric constants whereas Titan does not (Navarro-González and Ramírez, 1997).

An opportunity to search for evidence of lightning at Titan occurred during the Voyager 1 encounter with Saturn on November 12, 1980, when the spacecraft passed within 4.4×10^3 km of Titan's cloud tops. Because optically thick cloud and haze layers prevented lightning detection at optical wavelengths, Desch and Kaiser (1990) searched for lightning-radiated signals at radio wavelengths during about 1 hr of the closest encounter. Given the maximum ionosphere density of about 3×10^3 cm⁻³, lightning spherics should have been detectable above an observing frequency of 500 kHz. About 98% of Titan's surface was monitored during this interval and the instrument failed to detect any lightning-associated spherics. Based on the instrument's threshold, it was possible to infer that if lightning were to occur in Titan, its total energy per flash should be $\leq 10^6$ J, or about a thousand times weaker than that of a typical terrestrial thunderstorm lightning.

The likelihood of lightning activity in Titan's troposphere was been recently reexamined using a one-dimensional time-dependent thundercloud model by Tokano *et al.* (2001). According to their model, Titan's thunderclouds may be quite rare because of the difficulty of methane nucleation and low convection energy, but once moist convection is triggered, a massive cloud containing slowly falling solid and liquid methane particles may be expected. Cloud particles would rapidly attach a large fraction of tropospheric free-electrons and generate a temporary electric field of about 2×10^6 V m⁻¹, which would be sufficient to initiate a 20 km long negative cloud-to-ground lightning composed of 1 or 2 return-strokes (Tokano *et al.*, 2001; Lammer *et al.*, 2001). In these calculations it was assumed that the flash rate (f) for Titan was less than 1 flash hr⁻¹ (Lammer *et al.*, 2001), and that the total energy per flash (E_F) is 1×10^9 J. From these considerations p can be estimated from the following expression:

$$p = E_F f / (\pi r^2) \quad (2)$$

where r is the radius of Titan. The value of p is calculated to vary from 10^{-8} to 10^{-7} W m².

The presence of a hurricane-sized cloud system at a relatively low altitude (15 ± 10 km) and at low latitudes covering about 9% of Titan's surface was discovered on September 4 and 5, 1995 (Griffith *et al.*, 1998). Subsequent observations revealed the daily presence of sparse clouds residing at a constant altitude of ~ 27 km and covering $\sim 0.5\%$ of Titan's disk (Griffith *et al.*, 2000). These daily clouds dissipated in a couple of hours suggesting the presence of methane rain. If lightning activity does occur in Titan's

troposphere, it must be associated to such clouds as it occurs on the Earth. Cloud coverage is strongly correlated to lightning activity (Price, 2000). Hence the expression derived by Borucki *et al.* (1984), for the power density available for lightning in Titan, can be rewritten as a first order approximation as:

$$p = \frac{1}{4} S F_S F_C R L C \quad (3)$$

where F_C is the fraction of cloud coverage. This new estimate results in $\leq 2 \times 10^{21}$ W m⁻² of electric energy available for chemical synthesis in Titan's atmosphere. If all this energy would be dissipated as corona discharges, HCN would be produced at a rate of about 10^{21} g yr⁻¹. In contrast if all this energy would be dissipated as lightning discharge, HCN would be produced at a rate of about 10^{11} g yr⁻¹. Consequently, corona discharges, if produced in Titan's atmosphere, are less efficient. A new possibility to detect lightning in Titan will arise towards the end of the year 2004, when the Huygens probe will perform its 2.5 hr descent into Titan's atmosphere and will do *in situ* measurements of atmospheric electricity, lightning activity and chemical composition of the atmosphere.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by grants from the National Autonomous University of Mexico (DGAPA-IN102796), the National Council of Science and Technology of Mexico (CONACyT 32531-T), and ECOS/CONACyT-SEP-ANNUIES (M97U01).

REFERENCES

- Borucki, W.J., C.P. McKay and R.C. Whitten, Possible production by lightning of aerosols and trace gases in Titan's atmosphere, *Icarus* **60**, 260-273, 1984.
- Caranti, J.M., and A.J. Illingworth, Surface Potential of Ice in Thunderstorm Electrification, *Nature*, **284**, 44-46, 1980.
- Chyba, C. and C. Sagan. Electrical Energy Sources for Organic Synthesis on the Early Earth, *Origins Life Evol. Biosph.* **21**, 3-17, 1991.
- Clarke, D. and J. Ferris, Chemical Evolution in the Atmosphere of Titan: Comparison to the Prebiotic Earth, *Origins Life Evol. Biosph.*, **27**, 249-262, 1997.
- Crabb, J.A. and J. Latham, Corona from Colliding drops as a Possible Mechanism for the Triggering of Lightning, *Quart. J. Roy. Soc.*, **100**, 191-196, 1974.
- Desch, M.D. and M.L. Kaiser, Upper limit set for level of lightning activity on Titan, *Nature* **343**, 442-444, 1990.
- Do, L., and F. Raulin, Gas Chromatography of Titan's Atmosphere. I. Analysis of Low-Molecular Weight Hydrocarbons and Nitriles with a Poraplot Q Porous Polymer Coated Open-Tubular Capillary Column, *J. Chromatogr.*, **481**, 45-54, 1989.
- Grard, R., H. Svedhem, V. Brown, P. Falkner, and M. Hamelin, An Experimental Investigation of Atmospheric Electricity and Lightning Activity to be Performed during the descent of the Huygens Probe onto Titan, *J. Atmos. Terrestrial Phys.* **57**, 575-585, 1995.
- Grard, R., Atmospheric electricity and lightning activity models for Titan, in *Huygens: Science, Payload and Mission*, European Space Agency SP-1177, 257-263, 1997.
- Griffith, C.A., T. Owen, G.A. Miller, and T. Geballe, Transient clouds in Titan's lower atmosphere, *Nature* **395**, 575-578, 1998.
- Griffith, C.A., J.L. Hall, and T.R. Geballe, Detection of daily clouds on Titan, *Science* **290**, 509-513, 2000.
- Lammer, H., T. Tokano, T. Fischer, G. and Stumptner, W., Lightning activity on Titan: Can Cassini detect it?, *Planet. Space Sci.* (in press).

- Latham, J. and I.M. Stromberg, Point-discharge, *Lightning*, Vol. 1, edited by R.H. Golde, pp 99-117. Academic Press, London. 1977.
- Lhermitte, R., and E. Williams, Cloud Electrification, *Rev. Geophys Space Res.* **21**, 984-992, 1983.
- Lorenz, R.D., Lightning and Triboelectric charging Hazard Assessment for the Huygens Probe, in *Huygens: Science, Payload and Mission*, European Space Agency SP-1177, 265-270, 1997.
- McKay, C.P., J.B. Pollack, and R. Courtin, The greenhouse and antigreenhouse effects on Titan, *Science* **253**, 1118-1121, 1991.
- Navarro-González, R. and S.I. Ramírez, Corona discharge of Titan's troposphere, *Adv. Space Res.* **19(7)**, 1121-1133, 1997.
- Navarro-González, R., A. Romero and Y. Honda, Power Measurements of Spark Discharge Experiments, *Origins Life Evol. Biosphere* **28**, 131-153, 1998.
- Price, C., Evidence for link between global lightning activity and upper tropospheric water vapour, *Nature* **406**, 290-293, 2000.
- Raulin, F., D. Mourey, G. Toupance, Organic syntheses from CH₄-N₂ atmospheres: Implications for Titan, *Origins Life* **12**, 267-279, 1982.
- Reynolds, S.E., M. Brooks, and M.F. Gourley, Thunderstorm charge Separation, *J. Meteorol.* **14**, 426-436, 1957.
- Russell, C.T., Planetary Lightning, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **21**, 43-87, 1993.
- Sartor, J.D., The Role of Particle Interactions in the Distribution of Electricity in Thunderstorms, *J. Atmos. Sci.* **24**, 601-615, 1967.
- Sobral, H., M. Villagran-Muniz., R. Navarro-González, and A.C. Raga, Temporal evolution of the shock wave and hot core air in laser induced plasma, *Appl. Phys. Lett.* **77(20)**, 3158-3160, 2000.
- Takahashi, T., Riming Electrification of Charge Generation in thunderstorms, *J. Atmos. Sci.* **35**, 1536-1548, 1978.
- Tokano, T., G.J. Molina-Cuberos, H. Lammer, and W. Stumtner, Modelling of thunderclouds and lightning generation on Titan, *Planet. Space Sci.* (in press).
- Uman, M.A., *The Lightning Discharge*, Academic Press Inc., 377 pp., Orlando, FL, 1987.
- Vonnegut, B., Possible Mechanism for the Formation of Thunderstorm Electricity, *Bull. Am. Meteorol. Soc.* **34**, 378-381, 1953.