

**UNIVERSIDAD CENTRAL "MARTA ABREU" DE LAS VILLAS  
FACULTAD DE MATEMÁTICA, FÍSICA Y COMPUTACIÓN  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**



## **Trabajo de Diploma**

# **Dinámica del ozono bajo la influencia de sprites**

**Autor: Luis Daniel Prieto Torna**

**Tutor: Dr.C. José Enrique Nieto Sánchez**

**Cotutor: Dr.C. Osmel Martín González**

**Santa Clara**

**2017**

**"Año 59 de la Revolución"**

# *Dedicatoria*

*A mi madre, por su amor infinito.*

*A Neilyn por todo su amor y cariño durante todos estos años.*

*A mis dos padres por su apoyo y ejemplo.*

# *Agradecimientos*

*A mis padres por su amor, su ejemplo y su dedicación.*

*A mi novia Neilyn por amarme tanto y hacerme muy feliz.*

*A mis tutores Nieto y Osmel por su invaluable ayuda durante la investigación.*

*A toda mi familia por su apoyo.*

*A Clarita por su atención y cariño.*

*A Mireya y Fidel por su acogida dentro de su familia.*

*A Magalis, Heriberto, Mireibys y Marcelino con los cuales tengo una deuda de gratitud.*

*A mis dos amigos Neorge y Yoel por su amistad incondicional.*

*A todos mis profesores por brindarme sus conocimientos.*

*A todos mis compañeros de clase, por las alegrías y por los momentos vividos juntos, porque han hecho de estos cinco años un camino agradable y lleno de aprendizajes.*

## Resumen

En la presente investigación se crea un modelo matemático que permite describir la dinámica de las concentraciones de ozono y los principales óxidos nitrosos que afectan su comportamiento en la mesosfera debido a un sprite. Para ello se consideran dos ecuaciones cinéticas de las reacciones químicas del ciclo de Chapman del ozono y dos ecuaciones del ciclo catalítico de destrucción del ozono por parte del NO y del NO<sub>2</sub>. Se implementa el modelo en el software Wolfram Mathematica 9.0 obteniéndose que al considerar una aproximación estacionaria el ozono tiene un incremento de hasta un 20% en aproximadamente 100 segundos después del sprite, pero al transcurrir 25 días desciende hasta los valores normales en la mesosfera. Mientras que una modelación dinámica, en la que se incluye la influencia solar, muestra un incremento de hasta un 64% del ozono, descendiendo hasta los valores normales en aproximadamente 20 días. Otro resultado es que el NO no presenta variaciones, pero el NO<sub>2</sub> se incrementa un 10% hasta que se mantiene estable a los 25 días después del evento. Por último, se hace una comparación entre un sprite en condiciones de mediodía y otro de medianoche, resultando que a pesar de tener un comportamiento similar hay una diferencia en las concentraciones de ozono, siendo el diurno un 6% mayor.

Palabras claves: Sprites, dinámica del ozono, óxidos nitrosos.

## **Abstract**

In the present research a mathematical model is created which allows to describe the dynamics of ozone and the main nitrous oxides that affect its behavior in the mesosphere due to a single sprite. To do so, we consider two kinetic equations from chemical reactions of the Chapman cycle of ozone and two equations from the catalytic cycle of ozone destruction by NO and NO<sub>2</sub>. The model is implemented in Wolfram Mathematica 9.0, obtaining that when considering a stationary approach, ozone has an increase of up to 20% in approximately 100 seconds after the sprite. After 25 days, it descends to the normal values in the mesosphere. On the other hand, a dynamic modeling that includes the solar influence shows an increase of up to 64% of the ozone, decreasing to normal values in approximately 20 days. Another result is that NO has no variations, but NO<sub>2</sub> increases by 10% until it is stable 25 days after the event. Finally, a comparison is made between a sprite in midday conditions and a midnight one, resulting that despite having a similar behavior there is a difference in ozone concentrations, with daytime being 6% higher.

Keywords: Sprites, Ozone dynamics, Nitrous oxides.

# Índice

Introducción .....	1
Capítulo I .....	6
1.1 La atmósfera terrestre .....	6
1.2 Sprites y su influencia sobre la química atmosférica .....	11
1.3 Propiedades y dinámica del Ozono .....	17
Capítulo II. Materiales y métodos .....	23
2.1 Ecuaciones cinéticas del ciclo de Chapman .....	23
2.2 Ecuaciones cinéticas de los óxidos de nitrógeno .....	25
2.3 Modelo General .....	27
Capítulo III: Análisis de los resultados .....	29
3.1 Impacto sobre la química atmosférica en condiciones estacionarias.....	29
3.2 Estudio en condiciones dinámicas: Influencia solar.....	31
3.2.1 Comparación entre el impacto de un sprite diurno y uno nocturno .....	33
Conclusiones .....	35
Recomendaciones .....	36
Referencias bibliográficas .....	37

## **Introducción**

Una de las problemáticas más grandes que afectan a la humanidad en estos tiempos constituye, sin duda alguna, el agotamiento de la capa de ozono. Desde mediados de la década de 1970 la comunidad científica internacional tiene pruebas de su progresivo deterioro. El equilibrio del ozono se ha mantenido durante miles de años y es solo hasta hace unos años con la llegada de la era industrial que se ha roto. Esto es provocado por la emisión a la atmósfera de sustancias agotadoras. El descubrimiento en 1984 del agujero de la capa de ozono en la Antártida nos alertó hasta qué punto la acción humana estaba transformando la dinámica de la atmósfera y los efectos que esto puede producir.

Es de vital importancia la recuperación de esta capa para la vida en el planeta. Esto constituye un problema social al cual se enfrentan los gobiernos, la comunidad científica internacional y toda la población en general. La principal razón que impulsa este trabajo es la construcción de conocimientos relacionados a esta problemática y las soluciones viables que se puedan promover.

Varios fenómenos naturales afectan la distribución del ozono en la atmósfera media que a su vez inducen un grado de variabilidad en la atmósfera y el clima. El ciclo estacional causa cambios por encima del 30% en el total de ozono a altas latitudes. Las variaciones graduales producidas por el ciclo solar y El Niño inducen cambios en un pequeño por ciento del ozono estratosférico. Clorofluorocarbonos antropogénicos llevan al agotamiento del ozono en la estratósfera baja y al llamado agujero de ozono en la primavera polar del sur. Además de los cambios cíclicos, procesos impulsivos como los eventos de protones solares extensos llevan a agrandes reducciones esporádicas del ozono en las regiones polares (Wayne, 2000). Recientemente, se ha prestado atención creciente al posible impacto químico de los eventos transitorios luminosos TLEs, por sus siglas en inglés, los cuales son descargas eléctricas que ocurren en la atmósfera media en coincidencia con grandes tormentas eléctricas (Neubert et al., 2003, 2008).

Es de gran interés para la comunidad científica internacional conocer el efecto de los TLEs sobre la dinámica del ozono atmosférico. Estudios recientes como (Enell et al., 2008; Arnone et al., 2008; Rodger et al., 2008; Gordillo, 2008) presentan como resultados que el comportamiento del ozono bajo la influencia de sprites, un tipo de TLE caracterizado por ser un plasma débilmente ionizado (Gordillo, 2008), es despreciable a escalas globales. Cabe mencionar que estos trabajos no consideran el ciclo de Chapman, que rige la dinámica del ozono en sus modelos. Esto es debido a que la mayoría de las investigaciones publicadas se enfocan en condiciones nocturnas, ya que durante el día la conductividad en la ionosfera es significativamente más alta que por la noche y la ruptura convencional es prevenida a alturas de la mesosfera. Como la densidad atmosférica es más alta, son requeridos campos eléctricos más grandes para causar la ruptura del aire y que se ocasione un sprite.

Adicionalmente, los sprites que ocurren en la atmósfera iluminada por la luz del Sol son muy difíciles de observar por dispositivos ópticos. Según (Winkler y Notholt, 2014) hasta esa fecha solo se habían publicado tres informes sobre sprites diurnos. Todos ellos descubiertos por métodos no ópticos: (Stanley et al., 2000) descubrió tres sprites diurnos por su emisión en la banda de frecuencias electromagnéticas extremadamente baja. (Farges et al., 2005) descubrió señales de infrasonidos de tres sprites diurnos. (Kumar et al., 2008) midió perturbaciones electromagnéticas en un régimen de frecuencias muy bajo durante el día, relacionándolos tentativamente a eventos como sprites o ELVES (Emission of Light and Very Low Frequency perturbations from Electromagnetic Pulse Sources). Todos estos eventos ocurrieron dentro de unas horas después de la salida del sol, o unas horas antes del ocaso.

En investigaciones sobre sprites diurnos como (Hiraki et al., 2004; Evtushenko y Mareev, 2011; Winkler y Notholt, 2014), trabajan con una gran cantidad de reacciones fotoquímicas pero no con el ciclo de Chapman en sí. En un reciente trabajo (Barrios, 2016) dio como resultado el aumento del ozono acoplando el ciclo de Chapman a las reacciones de captura disociativa e ionización por impacto electrónico en un modelo de plasma físico. Sin embargo, el modelo creado es muy pobre en cuanto a la cantidad de reacciones escogidas: sólo se

tuvo en cuenta una ecuación para el oxígeno, una para el ozono y otra para los electrones.

Estas investigaciones crean la situación problemática que motiva esta tesis la cual reside en la necesidad de conocer cómo se comporta el ozono mesosférico bajo la influencia de sprites. Ya que es de interés para la comunidad científica internacional saber si hay fenómenos naturales de nuestra atmósfera planetaria que intervengan significativamente en la dinámica del ozono mesosférico.

El objeto de la investigación es la influencia climática de los sprites con énfasis en la química atmosférica y en particular sobre el ozono.

El campo de acción es la atmósfera terrestre con interacción de sus diferentes capas.

Atendiendo a la situación problemática el problema científico queda determinado en cómo se comportan las concentraciones de ozono bajo la influencia de sprites a alturas de 40 a 90 kilómetros.

Para dar solución a este problema se pretende crear un modelo similar al de Barrios en el 2016, pero abarcando una mayor cantidad de reacciones químicas. Las reacciones tomadas implican al nitrógeno por ser elemento mayoritario en la atmósfera. A los óxidos de nitrógeno ya que su dinámica es fuertemente influenciada por los sprites y estos desempeñan un papel clave en la formación del ozono (Gordillo, 2008). Además, el modelo pretende abarcar alturas comprendidas entre los 40 y 90 kilómetros. Para lograr esto, se tomarán las ecuaciones cinéticas de las velocidades de las reacciones químicas que sean seleccionadas, ajustándolas a las condiciones necesarias mediante las constantes cinéticas de sus respectivas reacciones. Después se desea implementar computacionalmente el modelo creado.

### Objetivo general

Crear un modelo para predecir los cambios que sufre la dinámica del ozono mesosférico bajo la influencia de sprites.

### Objetivos específicos

1. Determinar los fundamentos teóricos y metodológicos de la influencia de los sprites sobre el ozono.
2. Diseñar un modelo del comportamiento del ozono bajo la influencia de sprites.
3. Implementar computacionalmente el modelo en el software Wolfram Mathematica.

La hipótesis de la investigación radica en que si se acopla el ciclo de Chapman a las principales reacciones que implican los óxidos de nitrógeno se puede crear un modelo que amplíe los conocimientos sobre la dinámica del ozono a alturas de 40 a 90 kilómetros. También se toma por hipótesis que es posible implementar computacionalmente dicho modelo.

El aporte científico se encuentra en la creación de un nuevo modelo que describe de forma más ampliada los cambios en la dinámica del ozono bajo la influencia de sprites. Esto es de gran importancia ya que nos acerca cada vez más a la realidad del fenómeno investigado. Otro aporte de la investigación es la resolución de forma numérica del sistema de ecuaciones del modelo en el software Wolfram Mathematica, lo que permite conocer el comportamiento de las especies químicas consideradas, potenciando futuras investigaciones.

La investigación quedó estructurada en tres capítulos:

En el Capítulo I se realiza un estudio teórico del problema investigado. Este capítulo está estructurado en tres epígrafes en los que se definen las ideas y conceptos necesarios para proponer el modelo. En el epígrafe 1 se realiza un estudio sobre la atmósfera terrestre. En el segundo se abordan los sprites y la influencia de estos sobre la química atmosférica. En el tercer epígrafe se investigan las propiedades que tiene el ozono y los mecanismos que rigen su dinámica.

En el Capítulo II se describe y se implementa la metodología para la creación del modelo. Este capítulo está estructurado en 3 epígrafes, en los cuales se modela el ciclo de Chapman así como el ciclo catalítico de destrucción del ozono por parte del NO y del NO<sub>2</sub> y se presenta el modelo general.

En el tercer capítulo se muestran los mecanismos numéricos, matemáticos y computacionales necesarios para la obtención de los resultados del modelo. Además se analizan los resultados alcanzados.

Consecutivamente se exponen las conclusiones, recomendaciones y referencias bibliográficas.

## Capítulo I

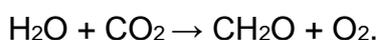
En este capítulo se hace un estudio teórico donde se proponen conceptos básicos sobre la atmósfera terrestre y los sprites. Se tiene en cuenta la influencia de estos fenómenos sobre las especies y reacciones químicas presentes en un rango de altura de 40 a 90 kilómetros, en especial sobre el ozono. Además se estudian las propiedades y los principales mecanismos que rigen la dinámica del ozono.

### 1.1 La atmósfera terrestre

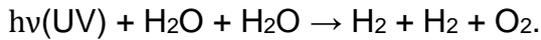
La atmósfera es una capa gaseosa que rodea algunos planetas y otros cuerpos celestes, siendo la capa más externa y menos densa por su constitución química. La atmósfera de la Tierra está constituida por una mezcla de gases llamada aire y presenta en su composición nitrógeno, oxígeno, y algunos componentes menores como el dióxido de carbono (necesario para la fotosíntesis), y vapor de agua cuya condensación lleva a la precipitación y así los suministros de agua dulce. Adquiere su color azul característico debido a la dispersión de Rayleigh de la luz del Sol por las moléculas aéreas (Parra, 2015).

La atmósfera primitiva estaba compuesta probablemente de los gases comunes del sistema solar Hidrógeno (H) y Helio (He). Debido a su peso atómico bajo estas especies químicas ligeras fueron perdidas al espacio. Con el aumento de la masa de la Tierra, que generó un aumento de la gravedad, estas especies químicas y otras más pesadas como vapor de agua, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub> producidas por la incesante actividad volcánica y el enfriamiento del magma, fueron retenidas. El enfriamiento de la atmósfera primitiva permitió la condensación y precipitación del vapor de agua para formar los océanos, donde una porción de CO<sub>2</sub> fue precipitada y disuelta. Además, algunos gases y H<sub>2</sub>O tuvieron procedencia externa debida principalmente al impacto de cometas.

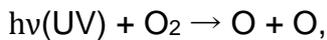
Según (Parra, 2015) entre 2500 y 2000 millones de años atrás, el oxígeno libre emergió a la atmósfera debido a los primeros organismos fotosintéticos. Estas bacterias anaeróbicas (cianobacterias) comenzaron a producir O<sub>2</sub> en el océano a través de la reacción fotosintética:



Otra posible fuente de oxígeno pudo haber sido la fotodisociación del hidrógeno por radiación ultravioleta (UV):



El oxígeno presente en la atmósfera primitiva se consumió inicialmente en la oxidación de rocas, sin embargo, hace 600 millones de años, el nivel de  $\text{O}_2$  había alcanzado entre 1-10% de los valores presentes. Esta cantidad era el suficiente para formar la capa de ozono en la estratosfera a través de las reacciones:



La creación de la capa de ozono permitió los organismos vivientes prosperar en la superficie del océano y, eventualmente, ir a la tierra (hace 400 millones de años). Los cambios subsecuentes en la atmósfera consisten principalmente en las variaciones en la concentración de  $\text{CO}_2$  relacionada a las glaciaciones, la existencia de la biosfera y la actividad humana [Wallace y Hobbs, 2006].

La atmósfera se puede dividir en varias regiones, las cuales normalmente se clasifican según su composición o temperatura. La composición varía según la altura, ya que las distintas moléculas serán más o menos atraídas por la Tierra dependiendo de su peso molecular. Las moléculas más pesadas se acumulan en la parte de la atmósfera más cercana al suelo, mientras que las moléculas más ligeras se encuentran en zonas más altas de la atmósfera (Rodríguez, 2012).

En los primeros 100 kilómetros desde la superficie tenemos a la Homosfera, la cual tiene una proporción constante y uniforme de  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ . En la siguiente tabla se muestran los principales constituyentes de esta capa.

Tabla 1. Composición de la atmósfera de la Tierra por debajo de los 100 km (Wallace and Hobbs, 2006).

Constituyente	Peso molecular	Contenido
Nitrógeno (N <sub>2</sub> )	28,013	78,08%
Oxígeno (O <sub>2</sub> )	32,00	20,95%
Argón (Ar)	39,95	0,93%
Vapor de agua (H <sub>2</sub> O)	18,02	0-5%
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	44,01	380 ppm
Neón (Ne)	20,18	18 ppm
Helio (He)	4,00	5 ppm
Metano (CH <sub>4</sub> )	16,04	1,75 ppm
Kriptón (Kr)	83,8	1 ppm
Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	2,02	0,5 ppm
Óxido nitroso (N <sub>2</sub> O)	56,03	0,3 ppm
Ozono (O <sub>3</sub> )	48,00	0-0,1 ppm

A continuación le sigue la Heterosfera desde los 100 kilómetros hasta el límite superior de la atmósfera, unos 10000 kilómetros. Particularmente en esta región, las moléculas más ligeras pueden escapar al espacio exterior al disminuir la atracción gravitacional sobre ellas. Aquí la composición no es uniforme, formándose diversas capas que pueden ser diferenciadas de acuerdo al gas componente predominante:

- a) 80-400 kilómetros - capa de nitrógeno molecular,
- b) 400-1100 kilómetros - capa de oxígeno atómico,
- c) 1100-3500 kilómetros - capa de helio,
- d) 3500-10000 kilómetros - capa de hidrógeno.

Usando como criterio la temperatura y sus variaciones con respecto a la altura, la atmósfera de la Tierra puede ser dividida en un conjunto de capas horizontales que desde el fondo hasta la cima son las siguientes.

Troposfera: es la capa más baja de la atmósfera, contiene aproximadamente el 75% de la masa total atmosférica; esto tiene su explicación a consecuencia de la fuerza gravitatoria que ejerce el planeta sobre las partículas atmosféricas, lo cual implica una gran concentración en los niveles inferiores de las partículas

más masivas, y a su vez un impedimento al descenso de las partículas más livianas que permanecen flotando a consecuencia de la presión. Su espesor alcanza desde la superficie terrestre (tanto terrestre como acuática o marina) hasta una altura variable entre los 6 km en las zonas polares y los 18 ó 20 kilómetros en la zona intertropical. Mientras se asciende se puede observar que la temperatura promedio desciende a una proporción de  $6,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  por kilómetro. Esto sucede así porque la atmósfera es calentada principalmente debido a la transferencia de calor desde la superficie, por consiguiente, la temperatura disminuye con la altura en la troposfera, excepto en los casos de la inversión térmica. Además, la presión disminuye también con la altura lo que significa que el aire se expande enfriándose.

El límite superior de la troposfera se llama tropopausa y es la zona de transición entre la troposfera y la estratosfera, situada entre unos 9 kilómetros de altura (polos) y los 17 (en el ecuador). Marca el límite superior de la troposfera, donde la temperatura alcanza un valor mínimo de  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  y detiene su disminución (Parra, 2015).

Estratosfera: comienza a partir de la tropopausa y se caracteriza por el incremento directo de la temperatura con la altura. En la parte más baja la temperatura se mantiene constante según ascendemos. Sin embargo, este comportamiento cambia paulatinamente, debido a la ocurrencia de varias reacciones fotoquímicas, transformándose la energía electromagnética en energía térmica, incrementándose consecuentemente la temperatura. Así, a unos 45 kilómetros de altura, la temperatura vuelve a tener valores máximos (Sánchez y Quintana, 2012). La presencia de  $\text{O}_3$  y  $\text{O}_2$  en la estratosfera absorben la radiación ultravioleta del Sol y emiten radiación en infrarrojo provocando un calentamiento en la región. En esta capa se encuentra la mayoría del ozono de la atmósfera, concentrada entre los 20 y 25 kilómetros de altura (ozonósfera). El nombre de estratosfera obedece a que está dispuesta en capas más o menos horizontales o estratos, ya que no hay circulación vertical, sin embargo los flujos horizontales pueden alcanzar los 200 km/h. Estos vientos horizontales facilitan el esparcimiento global de cualquier

sustancia que alcance la estratosfera, esta es una de las causas del agotamiento del ozono por los clorofluorocarbonos (CFCs).

La estratosfera llega hasta un límite superior llamado estratopausa que se sitúa a los 50 kilómetros de altura. En esta región hay un punto de inflexión de la temperatura y el gradiente de esta con respecto a la altura vuelve a invertirse.

Mesosfera: se encuentra entre los 50 y 90 kilómetros y se caracteriza por una disminución de la temperatura desde los 0 °C en su límite inferior hasta los -90 °C en el superior, lo que la convierte en la capa más fría de la atmósfera. Esto es debido a que la concentración de ozono a los 50 kilómetros es máxima para esa región y disminuye conforme se gana en altura. En esta región es en la que se observan las nubes de cristal de hielo noctulescentes y los sprites (asociados a los rayos). La mesosfera contiene solamente el 0,1% del total de la masa de la atmósfera. Con una densidad tan baja los aeroplanos y los globos meteorológicos no pueden alcanzarla, pero a su vez esta densidad es demasiada para los satélites. Debido a su acceso tan difícil, la mesosfera no se conoce bien y por esa razón es llamada a veces “la ignorosfera”. A pesar de su baja masa, es una capa muy importante debido a la existencia de flujos turbulentos, las ondas atmosféricas así como la ionización y reacciones químicas que tienen lugar en ella.

En el límite superior de la mesosfera se encuentra la mesopausa, que determina el límite entre una atmósfera con masa molecular constante de otra donde predomina la difusión molecular. En la mesopausa tienen lugar las reacciones de quimioluminiscencia y aeroluminiscencia.

Ionosfera: El ionosfera se extiende desde la mesopausa (~90 km) hasta la termopausa entre 600-800 km de altura donde empieza la exosfera. A veces, a la ionosfera también se le llama termosfera debido a los intervalos de coincidencia de ambas capas. El término termosfera se basa simplemente en el perfil de temperatura vertical mientras el criterio designando la ionosfera se refiere a la presencia notable de iones. En esta capa las densidades son sumamente bajas y los gases no están bien mezclados, siendo su masa inferior al 0,1% de la atmósfera. Está compuesta principalmente por nitrógeno

molecular y atómico y oxígeno hasta aproximadamente 200 kilómetros de altura, mientras que por encima de los 200 kilómetros la especie química predominante es oxígeno atómico. Debido a la absorción solar ultravioleta del oxígeno molecular y atómico, la temperatura alcanza valores de aproximadamente 1500 °C. Entre las propiedades de la ionosfera, encontramos que los gases atmosféricos son tan tenues que se pueden encontrar electrones libres e iones positivos, estas cargas se separan por la acción de las radiaciones de alta energía provenientes del Sol. Posee por lo tanto propiedades de un gas tenue y de un plasma. Además esta capa contribuye esencialmente en la reflexión de las ondas de radio emitidas desde la superficie terrestre, lo que posibilita que éstas puedan viajar grandes distancias sobre la Tierra gracias a los iones presentes. Además, en esta capa se desintegran la mayoría de meteoroides, a una altura entre 90 y 110 km, debido al rozamiento con el aire y dan lugar a meteoros o estrellas fugaces. En las regiones polares del planeta, las partículas cargadas traídas por el viento solar, son atrapadas por los campos magnéticos terrestres, incidiendo sobre las zonas superiores de esta capa. Lo que da lugar a un fenómeno en forma de brillo o luminiscencia, que aparece en el cielo nocturno llamado auroras, que pueden ser boreales y australes (Pasko, 2010).

## **1.2 Sprites y su influencia sobre la química atmosférica**

Los Eventos Luminosos Transitorios (TLEs según sus siglas inglesas: Transient Luminous Events), son destellos ópticos a gran escala que tienen lugar a alturas que van desde aproximadamente 50 a 90 kilómetros, es decir, ellos ocurren a alturas estratosféricas y mesosféricas y se originan como consecuencia de la actividad eléctrica en las tormentas subyacentes como predijo Wilson en 1925. El razonamiento desarrollado por él fue el siguiente: a medida que se asciende en la atmósfera la densidad del aire disminuye; un electrón desligado sufre cada vez menos colisiones y gana más fácilmente energía de un campo eléctrico dado. El campo eléctrico creado por la carga en una nube disminuye lentamente con la altura en tanto que la densidad atmosférica decae mucho más rápido (exponencialmente). Por tanto, existirá una altura a la que un electrón libre gane tan fácilmente energía del campo eléctrico que al impactar con una molécula le arranque un nuevo electrón. La

avalancha resultante multiplica rápidamente el número de electrones libres e inicia una descarga eléctrica (Luque et al., 2010).

A pesar de la predicción de Wilson no fue hasta mucho tiempo después, cuando un grupo de investigadores de la Universidad de Minnesota, dirigidos por John R. Winckler, en julio de 1989 probaba una cámara que iba a ser instalada en un cohete para investigar la atmósfera por azar apuntaron la cámara a un punto del cielo sin dar importancia a que bajo él, en el horizonte, se vislumbraban las nubes de una tormenta cientos de kilómetros al norte (Franz et al., 1990). Los fotogramas de su grabación iniciaron una línea de investigación que ha cambiado radicalmente la visión de la mesosfera, antes tenida por una capa más bien inerte y carente de fenómenos físicos relevantes. Lo que ha contribuido al conocimiento de fenómenos a menores alturas, que tienen su origen en este tipo de eventos momentáneos (Gordillo et al., 2011).

Los sprites son uno de los TLE más comúnmente observados. De hecho, el primer TLE detectado en 1989 fue un Sprite que, en esencia, es una enorme descarga eléctrica producida poco después de rayos nube-suelo positivos y que, en primera aproximación, se genera a una determinada altura en la que el campo de ruptura dieléctrica del aire se hace igual al campo electrostático asociado a las cargas positivas acumuladas en grandes nubes de tormenta. Los sprites suelen cubrir alturas comprendidas entre los 85 km y los 40-45 kilómetros siendo habitual observar en ellos una parte superior (por encima de los 70 kilómetros) caracterizada por su aspecto y emisión óptica difusa (glow-like discharge) y por una región inferior (por debajo de 70 kilómetros aproximadamente) donde presenta una estructura de descarga filamentosa (streamer-like) como se muestra en la figura 1. Las emisiones visibles de los sprites se encuentran fundamentalmente en el rojo, aunque también en el azul como consecuencia de la desexcitación radiativa del primer y segundo sistema positivo del nitrógeno molecular, respectivamente (Gordillo et al., 2011).

Desde las primeras observaciones confirmadas numerosas teorías de sprites se han desarrollado, ejemplos de algunos modelos son (Pasko et al., 1995, 1996a,b, 1997a,b, 1998), (Milikh et al., 1995, 1998a,b), (Fernsler y Rowland, 1996), (Taranenko y Roussel-Dupre, 1996), (Lehtinen et al., 1997), (Roussel-

Dupre y Gurevich, 1996), (Valdivia et al., 1997, 1998), (Cho y Rycroft,1998), (Rycroft y Cho, 1998), (Raizer et al., 1998), (Yukhimuk et al., 1998), 1999), (Veronis et al., 1999) y (Barrington-Leigh et al., 2001), entre otros. Las teorías sobre la generación de sprites comienzan con la producción de un campo eléctrico, típicamente por uno de dos mecanismos:

1. Debido al campo eléctrico cuasi-estático producido por un relámpago nube-tierra (típicamente un relámpago nube-tierra positivo), por ejemplo (Pasko et al., 1995), (Roussel-Doupre y Gurevich 1996).
2. Un campo de radiación generado por una descarga horizontal de nube, por ejemplo (Milikh et al., 1995), (Valdivia et al., 1997, 1998).

Como casi todos los sprites han sido asociados con éxito a relámpagos nube-tierra positivos en lo adelante la investigación toma el enfoque de la teoría del campo cuasi-estático.

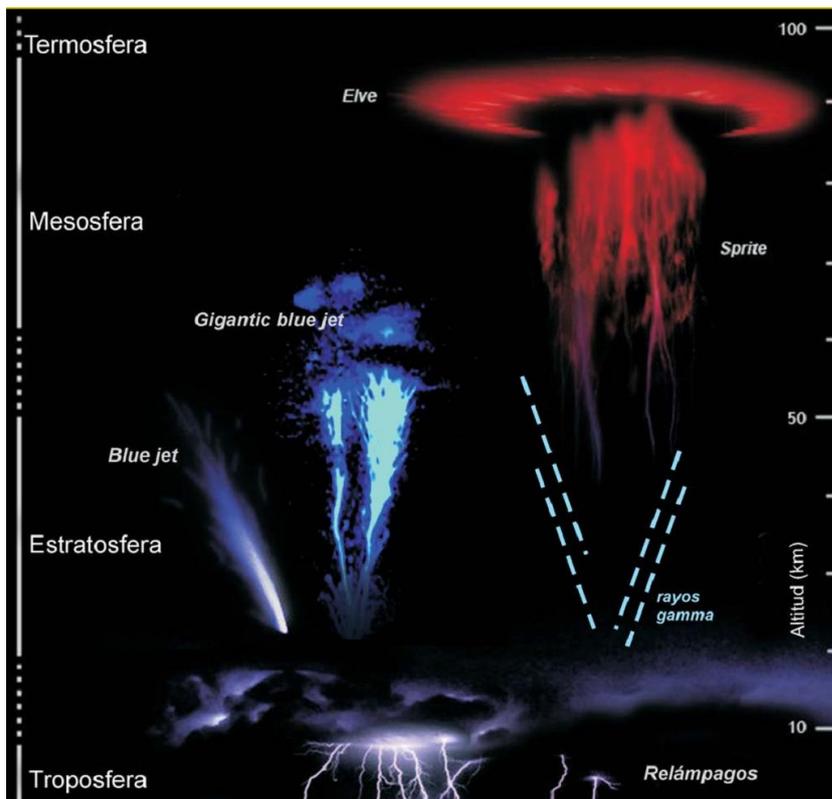
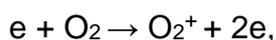
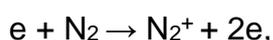


Figura 1: Tipos de TLEs más frecuentes. Los sprites (con y sin estructura de halos asociadas) son los más comúnmente observados, seguidos de los

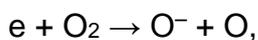
blue jets y los gigantic blue jets, que se originan justo encima de grandes nubes de tormenta con gran aparato eléctrico (Luque et al., 2010).

Una de las principales líneas de investigación hoy abierta sobre TLEs es la influencia de los TLEs sobre la composición química de la alta atmósfera. En este sentido, resulta de especial interés investigar cómo afectan los TLEs a las concentraciones de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), moléculas del tipo OH e iones negativos ( $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) ya que todos ellos juegan un papel relevante en los ciclos catalíticos que afectan a la concentración de ozono ( $\text{O}_3$ ) en la estratosfera (Luque et al., 2010).

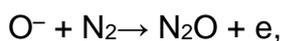
Los procesos químicos subyacentes en los TLEs como la ionización por impacto electrónico:



el atrapamiento electrónico disociativo



o el desprendimiento asociativo



alteran el número de electrones e iones libres en el aire. Esto no solo afecta la conductividad eléctrica de la atmósfera (Gordillo y Luque, 2010; Luque y Gordillo, 2012), sino también a su composición química, ya que esos iones, como por ejemplo el  $\text{O}^-$  (Parra et al., 2013) y, sobre todo, los electrones contribuyen a la formación de átomos y moléculas en estado fundamental y excitado (González-Elipe, 2013).

Los sprites suelen producirse algunos milisegundos después del rayo, sin embargo en numerosas ocasiones se han observado sprites iniciados cientos de milisegundos después, estos son llamados sprites retardados (Williams, 2011). La diferencia entre sprites rápidos y retardados radica en la dinámica

microscópica, si consideramos que la generación y pérdida de electrones libres en un plasma de aire está dominada por dos fenómenos, la ionización y la captura disociativa entonces la ruptura eléctrica se produce cuando se generan más electrones de los que se pierden. El campo eléctrico umbral necesario para que se produzca un sprite asociado a estos dos procesos químicos es de 120 townsend, pero si entra en escena un tercer actor, el desprendimiento asociativo, el balance se altera. Este proceso puede llegar a inducir una ruptura con campos inferiores al umbral, siempre que transcurra el tiempo necesario para que se acumule una densidad suficiente de iones negativos de oxígeno. A la altura de los sprites este tiempo es del orden de decenas de milisegundos, precisamente lo que suele necesitar un sprite retardado para iniciarse (Luque y Gordillo, 2013).

Hasta la fecha no hay mediciones directas de la producción de  $\text{NO}_x$  inducida por TLEs. (Paterson et al., 2009) estimó la producción de  $\text{NO}_x$  por blue jets y sprites usando resultados de descargas en laboratorio, dando como resultado entre  $1,7 \times 10^{22}$  y  $7,4 \times 10^{26}$  moléculas y entre  $6,8 \times 10^{23}$  y  $6,3 \times 10^{27}$  moléculas de  $\text{NO}_x$  por evento respectivamente. En base a la proporción global de ocurrencia de TLEs (Ignaccolo et al. 2006), la producción global de  $\text{NO}_x$  anual se estimó entre  $7 \times 10^{23}$  y  $2 \times 10^{28}$  moléculas por segundo (Paterson et al., 2009). (Arnone et al., 2008; Rodger et al., 2008) concluyeron que los TLEs pueden causar variaciones locales de  $\text{NO}_x$ , pero éstas no parecen ser significativas a escalas regionales.

(Enell et al., 2008) estudió los efectos químicos de los fenómenos de descarga eléctrica en la atmósfera media usando un modelo químico ion-neutro, también incluyendo la ionización, la excitación, disociación y reacciones químicas de especies activas. El modelo consideró la producción química y la pérdida con la reacción de descarga eléctrica asociada y reacciones químicas ion-neutral importantes. Los resultados modelados mostraron que el aumento de  $\text{NO}_x$  fue a lo sumo un orden de magnitud en los filamentos, correspondiendo a lo sumo 10 moles por evento. Dada la proporción de ocurrencia global estimada (3 por minuto), la producción global de  $\text{NO}_x$  por los sprites es de 150 a 1500 kilogramos por día.

(Sentman et al., 2008) utilizando un modelo simplificado de sprite streamer, acoplado a un modelo cinético amplio que incluía más de 80 y 800 especies y reacciones químicas respectivamente, estimaron un incremento de la densidad de electrones en la cabeza de un filamento por encima de  $10^6 \text{ cm}^{-3}$  que persistía por un segundo. Además, estimaron un incremento de la concentración de  $\text{NO}_x$  del 50%. (Gordillo, 2008) desarrolló un modelo cinético amplio dependiente del tiempo para considerar procesos colisionales y radiativos subyacentes a los destellos ópticos asociados con una descarga impulsiva en un solo filamento de sprite pasando a través del aire mesosférico a alturas de 63, 68 y 78 kilómetros en condiciones nocturnas. El modelo cinético para el plasma aéreo incluyó más de 75 especies y casi 500 reacciones. El aumento local de  $\text{NO}_x$  predicho por su modelo varía con la altura. A 68 kilómetros, las concentraciones de  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  aumentan por aproximadamente un orden de magnitud mientras el de  $\text{NO}_3$  exhibe un crecimiento notable de casi tres órdenes de magnitud (Figura 2). Además la variación de la densidad de  $\text{O}_3$  predicha resultó despreciable en todas las alturas investigadas.

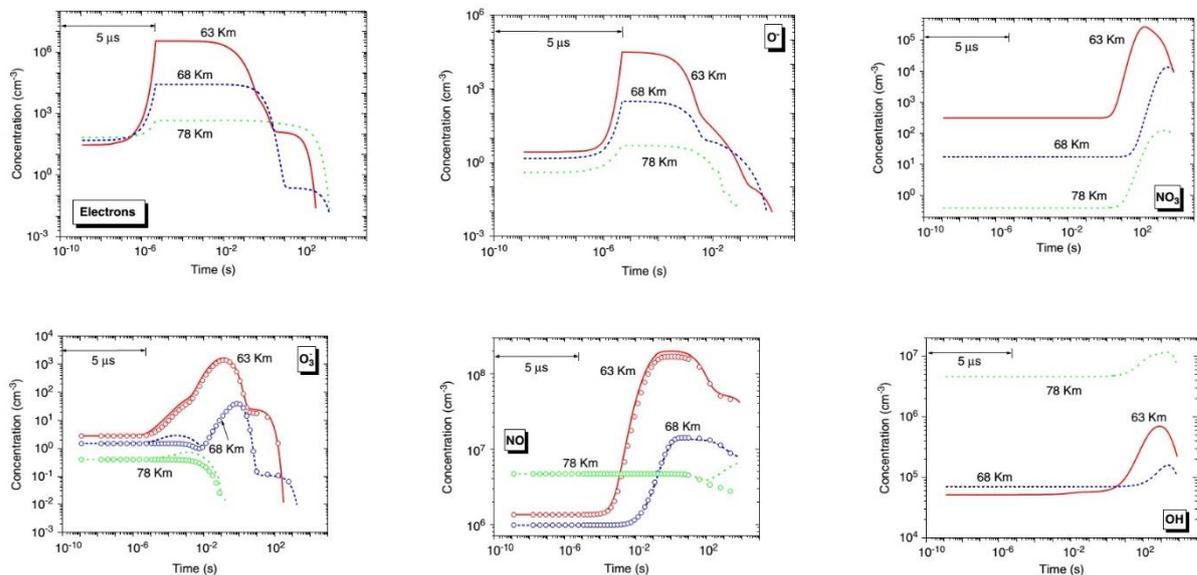


Figura 2. Evolución temporal de las principales especies químicas a tres diferentes alturas (Gordillo, 2008).

Más recientemente, (Winkler y Notholt, 2014) investigaron los procesos químicos de los filamentos de sprites diurnos en un rango de alturas de 30 a 54 kilómetros usando un modelo químico ion-neutral. Los resultados del modelo indicaron que las perturbaciones del ozono subsecuentes difieren considerablemente a las de esos eventos en condiciones nocturnas. Para las condiciones nocturnas, se convierte nitrógeno reactivo rápidamente en  $\text{NO}_2$  significativamente menos reactivo, y no hay básicamente agotamiento de ozono. La situación es diferente para condiciones del día donde  $\text{NO}_x$  causa destrucción catalítica del ozono. Como consecuencia, hay una pérdida de ozono significativa en los filamentos, en particular a alturas más altas. A una altura de 54 km, el ozono en la columna del filamento ha disminuido aproximadamente un 15% quince minutos después del sprite.

### **1.3 Propiedades y dinámica del Ozono**

El ozono fue descubierto en 1840 por el alemán Christian Friedrich Schönbein quien lo identificó por su fuerte olor (de hecho su nombre procede de ahí, de las letras griegas ὄζειν (ozein) que significa oler), sugiriendo que este gas podría pertenecer a los cloruros o bromuros. Más adelante, en 1845, dos químicos suizos, C. Marignac y M. de la Rive, sugirieron que podría provenir de una transformación del oxígeno, mientras que 20 años más tarde, se logró su composición química gracias a J. L. Soret (Gil, 2006).

Charles Fabry y Henri Buisson determinaron en el 1920, la medida "in situ" de su concentración en la atmósfera y para ello usaron las medidas de la radiación ultravioleta cerca del suelo. De esta manera se logró estimar un espesor de la capa de ozono de 3 milímetros. Paralelamente, en esa época Gordon Miller Bourne Dobson, físico y meteorólogo británico, fue capaz de medir por vez primera, de forma precisa, la columna de ozono en la atmósfera, lo que trajo consigo el establecimiento de las variaciones latitudinales y anuales del mismo. Ya por el año 1929, un matemático y geofísico angloamericano llamado Sydney Chapman, sugería que la formación del ozono es dada por la acción de la fotodisociación que sufre el oxígeno molecular bajo longitudes de onda mayores que 200 nanómetros provenientes del Sol. Creando además lo que

hoy se conoce como Ciclo de Chapman, el cual explica mediante un conjunto de reacciones químicas la formación y destrucción del ozono (Saborit, 2005).

Se conoce que la atmósfera filtra la radiación solar que llega a la superficie terrestre, gran parte de esta radiación está comprendida en un rango de longitud de onda de unos 100 nanómetros hasta unos pocos micrómetros. Las longitudes de onda inferiores a los 200 nanómetros son absorbidas en lo alto de la atmósfera entre 50 y 150 kilómetros fundamentalmente por especies como el  $O_2$ ,  $N_2$  y  $O$ , pudiendo penetrar mucho más profundamente longitudes de ondas mayores. En este caso es donde entra en funcionamiento el ozono ( $O_3$ ) que se convierte en un filtro mayoritario para las longitudes de onda comprendidas entre los 200 y los 300 nanómetros. Sin la presencia del  $O_3$  gran parte de la radiación en este rango llegaría a la superficie del planeta afectándonos (Rodríguez, 2012).

El ozono es una molécula triatómica no lineal, gaseosa e incolora, con un tono ligeramente azulado y tiene un característico olor acre que puede resultar irritante. Si se le enfría a  $-112\text{ °C}$  se convierte en un líquido azulado, capaz de solidificar a  $-193\text{ °C}$  en una sustancia de color azul-violáceo oscuro, casi negro. Está compuesta por tres átomos de oxígeno con una energía de disociación de  $8547\text{ cm}^{-1}$ . Posee tres modos de vibración no degenerados, que son (Gil, 2006):

- desplazamiento simétrico, con una energía de  $V_1 = 1103,2\text{ cm}^{-1} = 9,06\text{ }\mu\text{m}$ ,
- flexión, con una energía de  $V_2 = 700,9\text{ cm}^{-1} = 14,2\text{ }\mu\text{m}$ , y
- desplazamiento antisimétrico, con una energía de  $V_3 = 1042,1 = 9,6\text{ }\mu\text{m}$ .

La distribución del ozono en la atmósfera está controlada por su creación, destrucción y transporte de unas regiones a otras. Para la creación de ozono se precisa la fotodisociación del oxígeno molecular ( $O_2$ ) por la radiación ultravioleta (UV) a longitudes de onda menores que 240 nm. Esta genera átomos de oxígeno que, tras recombinarse con otra molécula de oxígeno, dan lugar a la formación de una molécula de ozono. Así, dos de las claves fundamentales para la formación de  $O_3$  son, la presencia de radiación UV y de

oxígeno molecular. Por ello, la creación de la mayor cantidad de ozono tiene lugar en la media-alta estratósfera, a una altura entre 20 y 40 km en la región de los trópicos (Gil, 2006).

El equilibrio dinámico entre la creación y la descomposición de las moléculas de ozono depende de la temperatura, la presión, las condiciones energéticas y la concentración de las moléculas. El equilibrio se puede perturbar, por ejemplo, por reacción de las moléculas de sustancias que agotan la capa de ozono con las moléculas de ozono, produciendo la consecuente destrucción de estas últimas. Si este proceso de destrucción es rápido y la creación de nuevas moléculas de ozono es demasiado lenta como para reponer las moléculas de ozono destruidas, se perderá el equilibrio. Como resultado, disminuirá la concentración de las moléculas de ozono.

Para expresar la cantidad de ozono en la atmósfera se suele recurrir a las Unidades Dobson, UD (DU según la nomenclatura anglosajona). Se define la Unidad Dobson como la cantidad equivalente a  $2.69 \times 10^{20}$  moléculas de ozono por cada metro cuadrado. El valor medio para la superficie terrestre se corresponde con 300 DU y para comprender su magnitud, baste decir que todo el ozono de la atmósfera, en condiciones normales de presión y temperatura, tendría un espesor de tan sólo 3 mm si se pudiese concentrar sobre la superficie de la Tierra.

Entre sus propiedades físicas, esta que es una molécula angular, con ángulo de  $116^\circ$ , con una estructura en resonancia con las dos configuraciones eléctricas disponibles. Su estado físico es un gas reactivo y oxidante de color azul claro, que resulta picante e irritante con olor característico. Su calor de formación es de  $-34.41$  kcal/mol y su densidad a los  $0^\circ\text{C}$  es de  $2,144$  g/l, con índice de refracción de  $1.2226$  (líquido), esta variedad alotrópica del oxígeno en la conversión a libera energía y en el paso de  $\text{O}_2$  a  $\text{O}_3$  requiere energía (Saborit, 2005).

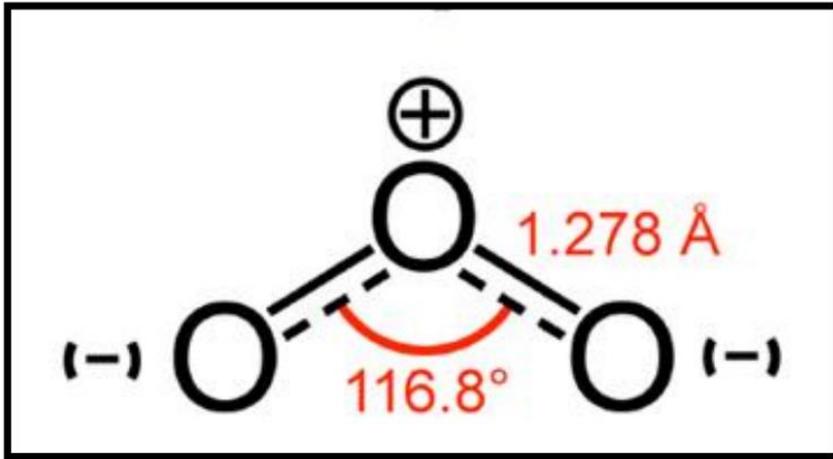


Figura 3. Molécula de ozono (Hoffman, 2005).

El ozono a alturas comprendidas entre 15 y 30 km, puede llegar a concentraciones de hasta 10 ppm; concentraciones muy elevadas comparadas con las existentes en la superficie terrestre. Cuando la luz del Sol incide sobre la estratosfera, las moléculas de dióxigeno absorben la radiación ultravioleta de longitud de onda menor (UV-A), descomponiéndose en dos átomos de oxígeno. Estos átomos huérfanos se asocian a una molécula de dióxigeno aprovechando la radiación UV-A (320-400 nm) absorbida. El resultado es una molécula de ozono, más la liberación de la radiación absorbida (Hoffman, 2005). El ozono también es un compuesto sensible a la radiación ultravioleta, pero prefiere la de longitud de onda menor UV-B (280-320 nm). Cuando el ozono recibe la luz solar se descompone en una molécula de oxígeno, más un átomo huérfano y el ciclo vuelve a empezar, solo que la radiación UV-B no se devuelve. Esto ocurre mediante mecanismos de formación del ozono, que comprende dos etapas, la de descomposición de la molécula de oxígeno y reacción de los átomos de oxígeno con las moléculas de oxígeno. Seguido de la descomposición fotoquímica del ozono y por último la destrucción del ozono (Saborit, 2005). Este complejo y delicado ciclo, mantiene en equilibrio la cantidad de ozono en la estratosfera y además impide que la radiación ultravioleta UV-B, perjudicial para la vida terrestre, llegue a la superficie.

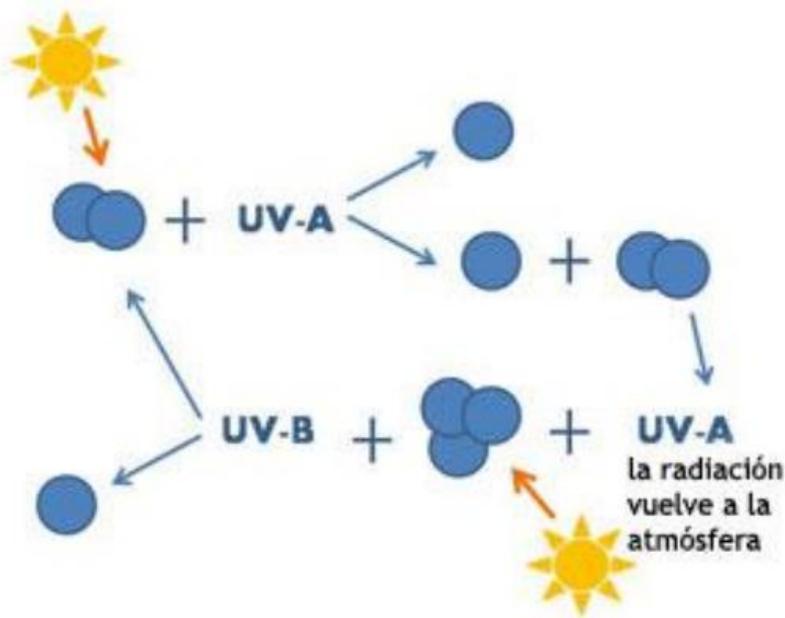


Figura 4. Ciclo de formación del O<sub>3</sub> (Hoffman, 2005).

El mecanismo original que de la formación y destrucción del ozono atmosférico fue propuesto por Sydney Chapman en 1930. Este es un esquema estático basado en especies oxigenadas y no catalítico; compuesto por las siguientes reacciones químicas:

- 1)  $O_2 + h\nu \rightarrow O + O$ ,
- 2)  $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ ,
- 3)  $O_3 + h\nu \rightarrow O + O_2$ ,
- 4)  $O + O_3 \rightarrow 2O_2$ ,
- 5)  $O + O + M \rightarrow O_2 + M$ .

La reacción 1 nos dice que la ruptura de la molécula de dioxígeno necesita de gran cantidad de energía solar. Produciéndose la absorción de radiaciones solares de alta energía ( $\lambda < 242$  nm) que no llegan a la superficie terrestre. En las capas altas de la atmósfera (por encima de los 80 km), los fotones de alta energía, disocian a las moléculas de dioxígeno (O<sub>2</sub>), por lo que sólo es posible encontrar oxígeno monoatómico (O).

La reacción 2 se realiza con la presencia de otras moléculas M (cualquier especie no reactiva que puede disipar la energía producida en la reacción para

estabilizar el  $O_3$ , generalmente nitrógeno u oxígeno molecular por ser los componentes mayoritarios de la atmósfera).

La reacción 3 representa la descomposición fotoquímica del ozono en donde este absorbe radiación ultravioleta ( $240 < \lambda < 310 \text{ nm}$ ), descomponiéndose de forma inversa a como se formó.

La reacción 4 representa la destrucción del ozono, esta reacción supone una doble pérdida: por una parte, se pierde ozono y por otra oxígeno atómico, capaz de producirlo. La velocidad de dicha reacción, es relativamente lenta y este proceso de destrucción es catalizado por determinadas especies químicas (Hoffman, 2005).

La reacción 5 es demasiado lenta para jugar un papel relevante en química estratosférica, por eso a veces no se encuentra formando parte del ciclo.

El ciclo de Chapman reproduce correctamente la forma del perfil vertical de la concentración de  $O_3$  en la atmósfera, los picos de concentración ocurren a la altura correcta, sin embargo, la concentración de  $O_3$  está sobrestimada. El modelo predice una velocidad de formación 5 veces mayor que su velocidad de destrucción. Dado que la concentración de ozono no crece tan rápido es preciso tomar en cuenta nuevas reacciones sumideros para tener una aproximación más realista.

## Capítulo II. Materiales y métodos

En este capítulo se propone un modelo para predecir la dinámica del ozono bajo la influencia de sprites abarcando alturas comprendidas entre los 40 y 90 kilómetros. Para ello se consideran las ecuaciones cinéticas de la velocidad de las reacciones del ciclo de Chapman, las principales especies oxigenadas y los óxidos nitrosos ya que su dinámica es fuertemente influenciada por los sprites y estos juegan un papel clave en la dinámica del ozono. Las soluciones de las ecuaciones diferenciales del modelo se encontraron numéricamente con el software Wolfram Mathematica 9.0.

### 2.1 Ecuaciones cinéticas del ciclo de Chapman

Las reacciones del ciclo de Chapman tenidas en cuenta para la investigación son las cuatro primeras ya que la quinta es demasiado lenta como para jugar un papel relevante:



Estos procesos son reacciones químicas, en las cuales M es cualquier elemento mayoritario en la atmósfera que actúa como catalizador, se asume a partir de este momento  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ . Estas reacciones pueden ser modeladas como un sistema de ecuaciones diferenciales del tipo:

$$\frac{dn_i}{dt} = G - P, \quad (5)$$

donde  $n_i$  representa la concentración de las especies químicas atómicas, moleculares neutras y electrones libres que pueden cambiar como consecuencia de la ganancia (G) y de la pérdida (P) en los procesos cinéticos asociados a los sprites (Gordillo, 2008).

El sistema de ecuaciones diferenciales en sí es:

$$\frac{d[O]}{dt} = 2j_1[O_2] + j_2[O_3] - k_2[O][O_2][M] - k_4[O][O_3], \quad (6)$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_2[O][O_2][M] - j_2[O_3] - k_4[O][O_3]. \quad (7)$$

En estas ecuaciones  $k_2$  y  $k_4$  son constantes que representan las velocidades respectivas de las reacciones 2 y 4 respectivamente.

$$k_2 = 3.4 \times 10^{-13} \text{ cm}^{-6} \text{ s}^{-1},$$

$$k_4 = 3.26 \times 10^{-17} \text{ cm}^{-6} \text{ s}^{-1}.$$

Los parámetros  $j_1(t)$  y  $j_2(t)$  son los llamados coeficientes de primer orden de la tasa de fotólisis para el oxígeno y ozono respectivamente, el coeficiente de fotólisis depende de la probabilidad de que un fotón sea absorbido por una molécula determinada: etapa fotoquímica (Barrios, 2016).

Los coeficientes de fotólisis fueron tomados de (Rodríguez, 2012). Para calcularlos hay que conocer que la probabilidad de absorción del fotón es diferente para cada una de las moléculas dependiendo directamente de la energía del enlace a disociar (Montecinos, 2005). Las moléculas involucradas en esta etapa serían el  $O_2$  y el  $O_3$  respectivamente y la rapidez con que ocurre este proceso se estima directamente a partir del cálculo de la siguiente expresión:

$$j_x = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_x(\lambda, T) \phi_x(\lambda, T) I(\lambda) d\lambda. \quad (8)$$

Donde  $\sigma_x$  es el coeficiente de absorción en función de la longitud de onda y nos da una medida del número de fotones absorbidos por unidad de área.  $\phi_x$  es el denominado rendimiento cuántico que nos da una medida del por ciento de efectividad de los fotones absorbidos en la ruptura del enlace. Por último,  $I(\lambda)$  es la irradiación solar por nm que llega a la capa de la atmosfera bajo estudio y que varía en el transcurso del día.

En el presente trabajo para modelar la dependencia de los coeficientes de fotólisis con el tiempo se emplea un modelo simplificado (Montecinos, 2005) que asume un comportamiento sinusoidal de la forma:

$$j(t) = \frac{j_{max}}{2} \left( 1 - \cos \left( \frac{2\pi}{T} t \right) \right). \quad (9)$$

Aquí  $j_{max}$  es el máximo valor del coeficiente de fotólisis (Montesinos, 2005), que sería justo al mediodía, T es el valor del periodo de rotación (duración del día) que se asume como un parámetro variable. De su definición se deduce directamente que los valores instantáneos  $j(t)$  se encuentran acotados en el intervalo  $0 \leq j(t) \leq j_{max}$ .

A partir del teorema del valor medio y teniendo en cuenta la expresión anterior es muy simple obtener el valor del coeficiente de fotólisis medio como:

$$j_{med} = \frac{j_{max}}{2} \quad (10)$$

En este caso los valores medios son sencillamente la mitad de los valores máximos obtenidos justo al mediodía:

$$j_1 = 9.02 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1},$$

$$j_2 = 8.55 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

## 2.2 Ecuaciones cinéticas de los óxidos de nitrógeno

El impacto químico final de los TLEs y, en particular, de los sprites en la atmósfera superior circundante no es bien entendido todavía. En presencia de campos eléctricos tan grandes y de electrones muy energéticos se pueden crear especies químicas altamente reactivas como óxidos de nitrógenos del tipo  $\text{NO}_x$  que pueden inducir cambios locales en la composición química de la mesosfera (Sentman y Wescott, 1995; Stenbaek-Nielsen et al., 2000) y en particular del ozono.

La disociación por impacto electrónico del  $\text{N}_2$  conduce a un incremento significativo de átomos de nitrógeno seguido de una rápida producción de óxido nítrico. Una importante reacción subsecuente del óxido nítrico es la destrucción de moléculas de ozono:



En condiciones atmosféricas nocturnas  $\text{NO}_2$  es bastante estable, volviéndose la especie de  $\text{NO}_x$  principal unos pocos segundos después de finalizar el sprite. La concentración de NO decrece continuamente, pero en contraste con esto en

condiciones atmosféricas diurnas hay reacciones que convierten  $\text{NO}_2$  de regreso en óxido nítrico, en particular:



Como resultado, NO es reciclado de regreso a  $\text{NO}_2$  y estas tres reacciones se convierten en un ciclo catalítico de destrucción del ozono. El efecto catalizador del ozono por parte de los  $\text{NO}_x$  es menos pronunciado con la altura, esto puede ser entendido haciendo la siguiente consideración: a alturas más bajas la reacción de tres cuerpos  $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$  es más rápida que a mayores alturas. Esta reacción produce ozono y compite con la reacción 12. Además la frecuencia de fotólisis de  $\text{NO}_2$  en la reacción 13 es más pequeña a alturas mayores, por consiguiente la proporción a la cual se recicla NO de  $\text{NO}_2$  es menor a alturas más bajas (Winkler y Notholt, 2014).

Las reacciones 11, 12 y 13 son modeladas en dos ecuaciones diferenciales de la siguiente forma:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_6[\text{NO}_2][\text{O}] + j_3[\text{NO}_2] - k_5[\text{NO}][\text{O}_3], \quad (14)$$

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_5[\text{NO}][\text{O}_3] - k_6[\text{NO}_2][\text{O}] - j_3[\text{NO}_2]. \quad (15)$$

El coeficiente  $j_3 = 4 * 10^{-3} \text{s}^{-1}$  es tomado de (De More et al., 2001), mientras que según esta misma cita las constantes  $k_5$  y  $k_6$  se pueden calcular mediante las siguientes expresiones:

$$k_5 = 3 * 10^{-12} \exp\left(\frac{-1500}{T}\right), \quad (16)$$

$$k_6 = 5,6 * 10^{-12} \exp\left(\frac{180}{T}\right), \quad (17)$$

donde  $T$  es la temperatura de la atmósfera a la altura considerada, para el modelo se tiene en cuenta una  $T = 200 \text{ K}$  respectiva a unos 78 kilómetros de altura.

Las constantes  $k_5$  y  $k_6$  ahora calculadas son  $k_5 = 1.66 * 10^{-15} \text{ cm}^{-6} \text{ s}^{-1}$  y  $k_6 = 1.38 * 10^{-11} \text{ cm}^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

### 2.3 Modelo General

El modelo propuesto es la unión del ciclo de Chapman para el ozono con el ciclo catalítico de destrucción del ozono propiciado por los óxidos de nitrógeno (NO y NO<sub>2</sub>). Este modelo debe ser capaz de describir de forma más precisa el comportamiento en el tiempo de las especies químicas consideradas.

- 1)  $O_2 + hv \rightarrow O + O$ ,
- 2)  $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ ,
- 3)  $O_3 + hv \rightarrow O + O_2$ ,
- 4)  $O + O_3 \rightarrow 2O_2$ ,
- 5)  $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$ ,
- 6)  $NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$ ,
- 7)  $NO_2 + hv \rightarrow NO + O$ .

Este conjunto de reacciones químicas es modelado como un sistema de ecuaciones diferenciales de la siguiente manera:

$$\frac{d[O]}{dt} = 2j_1[O_2] + j_2[O_3] + j_3[NO_2] - k_2[O][O_2][M] - k_4[O][O_3] - k_6[NO_2][O],$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_2[O][O_2][M] - j_2[O_3] - k_4[O][O_3] - k_5[NO][O_3],$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_6[NO_2][O] + j_3[NO_2] - k_5[NO][O_3],$$

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = k_5[NO][O_3] - k_6[NO_2][O] - j_3[NO_2].$$

Las condiciones iniciales del sistema, o sea, los valores iniciales de las concentraciones de las especies químicas se pueden obtener a partir de la siguiente tabla. Por ejemplo en este sistema ( $M = N_2 + O_2$ ) por tanto  $M = 3,97 * 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ .

Tabla 2. Concentraciones de las principales especies químicas atmosféricas en  $\text{cm}^{-3}$  (Gordillo, 2008).

Species	$h = 63 \text{ km}$	$h = 68 \text{ km}$	$h = 78 \text{ km}$
$N_e$	$3.000 \times 10^1$	$5.000 \times 10^1$	$7.000 \times 10^1$
$O_2^+$	$3.000 \times 10^1$	$5.000 \times 10^1$	$7.000 \times 10^1$
O	$4.448 \times 10^0$	$5.215 \times 10^3$	$5.330 \times 10^8$
$O_3$	$4.555 \times 10^9$	$2.116 \times 10^9$	$5.199 \times 10^7$
N	0	$3.481 \times 10^0$	$8.222 \times 10^2$
NO	$1.344 \times 10^6$	$9.719 \times 10^5$	$4.648 \times 10^3$
$NO_2$	$2.038 \times 10^6$	$4.864 \times 10^5$	$3.447 \times 10^4$
$NO_3$	$3.219 \times 10^2$	$1.759 \times 10^1$	0
$N_2O$	$2.619 \times 10^5$	$9.623 \times 10^4$	$7.746 \times 10^3$
H	$3.502 \times 10^1$	$1.950 \times 10^2$	$2.077 \times 10^7$
OH	$5.135 \times 10^4$	$6.990 \times 10^4$	$4.611 \times 10^6$
$H_2$	$2.707 \times 10^9$	$2.673 \times 10^9$	$1.662 \times 10^9$
$HO_2$	$9.513 \times 10^5$	$7.331 \times 10^5$	$1.820 \times 10^6$
$H_2O_2$	$2.688 \times 10^5$	$2.563 \times 10^5$	$1.941 \times 10^3$
$HNO_3$	$6.112 \times 10^1$	$6.711 \times 10^0$	$2.874 \times 10^0$
CO	$1.375 \times 10^9$	$1.830 \times 10^9$	$3.245 \times 10^9$
$N_2$	$2.137 \times 10^{15}$	$1.165 \times 10^{15}$	$3.129 \times 10^{14}$
$O_2$	$5.731 \times 10^{14}$	$3.126 \times 10^{14}$	$8.395 \times 10^{13}$
Ar	$2.585 \times 10^{13}$	$1.410 \times 10^{13}$	$3.786 \times 10^{12}$
$CO_2$	$9.579 \times 10^{11}$	$5.225 \times 10^{11}$	$1.403 \times 10^{11}$
$H_2O$	$1.095 \times 10^{10}$	$5.972 \times 10^9$	$1.603 \times 10^9$

## Capítulo III: Análisis de los resultados

En este capítulo se exponen los principales resultados de la simulación del modelo en el software Wolfram Mathematica 9.0. Para ello se analiza el impacto de los sprites sobre la química atmosférica a una altura de 78 km, una temperatura de 200 K y un campo eléctrico típico de unos 400 Td en condiciones estacionarias, en condiciones diurnas y en condiciones nocturnas y se comparan los efectos diurnos y nocturnos sobre el ozono.

### 3.1 Impacto sobre la química atmosférica en condiciones estacionarias

Primero estudiaremos el sistema bajo condiciones estacionarias donde se consideran los coeficientes de fotólisis toman valores medios. Esta primera aproximación tiene la ventaja de que se puede conocer el comportamiento medio de las especies químicas, lo que ayuda a comprender el comportamiento en general de la dinámica atmosférica. Las principales desventajas son que la investigación realizada de esta forma no es lo suficientemente profunda y no predice adecuadamente el comportamiento particular de las especies químicas consideradas, bajo la influencia solar y nocturna.

El comportamiento del ozono bajo la influencia de un sprite en condiciones estacionarias es presentado en la siguiente figura. En esta figura se grafica el incremento de la concentración de ozono con respecto a su comportamiento normal, o sea  $\frac{O_3^{sprite} - O_3^{normal}}{O_3^{normal}}$ . Es importante aclarar que el origen de coordenadas representa los 5 microsegundos después de que se iniciara el evento, ya que este es el tiempo aproximado que dura un sprite según (Gordillo, 2008).

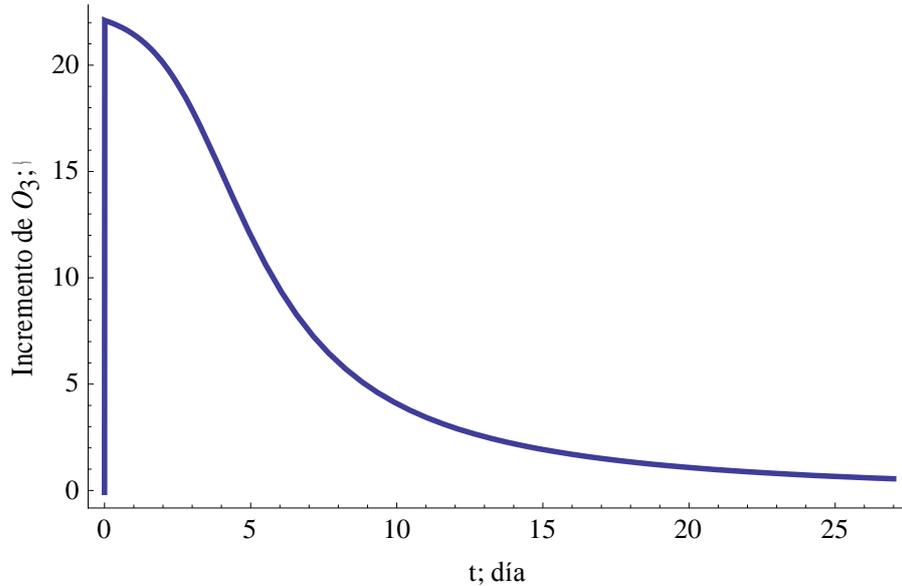


Figura 6. Comportamiento del ozono bajo la influencia de un sprite con respecto a su comportamiento normal.

Se puede observar un incremento de hasta un 20% de la concentración de ozono con respecto a los valores normales, además el proceso de recuperación es de unos 25 días aproximadamente. El incremento ocurre en una escala de tiempo muy rápida comparada con los intervalos del eje horizontal que son de un día. En la siguiente figura se grafica la etapa rápida hasta unos 100 segundos en donde puede observarse que se alcanzan los valores máximos del incremento de la concentración de ozono.

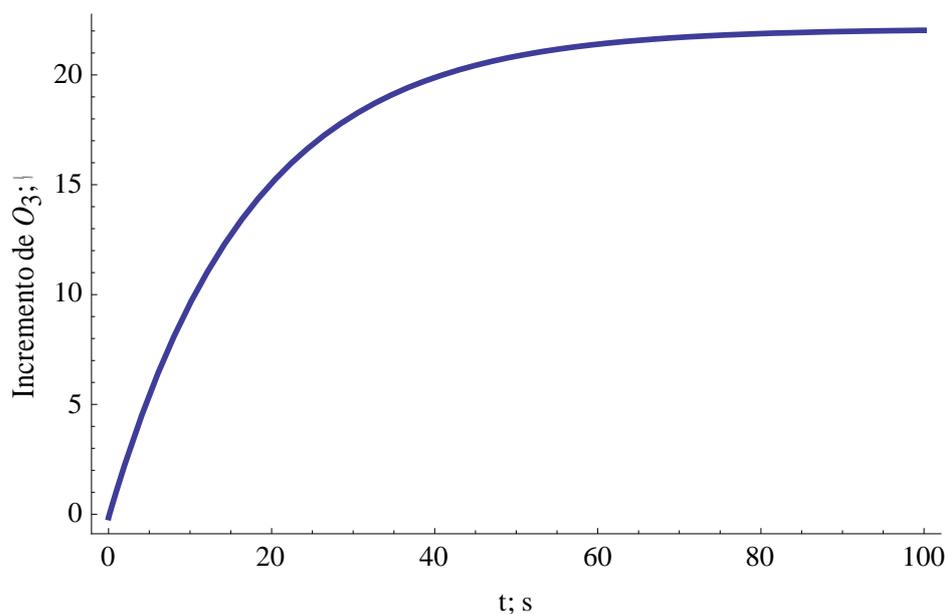


Figura 7. Dinámica del ozono a corto plazo.

Por otro lado existen afectaciones en la concentración de  $\text{NO}_2$  el cual aumenta un 10% hasta que se mantiene estable a los 25 días después del evento, mientras que el  $\text{NO}$  permanece sin cambios.

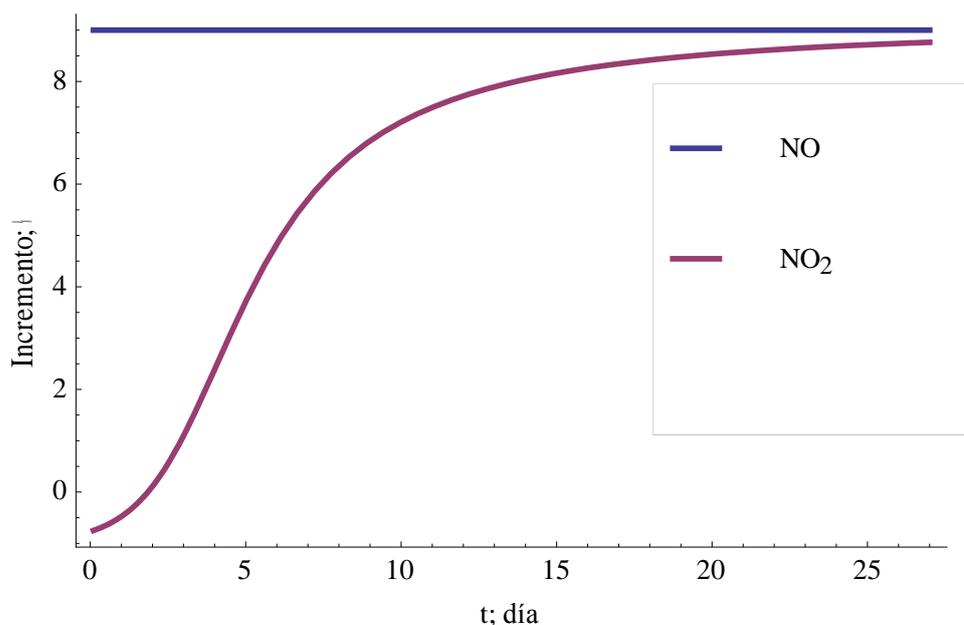


Figura 8. Evolución temporal de los óxidos de nitrógeno.

### 3.2 Estudio en condiciones dinámicas: Influencia solar

Pese a las ventajas del método estacionario hay que tener en cuenta la influencia solar que no es continua. Para esto se modela el ciclo de los días y las noches para ver cómo afecta la dinámica de las especies consideradas según la ecuación 9 de los coeficientes de fotólisis:

$$j(t) = \frac{j_{max}}{2} \left( 1 - \cos\left(\frac{2\pi}{T} t\right) \right).$$

Además, otro aspecto importante a considerar es si el sprite se produce en condiciones nocturnas o diurnas. Como casi la totalidad de los sprites han sido registrados en condiciones nocturnas en la presente investigación se analiza la dinámica de las principales especies afectadas por un sprite en condiciones nocturnas. En la siguiente figura se muestra el comportamiento del ozono debido a un sprite en condiciones de medianoche.

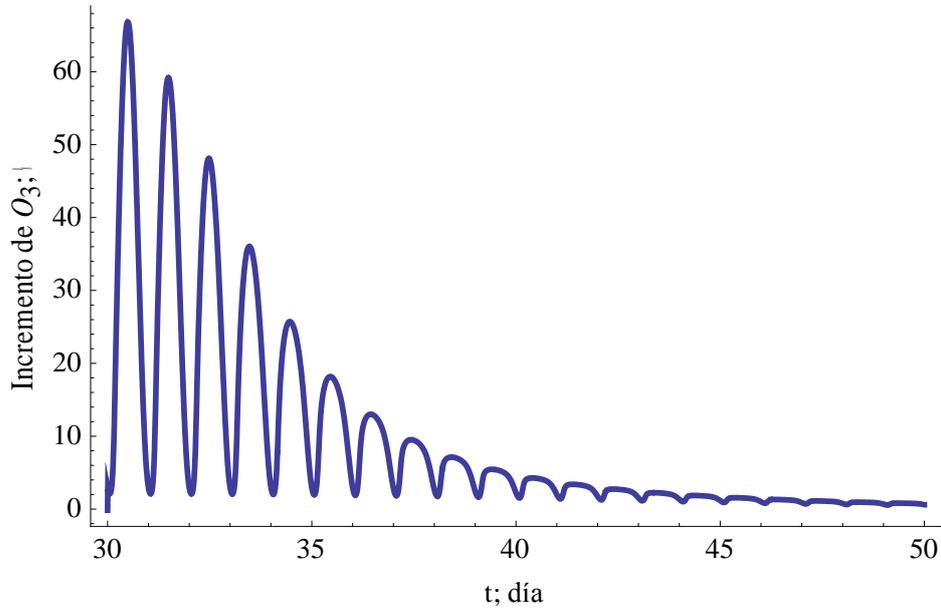


Figura 9. Dinámica del ozono debido a un sprite en condiciones de medianoche.

En esta figura se puede apreciar que a medida que transcurren los días la perturbación de un sprite sobre la concentración del ozono se va haciendo cada vez menos significativa hasta que la atmósfera se recupera y se alcanzan valores normales en unos 20 días después del evento. También se evidencia que la diferencia máxima predicha por el modelo con respecto a la dinámica normal del ozono es de aproximadamente un 64%.

Por otro lado la concentración de NO<sub>2</sub> se incrementa gradualmente hasta un orden de magnitud hasta mantenerse una variación constante asociada al ciclo solar. Esto es debido principalmente a que el NO<sub>2</sub> es una sustancia menos reactiva que las otras consideradas.

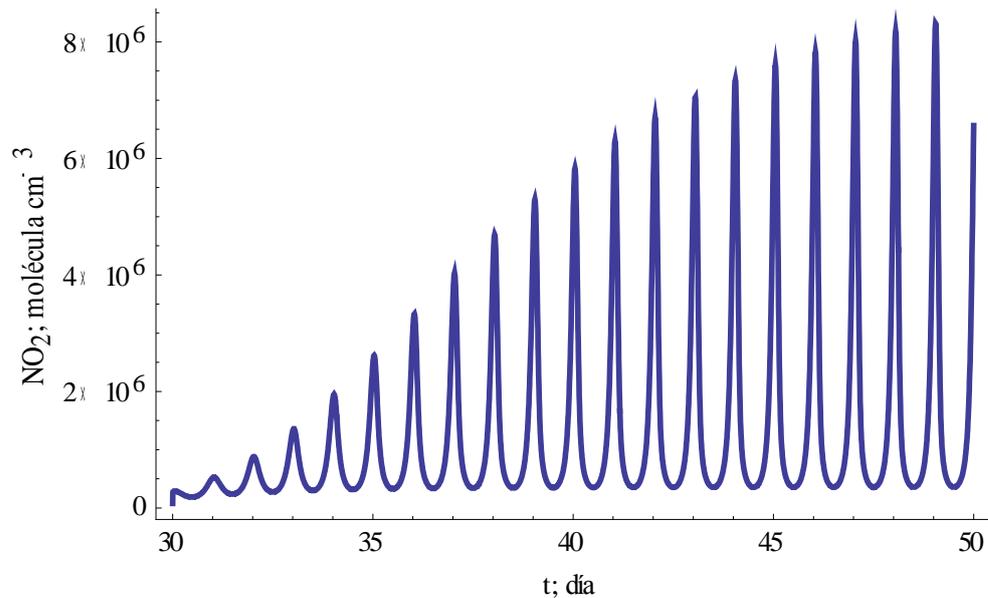


Figura 10. Dinámica de la concentración de NO<sub>2</sub> bajo la influencia de un sprite.

### 3.2.1 Comparación entre el impacto de un sprite diurno y uno nocturno

La principal diferencia entre el efecto de un sprite diurno y uno nocturno sobre la concentración de ozono es de aproximadamente un 6%, esto es debido a que por el día están activas las reacciones de fotólisis de las moléculas de oxígeno convirtiéndolas en oxígeno molecular, el que a su vez permite la formación de ozono a una mayor velocidad que las reacciones de destrucción como la fotólisis del ozono y la reacción del NO con el ozono.

La siguiente figura muestra una comparación del efecto sobre el ozono debida a un sprite en condiciones de mediodía y a otro en condiciones de medianoche. Aquí se aprecia que a pesar de las diferencias en cuanto a los máximos de concentraciones relativas con respecto a los valores normales el comportamiento es similar para las dos condiciones, observándose un restablecimiento a valores normales según avanza el tiempo.

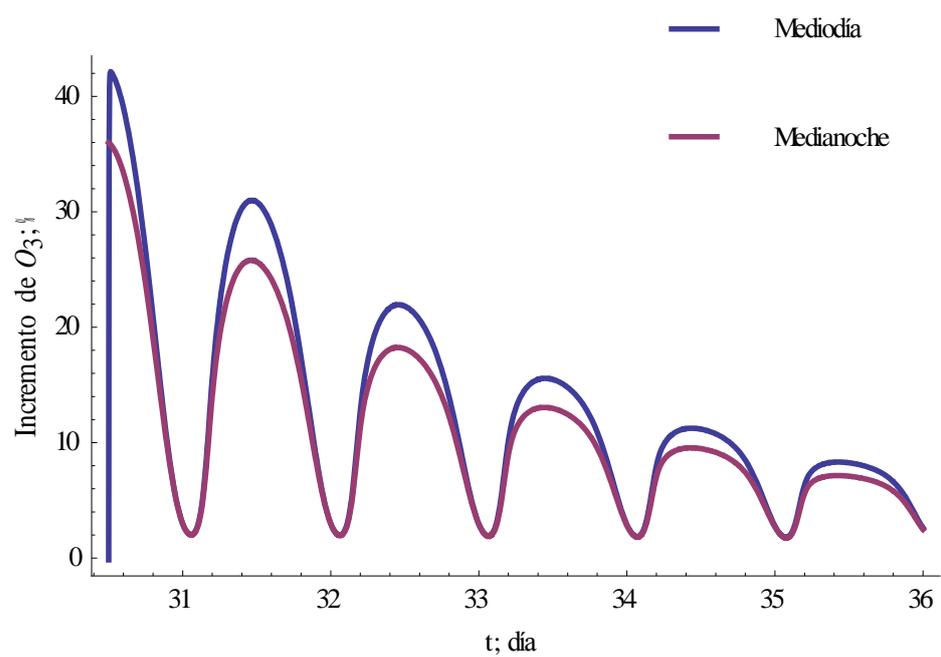


Figura 11. Comparación de los efectos sobre el ozono de un sprite diurno y otro nocturno.

## **Conclusiones**

Se creó un modelo matemático que permite describir la dinámica de las concentraciones de ozono y los principales óxidos nitrosos que afectan su comportamiento en la mesosfera debido a un sprite.

Se implementó el modelo en el software Wolfram Mathematica 9.0 obteniéndose que al considerar una aproximación estacionaria el ozono tiene un incremento rápido después del evento, pero al transcurrir unos días desciende hasta los valores normales en la mesosfera.

Una modelación dinámica, en la que se incluye la influencia solar, mostró un comportamiento similar a la estacionaria pero con un mayor incremento del ozono. Mientras que al considerar un sprite en condiciones de mediodía y otro en condiciones de medianoche el último presenta una mayor variación con respecto al comportamiento normal que el primero.

## **Recomendaciones**

Incluir una mayor cantidad de especies y reacciones químicas con vistas a realizar una modelación más exacta.

Considerar los efectos relacionados con la difusión de las especies químicas en la atmósfera y de transporte de manera general.

Considerar la posibilidad de múltiples eventos en la modelación y su influencia neta.

## Referencias bibliográficas

- Arnone, E., Kero, A., Dinelli, B. M., Enell, C.F., Arnold, N. F., Papandrea, E., Rodger, C. J., Carlotti, M., Ridolfi, M., and Turunen, E., 2008. Seeking sprite induced signatures in remotely sensed middle atmosphere NO<sub>2</sub>. *Geophys Res. Lett.*, 35. <http://doi.org/10.1029/2007GL031791>.
- Barrington-Leigh, C. P., Inan, U. S. and Stanley, M., 2001. Identification of sprites and elves with intensified video and broadband photometry. *J. Geophys. Res.*, 106, 1741 – 1750.
- Barrios, D., 2016. Dinámica del Ozono bajo la influencia de Eventos Transitorios Luminosos (TLE). Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas.
- Cho, M., and Rycroft, M. J., 1998. Computer simulation of electric field structure and optical emission from cloud top to the ionosphere. *J. Atmos. Sol. Terr. Phys.*, 60, 871- 878.
- De More, W. B., and Coauthors, 2001: Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Supplement of Evaluation 12, JPL Publication 00-3, Evaluation Nr. 13, 74.
- Enell, C.F., Arnone, A., Adachi, T., Chanrion, O., Verronen, P.T., Seppala, A., Neubert, T., Ulich, T., Turunen, E., Takahashi, Y. and Hsu, R.R., 2008. Parameterisation of the chemical effect of sprites in the middle atmosphere. *Ann. Geophys.* 26, 13–27.
- Evtushenko, A. and Mareev, E., 2011. Simulation of mesospheric composition disturbances under the action of high-altitude discharges (sprites). *Radiophys. Quantum El.*, 54, 111–127. <http://doi.org/10.1007/s11141-011-9275-7>.
- Farges, T., Blanc, E., Pichon, A. L., Neubert, T., and Allin, T. H., 2005. Identification of infrasound produced by sprites during the Sprite 2003 campaign. *Geophys. Res. Lett.*, 32. <http://doi.org/10.1029/2004GL021212>.
- Fernsler, R. F. and Rowland, H. L., 1996. Models of lightning produced sprites and elves. *J. Geophys. Res.*, 101, 29, 653-662.

- Franz, R. C., Nemzek R. J. and Winkler J. R., 1990. "Television image of a large upward electrical discharge above a thunderstorm system". *Science* 249, 48–51.
- Gil, S., 2006. Determinación del Ozono Atmosférico de las medidas de MIPAS/ENVIST. Universidad de Granada.
- Gordillo, F. J., 2008. "Air plasma kinetics under the influence of sprites". *Journal of Physics D: Applied Physics* 41(23).
- Gordillo, F. J. and Luque, A., 2010. "Electrical conductivity in sprite streamer channels". *Geophysical Research Letters* 37.
- Gordillo, F.J., Luque, A., Parra, F. C. y Passas, M., 2011. Plasmas en atmósferas planetarias. *Revista Española de Física*, 8.
- González-Elipe, A. R., Gordillo, F. J., Tabarés, F. L. and Tanarro, I., 2013. Plasmas fríos moleculares. Química de plasmas. *Revista Española de Física*.
- Hiraki, Y., Tong, L., Fukunishi, H., Nanbu, K., Kasai, Y. and Ichimura, A., 2004 Generation of metastable oxygen atom O (1D) in sprite halos, *Geophys. Res. Lett.*, 31. <http://doi.org/10.1029/2004GL020048>.
- Hoffman, M. J., 2005. Ozone Depletion and Climate Change.
- Ignaccolo, M., Farges, T., Mika, A., Allin, T. H., Chanrion, O., Blanc, E., Neubert, T., Fraser-Smith, A. C. and Fullekrug, M., 2006. The planetary rate of sprite events. *Geophys. Res. Lett.*, 33. <http://doi.org/10.1029/2005GL025502>.
- Kumar, S., Kumar, A., and Rodger, C., 2008. Subionospheric early VLF perturbations observed at Suva: VLF detection of red sprites in the day? *J. Geophys. Res.*, 113. <http://doi.org/10.1029/2007JA012734>.
- Lehtinen, N. G., Bell, T. F., Pasko, V. P. and Inan, U. S., 1997. A two-dimensional model of runaway electron beams driven by quasi-electrostatic thundercloud fields. *Geophys. Res. Lett.*, 24, 2639-2642.
- Luque, A., Río, J. S. D., Gordillo, F. J., Claret, A. y Fernández, J. L. G., 2010. Descargas en la Alta Atmósfera.

Luque, A. and Gordillo, F. J., 2012. "Mesospheric electric breakdown and delayed sprite ignition caused by electron detachment". *Nature Geoscience* 5, 22.

Luque, A. y Gordillo, F. J., 2013. Duendes, elfos y Chorros Azules. *Investigación y ciencia*, 69.

Milikh, G. M., Papadopoulos, K. and Chang, C. L., 1995. On the physics of high altitude lightning, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 85-88.

Milikh, G. M., Usikov, D. A. and Valdivia, J. A., 1998a. Model of infrared emission from sprites. *J. Atmos. Sol. Terr. Phys.*, 60, 895-906.

Milikh, G. M., Valdivia, J. A. and Papadopoulos, K., 1998b. Spectrum of red sprites. *J. Atmos. Sol. Terr. Phys.*, 60, 907-916.

Montecinos, S., 2005. Dependence of Upper Atmosphere Photochemistry on the Shape of the Diurnal Cycle of the Photolysis Rates.

Neubert, T., 2003. On Sprites and Their Exotic Kin. *Science* 300, 747– 749.

Neubert, T., Rycroft, M., Farges, T., Blanc, E., Chanrion, O., Arnone, E., Odzimek, A., Arnold, N. F., Enell, C.F., Turunen, E., Bosinger, T., Mika, A., Haldoupis, C., Steiner, R., van der Velde, O., Soula, S., Berg, P., Boberg, F., Thejll, P., Christiansen, B., Ignaccolo, M., Fullekrug, M., Verronen, P. T., Montanya, J., and Crosby, N., 2008. Recent results from studies of electric discharges in the mesosphere. *Surv. Geophys.* <http://doi.org/10.1007/s10712-008-9043-1>.

Parra, F. C., 2015. Electrical discharges in planetary upper atmospheres: thermal and chemical effects. Universidad de Granada.

Parra, F. C., Luque, A. and Gordillo, F. J., 2013. "Chemical and electrical impact of lightning on the Earth mesosphere: the case of sprite halos". *Journal of Geophysical Research:Space Physics* 118, 1.

Pasko, V. P., Inan, U. S., Taranenko, Y. N. and Bell, T. F., 1995. Heating, ionization and upward discharges in the mesosphere due to intense quasi-electrostatic thundercloud fields. *Geophys. Res. Lett.*, 22, 365–368.

Pasko, V. P., Inan, U. S., Taranenkov, Y. N. and Bell, T. F., 1995. Heating, ionization and upward discharges in the mesosphere due to intense quasi-electrostatic thundercloud fields. *Geophys. Res. Lett.*, 22, 365-368.

Pasko, V. P., 1996. Dynamic Coupling of Quasi-Electrostatic Thundercloud Fields to the Mesosphere and Lower Ionosphere: Sprites and Jets. Stanford University.

Pasko, V. P., Inan, U. S. and Bell, T. F., 1996a. Blue jets produced by quasi-electrostatic pre-discharge thundercloud fields. *Geophys. Res. Lett.*, 23, 301-304.

Pasko, V. P., Inan, U. S. and Bell, T. F., 1996b. Sprites as luminous columns of ionization produced by quasi-electrostatic thundercloud fields. *Geophys. Res. Lett.*, 23, 649-652.

Pasko, V. P., Inan, U. S., Bell, T. F. and Taranenkov, Y. N., 1997a. Sprites produced by quasi-electrostatic heating and ionization in the lower ionosphere. *J. Geophys. Res.*, 102, 529-4561.

Pasko, V. P., Inan, U. S. and Bell, T. F., 1997b. Sprites as evidence of vertical gravity wave structures above mesoscale thunderstorms. *Geophys. Res. Lett.*, 24, 1735-1738.

Pasko, V. P., Inan, U. S. and Bell, T. F., 1998. Ionospheric effects due to electrostatic thundercloud fields. *J. Atmos. Solar Terr. Physics*, 60(7), 863–870.

Pasko, V. P., Inan, U. S. and Bell, T. F., 1998. Spatial structure of sprites. *Geophys. Res. Lett.*, 25, 2123-2126.

Pasko, V. P., 2010. Recent advances in theory of transient luminous events. *Journal of Geophysical Research*.

Parra, F. C., Luque, A. and Gordillo, F. J., 2013. "Chemical and electrical impact of lightning on the Earth mesosphere: the case of sprite halos". *Journal of Geophysical Research: Space Physics* 118, 1.

Peterson, H., Bailey, M., Hallett, J. and Beasley, W., 2009. NO<sub>x</sub> production in laboratory discharges simulating blue jets and red sprites. *J. Geophys. Res.* 114. <http://doi.org/10.1029/2009JA014489>.

Raizer, Y. P., Milikh, G. M., Shneider, M. N. and Novakovski, S. V., 1998. Long streamers in the atmosphere above thunderclouds. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 31, 3255- 3264.

Rodger, C. J., Seppala, A., and Clilverd, M. A., 2008. Significance of transient luminous events to neutral chemistry: Experimental measurements. *Geophys. Res. Lett.*, 35, 7803. <http://doi.org/10.1029/2008GL033221>.

Rodríguez, Y. E., 2012. Dinámica del ozono bajo diferentes regímenes de forzamientos. Trabajo de Diploma, Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas.

Roussel-Dupre, R. and Gurevich, A. V., 1996. On runaway breakdown and upward propagating discharges. *J. Geophys. Res.*, 101(A2), 2297–2311, <http://doi.org/10.1029/95JA03278>.

Rycroft, M. J., and Cho, M., 1998. Modeling electric and magnetic fields due to thunderclouds and lightning from cloud tops to the ionosphere. *J. Atmos. Sol. Terr. Phys.*, 60, 889-894.

Saborit, J. M., 2005. Validación e implementación de técnicas de capacitación pasivas para el estudio de los niveles y efectos del Ozono troposférico y dióxido de nitrógeno en un área costera mediterránea. Universitat Jaume I.

Sentman, D. D., and Wescott, E. M., 1995. Red sprites and blue jets: Thunderstorm-excited optical emissions in the stratosphere, mesosphere, and ionosphere. *Phys. Plasmas*, 2, 2514-2522.

Sentman, D.D., Stenbaek-Nielsen, H.C., McHarg, M.G. and Morrill, J.S., 2014. Plasma chemistry of sprite streamers. *J. Geophys. Res.* 113.

Stenbaek-Nielsen, H. C., Moudry, D. R., Wescott, E. M. and Sentman, D. D., (2000). Sprites and possible mesospheric effects. *Geophys. Res. Lett.*, 27, 3829–3832. <http://doi.org/10.1029/2000GL003827>.

Stanley, M., Brook, M., Krehbiel, P., and Cummer, S. A., 2000. Detection of daytime sprites via a unique sprite ELF signature. *Geophys Res. Lett.*, 27, 871–874. <http://doi.org/10.1029/1999GL010769>.

- Taranenko, Y. N., and Roussel-Dupre, R. A., 1996. High altitude discharges and gamma-ray flashes: a manifestation of runaway air breakdown. *Geophys. Res. Lett.*, 23, 571- 574.
- Valdivia, J. A., Milikh, G. M. and Papadopoulos, K., 1998. "Model of red sprites due to Intracloud Fractal Lightning Discharges". *Radio Sci.*, 33. <http://doi.org/10.1029/98RS02201>.
- Valdivia, J. A., Milikh, G. M. and Papadopoulos, K., 1997. Red sprite: Lightning as a fractal antenna. *Geophys. Res. Lett.*, 24, 3169-3172.
- Valdivia, J. A., Milikh, G. M. and Papadopoulos, K., 1998. Lightning to the ionosphere. *Weatherwise*, 35, 70-71.
- Veronis, G., Pasko, V. P. and Inan, U. S., 1999. Characteristics of mesospheric optical emissions produced by lightning discharges. *J. Geophys. Res.*, 104(12), 645-656.
- Wallace, J. M. and Hobbs, P. V., 2006. Atmospheric Science: An Introductory Survey. *Academic Press, Inc.*, New York, USA.
- Wayne, R. P., 2000. Chemistry of Atmospheres. Oxford University Press, 3<sup>ra</sup> edición.
- Williams, E. R., 2011. Sprites, elves, and glow discharge tubes. *Physics Today*, 54.
- Winkler, H., and Nothold, J., (2014). The chemistry of daytime sprite streamers—A model study. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 3545–3556. <http://doi.org/10.5194>.
- Yukhimuk, V., Roussel-Dupre, R., Symbalisty, E. and Taranenko, Y., 1998. Optical characteristics of Red Sprites produced by runaway air breakdown. *J. Geophys. Res.*, 103(D10), 11473-11482.
- Yukhimuk, V., Roussel-Dupre, R. A. and Simbalisty, E. M. D., 1999. On the temporal evolution of red sprites: Runaway theory versus data. *Geophys. Res. Lett.*, 26, 679- 682.

