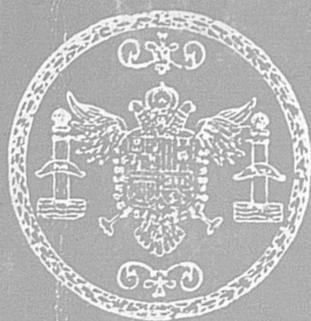


Universidad de Granada

Facultad de Ciencias



Modelo para el estudio de las  
emisiones atmosféricas del  
 $O_2 (^1\Delta_g)$  y del OH entre 60 y  
120 kilómetros

*José Juan López Moreno*



Biblioteca Universitaria de Granada



01090228

Septiembre, 1979

Tesis Doctoral

~~Rev. F. 4-39~~

T 7/90



R. 49.774

INSTITUTO DE ASTROFISICA DE ANDALUCIA  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS

\*\*\*

DEPARTAMENTO DE FISICA FUNDAMENTAL  
FACULTAD DE CIENCIAS

MODELO PARA EL ESTUDIO DE LAS  
EMISIONES ATMOSFERICAS DEL  $O_2(^1\Delta_g)$   
Y DEL OH ENTRE 60 Y 120 KILOMETROS

Tesis Doctoral

JOSE JUAN LOPEZ MORENO

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA	
GRANADA	
N.º Documento	613669795
N.º Copia	115754534

UNIVERSIDAD DE GRANADA

1979



Tesis doctoral, dirigida por el Profesor Dr. Eduardo Battaner López, Adjunto de Mecánica y Termodinámica de la Universidad de Granada. Fué leída el 27 de Septiembre de 1979 obteniendo la calificación de sobresaliente "cum laude" ante el Tribunal formado por -- los profesores Sánchez, La Laguna; García, Granada; Orús, Barcelona; Román, Granada; Battaner, Granada.

A MI MUJER

A G R A D E C I M I E N T O S

Quiero hacer constar mi agradecimiento a las siguientes personas e Instituciones :

Prof.Dr.D. Gerardo Pardo Sánchez, Catedrático Ponente de esta Tesis.

Dr.D. José María Quintana González, Director del Instituto de Astrofísica de Andalucía.

Prof.Dr.D. Francisco Sánchez Martínez, Director del Instituto de Astrofísica de Canarias.

Prof.Dr. E.J. Llewellyn, Director del Institute of Space and Atmospheric Studies, University of Saskatchewan, Canadá.

Prof.Dr. G.Witt Director del Department of Meteorology, University of Stockholm.

Dña. Ana Dolores Capiscol Pegalajar, mecanógrafa.

Instituto de Astrofísica de Andalucía.

Instituto de Astrofísica de Canarias.

Institute of Space and Atmospheric Studies, University of Saskatchewan, Canadá.

Department of Meteorology, University of Stockholm.

Comisión Nacional de Investigación del Espacio.

Centro de Cálculo de la Universidad de Granada.

Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada.

## INDICE

INTRODUCCION .....	7
CAPITULO I	
1.1. Emisiones atmosféricas .....	14
1.1.1. "Airglow" .....	16
1.1.1.1. "Scattering resonante" .....	16
1.1.1.2. Fluorescencia .....	17
1.1.1.3. Asociación química .....	18
1.1.1.4. Reacciones iónicas .....	18
1.1.1.5. Reacciones de transferencia de excitación .....	19
1.1.1.6. Procesos de dexexcitación .....	20
1.2. Compuestos Minoritarios .....	21
1.3. Emisiones Infrarrojas .....	22
1.3.1. Emisiones Infrarrojas del Oxí geno atómico .....	23
1.3.2. Vapor de agua .....	24
1.3.3. Monóxido de Carbono .....	26
1.3.4. Dióxido de Nitrógeno .....	26
1.3.5. Helio .....	27
1.4. Emisiones del O <sub>2</sub> .....	27
1.4.1. Herzberg I y II .....	29
1.4.2. Sistema Atmosférico .....	31

1.4.3.	Sistema de Chamberlain	33
1.4.4.	Sistema de Noxon	33
1.4.5.	Sistema Atmosférico Infrarrojo(S.A.I.)	34
1.4.6.	El $O_2(^1\Delta_g)$ durante la noche	38
1.5.	Emisiones del OH	39
1.6.	Emisiones del $CO_2$	43

## CAPITULO II

2.1.	Interpretación de las emisiones en términos de concentración de compuestos minoritarios.	48
2.1.1.	Análisis de Van Rhijn	49
2.1.3.	Observaciones sesgadas	50
2.2.	Utilización de las medidas de emisión para la determinación de compuestos Minoritarios	53
2.2.1,	La emisión diurna en $1.27 \mu m$ del $O_2(^1\Delta_g)$ en términos de concentración de Ozono.	53
2.2.2.	Emisiones del OH y del $O_2(^1\Delta_g)$ en términos de concentración de Hidrógeno atómico.	55
2.2.2.1.	Esquema fotoquímico	56

## CAPITULO III

3.1.	Cálculo de los perfiles de emisión del $O_2(^1\Delta_g)$ en $1.27 \mu m$ y de las bandas de Meinel del OH.	62
------	--	----

3.1.1.	Introducción .....	62
3.1.2.	Modelo de base .....	62
3.2.	Emisión del $O_2(^1\Delta_g)$ en $1.27 \mu m$ .....	64
3.3.	Cálculo de las emisiones de las bandas de Meinel del OH .....	82
3.3.1.	La influencia de las desactiva ciones no radiativas en las emi siones de Meinel del OH .....	90
3.3.1.1.	Influencia según el nivel .....	90
3.3.1.2.	Influencia según el estado vi bracional inicial .....	91
3.3.1.3.	Influencia durante el día y la noche.	93
3.3.1.4.	Influencia sobre las poblaciones relativas	94
3.3.2.	Estado 5 .....	106
3.3.3.	Intensidades relativas .....	106
3.3.4.	Intensidades absolutas .....	107
CONCLUSIONES .....		116
REFERENCIAS .....		120

FE DE ERRATAS

<u>Pag.</u>	<u>Línea</u>	<u>Dice</u>	<u>Debe decir</u>
24	11	agua	vapor de agua
24	28	agua	vapor de agua
25	3	agua	vapor de agua
25	7	agua	vapor de agua
58	1	sec <sup>-1</sup>	s <sup>-1</sup>
59	3	sec <sup>-1</sup>	s <sup>-1</sup>
65	5,6 y 13	km.	km
95	-2 y -3	km.	km
103	-5	km.	km
104	8 y 18	km.	km
105	-8	km.	km
116	6	sec <sup>-1</sup>	s <sup>-1</sup>
116	-3	km.	km
118	10 y 12	sec <sup>-1</sup>	s <sup>-1</sup>

I N T R O D U C C I O N

El Instituto de Astrofísica de Andalucía, en colaboración con el Instituto de Astrofísica de Canarias y bajo el patrocinio económico de la Comisión Nacional de Investigación del Espacio, está desarrollando un proyecto de investigación sobre compuestos minoritarios atmosféricos en la región de 60 a 120 km de altura, por medio de cohetes de sondeo.

La experiencia, en resumen, consiste en la medida de los perfiles de emisión de determinadas bandas del "Airglow" infrarrojo, en concreto,  $O_2(^1\Delta_g)$  en  $1.27\mu m$  y varias de la secuencia  $\Delta v=2$  del OH para deducir, a partir de estos perfiles, la concentración y evolución de algunos compuestos minoritarios.

Son muchos los problemas de todo tipo que plantea una empresa de esta envergadura. En primer lugar, la propia definición de la experiencia supuso un gran esfuerzo que se vió muy aliviado con la colaboración del Institute of Space and Atmospheric Studies de la Universidad de Saskatchewan, Canadá, que permitió la presencia de dos personas del Instituto de Astrofísica de Andalucía durante dos meses en sus instalaciones, recibiendo toda clase de atenciones y ayudas.

Tras la definición de la experiencia y aprobado el proyecto por la C.O.N.I.E. se empezaron a desarrollar las ideas tanto desde el punto de vista técnico, como fue el diseño y construcción de un prototipo de fotómetro infrarrojo capaz de ser lanzado a bordo de un cohete de sondeo, como desde el punto de vista teórico. Una descripción del programa se puede encontrar en el trabajo de Sánchez et al. (1979).

El desarrollo de la experiencia en su aspecto teórico es el principal objetivo de este trabajo.

La realización de las medidas de emisión previstas en la experiencia requiere, en principio, un profundo conocimiento de los procesos que las ocasionan con objeto de permitir una fructífera interpretación y explotación de los resultados. Se presenta, por tanto, indispensable la realización de un modelo sobre el cual trabajar en orden a aproximarnos a la realidad de las emisiones.

Se contaba con un modelo de atmósfera desarrollado por nuestro equipo para una latitud de  $38^\circ$  que nos podía ser de gran utilidad en nuestro cometido ya que con él se han realizado trabajos referidos a Dinámica atmosférica ( Battaner y Quintana, 1972 y

1975) y a "Airglow" ( Quintana y Battaner, 1976).

Como se indicará en el texto, el modelo se presentaba idóneo para este estudio, tanto por la latitud para la que había sido realizado como por la inclusión en su desarrollo de los fenómenos de transporte, de capital importancia en la morfología de las emisiones que se pretenden medir. El problema era efectuar las modificaciones necesarias en el modelo para introducir en él los procesos fotoquímicos específicos que dan lugar a las emisiones objeto del estudio.

Aunque estas emisiones se habían estudiado con anterioridad, especialmente en el citado Instituto canadiense, no eran pocas las lagunas que se presentaban en su tratamiento, de aquí que la realización práctica de su estudio diera lugar a innumerables dificultades.

El cálculo de los coeficientes de Einstein de las transiciones del OH realizado por Mies en 1974 que diferían en un factor 20 sobre los valores utilizados hasta entonces, basados en el trabajo de Potter et al. de 1971, nos obligó a un replanteamiento del esquema fotoquímico responsable de las emisiones. En primer lugar, el conocimiento del coeficien-



te de Einstein de cada una de las transiciones permitía un tratamiento nuevo en la interpretación del estudio de una banda en particular sin necesidad de efectuar una integración, a partir de las medidas, de todo el sistema de Meinel. De otro lado, el alto valor de los nuevos coeficientes obligaba a replantear el estudio de la importancia de las desactivaciones colisional y química en los mecanismos de producción y pérdida, pues hasta ese momento eran consideradas despreciables.

Así las cosas, se inició el tratamiento de las emisiones desarrollando un modelo que permitiera la toma en consideración o no de los procesos de desactivación no radiativa.

La elección de los coeficientes de los procesos de desactivación colisional y química, que en un principio no planteaba ningún tipo de dificultad se vió finalmente cuestionada en 1978 con un estudio de Llewellyn et al. en el que se planteaba la necesidad de introducir valores del coeficiente de desactivación colisional hasta casi 400 veces mayores para que las medidas realizadas en la secuencia  $\Delta v=2$  fueran compatibles con las predicciones teóricas.

En el presente trabajo, que podríamos ca  
lificar de pre-experimental se presentan los resultaa  
dos obtenidos tras el desarrollo de un modelo que nos  
permitirán, en su día, una más detallada interpreta--  
ción de las medidas a realizar.

C A P I T U L O   I

### 1.1.- EMISIONES ATMOSFERICAS

El brillo del cielo nocturno procede de un conjunto de factores de distinta índole, tanto en su origen como en su dependencia física. Las principales componentes de la luz del cielo nocturno son :

- Luz estelar integrada.- Es función de las coordenadas galácticas siendo su región de máxima intensidad el plano galáctico.

- Luz zodiacal.- Procedente de la difusión de la luz solar por el polvo interplanetario. En ausencia de luz lunar y de aurora es la componente más brillante del cielo nocturno. Su intensidad es función de las coordenadas eclípticas, siendo máxima en el plano de la eclíptica.

- "Airglow".- Procede de la excitación, generalmente fotoquímica, de los átomos y moléculas de la alta atmósfera. Su intensidad es una función compleja de diversos factores entre los que destacan:

- Tiempo local.
- Angulo zenital y azimut.
- Latitud y longitud geográficas.

- Actividad solar y geomagnética.
- Longitud de onda.
- Altura.
- Temperatura.

-Aurora.- Producida por la excitación de átomos y moléculas de la alta atmósfera por impacto de partículas energéticas de origen solar. Su intensidad es función de :

- Latitud magnética.
- Estación.
- Actividad solar y geomagnética.
- Tiempo local.
- Longitud de onda.

- Luz galáctica difusa.- Procedente de la difusión de la luz estelar producida por el polvo interestelar. Su distribución en el cielo es función de las coordenadas galácticas.

- Luz extragaláctica.- Representa la procedente de objetos situados fuera de nuestra galaxia.

El presente trabajo se limita al estudio de la componente " Airglow" y más en concreto a ciertas emisiones dentro de su espectro infrarrojo.

### 1.1.1. AIRGLOW

Este término se utilizó por primera vez en 1950 por C.T. Elvey definiéndolo como " la luz emitida por la alta atmósfera que no es aurora polar ".

Actualmente el nombre genérico de " Air-glow" sigue conservando este significado, si bien se modifica en "Dayglow" y "Nightglow" con objeto de significar la diferencia de las emisiones y de los procesos que las originan cuando está presente la luz solar como fuente de energía y cuando no lo está.

Se han publicado varias clasificaciones de las emisiones identificadas en el "Airglow"; me recen ser destacadas la de Hunten (1971) y la de Roach y Gordon (1973).

Los principales procesos que dan lugar a la excitación y posterior emisión en la alta atmósfera son los siguientes.

#### 1.1.1.1. "Scattering" resonante.

Producido por la absorción de la luz solar por un átomo o molécula excitándola a un estado superior, seguido de reemisión en la misma longitud

de onda.

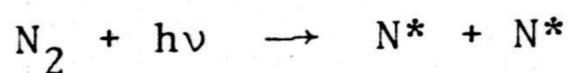
Los ejemplos más típicos de este proceso son las emisiones :

$\text{He}^+$	$\lambda = 30.4 \text{ nm}$
He	$\lambda = 58.4 \text{ nm}$
H(Ly $\alpha$ )	$\lambda = 102.5 \text{ nm}$
H(Ly $\beta$ )	$\lambda = 121.6 \text{ nm}$
Na( $^2\text{P}$ )	$\lambda = 589.3 \text{ nm}$

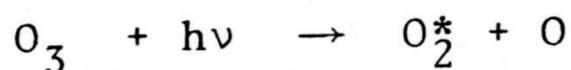
#### 1.1.1.2. Fluorescencia.

Es estos procesos la longitud de onda de la emisión difiere de la longitud de onda de la radiación incidente. Se incluyen en este apartado los procesos de fotoionización y fotodisociación. Los ejemplos más significativos son :

- Fotodisociación :



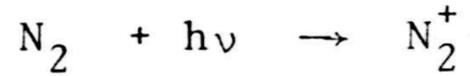
seguido de emisión en 120 nm



que posteriormente da lugar a emisiones de las cuales las más destacadas son en 1.27  $\mu\text{m}$  y en 1.58  $\mu\text{m}$ .



- Fotoionización :

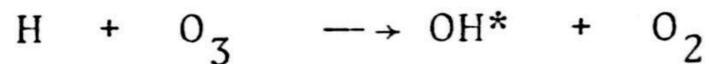


El  $\text{N}_2^+$  da lugar a las emisiones que forman los sistemas 1° Negativo y 1° Positivo según el estado final resultante sea  $\text{B}^2\Sigma_u^+$  o  $\text{B}^3\Pi_g$ .

#### 1.1.1.3. Asociación química.

- Reacción de dos cuerpos .

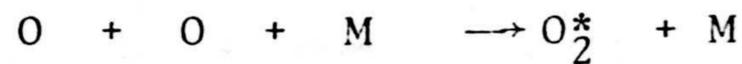
La más típica es :



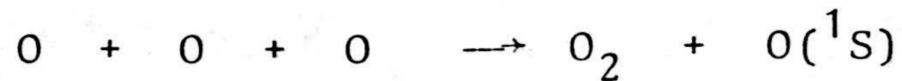
que da lugar a las bandas de Meinel del OH.

- Colisión Triple.

Ejemplos :



El  $\text{O}_2^*$  resultante es el responsable de las emisiones de Herzberg, Atmosférico e Infrarrojo Atmosférico.



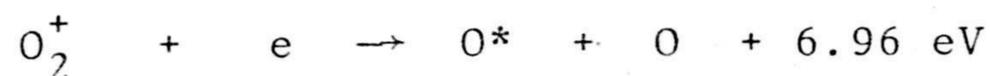
Esta reacción representa el mecanismo de Chapman de producción de la raya verde en 557.7 nm.

#### 1.1.1.4. Reacciones Iónicas.

Este tipo de procesos son importantes --

por encima de 200 km donde la concentración de electrones empieza a tener un valor considerable.

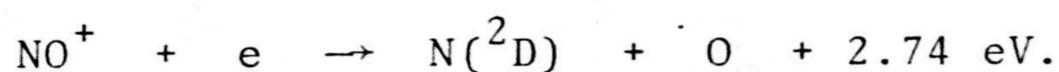
Los procesos más importantes dentro de este apartado son :



Dando lugar a las emisiones de

557.7 nm cuando  $O^* \equiv O(^1S)$  y

630.0 nm cuando  $O^* \equiv O(^1S)$



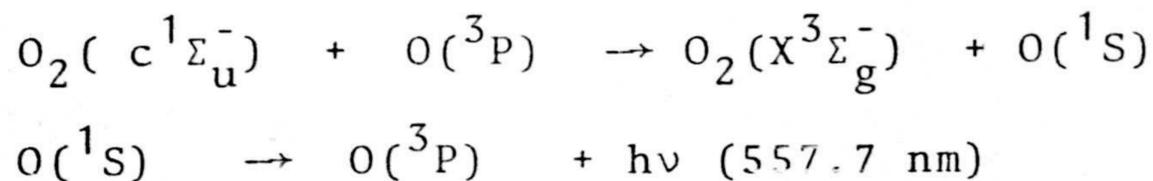
Emitiendo el  $N^2(D)$  en 520.0 nm

#### 1.1.1.5. Reacciones de transferencia de excitación.

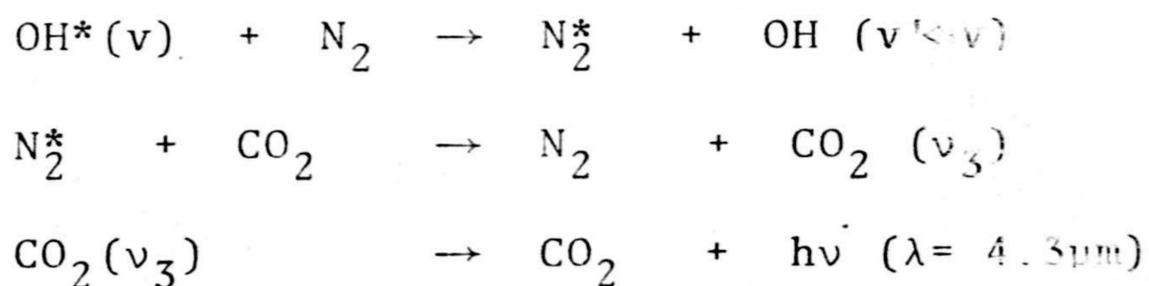
La importancia de estos procesos, hasta muy recientemente considerada despreciable dentro de los mecanismos que dan lugar a las emisiones del "Air glow", se ha visto acrecentada al ser considerado - por varios autores ( Solheim y Llewellyn, 1979; Witt et al. , 1979) un proceso de transferencia como principal responsable de la emisión de la raya verde según el mecanismo de Barth,



seguida de



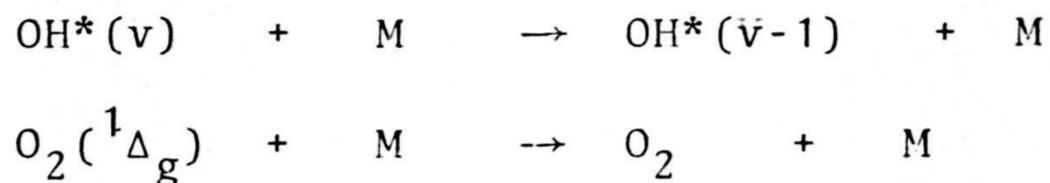
Otro proceso de este tipo ha sido propuesto recientemente por Kumer et al. (1978) como responsable de la emisión del  $\text{CO}_2$  en  $4.3 \mu\text{m}$  en condiciones no aurales siguiendo las reacciones :

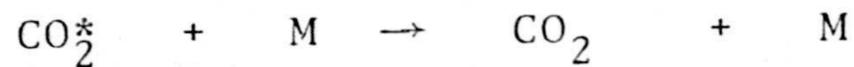


#### 1.1.1.6. Procesos de desexcitación.

Otro tipo de reacciones de transferencia con gran importancia, si no como mecanismo de producción sí en cuanto la posterior interpretación de las medidas de emisiones, es la desactivación colisional o "quenching", que puede estar seguida o no de emisión.

Los ejemplos de procesos de este tipo - más utilizados en este trabajo son :





## 1.2. COMPUESTOS MINORITARIOS.

Aunque la atmósfera está compuesta principalmente de nitrógeno molecular y oxígeno molecular, estos dos compuestos contribuyen muy poco a los procesos de emisión y absorción atmosféricos. Son precisamente otros compuestos cuya importancia cuantitativa dentro de la atmósfera es muy pequeña, de ahí el nombre de compuestos minoritarios, lo responsables casi exclusivos de los mecanismos de emisión y absorción en la atmósfera.

Los constituyentes menores juegan un papel de primera importancia en la determinación de la estructura y propiedades de la mesosfera y baja termosfera aunque su concentración es, por definición, muy pequeña.

En la mesosfera, la atmósfera está prácticamente en equilibrio radiativo. Los elementos más activos en esta región son  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , que son todos ellos constituyentes menores.

Es también un constituyente menor, el  $\text{CO}_2$ ,

uno de los responsables del balance térmico de la mesosfera, pues actúa como receptor de la energía su ministrada por los iones a alta temperatura.

Respecto a la formación de la Ionosfera, es el NO la principal fuente de ionización en la capa D. El NO, por otro lado, se presenta también como un importante agente de transferencia de carga en la región E ( Strobel, 1972).

De lo anterior resulta evidente que el conocimiento de la concentración de compuestos mino ritarios así como de los procesos en que intervienen, es de una gran importancia para el estudio de la com posición y comportamiento de la atmósfera.

### 1.3. EMISIONES INFRARROJAS.

El desarrollo de la técnica de detección en infrarrojo y la posibilidad de utilización de ins trumentos de medida a bordo de cohetes de sondeo y globos ha dado, como consecuencia un gran auge a las observaciones más importantes del "Airglow" infrarro jo.

Expondremos a continuación un breve suma

rio de las emisiones más importantes identificadas en la región infrarroja del espectro atmosférico.

### 1.3.1. EMISIONES INFRARROJAS DEL OXIGENO ATOMICO.

Las dos líneas de emisión del oxígeno atómico identificadas dentro del espectro atmosférico en su zona infrarroja, son las correspondientes a las transiciones :

$$5p \rightarrow 5s \quad \lambda = 777.4 \text{ nm}$$

$$3p \rightarrow 3s \quad \lambda = 844.6 \text{ nm}$$

(Wallace y Broadfoot, 1969)

Estas emisiones están presentes en el crepúsculo y han sido observadas por Shefov en 1962, Weill y Joseph, 1970 y Tinsley en 1972 las identificó en el arco tropical. Su intensidad es del orden de 1-2 kR (Wallace y Broadfoot, 1969).

Respecto al espectro de bandas del oxígeno atómico, en 1951 Bates predijo una banda importante en la región de 63  $\mu\text{m}$ . Esta emisión ha sido medida por primera vez en 1978 por Offemann y Grossmann que han obtenido su perfil con la altura.

Esta banda juega un papel muy importante en el enfriamiento de electrones ionosféricos y diversos autores ( Craig y Gille, 1969; Swartz y Nisbet, 1973; Hoegy, 1976) han estudiado su papel en el balance térmico de la ionosfera.

La detección, se realizó mediante un espectrógrafo tipo Ebert-Fastie a bordo de un cohete de sondeo obteniéndose una intensidad máxima de  $10^{-9}$   $\text{wat cm}^{-2}\text{sr}^{-1}$ .

### 1.3.2. VAPOR DE AGUA.

El espectro infrarrojo del agua ha sido medido en absorción por Zhevakin y Naumov en 1963 y por Bastin en 1966.

En el complejo espectro infrarrojo del agua destacan tres bandas de rotación-vibración en  $2.74 \mu\text{m}$  ( $\nu_1$ ),  $6.25 \mu\text{m}$  ( $\nu_2$ ) y  $2,66 \mu\text{m}$  ( $\nu_3$ ) siendo  $\nu_2$  la más intensa.

En el espectro solar, tomado desde tierra aparece una banda de absorción muy intensa que recibe el nombre de Banda X que está formada por el

solapamiento de las bandas  $\nu_1$  y  $\nu_3$  junto con otra banda secundaria ( $2\nu_2$ ) centrada en  $3.17 \mu\text{m}$  (Goody, 1964).

El contenido de agua en la atmósfera es muy variable y su distribución con la altura es un factor cuyo conocimiento es de gran importancia a la hora de desarrollar un modelo de atmósfera.

La abundancia relativa de agua respecto al resto de los compuestos ha sido medida con estudios de emisión en  $6.25 \mu\text{m}$  por Williamson y Houghton en 1965. Este trabajo mostró como la relación agua-resto de la atmósfera disminuye hasta la tropopausa permaneciendo constante hasta 24 km, altura a la que empieza a aumentar hasta un valor de  $10^{-4}$  por encima de los 30 km.

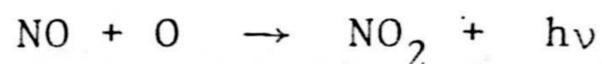
De entre las medidas realizadas por encima de 70 km destacamos la de Narcisi (1973) que muestra una disminución de la abundancia relativa que es constante con la altura con un cambio de pendiente a 78 km a partir del cual es más pronunciada su disminución.

### 1.3.3. MONOXIDO DE CARBONO

La banda fundamental del espectro de rotación-vibración del CO se encuentra en 4.7  $\mu\text{m}$  y ha sido detectada en el "airglow" nocturno por Houghton en 1965 obteniendo un valor para su intensidad de  $1 \mu\text{Wcm}^{-2}\text{sr}^{-1}\mu\text{m}^{-1}$ .

### 1.3.4. DIOXIDO DE NITROGENO

La reacción



Parece ser la responsable del continuo-atmosférico en la región de 500 a 600 nm y se piensa que se puede extender a la región infrarroja --- (Vallance Jones, 1973) aunque no hay medidas que lo confirmen ya que en la zona de 1  $\mu\text{m}$  es prácticamente imposible la discriminación de las bandas del OH y de la emisión del continuo.

Greaves y Garvin en 1959 propusieron -- que la reacción



seguida de radiación del  $\text{NO}_2^*$  sería ca-

paz de producir una emisión en la zona de  $1 \mu\text{m}$  con una intensidad del orden de 1 MR. La confirmación de esta hipótesis tropieza con los inconvenientes derivados de su solapamiento con las emisiones del OH.

#### 1.3.5. HELIO

La emisión más importante en el infrarrojo procedente del Helio es la de  $1083 \text{ nm}$  que se produce a una altura de 500 km (Vallance Jones, 1973). Su intensidad es del orden de 100 R (Hunten, 1967) y sus variaciones a lo largo del crepúsculo han sido estudiadas por Christensen et al. en 1971 y 1972.

#### 1.4. EMISIONES DEL $\text{O}_2$

La figura 1 representa el diagrama de niveles del oxígeno molecular así como las transiciones más importantes desde el punto de vista del "Airglow".

De las transiciones que aparecen en el diagrama son cuatro los sistemas de interés aeronó

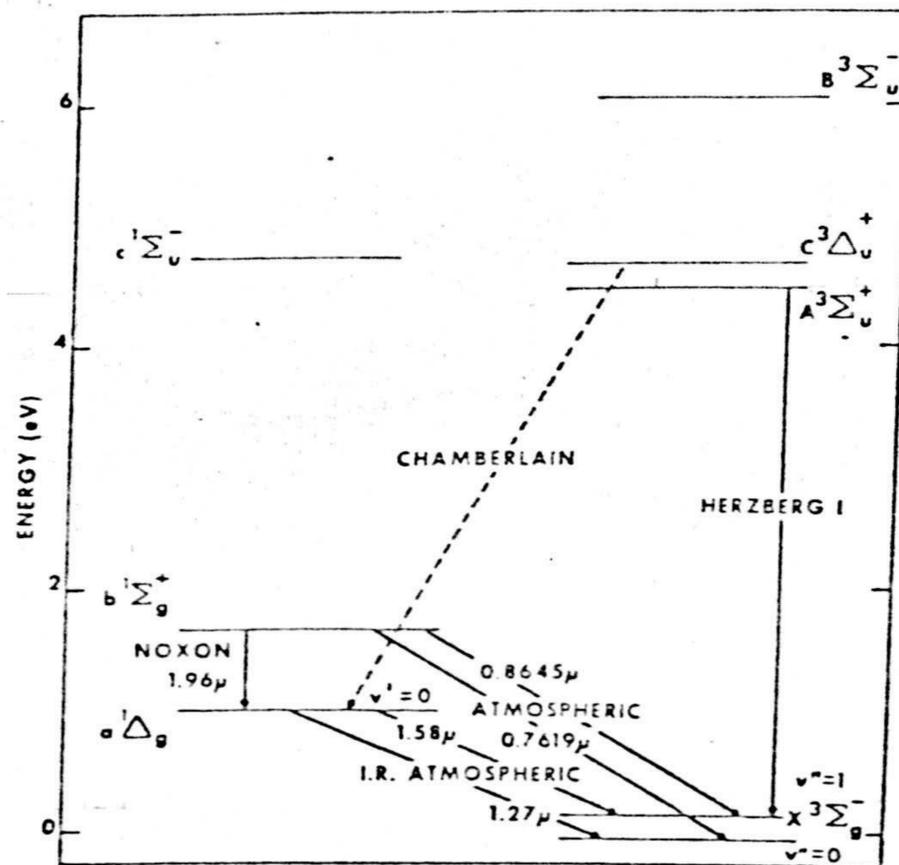


Figura 1. Niveles de energía y transiciones del Oxígeno Molecular.

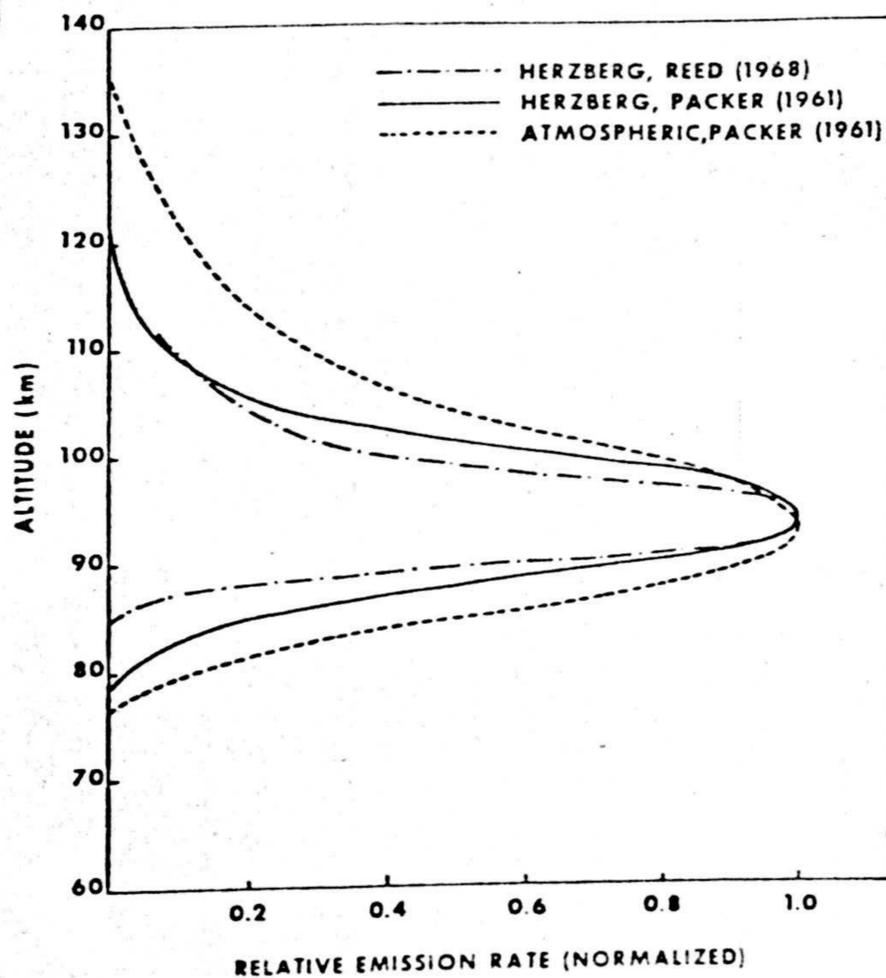


Figura 2. Perfiles nocturnos de las bandas de Herzberg y del sistema atmosférico.

mico por haber sido observadas en el espectro del "airglow" : Herzberg I y II, sistema Atmosférico, Sistema Infrarrojo Atmosférico y Sistema de Chamberlain.

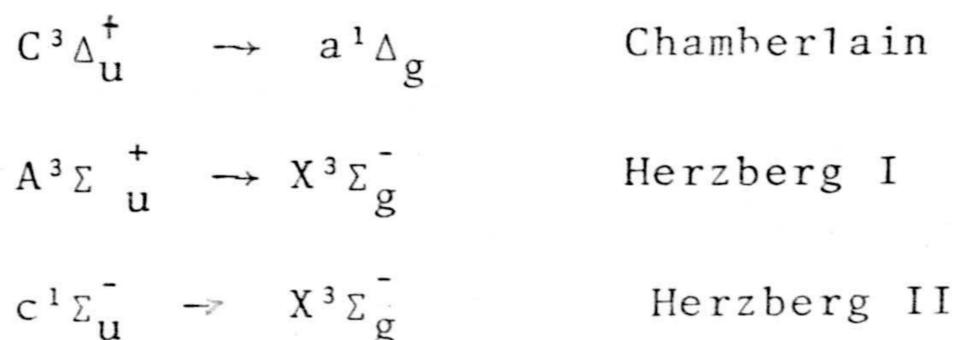
#### 1.4.1. HERZBERG I Y II

La banda Herzberg I procede de la transición  $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ . Esta emisión representa el principal contribuyente en la región 250-500 nm del espectro de emisión del "Airglow" nocturno y su intensidad es aproximadamente de 500 R (Evans y Llewellyn, 1970). La banda HI ha sido estudiada extensamente desde su identificación por Herzberg en 1952- tanto desde el suelo (Chamberlain, 1955, 1961), como utilizando cohetes de sondeo (Hennes, 1966). Su distribución en la zona comprendida entre 60 y 130-km aparece en la figura 2 presentandose como una capa de emisión centrada en 95 km y con una anchura de 17 km (Reed, 1968 y Packer, 1961).

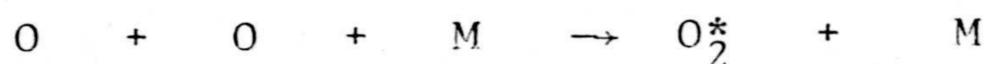
La banda Hersberg II ( $C^1\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ ) no se ha observado en el "Airglow" terrestre, sin embargo se ha identificado en el espectro de Venus (Krasnopol'skii, 1977). Esta observación ha conferi



do un gran interés aeronómico a esta banda. De las tres bandas observadas en el espectro de Venus:



la más intensa es precisamente Herzberg II, Slanger y Black (1978) explican este resultado en base a la suposición de que los tres estados iniciales se forman según la reacción

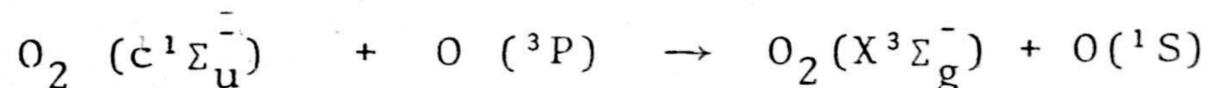


de tal forma que los estados  $A^3\Sigma_u^+$  y  $C^3\Delta_u$  son desactivados por la gran cantidad de  $CO_2$  presente en la atmósfera de aquel planeta.

Más recientemente, Solheim y Llewellyn, 1979 explicaron que la formación del estado  $c^1\Sigma_u^-$  es producida cuando el tercer cuerpo M, de la reacción es precisamente  $CO_2$ .

Su no observación en la atmósfera terrestre es interpretada por estos autores en el hecho de que, si bien el estado  $c^1\Sigma_u^-$  se forma en nuestra atmósfera su energía se transfiere al oxígeno atómico

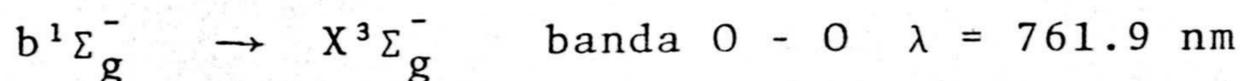
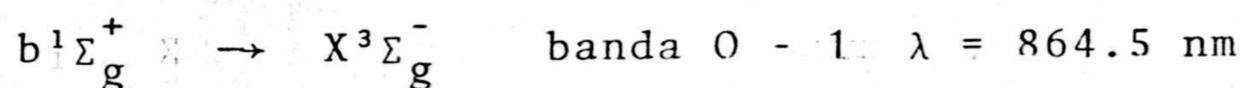
según



de tal forma que el estado  $O_2 (c^1\Sigma_u^-)$  sería el agente de transferencia del proceso de Barth de formación del estado ( $^1S$ ) que da lugar a la emisión de la raya verde del "Airglow" terrestre.

#### 1.4.2. SISTEMA ATMOSFERICO

Las dos transiciones más importantes dentro de lo que se llama sistema atmosférico (S.A.) del  $O_2$  son;



El descubrimiento del S.A. fué realizado en 1951 por Meinel al identificar la banda 0 - 1 sobre un espectro fotográfico. En 1968 Broadfoot y Kendall midieron desde tierra una intensidad para esta banda de 400 R.

Noxon en 1961 previó que la intensidad de la banda 0 - 0 en 761.9 nm sería unas 20 veces superior pero su detección desde tierra queda imposibi-

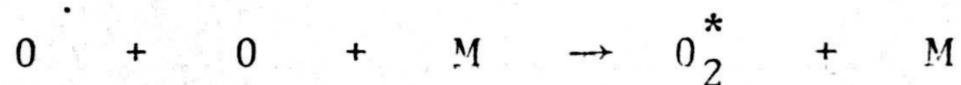
litada por la absorción selectiva del  $O_2$  de las capas bajas.

La primera medida del perfil de la banda de 761.9 nm lo realizó en 1961 Packer presentandose la emisión como una cana centrada en 94 km con una semianchura de 18 km.

En 1968, Wallace y Hunten midieron simultáneamente las dos bandas utilizando cohetes de sondeo obteniendo 15 K R y 300 K R para la 0 - 1 y 0 - 0 - respectivamente, en perfecto acuerdo con las previsiones de Noxon (1961).

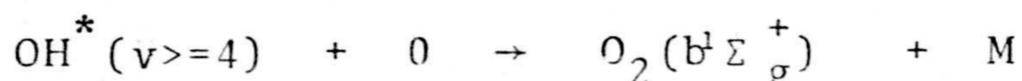
Son varias las medidas realizadas recientemente de la banda en 761.9 nm, medidas encaminadas hacia la identificación del agente de transferencia en el mecanismo de Barth para la formación del  $O(^1S)$  responsable de la raya verde.

Deans et al. (1976), partiendo de que el  $O_2$  se produce durante la noche por el proceso



Estudiaron la eficiencia en la formación de cada estado, obteniendo un valor de .17 en la formación del  $b^1\Sigma_g^+$ .

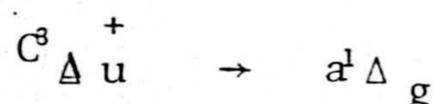
Witt et al. 1979 concluyen, tras la medida simultánea de la raya verde (557.7 nm) y de la banda 0 - 0 del S.A. que o bien el estado  $b^1\Sigma_g^+$  se produce via la reacción citada o bien por el proceso:



Esta reacción será estudiada con más detalle en los capítulos II y III.

#### 1.4.3. SISTEMA DE CHAMBERLAIN

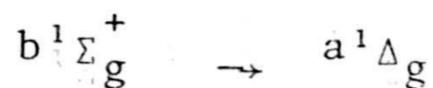
Procede de la transición



En el diagrama de la figura 1 esta transición está dibujada con trazo discontinuo y el motivo es que no está claramente identificada en el espectro del "Airglow" terrestre. Algunas emisiones en la región de 350 nm fueron presuntamente identificadas en 1958 por Chamberlain aunque hasta el momento no hay ningún estudio que lo confirme.

#### 1.4.4. SISTEMA DE NOXON

La presencia de una banda en 1.96  $\mu\text{m}$  proviene de la transición

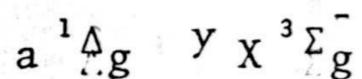


Fu  detectada en el laboratorio por Noxon- en 1961, aunque hasta el presente no ha sido obser- vada en el espectro atmosférico y se duda que se -- pueda observar debido a la pequeña intensidad pre- vista que es del orden de 160 R.

#### 1.4.5. SISTEMA ATMOSFERICO INFRARROJO (S.A.I.)

Sin duda las emisiones del oxigeno molecu- lar que mayor interes despiertan son las procedentes del estado  $a^1\Delta_g$  hasta el estado fundamental  $X^3\Sigma_g^-$  - que dan lugar al S.A.I.

La primera identificación de esta transi- ción fué realizada por Herzberg en 1934 que observó una fuerte absorpci n atmosférica en el espectro so- lar en 1.27  $\mu\text{m}$ , longitud de onda que corresponde a- la diferencia de energías entre los niveles vibracio- nales más bajos de los estados electrónicos



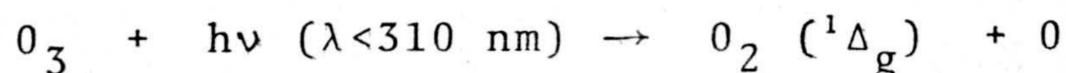
Los primeros intentos de identificación en emisión fueron infructuosos debido a la fuerte abs-

sorción de las capas bajas de la atmósfera. Harrison 1957.

En 1958 Vallance Jones y Harrison, estudiando las variaciones diurnas de la emisión de OH encontraron en el crepúsculo vespertino una fuerte emisión en  $1.58 \mu\text{m}$ . En esta región se encuentra localizada la banda 4-2 de OH. El estudio de la variación de su intensidad probó que se trataba de una emisión que superpuesta a la banda 4-2 tenía una vida media diferente. Fue, por tanto, identificada como perteneciente a la transición  $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ , banda (0-1), de acuerdo con el espectro de absorción de Herzberg y Herzberg en 1947.

Para explicar su intensidad así como la constante de desexcitación encontrada se propusieron dos mecanismos de formación: excitación por fosforescencia de la luz solar y reacción del oxígeno atómico con ozono.

Tras la identificación por Gattinger en 1964 de la emisión durante el día, éste propuso como mecanismo de formación la fotólisis del ozono:



Los trabajos posteriores de Gattinger y Vallance Jones (1969), Wood (1969), Evans y Llewellyn (1972b) y Llewellyn y Witt (1977) han probado que el estado  $^1\Delta_g$  procede de la fotólisis del ozono en el continuo de Hartley ya que la fuerte emisión durante el día no es compatible con el esquema inicialmente propuesto por Harrison.

La primera medida de la banda 0 - 0 en  $1.27 \mu\text{m}$  fué realizada por Noxon y Vallance Jones en 1962 utilizando un espectrómetro a bordo de un avión volando a 13 km. de altura. La intensidad observada fué de 10 MR. Posteriormente se estudió su variación con procedimientos similares y durante un eclipse de sol obteniéndose unos resultados consistentes con el esquema fotoquímico basado en la fotólisis del ozono.

El siguiente paso en su estudio fue la utilización de globos sonda a una altura de 30 km. efectuada en 1967, por Evans. Con objeto de determinar la posible contribución de los procesos de fosforescencia, se estudió la emisión durante el ascenso de un globo; los resultados mostraron que no se produce ninguna emisión significativa en los 30 km. de ascenso.

La variación durante el crepúsculo de la mañana

na mostró que la intensidad aumentaba rápidamente a partir de una elevación solar de  $-7^\circ$ ; precisamente cuando los rayos solares comienzan a iluminar la región de 85-km. de altura.

Establecido que no se producía emisión por debajo de los 30 km. se inició su estudio con cohetes de sondeo en orden a determinar su perfil con la altura.

La primera medida de este tipo se realizó en 1966 por Evans et al. (1968) usando un fotómetro de dos canales que alcanzó una altura de 128 km. Se encontró en este perfil un máximo de emisión centrado en 49'5 km y una intensidad de 21 MR totalmente compatible con el esquema fotoquímico basado la fotólisis del ozono.

Un resultado sorprendente en esta primera experiencia y posteriormente confirmado en otras medidas fué el exceso de emisión procedente de alturas superiores a 80 km que suponía una emisión de 1.1 MR en una capa centrada en 86 km. Esta segunda capa era inesperada pues los modelos fotoquímicos no preveían un máximo de ozono a esa altura.

Hessvedt en 1968 incluyó los efectos de transporte vertical en un modelo y obtuvo un máximo secundario de ozono en la zona de 80-90 km. con una concentración de  $4 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  capaz, en principio, de explicar el máximo secundario.

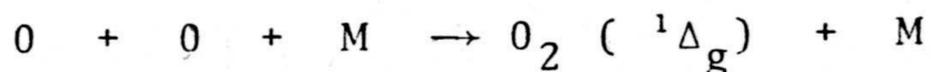
#### 1.4.6. EL O<sub>2</sub> (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) DURANTE LA NOCHE

En 1964, Gush y Buijs usando un interferómetro a bordo de un sonda detectaron la emisión en 1.27 μ m.

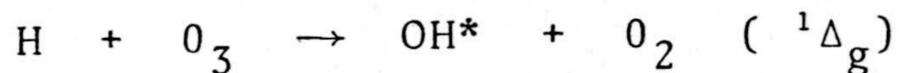
Su intensidad de 100 KR, era sensiblemente menor que la emisión diurna.

En 1972, Evans et al. midieron un perfil de la banda 0 - 0 en la región de 70 a 100 km. encontrando una estructura de doble máximo en 87 y 94 km. La primera capa muestra una forma similar a la de las transiciones de la secuencia Δ v = 2 del OH (Evans et al. 1973) mientras que la capa superior tiene una estructura que recuerda el perfil de emisión de la raya verde medido por Greer y Best en 1967 y Greer en 1978.

La formación de la segunda capa se consideró formada a través del proceso

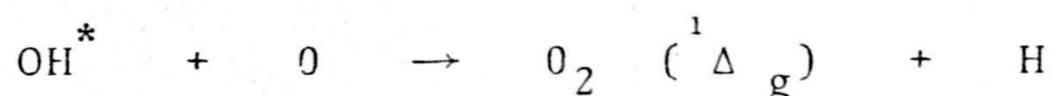


Se propuso como mecanismo de formación de la capa en 85 km la reacción



debido a la covariación repetidamente observada entre la emisión de OH\* y de O<sub>2</sub> (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>).

Recientemente, Llewellyn y Solheim (1978) han propuesto como responsable de la formación de  $O_2$  ( $^1 \Delta_g$ ) nocturno la reacción



Aunque su importancia relativa está cuestionada por el conocimiento de la desactivación del  $OH^*$  tanto por esta vía como por colisión. (Llewellyn y Solheim, 1978 y Lopez-Moreno et al. 1978).

#### 1.5. EMISIONES DEL OH

Las bandas de vibración - rotación del OH- representan el fenómeno predominante del "Airglow"- nocturno y juegan un importante papel durante el día (Vallance Jones, 1973).

Las emisiones proceden de transiciones entre niveles vibracionales dentro del estado fundamental de la molécula. La existencia de varios niveles rotacionales por cada estado vibracional da lugar a que la emisión sea en forma de bandas.

En el "Airglow" se han identificado 45 bandas correspondientes a transiciones desde cualquier nivel vibracional menor o igual a 9 a cualquier otro inferior. En la figura 3 se presentan las longitudes de onda centrales de cada transición.

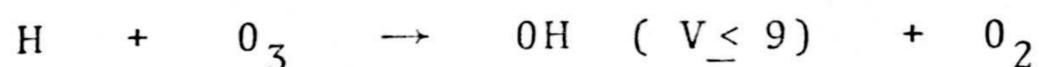
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
9	3816.3	4418.4	5201.0	6255.6	7746.3	10108	13813	21493	44695
8	4172.6	4903.3	5885.8	7273.3	9371.8	12896	19992	41403	
7	4640.3	5561.8	6861.2	8823.3	12114.0	18730	38658		
6	5273.3	6496.5	8431.7	11432.8	17642.2	36333.9			
5	6168.6	7911.0	10827.7	16681.9	34293.6				
4	7521.5	10273.9	15823.7	32482.9					
3	9788.0	15046.6	30853.9						
2	14335.9	29369.2							
1	28006.7								

Figura 3. Longitudes de onda centrales de las bandas de Meinel. Los valores en Armstrongs.



Su detección en el cielo nocturno la realizó por primera vez Meinel en 1948 (Meinel 1950) al estudiar un espectro de relativamente alta resolución. Su distribución correspondía perfectamente con la estructura predicha sobre los niveles vibracionales de la molécula de OH. Su distribución en el espectro se localiza entre los 381.6 nm del visible y los 4.47  $\mu\text{m}$  del infrarrojo aunque su intensidad varia siendo máxima en la zona infrarroja comprendida entre 1 y 2.8  $\mu\text{m}$ .

El mecanismo propuesto por Bates y Nicolet, 1950 a y b, para explicar que sólo se habían observado transiciones procedentes del nivel 9 ó inferiores fué la reacción:



Que tiene energía suficiente para poblar el estado 9 como máximo.

Todas las observaciones posteriores (e.g. Harrison, 1970; Evans y Llewellyn, 1973; Moreels et al. (1976) así como los estudios teóricos de Moreels et al. (1977) y Llewellyn et al. (1978), confirman que esta reacción es la responsable de la formación del OH en la atmosfera. En un principio se pensó que la reacción tenía la misma eficiencia para producir los distintos estados. Sin embargo, los estudios de las poblaciones relativas a partir-

de las medidas de emisión y la estimación de los coeficientes de Einstein efectuada por Mies en 1974 sugieren unos valores de las eficiencias de

Good, 1976	Llewellyn et al. 1978				
0.07	-----	0.04	para el nivel	6	
0.1	-----	0.07	" " "	7	
0.29	-----	0.34	" " "	8	
0.54	-----	0.55	" " "	9	

Los estados de nivel vibracional menor o igual a 5 se poblarían tras la desactivación, radiativa o colisional de los estados superiores.

La primera observación de las bandas de OH durante el día la efectuaron Lytle y Hampson en 1964. Esta primera medida daba como resultado que las emisiones nocturna y diurna eran del mismo orden. Este resultado es compatible con el mecanismo de producción propuesto por Bates y Nicolet.

Medidas posteriores de Moreels et al. (1977), Pick et al. (1971) y Bunn y Gush (1972) mostraron que la emisión nocturna es aproximadamente tres veces más intensa que la diurna como es de esperar de la variación que experimentan las concentraciones de ozono e hidrógeno atómico de la noche al día, debido al aumento de concentración de ozono en ausencia de fotodisociación.

Desde 1961 se han realizado diversas medidas del perfil de emisión de varias bandas; en el siguiente capítulo se tratarán detalladamente.

#### 1.6. EMISIONES DEL CO<sub>2</sub>

En la tabla de la figura 4 aparecen las transiciones del espectro infrarrojo de la molécula del CO<sub>2</sub>. Se observa en la tabla que las dos transiciones que dan lugar a una banda muy intensa (V.S. en la tabla) son las correspondientes a 2349.3 cm<sup>-1</sup> ( $\lambda = 4.26 \mu\text{m}$ ) y 667.3 ( $\lambda = 15 \mu\text{m}$ ). Son estas dos transiciones las que tienen mayor interés aeronómico ya que están íntimamente ligadas al enfriamiento de la mesosfera.

Debido a su mayor facilidad de detección es la banda de 4.3  $\mu\text{m}$  la más estudiada.

La primera medida de su intensidad fué realizada por Hampson en 1964 que obtuvo un valor de 2  $\mu\text{W cm}^{-2} \text{sr}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$  por encima de 30 km. Posteriores medidas se pueden encontrar en Kumer, 1974 y 1977; James y Kumer, 1973 y Kumer et al. 1978. Salvo el trabajo citado en último lugar, todos tratan de la emisión en condiciones aurorales, estudio en el que no pretendemos entrar en este trabajo.

$\nu_{\text{vacuum}}$ observed ( $\text{cm}^{-1}$ )	Band type <sup>13</sup>	Upper state <sup>14</sup>		Lower state <sup>14</sup>		$\nu$ calculated <sup>15</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )
		$\nu_1 \nu_2 \nu_3$	Species	$\nu_1 \nu_2 \nu_3$	Species	
667.3	I. $\perp$ v.s.	0 1 <sup>1</sup> 0	$\Pi_u$	0 0 <sup>2</sup> 0	$\Sigma_g^+$	667.3*
1285.5 <sup>14</sup>	R. pol. v.s.	0 2 <sup>0</sup> 0	$\Sigma_g^+$	0 0 <sup>2</sup> 0	$\Sigma_g^+$	1285.8
1388.3 <sup>14</sup>	R. pol. v.s.	1 0 <sup>0</sup> 0	$\Sigma_g^+$	0 0 <sup>2</sup> 0	$\Sigma_g^+$	1388.1
1932.5	I. $\perp$ m.	0 3 <sup>1</sup> 0	$\Pi_u$	0 0 <sup>2</sup> 0	$\Sigma_g^+$	1931.9*
2076.5	I. $\perp$ m.	1 1 <sup>1</sup> 0	$\Pi_u$	0 0 <sup>2</sup> 0	$\Sigma_g^+$	2077.1*
2284.5	I.    $\text{C}^{18}\text{O}_2$ <sup>14</sup>	0 0 <sup>2</sup> 1	$\Sigma_u^+$	0 0 <sup>2</sup> 0	$\Sigma_g^+$	(see p. 230)
2349.3 <sup>17</sup>	I.    v.s.	0 0 <sup>2</sup> 1	$\Sigma_u^+$	0 0 <sup>2</sup> 0	$\Sigma_g^+$	2349.4*
3609	I.    s.	0 2 <sup>0</sup> 1	$\Sigma_u^+$	0 0 <sup>2</sup> 0	$\Sigma_g^+$	3613.2
3716	I.    s.	1 0 <sup>0</sup> 1	$\Sigma_u^+$	0 0 <sup>2</sup> 0	$\Sigma_g^+$	3715.6
4860.5	I.    m.	0 4 <sup>0</sup> 1	$\Sigma_u^+$	0 0 <sup>2</sup> 0	$\Sigma_g^+$	4852.8
4983.5	I.    m.	1 2 <sup>0</sup> 1	$\Sigma_u^+$	0 0 <sup>2</sup> 0	$\Sigma_g^+$	4981.4*
5109	I.    m.	2 0 <sup>0</sup> 1	$\Sigma_u^+$	0 0 <sup>2</sup> 0	$\Sigma_g^+$	5104.3
6077	I.    w.	0 0 <sup>2</sup> 1	$\Sigma_u^+$	0 0 <sup>2</sup> 0	$\Sigma_g^+$	6074.5
6231	I.    w.	1 4 <sup>0</sup> 1	$\Sigma_u^+$	0 0 <sup>2</sup> 0	$\Sigma_g^+$	6231.4
6351	I.    w.	2 2 <sup>0</sup> 1	$\Sigma_u^+$	0 0 <sup>2</sup> 0	$\Sigma_g^+$	6354.4
6510	I.    w.	3 0 <sup>0</sup> 1	$\Sigma_u^+$	0 0 <sup>2</sup> 0	$\Sigma_g^+$	6518.9
6976	I.    w.	0 0 <sup>2</sup> 3	$\Sigma_u^+$	0 0 <sup>2</sup> 0	$\Sigma_g^+$	6973.1
8193	P.I.    v.w.	0 2 <sup>0</sup> 3	$\Sigma_u^+$	0 0 <sup>2</sup> 0	$\Sigma_g^+$	8192.9
8293	P.I.    v.w.	1 0 <sup>0</sup> 3	$\Sigma_u^+$	0 0 <sup>2</sup> 0	$\Sigma_g^+$	8295.5
11496.5 <sup>18</sup>	P.I.    v.w.	0 0 <sup>2</sup> 5	$\Sigma_u^+$	0 0 <sup>2</sup> 0	$\Sigma_g^+$	11496.5*
12672.4 <sup>18</sup>	P.I.    v.w.	0 2 <sup>0</sup> 5	$\Sigma_u^+$	0 0 <sup>2</sup> 0	$\Sigma_g^+$	12672.4*
12774.7 <sup>18</sup>	P.I.    v.w.	1 0 <sup>0</sup> 5	$\Sigma_u^+$	0 0 <sup>2</sup> 0	$\Sigma_g^+$	12774.7*
618.1	I. $\perp$ m.	0 2 <sup>0</sup> 0	$\Sigma_g^+$	0 1 <sup>1</sup> 0	$\Pi_u$	618.5
668.3	I. $\perp$	0 2 <sup>2</sup> 0	$\Delta_g$	0 1 <sup>1</sup> 0	$\Pi_u$	668.1*
720.5	I. $\perp$ m.	1 0 <sup>0</sup> 0	$\Sigma_g^+$	0 1 <sup>1</sup> 0	$\Pi_u$	720.8*
1264.8 <sup>16</sup>	R. m.	0 3 <sup>1</sup> 0	$\Pi_u$	0 1 <sup>1</sup> 0	$\Pi_u$	1264.6
1409.0 <sup>16</sup>	R. m.	1 1 <sup>1</sup> 0	$\Pi_u$	0 1 <sup>1</sup> 0	$\Pi_u$	1409.8
1886	I. $\perp$ w.	0 4 <sup>0</sup> 0	$\Sigma_g^+$	0 1 <sup>1</sup> 0	$\Pi_u$	1880.1
2094	I. $\perp$ m.	1 2 <sup>2</sup> 0	$\Delta_g$	0 1 <sup>1</sup> 0	$\Pi_u$	2094.9
2137	I. $\perp$ m.	2 0 <sup>0</sup> 0	$\Sigma_g^+$	0 1 <sup>1</sup> 0	$\Pi_u$	2131.5
596.8	I. $\perp$ w.	0 3 <sup>1</sup> 0	$\Pi_u$	0 2 <sup>2</sup> 0	$\Delta_g$	596.5
647.6	I. $\perp$ w.	0 3 <sup>1</sup> 0	$\Pi_u$	0 2 <sup>0</sup> 0	$\Sigma_g^+$	646.1
740.8	I. $\perp$ w.	1 1 <sup>1</sup> 0	$\Pi_u$	0 2 <sup>2</sup> 0	$\Delta_g$	741.7
790.8	I. $\perp$ v.w.	1 1 <sup>1</sup> 0	$\Pi_u$	0 2 <sup>0</sup> 0	$\Sigma_g^+$	791.3
960.8	I.    w.	0 0 1	$\Sigma_u^+$	1 0 <sup>0</sup> 0	$\Sigma_g^+$	961.3
1063.6	I.    w.	0 0 1	$\Sigma_u^+$	0 2 <sup>0</sup> 0	$\Sigma_g^+$	1063.6*
1242 <sup>16</sup>	R. w.	0 4 <sup>2</sup> 0	$\Delta_g$	0 2 <sup>2</sup> 0	$\Delta_g$	1248.0
1305.1 <sup>19</sup>	R. v.w.	0 4 <sup>2</sup> 0	$\Delta_g$	0 2 <sup>0</sup> 0	$\Sigma_g^+$	1297.6
1325.0	R. v.w.	?		?		?
1344.1 <sup>19</sup>	R. v.w.	1 2 <sup>0</sup> 0	$\Sigma_g^+$	0 2 <sup>2</sup> 0	$\Delta_g$	1340.4
1369.4 <sup>19</sup>	R. v.w.	1 2 <sup>2</sup> 0	$\Delta_g$	1 0 <sup>0</sup> 0	$\Sigma_g^+$	1374.1
1430 <sup>16</sup>	R. w.	1 2 <sup>2</sup> 0	$\Delta_g$	0 2 <sup>1</sup> 0	$\Delta_g$	1426.8
1528	R. w.	2 0 <sup>0</sup> 0	$\Sigma_g^+$	0 2 <sup>0</sup> 0	$\Sigma_g^+$	1513.0

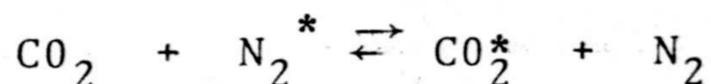
<sup>13</sup> I. = infrared band, R. = Raman line, P.I. = photographic infrared band, pol. = polarized, || = parallel band (species  $\Sigma_u^+$ ),  $\perp$  = perpendicular band ( $\Pi_u$ ), v.s. = very strong, s. = strong, m. = medium, w. = weak, v.w. = very weak. The intensity estimates for infrared bands are only valid for bands in the same region.

Figura 4. Bandas infrarrojas y Raman del  $\text{CO}_2$ .

En relación con la emisión no auroral, Kumer y James propusieron dos posibles mecanismos para la excitación nocturna del  $\text{CO}_2$ :

- Colisión.
- Absorción de la radiación de la superficie seguida de reemisión.

El perfil de emisión en  $4.3 \mu\text{m}$  medido con un fotómetro a bordo de un cohete de sondeo en condiciones no aurorales, presenta un máximo en 85 km. que no puede ser explicado por ninguno de los mecanismos citados, por lo cual se propuso que la excitación se produce por transferencia resonante a partir del nitrógeno molecular excitado:



El  $\text{N}_2^*$  necesario se propuso que procedía de la reacción  $\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2^* + \text{O}$ . Esta hipótesis fué rápidamente rechazada pues exige una cantidad de nitrógeno atómico muy superior a la real.

Ante este hecho, Kumer et al. (1978) han propuesto la reacción:

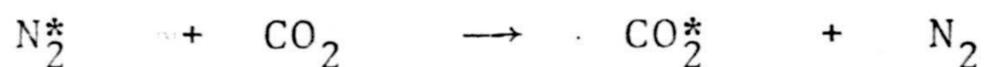


Las dos razones más importantes para la elección de este mecanismo fueron:

- La energía liberada en la desactivación del  $\text{OH}^*$  como el número de moléculas de  $\text{OH}^*$  son suficientes para proporcionar la energía necesaria para explicar el máximo de 85 km.

- Los perfiles de  $\text{OH}^*$  muestran un máximo en la región de 85 km, que explicaría la localización del máximo de emisión de  $\text{CO}_2$  a esa altura.

En su trabajo, Kumer et al. dan cuenta, -- tras el desarrollo de un modelo basado en esta hipótesis, de que aunque los mecanismos propuestos con anterioridad proporcionan un buen acuerdo por debajo de 70 km. el máximo de 85 km. se explica perfectamente con el esquema:



C A P I T U L O   I I

## 2.1. INTERPRETACION DE LAS EMISIONES EN TERMINOS DE CONCENTRACION DE COMPUESTOS MINORITARIOS

El estudio de las emisiones atmosféricas tiene como uno de sus principales objetivos su utilización como base para la medida de las concentraciones de los compuestos que las originan así como de los relacionados en los procesos de excitación.

Tras la identificación de una emisión se plantea el estudio del proceso que la origina; para ello se construye un modelo compatible con los resultados y sobre él se van haciendo modificaciones hasta conseguir un acuerdo entre las previsiones teóricas obtenidas con el modelo y las medidas. Posteriormente, la validez del modelo se cuestiona con análisis de variabilidad diurna, estacional y geográfica de la emisión.

Un método de trabajo que proporciona más información que la simple medida de la emisión es la obtención del perfil de emisión con la altura.

Esencialmente hay dos métodos que se aproximan o consiguen este objetivo : análisis de Van Rhijn y la utilización de globos, cohetes de sondeo y satélites.

### 2.1.1 - Análisis de Van Rhijn.

Consistente en la interpretación de las medidas efectuadas desde el suelo bajo diferentes angulos cenitales en función del camino optico. Un estudio detallado de este método se puede encontrar en Battaner (1972) por lo que no vamos a entrar en él.

### 2.1.2. - Cohetes de sondeo.

La posibilidad de instalar instrumentos de medida que realicen mediciones a diferentes alturas abrió un nuevo horizonte en el estudio de las emisiones atmosféricas.

La técnica general aplicada en el estudio de emisiones atmosféricas utilizando fotómetros a bordo de cohetes de sondeo, consiste en la instalación del aparato de medida de tal forma que su eje optico sea paralelo a la dirección de marcha del cohete (practicamente vertical en la mayoría de los casos). Con ello se consigue que en ausencia de absorción, la intensidad total recibida por el fotómetro a una altura  $h$ ,  $I(h)$  represente la integral de la emisión que procede de una altura superior a  $h$ :

$$I(h) = \int_h^{\infty} E(h) dz$$

Siendo  $E(h)$  la emisión específica a una altura  $h$ , que para un emisor cuya concentración a esa altura sea  $\{M\}_h$  y el coeficiente de Einstein de la transición sea  $A$  se expresa como

$$E(h) = \{M\}_h A$$

Por tanto, la derivada respecto a la altura de la intensidad  $I$  será:

$$\frac{dI}{dz} = E(h) = \{M\}_h A$$

En el caso de que la dirección de la línea de visión del cohete no sea vertical sino que forme un ángulo pequeño  $\psi$  con el zenit la expresión sigue siendo válida teniendo presente que

$I_\psi = I / \cos \psi$  ;  $I = I_\psi \cos \psi$   
siendo  $I_\psi$  la intensidad que recibe e  $I$  su componente cenital.

### 2.1.3. - Observaciones sesgadas

La colocación del fotómetro de tal forma que su eje óptico forma un ángulo de 90 grados respecto del eje longitudinal del cohete y aprovechando el spin del vehículo permite obtener un notable incremento de información en relación con la que se obtiene según la disposición clásica. (Pérez de la Blanca

et al. 1977).

Esta técnica está desarrollándose paralelamente por nuestro equipo y por I.S.A.S. U. Sask. como fruto de la colaboración en la realización de la experiencia citada en la introducción.

Sin embargo, la interpretación de los resultados se complica considerablemente.

Suponemos la atmósfera formada por  $m$  capas de tal forma que en cada una de ellas podemos considerar una concentración constante de emisores  $\{C\}_i$ ; así la emisión recibida por el fotómetro, en un instante determinado será:

$$\sum_{i=1}^m \lambda_i \{C\}_i A$$

siendo  $\lambda_i$  la longitud de cada una de las capas atravesadas por la línea de visión del fotómetro;  $\lambda_i$  es función de la altura del cohete  $h$ , ángulo de spin  $\Phi$ , y del ángulo cenital del eje longitudinal del fotómetro.

Para cada medida que realiza el fotómetro a cada altura y ángulo de spin se obtiene una ecuación de la forma:

$$I_j = \sum_{i=1}^m \lambda_{ij} \{C\}_i A + \Delta_j$$

siendo  $\Delta_j$  el error que efecta a cada medida.

Se obtiene así en cada medida una ecuación - con  $m$  incognitas, tantas como capas. Si es  $n$  el número de medidas efectuadas y aplicando un ajuste de mínimos cuadrados para minimizar el error:

$$\Delta_j \Delta_j = I_j I_j + \lambda_{ij} \lambda_{jk} \{C_i\} \{C_k\} A - 2I_j \lambda_{ij} \{C_i\} A$$

haciendo mínimo  $\Delta_j \Delta_j$  :

$$0 = \frac{\delta \Delta_j \Delta_j}{\delta \{C_i\}} = \lambda_{ij} \lambda_{kj} \{C_k\} A^2 + \lambda_{ij} \lambda_{kj} \{C_i\} \frac{\delta \{C_k\}}{\delta \{C_i\}} A^2 - 2I_j \lambda_{ij} A$$

$$\text{pero, } \lambda_{ij} \lambda_{kj} \{C_i\} \frac{\delta \{C_k\}}{\delta \{C_i\}} A^2 = \lambda_{ij} \lambda_{kj} \{ (C_i) \delta_{ik} \} A^2 = \lambda_{ij} \lambda_{kj} \{C_k\} A^2$$

luego,

$$I_j \lambda_{ij} = A \lambda_{ij} \lambda_{kj} \{C_k\}, \text{ que en forma}$$

matricial,

$$A (\lambda) (\lambda)^T (\{C\}) = (\lambda) (I)$$

siendo,  $(\lambda)^T \equiv$  Transpuesta de  $(\lambda)$  y

$$(\lambda) \equiv \begin{pmatrix} \lambda_{11} & \dots & \lambda_{1n} \\ \lambda_{21} & \dots & \lambda_{2n} \\ \vdots & & \vdots \\ \lambda_{m1} & \dots & \lambda_{mn} \end{pmatrix} \quad (I) \equiv \begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \\ \vdots \\ I_n \end{pmatrix} \quad (\{C\}) \equiv \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_m \end{pmatrix}$$



De tal forma que se obtiene un sistema lineal de sus ecuaciones con su incógnitas.

Indudablemente la precisión del método depende del número de capas en que se considere dividida la atmósfera así como del número de medidas efectuadas.

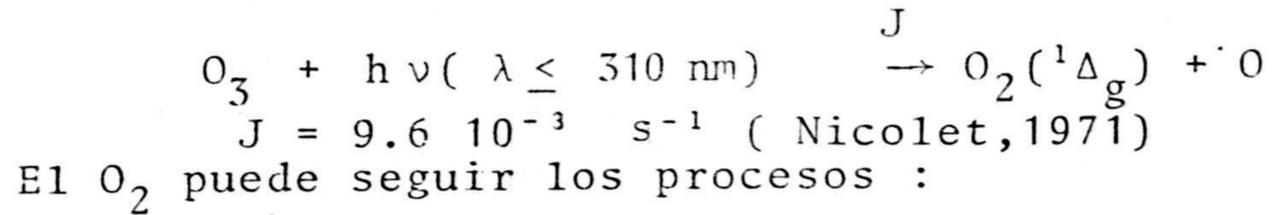
## 2.2. UTILIZACION DE LAS MEDIDAS DE EMISION PARA LA- DETERMINACION DE COMPUESTOS MINORITARIOS

La medida del perfil de una determinada emisión atmosférica proporciona, con relativa facilidad, como hemos visto, el perfil de concentración de emisores; pero no suele ser éste (aunque importante) - el principal objetivo de las experiencias con este tipo de instrumentos. El objetivo principal suele ser la identificación del proceso de excitación para que, conocido éste, sea posible la medida de los compuestos, generalmente minoritarios, que lo originan.

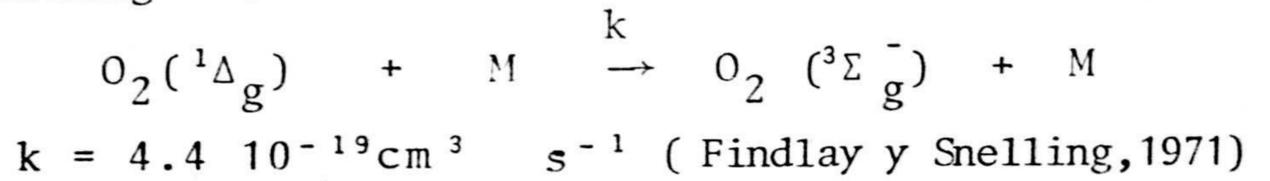
### 2.2.1. - La emisión diurna en 1.27 $\mu\text{m}$ del $\text{O}_2$ ( $^1\Delta\text{g}$ ) en términos de concentración del ozono.

Como se indicó en el Capítulo I este estado de oxígeno molecular procede, durante el día, de la fo

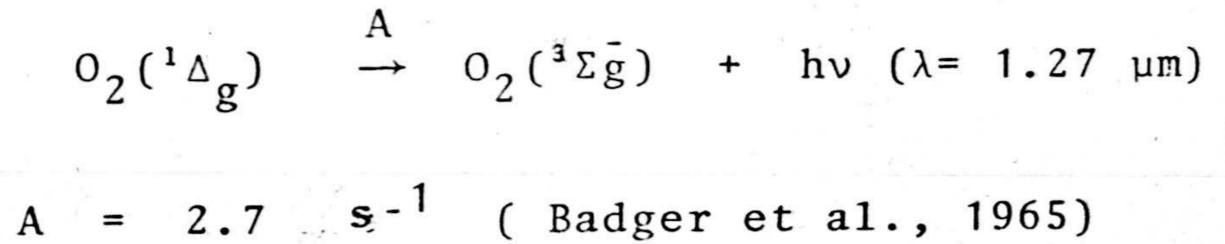
todisociación del ozono producida por la radiación ultravioleta del continuo Shumann - Runge según:



" Quenching " .-



Radiación .-



Por tanto, suponiendo equilibrio fotoquímico para el  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ :

Producción:

$$P(\text{O}_2(^1\Delta_g)) = J \cdot \{ \text{O}_3 \}$$

Pérdida:

$$L(\text{O}_2(^1\Delta_g)) = A \{ \text{O}_2(^1\Delta_g) \} + \{ \text{O}_2(^1\Delta_g) \} \{ \text{M} \} k$$

Ahora bien, la intensidad en  $1.27 \mu\text{m}$  a una altura  $h$  es, en ausencia de absorción:

$$I(1.27)_h = A \int_h^\infty \text{O}_2(^1\Delta_g) dz$$

$$\text{pero } O_2(^1\Delta_g) = \frac{J \cdot \{O_3\}}{A + k \{M\}}, \text{ luego ,}$$

$$I(1.27)_h = A \int_h^\infty \frac{J \{O_3\}}{A + k \{M\}} dz$$

$$\left( \frac{d I(1.27)}{dz} \right)_h = A \frac{J \{O_3\}}{A + k \{M\}} \text{ y así ,}$$

$$\{O_3\}_h = \left( \frac{d I(1.27)}{dz} \right)_h \frac{A + \{M\}_h k}{J \cdot A}$$

De esta forma se puede obtener el perfil de concentración del ozono en la región comprendida entre 60 y 100 km, donde la emisión en 1.27  $\mu\text{m}$  es importante.

### 2.2.2. EMISIONES DEL OH Y DEL $O_2(^1\Delta_g)$ EN TERMINOS- DE CONCENTRACION DE HIDROGENO ATOMICO.

No existe ninguna medida experimental de la concentración de hidrógeno atómico por encima de 60 km. En 1973 Evans y Llewellyn propusieron una determinación semi-experimental de H, basada en la medida simultánea de las emisiones de OH y de  $O_2(^1\Delta_g)$  en 1.27  $\mu\text{m}$ .

Partiendo de un perfil de concentración de ozono obtenido con el método expuesto en el epígrafe anterior, y utilizando el perfil de emisión de determinadas bandas, del OH, derivaron un perfil de hidro

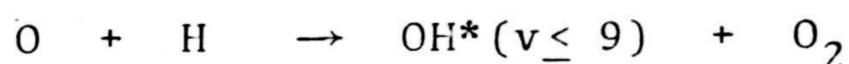
genó atómico.

Tras la determinación por Mies en 1974 de los coeficientes de Einstein de las transiciones del OH algunos de los cuales difieren en un factor 20 a los determinados por Potter et al. 1971, se ha replanteado el problema de la interpretación de las emisiones de OH.

Hasta esta determinación se consideraba que la desactivación colisional y química del OH era despreciable, suposición que en la actualidad se encuentra cuestionada (Llewellyn et al. 1978, López-Moreno et al. 1978).

#### 2.2.2.1. - Esquema fotoquímico.

Producción de OH\*



$$k_2(9) = 1.4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$$

$$k_2(8) = 7.5 \cdot 10^{-12} \quad "$$

Phillips y

$$k_2(7) = 2.6 \cdot 10^{-12} \quad "$$

Shiff, (1972) y

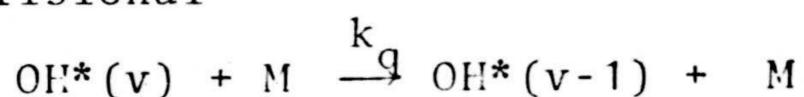
$$k_2(6) = 1.9 \cdot 10^{-12} \quad "$$

Good (1976)

$$k_2(v \leq 5) = 0$$

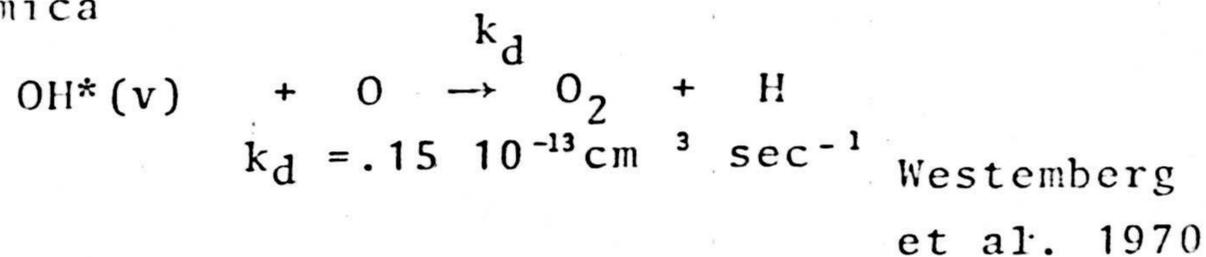
Pérdidas de OH\*

- Colisional

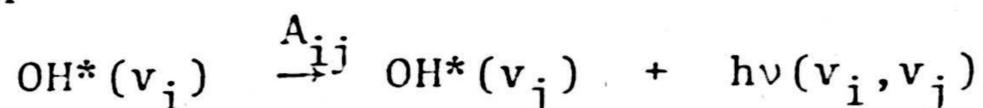


$$k_q = 1.5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad \text{Murphy, 1971}$$

- Química



-Radiación



Los valores de  $A_{ij}$ , tomados de Mies (1974), se presentan en la figura 5. El término de producción de OH en el estado  $v_i$  será,

$$P(v_i) = \{H\} \{O_3\} p(v_i) \quad \text{siendo,}$$

$$p(v_i) = k_2(v_i) + \sum_{j>i} p(v_j) \frac{A_{j,i}}{\sum_j A_{j,i}}$$

En el caso de que  $v_i=9$  queda,

$$p(9) = k_2(9)$$

para  $v_i=8$

$$p(8) = k_2(8) + p(9) \frac{A_{9,8}}{\sum_9 A_{9,i}}$$

y así sucesivamente

La tabla de la figura 6 presenta los valores

Coeficientes de Einstein (en  $\text{sec}^{-1}$ ) para las transiciones del OH\*(Mies 1974)

$V_j$	$V_i$	$V_i \rightarrow V_j$								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
0		20.000	13.980	.913	.075	.047	.000	.000	.000	.000
1		—	25.230	39.630	4.270	.390	.052	.000	.000	.000
2		—	—	21.350	72.020	10.560	1.266	.183	.000	.000
3		—	—	—	13.470	107.400	20.880	2.881	.030	.000
4		—	—	—	—	6.790	139.900	37.180	.556	.132
5		—	—	—	—	—	6.026	5.640	1.177	
6		—	—	—	—	—	—	161.000	60.620	10.810
7		—	—	—	—	—	—	—	14.320	163.700
8		—	—	—	—	—	—	—	—	32.410
9		—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ		20.000	39.210	61.890	89.840	125.200	168.200	215.700	263.000	303.300

Figura 5.

de para los distintos niveles vibracionales.

FIGURA 6

$p(9)$	$= 1.4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$
$p(8)$	$= 1.02 \cdot 10^{-11} \text{ ''}$
$p(7)$	$= 1.05 \cdot 10^{-11} \text{ ''}$
$p(6)$	$= 1.42 \cdot 10^{-11} \text{ ''}$
$p(5)$	$= 1.12 \cdot 10^{-11} \text{ ''}$
$p(4)$	$= 1.45 \cdot 10^{-11} \text{ ''}$
$p(3)$	$= 1.37 \cdot 10^{-11} \text{ ''}$
$p(2)$	$= 1.73 \cdot 10^{-11} \text{ ''}$
$p(1)$	$= 2.07 \cdot 10^{-11} \text{ ''}$

El término de pérdida es :

$$L(v_i) = \{ OH(v_i) \} ( A_i + \{ M \} k_q + \{ O \} k_d )$$

pero,

$$\{ OH(v_i) \} = \frac{dI(v_i, v_j)}{dz} \frac{1}{A_{i,j}}$$

siendo  $I(v_i, v_j)$  la intensidad de la banda  $i, j$   
y representando  $A_i$  el valor de

$$\sum_{j>i} A_{j,i}$$

si hacemos

$$P(v_i) = L(v_i)$$

queda

$$\{ H \} = \frac{\frac{dI(v_i, v_j)}{dz} ( A_i + \{ M \} k_q + \{ 0 \} k_d )}{p(v_i) A_{i,j} \{ 0_3 \}}$$

C A P I T U L O   I I I

3.1. CALCULO DE LOS PERFILES DE EMISION DEL  $O_2(^1\Delta_g)$   
EN  $1.27 \mu m$  Y DE LAS BANDAS DE MEINEL DEL OH.

I N T R O D U C C I O N

3.1.1. En este capítulo desarrollamos el método seguido para la elaboración de los perfiles de emisión separados para el  $O_2(^1\Delta_g)$  y para el OH.

Como instrumento fundamental de trabajo hemos utilizado un modelo de atmósfera monodimensional que cuyas principales características se dan en el apartado siguiente.

3.1.2. Modelo de base.

La atmósfera de referencia utilizada a lo largo del trabajo ha sido desarrollada para una latitud de  $38^\circ$ ; condiciones equinociales y actividades solar y magnética moderadas. El modelo fue realizado en -- 1975 por Battaner.

En esencia y con relación a nuestro trabajo nos aporta los siguientes datos como función del angulo horario solar y de la altura:

- Concentraciones de:

Oxígeno Atómico

Ozono

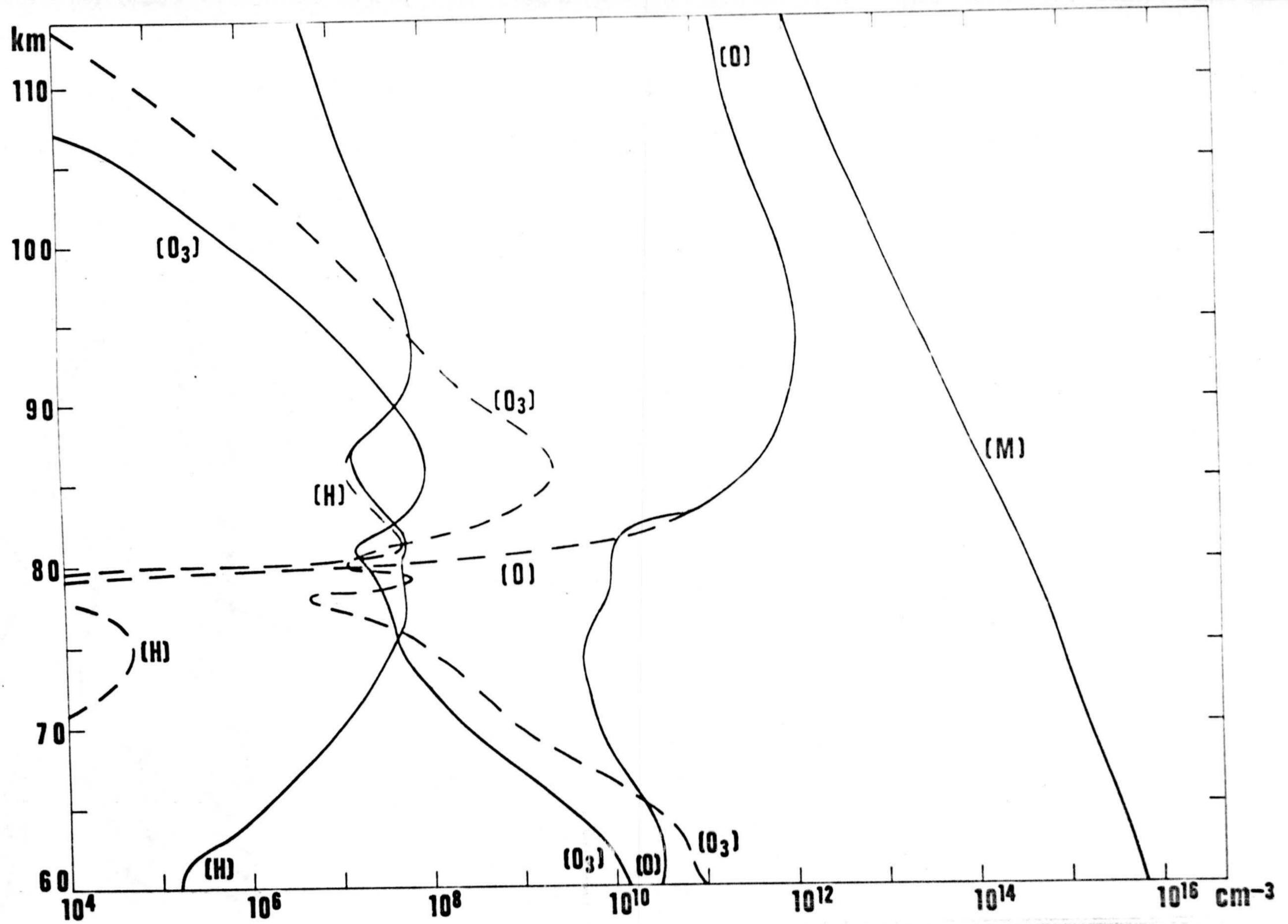


Figura 7. Perfiles de H, O<sub>3</sub>, O y M. Las líneas de puntos representan los valores a media noche. Los continuos, a mediodía.

Hidrógeno Atómico

Total de partículas neutras

Expresadas en partículas por  $\text{cm}^3$  cada 15 minutos y para cada kilómetro entre 60 y 120 km, región en que se han realizado los cálculos.

En la figura 7 se presentan los valores de estas variables a mediodía y media noche.

### 3.2. - Emisión del $\text{O}_2$ ( $^1\Delta_g$ ) en $1.27 \mu\text{m}$ .

A partir del esquema fotoquímico del apartado, 2.2.1., y tomando los datos de concentración de ozono y partículas neutras del modelo citado se han obtenido los perfiles en función del tiempo de la emisión en  $1.27 \mu\text{m}$  de la banda (0.0) del  $\text{O}_2$  ( $^1\Delta_g$ ) atmosférico.

Las figuras 8 a la 20 muestran los perfiles de emisión del  $\text{O}_2$  ( $^1\Delta_g$ ) en  $1.27 \mu\text{m}$  a diferentes horas para la región comprendida entre 60 y 120 km. de altura. La curva número 1 de cada figura representa la emisión específica a cada altura  $\left(\frac{dI}{dz}\right)_h$  mientras la curva número dos expresa el valor de I esperado a cada altura.

Como se indicó en el apartado 1.4.5., los trabajos de interpretación de la emisión del  $\text{O}_2$  ( $^1\Delta_g$ ) basados en la fotodisociación del ozono ex-

plicaban razonablemente bien la emisión por debajo de 60 km. reproduciendo el máximo de emisión observado a 50 km. Sin embargo, las medidas presentaban un exceso de emisión por encima de 60 km. y un máximo secundario centrado entre 80 y 90 km. de altura, que no era reproducido por ningún modelo fotoquímico, ya que este máximo exigía un aumento de concentración de ozono en la región. La introducción de los fenómenos de transporte vertical en los modelos de atmosfera referidos a esta altura mostraron la posibilidad de un máximo secundario de ozono en la región de 80 a 90 km. (Hessvedt 1968).

El modelo de base utilizado en este trabajo produce este máximo de ozono y los perfiles calculados concuerdan con las previsiones experimentales. En la figura 21 se muestra un perfil experimental tomado por Evans y Llewellyn en 1970 y otro calculados por estos autores en el que sólo se incluyen los procesos fotoquímicos.

Junto a estos perfiles se presentan dos de los calculados por nosotros para dos valores de la distancia cenital solar; es de destacar la similitud que presentan nuestros perfiles con el medido experimentalmente.



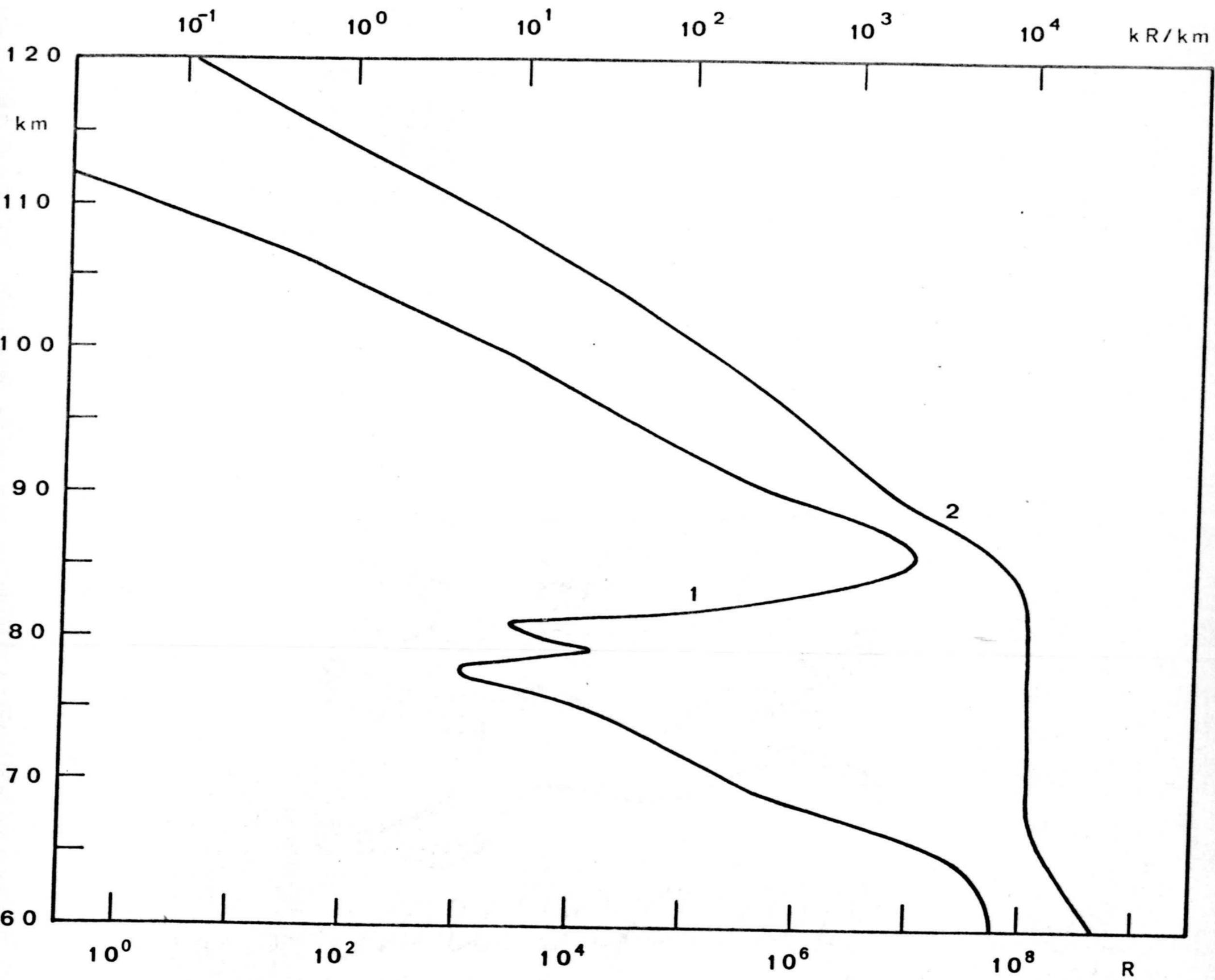


Figura 8 .  $O_2(^1\Delta_g)$ . Emisión específica en kR/km (Curva 1) y emisión integrada (Curva 2). Angulo Horario Solar 18 Horas.

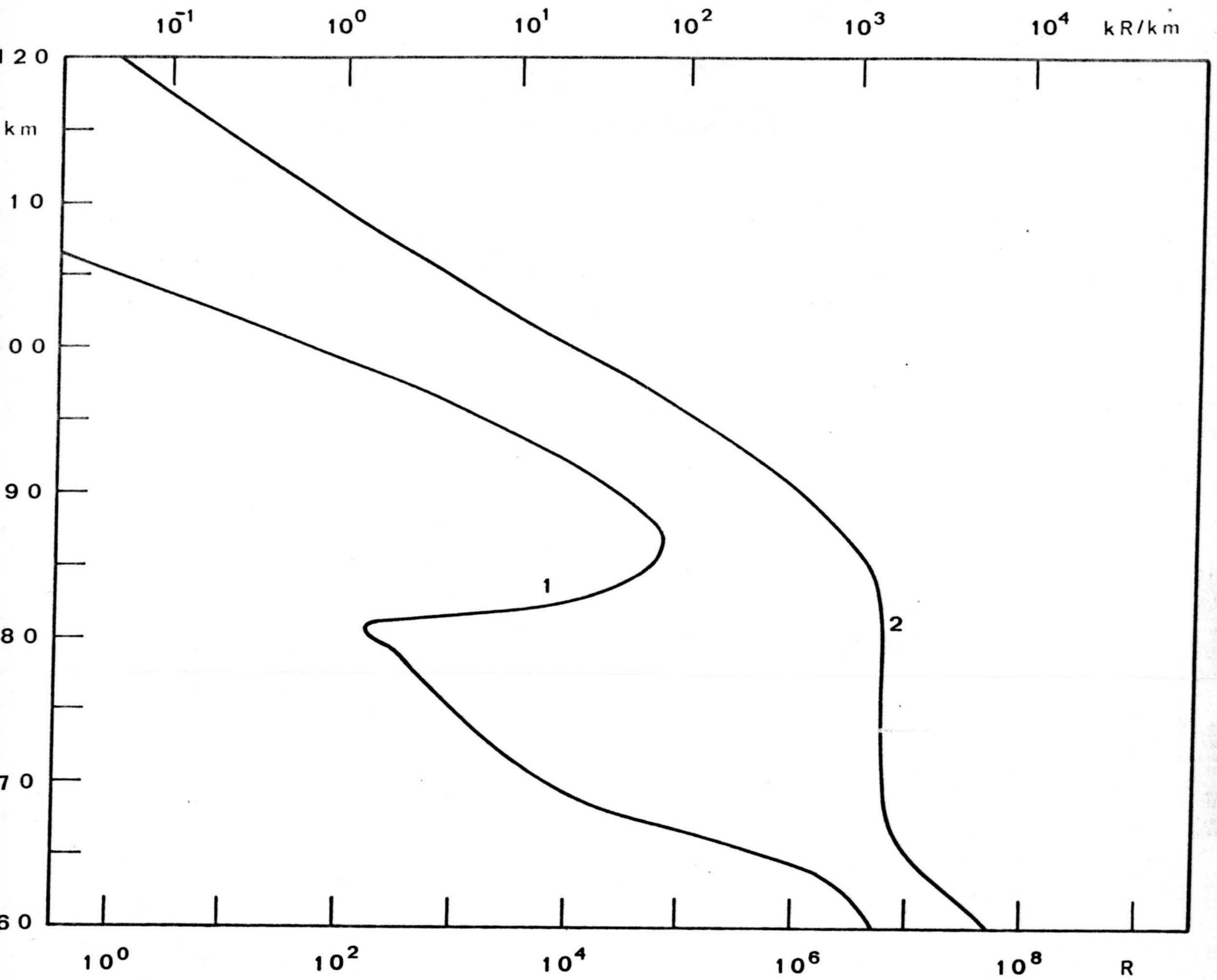


Figura 9 .  $O_2(^1\Delta_g)$ . Emisión específica en kR/km  
 (Curva 1) y emisión integrada (Curva 2).  
 Angulo Horario Solar 19 Horas.

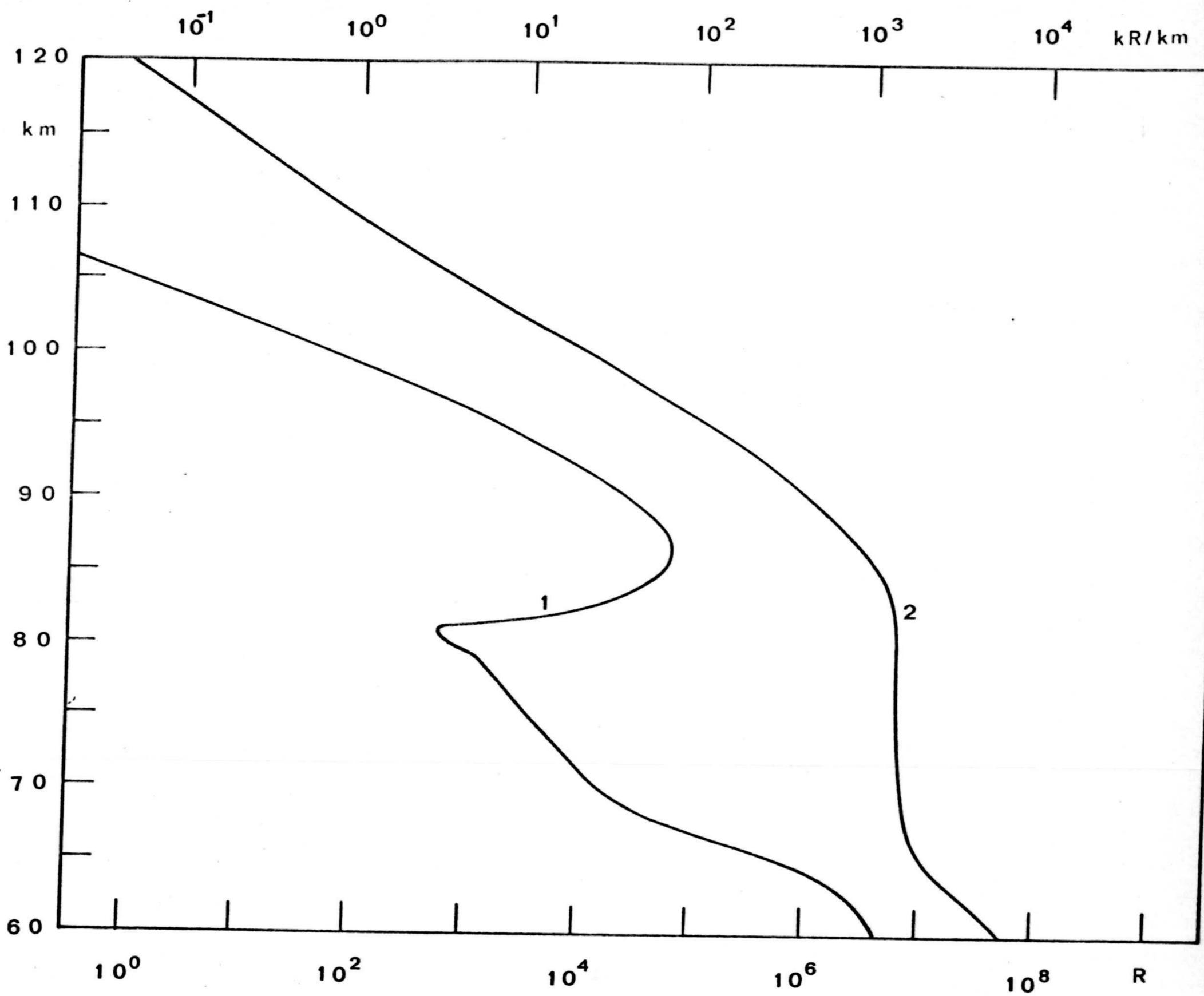


Figura 10 .  $O_2(^1\Delta_g)$ . Emisión específica en kR/km (Curva 1) y emisión integrada (Curva 2). Angulo Horario Solar 20 Horas.

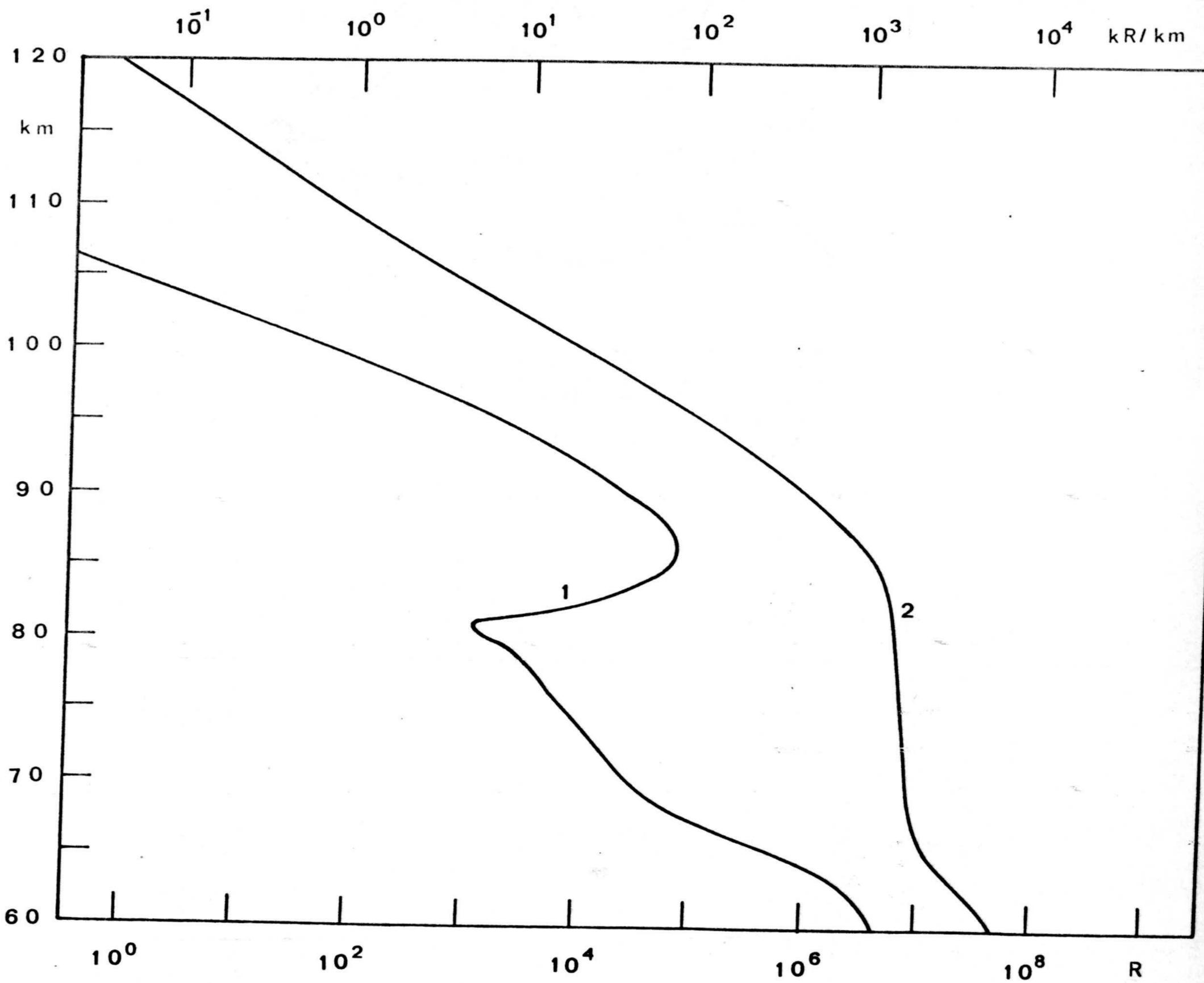


Figura 11 .  $O_2(^1\Delta_g)$ . Emisión específica en kR/km (Curva 1) y emisión integrada (Curva 2). Angulo Horario Solar 21 Horas.

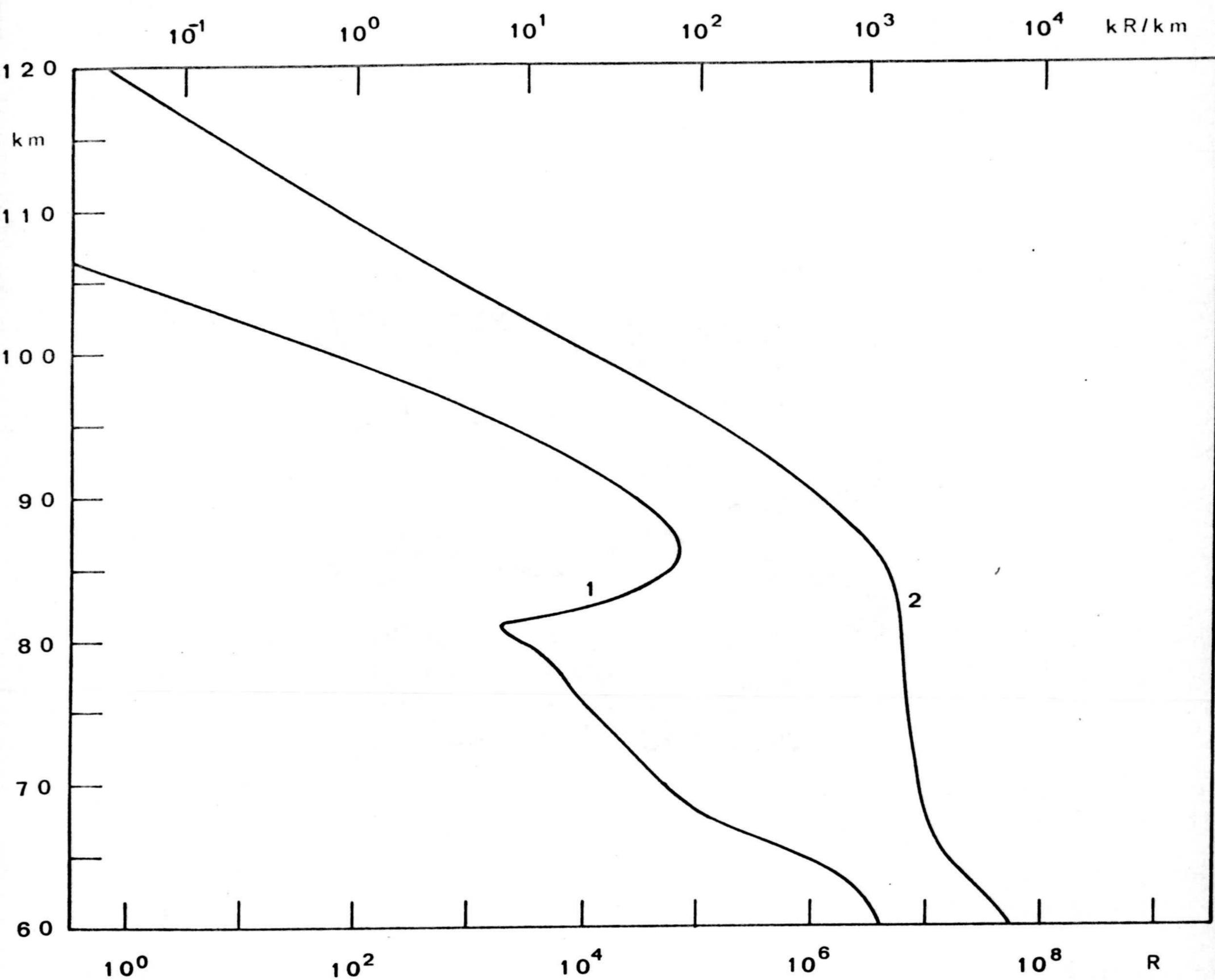


Figura 12.  $O_2(^1\Delta_g)$ . Emisión específica en kR/km (Curva 1) y emisión integrada (Curva 2). Angulo Horario Solar 22 Horas.

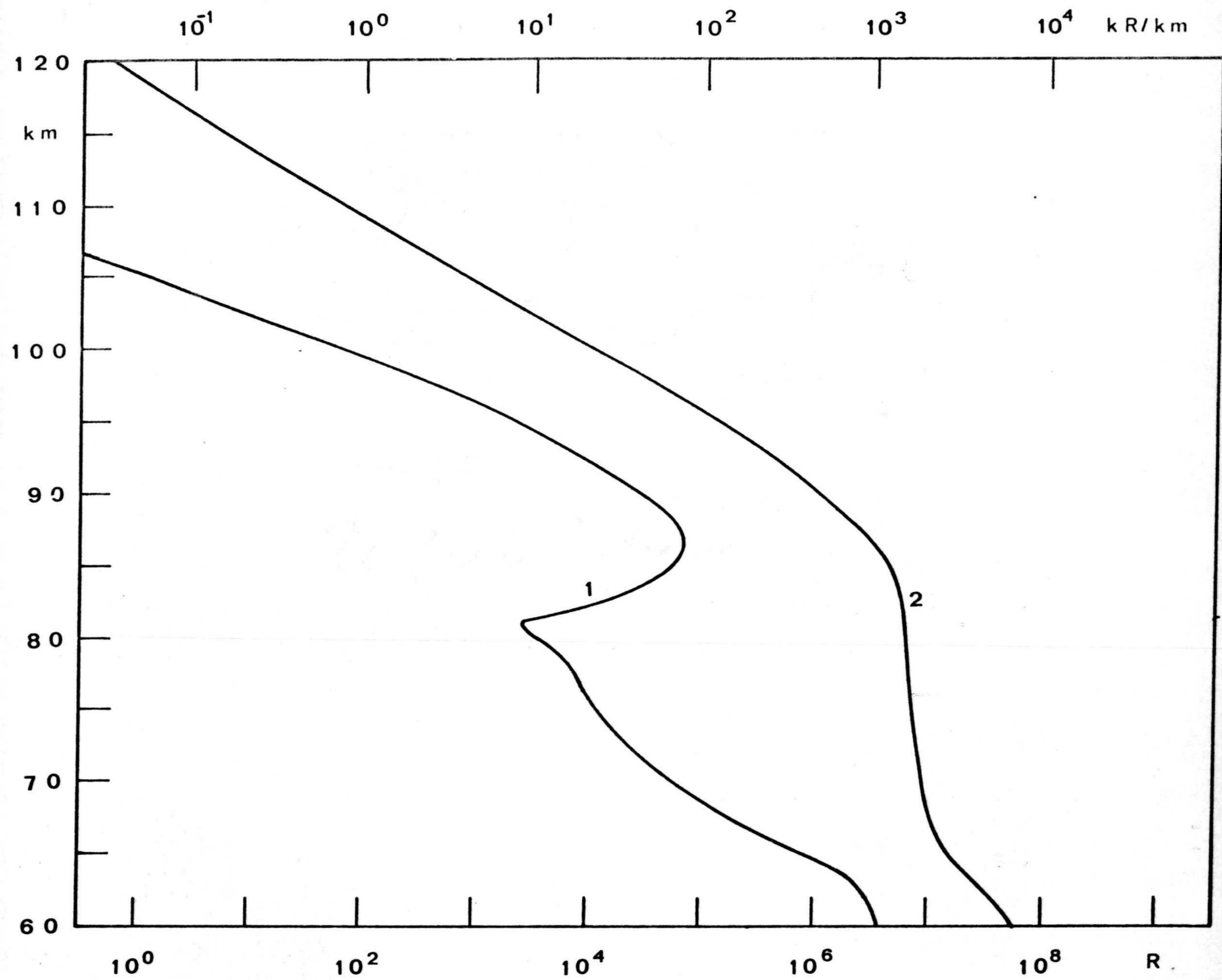


Figura 13 .  $O_2(^1\Delta_g)$ . Emisión específica en kR/km  
 (Curva 1) y emisión integrada (Curva 2).  
 Angulo Horario Solar 23 Horas.

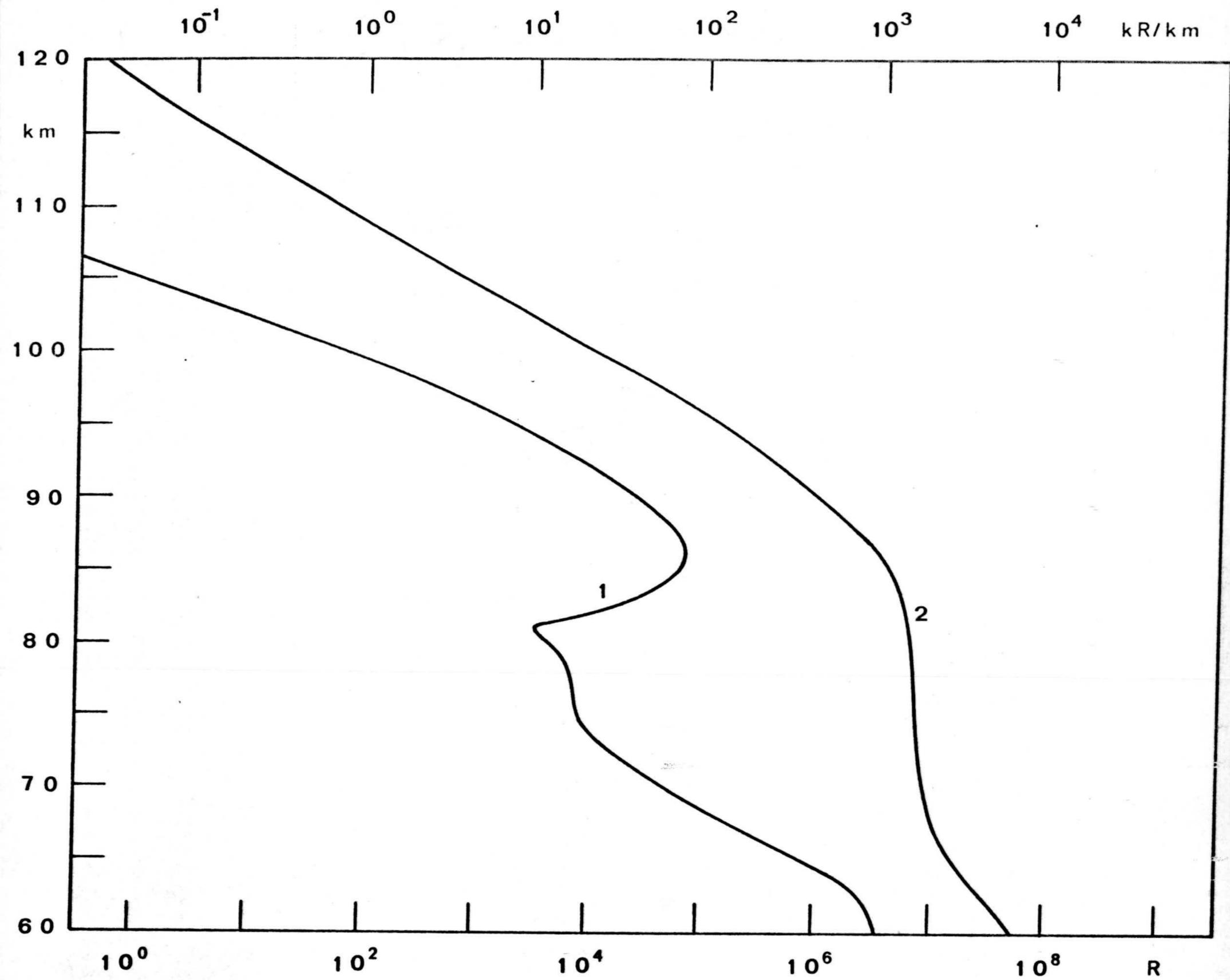


Figura 14 .  $O_2(^1\Delta_g)$ . Emisión específica en kR/km (Curva 1) y emisión integrada (Curva 2). Angulo Horario Solar 0 Horas.

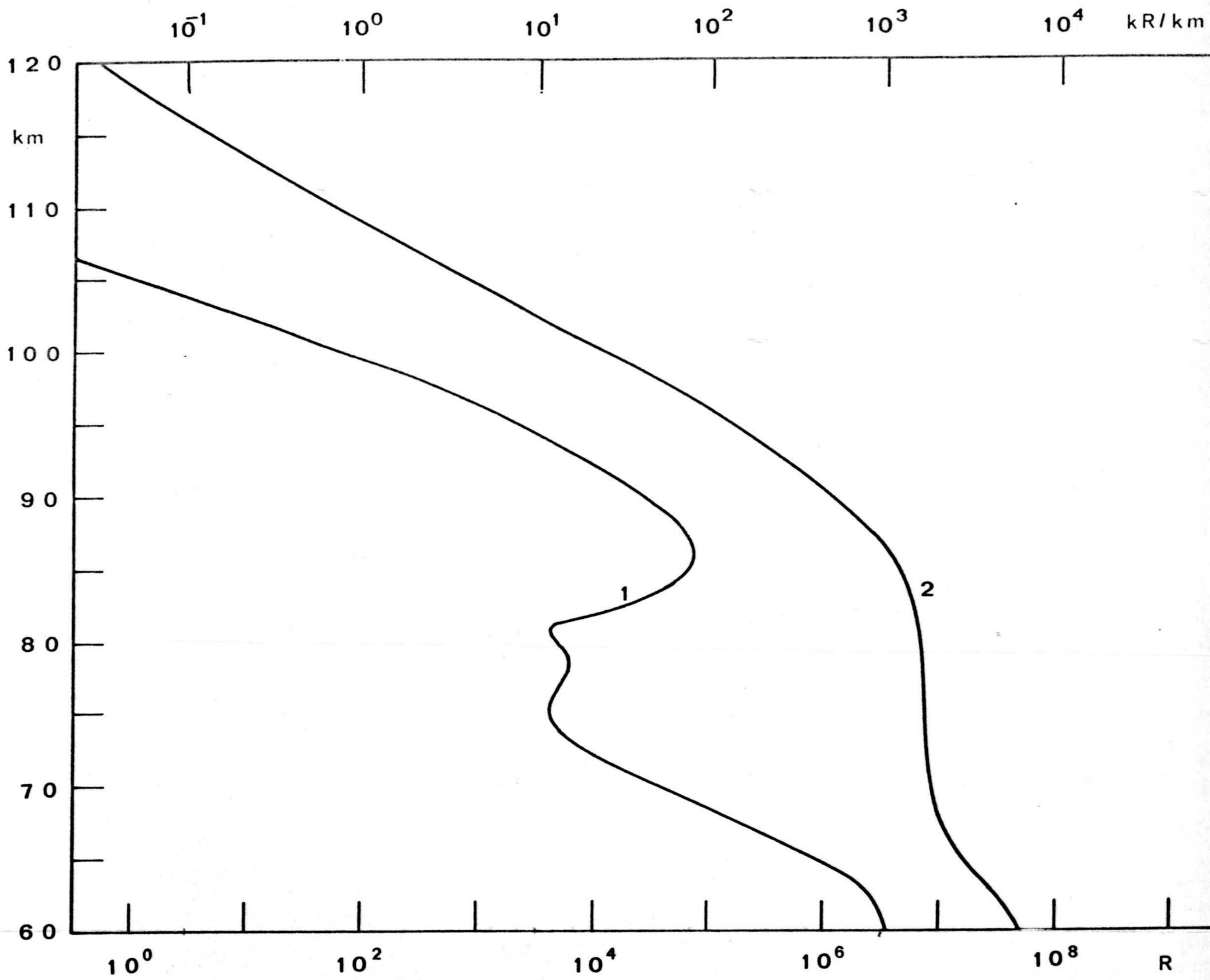


Figura 15.  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ . Emisión específica en  $\text{kR/km}$  (Curva 1) y emisión integrada (Curva 2). Angulo Horario Solar 1 Horas.

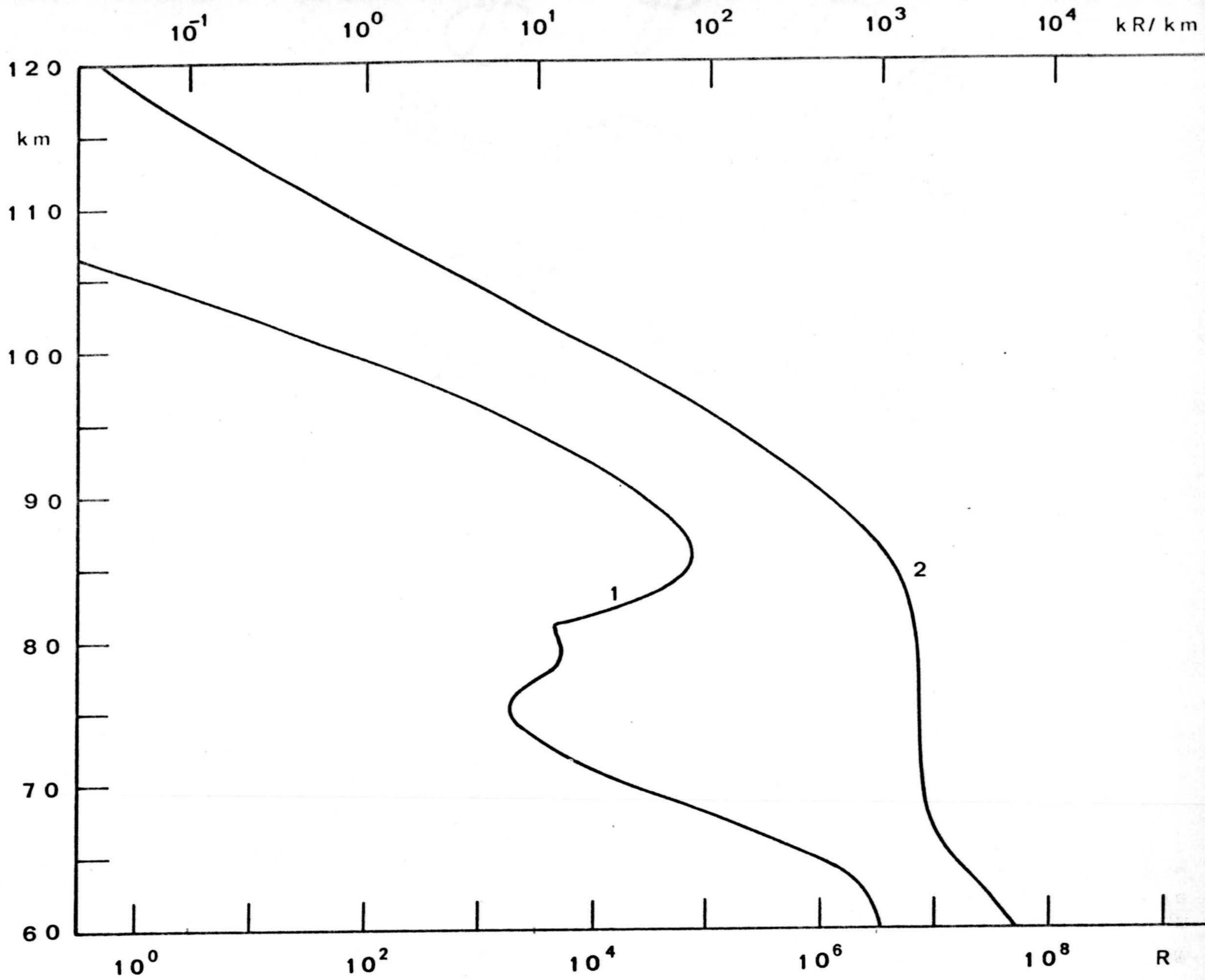


Figura 16.  $O_2(^1\Delta_g)$ . Emisión específica en kR/km (Curva 1) y emisión integrada (Curva 2). Angulo Horario Solar 2 Horas.

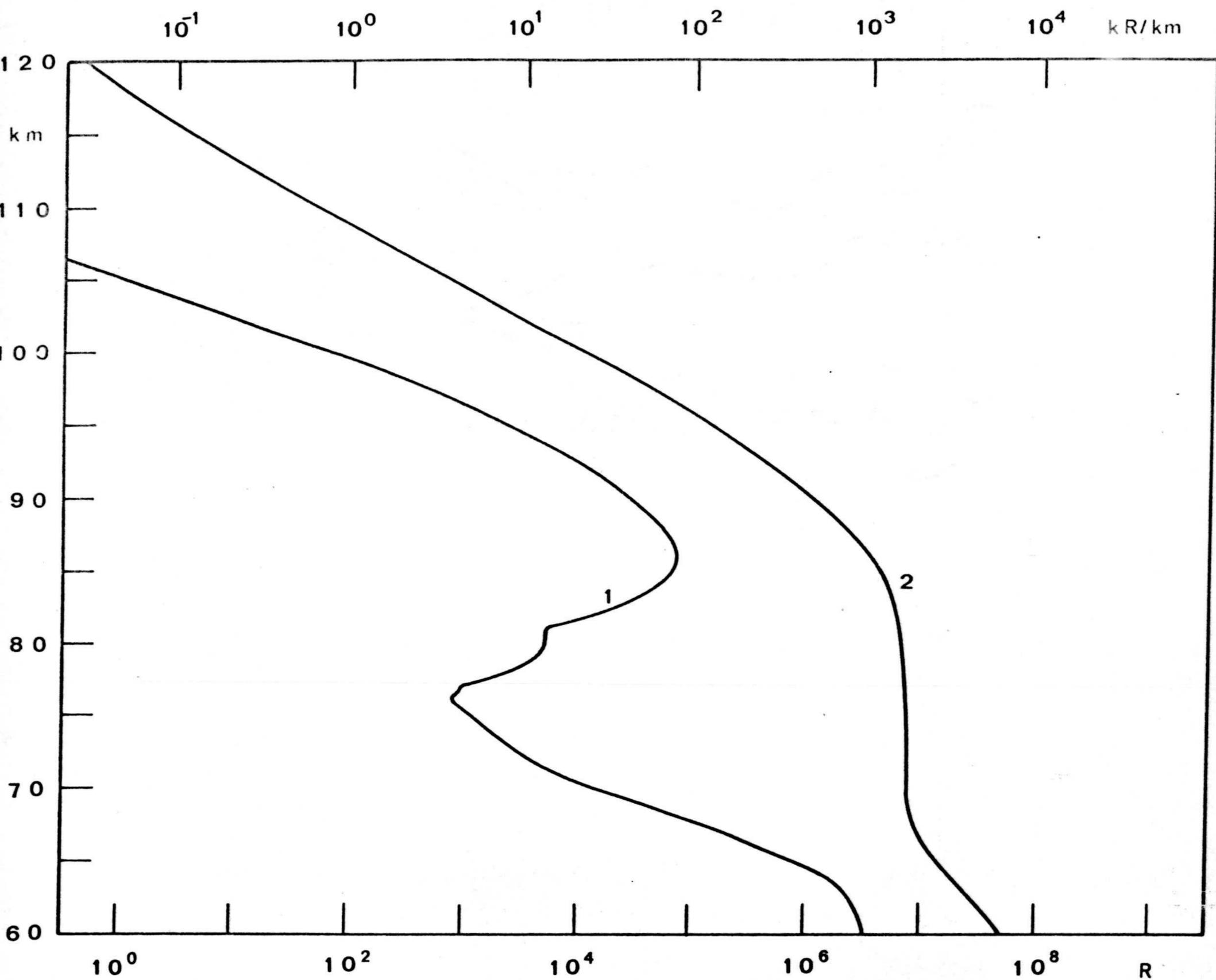


Figura 17 .  $O_2(^1\Delta_g)$ . Emisión específica en kR/km  
 (Curva 1) y emisión integrada (Curva 2).  
 Angulo Horario Solar 3 Horas.

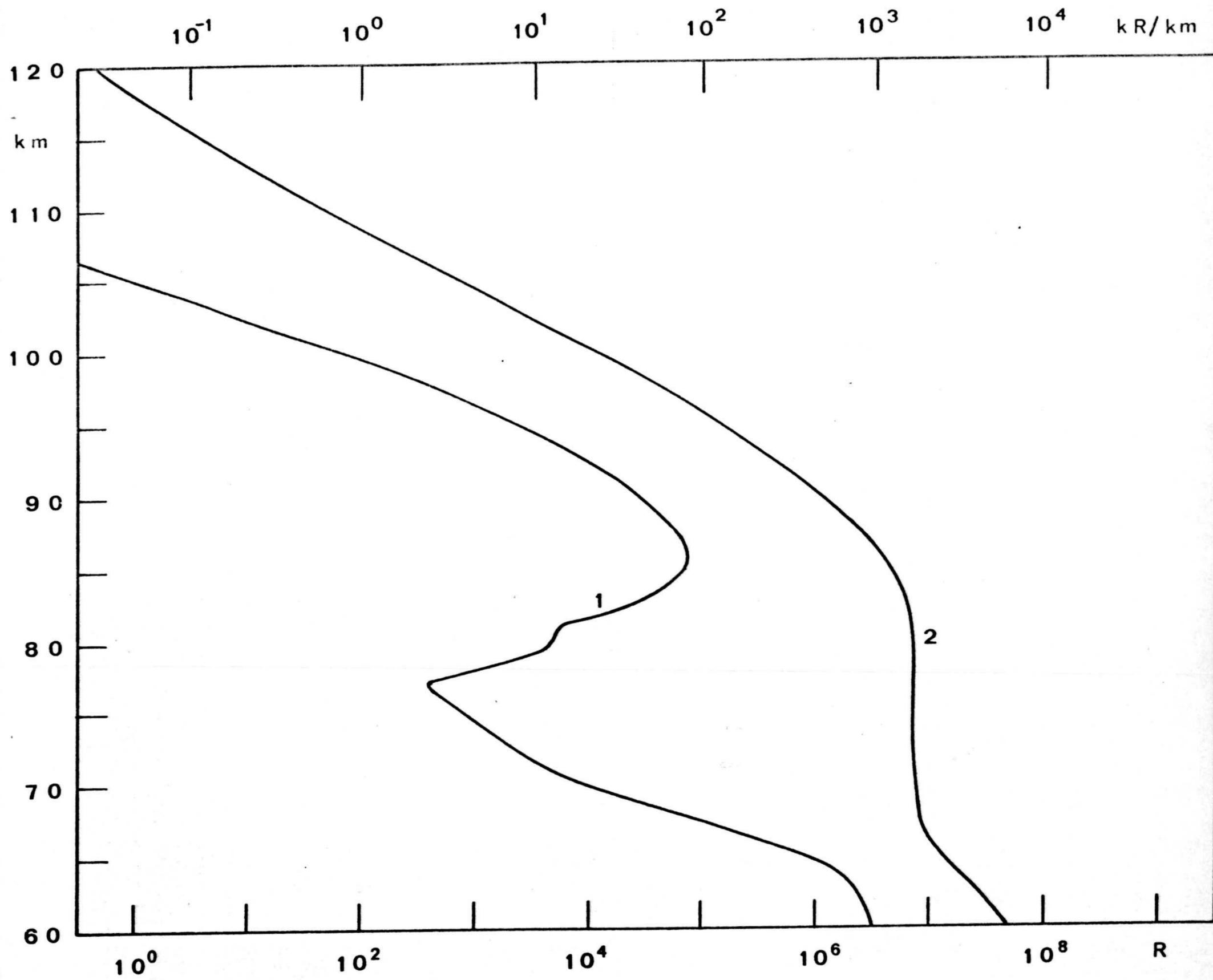


Figura 18.  $O_2(^1\Delta_g)$ . Emisión específica en kR/km (Curva 1) y emisión integrada (Curva 2). Angulo Horario Solar 4 Horas.

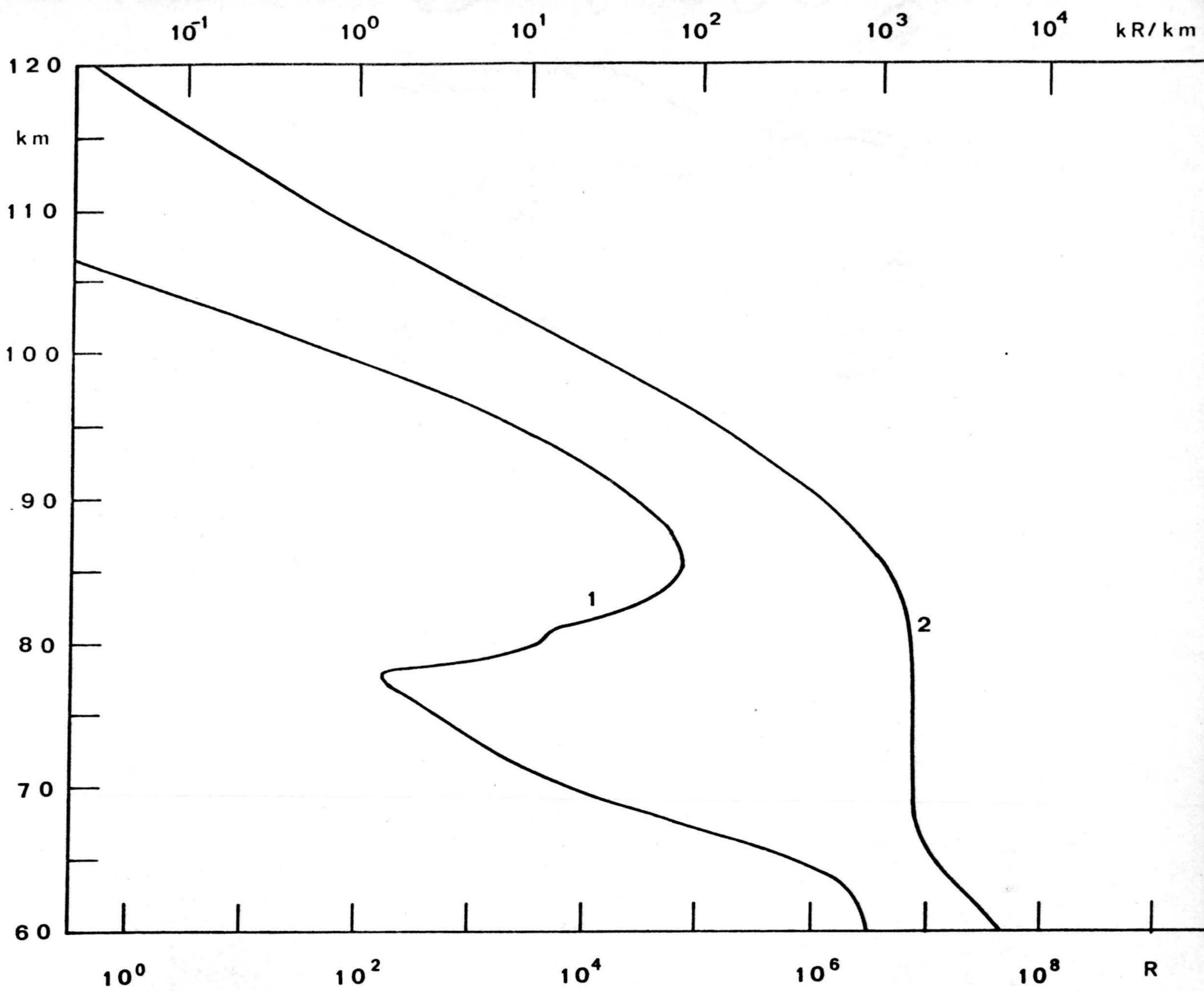


Figura 19 .  $O_2(^1\Delta_g)$ . Emisión específica en kR/km  
 (Curva 1) y emisión integrada (Curva 2).  
 Angulo Horario Solar 5 Horas.

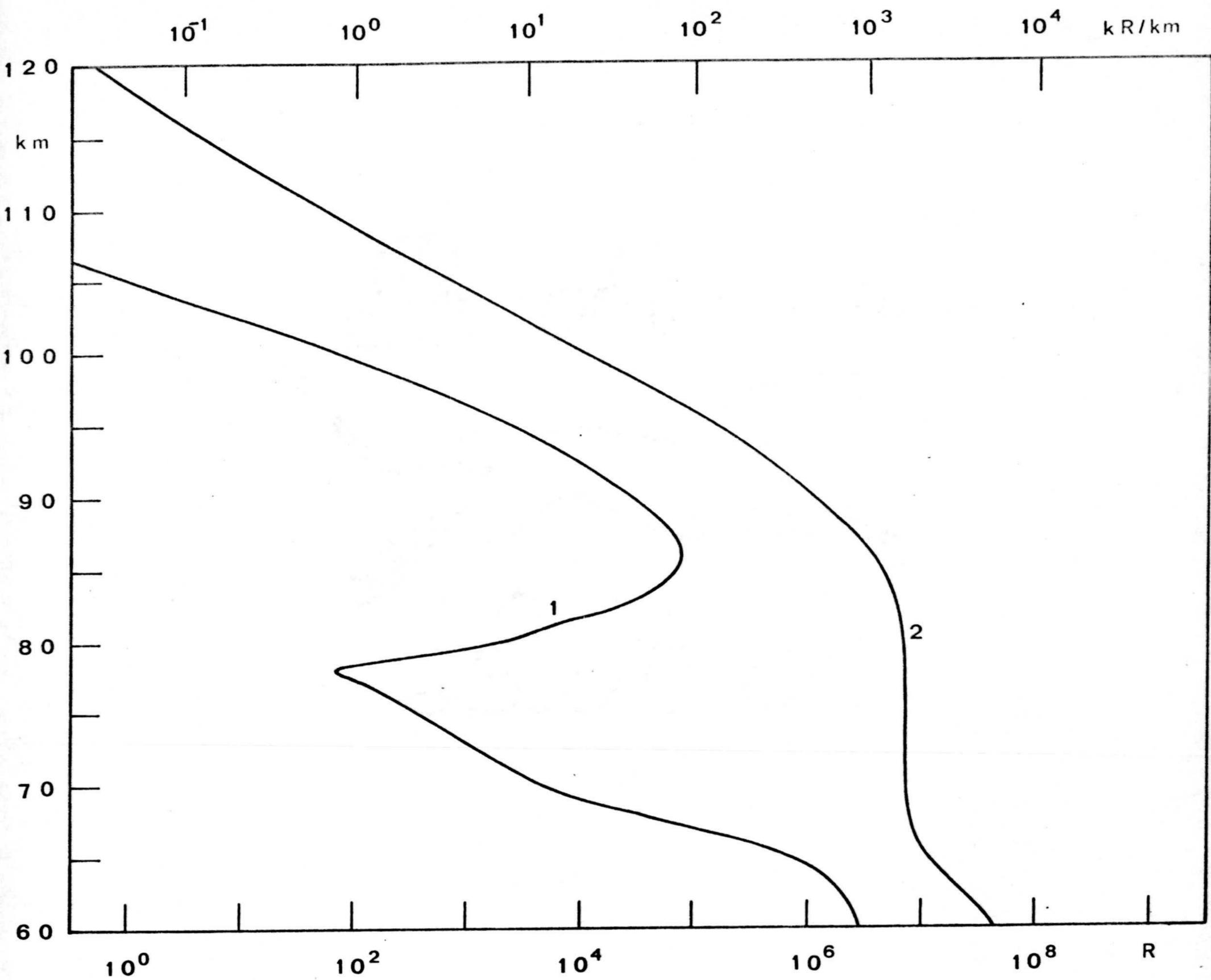


Figura 20 .  $O_2(^1\Delta_g)$ . Emisión específica en kR/km  
 (Curva 1) y emisión integrada (Curva 2).  
 Angulo Horario Solar 6 Horas.

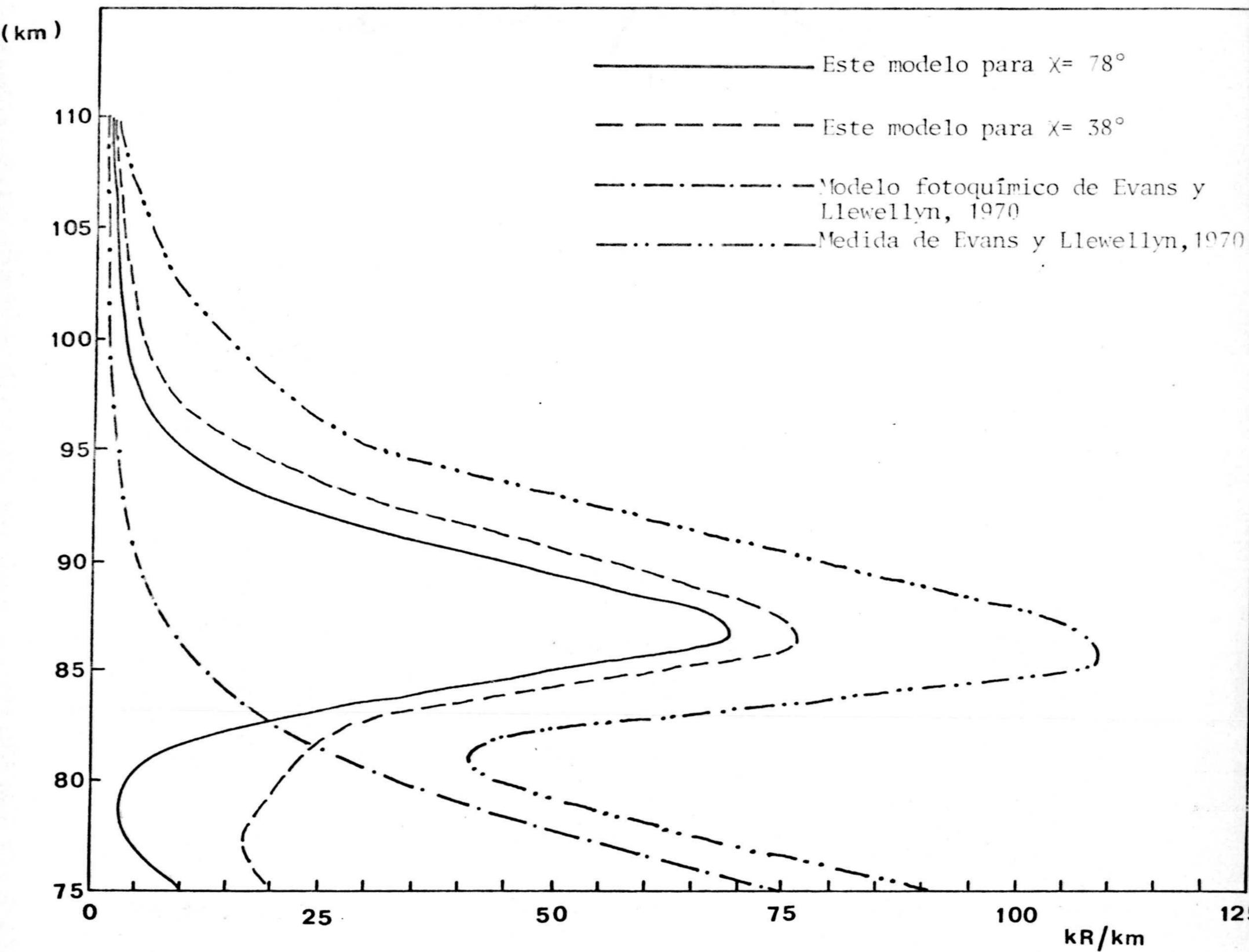


Figura 21. Perfiles del  $O_2(^1\Delta_g)$  durante el día, obtenidos en este trabajo, y su comparación con otros modelos y medidas experimentales.

En un primer análisis de los perfiles queda patente la similitud que la curva correspondiente a la emisión integrada presenta a lo largo de todo el día cuando la capa emisora esté perfectamente iluminada por el sol. La evolución de la emisión específica (curva 2) sin embargo indica una ligera variación diurna especialmente en el mínimo de la zona de 70 - 80, que va aumentando desde un valor de --- 72,6 KR/Km, una hora después del amanecer hasta un valor de 79 KR/Km que toma antes del anochecer.

Respecto a la evolución diurna de la emisión por debajo del máximo secundario, en la figura 22 se presentan las isolíneas de emisión en esta región.

En la figura se observan dos regiones claramente diferencias: una por encima de los 82 km en que las isolíneas son prácticamente paralelas lo que prueba que la emisión a esa altura se comporta de una manera constante a lo largo del día y otra por debajo de esta altura donde se aprecia cierta variación diurna. En esta región las isolíneas 80-10 presentan una separación que va aumentando desde el amanecer hasta un máximo 1 hora antes del medio día para luego volver a concentrarse. No es sencilla la explicación de este fenómeno precisamente por la no coincidencia del máximo de separación con el medio-



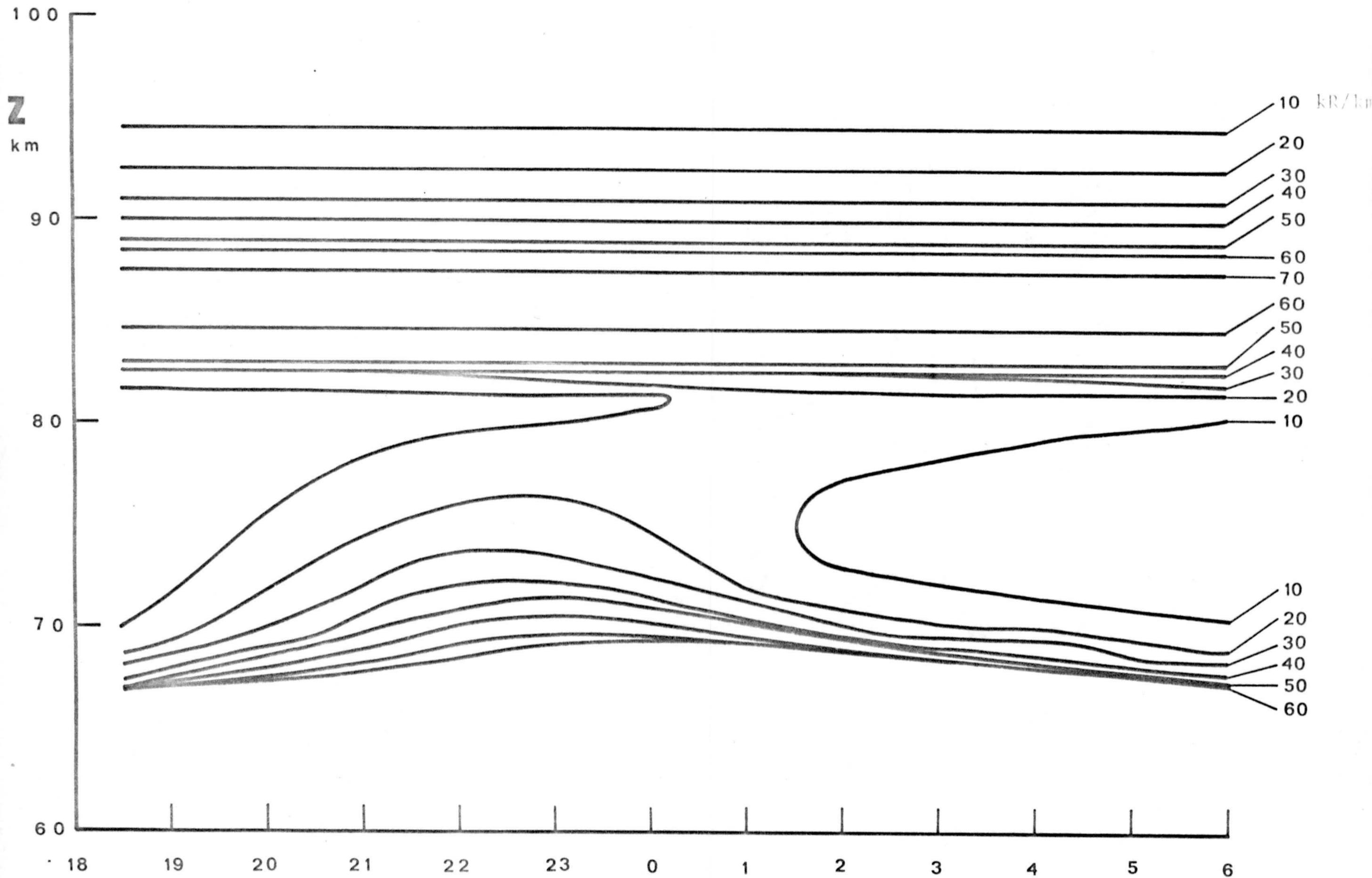
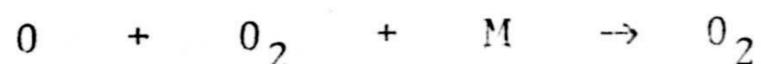


Figura 22. Isolíneas de emisión del  $O_2(^1\Delta)$

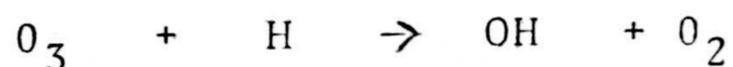
A.H.S.

día local ya que a esta hora donde con más probabilidad, debido al máximo de fotodisociación, se presentan las condiciones de máximo en compuestos procedentes de fotodisociación y de mínimo en compuestos susceptibles de fotodisociación. En nuestro caso se presenta una combinación de estos efectos.

Por un lado hay un aumento de formación de oxígeno atómico y a la vez disminución de oxígeno molecular que son los principales responsables de la formación de  $O_3$ .



A su vez la concentración de hidrógeno sufre desde el amanecer un aumento continuo, salvo fotodisociación, la pérdida más importante de ozono en nuestra región es la reacción de Bates:



Por tanto, el efecto combinado de estos dos procesos, es responsable de este, en apariencia anómalo, comportamiento.

### 3.3. CALCULO DE LAS EMISIONES DE LAS BANDAS DE MEINEL DEL OH.

La figura 3 presenta las longitudes de onda de las 45 bandas del OH identificadas en la atmósfe

ra. Como se indicó anteriormente el OH atmosférico procede de la reacción de Bates-Nicolet.



y siguiendo posteriormente el esquema fotoquímico expuesto en 2.2.2.1.

En el supuesto de este esquema fotoquímico - la producción de OH en un estado V consta de 3 aportaciones.

- Directa: de valor

$$P_1 = \{O_3\} \{H\} k_2(v)$$

- Por desactivación colisional desde el estado  $V' = V + 1$ , de valor:

$$P_2 = \{OH(v')\} A_{V',V}$$

Por desactivación radiativa desde cualquier estado superior :

$$P_3 = \sum_{v' > v} OH(v') A_{V,v'}$$

La pérdida del OH (V) se produce principalmente a través de otras tres vías.

- Radiación: hasta cualquier estado inferior  $V'$

$$L_1 = \{OH(v)\} \sum_{v' < v} A_{V,v'}$$

- Desactivación colisional

$$L_2 = k_q \{M\} \{OH(v)\}$$

- Desactivación química

$$L_3 = k_d \{O\} \{OH(v)\}$$

En el caso de equilibrio fotoquímico

$$\Sigma P_i = \Sigma L_i$$

obteniéndose,

$$\{OH^*(v)\} = \frac{\{O_3\} \{H\} k_2(v) + \sum_{v'=0}^{v-1} \{OH(v')\} A_{v',v} + \{OH(v+1)\} \{M\} k_q}{\sum_{v'=0}^{v-1} A_{v,v'} + \{M\} k_q + \{O\} k_d}$$

en el caso de  $v=9$  la expresión se reduce a

$$\{OH^*(9)\} = \frac{\{O_3\} \{H\} k_2(9)}{\sum_{v'=0}^8 A_{9,v'} + \{M\} k_q + \{O\} k_d}$$

Conocido este valor se van obteniendo por sucesivas iteraciones las concentraciones previstas de OH en cada uno de los estados.

La emisión específica a una altura  $h$  de la banda  $v_i, v_j$  viene expresada por:

$$\frac{dI(v_i, v_j)}{dz} = A_{i,j} \{OH(v_i)\}$$

Con las concentraciones de  $O_3$ , H y O y M tomadas del modelo de Battaner (1975), hemos calculado los valores de OH para los estados 1 al 9 y su variación con el tiempo.

También hemos obtenido el valor de  $S(v) = \int_{60}^{\infty} OH(V) dz$  al cual son proporcionales las emisiones procedentes del estado  $v$ . En la figura 23 se representa la evolución diurna de  $S(V)$  para  $V = 9,1$ . La

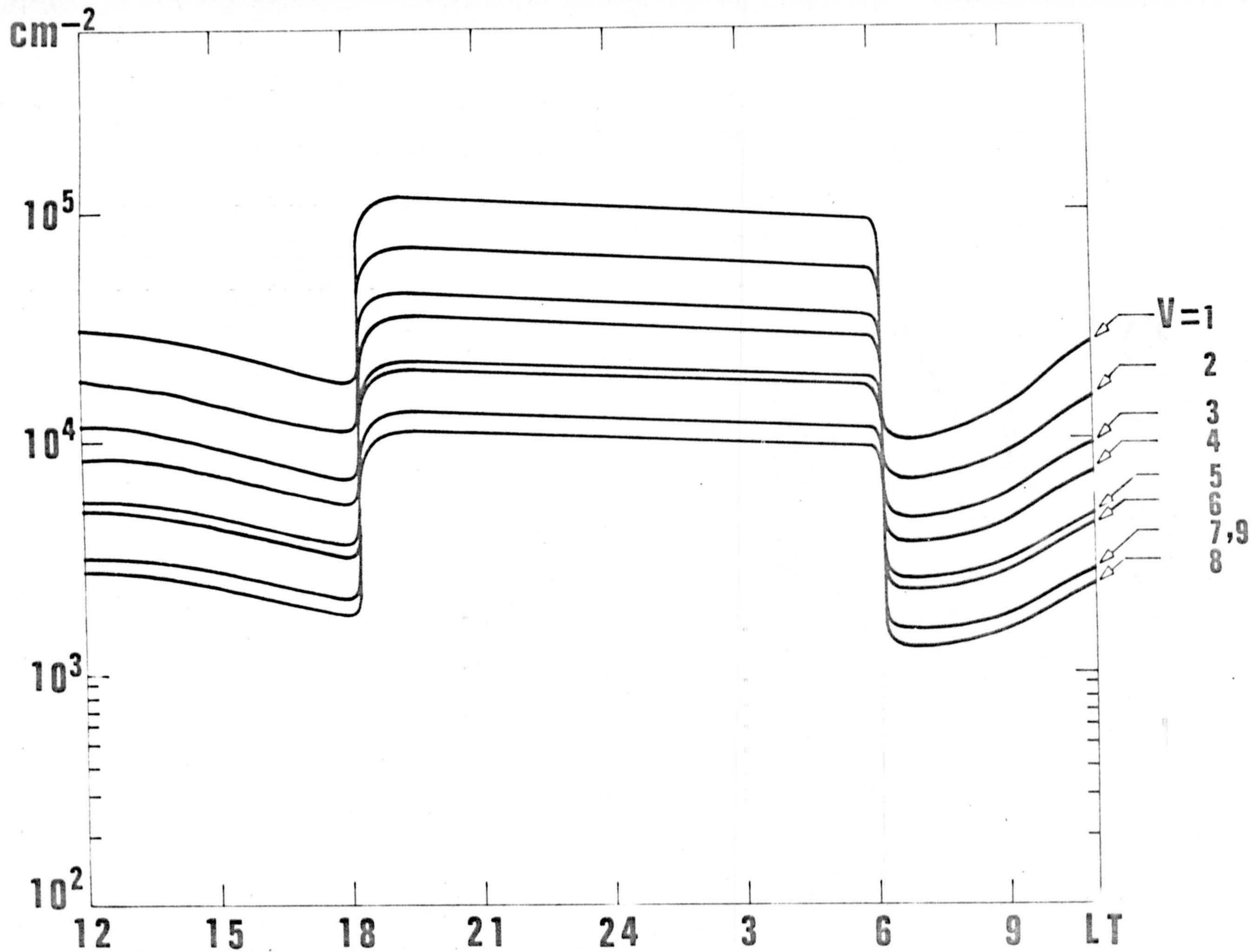


Figura 23. Número de partículas por columna de  $1 \text{ cm}^2$  de OH en cada estado vibracional, frente a tiempo local.

comparación con los experimentos es difícil debido a que las emisiones están sometidas a variaciones irregulares de corto periodo que no están tenidas en cuenta en el trabajo.

Sin embargo la relación global de las emisiones entre el día y la noche toma un valor de 1/3 en perfecto acuerdo con las observaciones de Dick et al. (1971) Bunn y Gush (1972) y Moreels et al. (1977) y Llewellyn et al. (1978).

En la figura se observa un aumento de la emisión inmediatamente después del crepúsculo vespertino que es debido principalmente al súbito aumento de ozono en la región de emisión provocado por la ausencia de fotólisis, el efecto inverso ocurre al amanecer. La emisión permanece constante durante la noche si bien con un ligero descenso debido a la ausencia de producción nocturna de hidrógeno atómico. Algunos autores (e.j. Wiens y Weill, 1973) han observado un aumento de la emisión después de medianoche. Moreels (1973) y Moreels et al. (1974) propusieron una explicación teórica introduciendo un coeficiente de difusión 10 veces mayor entre las 0h y 6 h a. m. Sin embargo Battaner et al. en 1977 indicaron que las variaciones en la concentración de oxígeno atómico son mucho más útiles para explicar-

el efecto, que el valor del coeficiente de difusión. Estas variaciones en la concentración de oxígeno atómico, han sido observadas en las llamadas células verdes (Roach et al. 1958; Battaner y Pardo 1972 a y b y Battaner y Quintana, 1976) aunque su naturaleza no es conocida. Petitdidier y Teitelbaum en 1977 propusieron que el aumento de emisión después de media noche es debido a un efecto de marea. Durante el día, el progresivo aumento de la concentración de Hidrogeno atómico hasta el medio día debido a la fotólisis del  $H_2O$  principalmente, da lugar un aumento de la emisión con un máximo a esta hora cuando la concentración de hidrógeno atómico es máxima en la zona de emisión, para luego disminuir lentamente.

Las figuras 24 y 25 representan los perfiles de concentración de los estados 9, 6, 3 y 1 para el medio día 3, y media noche 4. Debido a la similitud que presentan el resto de los estados, no han sido dibujados los demás. Los perfiles obtenidos aquí muestran una gran concordancia con los medidos en 1973 por Evans et al. 1971, por Llewellyn y Evans así como con los recientes calculos de Llewellyn et al. (1978).

El estudio de la forma así como la discusión

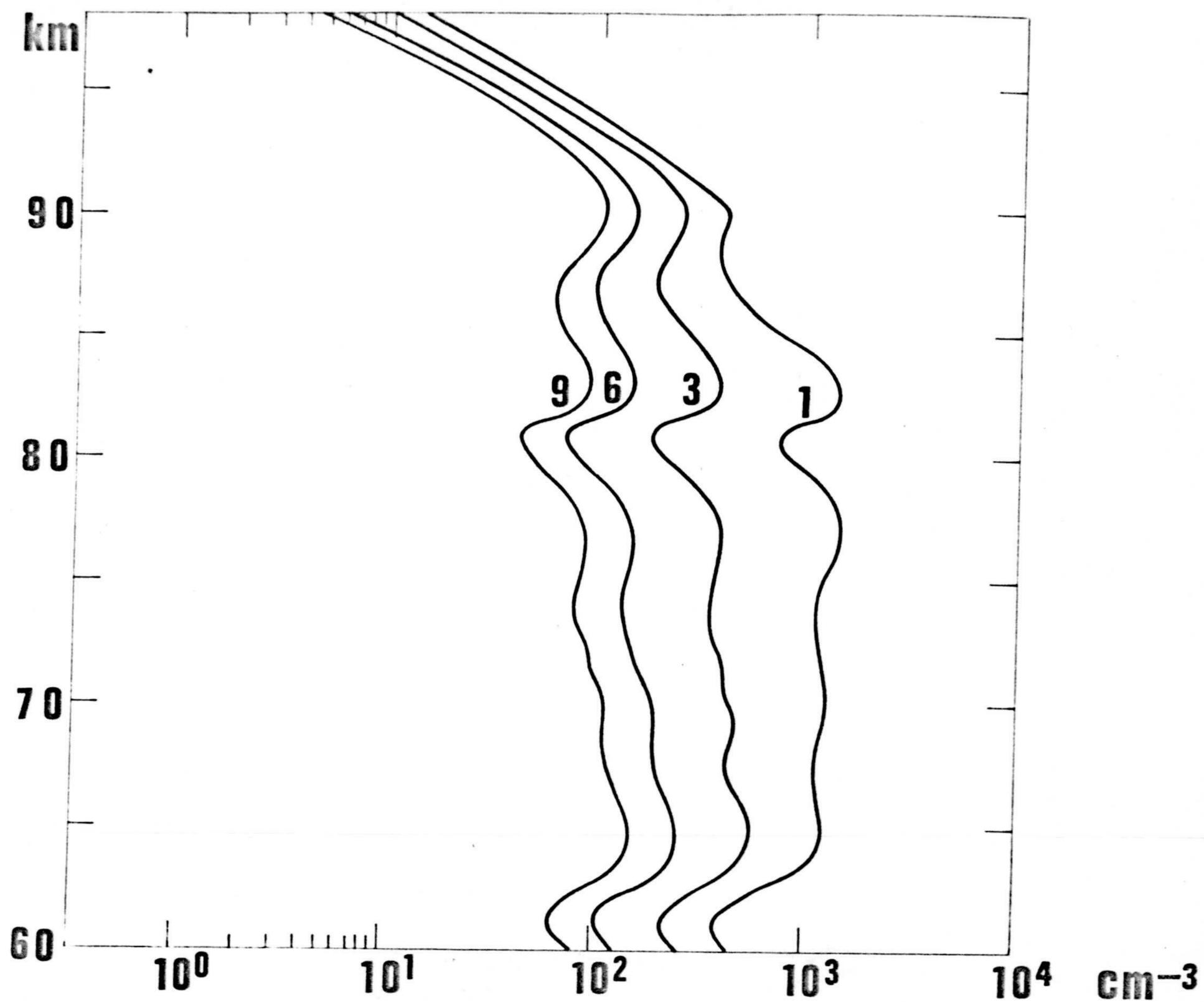


Figura 24. Perfiles de concentración de OH para los estados 9,6,3,1. Medidía.

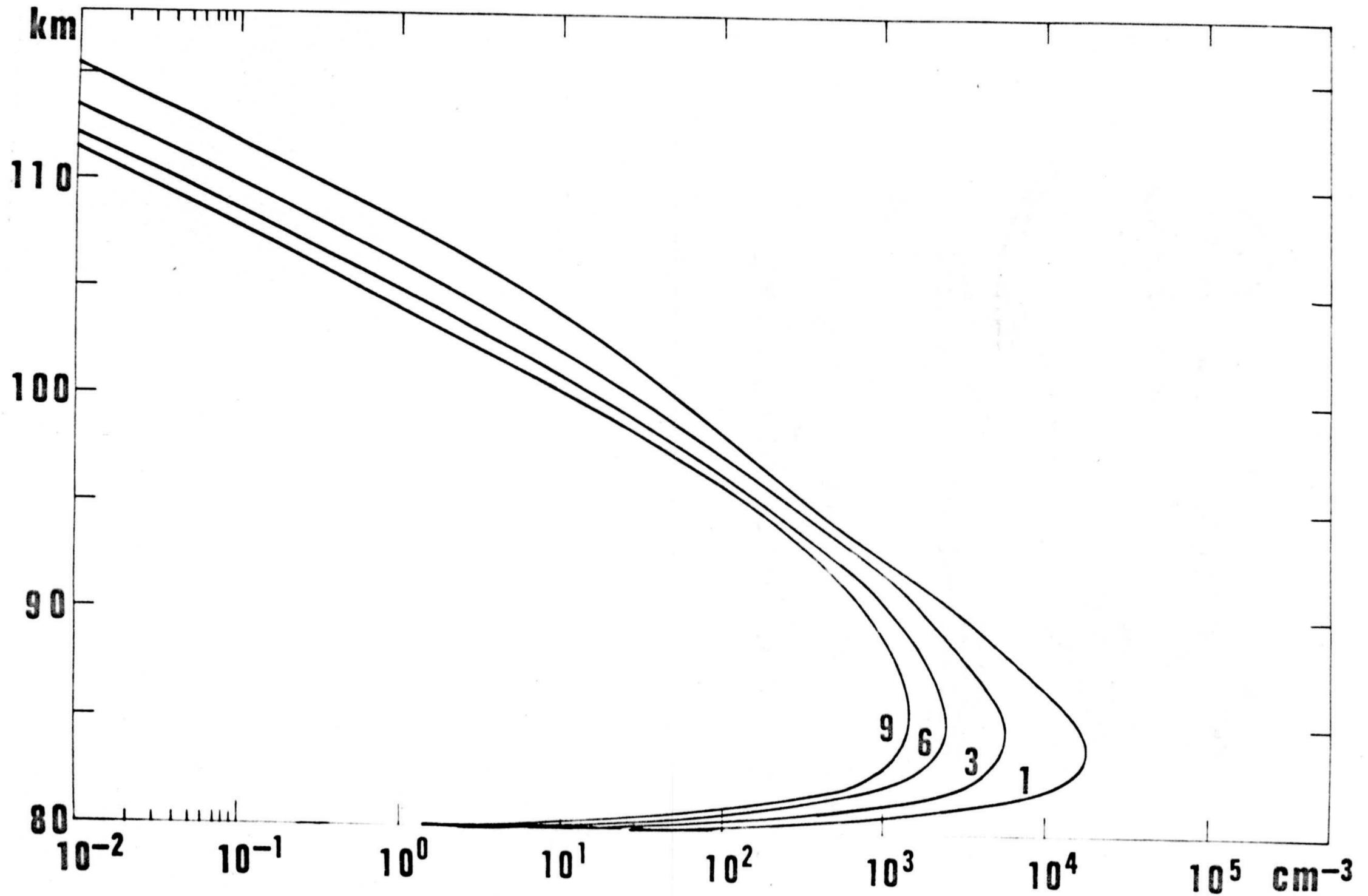


Figura 25. Perfiles de concentración de OH para los estados 9,6,3,1.  
Media noche.

y comparación de nuestros resultados con los obtenidos por otros autores se efectuará más adelante.

### 3.3.1. LA INFLUENCIA DE LAS DESACTIVACIONES NO RADIA TIVAS EN LAS EMISIONES DE MEINEL DEL OH.

En el capítulo II se presentó el esquema fotoquímico de formación del OH así como los procesos de pérdida a los que está sometido. Hasta muy recientemente, las pérdidas por desactivación no radiativa han sido despreciadas (vease p. y Evans y Llewellyn 1973, Good 1976); sin embargo en 1978 un trabajo de Llewellyn et al. puso de manifiesto la necesidad de tomar en consideración las pérdidas por desactivación colisional como única forma de explicar los valores de la intensidad de algunas bandas de la secuencia  $\Delta V = 2$  cuya medida se había efectuado utilizando fotómetros a bordo de cohetes de sondeo.

#### 3.3.1.1. INFLUENCIA SEGUN EL NIVEL

Con objeto de hacer una estimación de la influencia de la desactivación no radiativa hemos efectuado los cálculos siguiendo cuatro hipótesis diferentes:

- a) No incluyendo en el modelo las desacti-

vaciones colisional y química.

- b) Incluyendo la desactivación colisional pero no la química.

- c) Incluyendo sólo la desactivación química.

- d) Incluyendo ambas desactivaciones.

En la figura 26 se presentan las intensidades en kilo-Rayleighs de las 37 bandas más intensas. Los cuatro valores que aparecen para cada transición representan los valores obtenidos según cada una de las hipótesis a - d, a medio día y a media noche.

### 3.3.1.2. INFLUENCIA SEGUN EL ESTADO VIBRACIONAL INICIAL

Un primer estudio de la tabla nos indica que la influencia de las desactivaciones no radiativas es tanto mayor cuanto más es el estado origen de la emisión pues mientras que la banda 1 - 0 durante la noche para de 558 KR a 205 KR (equivalente a una reducción del 63%) al incluir las desactivaciones; para la misma hora la reducción que experimentan las bandas procedentes del estado 9 es de un 6% solamente. Durante el día los porcentajes son análogos, 59% para la banda 1 - 0, y 10% para el estado 9.

$V_i \backslash V_j$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
0		147 91 112 61	44 32 35 25	1.5 1.2 1.3 1.0	.11 .07 .08 .06	.03 .03 .03 .03	EMISIONES AL MEDIODIA $V_j \rightarrow V_i$				
1	558 520 220 205		79 58 64 45	63 53 55 45	4.8 4.1 4.3 3.6	.26 .24 .24 .22	.03 .03 .03 .03				
2	165 159 89 87	298 289 163 157		34 29 29 24	80 70 72 61	6.9 6.4 6.4 5.9	.73 .67 .69 .63	.07 .06 .06 .06	.009 .008 .008 .008		
3	5.5 5.4 3.6 3.6	240 236 157 155	129 127 84 83		15 13 13 11	71 65 65 60	12 11 11 10	1.0 .97 .98 .93	.16 .16 .15 .15	.04 .04 .04 .04	
4	.42 .31 .24 .23	18 18 13 13	305 301 226 223	57 56 42 42		4.5 4.1 4.1 3.8	81 74 76 70	13 13 13 12	1.6 1.6 1.6 1.5	.40 .37 .39 .36	
5	.12 .12 .09 .09	.97 .97 .78 .77	26 26 21 21	268 266 214 213	17 17 14 13		3.5 3.2 3.3 3.0	58 54 55 52	17 17 17 17	3.7 3.4 3.6 3.4	
6		.11 .11 .10 .10	2.8 2.7 2.4 2.4	46 45 39 39	305 303 263 261	13 13 11 11		5.1 4.8 4.9 4.6	47 46 46 45	31 29 30 28	
7			.25 .25 .22 .22	3.9 3.9 3.5 3.5	51 50 45 45	219 218 195 194	20 19 17 17		9.3 9.2 9.0 8.9	49 45 48 44	
8	EMISIONES A MEDIANOCHE $V_i \rightarrow V_j$		.03 .03 .03 .03	.60 .60 .56 .56	6.1 6.1 5.7 5.7	66 66 61 61	178 178 165 165	35 35 33 33		20 18 19 18	
9			.17 .17 .16 .16	1.5 1.5 1.4 1.4	14 14 13 13	116 116 110 110	185 184 176 174	75 75 71 71			

Figura 26. Erisiones de las distintas bandas del OH. Los cuatro valores que se presentan para cada transición corresponden a las cuatro hipótesis del texto :

- 1<sup>er</sup> valor : Hipótesis a
- 2<sup>do</sup> valor : Hipótesis b
- 3<sup>er</sup> valor : Hipótesis c
- 4<sup>o</sup> valor : Hipótesis d

### 3.3.1.3. INFLUENCIA DURANTE EL DIA Y LA NOCHE

Durante el día, la desactivación química reduce la emisión en una proporción que es prácticamente igual que la producida por la desactivación colisional, dando lugar a una reducción global de alrededor del 20%. De noche, sin embargo, la inclusión en el tratamiento de la desactivación colisional no produce efectos significativos mientras que la desactivación química reduce la emisión, por ella sola, en un 24%. Este efecto no deja de ser sorprendente en apariencia, puesto que la concentración total de compuestos neutros no está sometida a variación diurna alguna (véase figura 7), mientras el oxígeno atómico, disminuye por recombinación durante la noche en la región de 60 a 80 km sin ninguna producción por vía fotoquímica. La explicación de este resultado hay pues que buscarla en las diferentes alturas de producción del OH durante el día y la noche. En efecto, durante el día la producción de OH está repartida de forma más o menos uniforme entre los 60 y 85 km cerca del máximo de oxígeno atómico y donde la concentración total de partículas neutras es más alta.

Por la noche, la parte más baja de la capa de emisión desaparece debido a la pérdida nocturna de hidrogeno atómico como se ve en las figuras 7, 24 y 25 por lo que la desactivación colisional deja de tener importancia ya que no hay producción de OH en la región donde la concentración total sería importante. Sin embargo, la existencia de una capa de emisión más estrecha durante la noche con el máximo cercano al de concentración de Oxígeno Atómico, da lugar a que la desactivación con oxígeno atómico se conserve, e incluso aumente su importancia. (Battner y López-Moreno, 1979).

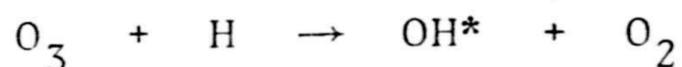
#### 3.3.1.4. INFLUENCIA SOBRE LAS POBLACIONES RELATIVAS

Con objeto de discriminar la influencia de las desactivaciones no radiactivas sobre las emisiones del OH se ha efectuado un estudio sobre las poblaciones relativas entre cualquier estado y el estado superior cuya formación depende exclusivamente de la concentración de ozono e hidrógeno. En el presente trabajo presentamos los resultados obtenidos para un estado intermedio ( $V = 5$ ) y para el estado de menor excitación ( $V = 1$ ).

En las figuras 27 - 30 aparecen los perfiles

de población relativa en función de la altura para el estado 1, a medio día, (figura 27 y 30), y a medianoche (figuras 29 y 30) utilizando los coeficientes de "quenching" y desactivación química propuestos por Llewellyn et al. 1978 (figura 28 y 30) y los usados a lo largo de este trabajo (figura 27 y 29).

Como es obvio, al no incluir ningún tipo de desactivación no radiativa el perfil se convierte en una recta ya que el cociente de las concentraciones de dos estados no depende más que de las constantes de la reacción.



y de los coeficientes de Einstein y por tanto es independiente de cualquier variación en la concentración de otros compuestos.

Por el contrario, al incluir desactivaciones no radiativas el comportamiento no es tan simple.

En efecto, se observa en los perfiles que la inclusión de quenching y/o desactivación química la población relativa del estado 1 es función de la altura, variando su valor desde 21,5 a 60 km. hasta un valor mínimo de 1.2 a 95 km.

Referido a la variación día y noche, se ob--

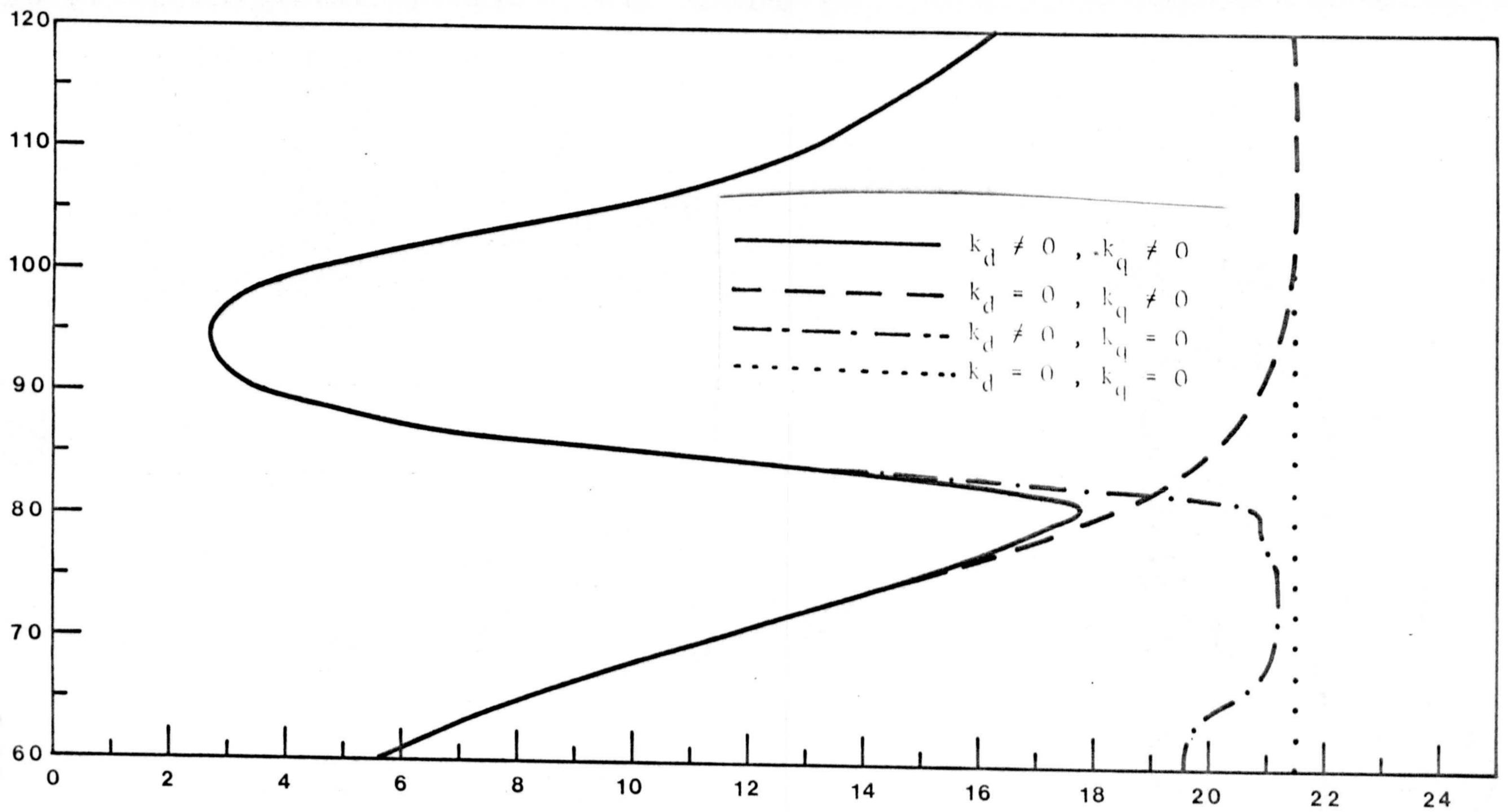


Figura 27. Perfiles de la población relativa del estado 1 al 9, según las diferentes hipótesis, utilizando los valores de  $k_d$  y  $k_q$  del apartado 2.2.2.1... Mediodía.

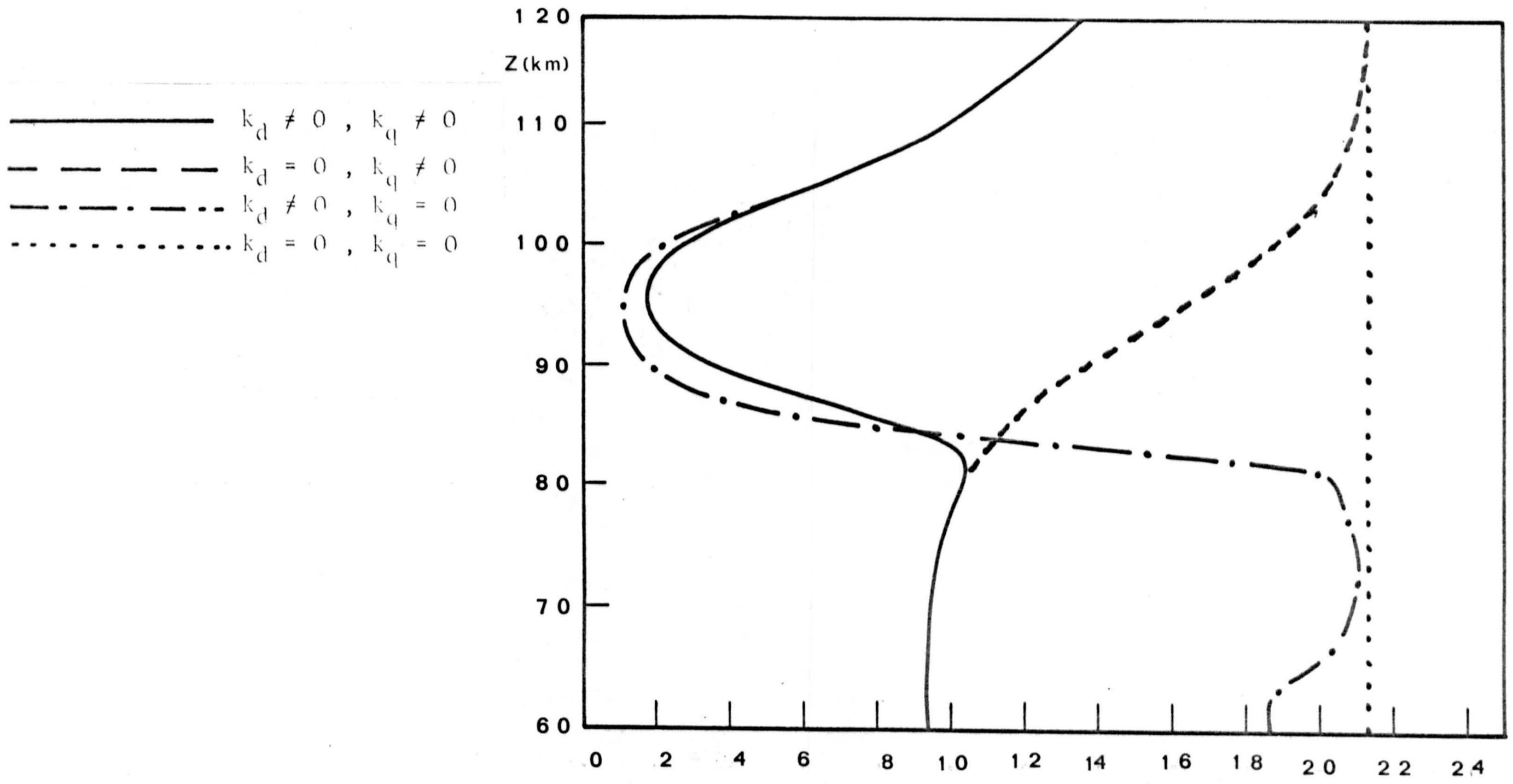


Figura 28. Perfiles de la población relativa del estado 1 al 9, según las diferentes hipótesis, utilizando los valores de  $k_d$  y  $k_q$  de Llewellyn et al. 1978. Mediodía.

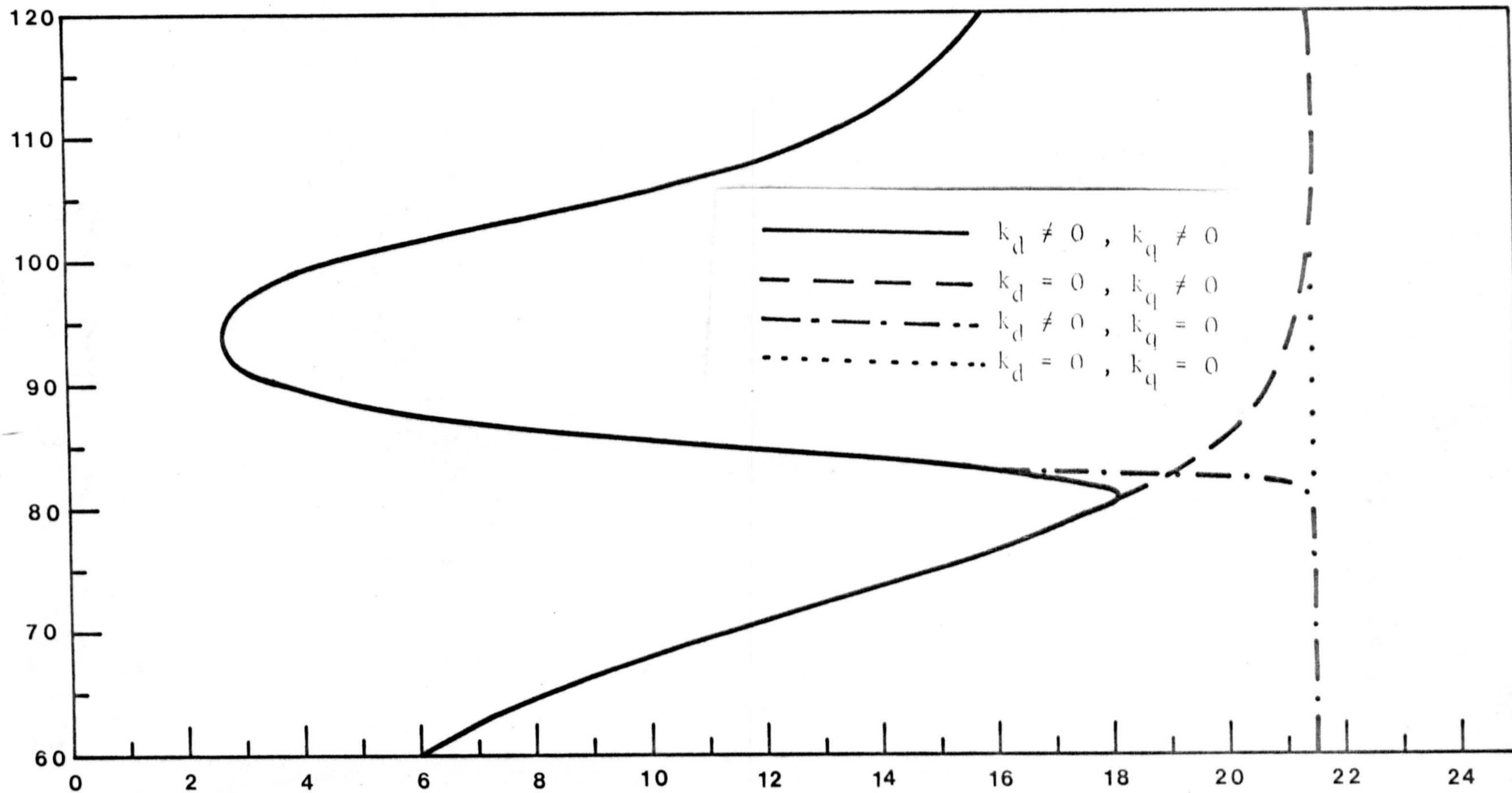


Figura 29. Perfiles de la población relativa del estado 1 al 9, según las diferentes hipótesis, utilizando los valores de  $k_d$  y  $k_q$  del apartado 2.2.2.1.. Media noche.



—————	$k_d \neq 0, k_q \neq 0$
- - - - -	$k_d = 0, k_q \neq 0$
- · - · -	$k_d \neq 0, k_q = 0$
·····	$k_d = 0, k_q = 0$

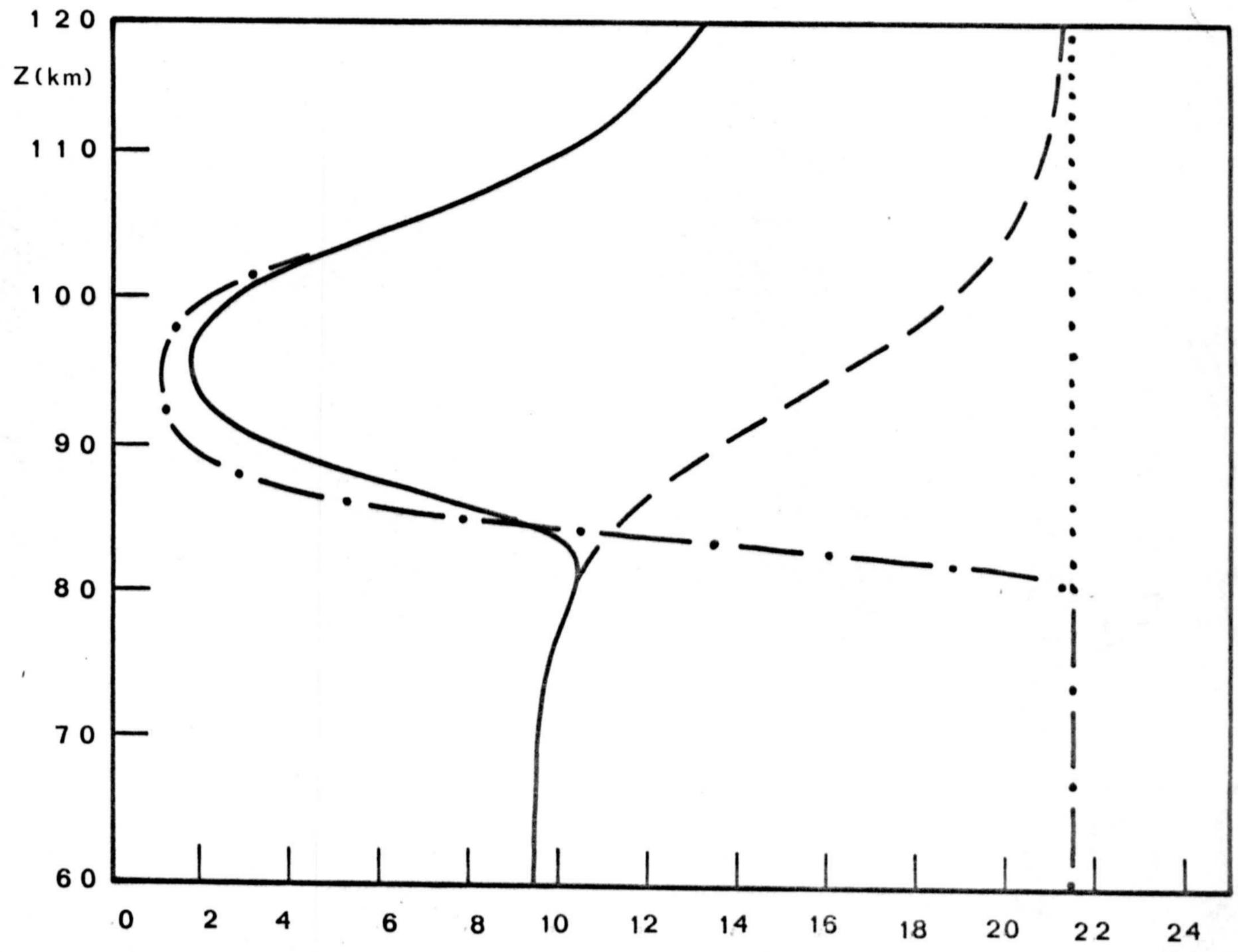


Figura 30. Perfiles de la población relativa del estado 1 al 9, según las diferentes hipótesis, utilizando los valores de  $k_d$  y  $k_q$  de Llewellyn et al. 1978. Media noche.

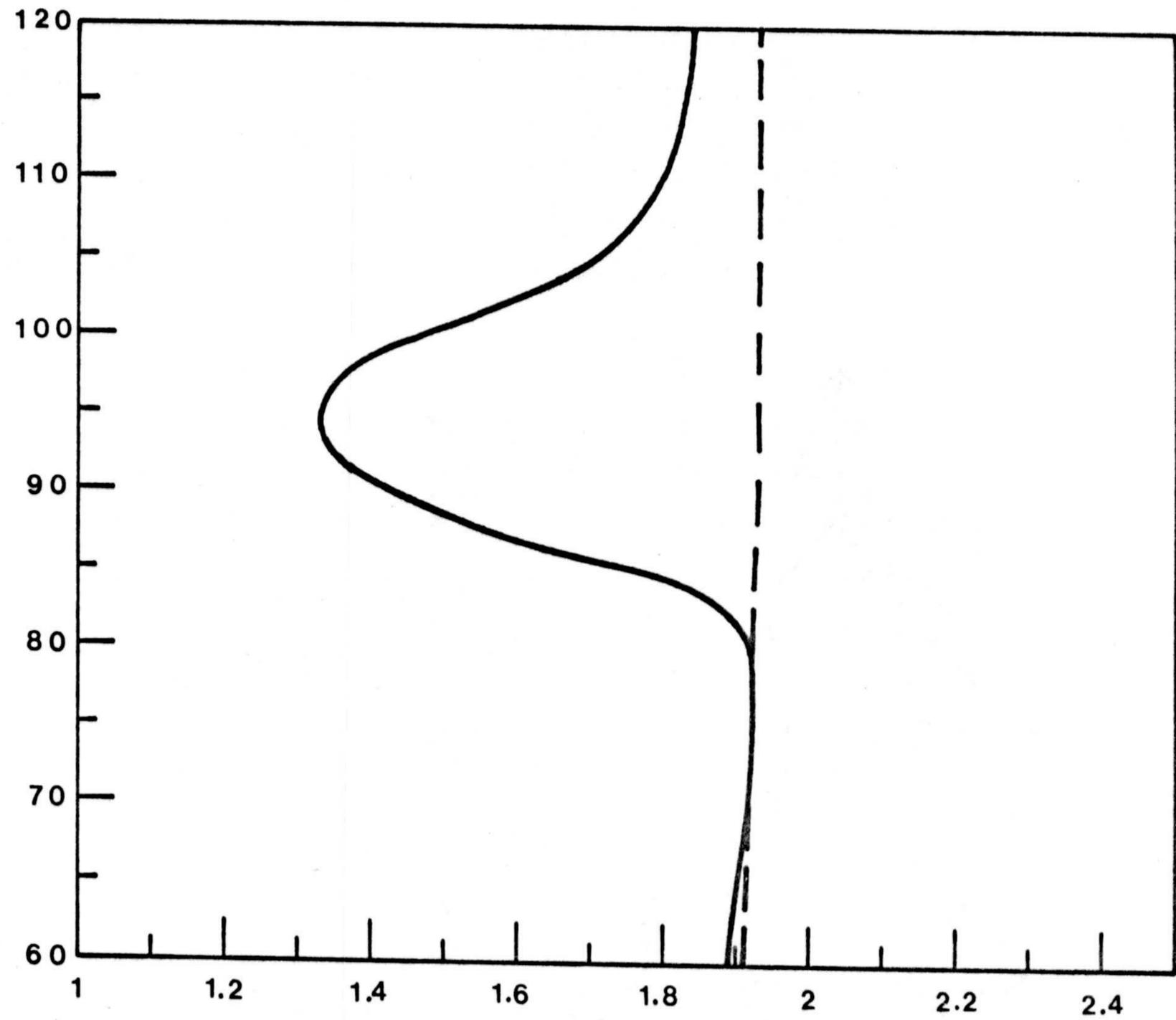


Figura 31. Poblaciones relativas del estado 5 al 9 bajo las diferentes hipótesis, utilizando para  $k_d$  y  $k_c$  los valores del apartado 2.2.2.1.. Mediodía y media noche.

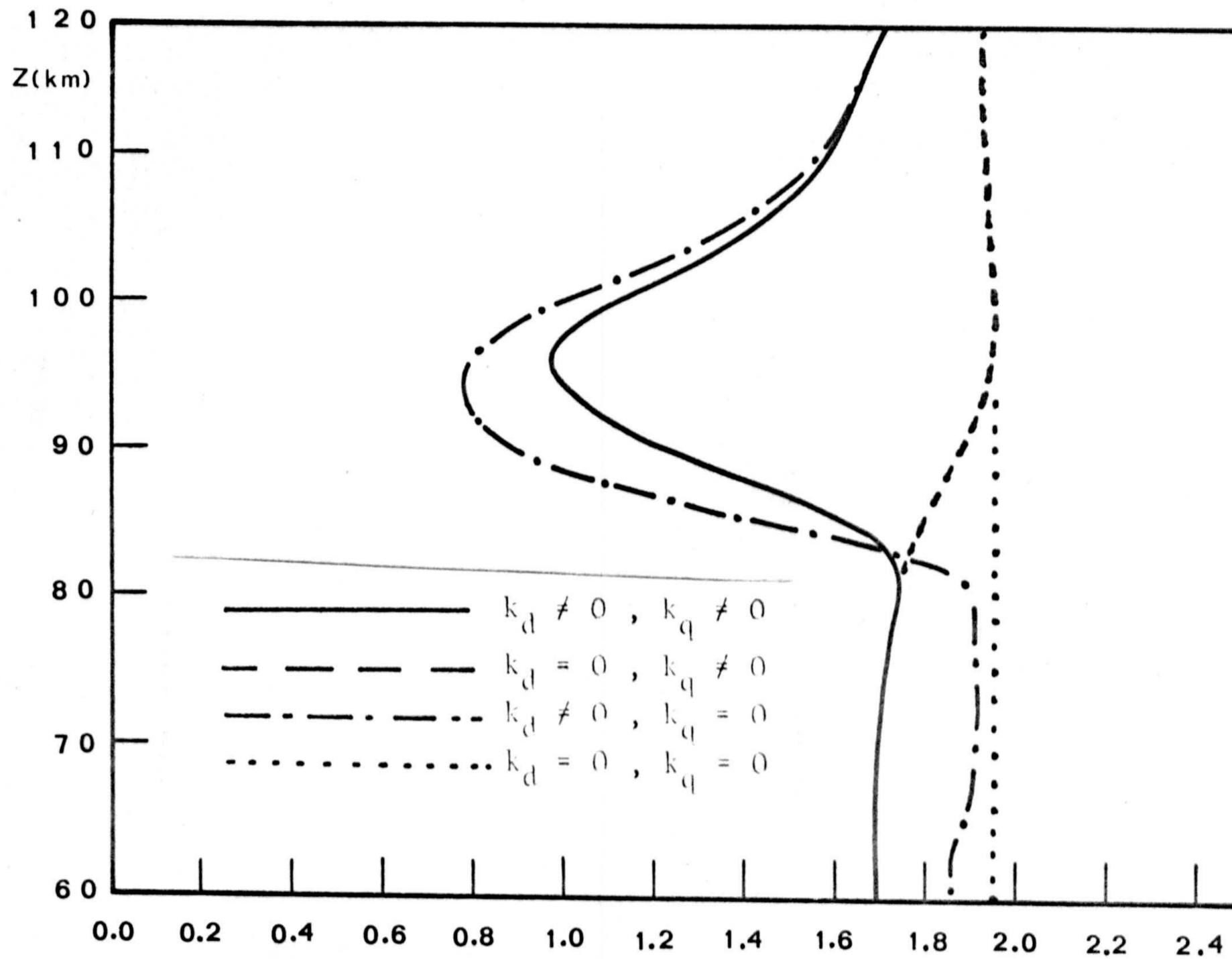


Figura 32. Poblaciones relativas del estado 5 al 9, utilizando los valores de  $k_d$  y  $k_q$  propuestos por Llewellyn et al., 1978. Mediodía.

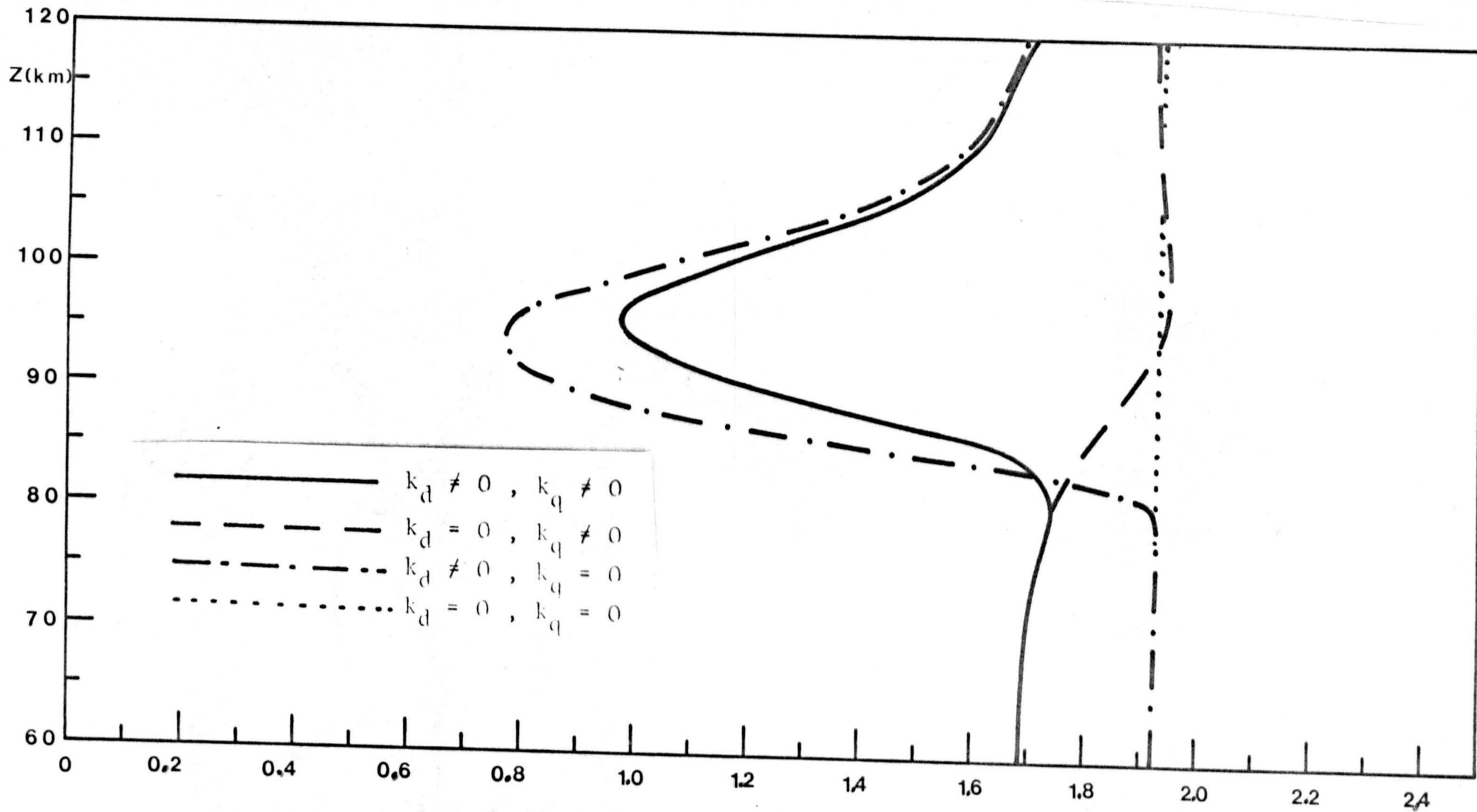


Figura 33. Poblaciones relativas del estado 5 al 9, utilizando los valores de  $k_d$  y  $k_q$  propuestos por Llewellyn et al., 1978. Media noche.

serva un comportamiento similar de los perfiles con una ligera variación del perfil obtenido bajo la hipótesis de desactivación colisional nula en que se aprecia una pequeña diferencia en la zona comprendida entre 60 y 80 km. ya que mientras durante la noche el perfil en esta región permanece constante, e igual al valor que se obtiene bajo la hipótesis de no desactivación, durante el día se observa una separación de los dos perfiles en esta región. Por lo demás la similaridad de los comportamientos es prácticamente total durante el día y la noche.

En un análisis de los perfiles se aprecian dos regiones bien delimitadas en referidas al comportamiento de las poblaciones relativas en función de unos y otros coeficientes.

- De 60 a 82 km, la curva calculada bajo la hipótesis  $k_d=0$ ,  $k_q \neq 0$  coincide con la correspondiente a  $k_d \neq 0$ ,  $k_q \neq 0$  mostrando que en esta región la desactivación colisional es la única importancia a la altura de 82 km. de tal forma que a 95 km es prácticamente igual a la obtenida bajo  $k_d=0$ ,  $k_q=0$ .

- En la región por encima de los 82 km, la importancia de la desactivación química es manifiesta

ta debido al máximo de concentración de oxígeno atómico en esta región y hace que el perfil obtenido coincida con el perfil global ( $k_d \neq 0, k_q \neq 0$ ).

Este comportamiento no presenta variación -- del día a la noche salvo, como se ha indicado la pequeña separación, esta los valores correspondientes a  $k_d \neq 0, k_q = 0$  y  $k_d = k_q = 0$  en la zona de 60 a 82 km. que durante el día, debido a la existencia apreciable de oxígeno atómico en la región produce la separación de los dos perfiles.

Para el mismo estado ( $V = 1$ ) se presentan -- también los perfiles de poblaciones relativas efectuando los calculos usando los coeficientes  $k_d$  y  $k_q$  propuestos por Llewellyn et al. (1978). Los resultados son similares aunque se aprecian algunas diferencias que se pueden resumir en los puntos siguientes:

- En la región comprendida entre 60 y 82 km. las curvas correspondientes a  $k_d \neq 0$  y  $k_q \neq 0$  y  $k_d = 0$  y  $k_q \neq 0$ , aunque coinciden muestran una pendiente mucho más pronunciada, tanto en el día como en la noche, a las obtenidas con los coeficientes  $k_d$  y  $k_q$  del esquema fotoquímico del apartado 2.2.1.

Esta disparidad se explica en función de la dependencia con el estado vibracional del valor de  $k_q$  propuesto por Llewellyn et al. 1978.

En efecto, en los perfiles calculados con  $k_q$  tomado del esquema fotoquímico, que es igual para todos los estados, se observa un aumento con la altura de la población relativa de OH ( $v = 1$ ), debido a la disminución de la concentración total de partículas neutras

En el caso de que  $K_q$  tome el valor propuesto por Llewellyn et al. resulta que  $K_q$  ( $v = 9$ ) es cinco veces mayor que  $K_q$  ( $v = 1$ ), por tanto en la región en que la desactivación colisional es importante, el cociente entre ambas poblaciones se obliga a tener un aumento mucho menos pronunciado ya que el efecto sobre el estado 9 es superior en todo instante al efecto sobre el estado 1.

Por encima de los 82 km. se aprecia una separación entre las curvas  $K_q \neq 0$ ,  $K_d \neq 0$  y  $K_d \neq 0$ ,  $K_q = 0$  de tal forma que es menor la población relativa cuando no se incluye desactivación colisional que al considerarla en los cálculos. Una explicación de este fenómeno se puede derivar del alto valor que toma el coeficiente  $K_q$  lo que produce que la parte del término de producción de estados menores que

9 originada por desactivación colisional del estado superior adquiera un valor comparable al termino de producción por vía radiativa o química.

### 3.3.2. ESTADO 5

Al igual que en el estudio de los valores de la intensidad integrada, encontramos aquí que la inclusión o no de desactivaciones no radiativas disminuye de importancia conforme aumenta el nivel de excitación. Esto queda probado en las figuras (31, 32 y 33) que representan un estudio similar para el estado 5 que el realizado para el estado 1.

El rango de variación, en este caso, de 1.93 a 0.7 en lugar de 21,5 a 1.2.

El comportamiento cualitativo es por demás-análogo al encontrado en el análisis del estado 1.

### 3.3.3. INTENSIDADES RELATIVAS

En la tabla 34 aparecen las intensidades relativas de las distintas bandas de la secuencia  $\Delta v=2$  a la de la banda 9 - 7 según nuestros cálculos comparados con las medidas de Evans y Llewellyn 1971 y de Gush and Buijs 1964 así como los resultados obtendidos teóricamente en el trabajo de Llewellyn et al.

1978. Se aprecia un perfecto acuerdo entre nuestro trabajo y los resultados de dichos autores.

Un análisis comparativo de los resultados obtenidos respecto a la intensidad relativa de las bandas en la secuencia más estudiada experimentalmente ( $\Delta v = 2$ ), se presentan en la figura 36. Se añaden los valores medidos por Llewellyn y Evans en 1971, por Gush and Buijs en 1964 así como los resultados obtenidos teóricamente por Llewellyn et al. en 1978. Nuestros resultados están en perfecto acuerdo con los valores obtenidos por dichos autores.

#### 3.3.4. INTENSIDADES ABSOLUTAS

Los valores absolutos de la intensidad de las bandas que se han obtenido en este trabajo están en perfecto acuerdo con las medidas realizadas desde tierra por Krassowsky et al. en 1962, como se puede observar en la figura 35. Sin embargo, los valores obtenidos para las bandas más intensas ( $\Delta v = 2$ ) -- son más altos en un factor 2.3 que los resultados procedentes de medidas experimentales (Evans et al. 1973; Good 1976). La misma diferencia aparece cuando se comparan nuestros datos con los obtenidos por Llewellyn et al. 1978. Este desacuerdo no se puede

	9	8	7	6	5	4	3	2
Evans and Llewellyn, 1971	1	1.3	1.2	1.37	1.3	1.26	1.02	.65
Este trabajo	1	.95	1.1	1.50	1.2	1.28	.89	.50
Llewellyn et al. 1978.	1	1.17	1.14	1.15	1.13	.98	.77	.43
Gush and Buijs 1964.	1	1.6	1.6	1.6	1.4	1.4	1.	.40

Figura 34. Intensidades relativas de la secuencia  $\Delta v = 2$  comparadas con los valores obtenidos por otros autores.

	(8-3)	(8-2)	(7-3)	(7-2)	(6-2)	(6-1)	(5-1)
Krassovsky et al. 1962	.46	.06	2.5	.28	1.7	.12	.93
Este trabajo	.56	.03	3.5	.22	2.4	.10	.77
Todos los valores en kR.							

Figura 35. Intensidades en kR para algunas bandas comparados con los valores experimentales de Krassovsky et al., 1962.

explicar en función del modelo de base utilizado en los cálculos, ya que estos autores utilizan el modelo de Moreels et al. 1977 que da un valor de  $3 \times 10^{22}$  y  $5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-5}$  para la integral  $\int (\text{H})(\text{O}_3) dz$  para el día y la noche respectivamente mientras que el modelo utilizado en este trabajo da  $8 \times 10^{21}$  y  $3 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-5}$  para la misma integral en la región de interés. Las constantes de reacción para la producción del  $\text{OH}^*$  usadas por Llewellyn et al. 1978 son ligeramente más pequeñas que las utilizadas por nosotros. La diferencia principal entre los dos cálculos está en los valores utilizados para las constantes  $K_d$  y  $K_q$ . En el trabajo de Llewellyn et al. en un intento de acoplar las medidas efectuadas con cohetes de sondeo en las bandas de la secuencia  $\Delta v = 2$  con los resultados teóricos, introdujeron como parámetro de ajuste el valor de la constante  $K_q$  y así determinar el valor de  $K_q$  que producía un mejor ajuste. De este modo obtuvieron un valor de  $K_q$  que varia entre  $8 \cdot 10^{-12}$  y  $5 \cdot 8^{-12}$  dependiendo del estado vibracional. Estos valores se alejan considerablemente de los resultados experimentales de Worley et al. 1972 que obtuvo  $44 \cdot 10^{-14}$  y del valor de  $15 \cdot 10^{-13}$  obtenido por Murphy en 1971.

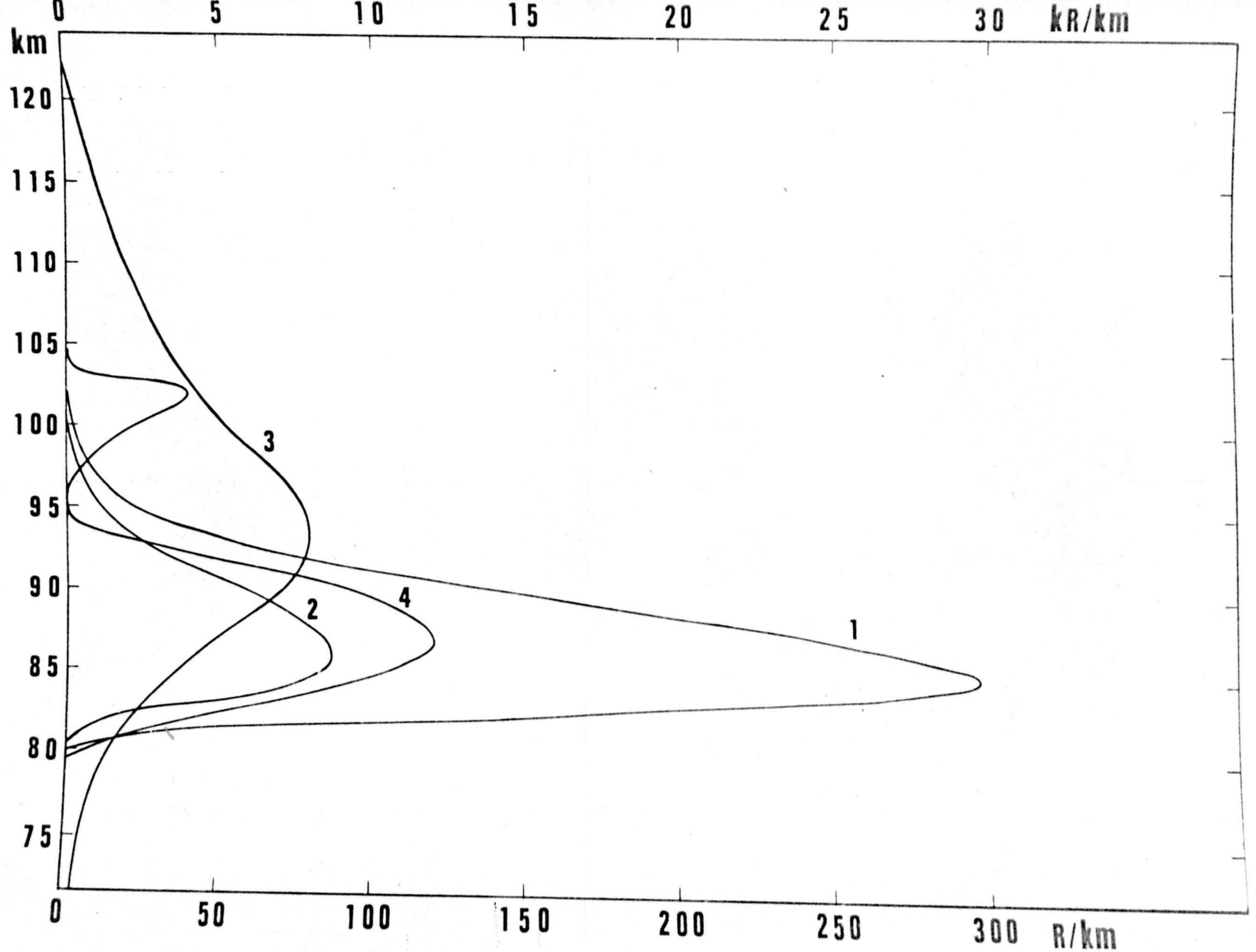


Figura 36. Perfiles de emisión del OH durante la noche. Curva 1.- Este trabajo con  $k_d$  y  $k_q$  tomados de 2.2.2.1... Curva 2.- Este trabajo con  $k_d$  y  $k_q$  tomados de Llewellyn et al., 1978. Curva 3.- Perfil de Harrison, 1970. Curva 4.- Perfil de Evans et al. 1973. (Escala superior).

Con objeto de hacer una comparación en la figura 36 se presenta la emisión específica de la banda 6 - 2 durante la noche en la que se puede exami-  
nar el efecto que sobre el perfil efectúan los dis-  
tintos valores de  $K_d$  y  $K_q$ . Se incluye en la figura-  
un perfil también experimental de Evans et al. ---  
(1973).

El perfil de Evans et al. es el resultado --  
(debido al filtro utilizado en el trabajo) de la suma del 40% de la banda (3-1) más del 90% de la banda (4-2) y un 70% de la banda (5-3) y hace imposi--  
ble cualquier comparación en valores absolutos. La-  
forma del perfil sin embargo, es similar al nuestro  
salvo el máximo secundario en 102 km que Evans et -  
al. encontraran sólo en la parte ascendente del vuelo por lo que según estos mismos autores puede no -  
ser una segunda capa de emisión.

Al no haber suficientes medidas experimenta-  
les de  $K_d$  y  $K_q$  y en vista a los resultados tan diferentes que Llewellyn et al. derivaron se hace precisa  
una comparación no sólo de la forma del perfil -  
de emisión sino de la intensidad integrada. La medida  
de Harrison (1970) de la figura da un valor para  
la intensidad de 1490 R en acuerdo con la determinada

ción de Krassowsky en 1962 que obtuvo 1700 R. Con nuestros coeficientes se obtiene un valor de 2362 R, superior en un factor 1.39 mientras que utilizando los coeficientes de Llewellyn et al. (1978) se obtiene un valor de 745, inferior en un factor 2.28.

En la figura 37 se presentan diferentes perfiles de la concentración del estado  $v = 5$  para distintos valores de  $K_d$  y  $K_q$  durante el día. Se incluye también un perfil de Llewellyn y Evans (1971), el perfil fué tomado durante el atardecer y la parte dibujada a rayas pertenece a la zona no iluminada por el sol por lo que no se pueden considerar condiciones diurnas en esa región. La comparación cuantitativa con este resultado experimental se hace también imposible por el mismo motivo que se expuso para condiciones nocturnas.

La curva 1 está obtenida con los valores de  $K_d$  y  $K_q$  del esquema fotoquímico presentado mientras que la curva 2 está calculada utilizando los valores propuestos por Llewellyn et al. (1978). Se observa que la curva número 2 sitúa el máximo principal muy por encima del máximo observado (curva 3). Este fenómeno es absolutamente normal al introducir un coeficiente de "quenching" alto.

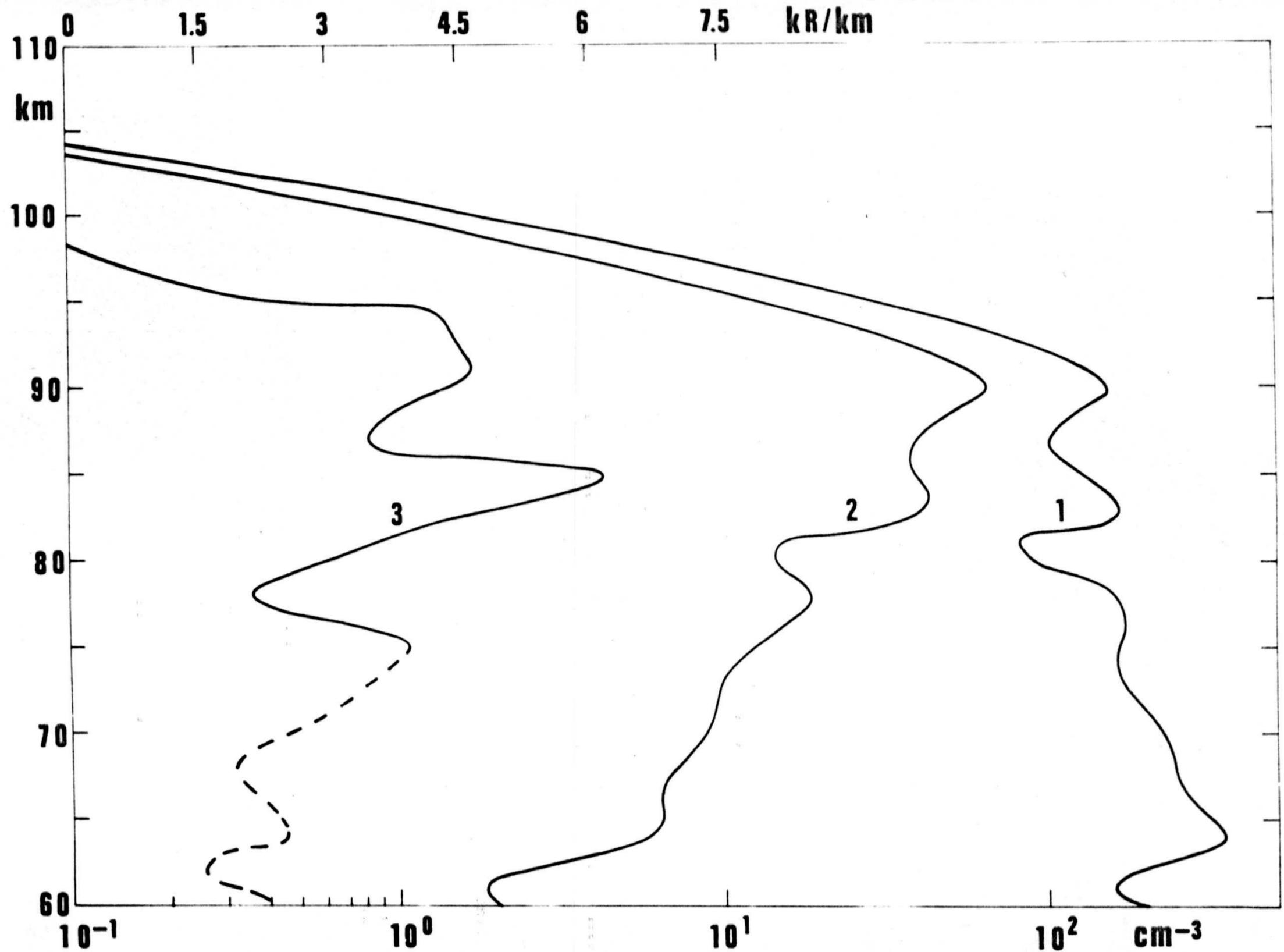


Figura 37. Perfiles de concentración y emisión del OH durante el día.  
 Curva 1.- Este trabajo con  $k_d$  y  $k_q$  de 2.2.2.1.. Curva 2.-  
 Este trabajo con  $k_d$  y  $k_q$  de Llewellyn et al., 1978. Curva 3.-  
 Perfil experimental de Llewellyn y Evans, 1971. (Escala superior).

Sin embargo la curva 1 sitúa el máximo de --  
emisión prácticamente a la misma altura que el máxim  
mo encontrado en la medida experimental (84 y 85 km  
respectivamente). Este resultado nos inclina a pen-  
sar que el valor de  $Kq$  propuesto por Llewellyn et -  
al. (1978) es excesivo ya que produce un aumento cono  
siderable en la ubicación del máximo de emisión.

CONCLUSIONES

Mediante un modelo de Mesosfera y baja Ter--  
mosfera se ha elaborado un estudio de las emisiones  
atmosféricas del  $O_2( ^1\Delta_g)$  y del OH.

El  $O_2( ^1\Delta_g)$  se supuso formado por fotólisis  
del ozono y con una constante de desactivación coli-  
sional de  $4.4 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ . Los resultados obte-  
nidos confirman esta hipótesis y concuerdan con los  
valores experimentales, reproduciendo el exceso de  
emisión por encima de los 60 km, presentando un má-  
ximo secundario en la región 80-90 km.

Este máximo secundario puede explicarse como  
consecuencia de un aumento de ozono en esa región -  
del cual son responsables los fenómenos de transpor-  
te vertical.

Respecto del OH hemos considerado los proce-  
sos de formación y pérdida clásicos pero actualizan-  
do los coeficientes de Einstein y las constantes de  
desactivación no radiativa.

Así hemos obtenido los perfiles de emisión -  
previstos en la región de 60 a 120 km. presentando  
nuestros resultados un perfecto acuerdo con medidas  
anteriores tanto en la relación de 1/3 entre las --

emisiones de día y de noche como en los valores relativos de las intensidades así como en los valores absolutos de las bandas más débiles.

Hemos realizado un estudio comparativo de las pérdidas por desactivación colisional y química incluyéndolas alternativamente con objeto de poner de manifiesto su importancia en la emisión. Esta reducción es tanto más pronunciada cuanto menor es el nivel inicial de la transición (10% para el estado 9 y 63%, para el estado 1).

La contribución de ambos efectos es prácticamente igual durante el día reduciendo conjuntamente un promedio del 24% de la emisión global mientras que por la noche la desactivación colisional se presenta despreciable frente a la desactivación química que reduce la emisión en un 20%, debido a la elevación de la capa de emisión que la hace coincidir con el máximo de concentración del oxígeno atómico.

Hemos efectuado también un estudio similar pero introduciendo unos valores de la constante de desactivación colisional mucho más elevados, obteniendo que aunque en las bandas más intensas los resultados se aproximan más a las medidas experimenta

les, la reducción que estos valores suponen en las bandas más débiles, no están en absoluto conforme con los datos experimentales. Por otro lado el alto valor de la constante de desactivación colisional eleva el máximo de emisión durante el día por encima del encontrado en medidas efectuadas con cohetes de sondeo.

Por tanto, pensamos que un valor para la constante de "quenching" entre  $1$  y  $80 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$ , ajustable según el estado inicial, puede explicar las diferentes medidas efectuadas hasta la fecha. Así mismo el valor de  $3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$  para la constante de pérdida química proporciona unos resultados en perfecto acuerdo con la experiencia.



R E F E R E N C I A S

- Badger, R.M. 1965 J.Chem.Phys. 43,4345  
Wright, A.c.  
Whitlock, R.F.
- Bastin, J.A. 1966 Infrared Phys. 6,209
- Bates, D.R. 1951 Proc.Phys.Soc. 64b,805
- Bates, D.R. 1950a Pub.Astron.Soc.Pacific  
Nicolet, M. 62,106
- Bates, D.R. 1950b J.Geophys.Res. 73,426  
Nicolet, M.
- Battaner, E. 1972 Tesis Doctoral.Univ.  
Granada.
- Battaner, E. 1975 J.Atmos.Terr.Phys. 37,1155
- Battaner, E. 1979 Para publicar en Planet.  
López-Moreno, J.J. Space Sci.
- Battaner, E. 1977 Proceedings del 5th  
Fernández, M. E.M.U.A.S.O.M. Granada.  
Quintana, J.M.
- Battaner, E. 1977 Proceedings del 5th  
Molina, A. E.M.U.A.S.O.M. Granada  
Quintana, J.M.
- Battaner, E. 1972a Ann.Geophys. 28,729  
Pardo, G.

- Battaner, E. 1972b Ann. Geophys. 28, 731  
Pardo, G.
- Battaner, E. 1972 Ann. Geophys. 28, 735  
Quintana, J.M.
- Battaner, E. 1975 URSI XVIII General  
Quintana, J.M. Assembly, Lima.A-7-12
- Broadfoot, A.L. 1978 J. Geophys. Res. 73, 426  
Kendall, K.R.
- Bunn, F.E. 1972 Can. J. Phys. 50, 213  
Gush, H.P.
- Chamberlain, J.W. 1955 Astrophys. J. 121, 277
- Chamberlain, J.W. 1958 Astrophys. J. 128, 713
- Chamberlain, J.W. 1961 Physics of Aurora and  
Airglow, Academic Press, N.Y.
- Christensen, A.B. 1971 J. Geophys. R. 76, 1764  
Patterson, T.N.L.  
Tinsley, B.A.
- Christensen, A.B. 1972 J. Geophys. R. 77, 794  
Tinsley, B.A.  
Teixeru, N.R.  
Angreji. P.D.
- Craig, R.A. 1969 J. Atmos. Terr. Phys. 26, 205  
Gille, J.C.

- Deans, A.J. 1976 J.Geophys.R. 81,6227  
Shepherd, G.G.  
Evans, W.F.J.
- Edwards, D.K. 1965 Appl.Optics 4,715  
Flornes, B.J.  
Glassen, L.K.  
Sun, W.
- Elvey, C.T. 1950 Am.J.Phys. 18,431
- Evans, W.F.J. 1967 Ph.D. Tesis.Univ.Sas-  
katchewan
- Evans, W.F.J. 1968 J.Geophys.R. 73,2885  
Hunten, D.M.  
Llewellyn, E.J.  
Vallance Jones, A.
- Evans, W.F.J. 1970 Ann.Geophys. 26,167  
Llewellyn, E.J.
- Evans, W.F.J. 1972a Planet.Space Sci.20,624  
Llewellyn, E.J.
- Evans, W.F.J. 1972b Radio Sci. 7,45  
Llewellyn, E.J.
- Evans, W.F.J. 1973 J.Geophys.Res. 78,323  
Llewellyn, E.J.
- Evans, W.F.J. 1972 J.Geophys.R. 77,4899  
Llewellyn, E.J.  
Vallance Jones, A.

- Evans, W.F.J.                    1973                    Can.J.Phys. 51,1288  
Llewellyn, E.J.  
Vallance Jones, A.
- Findlay, F.D.                    1971                    J.Chem.Phys. 55,545  
Snelling, D.R.
- Gattinger, R.L.                    1964                    Ph.D. Thesis. Univ.  
Saskatchewan.
- Gattinger, R.L.                    1966                    Planet.Space Sci. 14,1  
Vallance Jones, A.
- Good, R.E.                        1976                    Planet.Space Sci. 24,289
- Goody, R.M.                      1964                    Atmospheric Radiation,  
Oxford University Press
- Greaves, J.C.                    1959                    J.Chem.Phys. 30,348  
Garvin, D.
- Greer, R.G.H.                    1978                    6th A.M.U.A.S.O.M.,  
Aberdeen.p 13
- Greer, R.G.H.                    1967                    Planet.Space Sci.51,1857  
Best, G.T.
- Gush, H.P.                        1964                    Can.J.Phys. 42,1037  
Buijs, H.L.
- Hampson, J.                      1964                    C.A.R.D.E. Nota 1627/64
- Harrison, A.W.                    1957                    Ph.D. Thesis.Univ. Sas-  
katchewan

- |                     |      |  |
|---------------------|------|--|
| Harrison, A.W.      | 1970 | Can.J.Phys. <u>48</u> ,2231                      |
| Hennes, J.P.        | 1966 | J.Geophys.Res.71,763                             |
| Herzberg, G.        | 1938 | Nature <u>133</u> ,759                           |
| Herzberg, G.        | 1952 | Can.J.Phys. <u>30</u> ,185                       |
| Herzberg, G.        | 1947 | Astrophys.J. <u>105</u> ,356                     |
| Herzberg, L.        |      |  |
| Hesstvedt, E.       | 1968 | Geophys.Publikasjoner, <u>27</u> ,1              |
| Hoegy, W.R.         | 1976 | Geophys.Res.Let. <u>3</u> ,541                   |
| Houghton, J.T.      | 1965 | Proc.Roy.Soc. <u>A288</u> ,545                   |
| Hunten, D.M.        | 1965 | Space Sci.Rev. <u>6</u> ,493                     |
| Hunten, D.M.        | 1971 | The Radiating Atmosphere<br>Ed. por Mc Cormac,4. |
| James, T.C.         | 1973 | J.Geophys.Res. <u>78</u> ,8320                   |
| Kumer, J.B.         |      |  |
| Krasnopol'skii,V.A. | 1977 | Cosmic Res. 14,687                               |
| Krys'ko, A.A.       |      |  |
| Pogashev, V.N.      |      |  |
| Parshev, V.A.       |      |  |
| Krassovsky, V.I.    | 1962 | Planet.Space Sci. <u>9</u> ,883                  |
| Shefov, N.N.        |      |  |
| Yarin, V.I.         |      |  |

- Kumer, J.B. 1974 Atmospheres of Earth and the Planets. Ed. Mc Cormac.
- Kumer, J.B. 1977 J. Geophys. Res. 82, 2203
- Kumer, J.B. 1974 J. Geophys. Res. 79, 638  
James, T.C.
- Kumer, J.B. 1978 J. Geophys. Res. 83, 4743  
Stair, A.T.  
Wheeler, N.  
Baker, K.D.  
Baker, D.J.
- Llewellyn, E.J. 1971 The Radiating Atmosphere. Ed. por Mc Cormac.  
Evans, E.J.
- Llewellyn, E.J. 1978 Planet. Space Sci. 26, 525  
Long, B.H.  
Solheim, B.H.
- Llewellyn, E.J. 1978 6th A.M.U.A.S.O.M.,  
Solheim, B.H. Aberdeen. p 16
- Llewellyn, E.J. 1977 Planet. Space Sci. 25, 165  
Witt, G.
- Llewellyn, E.J. 1969 Trans. Am. Geophys. Union,  
Wood, H.C. 50, 271  
Vallance Jones, A.
- López-Moreno, J.J. 1978 6th. A.M.U.A.S.O.M.,  
Battaner, E. Aberdeen. p 27  
Costa, V.  
Quintana, J.M.

- Lytle, E.A.L. 1964 Nature, 202,76  
Hampson, J.
- Meinel, A.B. 1950 Trans.Am.Geophys.Union,31,555
- Meinel, A.B. 1951 Astrophys.J. 113,583
- Mies, F.H. 1974 J.Molec.Spectrosc.53,150
- Moreels, G. 1973 Tesis de Doctorat d'Etat  
Univ. Paris VI
- Moreels. G. 1976 J.Geophys.Res. 81,5467  
Chanrokhi, D.  
Blamont, J.E
- Moreels. G. 1977 J.Atmos.terr.phys. 39,551  
Megie, G.  
Vallance Jones, A.  
Gattinger, R.L.
- Murcray, D.G. 1966 Q.Jl.Roy.Met.Soc.92,159  
Murcray, F.H.  
Williams, W.J.
- Murphy, R.E. 1973 J.Chem.Phys. 154,4852
- Narcisi, R.S. 1973 Paper B.4.1.COSPAR  
Symposium B. Konstanz,F.R.G.
- Nicolet, M. 1971 Mesospheric Models and  
related Experiments.Ed.  
por Reidel, Holland.

- Noxon, J.F. 1961 Can.J.Phys. 39,1110
- Noxon, J.F. 1962 Nature, 196,157  
Vallance Jones, A.
- Offerman, D. 1978 Geophys.Res.Let.5,387  
Grossmann, K.U.
- Packer, D.M. 1961 Ann.Geophys. 17,67
- Pérez de la Blanca, N.1977 L. de Actas de la II  
Quintana, J.M. Asamblea Nacional de  
López-Moreno, J.J. Astron. y Astrofísica.
- Petitdidier, M. 1977 Planet.Space Sci. 25,711  
Teitelbaum, H.
- Petitdidier, M. 1979 7th A.M.U.A.S.O.M. ,  
Teitelbaum. H. Tromsø, Noruega.  
Tapia, I.
- Phillips, L.F. 1962 J.Chem.Phys. 73,3431  
Schiff, H.I.
- Pick, D.R. 1971 Can.J.Phys. 49,897  
Llewellyn. E.J.  
Vallance Jones, A.
- Potter, A.E. Jr. 1971 J.Chem.Phys. 54,982  
Coltharp, R.N.  
Worley, S.D.
- Quintana, J.M. 1975 URSI XVIII General  
Battaner, E. Assembly,Lima, A-8-12
- Quintana, J.M. 1976 4th E.M.U.A.S.O.M. ,  
Battaner, E. Garmisch Partenkirchen.

- Reed, E.I. 1968 J.Geophys.Res. 73,2951
- Roach, F.E. 1973 The light of the Night  
Gordon, J.L. sky.Ed. Mc Cormac. p54
- Roach, F.E. 1958 J.Atmos.Terr.Phys. 13,113  
Tanderberg-Haussen, E.  
Megill, L.R.
- Rodrigo, R. 1979 7th A.M.U.A.S.O.M.,  
Battaner, E. Tromsø, Noruega.  
De la Morena, B.  
Rodríguez-Morcillo,M.D.
- Sánchez, F. 1979 XXII Plenary Meeting  
Quintana, J.M. COSPAR, 1979  
Galán, M.  
Battaner, E.  
López-Moreno,J.J.  
Costa, V.  
Vidal, S.
- Shefov, N.N. 1962 Ann. Geophys. 18,125
- Slanger, T.G. 1978 Geophys.Res.Let. 5,947  
Black, G.
- Solheim, B.H. 1979 Planet.Space Sci. 27,473  
Llewellyn, E.J.
- Strobel, D.F. 1972 COSPAR Symposium. Ed.  
por C.F.Sechrist Jr. y  
M.A. Geller. p 7.
- Swartz, W.E. 1973 J.Geophys.Res. 78,5640  
Nisbet, J.S.

- Tinsley, B.A. 1972 Ann. Geophys. 28,155
- Vallance Jones, A. 1973 Space Sci. Rev. 15,355
- Vallance Jones, A. 1958 J.Atmos.Terr.Phys.13,45  
Harrison, A.W.
- Wallace, L. 1969 Planet.Space Sci. 17,975  
Broadfoot, A.L.
- Wallace, L. 1968 J.Geophys.Res.73,4813  
Hunten, D.M.
- Weill, G. 1970 C.R.Acad.Sci.Paris,  
Joseph, J. 271B,1013
- Willianson, E.J. 1965 Q.J1.Roy.Met.Soc.91,330  
Houghton, J.T.
- Witt, G. 1979 Planet.Space Sci.27,341  
Stegman, J.  
Solheim, B.H.  
Llewellyn, E.J.
- Wood, H.C. 1969 Ms.Sc.Thesis.Univ. de  
Saskatchewan.
- Worley, S.D. 1972 J.Phys.Chem. 76.1511  
Coltharp, R.N.  
Potter, A.E.
- Zhevakin, S.A. 1963 Izv.Vuzov.Radiofizika,  
Naumov, A.P. 6,674

