

Prov. T/20-204

T  
16  
88

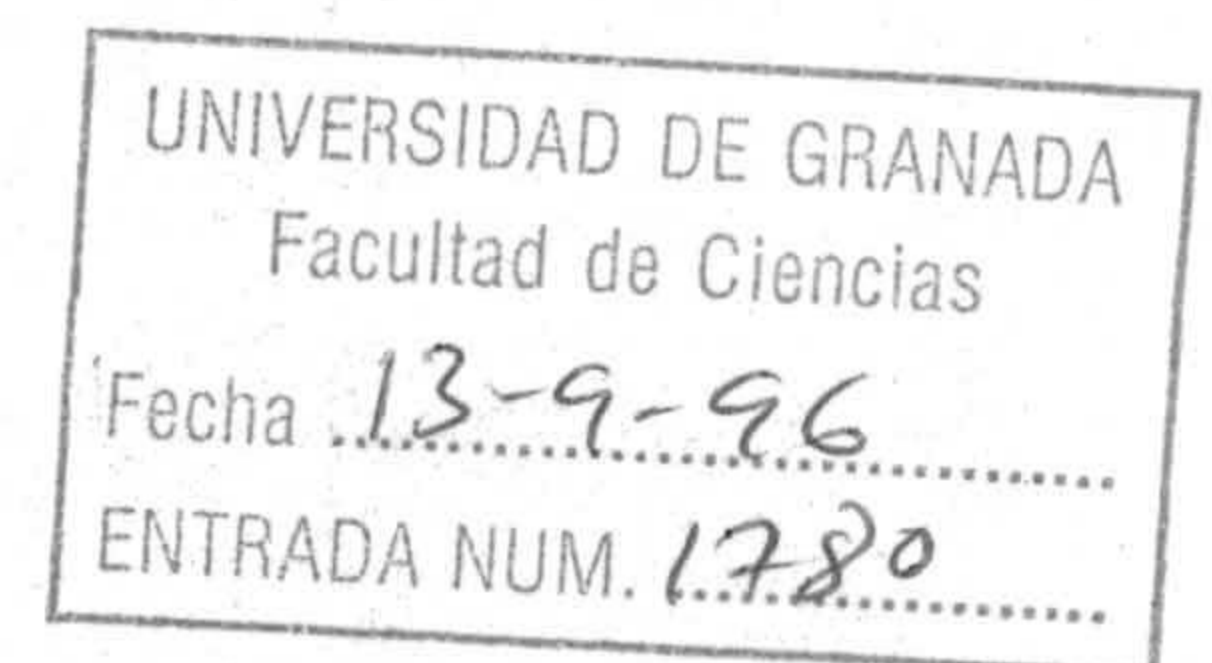
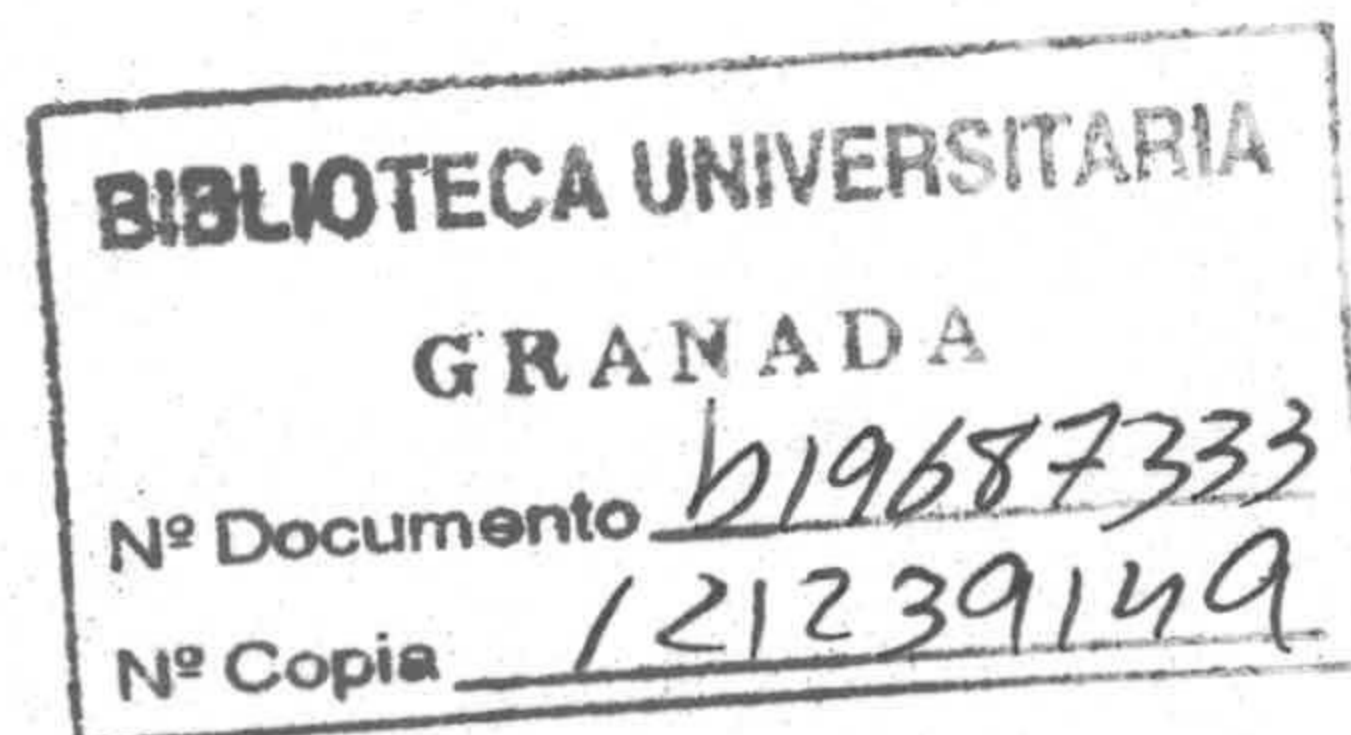
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

UNIVERSIDAD DE GRANADA

INSTITUTO DE ASTROFÍSICA DE ANDALUCÍA

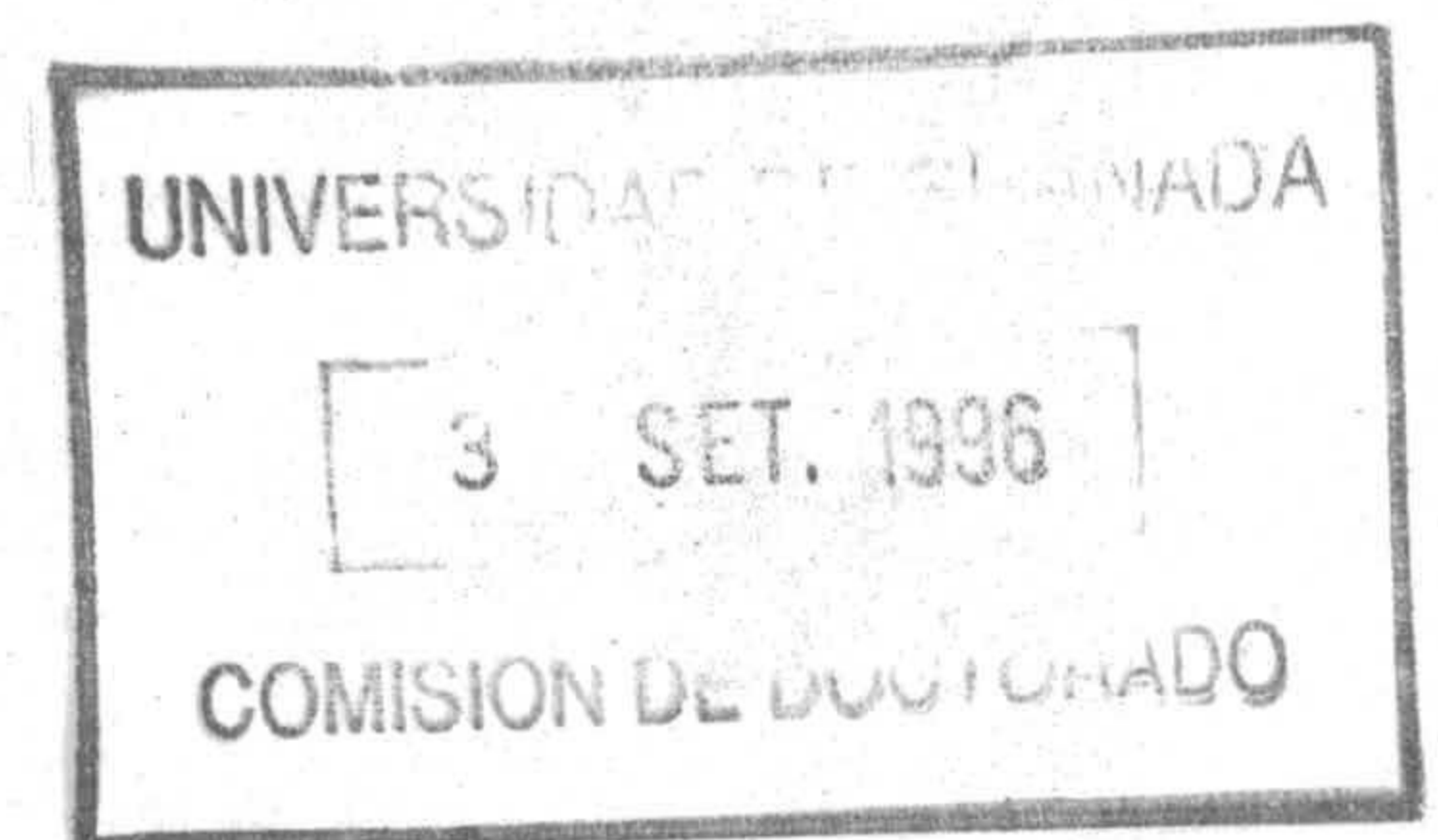
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

EMISIONES INFRARROJAS DEL VAPOR DE AGUA  
EN LA ATMÓSFERA TERRESTRE



TESIS DOCTORAL PRESENTADA POR  
GUILLERMO ZARAGOZA DEL ÁGUILA

GRANADA 1996



INSTITUTO DE ASTROFÍSICA DE ANDALUCÍA  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

EMISIONES INFRARROJAS DEL VAPOR DE AGUA  
EN LA ATMÓSFERA TERRESTRE

GUILLERMO ZARAGOZA DEL ÁGUILA

Tesis Doctoral

UNIVERSIDAD DE GRANADA

1996

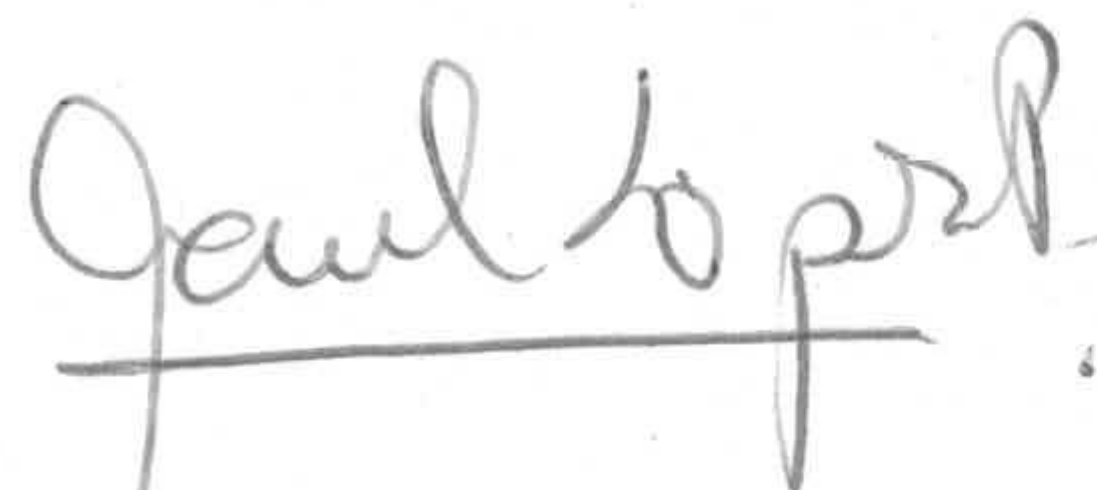
EMISIONES INFRARROJAS DEL VAPOR DE AGUA  
EN LA ATMÓSFERA TERRESTRE

Visado en Granada a 3 de Septiembre de 1996.

Director de la Tesis:

Dr. D. Manuel López Puertas.

Colaborador Científico del C.S.I.C.

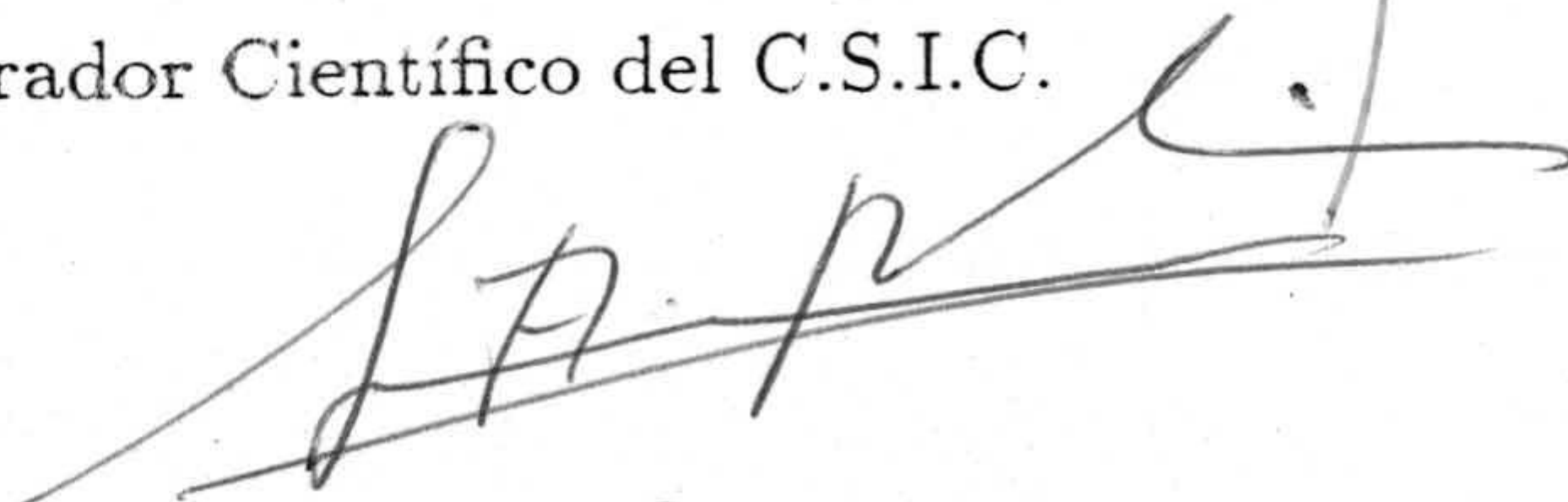


Tutor:

Dr. D. Antonio Molina Cuevas.

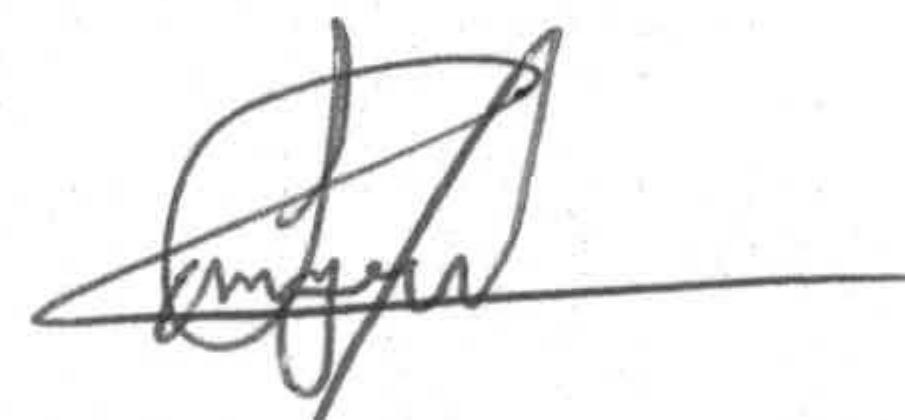
Catedrático del Departamento de Física Aplicada.

Universidad de Granada.



Memoria presentada para optar al grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS.

Granada. 3 de Septiembre de 1996.



Fdo: Guillermo Zaragoza del Águila.  
Licenciado en Ciencias Físicas.

# Índice

Índice	i
Agradecimientos	iv
<b>1 Introducción.</b>	<b>1</b>
1.1 La atmósfera terrestre. . . . .	1
1.2 El vapor de agua en la atmósfera terrestre. . . . .	3
1.3 Medidas globales del vapor de agua en la atmósfera. . . . .	11
1.4 Importancia de los efectos de NETL en las medidas de emisiones infrar- rojas del vapor de agua en la atmósfera. . . . .	13
1.5 Motivación y objetivos de este trabajo. . . . .	17
<b>2 Medidas en el canal del H<sub>2</sub>O de ISAMS</b>	<b>21</b>
2.1 El instrumento ISAMS. . . . .	21
2.1.1 Descripción y funcionamiento. . . . .	21
2.1.2 Radiometría de presión modulada. . . . .	23
2.1.3 Intervalo espacio-temporal de las medidas. . . . .	29
2.1.4 Procesado de los datos. . . . .	32
2.2 El canal del H <sub>2</sub> O de ISAMS. . . . .	33
2.3 Validación de las medidas de ISAMS de la concentración de H <sub>2</sub> O. . . . .	40
2.4 No Equilibrio Termodinámico Local en las medidas de los canales del H <sub>2</sub> O de ISAMS. . . . .	45
2.4.1 Introducción. . . . .	45
2.4.2 Diferencias día-noche en las radiancias del H <sub>2</sub> O. . . . .	46
2.4.3 Caracterización de los efectos de NETL en las radiancias del H <sub>2</sub> O. . . . .	53
<b>3 Modelo de NETL para los niveles vibracionales del H<sub>2</sub>O</b>	<b>74</b>
3.1 Introducción. . . . .	74
3.2 Procesos radiativos. . . . .	81
3.2.1 Cálculo de transmitancias. . . . .	83

3.2.2	Absorción de radiación solar. . . . .	85
3.3	Procesos colisionales. . . . .	86
3.3.1	Procesos colisionales que afectan a los niveles vibracionales del H <sub>2</sub> O. . . . .	86
3.3.2	Procesos colisionales que afectan a los niveles vibracionales de los isótopos minoritarios del H <sub>2</sub> O. . . . .	92
3.3.3	Procesos colisionales que afectan al nivel vibracional O <sub>2</sub> (1). . . . .	93
3.3.4	Procesos colisionales que afectan a los niveles vibracionales del CO <sub>2</sub> y del N <sub>2</sub> . . . . .	97
3.4	Atmósfera de referencia. . . . .	97
3.5	Resultados del modelo. . . . .	105
3.5.1	Temperaturas vibracionales nocturnas. . . . .	106
3.5.2	Temperaturas vibracionales diurnas. . . . .	114
3.5.3	Influencia de los parámetros atmosféricos sobre las temperaturas vibracionales. . . . .	125
3.5.3.1	Efecto del ángulo cenital solar. . . . .	125
3.5.3.2	Efecto de la temperatura cinética. . . . .	129
3.5.3.3	Efecto de la abundancia de H <sub>2</sub> O. . . . .	135
3.5.4	Influencia de la incertidumbre en los procesos de excitación. . . . .	139
3.5.4.1	Efecto de la eficiencia de producción de O <sub>2</sub> (1) tras la fotodisociación del O <sub>3</sub> . . . . .	139
3.5.4.2	Efecto de la constante de reacción del acoplamiento vibracional entre O <sub>2</sub> (1) y H <sub>2</sub> O(0,nν <sub>2</sub> ,0). . . . .	142
3.5.4.3	Efecto de la constante de reacción de la termalización del O <sub>2</sub> (1) por O( <sup>3</sup> P). . . . .	144
3.5.4.4	Efecto de la constante de desactivación de los niveles H <sub>2</sub> O(100) y H <sub>2</sub> O(001) al H <sub>2</sub> O(020). . . . .	148
3.5.4.5	Efecto de la constante de reacción del acoplamiento vibracional entre los niveles H <sub>2</sub> O(100) y H <sub>2</sub> O(001). . . . .	151
3.5.5	Poblaciones de los niveles vibracionales de los isótopos minoritarios. . . . .	153
4	<b>Cálculo de radiancias y comparación con las medidas</b>	<b>160</b>
4.1	Simulación de los efectos de NETL medidos por ISAMS. . . . .	160
4.1.1	Introducción. . . . .	160

4.1.2	Cálculo de la respuesta espectral de los canales del H <sub>2</sub> O de ISAMS.	163
4.1.3	Cálculo de las radiancias monocromáticas. . . . .	166
4.1.4	Simulación de las radiancias medidas por ISAMS. . . . .	167
4.1.5	Errores en las diferencias de NETL calculadas. . . . .	167
4.2	Comparación de las radiancias de NETL calculadas con las medidas por ISAMS. . . . .	170
4.2.1	Estimación de la constante del acoplamiento vibracional entre los niveles H <sub>2</sub> O(0,nν <sub>2</sub> ,0) y el O <sub>2</sub> (1). . . . .	173
4.2.2	Estimación de la excitación fotoquímica del O <sub>2</sub> (1). . . . .	175
4.2.3	Reproducción de las medidas de las diferencias de radiancias debidas al NETL. . . . .	180
<b>5</b>	<b>Esquema de corrección del NETL</b>	<b>194</b>
5.1	Código de inversión de ISAMS. . . . .	194
5.2	Algoritmo de NETL. . . . .	198
5.3	Resultados del modelo simplificado de NETL. . . . .	201
5.4	Aplicación al código de inversión de ISAMS. . . . .	209
<b>6</b>	<b>Conclusiones.</b>	<b>214</b>
<b>7</b>	<b>Sugerencias para trabajos futuros.</b>	<b>221</b>
<b>A</b>	<b>Formalismo del No Equilibrio Termodinámico Local</b>	<b>224</b>
A.1	Planteamiento de las ecuaciones. . . . .	224
A.2	Modelo de dos niveles y una transición. . . . .	226
A.3	Modelo de niveles múltiples. . . . .	230
A.4	Resolución del sistema de ecuaciones. . . . .	232
	<b>Bibliografía</b>	<b>233</b>

## Agradecimientos

Mi agradecimiento, junto con mi admiración, va en primer lugar a Manuel López Puer-  
tas. Me considero privilegiado por haber disfrutado de su gran valía científica y sus  
cualidades personales. Es mucho lo que me ha enseñado acerca de las atmósferas pla-  
netarias a lo largo de estos años bajo su dirección y le debo eterna gratitud por su  
apoyo y confianza en mí. En este trabajo han sido imprescindibles sus siempre certeros  
consejos, así como su paciente revisión de esta memoria, aportando en todo momento  
oportunas correcciones y sabias sugerencias.

En segundo lugar, a mi grupo de investigación en el IAA, el ahora llamado Departa-  
mento de Sistema Solar, debo agradecerle su respaldo y generosidad en todo momento  
para permitirme hacer este trabajo. Ha sido decisivo el apoyo incondicional de Rafael  
Rodrigo, José Juan López Moreno, Antonio Molina y Fernando Moreno a lo largo de  
estos años.

Además, Miguel Ángel López Valverde ha estado siempre a mi disposición, "más allá  
del deber", para darme sus puntos de vista y aportar sus soluciones a mis preguntas,  
lo cual es muy de agradecer.

En este trabajo debo dar especialmente las gracias a María José López González  
por proporcionarme los coeficientes de fotodisociación del  $O_3$ .

A todo el personal del IAA le debo inmensa gratitud por hacer mi estancia en el  
instituto muy agradable. Dicen los entendidos que ésta es la única sección que todo  
el mundo lee pero no debe exceder de dos páginas, por lo que, para evitar citar el  
listado completo de personal, me limitaré a subrayar la labor de aquellos que, de una  
forma u otra, han estado más implicados en este trabajo. Antonio Ruiz Falcó y José  
Ruedas se han mostrado siempre disponibles para solventar con buena cara mis pro-  
blemas computacionales, así como Angelines González y M. Ángeles Arco suavizando  
el "hardware". Jaime Perea respondió solícitamente todas mis cuestiones acerca del  
SIPL, herramienta fundamental en casi todas las figuras. Sin los artículos que me  
consiguió M. Carmen Romero ésto hubiera sido distinto, y sin la labor encuadernadora  
de Concha Sánchez, mucho más feo. La paciencia de D. Francisco y el continuo ánimo  
de Manuel Romero han sido muy de agradecer.

Por último, han hecho que este trabajo haya sido divertido a lo largo de estos años todos mis compañeros becarios, en cuya representación cito a José Luis Gómez, Ignacio Marrero y Susana Martín por participarme de sus conocimientos sobre el LATEX de cara a la escritura de esta memoria, destaco a Olga Muñoz por compartir lugar de trabajo e interesantes discusiones científicas y a Javier Martín por su estímulo.

Por otra parte, debo un especial agradecimiento al equipo científico de ISAMS en la Universidad de Oxford, que me acogió con los brazos abiertos en mis dos estancias en el DAOPP. En especial, me gustaría agradecer la gestión y las facilidades dadas por el Prof. F. W. Taylor y su secretaria Sarah Harrington, así como manifestar mi gratitud y admiración hacia el Dr. Clive Rodgers, junto al que siempre es un orgullo trabajar.

Con respecto a este trabajo, debo agradecer especialmente la colaboración de Alyn Lambert por su paciente suministro de datos y su decisiva colaboración en la implementación de la corrección de NETL en el esquema de inversión. John Remedios me proporcionó los datos necesarios para las figuras de la comparación de las medidas de  $H_2O$  de ISAMS con otros instrumentos, Bob Wells me cedió la figura del cubrimiento orbital de ISAMS, Anu Dudhia me dió siempre soluciones eficaces a mis problemas con los códigos de ISAMS y Matthew Goss-Custard, Paul Morris y Rodney Knight también me atendieron cuando lo necesité. Además, sin Simon Elliott y Nathaniel Livesey, todo hubiera sido más aburrido.

Asímismo, fueron muy productivas las charlas con Brian Kerridge acerca del análisis de los datos.

Finalmente, debo expresar mi agradecimiento a David Edwards, no sólo por permitirme usar el código GENLN2, sino por asesorarme en todo momento sobre su utilización.



Esto se lo merecen

mis padres.

# CAPÍTULO 1

## Introducción.

En esta memoria se presenta un estudio sobre las emisiones infrarrojas del vapor de agua en la atmósfera terrestre, mediante el desarrollo de un modelo teórico y el análisis de medidas realizadas a bordo de satélites. En este capítulo presentamos, en primer lugar, una breve descripción de la atmósfera terrestre, destacamos la importancia del vapor de agua en la atmósfera, analizamos el conocimiento adquirido sobre el papel que juega en los procesos atmosféricos y revisamos las medidas que se han llevado a cabo de su distribución en la atmósfera, prestando especial atención a las medidas globales realizadas desde satélites. Posteriormente exponemos la importancia de este trabajo en el marco del estudio actual de la atmósfera terrestre. Al final del capítulo exponemos los objetivos concretos que se han perseguido en el desarrollo de este trabajo.

### 1.1 La atmósfera terrestre.

El término "atmósfera" (del griego "*atmos*" = gas y "*sphaira*" = esfera) se utiliza para definir la envoltura gaseosa que rodea a los cuerpos celestes. Casi todos los planetas del Sistema Solar tienen una atmósfera definida. Las atmósferas de los planetas exteriores (Júpiter, Saturno, Urano y Neptuno) difieren mucho de las de los interiores (Venus, Tierra y Marte). En los primeros, las abundancias de hidrógeno, H, y helio, He, no son muy diferentes de las del Sol y las atmósferas son reductoras, mientras que las atmósferas más evolucionadas de los planetas interiores son oxidantes, como en el caso de La Tierra, o están oxidadas.

Aunque la evolución de la atmósfera terrestre es objeto aún de muchas discusiones, parece claro que la atmósfera actual es secundaria, producida por la liberación gradual de gases por el planeta, a diferencia de una atmósfera primaria que se forma a la vez que el propio planeta. Una prueba de ello es la menor abundancia de gases nobles (que son inertes) con respecto a las observadas en el resto del sistema solar. Por otra parte, la enorme proporción de oxígeno molecular, O<sub>2</sub>, presente en la atmósfera

actual no se explica sin la existencia de biología. En la atmósfera terrestre existe un fuerte desequilibrio químico debido a la existencia de una gran cantidad de oxígeno en presencia de gases que reaccionan rápidamente con él. En realidad, la atmósfera terrestre es una mezcla combustible de gases en la que existe un proceso de oxidación continuo que es mantenido por la actividad biológica, que proporciona tanto el oxidante como el combustible oxidable.

La atmósfera de la Tierra se suele dividir en capas atendiendo a la variación de temperatura con la altura:

- La capa más inferior es la troposfera, en la que se encuentra más del 80% de la masa total de la atmósfera. En la troposfera (de "*tropos*" = giro) el transporte vertical del material es muy rápido porque dominan los procesos convectivos. En esta región la temperatura decrece con la altura hasta un mínimo llamado tropopausa, cuya altura varía con la latitud y la estación del año. En el ecuador el mínimo es de unos 190 K y está situado a una altitud media de unos 18 km, mientras que en regiones polares es de unos 220 K y está a sólo 8 km.
- Por encima de la tropopausa, comienza a aumentar la temperatura debido a que el ozono,  $O_3$ , absorbe la radiación ultravioleta solar, dando lugar a un calentamiento que domina sobre el enfriamiento radiativo que se produce por las emisiones infrarrojas asociadas a la relajación vibracional del dióxido de carbono,  $CO_2$ , del vapor de agua,  $H_2O$ , y del propio  $O_3$ . Este aumento de la temperatura es el que marca la estratosfera, que se extiende hasta una altura de unos 50 km, donde se produce un máximo de temperatura (unos 270 K) llamado estratopausa. En la estratosfera (de "*stratus*" = estrato), la convección es muy poco importante y la mezcla vertical es extremadamente lenta: la escala de tiempo para el transporte vertical de una molécula en la estratosfera es del orden de años, mientras que en la troposfera es de días e incluso horas. Sin embargo, el transporte horizontal es suficientemente rápido como para que el efecto de la radiación solar se distribuya rápidamente en toda la atmósfera a cada altura.
- En regiones superiores a la estratopausa, decae la concentración de  $O_3$  y, por tanto, su absorción solar, dominando entonces la emisión al espacio en las bandas infrarrojas del  $CO_2$ , que da lugar a un considerable enfriamiento. Esto hace que la temperatura comience de nuevo a disminuir con la altura en esta capa llamada

mesosfera, que se extiende hasta una altura de unos 85 km, en la que se encuentra la mesopausa.

- Por encima de ésta, la temperatura crece de nuevo con la altura muy rápidamente, debido a la absorción de la radiación solar en procesos de fotoionización y fotodisociación, principalmente del  $O_2$ . Se define entonces la termosfera. En esta capa la composición es muy diferente a la de las capas inferiores: debido a la ionización, el oxígeno atómico,  $O(^3P)$ , alcanza densidades comparables a las del oxígeno y nitrógeno moleculares.

La mayor parte de la masa de la atmósfera (que en total alcanza  $5 \times 10^{18}$  Kg) está concentrada cerca de la superficie: la mitad está por debajo de 5.5 km y el 99% por debajo de 30 km. La mayor parte de ella está compuesta por nitrógeno molecular (78.1%) y oxígeno molecular (20.9%) (Wayne, 1985), el resto de los componentes se encuentra en concentraciones muy inferiores (véase la Tabla 1.1). Otra división de la atmósfera atiende a su composición química (Brasseur y Solomon, 1986), definiendo la homosfera hasta unos 85 km, donde la atmósfera se encuentra completamente mezclada, y por encima de ella la heterosfera, en la que los procesos de difusión molecular predominan y los compuestos se distribuyen de acuerdo con su peso molecular.

Por último, puesto que no hay casi distinción física entre la estratosfera y la mesosfera (Goody y Yung, 1989), al estudiar los procesos físicos y químicos de la atmósfera se suele dividir en: la baja atmósfera (constituída por la troposfera); la media atmósfera (que engloba la estratosfera y la mesosfera) y la alta atmósfera (la termosfera). Este trabajo se refiere fundamentalmente a la media atmósfera.

## 1.2 El vapor de agua en la atmósfera terrestre.

De todos los planetas, La Tierra es el que presenta la mayor abundancia de agua: alrededor del 1%. El agua es de especial interés no sólo por su importancia para la vida, sino porque a las temperaturas de la superficie terrestre puede encontrarse en sus tres estados: sólido, líquido y gaseoso. Sólo el 0.001% del agua terrestre se encuentra en la atmósfera, aunque es uno de los componentes más variables, de modo que el agua líquida actúa como una enorme reserva para el vapor de agua atmosférico. En los planetas más parecidos a La Tierra (Venus y Marte) el contenido atmosférico de vapor

**Tabla 1.1:** Composición del aire en la atmósfera terrestre (a nivel de la superficie). Valores tomados de (Iribarne y Cho, 1980) y (Wayne, 1985).

Compuesto	Concentración relativa al total
N <sub>2</sub>	0.7809
O <sub>2</sub>	0.2095
H <sub>2</sub> O	0-0.4
Ar	$9.3 \times 10^{-3}$
CO <sub>2</sub>	$335 \times 10^{-6}$
Ne	$18 \times 10^{-6}$
O <sub>3</sub>	hasta $10 \times 10^{-6}$ en la estratosfera ( $5-500$ ) $\times 10^{-9}$ en la superficie
He	$5.2 \times 10^{-6}$
CH <sub>4</sub>	$1.7 \times 10^{-6}$
Kr	$1 \times 10^{-6}$
H <sub>2</sub>	$0.5 \times 10^{-6}$
N <sub>2</sub> O	$0.25 \times 10^{-6}$
Xe	$0.09 \times 10^{-6}$
CO	$(0.04-0.2) \times 10^{-6}$
NH <sub>3</sub>	$6 \times 10^{-9}$
NO <sub>2</sub>	$(1-100) \times 10^{-9}$
SO <sub>2</sub>	$0.1 \times 10^{-9}$
H <sub>2</sub> S	$0.2 \times 10^{-9}$
CH <sub>2</sub> O	$0-10 \times 10^{-9}$

de agua es muy inferior al terrestre, aunque se piensa que en Marte pueden existir importantes reservas de agua en forma de hielo en los casquetes polares.

A partir de ahora vamos a hablar del vapor de agua, al que nos referiremos siempre que hablemos de  $H_2O$ . La mayor parte del vapor de agua de La Tierra se encuentra en la baja atmósfera. No obstante, el  $H_2O$  es muy importante en la media atmósfera terrestre debido a sus propiedades como especie trazadora de los procesos atmosféricos. Como hemos visto, la estructura térmica de la atmósfera viene determinada por el balance energético radiativo, pero también por la química. Los procesos químicos también se ven afectados por el intercambio de energía, al igual que los gradientes de presión que rigen la dinámica, la cual también influye en la química. De este modo, para estudiar la estructura y el comportamiento de la atmósfera hay que considerar la interrelación entre los procesos químicos, dinámicos y radiativos. En este contexto adquieren enorme importancia las llamadas especies trazadoras, que son aquellas que puedan informar sobre estos procesos. La vida media fotoquímica del vapor de agua en la mesosfera es comparable al tiempo medio del transporte vertical en esta región (Brasseur y Solomon, 1986), por lo que el vapor de agua se convierte en un excelente trazador de los procesos dinámicos y químicos en la mesosfera. Por otra parte, el  $H_2O$  es una especie con fuertes transiciones radiativas en el infrarrojo y por ello juega un papel importante en el balance energético de la atmósfera. Todo ello ha convertido al vapor de agua en uno de los objetivos primarios de los estudios sobre la media atmósfera terrestre.

El vapor de agua es muy abundante en la atmósfera a bajas alturas, debido al continuo suministro que efectúan los océanos. Sin embargo, su concentración relativa decrece con la altura. La sequedad de la estratosfera fue observada en las medidas de Dobson y col. (1946), las cuales llevaron a Brewer (1949) a sugerir el primer mecanismo de circulación atmosférica, llamado de Brewer/Dobson. Éste consiste en dos células simétricas en las que el aire se mueve hacia el ecuador en la superficie, asciende a la estratosfera en el ecuador, se desplaza hacia los polos para descender de nuevo a la troposfera en estas regiones polares. De esta manera, el aire que asciende desde la troposfera a la estratosfera lo hace atravesando la tropopausa tropical, que es la parte más fría de la tropopausa y, por su baja presión de saturación, condensa el vapor de agua del aire y seca a éste. A este mecanismo se le llama secado por congelación.

La sensibilidad del vapor de agua a la temperatura a la que es inyectado en la

estratosfera le convierte en un buen trazador del intercambio de aire entre la troposfera y la estratosfera. Además, el  $\text{H}_2\text{O}$  juega un papel muy importante en la química troposférica y estratosférica, por ser una fuente de radicales OH a partir de la reacción con  $\text{O}(^1D)$  (Brasseur y Solomon, 1986), los cuales están acoplados a la química del ozono y del nitrógeno. Adicionalmente, el papel del  $\text{H}_2\text{O}$  resulta decisivo en la destrucción del ozono porque su condensación en el extremadamente frío vórtice polar da lugar a nubes polares estratosféricas, en cuyo contorno se producen rápidas reacciones químicas heterogéneas que liberan átomos de cloro, los cuales destruyen catalíticamente el ozono (Molina y col., 1987). Por todo ello, medir la concentración de vapor de agua por encima de la tropopausa sigue siendo una de las prioridades de las campañas de observación y medida de compuestos en la atmósfera terrestre.

Revisiones sobre las medidas de la abundancia de vapor de agua en la estratosfera se encuentran en los trabajos publicados por Harries (1976); Ellsaesser y col. (1980) y la Organización Meteorológica Mundial (WMO, 1982; 1986). La variación estacional medida en las concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}$  en la estratosfera sigue la tendencia estacional de las temperaturas mínimas de la tropopausa tropical. Esto ha sido recientemente verificado por McCormick y col. (1993), utilizando las medidas del instrumento SAGE II (Stratospheric Aerosol and Gas Experiment II) a bordo del satélite ERBS (Earth Radiation Budget Satellite), por Hintsa y col. (1994) mediante los datos de la misión SPADÉ (Stratospheric Photochemistry, Aerosols and Dynamics Expedition) a bordo de aviones estratosféricos, y más recientemente por Mote y col. (1995) a partir de las medidas de MLS (Microwave Limb Sounder) a bordo del satélite UARS (Upper Atmosphere Research Satellite). Sin embargo, los datos experimentales siempre proporcionan unas concentraciones relativas de vapor de agua estratosférico menores de las que se obtienen calculando el flujo troposférico ascendente a partir de las temperaturas medias de la tropopausa tropical. A esto se añade el descubrimiento, a través de las medidas realizadas desde aviones estratosféricos U2 por Kley y col. (1979; 1982), y desde globos por Mastenbrook y Oltmans (1983), de la existencia de un mínimo en la concentración relativa de vapor de agua, la hidropausa, situado unos 2 ó 3 km por encima de la tropopausa tropical. Este mínimo, observado sistemáticamente, no se puede explicar a partir de la temperatura media de la tropopausa, que es la que rige la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}$  transportada hacia la estratosfera.

Los procesos de transporte a través de la tropopausa son uno de los problemas

más importantes actualmente planteados en el entendimiento de la media atmósfera. Así, hoy en día es objeto de una intensa investigación el intercambio de  $H_2O$  desde la troposfera a la estratosfera en los trópicos y su comportamiento en las regiones polares. Uno de los mecanismos que se plantean para la eliminación de vapor de agua estratosférico es la penetración de nubes cúmulo-nimbos en la estratosfera propiciada por la inestabilidad convectiva en la troposfera tropical (Danielsen, 1982). Los procesos radiativos dentro de estas nubes enfrían las partes superiores, provocando la formación de cristales de hielo y deshidratando así el aire de la estratosfera. Recientes medidas a bordo de aviones estratosféricos ER-2 dentro del programa STEP (Stratosphere-Troposphere Exchange Project) verifican la intervención de este mecanismo (Danielsen, 1993; Kelly y col., 1993) en el secado de la estratosfera. Sin embargo, Boering y col. (1995) explican la hidropausa como una consecuencia de la propagación vertical del mínimo estacional del  $H_2O$ , en lugar de como la evidencia de inyección convectiva de aire troposférico en la estratopausa. La hidropausa sería entonces el efecto de las más frías temperaturas de la tropopausa de algunos meses antes.

Por otra parte, las investigaciones sobre el vapor de agua en las regiones polares también se dirigen a estudiar el papel del vórtice antártico en la deshidratación del aire estratosférico. Este mecanismo fue propuesto por Stanford (1973), quien indicó que, en este sumidero antártico, el aire sería secado por congelación debido a las frías temperaturas de la estratosfera en el polo de verano. Posteriormente, Douglass y Stanford (1982) desecharon este mecanismo por concluir que no eliminaba suficiente  $H_2O$  y sus efectos eran sólo locales. Sin embargo, a partir de medidas recientes, Kelly y col. (1989, 1990), Tuck y col. (1993) y Mote y col. (1993), encuentran evidencias de la influencia de este proceso no sólo en los polos, sino también en latitudes más bajas.

En estudios recientes se discute sobre el intercambio entre la troposfera y la estratosfera en regiones extratropicales. Kelly y col. (1990) concluyen, a partir de datos tomados en aviones ER-2 para latitudes árticas, que es posible una cierta penetración de aire troposférico en la estratosfera a latitudes no tropicales. Sin embargo, los datos de la campaña SPADÉ, realizada a bordo de similares aviones estratosféricos, llevan a Boering y col. (1995) a deducir que dicha entrada de aire no tiene lugar. Este hecho es confirmado por Dessler y col. (1995).

Otro de los puntos de interés en la investigación del vapor de agua en la atmósfera es el gradiente vertical de su concentración en la estratosfera. Bates y Nicolet (1950;



1965) reconocieron el papel de la oxidación fotoquímica del metano,  $\text{CH}_4$ , como fuente del  $\text{H}_2\text{O}$  en la estratosfera. Nicolet (1970) concluyó que este proceso debía suponer un aumento en la concentración relativa de  $\text{H}_2\text{O}$  con la altura a partir de 35 km. Las medidas desde globos, recogidas por Harries (1976), Ellsaesser (1983) y Murcray y col. (1990), no indican ninguna variación significativa del vapor de agua estratosférico con la altura. Sin embargo, las medidas de los instrumentos LIMS (Limb Infrared Monitor of the Stratosphere) y SAMS (Stratosphere And Mesosphere Sounder) a bordo del satélite Nimbus-7, sí muestran un gradiente con la altura (Remsberg y col., 1984; Jones y col., 1986; Austin y col., 1987 y Hansen y Robinson, 1989) que es consistente con la oxidación del metano descrita por los modelos (Le Texier y col., 1988). Según estos, por encima de unos 50 km no se forma más  $\text{H}_2\text{O}$  y su concentración relativa comienza a decaer. El máximo de  $\text{H}_2\text{O}$  se produce cerca de la estratopausa, con valores de su razón de mezcla (el número de moléculas por unidad de volumen referido al total de la atmósfera) entre  $5 \times 10^{-6}$  y  $7 \times 10^{-6}$  (Gille y Russell, 1984). En regiones inferiores, el  $\text{H}_2\text{O}$  es destruido únicamente por medio de su reacción con  $\text{O}(^1D)$  para generar OH, como mencionamos anteriormente.

En la mesosfera, el vapor de agua es muy importante por su papel en la química y como indicador de los procesos dinámicos. Por debajo de unos 70 km, el vapor de agua no se destruye, pero por encima de esta altura es fotolizado por la radiación solar en la línea Lyman- $\alpha$  (121.6 nm) y, como consecuencia, se produce hidrógeno molecular,  $\text{H}_2$ , y atómico, H. Esto da lugar a un gradiente vertical negativo de  $\text{H}_2\text{O}$  en la mesosfera. La teoría fotoquímica actual predice que a 80 km el H está en equilibrio fotoquímico y, por tanto, su concentración debe estar ligada a la del  $\text{H}_2\text{O}$ . De manera similar, el O está en equilibrio fotoquímico y su concentración, al igual que la del  $\text{O}_3$ , debe estar controlada por la abundancia local de  $\text{H}_X$  (la suma total de los compuestos con un número impar de átomos de H). Por encima de 90 km, en cambio, las poblaciones de estas especies están controladas por los procesos dinámicos. Por consiguiente, la alta mesosfera se presenta como una complicada zona de transición entre los procesos fotoquímicos y los dinámicos. Como indicamos anteriormente, en estas alturas, la vida media fotoquímica del  $\text{H}_2\text{O}$  (unos 10 días) es similar al tiempo característico del transporte vertical, por lo que el vapor de agua es un excelente indicador de los cambios verticales en esta región y su distribución es un parámetro fundamental para comprender los procesos que tienen lugar en la mesosfera.

En estas regiones atmosféricas es imposible realizar medidas mediante globos o aviones. La primera técnica desarrollada para medir la concentración de vapor de agua en la mesosfera fue el sondeo remoto desde la superficie utilizando técnicas de espectroscopía en microondas, descritas por Bevilacqua y col. (1983), que miden el perfil de líneas rotacionales como la de 22.2 GHz. Desde las primeras medidas de Radford y col. (1977), esta técnica ha proporcionado importantes datos sobre la abundancia mesosférica de vapor de agua. Una característica de estas medidas es la presencia de un marcado gradiente de la concentración relativa de  $H_2O$  en la alta mesosfera (Schwartz y col., 1983; Bevilacqua y col., 1983; 1987). El  $H_2O$  disminuye por encima de 65 km mucho más rápidamente de lo predicho por los modelos fotoquímicos como el de Allen y col. (1981) o el de García y Solomon (1985). A partir de este resultado, (Strobel y col., 1987) deducen que el transporte mesosférico vertical es inferior al que se suele considerar en dichos modelos.

El comportamiento estacional de la distribución de vapor de agua en la mesosfera y sus implicaciones dinámicas es uno de los temas de más importancia dentro de los estudios sobre el  $H_2O$  en la atmósfera. El modelo bidimensional (altura-latitud) de García y Solomon (1985), que acopla la química y la dinámica de la media atmósfera, predice una variación semianual de la concentración de vapor de agua en la mesosfera debido a las variaciones de la difusión vertical turbulenta, que reproduce los efectos de la disipación de ondas de gravedad en la media atmósfera. La turbulencia asociada a esta disipación de ondas de gravedad da lugar a un transporte vertical que es máximo en los solsticios y mínimo en los equinoccios. Puesto que el  $H_2O$  está ligado al  $O_3$  mediante reacciones químicas en la que interviene el oxígeno atómico, esas variaciones semianuales darían lugar a una oscilación semianual desfasada en el  $O_3$ , que, como veremos más adelante, se observa. Otros modelos como el de Holton y Schoeberl (1988) apuntan a que el  $H_2O$  mesosférico es más sensible a la advección por la circulación meridional que a la difusión turbulenta. Dicha circulación da lugar en invierno a un descenso del aire seco procedente de alturas superiores a la mesopausa y a un ascenso de aire más húmedo en verano, lo cual origina una oscilación anual en la concentración de  $H_2O$ .

Las medidas muestran una variación estacional en la distribución de vapor de agua en la alta mesosfera a  $40^\circ N$ , con bajas concentraciones relativas de  $H_2O$  durante el invierno y altas en verano (Bevilacqua y col., 1987, Bevilacqua y col., 1989 y Nedoluha y col., 1995). Similar variación aparece en las medidas de ocultación solar en el infrar-

rojo realizadas por los instrumentos GRILLE a bordo del "Spacelab-1" (Girard y col., 1988), y ATMOS (Atmospheric Trace Molecular Spectroscopy Experiment) a bordo del "Spacelab-3" (Gunson y col., 1990). Además, el modelo unidimensional de Bevilacqua y col. (1990) indica que el gradiente observado en el H<sub>2</sub>O mesosférico no es compatible con una difusión turbulenta tan grande como la utilizada por García y Solomon (1985).

Smith y Brasseur (1991) investigan con su modelo bidimensional la sensibilidad de la distribución mesosférica de H<sub>2</sub>O a los cambios en la difusión vertical turbulenta, encontrando que una débil difusión origina una distribución de H<sub>2</sub>O con un fuerte gradiente vertical y una oscilación anual, mientras que el aumento de la difusión reduce el gradiente vertical y da lugar a una oscilación semianual.

Recientemente, Jackson y col. (1996) han examinado las medidas globales de vapor de agua tomadas por el instrumento HALOE (Halogen Occultation Experiment) a bordo del satélite UARS, centrándose en las latitudes medias de la mesosfera, y encuentran un ciclo anual en ambos hemisferios, con mayores concentraciones en verano y menores en invierno. El análisis conjunto con las medidas de temperatura sugiere que el ciclo está causado por la advección vertical asociada a la circulación meridional. Asimismo, encuentran una oscilación semianual en ambos hemisferios (mayor en el hemisferio sur), aunque sin una disminución del gradiente vertical. La conclusión a la que llegan es que, en ambos hemisferios, el H<sub>2</sub>O mesosférico en latitudes medias está bajo control advectivo, mientras que el transporte de difusión vertical turbulenta juega un papel secundario que es más importante en el hemisferio sur.

De todas formas, es preciso encontrar una explicación al hecho de que, a pesar de que la variación medida de la concentración de H<sub>2</sub>O mesosférico sea fundamentalmente anual, la variación estacional del O<sub>3</sub> medida por el SME (Solar Mesosphere Explorer) (Thomas y col., 1984) sea semianual. Esta última, además, es consistente con la fuerte oscilación semianual que se observa también en las medidas del SME a unos 80 km para el H, aunque no con la variación del O en esa misma altura, que es anual y, por tanto, consistente con la del H<sub>2</sub>O (Thomas, 1990).

Otro de los temas candentes es el papel que ejerce el hidrógeno molecular de la mesosfera sobre la concentración de vapor de agua, tanto localmente como a través del transporte vertical hacia la estratosfera en invierno. Las medidas de SAMS (Munro y Rodgers, 1994) presentan un descenso en la concentración relativa de H<sub>2</sub>O estratosférico hacia el polo de invierno y un máximo en el de verano. Según el modelo de Le Texier

y col. (1988), esto puede deberse al descenso en el polo de invierno de aire mesosférico rico en H y pobre en  $H_2O$ , y su posterior oxidación en verano.

Por último, el vapor de agua juega un importante papel en el diagnóstico de los cambios que sufren la media y alta atmósfera debidos al aumento de la concentración de los llamados gases de “invernadero” producidos por la acción humana. Durante los últimos años se ha observado (Gadsden, 1990; Thomas y col., 1989) un aumento durante el verano de la frecuencia de aparición de nubes noctilucentes polares. Estas nubes aparecen a unos 80 km de altura y son las más altas que se conocen en la Tierra. En su estudio sobre las evidencias de los enfriamientos de la media y alta atmósfera en la última década, Roble (1993) señala la posible relación entre el aumento observado en la frecuencia de estas nubes y un posible incremento en la concentración de vapor de agua producido por el aumento de la concentración de  $CH_4$  (fuente de producción del  $H_2O$ ) en la alta estratosfera. Así pues, el vapor de agua puede ser un buen indicador de los cambios producidos en la media y alta atmósfera como consecuencia de la emisión antropogénica de gases a la atmósfera.

### 1.3 Medidas globales del vapor de agua en la atmósfera.

Todos estos aspectos mencionados muestran la necesidad de disponer de medidas globales del vapor de agua que permitan conocer mejor sus variaciones estacionales y zonales, que podrían proporcionar una importante información sobre las propiedades de la atmósfera.

Para conseguir un cubrimiento global, espacial y temporal, de la atmósfera, es necesario realizar medidas de sondeo remoto a bordo de satélites que orbiten alrededor del planeta. Las diferentes técnicas de sondeo remoto, que permiten medir a distancia, están descritas en Harries (1980). Las medidas de sondeo remoto realizadas desde satélites tienen la ventaja de tener mejor cubrimiento espacial y estar exentas de contaminación terrestre, aunque su resolución es más pobre que la de las medidas “in situ” a bordo de globos o aviones, cuyas técnicas describe Ehhalt (1978; 1980). El sondeo remoto puede hacerse observando verticalmente en el nadir, lo cual disminuye la resolución vertical, o en dirección tangente en el limbo, lo que reduce la resolución horizontal pero permite una mayor resolución en altura. Por encima de la tropopausa, esta mayor resolución vertical es preferible, puesto que el predominio del transporte horizontal con respecto del vertical ocasiona una estructuración de la atmósfera en ca-

pas horizontales. Por ello, las medidas de sondeo remoto en el limbo realizadas desde satélites se han convertido en el principal medio para explorar la media atmósfera en los últimos años, y entre los principales objetivos de estos estudios está siempre el obtener medidas de la abundancia de vapor de agua.

Ya hemos mencionado los importantes avances que han supuesto para el conocimiento del vapor de agua en la estratosfera las medidas tomadas por los instrumentos LIMS y SAMS desde el satélite Nimbus-7. LIMS midió numerosos perfiles de la emisión del vapor de agua en el infrarrojo en torno a  $6.3 \mu\text{m}$ . Sin embargo, la baja relación señal-ruido de las radiancias obligó a promediar los perfiles obtenidos en medias zonales para cada día, o bien a promediar los resultados de varios días para obtener así una distribución tridimensional en altura, latitud y longitud (Russell y col., 1984). Estas medidas han proporcionado la primera atmósfera de referencia del vapor de agua en la media atmósfera y su variabilidad (Russell, 1987; Remsberg y col., 1990). Por otra parte, los perfiles de radiancias medidos por SAMS tienen una relación señal-ruido tan baja que tuvieron que ser promediados en medias zonales mensuales antes de ser invertidos en concentración de vapor de agua (Munro y Rodgers, 1994).

Las medidas obtenidas con instrumentos que utilizan las técnicas de ocultación solar, como ATMOS, permiten obtener perfiles de  $\text{H}_2\text{O}$  por encima de 50 km con bajo ruido. Sin embargo, las medidas realizadas por ATMOS (a bordo del "Spacelab-3" y del "Space Shuttle") se reducen a un limitado intervalo de latitudes para unos pocos días (cerca de una semana). Similar técnica utiliza el SAGE II, descrito por Rind y col. (1993), que, a bordo del ERBS (Earth Radiation Budget Satellite), midió la concentración de vapor de agua durante 5 años (1985–1989), extendiéndose a casi todas las latitudes aunque limitándose a la estratosfera.

Recientemente, el satélite UARS (Upper Atmosphere Research Satellite (Reber y col., 1993) ha proporcionado una serie de medidas globales de mayor calidad que las obtenidas hasta la fecha. UARS fue lanzado el 12 de Septiembre de 1991 y sus objetivos científicos se resumen en: (i) entender los mecanismos que controlan la estructura y variabilidad de la alta atmósfera; (ii) comprender la respuesta de la alta atmósfera a perturbaciones naturales y antropogénicas; y (iii) determinar el papel que juega la alta atmósfera en el clima y su evolución a largo plazo. En total UARS contiene 10 instrumentos que miden vientos, temperatura, presión, concentración de las distintas especies atmosféricas, radiación solar y flujo de partículas energéticas. Cuatro de esos

instrumentos se diseñaron para medir concentraciones del vapor de agua: CLAES, MLS, HALOE e ISAMS. CLAES (Cryogenic Limb Array Etalon Spectrometer) (Roche y col., 1993) es un interferómetro enfriado criogénicamente que mide emisiones en el infrarrojo. MLS (Microwave Limb Sounder) (Barath y col., 1993) es un radiómetro que mide emisiones en microondas. HALOE (Halogen Ocultation Experiment) (Russell y col., 1993) mide la absorción atmosférica de la radiación solar en el infrarrojo cercano. Por último, ISAMS (Taylor y col., 1993) es un radiómetro enfriado mecánicamente que mide emisiones atmosféricas en el infrarrojo.

Como hemos mencionado, este trabajo concierne a las medidas de las emisiones infrarrojas del vapor de agua en torno a  $6.3 \mu\text{m}$  obtenidas por ISAMS.

#### **1.4 Importancia de los efectos de NETL en las medidas de emisiones infrarrojas del vapor de agua en la atmósfera.**

Las medidas de las emisiones atmosféricas obtenidas mediante el sondeo remoto en el limbo, normalmente en el infrarrojo o en microondas, contienen gran cantidad de información sobre la estructura térmica y la composición de la atmósfera. No obstante, el proceso de inversión de las radiancias medidas en el limbo en perfiles de las magnitudes físicas de la atmósfera (presión, temperatura y concentración) es complicado y requiere recurrir a la teoría del transporte radiativo.

Gille y House (1971) fueron los primeros en estudiar la posibilidad de obtener información sobre los parámetros atmosféricos de la media atmósfera a partir de las medidas en el limbo de las emisiones atmosféricas. Una vez que los avances tecnológicos permitieron una buena resolución en el apuntado en alturas de los instrumentos para poder obtener perfiles de radiancias atmosféricas desde satélites, fue posible aplicar dicha técnica y utilizarla en instrumentos como LIMS y SAMS, construidos a mediados de los años 70. No obstante, la técnica de apuntado no es aún hoy en día lo suficientemente buena como para conocer exactamente (con 1–2 km de error) la altura geométrica del punto observado. De ahí que se necesite conocer también la presión en el punto observado. Así pues, la idea básica de esta teoría es obtener simultáneamente la temperatura (o concentración) de la atmósfera en el punto tangente observado y la presión del mismo, con objeto de construir el perfil de temperatura (o concentración) en función de la presión. Ello se consigue mediante el uso de dos canales: uno en una

región espectral casi transparente, sensible pues a la temperatura y la concentración, y otro en una región más opaca y, por tanto, más sensible a la presión. Esta técnica supuso un importante avance, ya que permitió sondear la atmósfera en alturas superiores a la estratosfera con una buena resolución vertical, algo que de otra manera es bastante difícil.

Por otra parte, dada la geometría del limbo, la masa atmosférica emisora en el camino óptico tangente a una cierta altura es unas 60 veces mayor que la masa emisora en el sondeo vertical. Ello permitió aumentar directamente la altura superior del sondeo atmosférico, sin la necesidad de mejorar la sensibilidad de los detectores e instrumentos. El aumento progresivo de la sensibilidad de los instrumentos espaciales ha conducido a un aumento paralelo en la altura superior del sondeo atmosférico. Así, mientras en la década de los 70 ese límite estaba situado en torno a los 50–60 km, los instrumentos infrarrojos de la última generación, como los del satélite UARS, son capaces de sondear hasta los 100 km (López-Puertas y col., 1996b; Shepherd y col., 1996).

Sin embargo, en las medidas de emisión en el infrarrojo, al extender la altura del sondeo es preciso tener en cuenta la posibilidad de desviaciones respecto del Equilibrio Termodinámico Local (ETL) (Kuhn y London, 1969). En estas regiones de baja presión existen fenómenos que originan que las poblaciones de los niveles vibracionales de las moléculas estén fuera del equilibrio termodinámico local (López-Puertas, 1989). Por consiguiente, en la media atmósfera las emisiones de las bandas moleculares de vibración de numerosos compuestos atmosféricos en las longitudes de onda del infrarrojo pueden ser de No Equilibrio Termodinámico Local (NETL), también denominadas no térmicas.

Entender los mecanismos que dan lugar a dichas emisiones de NETL es fundamental para poder considerarlos en el proceso de inversión de las radiancias medidas en parámetros atmosféricos. Para ello es necesario realizar modelos de transporte radiativo en NETL. Las primeras formulaciones de NETL surgieron en el estudio de las atmósferas estelares (Milne, 1930). La aplicación de la formulación de NETL a la atmósfera terrestre fue iniciada por Curtis y Goody (1956) en su estudio sobre las emisiones del CO<sub>2</sub> en 15  $\mu\text{m}$ . Desde entonces, se han venido desarrollando diversos modelos de NETL para aplicarlos al estudio de las bandas infrarrojas en la atmósfera, ya sea desde un punto de vista meramente teórico o con objeto de analizar las medidas de emisiones en el infrarrojo realizadas desde satélites. Una revisión reciente se puede encontrar en López-Puertas (1990).

En el caso del vapor de agua, las medidas de emisiones en el infrarrojo que hemos mencionado no suelen sobrepasar los 50 km de altura. No obstante, el promediado de los datos a lo largo de varios días permite extender la relación señal-ruido a mayores alturas. Kerridge y Remsberg (1989) consiguieron de esta manera extender las medidas de LIMS hasta cerca de 70 km. Así, encontraron que las emisiones infrarrojas del H<sub>2</sub>O en la región cercana a 6.3  $\mu\text{m}$ , que es la que suele usarse para derivar la concentración del H<sub>2</sub>O por medio de radiómetros en el infrarrojo, están afectadas por los fenómenos de NETL en la mesosfera (por encima de unos 50 km). Las medidas de ISAMS tienen una altura superior mayor y, como la región espectral utilizada para medir las emisiones del H<sub>2</sub>O es similar a la de LIMS (cercana al centro de la banda vibracional  $\nu_2$  del H<sub>2</sub>O en 6.3  $\mu\text{m}$ ), es de esperar que las radiancias medidas por ISAMS en el canal del vapor de agua también se vean afectadas por efectos de NETL. Como indicamos más adelante, una parte del trabajo que se presenta en esta memoria consiste en analizar los aspectos de NETL de las medidas de las emisiones infrarrojas del vapor de agua en torno a 6.3  $\mu\text{m}$  obtenidas por ISAMS.

Los modelos de NETL para las bandas del H<sub>2</sub>O son muy escasos. El primer cálculo de la población del nivel H<sub>2</sub>O(010), que es el principal emisor en la región de 6.3  $\mu\text{m}$ , fue el de Houghton (1969). En este estudio se consideraba el nivel H<sub>2</sub>O(010) en 6.3  $\mu\text{m}$  como el nivel final en la redistribución de la energía vibracional del CO<sub>2</sub> obtenida por absorción de la radiación solar en 2.7 y 4.3  $\mu\text{m}$ . Williams (1971) y Shved y col. (1978) desarrollaron este trabajo con similar énfasis en el papel de la emisión del H<sub>2</sub>O en 6.3  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, en estos modelos el transporte radiativo en la banda fundamental del H<sub>2</sub>O (010)  $\rightleftharpoons$  (000) se trata de manera aproximada. Por su parte, Stepanova y Shved (1980) calcularon la población del nivel H<sub>2</sub>O(010) en la mesosfera y la baja termosfera, donde utilizaban la aproximación de una atmósfera ópticamente delgada y no tenían en cuenta el transporte radiativo. El modelo de Manuilova y Shved (1985) supone una mejora respecto del de Shved y col. (1978), al resolver el transporte radiativo de manera más exacta en la banda (010)  $\rightleftharpoons$  (000). Asimismo, el modelo se extiende a las emisiones de 2.7  $\mu\text{m}$  incluyendo los niveles H<sub>2</sub>O(020), H<sub>2</sub>O(100) y H<sub>2</sub>O(001), además de los niveles O<sub>2</sub>(1) y N<sub>2</sub>(1), que están acoplados con el H<sub>2</sub>O(010) por colisiones vibracionales. Mediante las poblaciones obtenidas, estiman las radiancias en el limbo y en el nadir para las bandas de 2.7  $\mu\text{m}$  y 6.3  $\mu\text{m}$  entre 40 y 110 km, comparándolas con medidas como las de Rogers y Stair (1977), realizadas desde cohetes, y las de



Drummond y Mutlow (1981), desde el satélite Nimbus-7. Sin embargo, en este modelo el esquema colisional es incompleto, pues no se considera la excitación fotoquímica del nivel  $O_2(1)$  ni su acoplamiento con los niveles  $H_2O(0, n\nu_2, 0)$  distintos del  $H_2O(010)$ .

Posteriormente, Kerridge y Remsberg (1989) realizan un modelo basándose en el de Manuilova y Shved (1985) y actualizando las constantes de reacción de los procesos colisionales a partir del modelo para las bandas del  $CO_2$  en  $4.3 \mu m$  y  $2.7 \mu m$  de López-Puertas y col. (1986b). Sin embargo, no extienden el esquema colisional. Mediante las poblaciones de su modelo, calculan radiancias en el limbo con el fin de analizar las diferencias día-noche que aparecen en las radiancias medidas por LIMS en la mesosfera. En su estudio concluyen, entre otros resultados, que: (i) la banda fundamental  $(010) \rightleftharpoons (000)$  está muy poco afectada por el NETL por debajo de 65 km, aunque plantean la posibilidad de que en la alta estratosfera y la mesosfera pueda reflejarse en esta banda un proceso de NETL debido a la excitación fotoquímica del  $O_2(1)$  tras la fotólisis del  $O_3$  en las bandas de Hartley; y (ii) la banda "caliente"  $(020) \rightleftharpoons (010)$ , también centrada en torno a  $6.3 \mu m$ , puede explicar las emisiones de NETL observadas en las radiancias de LIMS en la mesosfera.

Este mismo modelo, extendido para incorporar una estimación de la producción fotoquímica del  $O_2(1)$  a partir del  $O_3$ , es utilizado por Toumi y col. (1991) para deducir, de las mismas medidas de LIMS, evidencias sobre la presencia de oxígeno molecular excitado en el nivel  $O_2(1)$  en la mesosfera y la alta estratosfera. Una fracción significativa de este  $O_2(1)$  proviene de la relajación de niveles vibracionales más elevados del  $O_2$  que se pueblan tras la fotodisociación del  $O_3$  en las bandas de Hartley. Como veremos más adelante, este resultado tiene gran trascendencia como confirmación de la posibilidad de un nuevo mecanismo de producción de  $O_3$  en la mesosfera y la alta estratosfera.

Sin embargo, para calcular la población en NETL de los niveles vibracionales del  $H_2O$  de manera más exacta, se requiere aún extender el número de niveles del  $H_2O$  que se consideran en los modelos mencionados, incluyendo los que se pueblan como consecuencia de la absorción de radiación solar en  $1.9 \mu m$ ; en concreto, el  $H_2O(011)$  y el  $H_2O(030)$ . Asimismo, con objeto de completar los procesos colisionales, es necesario extender el acoplamiento vibracional con el  $O_2(1)$  al resto de niveles  $H_2O(0, n\nu_2, 0)$  e incorporar una estimación más exacta de la producción fotoquímica del  $O_2(1)$ . Otro aspecto importante del esquema colisional es la actualización de las constantes de reacción, en

particular la de la relajación del  $O_2(1)$  por colisiones térmicas con el  $O(^3P)$ . Por último, se pueden mejorar aún más los modelos realizando el cálculo detallado del transporte radiativo, así como de la absorción solar, en todas las bandas que intervienen (López-Puertas y col., 1995).

En este trabajo realizamos un modelo de los niveles vibracionales del  $H_2O$  que incluye todas estas mejoras, que posteriormente utilizamos para analizar las radiancias medidas por ISAMS en torno a  $6.3 \mu m$ .

## 1.5 Motivación y objetivos de este trabajo.

El presente trabajo surgió como un aspecto más de la larga colaboración que vienen manteniendo el “Department of Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics” (DAOPP) de la Universidad de Oxford (Reino Unido) y el Departamento de Sistema Solar del Instituto de Astrofísica de Andalucía (IAA) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

Por un lado, el grupo del Departamento de Sistema Solar del IAA tiene una larga experiencia en el desarrollo de modelos de NETL. Entre ellos se encuentran modelos para varias emisiones infrarrojas del  $CO_2$  y del  $CO$  (López-Puertas y col., 1986a,b; 1992; 1993). Dentro de las líneas de investigación de este grupo, uno de los objetivos era extender los modelos a otras especies atmosféricas de interés en el infrarrojo, como es el caso del vapor de agua. En concreto, el  $H_2O$  tiene unas fuertes bandas en el infrarrojo, en  $6.3 \mu m$  y en  $2.7 \mu m$ , que se utilizan para su sondeo atmosférico y contribuyen de forma significativa al balance radiativo infrarrojo.

Las medidas recién tomadas por ISAMS supusieron una inigualable oportunidad para realizar un análisis de los fenómenos de NETL en las emisiones del  $H_2O$  en la atmósfera. Este análisis consiste, en primer lugar, en el desarrollo de un modelo de NETL para las emisiones infrarrojas del  $H_2O$  en  $6.3 \mu m$  y  $2.7 \mu m$  y, por otra parte, en su contrastación con las medidas de la emisión atmosférica en torno a  $6.3 \mu m$  realizadas por ISAMS. El único estudio similar llevado a cabo es el de Kerridge y Remsberg (1989) a partir de las medidas de LIMS, cuyas limitaciones hemos citado en el apartado anterior. Las medidas de ISAMS suponen un avance considerable con respecto a las de LIMS por: (i) tener una mayor sensibilidad; y (ii) por disponer ISAMS de dos canales de medidas, uno de presión modulada y otro de banda ancha, lo que permite analizar la emisión de distintas bandas del vapor de agua por separado. Por consiguiente, las medidas de

ISAMS ofrecen unas posibilidades de las que jamás se había dispuesto anteriormente para estudiar los fenómenos de NETL de la emisión del  $\text{H}_2\text{O}$  en  $6.3 \mu\text{m}$  en la atmósfera.

Por otro lado, el DAOPP es el responsable científico del instrumento ISAMS y el encargado de procesar y explotar los datos. Este instrumento se basa en su antecesor SAMS (Drummond y col., 1980), que midió desde 1978 a 1983. A las mejoras en precisión y resolución espacial, tanto vertical como horizontal, se añade la extensión del número de especies a medir. Los objetivos científicos de ISAMS son: (i) determinar la estructura térmica de la media atmósfera y sus fluctuaciones en el espacio y el tiempo; (ii) investigar la fotoquímica de las especies que contienen nitrógeno; (iii) estudiar el contenido global de vapor de agua en la media atmósfera determinando su papel en la circulación general atmosférica y los procesos de producción y pérdida; y (iv) analizar el papel de los aerosoles estratosféricos en la química de la atmósfera. De cara al objetivo de ISAMS de determinar la concentración de vapor de agua, hay que tener en cuenta la posibilidad de que las emisiones infrarrojas del  $\text{H}_2\text{O}$  que mide ISAMS puedan verse afectadas por los efectos de NETL en la mesosfera. Éstos, al igual que sucedía en el caso de LIMS, afectarían a la inversión de las radiancias en concentraciones de vapor de agua. Así, uno de los objetivos que se marcaron dentro de la colaboración del IAA con el DAOPP fue el estudio de esos efectos de NETL esperados en las radiancias del  $\text{H}_2\text{O}$  de ISAMS (Kerridge y Mutlow, 1988). El propósito era, en primer lugar, entender dichos efectos en términos de los mecanismos que los originan y, posteriormente, corregir dichos efectos en el código de inversión de radiancias, con objeto de obtener concentraciones de vapor de agua libres de los efectos de NETL y por tanto más "exactas".

Un interés científico adicional de este trabajo es la posibilidad de poner de manifiesto la excitación del  $\text{O}_2$  en el primer nivel de excitación vibracional,  $\text{O}_2(1)$ . La importancia de la excitación del  $\text{O}_2(1)$  en la mesosfera surge después de que Slinger y col. (1988) sugirieran que es posible producir  $\text{O}_3$  a partir de la absorción de radiación solar por el  $\text{O}_2$  altamente excitado vibracionalmente (en niveles cuánticos de vibración  $v \geq 26$ ). Ello vendría a explicar el problema planteado hace varios años sobre el hecho de que los modelos predicen una concentración de  $\text{O}_3$  en la alta estratosfera y en la mesosfera menor que la observada. El  $\text{O}_2(1)$  se puebla por relajación de los niveles vibracionales superiores que se producen tras la fotodisociación del  $\text{O}_3$  en las bandas ultravioleta de Hartley. Sin embargo, es difícil poner de manifiesto la existencia de excitación en este nivel de forma directa, pues las transiciones vibracionales del  $\text{O}_2$  son prohibidas. Una

de las formas de poner en evidencia su excitación es a través de las emisiones de la banda fundamental del  $\text{H}_2\text{O}$  en  $6.3 \mu\text{m}$ , cuyo nivel emisor,  $\text{H}_2\text{O}(010)$ , está fuertemente acoplado por colisiones vibracionales casi resonantes con el  $\text{O}_2(1)$ . Toumi y col. (1991) encontraron en las radiancias diurnas del  $\text{H}_2\text{O}$  medidas por LIMS una contribución debida a la excitación del  $\text{O}_2(1)$ . Las nuevas medidas de ISAMS, con mayor relación señal-ruido y medidas simultáneas en dos canales, pueden arrojar nueva luz sobre la existencia de  $\text{O}_2$  altamente excitado y, por tanto, apoyar la posible existencia de una nueva fuente de  $\text{O}_3$  en la alta estratosfera y baja mesosfera.

Todo esto conduce al objetivo principal de este trabajo, que es analizar los fenómenos de NETL en las radiancias medidas por ISAMS en el canal del  $\text{H}_2\text{O}$  en torno a  $6.3 \mu\text{m}$ . Pretendemos, mediante la realización de un modelo de transporte radiativo en NETL que proporcione las poblaciones de los niveles vibracionales del  $\text{H}_2\text{O}$  cuya emisión mide ISAMS, entender dichos fenómenos de NETL e incluirlos posteriormente en el proceso de inversión de las radiancias en concentraciones de vapor de agua.

En el Capítulo 2 describimos en detalle las medidas realizadas por ISAMS en el canal del  $\text{H}_2\text{O}$ , centrándonos en la posible existencia y el análisis de fenómenos de NETL en las radiancias. En el Capítulo 3 desarrollamos un modelo de transporte radiativo en NETL y calculamos las poblaciones de los niveles vibracionales de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  que dan lugar a las emisiones infrarrojas medidas por ISAMS en el canal del vapor de agua. A partir de estas poblaciones, es simulamos las medidas de ISAMS en dicho canal y las comparamos con las medidas reales. Esta comparación, descrita en el Capítulo 4, permite entender los procesos físicos atmosféricos que dan lugar a las emisiones de NETL medidas. Una vez determinados los mecanismos que dan lugar al NETL, planteamos en el Capítulo 5 un método para corregir las medidas de vapor de agua de ISAMS de los efectos de NETL, incluyéndolos en el esquema de inversión de radiancias. Este esquema permite extender la altura superior del sondeo de la concentración de vapor de agua, particularmente en condiciones diurnas. De este modo, aspiramos a extender y mejorar el proceso de inversión de radiancias en el canal del vapor de agua, contribuyendo a la obtención de medidas globales del vapor de agua en la mesosfera, que es uno de los principales objetivos científicos del instrumento ISAMS. Por último, en el Capítulo 6 presentamos las conclusiones principales de este trabajo y en el Capítulo

7 indicamos sugerencias para trabajos futuros a partir de los resultados presentados en esta memoria.

## CAPÍTULO 2

### Medidas en el canal del H<sub>2</sub>O de ISAMS

En este capítulo analizamos las medidas realizadas por el instrumento ISAMS en el canal del H<sub>2</sub>O. Primeramente presentamos una descripción general del instrumento y su forma de medida, haciendo una breve síntesis de la técnica de radiometría de presión modulada. Posteriormente estudiamos el canal destinado a medir la concentración de vapor de agua, examinando someramente las medidas que hasta ahora se han obtenido. En el último apartado nos centramos en el análisis de los efectos de NETL que afectan a las medidas en este canal.

#### 2.1 El instrumento ISAMS.

##### 2.1.1 Descripción y funcionamiento.

El instrumento ISAMS (Improved Stratospheric and Mesospheric Sounder) es un espectro-radiómetro infrarrojo de sondeo en el limbo, es decir, mide la emisión infrarroja a lo largo de una línea tangente a cada altura atmosférica y está dotado de calibración radiométrica absoluta. Opera en canales de banda ancha, aunque también permite hacer radiometría de presión modulada, lo cual, como veremos más adelante, posibilita alcanzar una alta resolución espectral.

La óptica primaria de ISAMS consiste en un telescopio reflector que barre en el limbo recogiendo la radiación emitida por la atmósfera a lo largo de un camino tangente. El telescopio puede orientarse para medir hacia la dirección del Sol o en dirección opuesta. El apuntado lo realiza un espejo con movilidad en dos ejes: uno vertical, para variar la altura tangente atmosférica que se quiere sondear, y otro acimutal, en el que se usa la velocidad del satélite para compensar el desplazamiento Doppler de las líneas debido a la rotación de la Tierra. En la óptica primaria también se dispone de un cuerpo negro de calibración a una temperatura de 283 K. En el punto focal intermedio, un disco dentado giratorio (“chopper”) reflectante modula el haz entrante de la atmósfera con la radiación proveniente del fondo espacial. De este modo la radiación que se mide del

haz queda referida a radiancia cero. La respuesta de ISAMS es lineal en el intervalo de las radiancias atmosféricas a medir, por lo tanto bastan dos medidas de referencia para parametrizar la respuesta radiométrica: la radiación proveniente del espacio y el cuerpo negro interno de calibración a una temperatura conocida. Hay una contribución a la radiancia proveniente de emisión interna del instrumento que no es cancelada por el "chopper" porque se origina entre éste y la apertura hacia el espacio. Esta radiación espuria depende de la posición del espejo de apuntado y se tiene en cuenta, junto a no linealidades de la electrónica de los detectores, en la calibración radiométrica.

El haz primario modulado por el "chopper" es separado en ocho canales y cada uno de estos ocho haces secundarios es modulado de nuevo tras pasar por una célula de presión modulada (CPM). Cada célula contiene una muestra del gas a medir en la atmósfera y un filtro interferencial de multicapas que selecciona un intervalo espectral determinado. Esto permite hacer radiometría de presión modulada, cuyo fundamento básico explicamos en el Apartado 2.1.2. Los canales de ISAMS se destinan a medir concentraciones de CO, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Existen también dos canales para el CO<sub>2</sub> que están dotados cada uno con una rueda con 4 filtros que permite seleccionar distintas regiones espectrales con objeto de medir la emisión de diferentes bandas del CO<sub>2</sub>, algunas de las cuales se derivan la temperatura y la presión. Además, algunos de los filtros de las dos ruedas seleccionan la emisión de gases que no pueden contenerse en células sin evitar su reacción, como el O<sub>3</sub>, el HNO<sub>3</sub>, y el N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Por último, uno de estos filtros se destina a medir la extinción atmosférica por parte de los aerosoles en una amplia región espectral en 12.1  $\mu\text{m}$ .

En cada canal hay un detector con cuatro elementos de 0.15×1.05 mm<sup>2</sup> alineados verticalmente, cada uno de los cuales mide un área proyectada sobre el limbo de 2.36×16.6 km<sup>2</sup>. Los detectores están separados dejando entre sí una distancia igual a su tamaño. El muestreo de las medidas de radiancia atmosférica se realiza con saltos en altura iguales al tamaño vertical proyectado de un detector, de manera que el hueco que queda entre ellos en una medida se rellena en la siguiente, cubriéndose así un perfil vertical completo en el sondeo. Con objeto de mejorar su sensibilidad, los detectores se enfrían a unos 80 K usando una pareja de refrigeradores en miniatura del tipo "ciclo de Stirling". La integración de la señal tiene lugar a lo largo de lo que se llama un periodo de medida de ISAMS (IMP), que tiene una duración de 2.048 segundos. Cada ciclo de muestreo es lo que se llama un EMAF (Engineering Major Frame) y dura 65.536 s,

conteniendo 32 periodos de medida de ISAMS. En un principio se realizaban muestreos completos en alturas (desde unos 10 km hasta unos 80 km) con resolución vertical de 2.36 km cuatro veces cada EMAF, pero a partir del 14 de Enero de 1992 se pasó a un esquema más lento en el que el muestreo completo en alturas se obtenía dos veces por EMAF.

La señal proveniente de cada canal es demodulada a la frecuencia del "chopper" para obtener la señal de banda ancha (WB), que es la radiancia medida en la región espectral definida por el filtro interferencial, similar a la de un radiómetro convencional salvo la absorción que se produce en las líneas espectrales del gas en la célula.

La señal de banda ancha es posteriormente demodulada a la frecuencia del modulador de presión en la célula para dar lugar a la señal de presión modulada (PM). La radiometría de presión modulada selecciona sólo la emisión que se produce en las líneas espectrales del gas contenido en la CPM, excluyendo la emisión de otros gases salvo en el caso en que sus líneas se solapen con las del gas de la célula. El diseño de los canales de ISAMS tiene esto en cuenta y los filtros se seleccionan para minimizar el solapamiento de las líneas de las bandas de los distintos gases.

El fundamento de la célula de presión modulada ha variado poco desde los trabajos de Taylor (1972) y Curtis (1974). En ISAMS se utilizan dos pistones resonantes operando en antifase para minimizar los problemas de vibración (Werrett y Peskett, 1985). Se obtiene de este modo un ciclo de variación de presiones con una amplitud del 50% en torno a la presión media. El instrumento dispone también de depósitos de los gases contenidos en la célula óptica que están conectados a ésta. Modificando la temperatura de estos depósitos se puede ajustar la presión media del gas en la célula. La longitud de las células de ISAMS es de 30 mm. Más detalles técnicos acerca del diseño y funcionamiento de los moduladores de presión de ISAMS pueden encontrarse en Taylor (1993). Lo que más nos interesa ahora es ver el efecto que tiene esta técnica sobre las radiancias medidas, lo cual explicamos con más detalle en el siguiente apartado.

### 2.1.2 Radiometría de presión modulada.

El fundamento básico de la radiometría de presión modulada está descrito en detalle por Taylor (1983). A continuación presentamos una breve explicación que permita entender el efecto que tiene sobre las radiancias que mide ISAMS.



La variación modulada de la presión del gas en la célula origina una modulación en la transmisión de la célula a la frecuencia del modulador de presión. Por tanto, el haz de radiación que atraviesa la CPM resulta modulado a dicha frecuencia. La posterior demodulación de la respuesta del detector proporciona la señal de presión modulada (PM). Esta señal demodulada es proporcional a la variación de la transmisión del gas a lo largo del ciclo de presión. Así, para frecuencias espectrales en las que el espesor óptico del gas de la célula sea muy grande o muy pequeño, la transmisión de la CPM estará próxima a cero o a la unidad a lo largo del ciclo y la señal PM será pequeña. La mayor respuesta de la célula de presión modulada se obtiene a aquellas frecuencias espectrales para las que la transmisión de las líneas espectrales tiene un valor intermedio y por tanto su valor absoluto varía mucho con la presión.

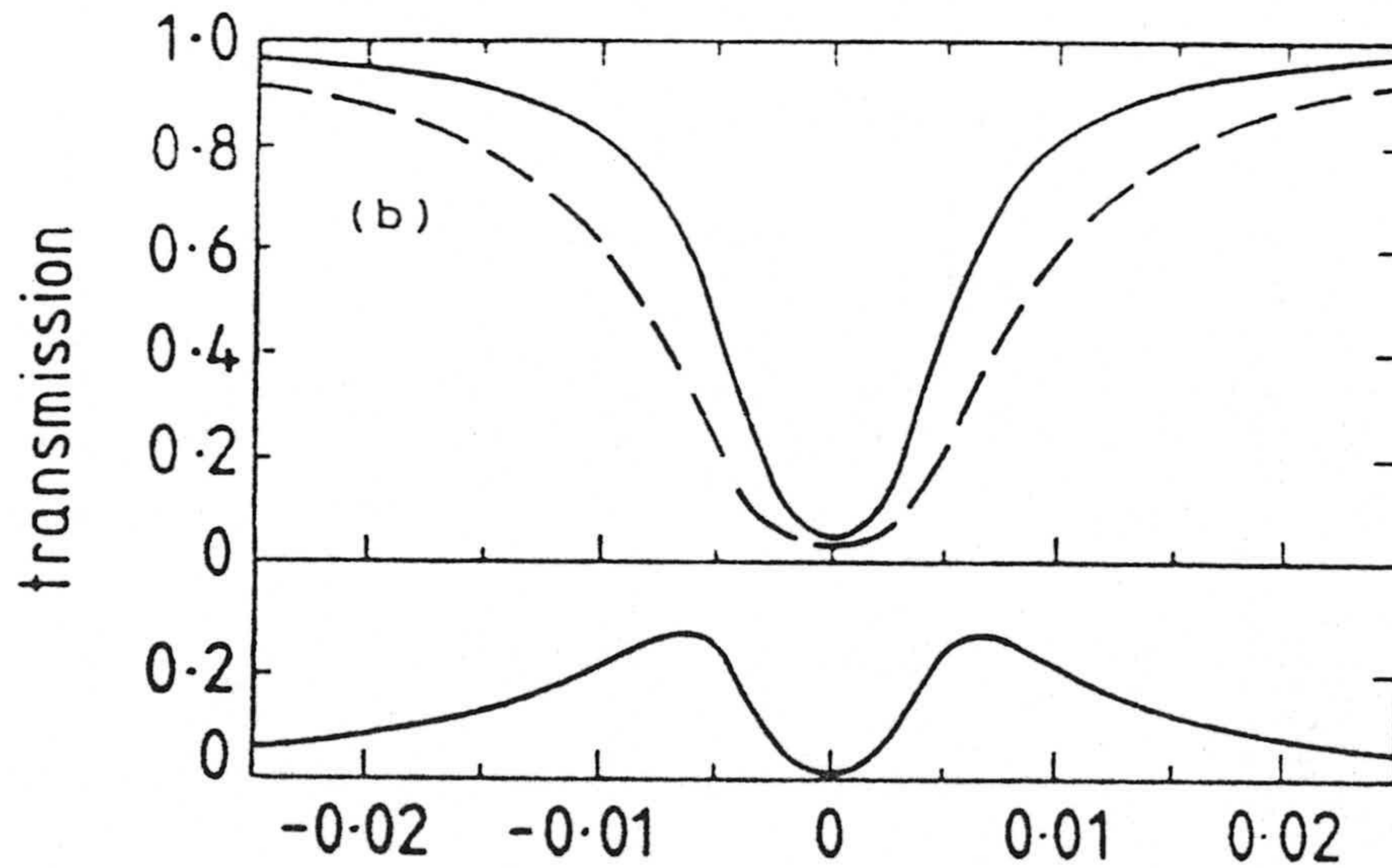
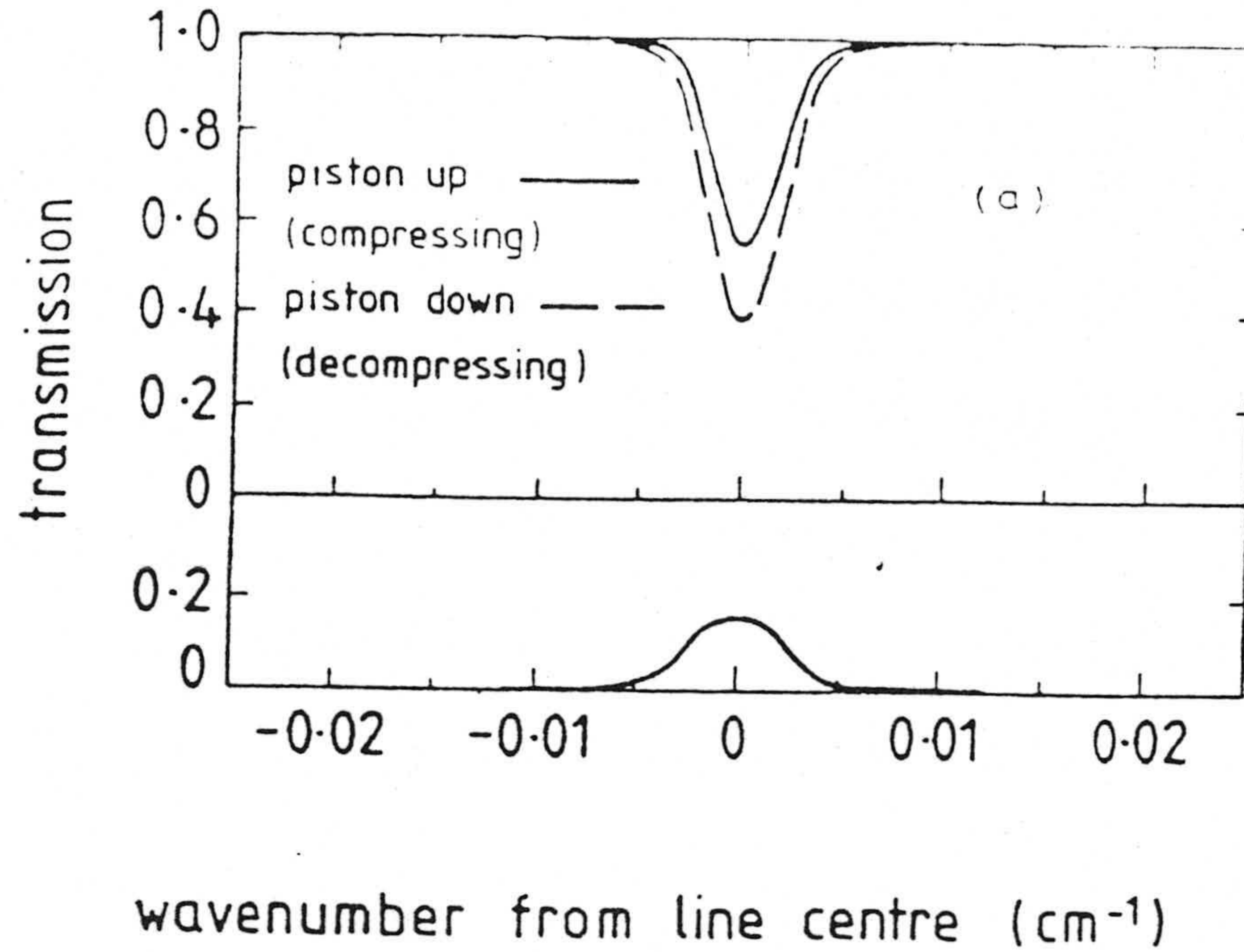
En el caso de muchas líneas atmosféricas que tienen un ensanchamiento Doppler y no están saturadas, la mínima transmisión se produce en el centro de la línea, por lo que la respuesta de la PM es mayor allí. Por el contrario, para las líneas fuertemente absorbidas que están saturadas en el centro o aquellas que están ensanchadas por efecto de la presión (ensanchamiento Lorentz) la respuesta más fuerte tiene lugar en las alas de las líneas. Este punto se ilustra en la Figura 2.1.

En definitiva, la célula de presión modulada actúa como un filtro óptico que selecciona exactamente las líneas atmosféricas del gas contenido en la célula. Ello permite medir sólo la componente del gas en que estamos interesados, eliminando las emisiones de otros gases atmosféricos y la contaminación de continuos como el de aerosoles. Además, el disponer a la vez de la señal de banda ancha y la de presión modulada permite distinguir la radiación proveniente de la banda fundamental del gas en la célula (única contribución a la señal de presión modulada) de la de otras bandas del mismo gas.

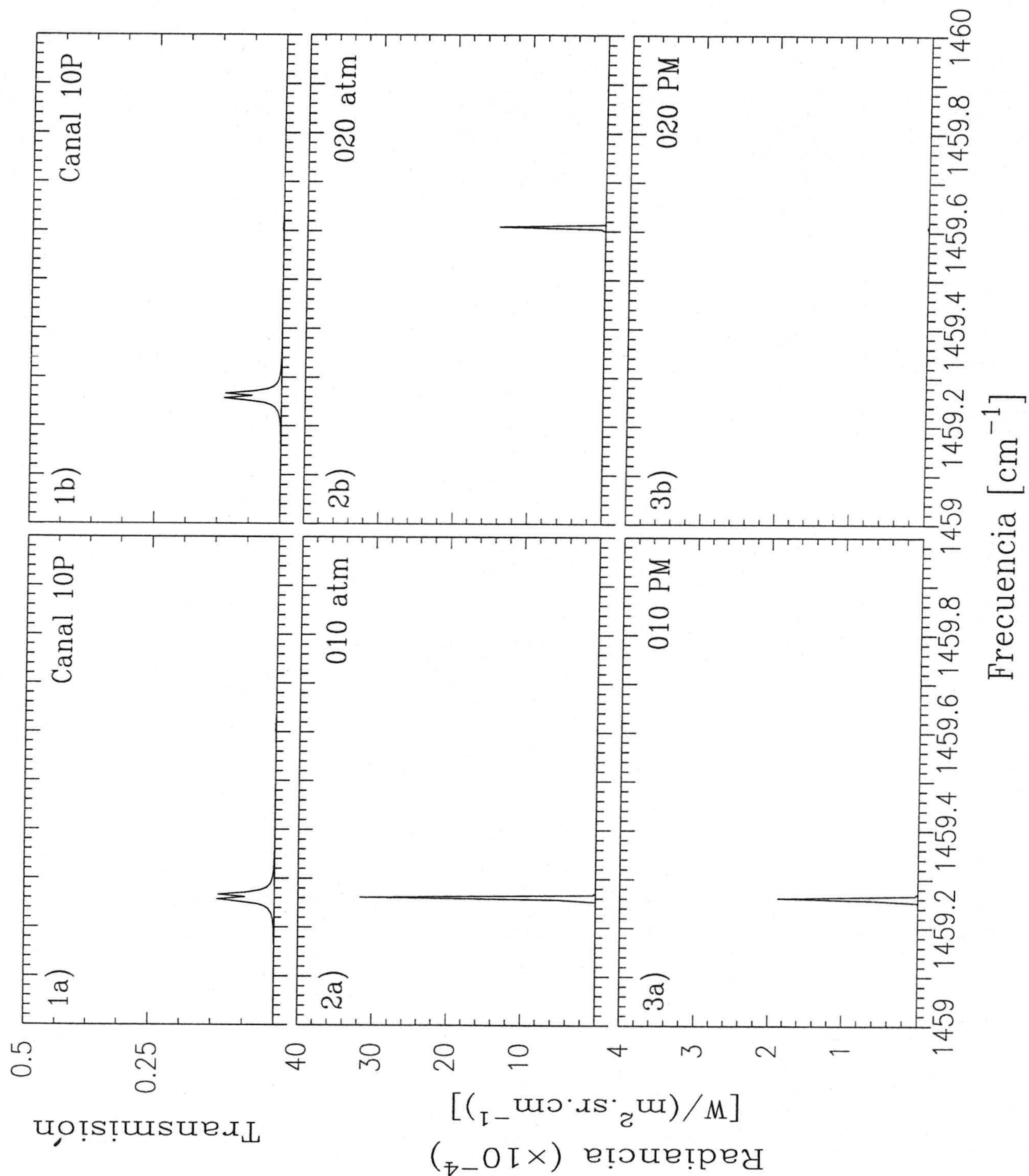
Otra de las ventajas de esta técnica es que permite discriminar la emisión de cada altura. Al observar caminos ópticos a bajas alturas tangentes, la emisión en el centro de las líneas provendrá de las regiones superiores en las que las líneas tengan un ensanchamiento Doppler y no estén saturadas, mientras que la emisión de las alas de las líneas será aquella procedente de las alturas bajas. También es posible seleccionar la radiación proveniente de diferentes frecuencias ópticas dentro de las líneas del gas absorbente variando la presión media de la célula.

En las Figuras 2.2 y 2.3 representamos el efecto que tiene la técnica de radiometría

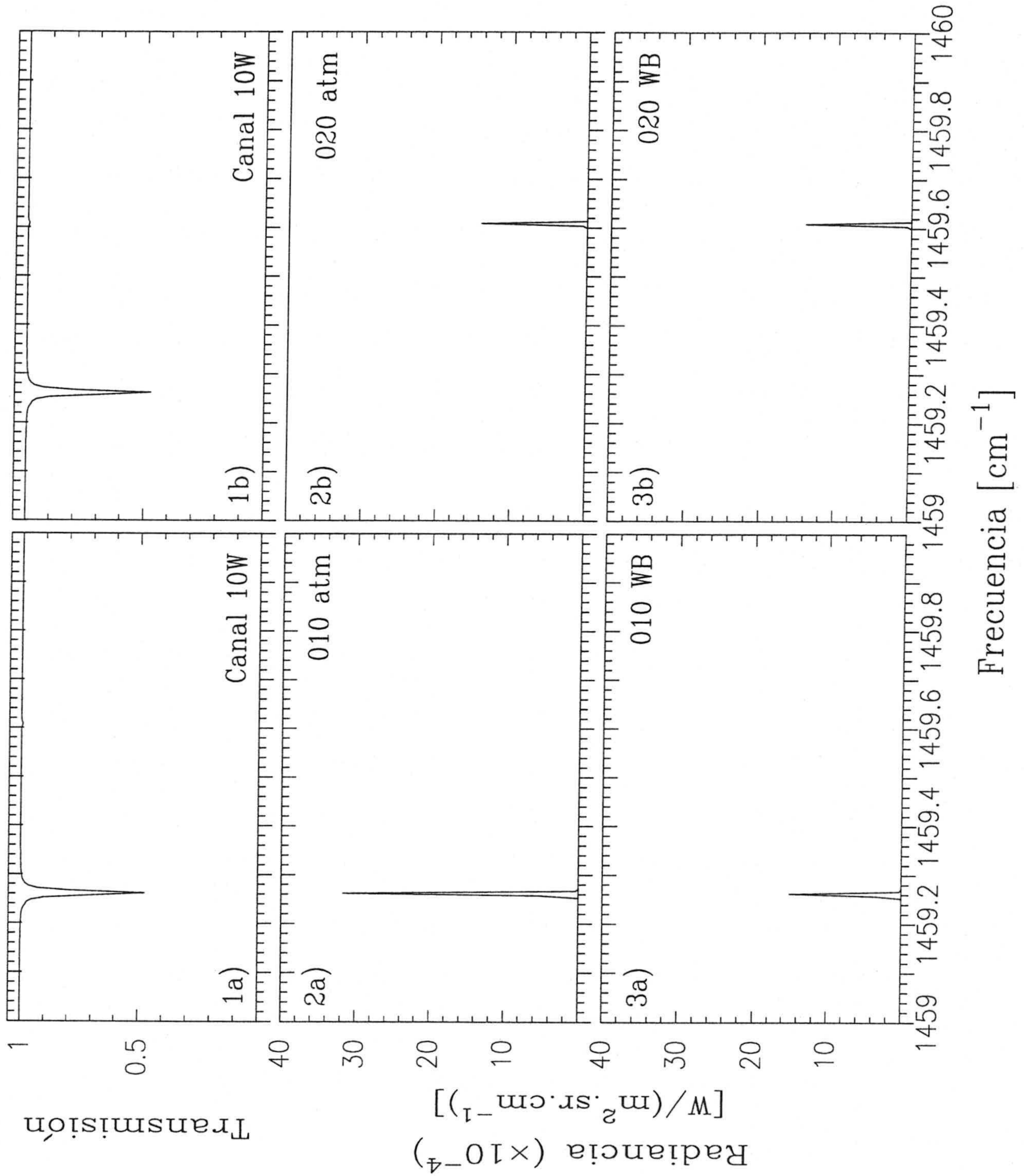
de presión modulada sobre las medidas de radiancias que realiza ISAMS en un intervalo espectral estrecho entre 1459 y 1460 cm<sup>-1</sup> en los modos PM y WB respectivamente. Hemos considerado por separado la emisión de las dos bandas más intensas del H<sub>2</sub>O en la región de 6.8 μm: la fundamental: (010) → (000) y la primera banda “caliente”: (020) → (010). Utilizando el código de radiancias GENLN2 (Edwards, 1992), que empleamos asimismo en los cálculos del Capítulo 4, calculamos las radiancias atmosféricas de cada banda y a partir de ellas simulamos las que mediría ISAMS en ambos modos. La altura tangente escogida es de 65 km, con objeto de resolver mejor las líneas espectrales en emisión. Los cálculos están realizados para condiciones invernales en latitudes medias, utilizando las poblaciones de los niveles vibracionales obtenidas con el modelo que describimos en el Capítulo 3. No obstante, lo que interesa aquí no son las radiancias en sí, sino el efecto de la CPM sobre ellas. Ésto se puede observar comparando, para las dos bandas, las radiancias atmosféricas con las medidas simuladas de ISAMS. En el intervalo espectral representado en las Figuras 2.2 y 2.3 sólo hay una línea de cada una de las dos bandas. En el modo de presión modulada (Figura 2.2), el gas contenido en la célula selecciona únicamente las líneas de la banda fundamental (la transmisión es nula fuera de ellas), por lo que la única contribución a la radiancia medida viene de ellas. Por el contrario, en el modo de banda ancha (Figura 2.3), las líneas del gas de la célula absorben ligeramente la emisión de la banda fundamental, mientras que la emisión de la banda “caliente” permanece inalterada. Igual que con la banda “caliente” sucedería con cualquier emisión no proveniente de las líneas del gas en la célula, como el continuo de emisión de los aerosoles. Vemos pues cómo, mientras el modo PM es prácticamente sólo sensible a la banda fundamental, el modo WB lo es a ambas. Esta es una característica importante de esta técnica que, como veremos posteriormente, la hace particularmente útil para estudiar los efectos del NETL sobre las radiancias medidas.



**Figura 2.1:** Transmisión espectral de una línea en la célula de presión modulada. Se representa la transmisión frente a la distancia al centro de la línea en el máximo de presión del ciclo (trazo discontinuo) y en el mínimo (trazo continuo), así como la transmisión resultante, que es aproximadamente la diferencia entre las dos anteriores, para: a) una línea no saturada con ensanchamiento Doppler; b) una línea saturada con ensanchamiento colisional Lorentz. (Figura extraída de Roscoe y Wells, 1989).



**Figura 2.2:** Efecto de la transmisión de la célula en el modo de presión modulada sobre las radiancias atmosféricas del H<sub>2</sub>O. 1a) y 1b): transmisión espectral del gas en la célula. 2a) y 2b): radiancias atmosféricas de la banda fundamental y primera “caliente” respectivamente a una altura tangente de 65 km. 3a) y 3b): simulación de las radiancias medidas a esa altura por ISAMS en el modo PM para cada banda.



**Figura 2.3:** Efecto de la transmisión de la célula de presión modulada en el modo de banda ancha sobre las radiancias atmosféricas del H<sub>2</sub>O. (Análoga a la Figura 2.2).

### 2.1.3 Intervalo espacio-temporal de las medidas.

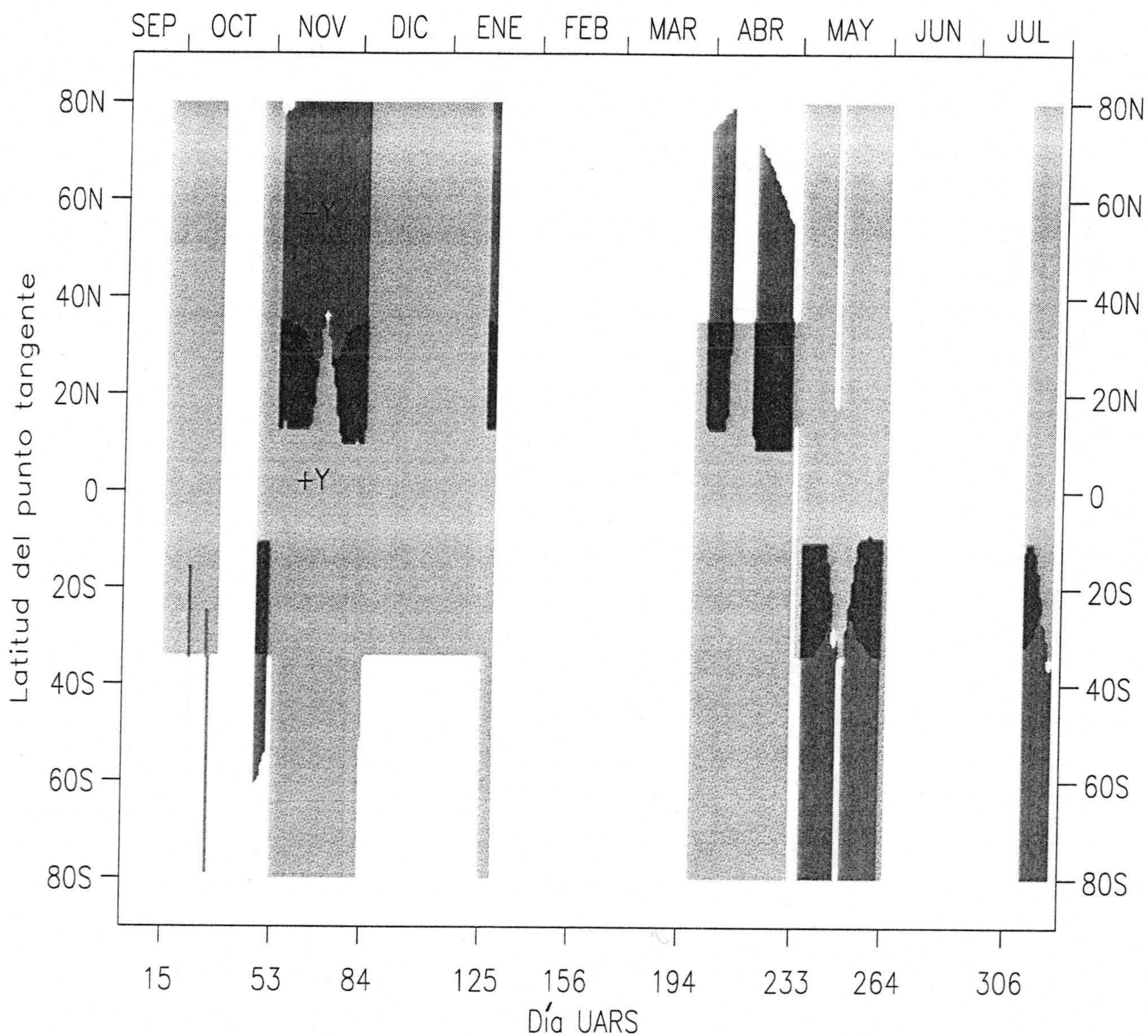
El instrumento ISAMS se encuentra instalado a bordo del satélite UARS (Upper Atmosphere Research Satellite), que sigue una órbita casi circular en torno a La Tierra a unos 585 km de altura y 57° de inclinación, con una precesión de unos 5° al día con respecto del Sol. A lo largo de un día la nave cubre dos veces de forma casi global toda la superficie de La Tierra, una vez en la parte descendente de la órbita y otra en la ascendente. Durante un mismo día la hora local a lo largo de cada órbita es aproximadamente constante con la latitud, con una diferencia de unas 12 horas entre las fases ascendente y descendente, pero para un periodo de 72 días se produce una precesión total a lo largo del ciclo diurno (más adelante (Figuras 2.15 y 2.16) incidimos de nuevo en este aspecto). Puesto que para la conservación de los instrumentos es imprescindible que una cara del satélite nunca esté iluminada por el Sol, el satélite cambia su posición rotando 180° sobre sí mismo, en el eje a lo largo de su trayectoria, cada 36 días aproximadamente.

El intervalo de latitudes observadas durante un día puede ser, según cada una de las dos posiciones en las que puede estar el satélite respecto al eje de su trayectoria, de 34°S a 80°N o de 80°S a 34°N, observando en la dirección contraria al Sol. No obstante, para algunos días el cubrimiento latitudinal se extiende hasta 80°S en el primer caso o hasta 80°N en el segundo porque ISAMS tiene la capacidad de medir también en la dirección del Sol cuando se encuentra en la zona de sombra de la Tierra. De este modo, ISAMS obtiene un cubrimiento casi completo en latitud durante el ciclo diurno.

La Figura 2.4 muestra el cubrimiento latitudinal de ISAMS en función del tiempo, especificando cuándo se realizan las medidas en la dirección opuesta al Sol (+Y) y cuándo en la dirección de éste (-Y), indicando también los días en los que la nave rota sobre sí misma cambiando de posición con respecto de la órbita.

ISAMS estuvo operando durante 182 días desde el 26 de Septiembre de 1991 (día UARS 15) hasta el 29 de Julio de 1992 (día UARS 322). Debido a una anomalía en el espejo de apuntado, se interrumpió el funcionamiento desde el día 15 de Octubre de 1991 (UARS 34) al 28 de Octubre (UARS 47). El 18 de Enero de 1992 (UARS 129) el "chopper" se paró, impidiendo el correcto funcionamiento del instrumento hasta el 27 de Marzo (UARS 198). El 2 de Junio (UARS 265), todos los instrumentos de UARS se apagaron por un problema con los paneles solares de la nave. El 19 de Julio (UARS 312) comenzaron de nuevo las operaciones hasta que el 26 de Julio (UARS 319) el

“chopper” comenzó a funcionar erráticamente, deteniéndose definitivamente el 29 de Julio de 1992 (UARS 322), que es el último día para el que se dispone de medidas.



**Figura 2.4:** Intervalo de latitud de los datos de ISAMS en función del tiempo. Las regiones sombreadas indican la existencia de datos: las sombras más claras son las medidas en la dirección opuesta al Sol (tipo +Y); las intermedias son en la dirección del Sol (tipo -Y); y las zonas más oscuras indican las regiones en que se dispone de ambos tipos de medida. Los días UARS especificados son aquellos en que la nave rota sobre sí misma cambiando su postura para evitar la iluminación solar.



#### 2.1.4 Procesado de los datos.

Los datos del instrumento que la sonda envía a la Tierra son los llamados datos del nivel 0. Se trata de la señal de los detectores y de datos internos como la temperatura de varios componentes del instrumento, la posición del espejo de apuntado, la frecuencia de las células de presión modulada, etc.

Los datos del nivel 0 son procesados posteriormente utilizando el "software" desarrollado por el Equipo Científico de ISAMS (1993). Hay tres fases bien definidas de este procesado hasta alcanzar el formato estándar, que es común para todos los instrumentos de UARS:

- El nivel 1 contiene datos internos como la presión de las células y las radiancias medidas por ISAMS en cada canal, localizadas geográficamente y calibradas en unidades de emisión del cuerpo negro a 290 K.
- El nivel 2 comprende parámetros geofísicos derivados de las radiancias del nivel 1, con una distribución determinada por la forma de medida del instrumento: una serie de puntos tangentes correspondientes a las direcciones de observación del espejo de apuntado. La separación vertical de los datos es de 0.05° en ángulo de elevación, lo que corresponde aproximadamente a 2.36 km sobre la altura tangente en el limbo.

El nivel 2A proporciona las radiancias de cada canal y la presión y temperatura obtenidas a partir de las radiancias de los canales del CO<sub>2</sub>.

El nivel 2B, derivado del 2A, consiste en los datos de concentración de los constituyentes, obtenidos a partir de la inversión de las radiancias de los canales correspondientes.

- Para obtener el nivel 3 se interpolan los datos en altura a las superficies de presión estándar de UARS (uniformemente espaciadas en el logaritmo de la presión, con cada nivel  $n$  correspondiendo a una presión de  $1000 \times 10^{-n/6}$  mb). Es necesario usar en esta interpolación la presión derivada de las medidas en el nivel 2.

El nivel 3AT requiere interpolar nuevamente los datos a tiempos estándar con la resolución de 1 EMAF (65.536 segundos).

En el nivel 3AL, la interpolación se hace en latitud, para expresar los datos en latitudes estándar con 4° de resolución.

El nivel 3B se obtiene tras efectuar un procesado adicional de estos datos (hasta ahora siempre dados a lo largo de la órbita) con objeto de generar una representación tridimensional introduciendo la longitud.

## 2.2 El canal del H<sub>2</sub>O de ISAMS.

El canal 1 de ISAMS es el destinado a medir la emisión atmosférica del vapor de agua. El objetivo es captar la emisión de la banda de vibración en el modo  $\nu_2$  del H<sub>2</sub>O, centrada en 6.3  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, el canal de ISAMS está un poco desplazado a longitudes de onda más largas (6.8  $\mu\text{m}$ ) con objeto de evitar la contaminación de algunas bandas fundamentales del NO<sub>2</sub>. La región espectral escogida es similar a la del instrumento LIMS del satélite Nimbus-7 (Gille y Russell, 1984), aunque un poco más estrecha. Los extremos del filtro espectral del canal del H<sub>2</sub>O de ISAMS (considerados como aquellos en los cuales la transmisión baja al 50% del valor máximo) son 1444 y 1515  $\text{cm}^{-1}$ . En la Figura 2.5 representamos la transmisión espectral del filtro. Una vez en órbita, se descubrió una ligera variación en la respuesta de los cuatro elementos del detector. De este modo, la calibración espectral, que determina la respuesta espectral efectiva de cada canal, ha de tener en cuenta un perfil espectral de transmisión distinto para cada uno de los cuatro elementos del detector.

Como hemos mencionado ya, ISAMS realiza radiometría de presión modulada, permitiendo dos modos de medida. Así pues, tenemos dos tipos de medidas de radiancias en el canal del vapor de agua: las de banda ancha (identificadas como "10W") y las de presión modulada ("10P"). A partir de ahora, al referirnos a las medidas hablaremos de dos canales para el vapor de agua: el 10W y el 10P (el "0" se incluye para mantener una nomenclatura homogénea en todos los canales de ISAMS, ya que en los del CO<sub>2</sub> hay varias posturas de la rueda de filtros que se indican con este segundo dígito). Como vimos antes, el disponer de ambos canales permite discriminar la contribución de distintas bandas del H<sub>2</sub>O. En la región en torno a 6.8  $\mu\text{m}$  la emisión proviene principalmente de dos bandas del H<sub>2</sub>O centradas en 6.3  $\mu\text{m}$ : la fundamental: (010)  $\rightarrow$  (000) y la primera banda "caliente": (020)  $\rightarrow$  (010). En el canal 10P la única contribución es la de la banda fundamental, mientras que en el canal 10W se superponen ambas.

La composición de la célula de presión modulada del canal del H<sub>2</sub>O de ISAMS ha variado con posterioridad al lanzamiento del satélite. Se supone que contiene aire y vapor de agua. En el esquema de inversión de radiancias de ISAMS se utilizan unos

valores nominales de la presión media del H<sub>2</sub>O de 5.5 mb para una presión total de 7.7 mb. Sin embargo, comparando los resultados de la inversión del H<sub>2</sub>O a partir de las radiancias 10P con la de las 10W, Goss-Custard (1994) estimó una composición diferente, con una mayor cantidad de aire en la célula. Los valores derivados de esa comparación son 4.82 mb de H<sub>2</sub>O frente a una presión total de 7.55 mb, con una incertidumbre en la estimación de unos 0.4 mb en la cantidad de H<sub>2</sub>O.

En la Figura 2.6 mostramos un espectro de la emisión atmosférica, a una altura tangente de 30 km, de cada uno de los principales compuestos que emiten en la región espectral del canal 1 de ISAMS. Los principales contribuyentes a dicha emisión son H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> y O<sub>2</sub>, pero es el H<sub>2</sub>O quien domina la señal medida. Este último punto se confirma en la simulación de las radiancias medidas utilizando el código de cálculo de radiancias ("forward model") desarrollado por el equipo científico de ISAMS (Dudhia, 1990; 1991).

En la Figura 2.7 representamos las radiancias calculadas a diversas alturas tangentes para ambos canales en condiciones nocturnas, usando temperaturas y densidades típicas de cada compuesto a 45°N de latitud. Expresamos las radiancias en unidades relativas a la radiancia que mide ISAMS cuando apunta a un cuerpo negro a 290 K (una cantidad adimensional que llamamos  $\bar{B}(290\text{ K})$ ).

La señal del canal de presión modulada está completamente dominada por la emisión de H<sub>2</sub>O. No obstante, las radiancias 10P pierden sensibilidad a la concentración de H<sub>2</sub>O por debajo de 40 km en relación con las radiancias del canal de banda ancha (10W). Esto es debido a que, para las frecuencias seleccionadas en el canal 10P (correspondientes a las líneas de la banda fundamental del H<sub>2</sub>O), los caminos ópticos en la atmósfera se van volviendo opacos conforme disminuye la altura y aumenta la densidad atmosférica, hasta hacerse completamente absorbentes (ópticamente gruesos).

Por tanto, las radiancias 10W son más útiles para obtener valores de la concentración de H<sub>2</sub>O en la estratosfera. Sin embargo, la señal del canal de banda ancha (10W) presenta una contaminación importante de aerosoles en la estratosfera. La capa estratosférica de aerosoles se encontraba durante toda la misión de ISAMS sensiblemente enriquecida por los restos de la erupción del Monte Pinatubo, que se mantenían en la atmósfera. La contaminación de los aerosoles a la emisión en la región de 6.8  $\mu\text{m}$  no ha sido aún determinada con la precisión suficiente como para corregir las radiancias del canal de banda ancha del H<sub>2</sub>O de ISAMS (Lambert y col., 1996). Por consiguiente,

el límite inferior de validez de los datos vendrá dado por la altura de esta capa de aerosoles. Debido a la contaminación de éstos, la altura mínima a partir de la cual se utilizan las radiancias 10W en la inversión es de 10 mb (unos 31 km).

Por su parte, el límite superior de validez de las medidas de radiancias viene determinado por la relación señal-ruido y la precisión de la calibración más que por la contribución de contaminantes a la señal, que es muy pequeña. Los valores del ruido representados en la Figura 2.7 son los que se estiman para las radiancias medidas en el procesado del nivel 1 en su versión 9 (que es la versión de los datos que usamos para la validación de las medidas):  $5 \times 10^{-5} \bar{B}(290 \text{ K})$  para el canal 10W y  $3.5 \times 10^{-3} \bar{B}(290 \text{ K})$  para el 10P. En ambos canales las radiancias nocturnas descienden bajo el nivel de ruido por encima de una altura cercana a los 70 km. Al utilizar promedios zonales se mejora la relación señal-ruido de las medidas independientes que se indica en la Figura 2.7, lo que nos permite utilizar las radiancias por encima de 70 km. Como veremos más adelante, estas medias zonales se realizan promediando las medidas en intervalos de altura tangente, latitud y longitud. No obstante, la contribución de la radiación espuria dependiente del apuntado en las radiancias de los canales del H<sub>2</sub>O es importante por encima de unos 70 km, lo cual sugiere no utilizar las medidas por encima de esa altura.

Las radiancias 10P dependen muy fuertemente de las propiedades espectrales de los gases en la célula de presión modulada. Como hemos visto, la composición de la célula no está aún bien determinada y por eso sólo se usan hasta ahora las medidas 10W para obtener la concentración de H<sub>2</sub>O.

Conviene destacar que el cálculo de la Figura 2.7 está realizado para condiciones de equilibrio termodinámico local (ETL). En el Apartado 2.4 veremos que en las radiancias diurnas aparecen efectos de No Equilibrio Termodinámico Local (NETL) que aumentan las radiancias en la mesosfera, algo que ya sucedía en las radiancias medidas por el instrumento LIMS (Kerridge y Remsberg, 1989). Puesto que en el proceso de inversión de las radiancias no se tienen en cuenta los efectos de NETL, las concentraciones de H<sub>2</sub>O que se obtendrían vendrían afectadas de un error considerable (30–40%). De ahí que en un principio no se utilicen las radiancias diurnas para obtener la concentración de H<sub>2</sub>O. Por otra parte, los modelos teóricos predicen, como veremos en el Capítulo 3, la existencia de NETL también durante la noche, tanto en la banda fundamental como en la primera “caliente” del H<sub>2</sub>O. Sin embargo, esto sucede a alturas más elevadas

y es mucho menos importante que los fenómenos de NETL que aparecen durante el día. Aunque los efectos de NETL sobre las radiancias nocturnas no se incluyen en la inversión, sí se tienen en cuenta como un término adicional en la evaluación del error total de las medidas.

En el siguiente apartado presentamos brevemente un análisis de las medidas de concentración de H<sub>2</sub>O obtenidas por ISAMS.

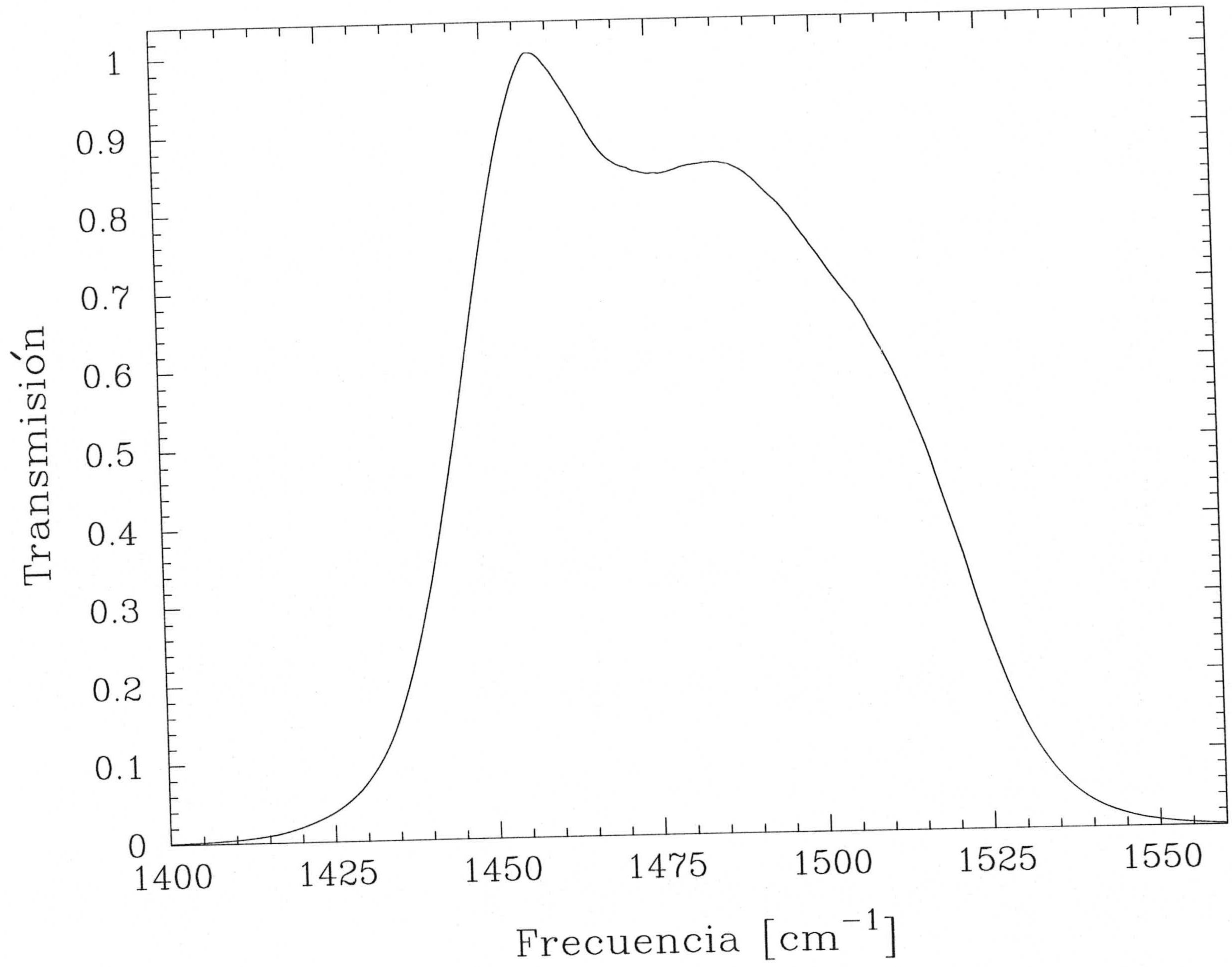
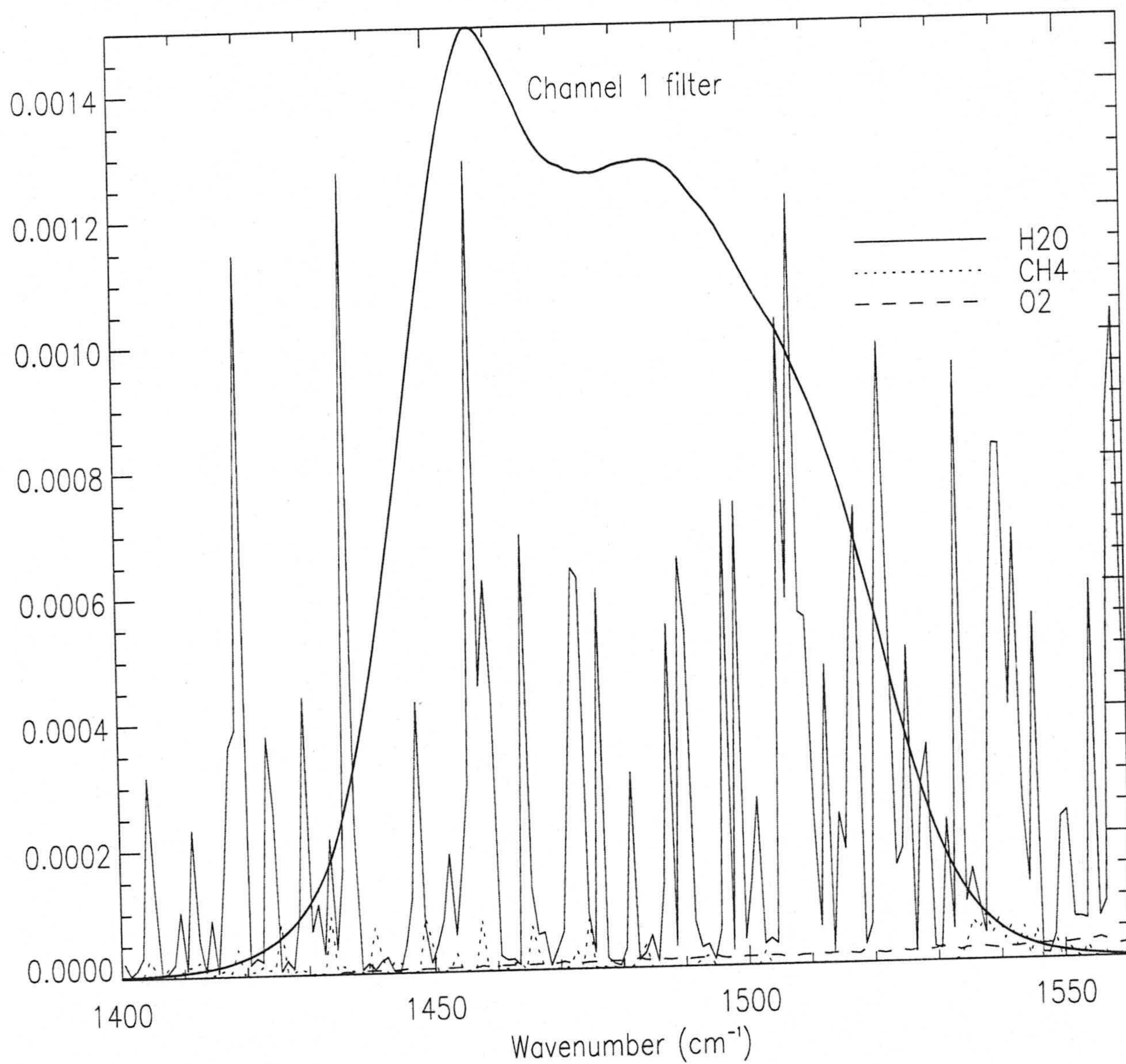


Figura 2.5: Transmisión espectral del filtro correspondiente al canal del H<sub>2</sub>O de ISAMS.



**Figura 2.6:** Radiancias atmosféricas a 30 km de los distintos compuestos en la región espectral correspondiente al canal de H<sub>2</sub>O de ISAMS. Se superpone en línea continua el filtro espectral del canal. (Figura extraída de Goss-Custard y col., 1996).

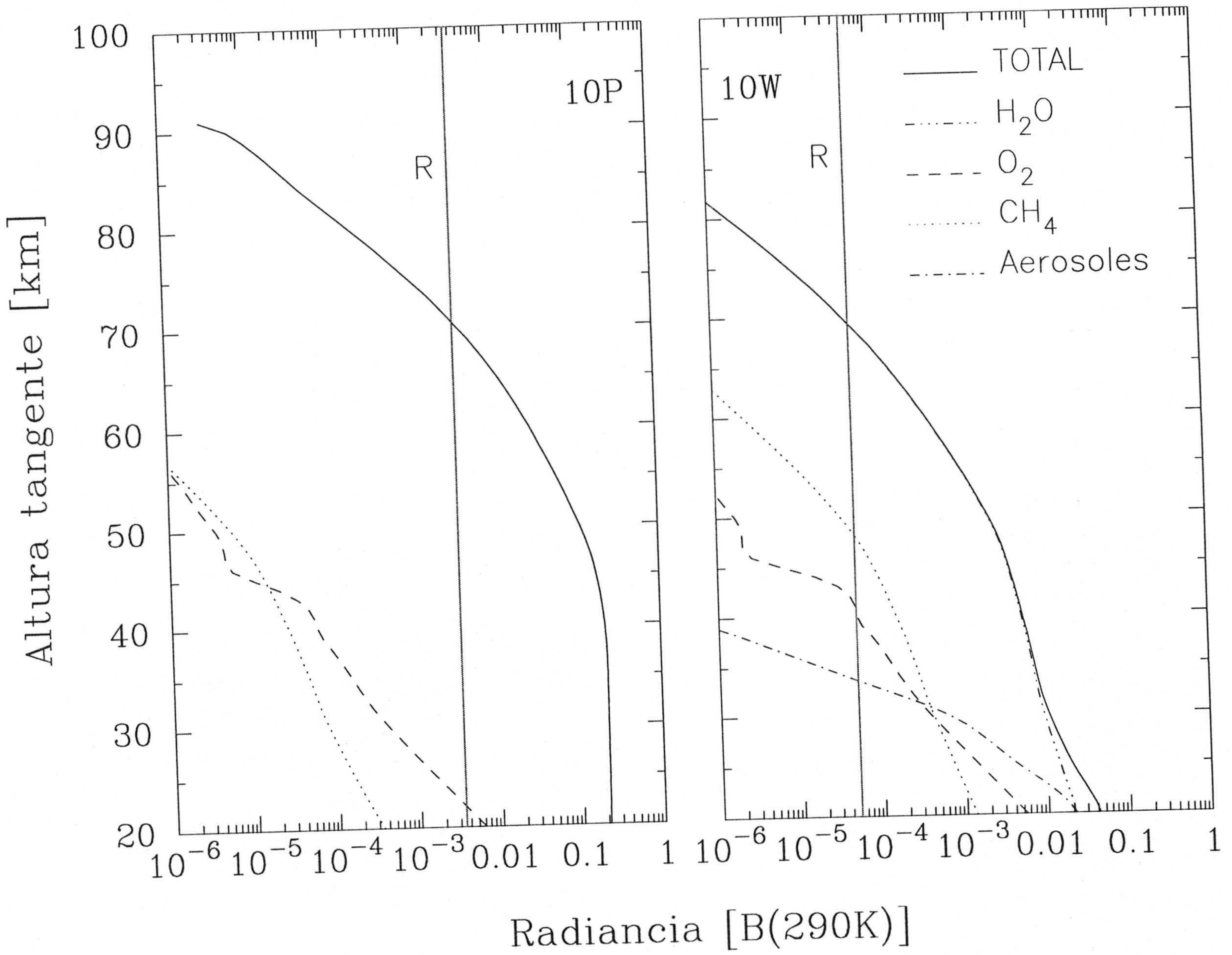


Figura 2.7: Contribución de los distintos emisores a la radiancia total a cada altura en los canales PM y WB del H<sub>2</sub>O de ISAMS. La línea vertical ("R") corresponde al ruido de una medida individual de radiancia.



### 2.3 Validación de las medidas de ISAMS de la concentración de H<sub>2</sub>O.

Las medidas de la concentración de vapor de agua de ISAMS se obtienen a partir de la inversión de las radiancias nocturnas del canal 10W y están estudiadas a fondo en la validación que realizan Goss-Custard y col. (1996). Hasta el momento se obtienen medidas de vapor de agua entre 10 mb (unos 31 km) y 0.05 mb (unos 70km).

Los errores sistemáticos de las concentraciones obtenidas son del 20% en promedio. Algunos de estos errores han sido identificados y apuntan a que la concentración de H<sub>2</sub>O está sobreestimada debido a la variación que hemos mencionado en la composición de la célula de presión modulada. Este efecto es máximo a 0.3 mb (unos 57 km). Por encima de 0.3 mb los datos de abundancia de H<sub>2</sub>O están muy afectados por la radiación espuria dependiente del apuntado, además de por los efectos de No Equilibrio Termodinámico Local (NETL) que, aunque en menor medida que durante el día, también aparecen en condiciones nocturnas, como veremos en el Capítulo 3. En la región más inferior de la atmósfera es la contaminación de aerosoles la que afecta principalmente a las medidas. En el resto de alturas, la incertidumbre en la temperatura domina el error sistemático total. En cuanto a la precisión de la concentración de vapor de agua medida, se estima entre el 10% y el 15% para alturas entre 7 mb (unos 34 km) y 0.3 mb (unos 57 km).

En la región entre 7 mb y 0.3 mb las medidas de la concentración de H<sub>2</sub>O de ISAMS muestran un buen acuerdo con las de MLS (Microwave Limb Sounder) (Lahoz y col., 1996), que mide la emisión del H<sub>2</sub>O en la región de microondas; así como con las de ATMOS (Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy Experiment), un instrumento de la misión ATLAS-1 que a bordo del "Space Shuttle" a finales de Marzo de 1992 realizó medidas de ocultación solar usando espectroscopía de Fourier en absorción. En ambos casos (véanse las Figuras 2.8 y 2.9 respectivamente); el acuerdo es mejor entre 1 mb (unos 48 km) y 0.5 mb (unos 53 km). Tanto a alturas superiores como inferiores, los datos de ISAMS son siempre mayores, aunque razonablemente dentro de los errores. Esto indica que la dependencia con la altura del vapor de agua medido por ISAMS es distinta de la observada por estos instrumentos.

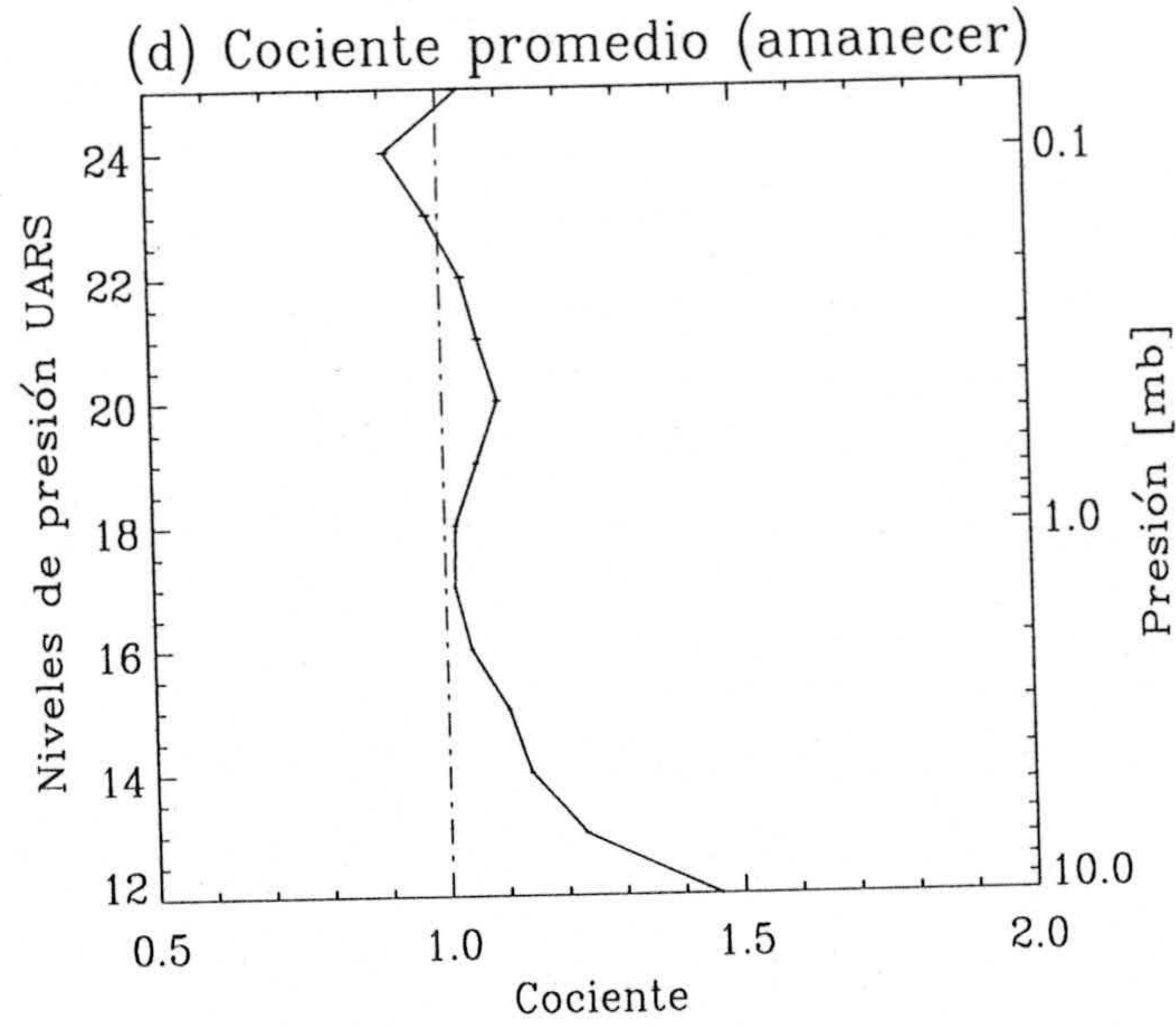
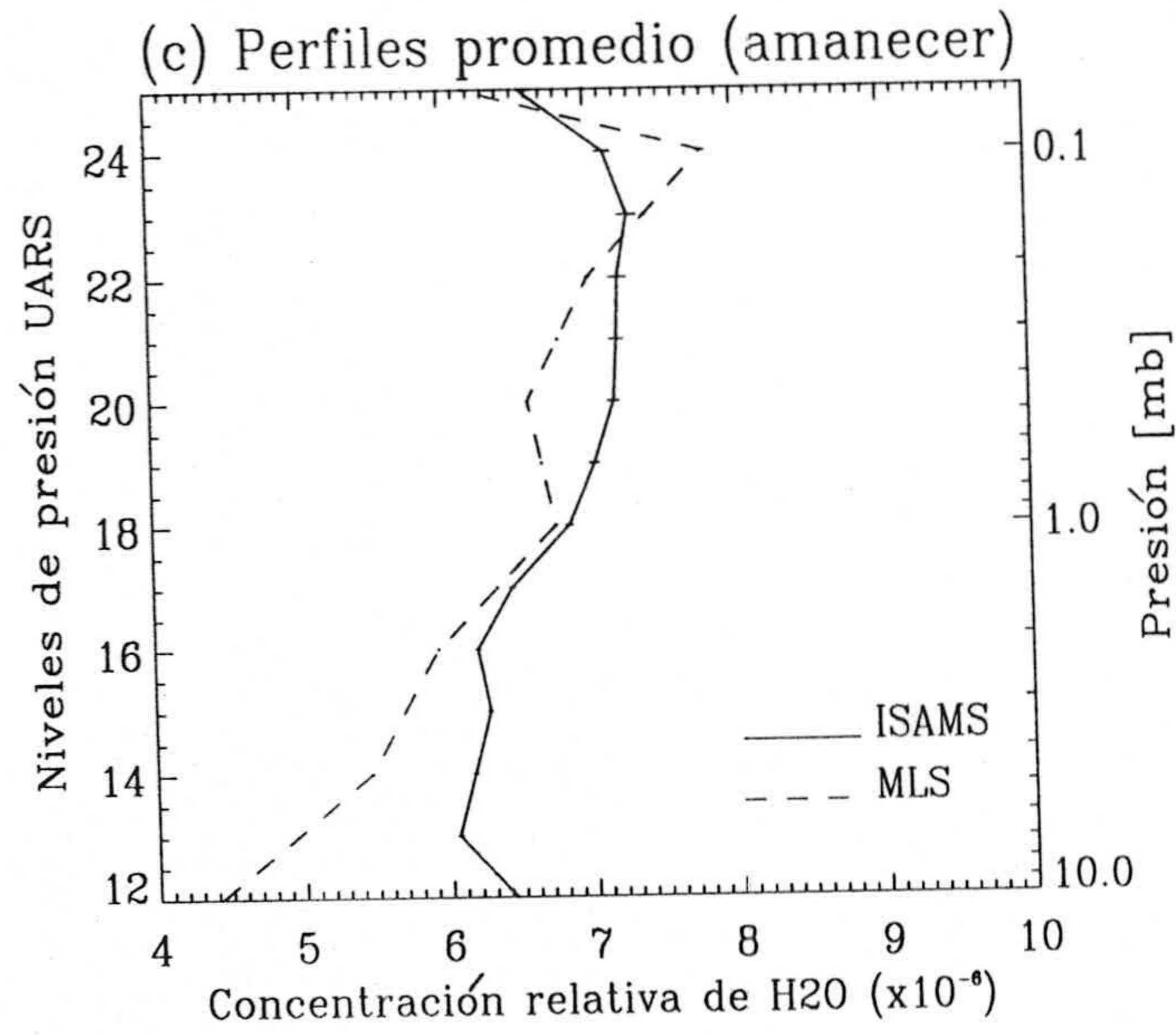
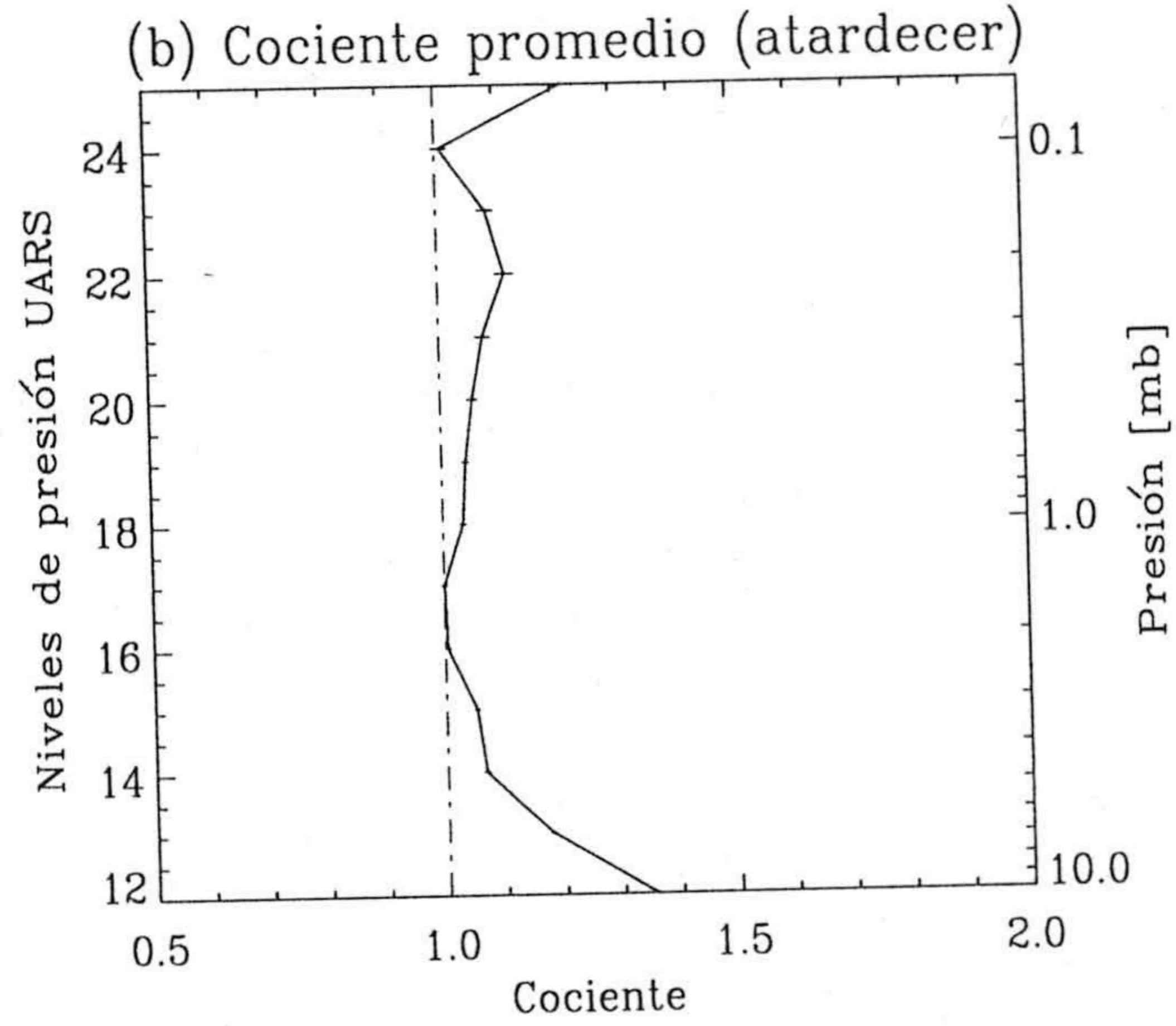
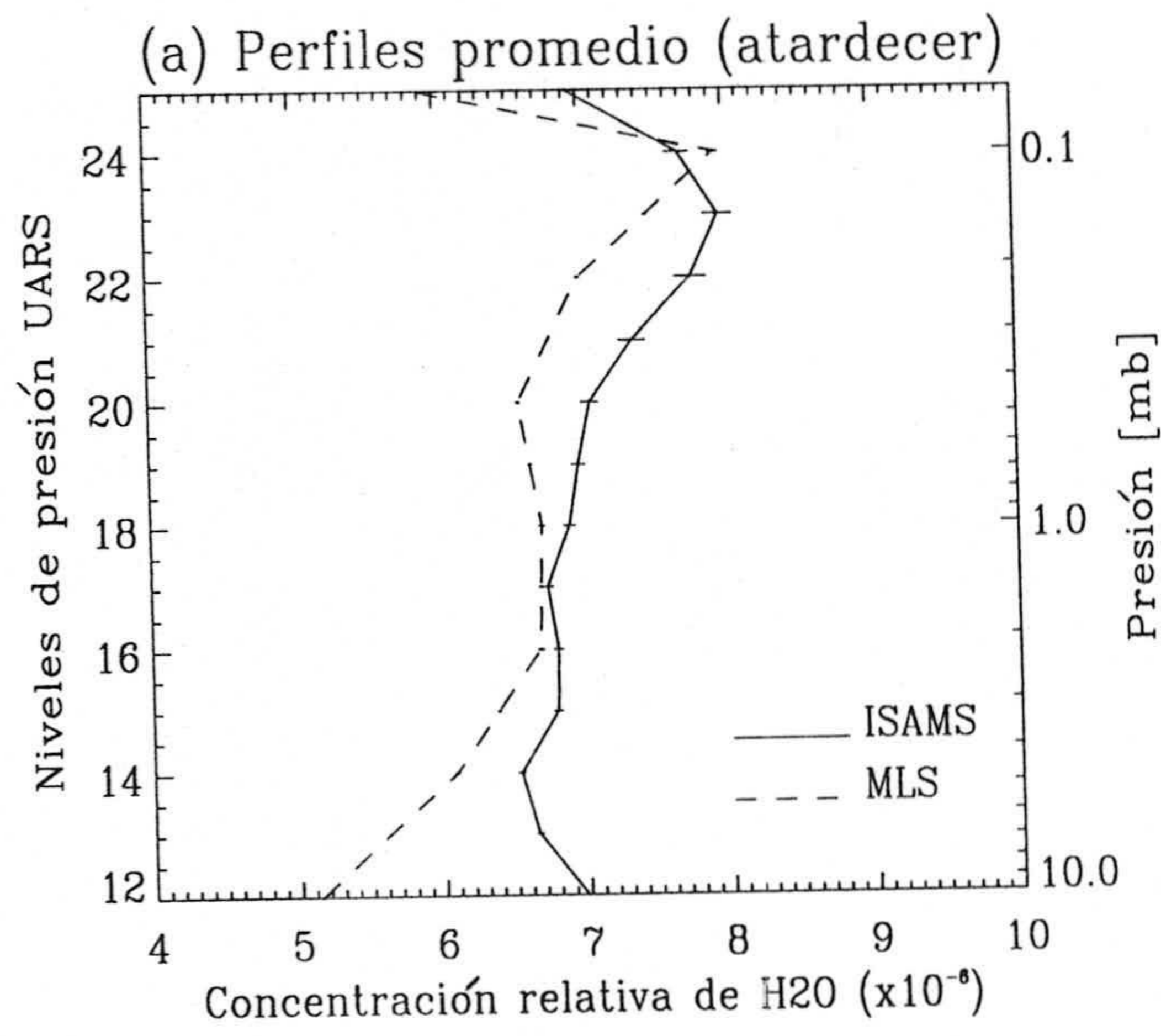
Con respecto a HALOE (Halogen Ocultation Experiment) (Harries y col., 1996), que mide la absorción atmosférica de la radiación solar en el infrarrojo cercano, las concentraciones de H<sub>2</sub>O obtenidas por ISAMS son sistemáticamente mayores (véase la

Figura 2.10). No obstante, la distribución en alturas de las diferencias de las medidas entre ambos instrumentos es similar a la de los anteriores casos, aunque desplazada un 20%. Otras medidas de comparación realizadas desde tierra con microondas (Bevilacqua y col., 1991) también dan valores un 25–30% menores que los de ISAMS en todas las alturas y las diferencias entre ambas siguen formas similares a las anteriores. De igual manera, las medidas de comparación efectuadas por espectroscopía en el infrarrojo lejano desde globos (Johnson, 1995) dan valores un 20–30% inferiores a los de ISAMS.

La conclusión de esta validación de las medidas de concentración de H<sub>2</sub>O obtenidas por ISAMS es que por debajo de 7 mb (unos 34 km) los valores de ISAMS no son aceptables debido a la contaminación de los aerosoles. Ésta puede ser también la razón que explique el exceso de H<sub>2</sub>O (entre el 20% y el 30%) a alturas inferiores a 1 mb (unos 48 km) en las medidas de ISAMS respecto de las demás. Por encima de 0.5 mb (unos 53 km) son, como hemos visto, las incertidumbres en la calibración, fundamentalmente por la radiación espuria dependiente del apuntado, y los efectos de NETL los que afectan a las medidas de ISAMS. Debido a ello, los errores en las concentraciones de H<sub>2</sub>O derivadas de las medidas de ISAMS son muy elevados por encima de 0.3 mb (unos 57 km).

Goss-Custard y col. (1996) concluyen, finalmente, que la mejora de las medidas de H<sub>2</sub>O de ISAMS y la extensión del intervalo de validez pasa por un mayor entendimiento de la contaminación de los aerosoles, una mejora en la calibración radiométrica y el cálculo de los efectos de NETL en las radiancias medidas por la noche. De igual manera, la corrección de los efectos de NETL en las radiancias medidas de día permitiría usarlas para extender las medidas de ISAMS a la concentración de vapor de agua durante el día. Además, es preciso determinar con mayor exactitud la composición del gas en la célula de presión modulada con objeto de poder utilizar también las radiancias 10P en la inversión.

El objetivo de este trabajo es estudiar en detalle los fenómenos de NETL en el H<sub>2</sub>O que, además de afectar a las radiancias nocturnas, impiden totalmente la inversión de las radiancias diurnas. La determinación de los procesos físicos que dan lugar a estos efectos de NETL permitirá modelarlos y tenerlos en cuenta en el esquema de inversión de ISAMS para corregir las radiancias de los canales del H<sub>2</sub>O. A continuación analizamos en detalle y caracterizamos los efectos de NETL en las medidas de ISAMS.



**Figura 2.8:** Comparación de los perfiles de concentración de H<sub>2</sub>O medidos por ISAMS con los medidos por MLS en las mismas condiciones espacio-temporales durante la misión ATLAS-1 (del 28 de Marzo al 1 de Abril de 1992). a): perfiles promediados para cada instrumento en las latitudes en las que miden ATMOS y HALOE la ocultación al atardecer (30°S-50°S). b): cociente entre el perfil promedio de ISAMS y el de MLS en este caso. c) y d): análogas a a) y b) respectivamente para las latitudes en las que mide ATMOS al amanecer (5°S-30°N).

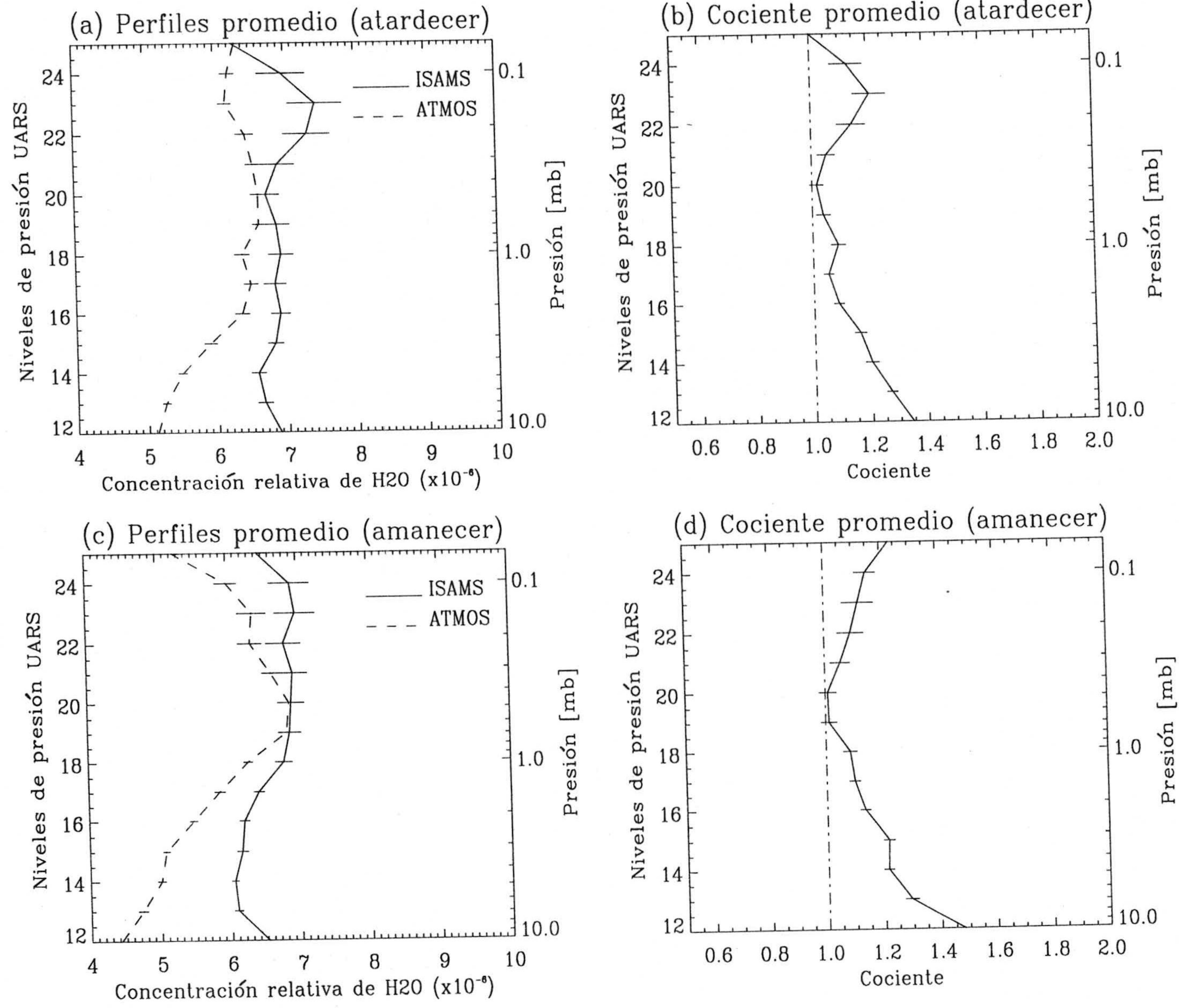
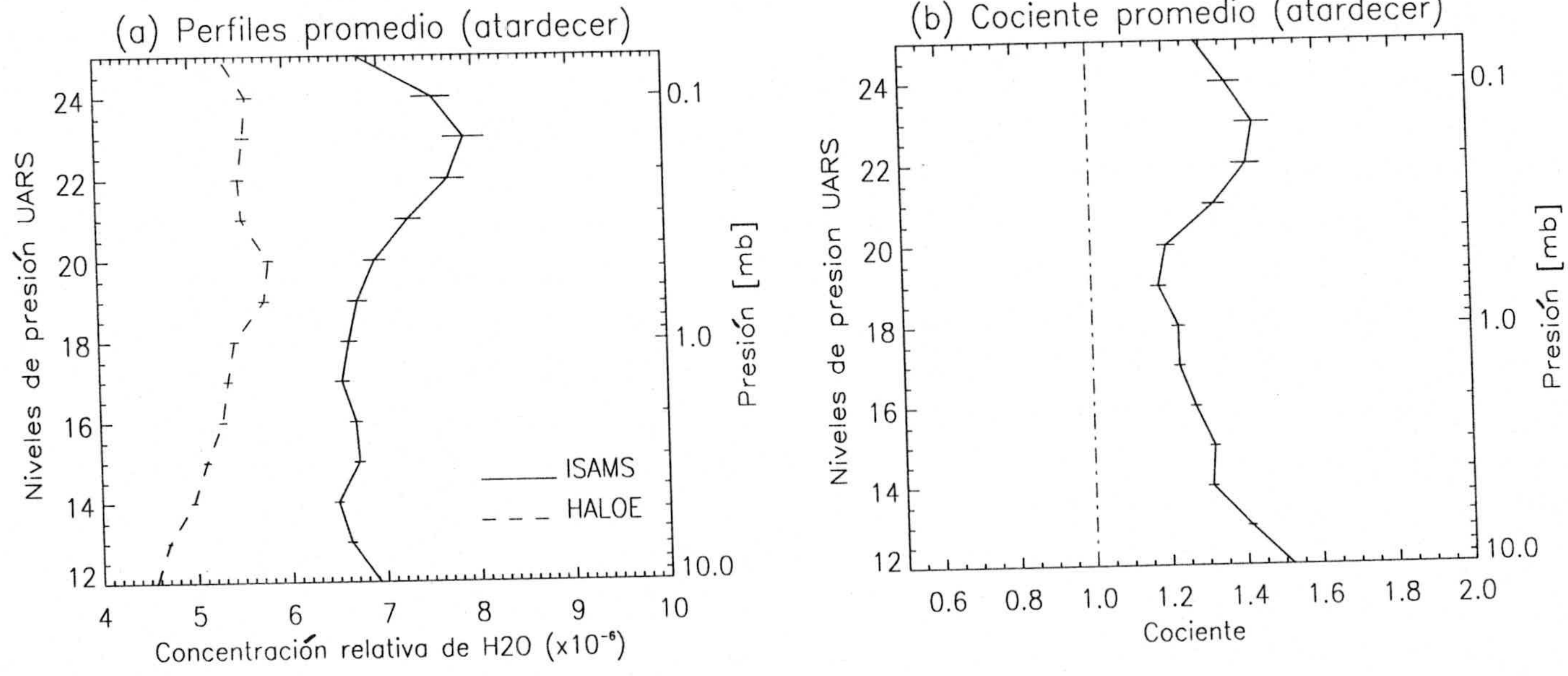


Figura 2.9: Comparación de los perfiles de concentración de H<sub>2</sub>O medidos por ISAMS con los perfiles de coincidentes H<sub>2</sub>O medidos por ATMOS en la misión ATLAS 1 (del 28 de Marzo al 1 de Abril de 1992). a): perfiles promediados para cada instrumento en las latitudes correspondientes al atardecer (30°S-50°S). b): cociente entre el perfil promedio de ISAMS y el de ATMOS en este caso. c) y d): análogos a a) y b) respectivamente para las latitudes correspondientes al amanecer (5°S-30°N).



**Figura 2.10:** Comparación de los perfiles de concentración de H<sub>2</sub>O medidos por ISAMS con los perfiles coincidentes de H<sub>2</sub>O medidos por HALOE durante la misión ATLAS-1 (del 28 de Marzo al 1 de Abril de 1992). a): perfiles promediados para cada instrumento en las latitudes correspondientes al atardecer (30°S-50°S). b): cociente entre el perfil promedio de ISAMS y el de HALOE en este caso

## 2.4 No Equilibrio Termodinámico Local en las medidas de los canales del H<sub>2</sub>O de ISAMS.

### 2.4.1 Introducción.

El instrumento LIMS midió la emisión infrarroja del H<sub>2</sub>O en 6.8  $\mu\text{m}$  utilizando un canal de banda ancha entre 1370 y 1560  $\text{cm}^{-1}$ . En su estudio sobre las radiancias de este canal, Kerridge y Remsberg (1989) encontraron efectos de No Equilibrio Termodinámico Local (NETL) que aumentaban notablemente las radiancias diurnas en la estratosfera y en la mesosfera, altura a la que consiguieron extender las medidas promediando los datos a lo largo de varios días. Esto afectaba a la cantidad de vapor de agua medida durante el día, la cual resultaba sensiblemente mayor que durante la noche, llegando hasta un 20% ó 30% a unos 50 km. Mediante el análisis de las medidas utilizando un modelo teórico postularon que en la región de la mesosfera entre 50 y 65 km los efectos de NETL se debían principalmente a la emisión de la primera banda "caliente" del vapor de agua: (020)  $\rightarrow$  (010), cuyo nivel emisor, H<sub>2</sub>O(020), sufría un considerable aumento de población durante el día. En la estratosfera, encontraron que ese aumento diurno en la emisión podía proceder de bandas "calientes"  $\nu_3$  del NO<sub>2</sub>, pobladas durante el día en la formación de NO<sub>2</sub> a partir de la reacción entre NO y O<sub>3</sub>, así como por absorción solar del propio NO<sub>2</sub> en el visible y el infrarrojo cercano.

Posteriormente, Toumi y col. (1991) encontraron evidencias indirectas de la presencia de oxígeno molecular excitado en el primer nivel vibracional O<sub>2</sub>(1) al comparar los aumentos diurnos de las radiancias medidas por LIMS en la región de 6.8  $\mu\text{m}$  con las predicciones de modelos teóricos. Como vimos en el Capítulo 1, este resultado es muy importante porque permite comprobar la excitación del O<sub>2</sub> tras la fotodisociación del O<sub>3</sub> en las bandas de Hartley, lo cual puede ser a su vez una nueva fuente de O<sub>3</sub> en la alta estratosfera y la mesosfera.

El canal dedicado a medir emisiones de H<sub>2</sub>O en ISAMS está centrado en una región similar a la de LIMS, aunque es algo más estrecho. Los resultados de LIMS pueden por tanto ser trasladables en un principio al canal de banda ancha de ISAMS, 10W. Además, ISAMS tiene la ventaja de disponer a la vez del canal de presión modulada 10P. El canal 10P sólo mide la emisión de la banda fundamental (010)  $\rightarrow$  (000), mientras que el 10W mide también la de la primera banda "caliente" (020)  $\rightarrow$  (010). Así, ISAMS permite discriminar la contribución a las radiancias medidas de las dos bandas más importantes

del H<sub>2</sub>O centradas 6.3  $\mu\text{m}$ . Esto posibilita estudiar los efectos de NETL en cada una de las dos bandas por separado. Ello puede ser muy esclarecedor para comprobar la excitación vibracional del oxígeno molecular, pues, como veremos en el Capítulo 3, la excitación del O<sub>2</sub> afecta casi únicamente a la emisión de la banda fundamental.

En este apartado presentamos un análisis de los efectos de NETL en los canales del H<sub>2</sub>O de ISAMS. Primero veremos que existen diferencias entre las radiancias medidas de día y de noche y que éstas diferencias reflejan fenómenos de NETL que afectan a las radiancias del H<sub>2</sub>O. Posteriormente caracterizamos los efectos de NETL observados en las radiancias con diferentes parámetros atmosféricos, con el fin de entender los mecanismos físicos responsables del NETL.

#### 2.4.2 Diferencias día-noche en las radiancias del H<sub>2</sub>O.

Debido a la naturaleza de las medidas tomadas desde un satélite, no existe una correspondencia geográfica exacta entre los perfiles de radiancias medidos en condiciones de día y los de noche, pues están tomados en órbitas diferentes. No es posible entonces estudiar las diferencias entre las radiancias diurnas y nocturnas comparando perfiles individuales, por lo que se hace necesario el uso de medias zonales, promediando las radiancias medidas en altura tangente, latitud y longitud. Realizar promedios permite, además, reducir los errores aleatorios de los datos. Las medias zonales que utilizamos en este trabajo se han obtenido siempre agrupando las medidas en intervalos de altura tangente y latitud, sin distinción de longitudes. Obtenemos de esta manera distribuciones bidimensionales de los datos en altura y latitud. Los intervalos de altura tangente que utilizamos están definidos por el espaciado de los datos del Nivel 2, establecido por la forma de medida: saltos en altura de 0.38 en el logaritmo de la presión expresada en milibares, lo que corresponde a unos 2.36 km. El espaciado en latitud varía según la precisión que se requiera: para estudiar mapas bidimensionales utilizamos intervalos de 10° de anchura en latitud y cuando extraemos perfiles a partir de medias zonales, usamos intervalos de 4°. Así pues, vamos a estudiar las diferencias día-noche de las radiancias expresándolas como diferencias relativas entre las medias zonales de las medidas correspondientes al día y a la noche:

$$(\Delta R/R)_{DN} = \frac{Rad_{med}(día) - Rad_{med}(noche)}{Rad_{med}(noche)} \quad (2.1)$$

donde  $Rad_{med}(día)$  son las medias zonales de las radiancias medidas de día y  $Rad_{med}(noche)$  las de la noche.

El resultado del análisis es que las diferencias día-noche son significativas tanto en el canal de banda ancha como en el de presión modulada. Estas diferencias son sistemáticas, aparecen por encima de unos 55 km y son siempre mayores en el canal de banda ancha. En la Figura 2.11 representamos, para el día UARS 120 (9 de Enero de 1992), la distribución con la altura tangente y la latitud de las diferencias  $(\Delta R/R)_{DN}$  en los canales 10P y 10W. El valor del error adoptado en cada caso es la desviación estándar en torno al valor medio zonal de las diferencias representadas. Puede apreciarse cómo las diferencias aparecen sistemáticamente a todas las latitudes. Los aumentos en las radiancias de día con respecto a las de noche son alrededor de un factor 2 mayores en el canal 10W que en el 10P. Este mismo estudio también lo hemos realizado analizando perfiles de las diferencias  $(\Delta R/R)_{DN}$  extraídos de los mapas bidimensionales de las medias zonales. En la Figura 2.12 mostramos, para el mismo día UARS 120, los perfiles de las diferencias relativas de radiancias de día y de noche extraídos para las latitudes centrales de los intervalos considerados en las medias zonales de la Figura 2.11. Vemos cómo las diferencias son significativas, esto es, mayores que el error en las medidas, por encima de unos 50–55 km en todos los casos.

El vapor de agua tiene una vida media en la mesosfera de alrededor de una semana, tanto para los procesos fotoquímicos como para los dinámicos (Brasseur y Solomon, 1986). No cabe por tanto esperar diferencias día-noche en la concentración que sean capaces de explicar estas diferencias en las radiancias. De igual modo, analizando las radiancias en los canales del CO<sub>2</sub> de los que se obtiene la temperatura cinética (véase la Figura 2.13), no aparecen diferencias día-noche que puedan relacionarse con las existentes en los canales del H<sub>2</sub>O. Está descartado entonces que se trate de un efecto debido a la concentración de H<sub>2</sub>O o a la temperatura de la atmósfera. Tampoco es posible que un error en la calibración sea el responsable de estas diferencias, puesto que al calcular las diferencias día-noche se cancelaría. Por tanto, la explicación más razonable es que, al igual que sucedía en LIMS, estos aumentos de radiancia diurna se deban a efectos de NETL causados de forma directa o indirecta por la presencia de la radiación solar.

Sin embargo, a diferencia de las medidas de LIMS, no hemos encontrado un aumento diurno en las radiancias del canal de banda ancha 10W en la estratosfera. Una posible explicación es que, como hemos mencionado, el filtro de ISAMS es más estrecho que el de LIMS, con lo que las bandas “calientes” del NO<sub>2</sub> originadas por los niveles más



energéticos, que contribuían a la emisión medida en LIMS en la región de las longitudes de onda más largas del filtro, quedan fuera del filtro de ISAMS.

Hemos visto que las diferencias día-noche existentes en las temperaturas medidas no son capaces de explicar las diferencias en las radiancias. Sin embargo, sí pueden verse reflejadas en las diferencias de radiancias. En concreto, en la Figura 2.14 vemos que, para el mismo día considerado en las Figuras 2.11 y 2.12, aparecen en la mesosfera diferencias día-noche en los perfiles de temperatura cinética medida que llegan a ser de hasta -5 K por debajo de 50-55 km y muy superiores a +5 K por encima. Estos valores son suficientes para dar variaciones en las radiancias del orden de las presentadas en la Figura 2.12. Por tanto, existe una componente en las diferencias día-noche encontradas en las radiancias de los canales del H<sub>2</sub>O que no se debe a fenómenos de NETL.

Con objeto de comprender qué mecanismos son los responsables de los efectos de NETL, necesitamos aislarlos del efecto de la variación día-noche de la temperatura cinética. Una de las maneras de conseguir esto es estudiar las diferencias entre las radiancias medidas durante el día y la emisión térmica esperable para el día. Esta última es la radiancia que tiene lugar en condiciones de ETL (a la que llamamos radiancia térmica), por lo que las diferencias mencionadas reflejan únicamente efectos de NETL. En el siguiente apartado estudiamos estas diferencias.

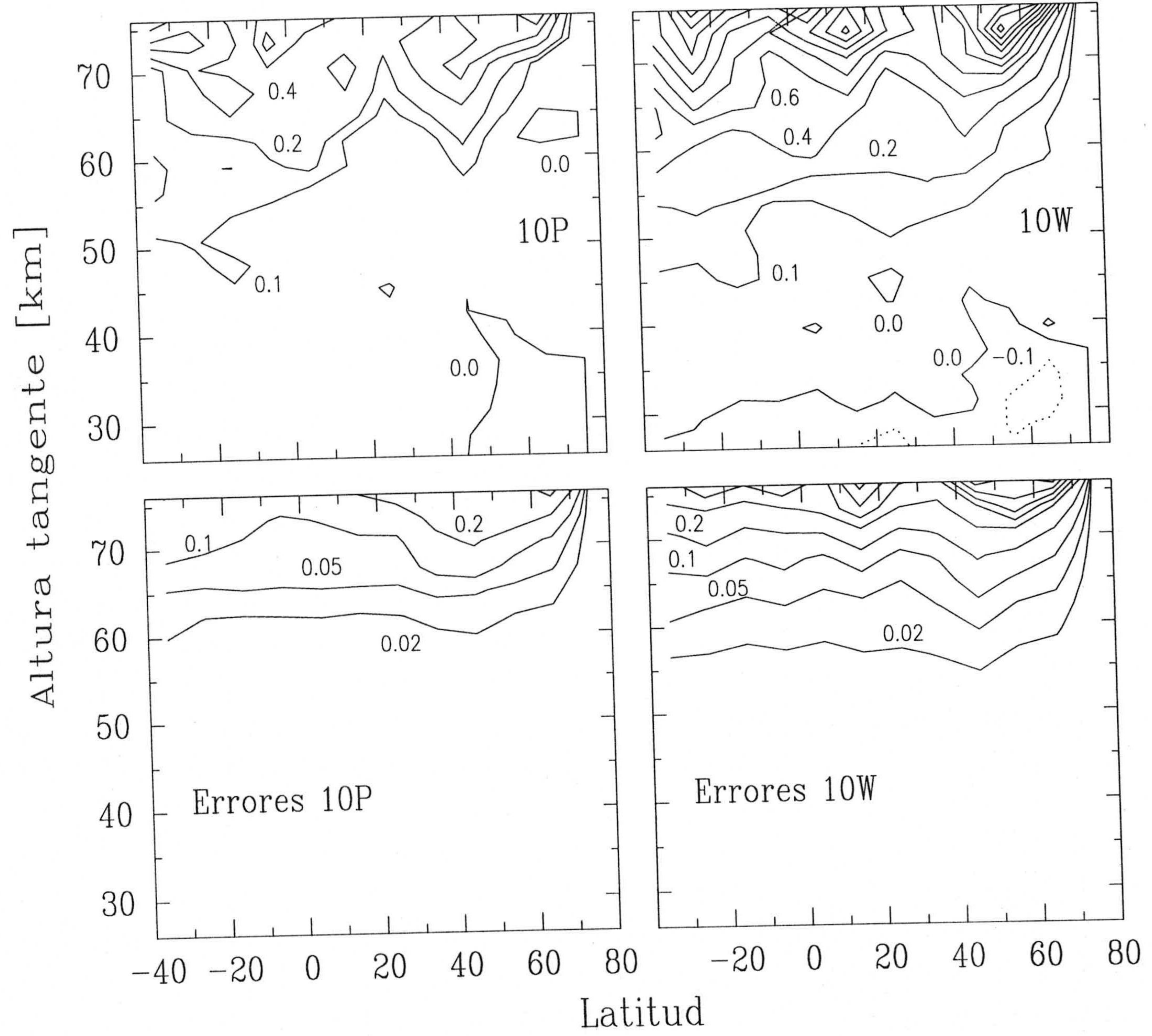
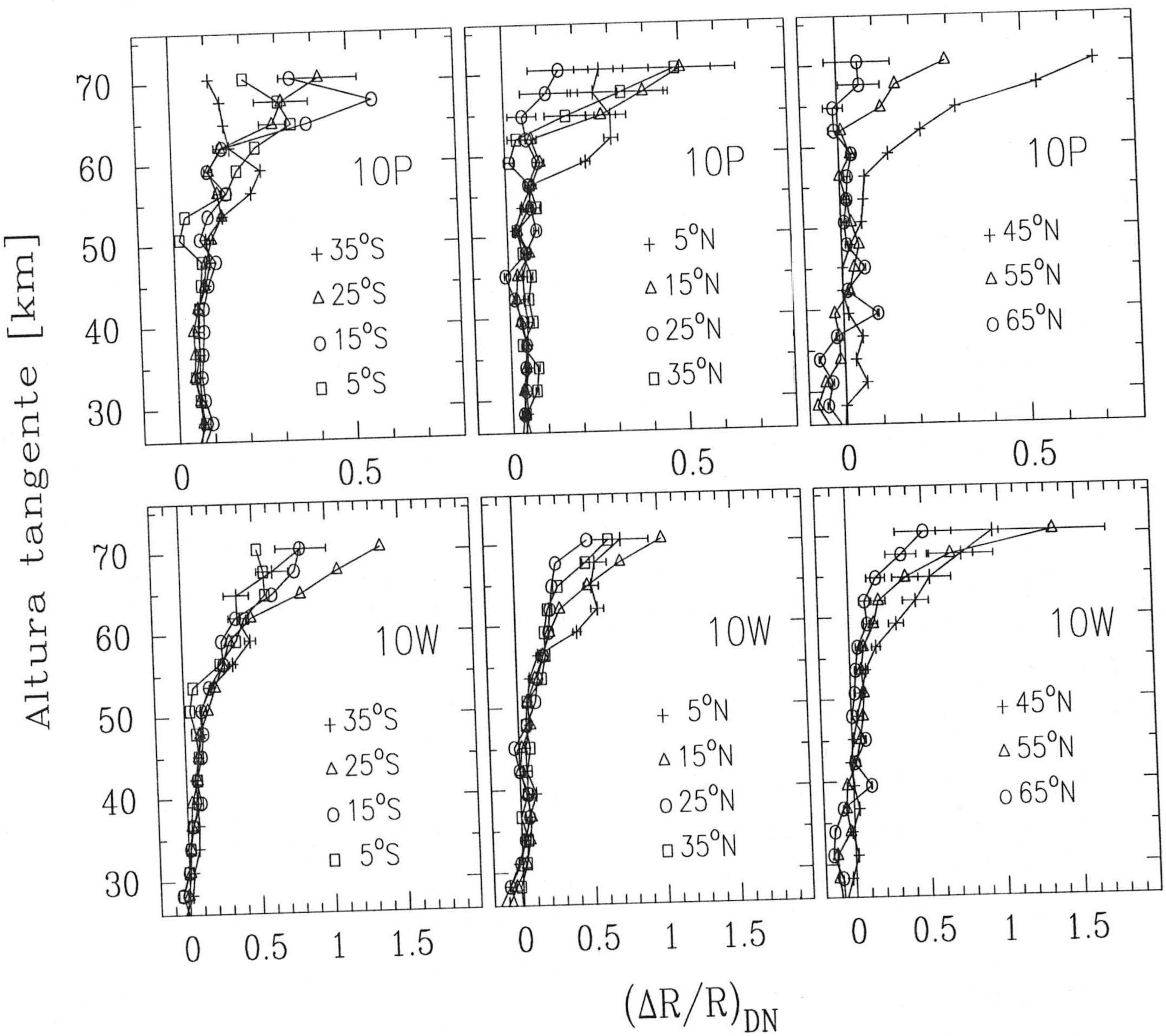
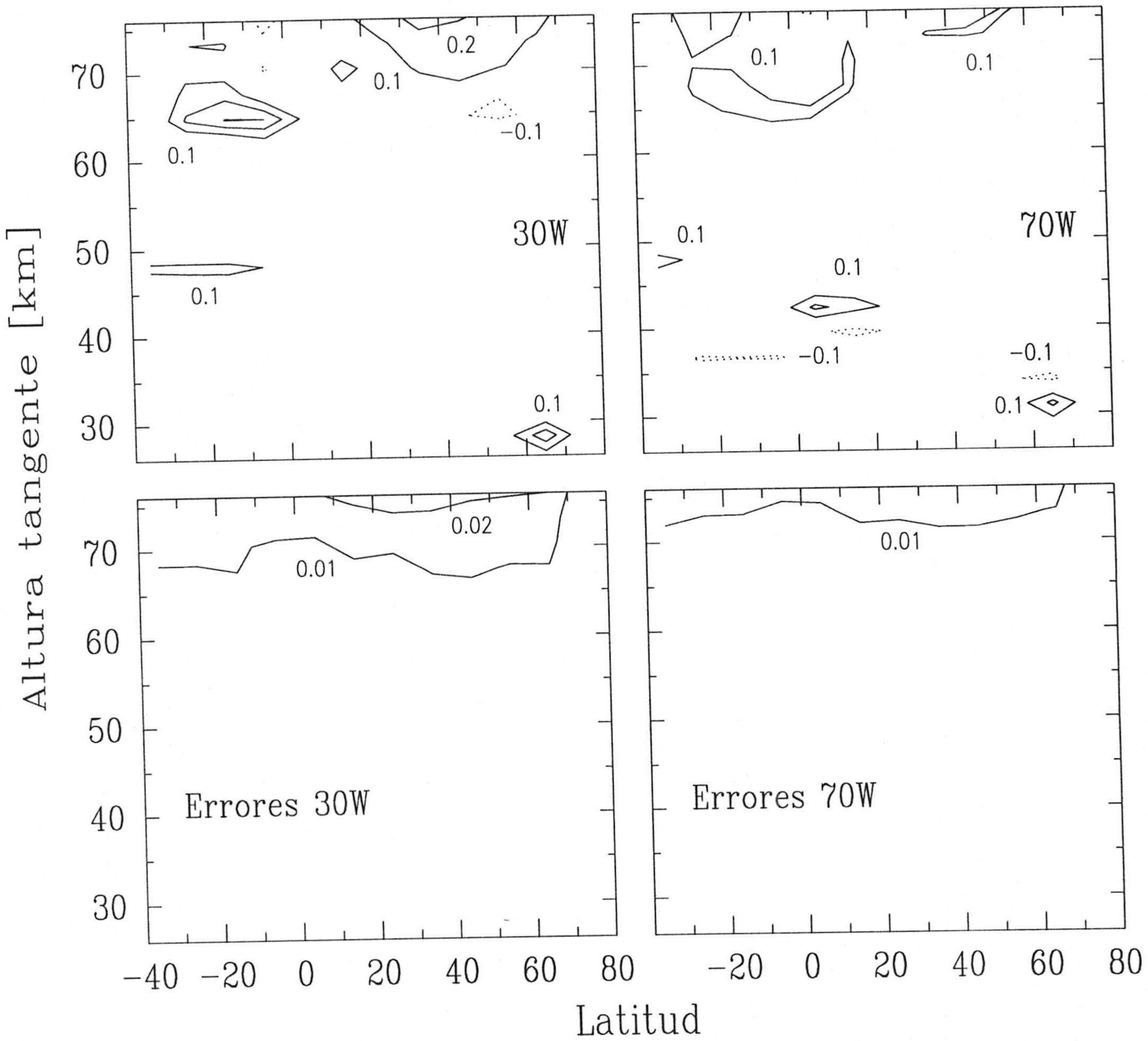


Figura 2.11: Distribución en altura tangente y latitud de las diferencias entre las medias zonales de las radiancias medidas de día y de noche en los canales del H<sub>2</sub>O de ISAMS, expresadas en relación a las radiancias nocturnas, para el día UARS 120 (9-Enero-1992). En las gráficas de la mitad superior se representan las diferencias de cada canal y en las de la mitad inferior los errores correspondientes a cada uno.



**Figura 2.12:** Perfiles de las diferencias representadas en la Figura 2.11, extraídos para las latitudes centrales de los intervalos considerados en el promediado zonal. En las gráficas de la mitad superior se representan las diferencias del canal 10P y en las de la mitad inferior las del canal 10W. Sólo se representan los errores en algunos casos representativos.



**Figura 2.13:** Distribución en altura tangente y latitud de las diferencias entre las medias zonales de las radiancias medidas de día y de noche, expresadas en relación a las radiancias nocturnas, para el día UARS 120 (9-Enero-1992), en los canales de CO<sub>2</sub> de ISAMS que se utilizan para obtener, por inversión de radiancias, las medidas de temperatura de ISAMS.

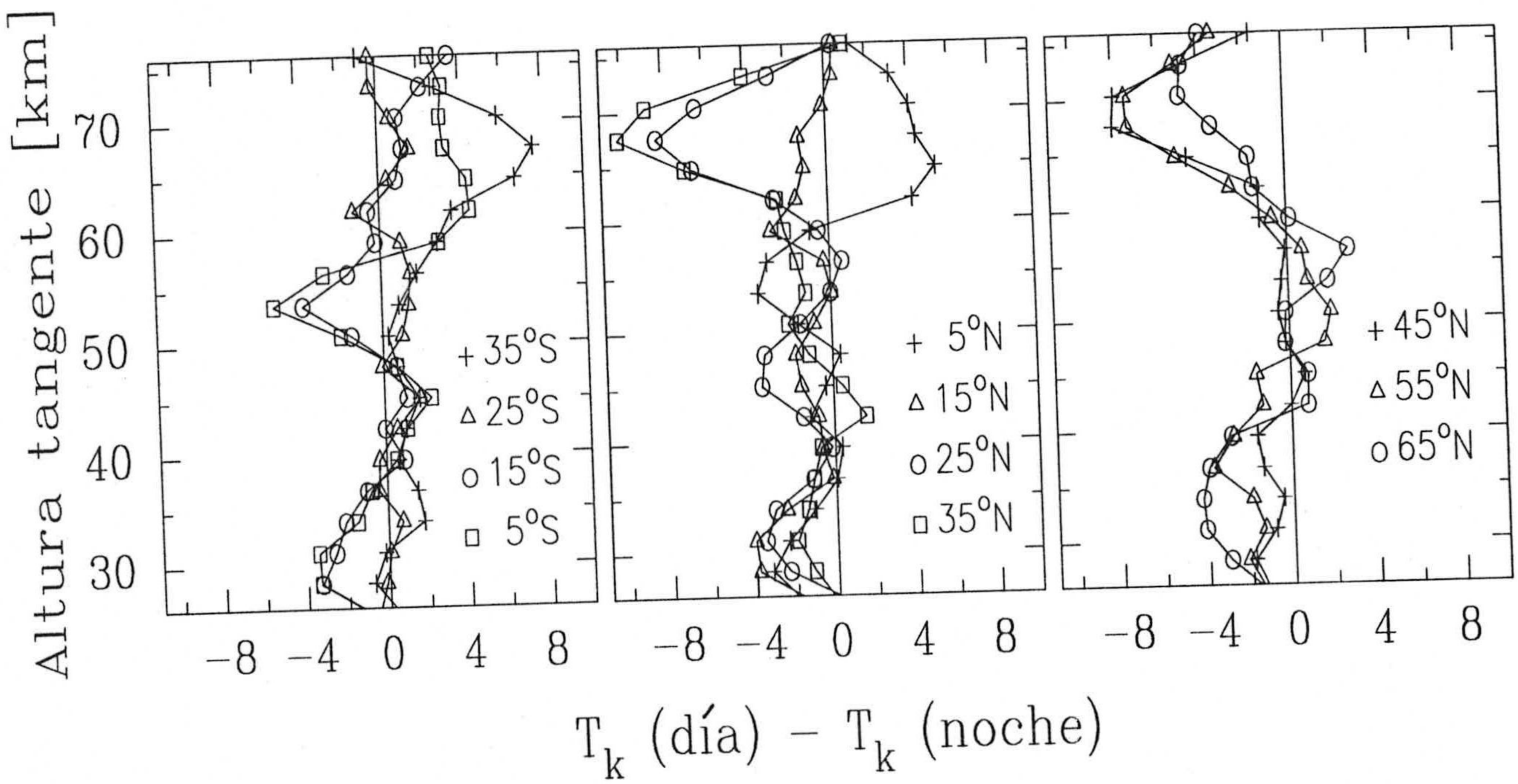


Figura 2.14: Perfiles de las diferencias entre las medias zonales de las temperaturas medidas de día y de noche, para el día UARS 120 (9-Enero-1992), extraídos para las latitudes centrales de los intervalos considerados en el promedio zonal.

### 2.4.3 Caracterización de los efectos de NETL en las radiancias del H<sub>2</sub>O.

Hemos visto que podemos aislar los efectos de NETL que afectan a las radiancias diurnas del H<sub>2</sub>O medidas por ISAMS considerando las diferencias entre las radiancias medidas y las radiancias térmicas calculadas durante el día:

$$(\Delta R/R)_{NETL} = \frac{Rad_{med}(día) - Rad_{LTE}(día)}{Rad_{LTE}(día)} \quad (2.2)$$

donde  $Rad_{med}(día)$  son las radiancias medidas durante el día y  $Rad_{LTE}(día)$  las calculadas en condiciones de LTE, que llamamos radiancias térmicas.

Las radiancias térmicas las obtenemos a partir de la temperatura medida durante el día por ISAMS y la concentración de H<sub>2</sub>O derivada de las radiancias nocturnas. Dada la larga vida media fotoquímica del H<sub>2</sub>O, el suponer que la concentración de H<sub>2</sub>O nocturna coincide con la diurna introduce errores muy pequeños. No obstante, como veremos más adelante, hemos elegido un conjunto de datos de tal manera que minimice las posibles diferencias día-noche en la concentración de H<sub>2</sub>O.

Como mencionamos en el Apartado 2.3, es posible que las concentraciones de H<sub>2</sub>O nocturnas medidas por ISAMS estén afectadas por el NETL por encima de unos 57 km. Existen medidas de H<sub>2</sub>O obtenidas por otros instrumentos que no se ven afectadas por el NETL, como es el caso de los mencionados MLS o HALOE, a bordo del mismo satélite UARS, o ATMOS, a bordo del "Space Shuttle" (véase el Apartado 2.3). Sin embargo, las medidas de H<sub>2</sub>O de MLS llegan sólo hasta 60 km, además de tener una peor resolución en alturas (5 km) que las de ISAMS (Lahoz y col., 1996). Las medidas de H<sub>2</sub>O de HALOE (Harries y col., 1996) sí llegan hasta 70 km aunque, como vimos, sus valores son sistemáticamente menores que los que proporciona ISAMS. Por su parte, las medidas de ATMOS están realizadas para días muy concretos y son siempre menores que las de ISAMS por encima de 0.3 mb (unos 57 km) y por debajo de 1 mb (unos 48 km). Lo que nos interesa es calcular unas radiancias térmicas para compararlas con las radiancias diurnas medidas calculando las diferencias  $(\Delta R/R)_{NETL}$ . Si utilizásemos las concentraciones de H<sub>2</sub>O medidas por HALOE o por ATMOS, podríamos introducir un sesgo en las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  que sería debido a esas diferencias sistemáticas de la concentración medida por encima de 57 km, en lugar de a efectos de NETL en las radiancias diurnas. Por consiguiente, utilizamos la concentración de H<sub>2</sub>O medida por ISAMS en el cálculo de las radiancias térmicas diurnas. No obstante, puesto que existe la posibilidad de que estemos utilizando unos perfiles de concentración de H<sub>2</sub>O

que estén ligeramente sobreestimados por encima de unos 57 km, examinamos más adelante la consecuencia que esta posible sobreestimación tendría sobre las diferencias  $(\Delta R/R)_{NETL}$ .

Las temperaturas cinéticas diurnas se obtienen a partir de la inversión de las radiancias diurnas del canal de CO<sub>2</sub> de ISAMS. Las concentraciones de H<sub>2</sub>O nocturnas se obtienen invirtiendo las radiancias de H<sub>2</sub>O de noche de ISAMS. Para este análisis de los efectos de NETL, utilizamos el esquema de inversión de radiancias de ISAMS (Dudhia, 1990b; Marks, 1991) de una manera particularizada a nuestro estudio. Como vimos en el Apartado 2.3, la inversión de radiancias 10P da valores de la concentración de H<sub>2</sub>O que no son muy válidos para describir la atmósfera, debido a la incertidumbre en la composición del gas en la célula de presión modulada. Puesto que estamos interesados en obtener diferencias de radiancias del tipo  $(\Delta R/R)_{NETL}$ , nuestro interés no es tanto utilizar unas concentraciones de H<sub>2</sub>O que sean representativas de la atmósfera, sino aquellas que reproduzcan mejor las radiancias medidas en condiciones nocturnas. Por otra parte, el efecto de la incertidumbre en la composición del gas en la célula sobre la inversión de las radiancias nocturnas en las concentraciones de H<sub>2</sub>O se cancela al calcular nuevamente radiancias a partir del H<sub>2</sub>O obtenido. Por lo tanto, con objeto de minimizar en lo posible la influencia de esta incertidumbre en nuestro estudio utilizamos en el cálculo de las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  las concentraciones nocturnas de H<sub>2</sub>O derivadas de los canales 10P y 10W, según corresponda. Asimismo, puesto que el objetivo es reproducir las radiancias lo mejor posible, extendemos el límite superior de la inversión hasta 70 km aproximadamente.

El cálculo de radiancias en ETL que proporciona las radiancias térmicas diurnas lo hemos realizado utilizando el código de cálculo de radiancias de ISAMS (Dudhia, 1990a; 1991). La utilización de este código fue motivada fundamentalmente porque es el que se utiliza tanto en la inversión de las concentraciones de H<sub>2</sub>O nocturnas como en la inversión de las temperaturas diurnas. De esta forma evitamos la presencia de posibles diferencias día-noche introducidas por el uso de distintos códigos de radiancias.

A continuación analizamos los efectos de NETL en forma de diferencias  $(\Delta R/R)_{NETL}$  (véase la Ecuación 2.2), tratando de encontrar los procesos físicos con los que están relacionados. Para ello analizamos su variación con distintos parámetros de la atmósfera, como el ángulo cenital solar,  $\chi$ , y la temperatura cinética. Como veremos en el Capítulo 3, la absorción de radiación solar es uno de los principales mecanismos respon-

sables de los efectos de NETL. Así pues, buscamos una correlación de las diferencias de NETL con la iluminación solar.

Para realizar este estudio elegimos una muestra de datos en la que tratamos de evitar en lo posible el efecto de otros parámetros. Así, centramos el análisis en unas latitudes fijas y un periodo de tiempo no demasiado largo con objeto de evitar variaciones estacionales en parámetros atmosféricos que pudieran reflejarse en las diferencias de radiancias de la muestra. Seleccionando las medidas en torno al ecuador minimizamos la variación de los parámetros más importantes: por un lado, la variación de la concentración de H<sub>2</sub>O con el tiempo es mucho menor en torno al ecuador; además, en estas latitudes es despreciable la variación de la concentración de O<sub>3</sub> en la mesosfera (que, como veremos en el Capítulo 3, afecta al NETL del vapor de agua). Finalmente, al promediar los datos compensamos los posibles efectos de mareas térmicas.

Además, lógicamente, necesitamos contar con una variación del ángulo cenital solar a lo largo de la muestra lo más amplia posible. Durante un mismo día ISAMS mide en un amplio rango de latitudes, a cada una de las cuales corresponde un ángulo cenital solar determinado. Indicamos anteriormente que la órbita del satélite UARS es tal que durante un mismo día la hora local del punto tangente observado es aproximadamente constante con la latitud, variando en 12 horas según se trate de la fase ascendente o descendente (véase la variación de la hora local con la latitud representada en las Figuras 2.15 y 2.16). Esto conduce a que los ángulos cenitales correspondientes a los puntos tangentes observados de una misma franja estrecha de latitud se agrupen cada día en dos valores medios con unos pocos grados de dispersión en torno a cada uno de ellos. Por lo general, el valor menor de  $\chi$  corresponde a condiciones diurnas (inferior a 90°) y el mayor a condiciones nocturnas (superior a 90°).

Para este estudio hemos seleccionado dos periodos de 15 días consecutivos cada uno, que están ambos próximos en el tiempo, y a lo largo de los cuales la distribución zonal del ángulo cenital con la latitud tiene una evolución muy parecida que es casi simétrica en el total de los dos periodos. En las Figuras 2.15 y 2.16 representamos la evolución de esta distribución del ángulo cenital solar con la latitud durante los dos periodos considerados. Puesto que, como hemos mencionado, escogemos las medidas en una franja de latitud de 20° de anchura en torno al ecuador, nos interesa la variación del ángulo cenital solar en esa región. Para el día UARS 86 (6 de Diciembre de 1991), el ángulo cenital en las latitudes entre 10°S y 10°N tiene valores diurnos comprendidos



entre 28° y 33°. Estos valores van aumentando con el paso de los días hasta que para el día UARS 100 (20 de Diciembre de 1991) están entre 89° y 90°. Durante los días siguientes el valor menor del ángulo cenital solar en torno al ecuador supera siempre los 90° y, por tanto, no existen medidas diurnas hasta que para el día UARS 110 (30 de Diciembre de 1991) se vuelve a alcanzar en torno al ecuador un valor del ángulo cenital entre 89° y 90°. A partir de entonces, y hasta el día UARS 124 (13 de Enero de 1991), disminuyen los ángulos cenitales solares diurnos de manera casi simétrica al periodo anterior. De este modo, al escoger las medidas en condiciones diurnas para los dos periodos de días (del 86 al 100 y del 110 al 124) en una franja de latitud entre 10°S y 10°N, disponemos de una muestra para la que el ángulo cenital solar es muy variado pero el resto de las condiciones atmosféricas son bastante parecidas.

Como mencionamos anteriormente, calculamos la radiancia térmica diurna o, lo que es lo mismo, la radiancia diurna esperable en condiciones de Equilibrio Termodinámico Local (ETL), mediante el código de cálculo de radiancias de ISAMS (Dudhia, 1990a; 1991), utilizando la concentración de H<sub>2</sub>O nocturna y la temperatura diurna de ISAMS. De nuevo, la no correspondencia geográfica de los perfiles medidos de día y de noche hace preciso el uso de medias zonales de la temperatura diurna y la concentración de H<sub>2</sub>O nocturna. Por lo tanto, calculamos perfiles de radiancias en ETL utilizando perfiles de temperatura diurna y concentración de H<sub>2</sub>O nocturna extraídos de medias zonales en el nivel 2, que es el que proporciona la temperatura y la concentración de H<sub>2</sub>O. Las medias zonales que utilizamos en este caso están centradas en las latitudes de 8°S, 4°S, el ecuador, 4°N y 8°N. Tras el promedio, disponemos de un total de 147 perfiles diferentes de la temperatura diurna, para todos los días y latitudes escogidas, y de otros tantos de la concentración de H<sub>2</sub>O nocturna correspondientes a los mismos días y latitudes.

Una vez calculado el perfil de emisión térmica resultante en cada caso, promediamos del mismo modo descrito las medidas de radiancias del nivel 2 para obtener el correspondiente perfil de la radiancia diurna medida. A partir de estos dos perfiles obtenemos las diferencias  $(\Delta R/R)_{NETL}$  con las que representamos los efectos de NETL para cada día en cada una de las cinco latitudes escogidas (a excepción de los días UARS 100 y 110, para los que no existen medidas diurnas en todas las latitudes). Como hemos visto anteriormente, las medidas diurnas correspondientes a una latitud determinada están efectuadas cada día bajo condiciones de iluminación solar muy parecidas, de

manera que para cada día podemos utilizar un ángulo cenital solar medio  $\chi$  (con unos 3° de dispersión) en cada uno de los cinco intervalos de latitud en que se concentra la muestra. En definitiva, disponemos en total de 147 perfiles latitudinales de las diferencias  $(\Delta R/R)_{NETL}$ , a cada uno de los cuales le corresponde un valor de  $\chi$ .

Los errores de la temperatura cinética diurna y de la concentración de H<sub>2</sub>O nocturna utilizadas provienen fundamentalmente del promediado realizado en las medias zonales y se reflejan en el cálculo de la emisión térmica. Sin embargo, tras incluir dichos errores en el cálculo, los errores resultantes de las radiancias térmicas son inferiores a los correspondientes a las radiancias diurnas medidas. Por consiguiente, al hacer las diferencias relativas  $(\Delta R/R)_{NETL}$  entre las radiancias medidas y las radiancias térmicas calculadas, despreciamos los errores en estas últimas. No obstante, como mencionamos más adelante, para caracterizar las diferencias de radiancias debidas al NETL vamos a promediar de nuevo los perfiles de estas  $(\Delta R/R)_{NETL}$  agrupándolos según la magnitud física a analizar. Los errores individuales de las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  pierden así en parte su significado, puesto que siempre resulta más importante la desviación estándar en torno al valor medio de las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  que el error de cada perfil individual. Igual sucede al promediar los perfiles de temperatura cinética. De este modo, los errores que consideramos en esta caracterización son los más grandes, es decir, los correspondientes a la desviación estándar en torno a los valores medios de los perfiles, ya sean de diferencias relativas de radiancia como de temperaturas cinéticas.

Una vez calculados para ambos canales los efectos de NETL y expresados en forma de perfiles de las diferencias relativas  $(\Delta R/R)_{NETL}$ , promediamos dichos perfiles en los siguientes intervalos de  $\chi$ : 0°– 60°; 60°– 70°; 70°– 80°; 80°– 85° y 85°– 90°. El espaciado en  $\chi$  lo hemos tomado de acuerdo con la variación de la población del nivel excitado con el ángulo cenital solar  $\chi$ , esto es, aproximadamente como  $\sqrt{\cos(\chi)}$  (López-Puertas y Zaragoza, 1993). En este primer análisis unidimensional de los perfiles de  $(\Delta R/R)_{NETL}$ , se obtiene una dispersión en torno a los perfiles medios mucho mayor que la diferencia entre los perfiles medios correspondientes a diferentes intervalos de  $\chi$ , tanto en el canal 10P como en el 10W. Esto indica que los fenómenos de NETL en estos canales no pueden relacionarse únicamente con el ángulo cenital solar y deben existir otras magnitudes con las cuales la dependencia sea más fuerte.

Examinando el resto de las condiciones físicas de los perfiles dentro de cada intervalo de  $\chi$ , encontramos una fuerte dependencia con el perfil de temperatura cinética,

particularmente en la mesosfera. Es conveniente entonces realizar un análisis bidimensional en el que se estudie la variación de las diferencias de radiancias debidas al NETL tanto en función del ángulo cenital solar como en función de la temperatura cinética en la mesosfera. Así pues, calculamos de nuevo promedios de las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  en los mismos intervalos de  $\chi$  y, además, en subgrupos según el perfil de temperatura. Desafortunadamente, el perfil de temperatura es difícilmente parametrizable. Al comparar unos perfiles de temperatura con otros, las diferencias entre ellos varían según la altura que se considere. Hemos buscado que la temperatura cinética tenga valores similares y también una variación parecida con la altura en todos los perfiles agrupados. Puesto que los efectos de NETL aparecen por encima de unos 55 km, el criterio para seleccionar los perfiles de temperatura y agruparlos atiende fundamentalmente a los valores por encima de esta altura. Una vez clasificados los perfiles de  $(\Delta R/R)_{NETL}$  correspondientes a cada intervalo de  $\chi$  en subgrupos según la temperatura mesosférica, calculamos el perfil de temperatura promedio que representa a cada subgrupo, asignándole un número del 1 al 6 en orden creciente con el valor de la temperatura en torno a los 65 km. Esto permite comparar subgrupos de temperatura similares en diferentes intervalos de  $\chi$ . En la Tabla 2.4.3 mostramos cómo se distribuyen los perfiles de diferencias de radiancias de la muestra en los 5 intervalos de  $\chi$  y los 6 de temperatura considerados.

**Tabla 2.1:** Número de perfiles de  $(\Delta R/R)_{NETL}$  de la muestra considerada en cada intervalo de ángulo cenital y subgrupo de temperatura mesosférica.

	T 1	T 2	T 3	T 4	T 5	T 6
0°– 60°	6	18	18	19	7	9
60°– 70°	–	4	5	6	–	–
70°– 80°	–	5	6	9	2	–
80°– 85°	–	3	4	4	–	–
85°– 90°	–	–	8	4	4	–

Analizando las diferencias  $(\Delta R/R)_{NETL}$  mediante este nuevo esquema, reducimos considerablemente la dispersión en los dos canales. La comparación de las diferencias relativas de radiancias correspondientes a los distintos subgrupos de temperatura dentro de cada intervalo de  $\chi$  muestra que es en realidad la temperatura cinética la

principal magnitud con la que varían los fenómenos de NETL. En las Figuras 2.17, 2.18, 2.19, 2.20 y 2.21 se pone de manifiesto la fuerte dependencia del NETL con la temperatura cinética. Vemos cómo para casos de igual  $\chi$  las diferencias de NETL varían con el perfil de temperatura. Nótese que esta variación tiene el mismo comportamiento en ambos canales, lo cual da mayor consistencia a la relación encontrada entre  $(\Delta R/R)_{NETL}$  y la temperatura cinética. En la Figura 2.17 se comparan tres perfiles de  $(\Delta R/R)_{NETL}$  para un mismo intervalo de  $\chi$  ( $0^\circ$ – $60^\circ$ ) y distintos subgrupos de temperatura mesoférica (los perfiles de temperatura cinética representativos de cada uno de estos tres casos se representan en la gráfica “b”). En las regiones inferiores las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  son prácticamente nulas dentro de las barras de error. No son completamente nulas porque reflejan efectos de segundo orden como posibles errores en la concentración de H<sub>2</sub>O y en las temperaturas diurnas consideradas en el cálculo de la radiancia térmica, así como la no cancelación exacta del efecto de la célula sobre el cálculo de radiancias. No obstante, estos efectos de segundo orden son muy pequeños en comparación con las diferencias de radiancias debidas al NETL y, por tanto, no restan validez a los resultados que hemos obtenido. Las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  empiezan a ser significativas a partir de unos 55 km y son mucho mayores en el canal 10W (gráfica “c”) que en el 10P (gráfica “a”). Es evidente además que, en ambos canales, cuanto menor es la temperatura cinética en la mesosfera (por encima de unos 60 km), mayores son los efectos de NETL.

Las Figuras 2.18, 2.19, 2.20 y 2.21 muestran un análisis similar realizado para los intervalos de  $\chi$ :  $60^\circ$ – $70^\circ$ ,  $70^\circ$ – $80^\circ$ ,  $80^\circ$ – $85^\circ$  y  $85^\circ$ – $90^\circ$  respectivamente. En todos los casos la influencia de la temperatura en las alturas a las que aparecen las desviaciones respecto del ETL es la misma: cuanto menor es aquella, mayores son las diferencias de NETL. De nuevo el comportamiento es análogo en ambos canales. Nótese que las mayores  $(\Delta R/R)_{NETL}$  para los casos “T 1” y “T 2” de la Figura 2.17 respecto del resto de los casos de las demás figuras no se deben tanto a que  $\chi$  es pequeño (máxima iluminación solar) como a que las temperaturas mesoféricas son muy frías (“T 1” es la temperatura mínima de todos los casos de la muestra).

La variación de los efectos de NETL con el ángulo cenital solar se presenta en detalle en las Figuras 2.22, 2.23, 2.24 y 2.25. En éstas se muestran las diferencias de NETL en casos en los que el perfil de temperatura es comparable y los ángulos cenitales solares están en distintos intervalos. Vemos que, fijada la temperatura cinética, no se detecta una dependencia significativa de las diferencias de radiancias debidas al NETL con la

variación de  $\chi$ , ni en el canal 10P ni en el 10W. Acaso el análisis apunta hacia una pequeña variación, pues se aprecian  $(\Delta R/R)_{NETL}$  mayores para  $\chi$  entre 0° y 60° que para  $\chi$  entre 85° y 90° para casi todos los perfiles de temperatura, pero prácticamente en todos los casos las diferencias entre las distintas  $(\Delta R/R)_{NETL}$  están dentro de las barras de error de las  $(\Delta R/R)_{NETL}$ . De existir esta variación es, no obstante, mucho menos importante que la influencia de las pequeñas diferencias que aún subsisten en los perfiles de temperatura representativos, que hemos considerado similares, o que los efectos secundarios de otros parámetros que no hemos tenido en cuenta y que pueden estar interviniendo, como las concentraciones atmosféricas de H<sub>2</sub>O ó de O<sub>3</sub> por encima de 60 km (veremos en el Capítulo 3 que ambas concentraciones pueden tener una pequeña influencia sobre la desviación del ETL).

Anteriormente mencionamos que es posible que el aumento sistemático de las concentraciones nocturnas de H<sub>2</sub>O medidas por ISAMS respecto de las medidas por otros instrumentos por encima de unos 57 km (véase el Apartado 2.3) se deba a efectos de NETL. Así pues, vamos a estimar la influencia que tiene éstos sobre las diferencias de NETL  $(\Delta R/R)_{NETL}$  a partir de las diferencias entre la concentración de H<sub>2</sub>O de ISAMS y la de ATMOS. Esta última puede considerarse representativa de las diferencias entre ISAMS y los otros instrumentos (Goss-Custard y col., 1996). Para ello calculamos las radiancias térmicas en un caso (ecuador del día UARS 86) para el perfil de H<sub>2</sub>O de ISAMS y para otro perfil obtenido utilizando el de ATMOS por encima de 57 km y el de ISAMS por debajo de esta altura (véase las gráficas "a" y "b" de la Figura 2.9). En las gráficas "c" y "d" de dicha figura comparamos las diferencias  $(\Delta R/R)_{NETL}$  obtenidas con estos perfiles para cada canal.

Como puede apreciarse, el efecto de corregir el aumento sistemático de las concentraciones de H<sub>2</sub>O medidas por ISAMS es mucho menor, para ambos canales, que las variaciones que hemos analizado entre los distintos perfiles de las  $(\Delta R/R)_{NETL}$ . De esta manera, en el caso en que la concentración nocturna de H<sub>2</sub>O de ISAMS estuviese sobreestimada, los resultados de esta caracterización no se modificarían, sino que tan sólo se alteraría ligeramente el valor absoluto de las diferencias  $(\Delta R/R)_{NETL}$  en las cantidades mostradas en la Figura 2.26.

En el siguiente capítulo desarrollamos un modelo teórico que permita explicar las causas de estos efectos de NETL observados, su fuerte variación con la temperatura cinética y su débil dependencia con el ángulo cenital solar. Este modelo nos suministra

las poblaciones de NETL de los niveles vibracionales que dan lugar a las radiancias medidas por ISAMS. A partir de esas poblaciones, en un capítulo posterior, simulamos las medidas de ISAMS analizadas en este capítulo con objeto de determinar los procesos responsables de las radiancias medidas y de los efectos de NETL encontrados en ellas.

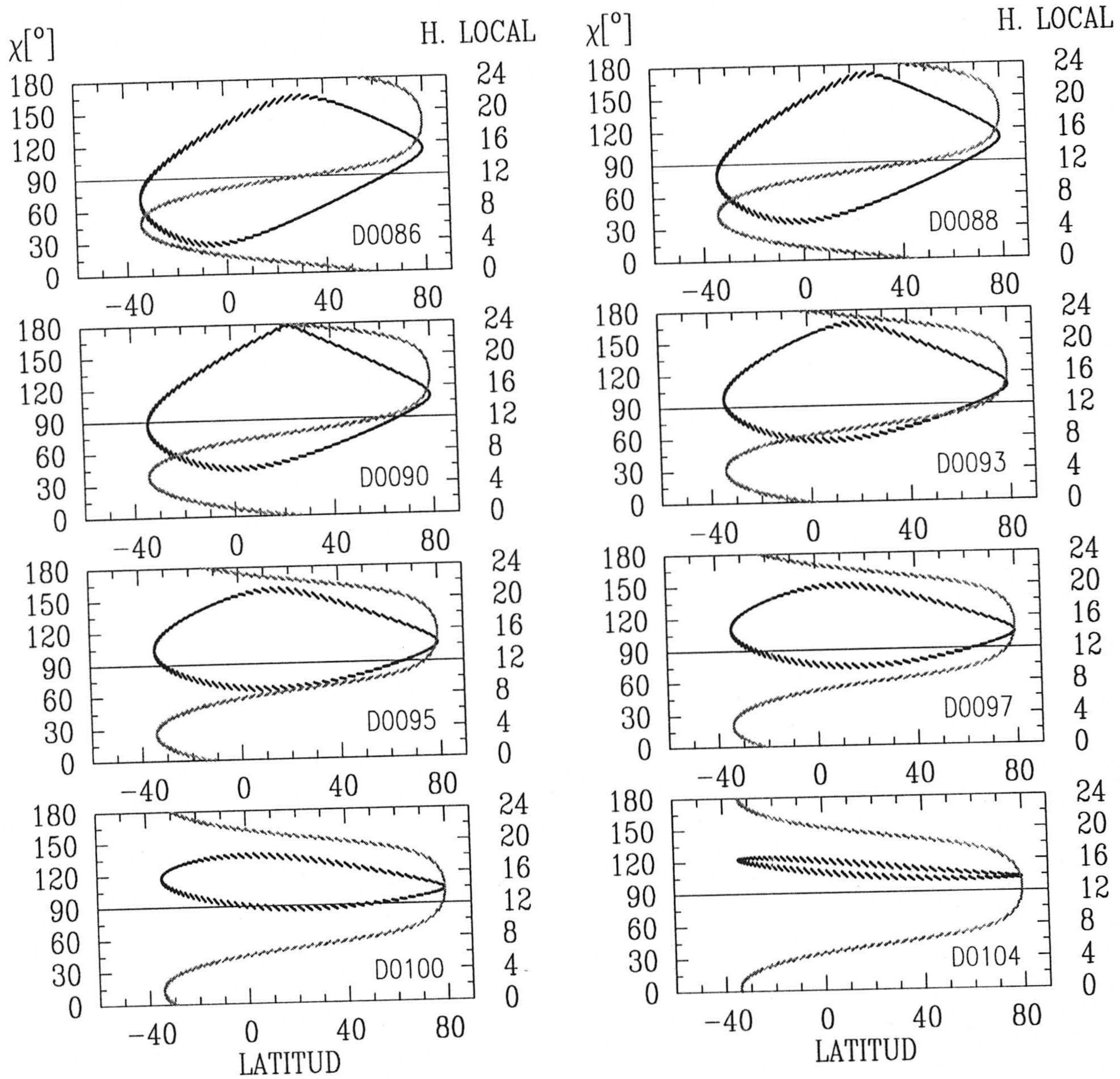


Figura 2.15: Evolución de la distribución del ángulo cenital solar ( $\chi$ ) con la latitud a lo largo de las sucesivas órbitas de un mismo día para el primero de los periodos escogidos en la caracterización de los efectos de NETL. En tono más claro se representa la variación de la hora local con la latitud.

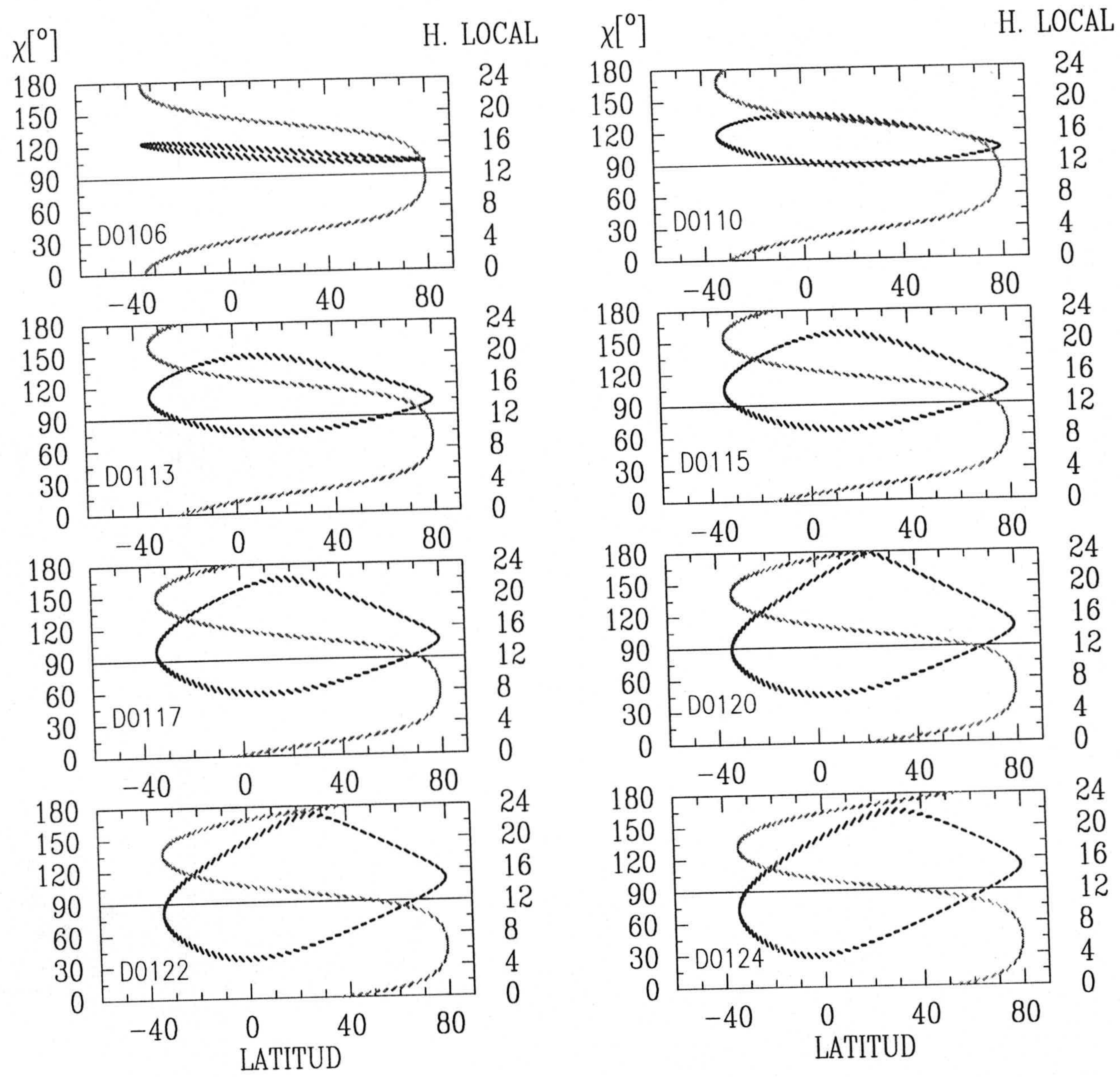


Figura 2.16: Evolución de la distribución del ángulo cenital solar ( $\chi$ ) con la latitud a lo largo de las sucesivas órbitas de un mismo día para el segundo de los periodos escogidos en la caracterización de los efectos de NETL. En tono más claro se representa la variación de la hora local con la latitud.



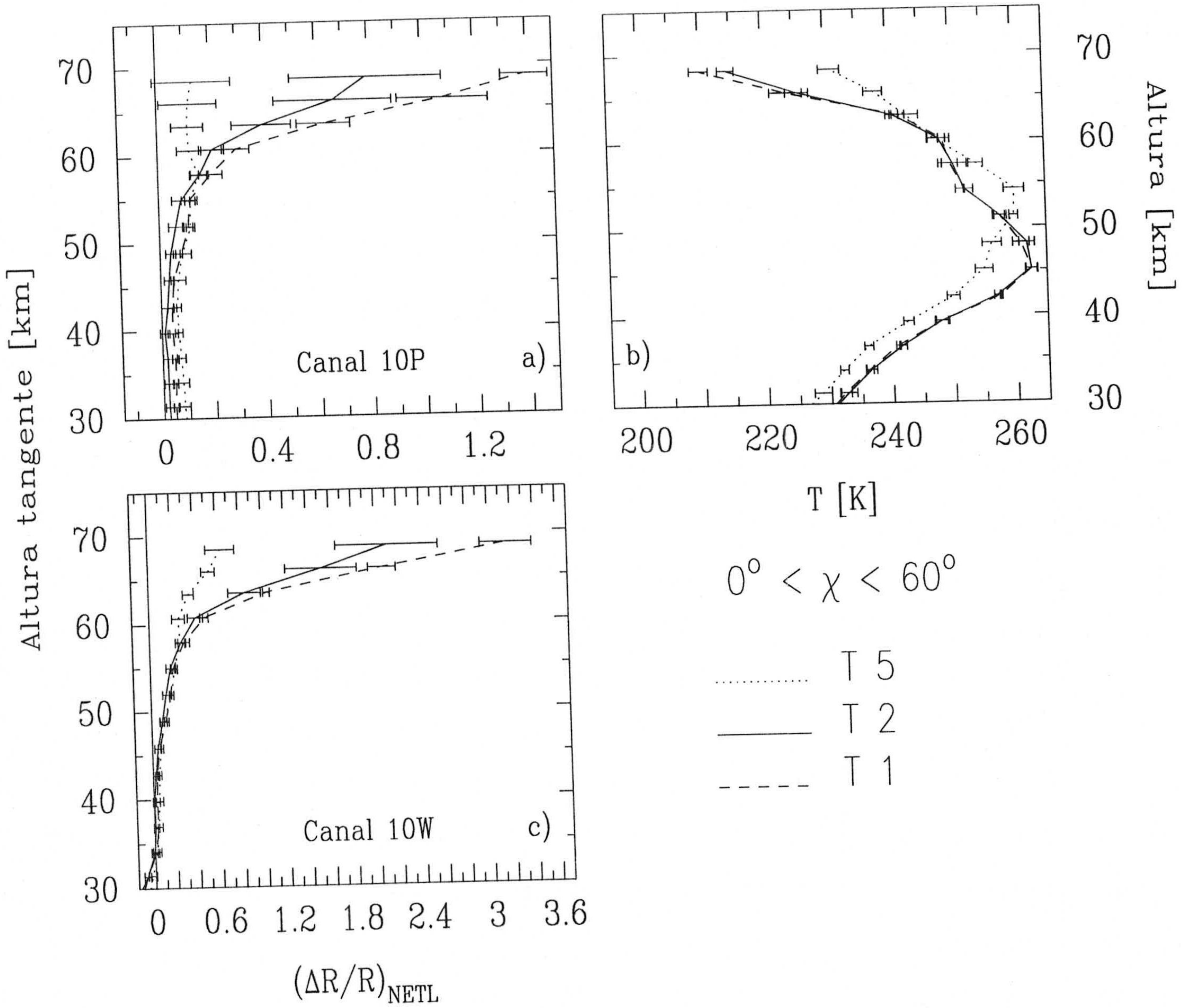


Figura 2.17: Variación de los efectos de NETL con la temperatura. Se representan las diferencias  $(\Delta R/R)_{NETL}$  promediadas para perfiles similares de temperatura en un intervalo de ángulo cenital solar ( $\chi$ ) entre  $0^\circ$  y  $60^\circ$  para los canales: a) 10P y c) 10W. En b) se muestran los perfiles de temperatura promedios que representan cada uno de los tres casos de temperatura estudiados.

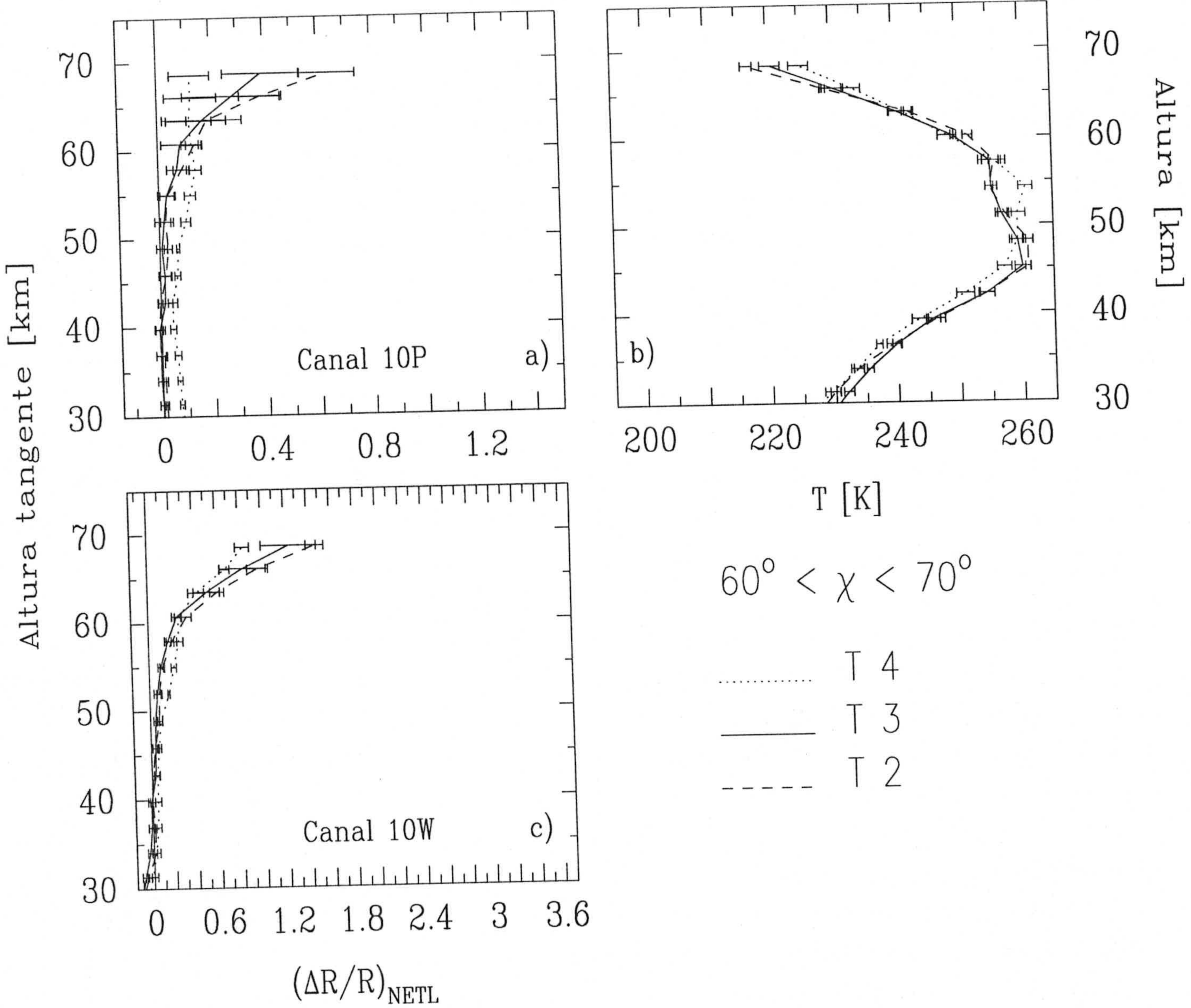


Figura 2.18: Similar a la Figura 2.17 para otros tres perfiles promedio de temperatura cinética en el intervalo de  $\chi$  entre  $60^\circ$  y  $70^\circ$ .

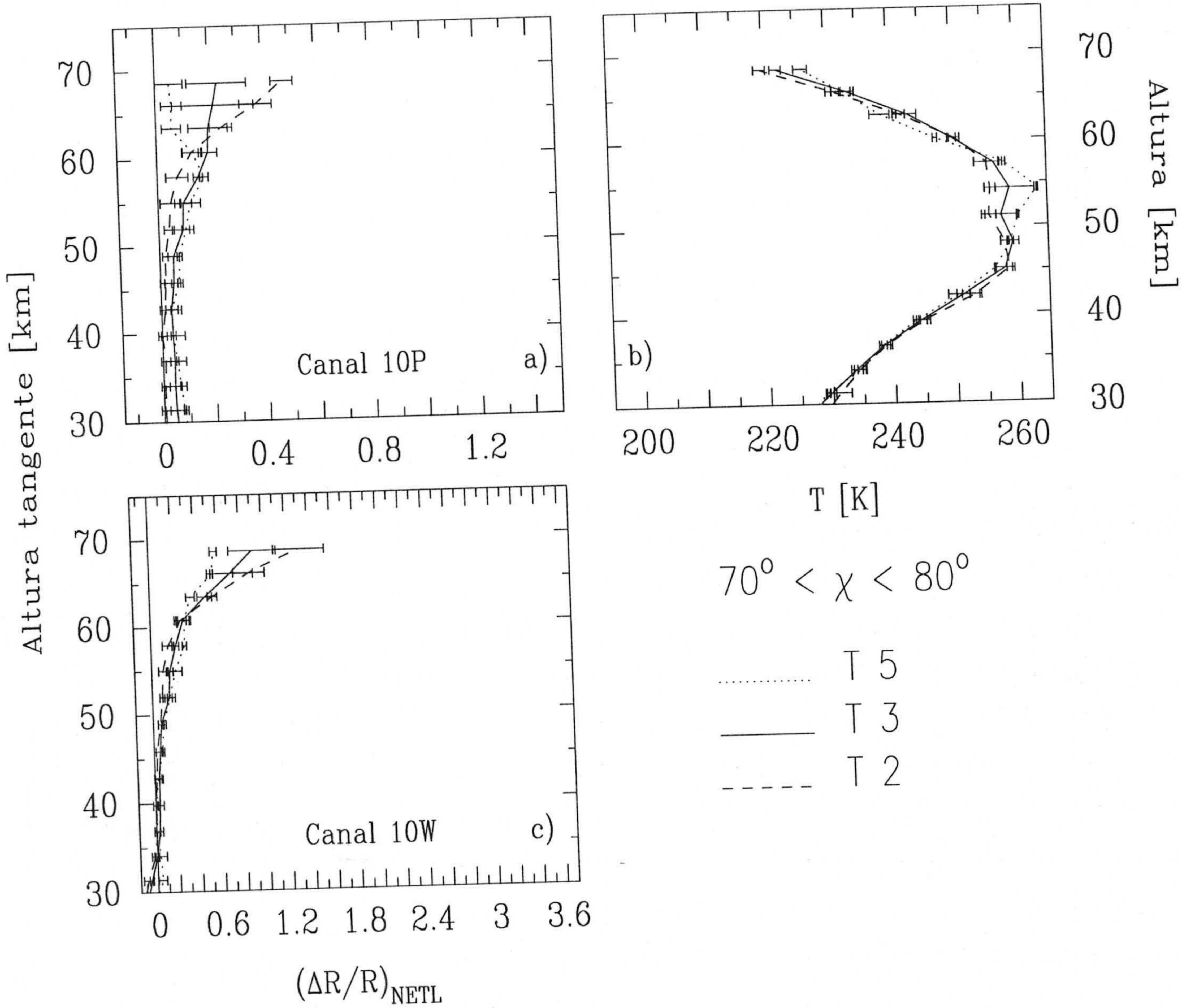


Figura 2.19: Similar a la Figura 2.17 para otros tres perfiles promedio de temperatura cinética en el intervalo de  $\chi$  entre  $70^\circ$  y  $80^\circ$ .

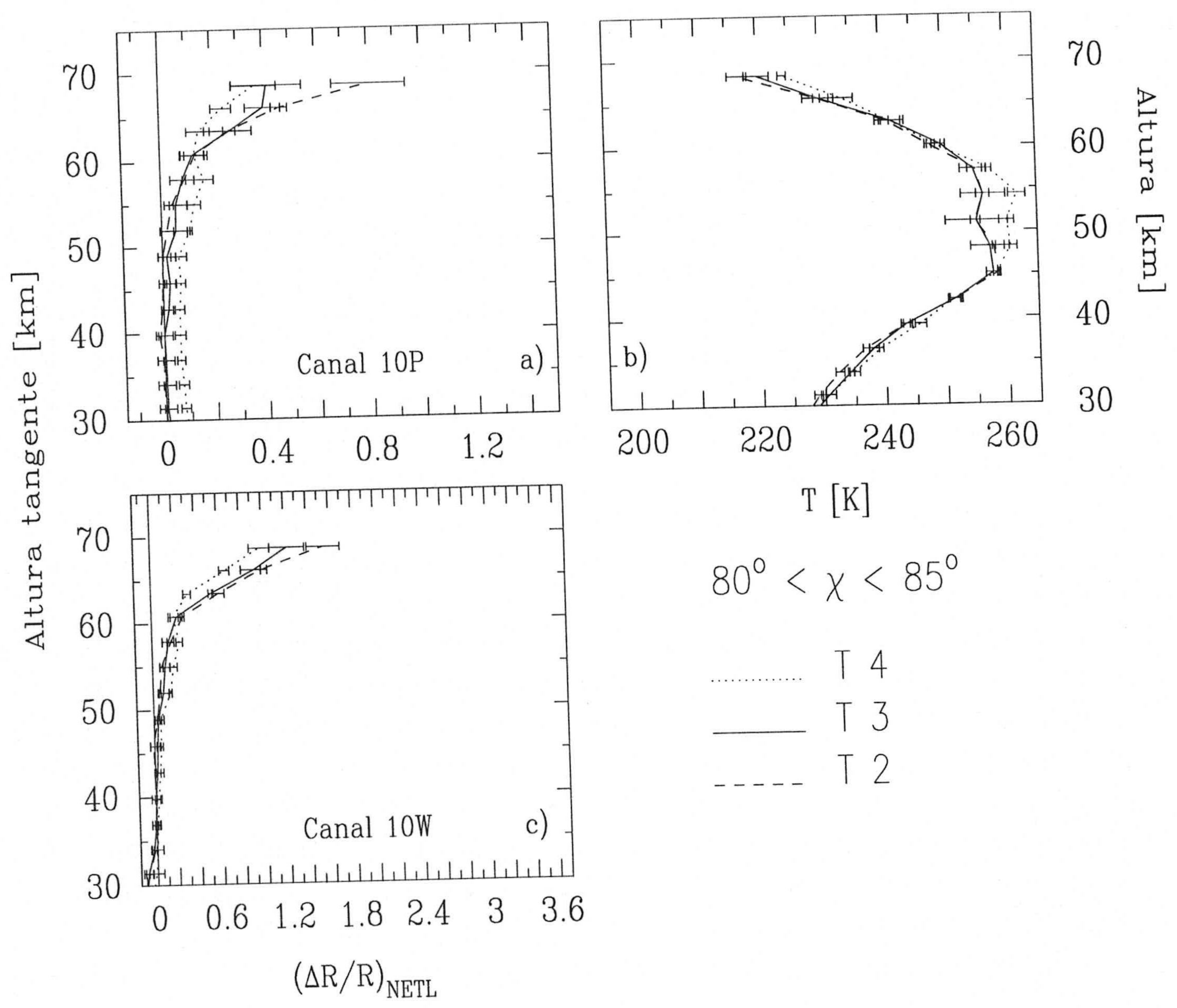


Figura 2.20: Similar a la Figura 2.17 para otros tres perfiles promedio de temperatura cinética en el intervalo de  $\chi$  entre  $80^\circ$  y  $85^\circ$ .

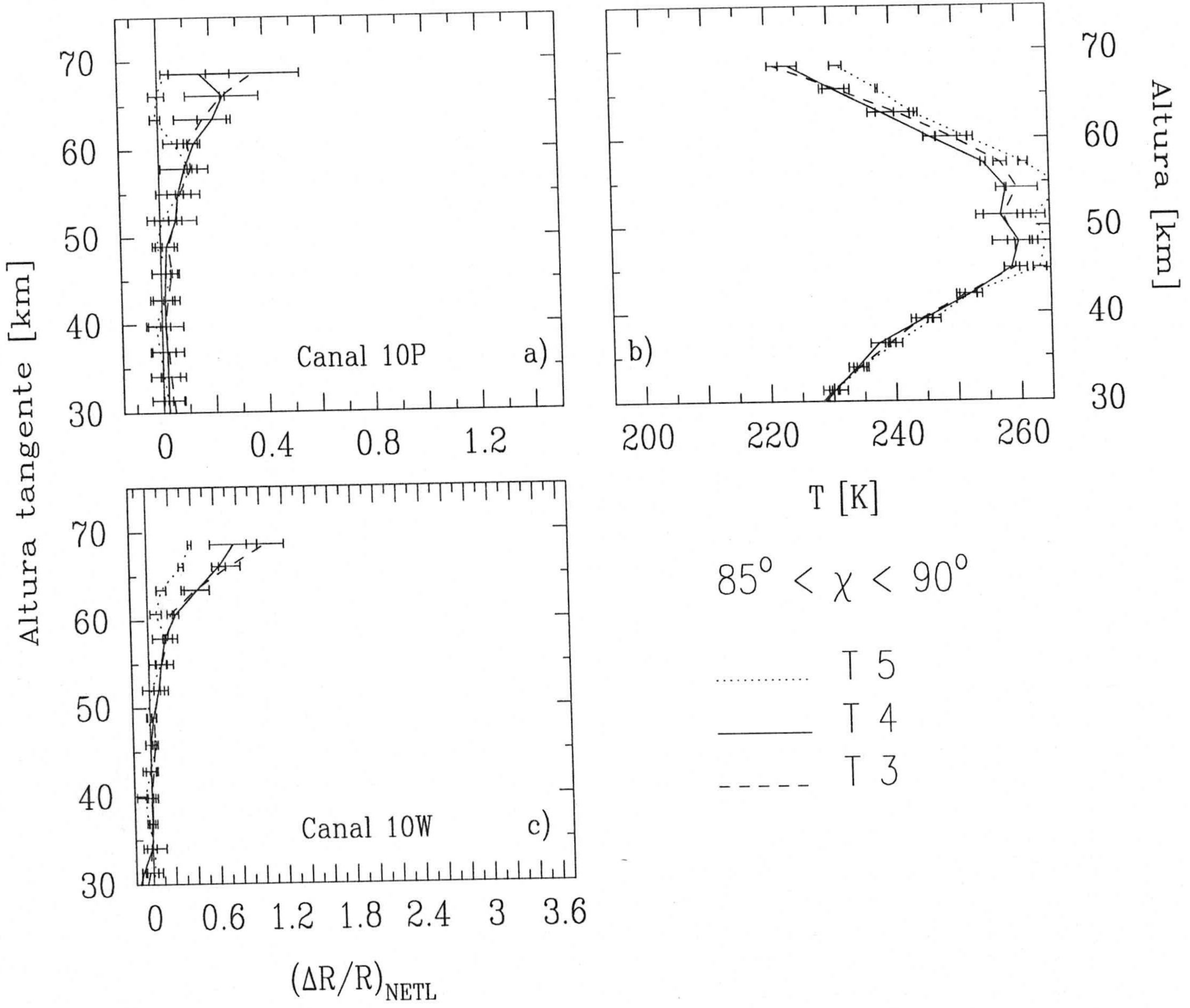
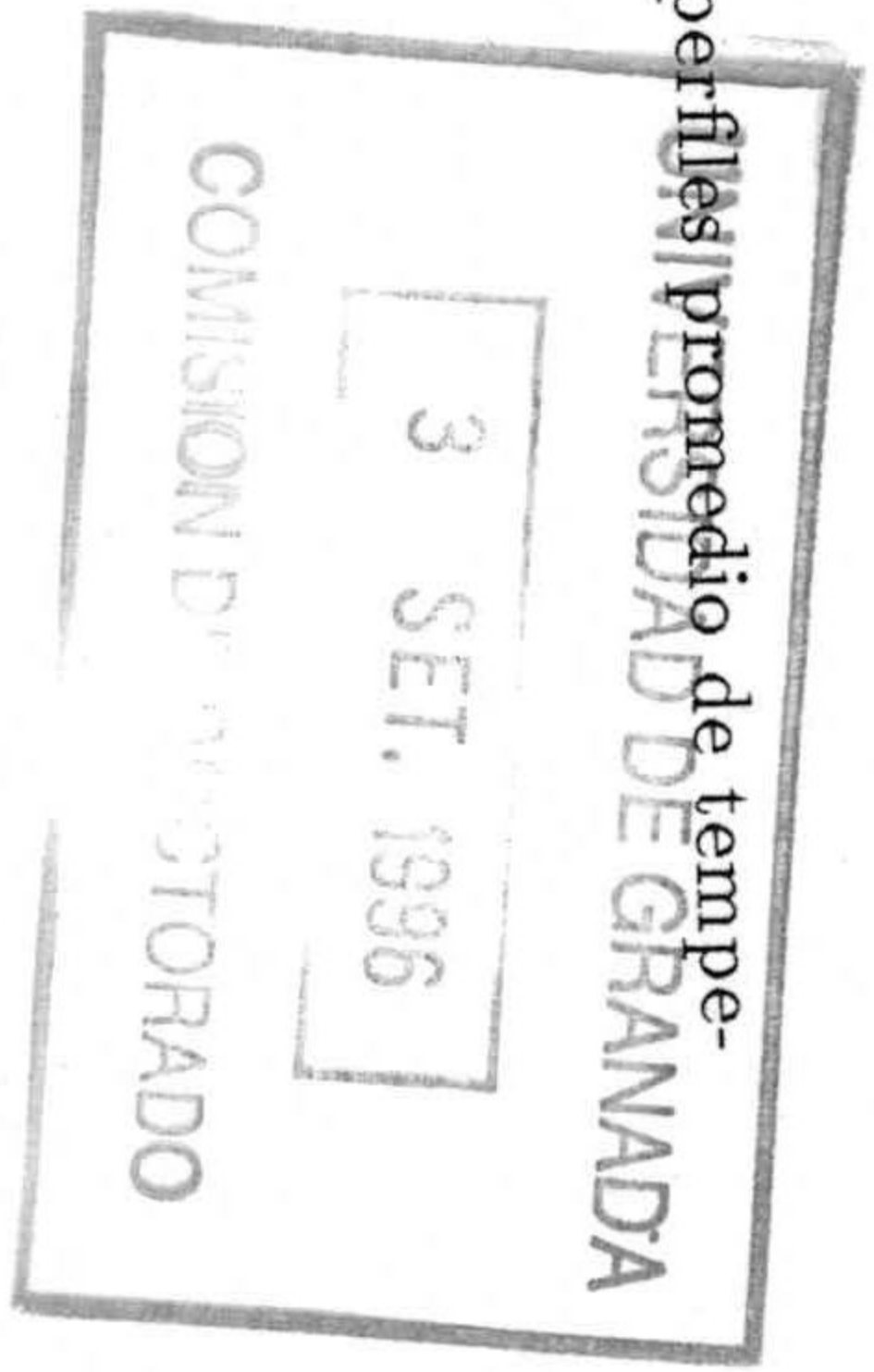


Figura 2.21: Similar a la Figura 2.17 para otros tres perfiles promediados de temperatura cinética en el intervalo de  $\chi$  entre  $85^\circ$  y  $90^\circ$ .



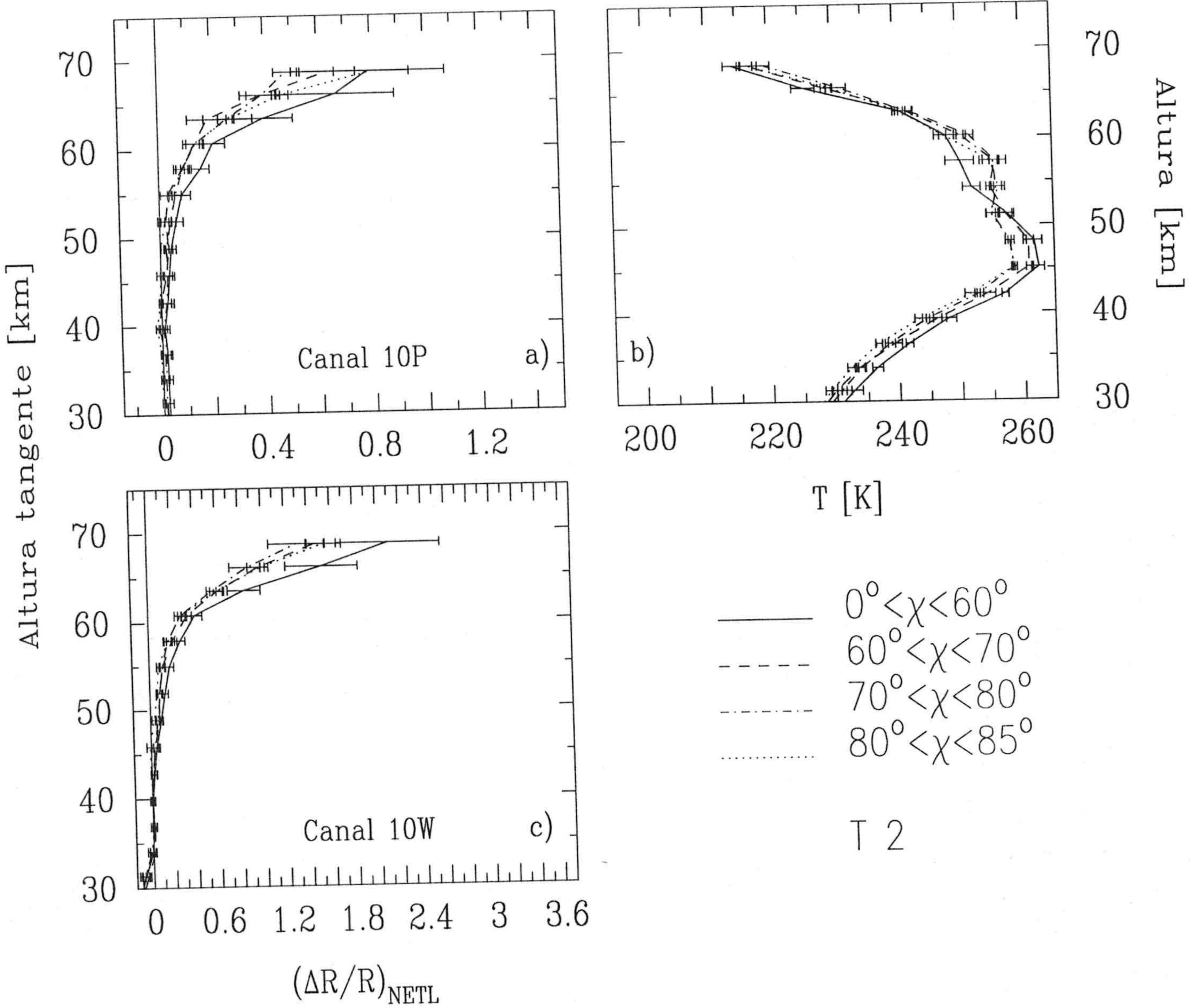


Figura 2.22: Variación de los efectos de NETL con el ángulo cenital solar. De manera análoga a la Figura 2.17, se representan las diferencias  $(\Delta R/R)_{NETL}$  promediadas según el ángulo cenital solar y el perfil de temperatura, si bien ahora se trata de casos con perfiles promedio de temperatura similares (los clasificados en las figuras anteriores como "2") y distintos  $\chi$ .

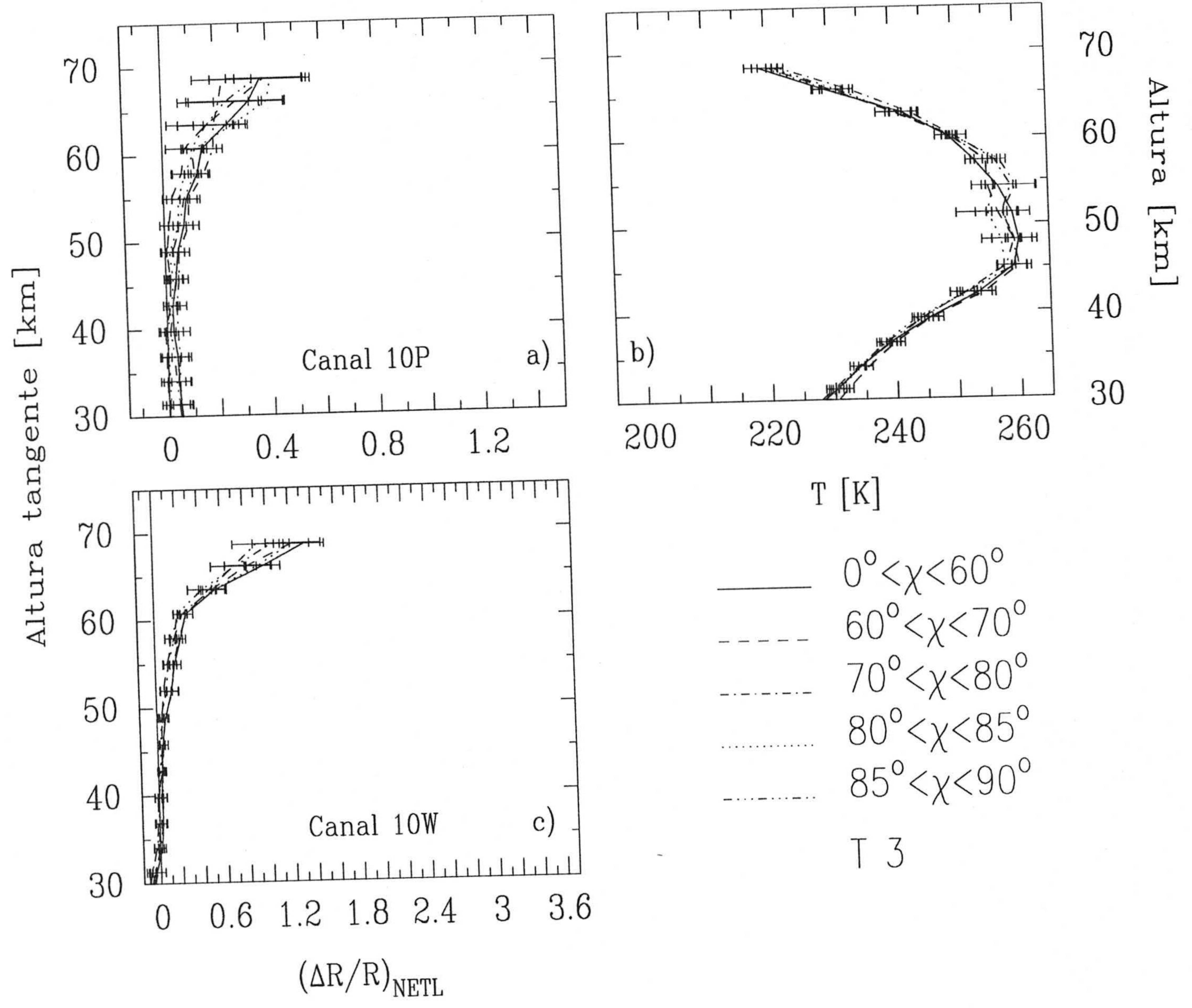


Figura 2.23: Similar a la Figura 2.22 para los perfiles de temperatura "3" y distintos  $\chi$ .

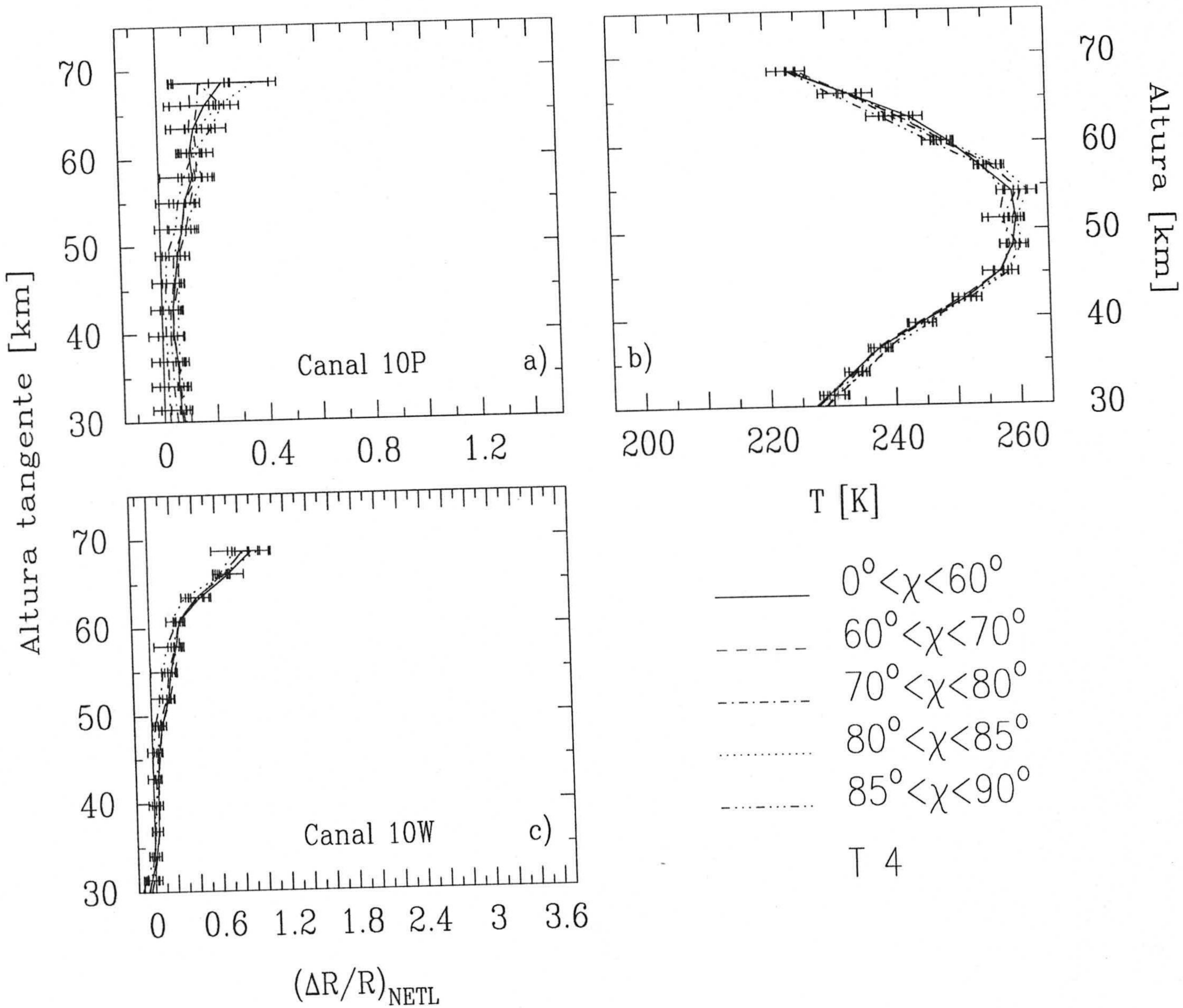


Figura 2.24: Similar a la Figura 2.22 para los perfiles de temperatura "4" y distintos  $\chi$ .



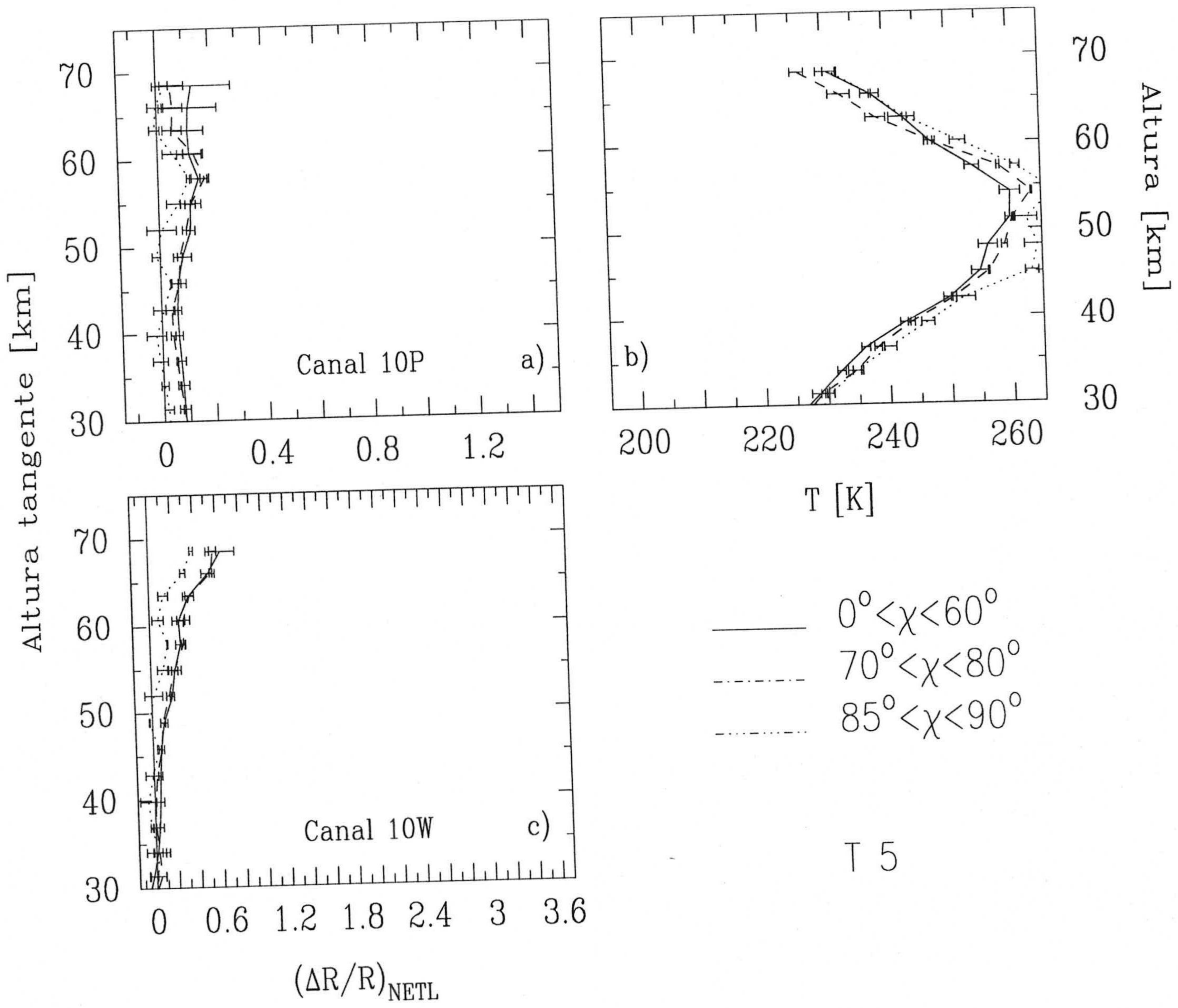
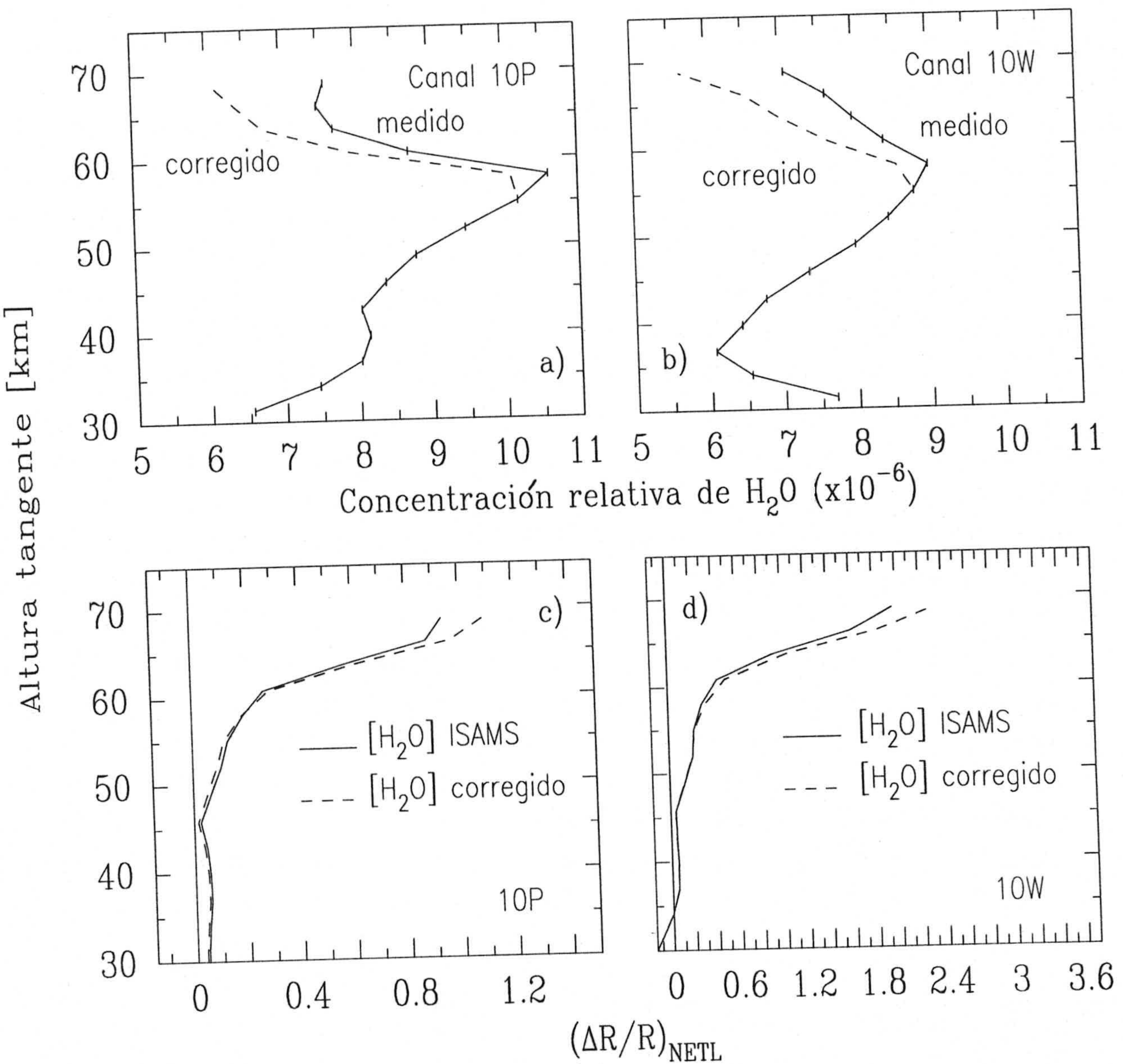


Figura 2.25: Similar a la Figura 2.22 para los perfiles de temperatura "5" y distintos  $\chi$ .



**Figura 2.26:** Efecto de la corrección del aumento sistemático del H<sub>2</sub>O medido por ISAMS respecto del medido por ATMOS por encima de unos 57 km (representado en la Figura 2.9). a) y b): comparación, para el ecuador del día UARS 86, en el canal 10P y en el 10W, entre los perfiles de H<sub>2</sub>O medidos por ISAMS (línea continua) en cada caso y el corregido (línea discontinua). c) y d): efecto de dicha corrección sobre las diferencias (ΔR/R)<sub>NETL</sub> en el canal 10P y en el 10W respectivamente.

## CAPÍTULO 3

### Modelo de NETL para los niveles vibracionales del H<sub>2</sub>O

En este capítulo calculamos las poblaciones de los niveles que dan lugar a las emisiones que mide ISAMS en los canales del vapor de agua. Para ello hemos desarrollado un modelo que nos permite calcular las poblaciones en NETL de los estados vibracionales del H<sub>2</sub>O que dan lugar a la emisión en la región espectral de 6.3  $\mu\text{m}$ . A continuación describimos el modelo, los procesos radiativos (Apartado 3.2) y colisionales (Apartado 3.3) introducidos y la atmósfera de referencia utilizada (Apartado 3.4). En el Apartado 3.5 presentamos las poblaciones calculadas por el modelo para condiciones nocturnas y diurnas, estudiando los mecanismos que dan lugar a ellas, así como su sensibilidad a diferentes parámetros atmosféricos e incertidumbres del modelo. Prestamos especial atención a los procesos que dan lugar a los efectos de NETL observados en las medidas de ISAMS en el capítulo anterior.

#### 3.1 Introducción.

La molécula de H<sub>2</sub>O es simétrica y no lineal. Tiene tres modos normales de vibración, que son aquellos en los que cada átomo sigue un movimiento armónico simple y todas las partículas tienen la misma frecuencia de oscilación, moviéndose, por lo general, en fase. En la Figura 3.1 se representan esquemáticamente esos modos de vibración. Dos de ellos son debidos a que las fuerzas de valencia tienden a restaurar el equilibrio en la unión entre el átomo de H y cada uno de los O; a ambos se les llama modos vibracionales de desplazamiento ("stretching") y la diferencia entre ellos es que uno es simétrico, el modo  $\nu_1$ , y el otro antisimétrico, el modo  $\nu_3$ . El modo restante ( $\nu_2$ ) es el llamado de deflexión ("bending"), es también simétrico y se origina por el restablecimiento del ángulo entre los átomos de hidrógeno y el de oxígeno (medido en 105°) a cargo de las fuerzas intramoleculares. En la Figura 3.1 se indican las frecuencias de los modos fundamentales de vibración (Herzberg, 1991). Éstas frecuencias se suelen expresar en número de onda, esto es, como el inverso de la longitud de onda, y en unidades de

cm<sup>-1</sup>.

Existen varios isótopos de la molécula de H<sub>2</sub>O en la atmósfera. El isótopo natural es aquel en el que dos átomos de H se unen a un O<sup>16</sup> y se encuentra en la atmósfera terrestre con una abundancia relativa del 99.73%. Los isótopos minoritarios más importantes son aquellos en los que el átomo de oxígeno es el isótopo O<sup>18</sup> ó el O<sup>17</sup>. Empleamos la notación utilizada por McClatchey y col. (1973) para identificar las especies isotópicas, de manera que el isótopo H<sub>2</sub>O<sup>16</sup> es referido como el 161, el H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> es el 181 y el H<sub>2</sub>O<sup>17</sup> el 171. La abundancia de los isótopos minoritarios con respecto del 161 es de 0.2% y 0.04% para el 181 y el 171 respectivamente. La frecuencia espectral de los modos normales de vibración para los isótopos minoritarios está indicada también en la Figura 3.1.

La superposición de los tres modos de vibración genera niveles vibracionales que vienen determinados por el valor de cada uno de los cuantos de vibración y se expresan de la manera: H<sub>2</sub>O( $\nu_1, \nu_2, \nu_3$ ). Las bandas vibro-rotacionales se componen del desarrollo rotacional de cada una de las transiciones vibracionales, es decir, cada una de las distintas líneas que corresponden a una transición rotacional dentro de una vibracional. Las bandas fundamentales son aquellas que corresponden a transiciones vibracionales entre el primer nivel excitado y el nivel base (desexcitado) de la molécula. Las bandas llamadas "calientes" son las correspondientes a transiciones en las que no interviene el nivel base de la molécula. La frecuencia de la transición vibracional fundamental del modo  $\nu_2$  del H<sub>2</sub>O (1594.75 cm<sup>-1</sup>) sitúa el centro de la banda correspondiente en la región espectral de 6.3  $\mu$ m. Dado que la energía del resto de los niveles vibracionales del mismo modo, es decir, los sobretonos H<sub>2</sub>O(0,  $n\nu_2$ , 0), es aproximadamente  $n$  veces la del nivel H<sub>2</sub>O(010), las bandas "calientes" correspondientes a aquellas transiciones en las que se intercambie un único cuanto vibracional del modo  $\nu_2$  van a estar centradas aproximadamente en la misma región.

De acuerdo con esto, la emisión medida por ISAMS en los canales del H<sub>2</sub>O, centrados en 6.8  $\mu$ m, proviene de bandas del modo vibracional  $\nu_2$ , las más intensas de las cuáles son la fundamental, (010)  $\rightleftharpoons$  (000), y la primera "caliente", (020)  $\rightleftharpoons$  (010), que corresponden a transiciones vibracionales de frecuencia espectral (número de onda) 1594.75 cm<sup>-1</sup> y 1556.88 cm<sup>-1</sup> respectivamente. En ambos casos las bandas correspondientes de los isótopos minoritarios son mucho más débiles. Para modelar la emisión que mide ISAMS en los canales del H<sub>2</sub>O es necesario entonces calcular únicamente las poblaciones de los niveles emisores H<sub>2</sub>O(010) y H<sub>2</sub>O(020). Como veremos posterior-

mente, estos niveles están acoplados colisionalmente con otros niveles excitados en los modos  $\nu_1$  y  $\nu_3$ , por lo que para obtener la población de los primeros, se requiere conocer la población de los segundos. Pese a que las bandas fundamentales de los isótopos minoritarios son mucho más débiles, también calculamos en el modelo las poblaciones del nivel H<sub>2</sub>O(010) de los dos isótopos minoritarios del H<sub>2</sub>O: el 181 y el 171.

Las poblaciones de los niveles vibracionales del H<sub>2</sub>O han sido modeladas previamente por Manuilova y Shved (1985); Sharma y Wintersteiner (1985); López-Puertas y col. (1986b) y Kerridge y Remsberg (1989). En estos trabajos siempre se indica la necesidad de tener en cuenta la población del oxígeno molecular vibracionalmente excitado en el nivel O<sub>2</sub>(1) a la hora de estudiar los niveles vibracionales del H<sub>2</sub>O. Esto es debido a que el nivel H<sub>2</sub>O(010) está casi en resonancia con el O<sub>2</sub>(1), de manera que la transferencia colisional de energía de un nivel a otro se produce de manera muy rápida. De igual modo ocurre con el resto de niveles H<sub>2</sub>O(0,  $n\nu_2$ , 0), que pueden un cuanto vibracional  $\nu_2$  con el O<sub>2</sub>. Consiguientemente, los mecanismos que excitan al oxígeno molecular van a tener una importante repercusión en la población de los niveles del H<sub>2</sub>O y han de incluirse en el cálculo. Los modelos de cálculo de poblaciones vibracionales del CO<sub>2</sub> en 4.3  $\mu\text{m}$  de López-Puertas y col. (1986b); y Nebel y col. (1994) señalan que el O<sub>2</sub> es activado en la mesosfera fundamentalmente por colisiones vibracionales con N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, ambos excitados vibracionalmente a partir de la absorción de radiación solar por el CO<sub>2</sub> en las bandas de 4.3 y 2.7  $\mu\text{m}$  y por la transferencia de energía electrónica del O(<sup>1</sup>D) al N<sub>2</sub>(1) (Edwards y col., 1996). Para conocer las poblaciones de los niveles vibracionales del H<sub>2</sub>O es imprescindible entonces calcular simultáneamente no sólo la población del nivel O<sub>2</sub>(1), sino también la del N<sub>2</sub>(1) y las de varios niveles vibracionales del CO<sub>2</sub>. Las poblaciones de los niveles vibracionales del H<sub>2</sub>O no afectan, sin embargo, de manera significativa a la excitación del N<sub>2</sub> y el CO<sub>2</sub> porque la concentración atmosférica del H<sub>2</sub>O es bastante más pequeña que la del N<sub>2</sub> e incluso que la del CO<sub>2</sub>.

En el modelo de López-Puertas y col. (1986b) se calculaba la población del nivel H<sub>2</sub>O(010) de manera incompleta, puesto que no se incluía la radiación solar. El modelo de este trabajo calcula la población del nivel H<sub>2</sub>O(010) mediante un tratamiento más completo, incluyendo la absorción de radiación solar y actualizando los mecanismos de excitación y las constantes de reacción tras una revisión bibliográfica. Además, nuestro modelo se extiende a 7 nuevos niveles vibracionales del H<sub>2</sub>O. Para el acoplamiento de

los niveles vibracionales del H<sub>2</sub>O de nuestro modelo con los niveles del N<sub>2</sub>, el CO<sub>2</sub> y el O<sub>2</sub>, hemos utilizado el modelo de López-Puertas y col. (1986b), actualizando algunos de los mecanismos de excitación y las constantes de reacción.

Las poblaciones de los niveles vibracionales se calculan a partir de las ecuaciones de equilibrio estadístico correspondientes. Hay que plantear una ecuación para cada nivel vibracional, lo cual requiere conocer cuáles son los procesos que controlan la población de dicho nivel. Las poblaciones de los niveles vibracionales se ven afectadas por la transferencia de energía entre estos. El intercambio de energía se puede producir por medio de colisiones inelásticas, colisiones cuasi-resonantes (casi elásticas) o mediante transiciones radiativas. Las transiciones radiativas entre los niveles dan lugar a las bandas vibro-rotacionales, principalmente localizadas en el infrarrojo, que es precisamente la región espectral en la cual la atmósfera terrestre presenta el máximo de emisión térmica. El transporte de fotones entre las distintas capas atmosféricas es por tanto muy importante para determinar la población de los niveles. Estos procesos radiativos vienen descritos por la ecuación del transporte radiativo.

Así pues, para determinar la población de un nivel que participe en una o más transiciones radiativas hemos de resolver de modo simultáneo la ecuación de equilibrio estadístico y la del transporte radiativo correspondiente a las transiciones. Como a su vez dicho nivel vibracional puede estar acoplado a otros niveles mediante colisiones del tipo casi resonante (también denominadas colisiones vibración-vibración), y éstos a su vez asociados a sus correspondientes transiciones radiativas, el problema se convierte en resolver simultáneamente el sistema formado por tantas ecuaciones de equilibrio estadístico como niveles consideremos y tantas ecuaciones de transporte radiativo como transiciones ocurran entre ellos.

La formulación del cálculo de poblaciones en condiciones de NETL incluyendo procesos colisionales y procesos radiativos ha sido ya descrita en detalle en la bibliografía (véase, por ejemplo, López-Puertas y col., 1986a ó López-Valverde, 1990). Por ello no consideramos conveniente repetirla de nuevo en esta memoria. No obstante, en el Apéndice A presentamos una descripción breve de esta formulación. Allí desarrollamos brevemente la formulación que nos permite plantear y resolver el sistema de ecuaciones mencionado en el párrafo anterior. En nuestro caso, para los niveles vibracionales del H<sub>2</sub>O considerados en este estudio, el sistema que obtenemos está formado por las ecuaciones de equilibrio estadístico para los 8 niveles vibracionales del H<sub>2</sub>O y el del O<sub>2</sub>(1)

### CAPÍTULO 3. MODELO DE NETL PARA EL H<sub>2</sub>O

(representados en la Figura 3.2) y las ecuaciones del transporte radiativo para las 12 transiciones consideradas (Tabla 3.1). Este sistema se ha acoplado a su vez con el que determina las poblaciones de los niveles vibracionales del CO<sub>2</sub> en 15, 4.3 y 2.7  $\mu\text{m}$  y del N<sub>2</sub>(1) desarrollado previamente por López-Puertas y col. (1986a) y López-Puertas y Taylor (1989).

En el Apartado 3.2 describimos los procesos radiativos que tenemos en cuenta entre los niveles vibracionales del H<sub>2</sub>O considerados. En el Apartado 3.3 analizamos los procesos colisionales incluidos en el modelo e indicamos los valores que adoptamos para las constantes de reacción correspondientes. En el Apartado 3.4 describimos la atmósfera de referencia para la que hemos calculado las poblaciones vibracionales. Finalmente, en el Apartado 3.5 presentamos los resultados del modelo.

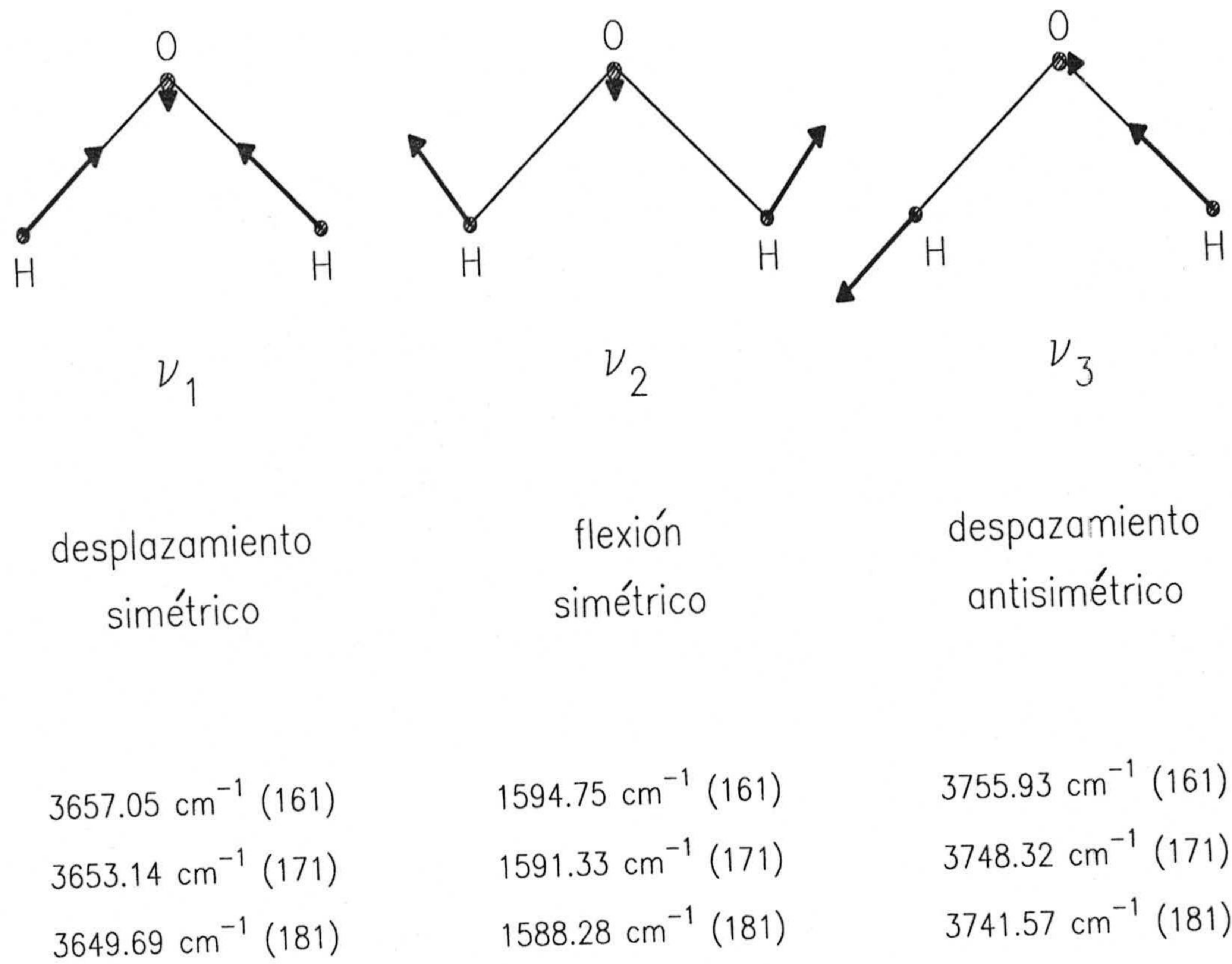
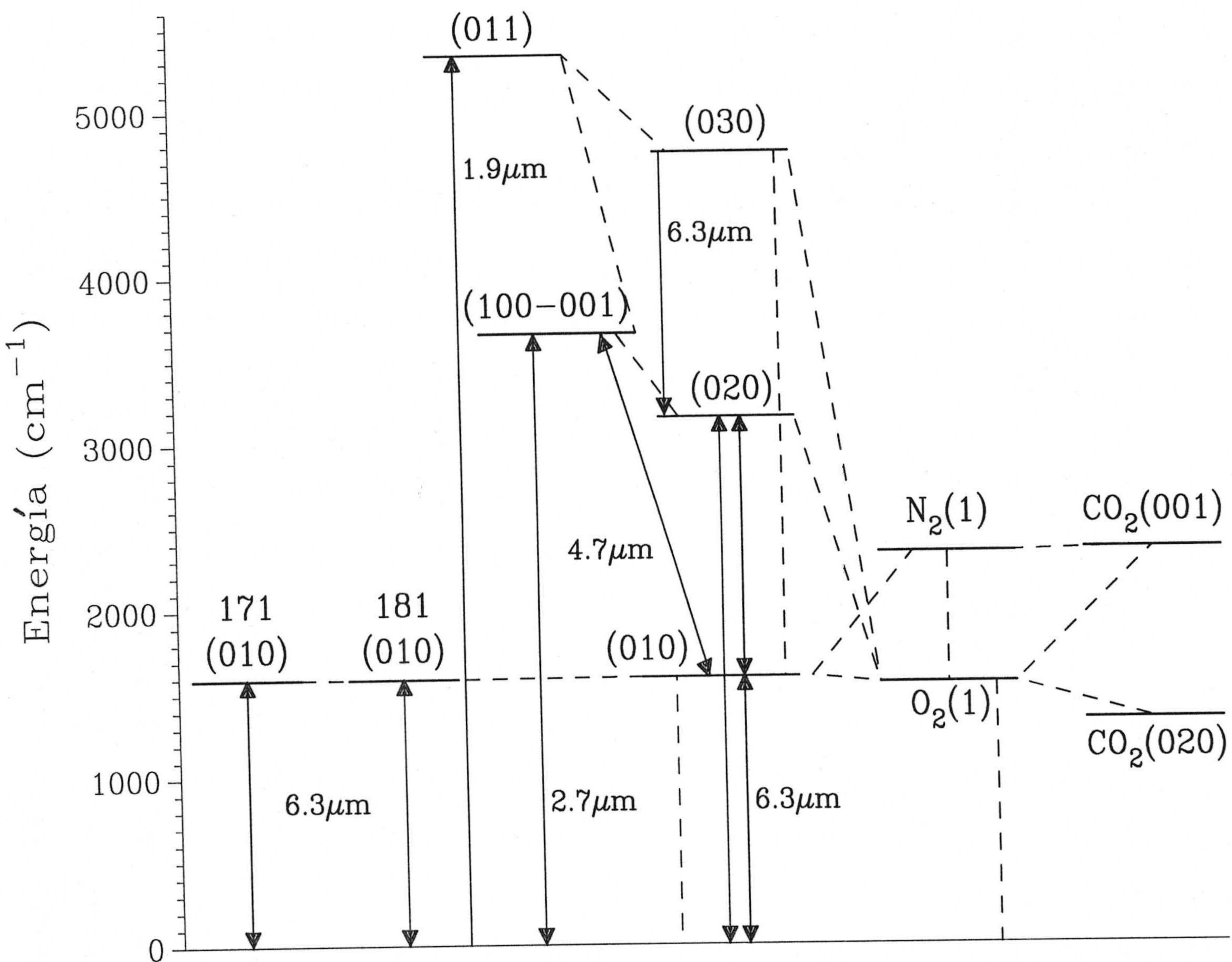


Figura 3.1: Modos normales de vibración de la molécula de H<sub>2</sub>O.





**Figura 3.2:** Niveles vibracionales considerados en el modelo. En las 4 primeras columnas se representan los del H<sub>2</sub>O (los isótopos minoritarios en las dos primeras). No se representan los niveles del CO<sub>2</sub> que no intervienen directamente en la población de los niveles del H<sub>2</sub>O o del O<sub>2</sub>(1). Las flechas indican los procesos radiativos y las líneas discontinuas los principales procesos colisionales.

### 3.2 Procesos radiativos.

En este modelo hemos considerado distintas bandas vibracionales del H<sub>2</sub>O en 6.3, 4.7, 2.7 y 1.9  $\mu\text{m}$ . En la Tabla 3.1 se recogen todas las transiciones radiativas entre los distintos niveles vibracionales del H<sub>2</sub>O que hemos tenido en cuenta en el modelo. En ella se indica la posición espectral del centro de la banda, expresada en número de onda  $\bar{\nu}_0$  (el inverso de la longitud de onda,  $\lambda_0$ ), la intensidad de la banda y el coeficiente de Einstein de la emisión espontánea ( $A$ ).

Tabla 3.1: Bandas de H<sub>2</sub>O incluídas en el modelo.

Nº banda	Nivel Superior	Nivel Inferior	$\bar{\nu}_0$ [cm <sup>-1</sup> ]	Intensidad* [cm]	$A$ [s <sup>-1</sup> ]
1	010	000	1594.75	$1.058 \times 10^{-17}$	20.34
2	020	010	1556.88	$9.709 \times 10^{-21}$	41.43
3 <sup>†,‡</sup>	030	020	1515.16	$5.135 \times 10^{-24}$	39.75
4	100	010	2062.31	$1.820 \times 10^{-22}$	1.34
5	001	010	2161.18	$2.626 \times 10^{-22}$	2.16
6	020	000	3151.63	$7.571 \times 10^{-20}$	0.57
7	100	000	3657.05	$4.955 \times 10^{-19}$	5.01
8	001	000	3755.93	$7.200 \times 10^{-18}$	76.80
9 <sup>†,‡</sup>	011	010	3736.52	$2.923 \times 10^{-21}$	71.75
10 <sup>‡</sup>	011	000	5331.27	$8.042 \times 10^{-19}$	17.28
11	010 (181)	000	1588.28	$2.149 \times 10^{-20}$	0.04
12	010 (171)	000	1591.33	$3.978 \times 10^{-21}$	0.01

\* Los valores corresponden a 296 K.

† No se incluye absorción de radiación solar.

‡ No se incluye transporte radiativo entre distintas capas atmosféricas.

En todas las bandas consideramos la emisión espontánea y la absorción de radiación solar, a excepción de las bandas calientes (030)  $\rightleftharpoons$  (020) y (011)  $\rightleftharpoons$  (010), cuya absorción solar es despreciable comparada con la del resto. La emisión estimulada para las bandas

de esta región espectral a las temperaturas atmosféricas consideradas es totalmente despreciable y, por consiguiente, no se ha incluido. El transporte radiativo entre las distintas capas atmosféricas para las bandas 3, 9 y 10 es de muy poca importancia. Además, no estamos interesados en la población de los niveles (030) y (011), sino tan sólo en su contribución a la excitación de los niveles vibracionales inferiores. Para calcular esto último no es necesario incluir el intercambio de fotones entre las capas atmosféricas, sino planteamos simplemente la ecuación de continuidad para cada uno de estos dos niveles incluyendo un término de pérdidas radiativas que se calcula a partir de las tasas de emisión espontánea, considerando las pérdidas radiativas en cada banda como el valor  $A/2$  correspondiente.

El modelo tiene en cuenta el transporte radiativo siguiendo la versión modificada del método de la matriz de Curtis que resumimos en el Apéndice A. Hemos realizado el modelo para las alturas comprendidas entre 19.5 km y 120 km, dividiendo la atmósfera en capas de 1.5 km de espesor. La altura inferior considerada es suficientemente baja para que se cumpla la condición del método de Curtis de que las bandas consideradas sean ópticamente espesas en la región inferior (Williams, 1971; Murphy, 1985) y así poder considerar en el contorno inferior la función fuente como la función de Planck a la temperatura del límite inferior del modelo. Asimismo, la altura superior es suficientemente alta para satisfacer la condición de que la derivada de la función fuente en el límite superior sea constante.

La primera condición de contorno no se cumple en el caso de las bandas de los isótopos porque son bandas muy ópticamente delgadas incluso en la troposfera. El tratamiento correcto que habría que seguir para estas bandas tan débiles es calcular el flujo radiativo atmosférico (o sea, incluyendo todos los compuestos, continuos atmosféricos, etc.) ascendente, integrado dentro de las líneas de la banda en cuestión, en la frontera inferior del modelo e incluir en el modelo un cuerpo negro que a una temperatura de referencia reproduzca el flujo calculado. Este flujo, no obstante, depende mucho de la nubosidad y de las condiciones estacionales y latitudinales. En nuestro caso, la temperatura del límite inferior del modelo, elegido en torno a los 20 km, nos reproduce con bastante exactitud las condiciones de una troposfera cubierta y aquellas regiones y situaciones donde la temperatura superficial no exceda los 250 K. Así, la hipótesis de nuestro modelo es válida, en cuanto a los isótopos minoritarios se refiere, para un amplio intervalo de condiciones atmosféricas.

### 3.2.1 Cálculo de transmitancias.

Para resolver el sistema de ecuaciones planteado necesitamos calcular los elementos de la matriz de Curtis (véase el Apéndice A), que representan el calentamiento radiativo en la capa atmosférica  $i$  debido a la contribución de la emisión radiativa de la capa  $j$  en la transición  $(u, v)$ . Estos elementos de matriz tienen la forma:

$$C_{i,j}(u, v) = \frac{2\pi}{\Delta z} (\mathcal{T}_{i-1,j} - \mathcal{T}_{i-1,j-1} - \mathcal{T}_{i+1,j} + \mathcal{T}_{i+1,j-1}); \quad (3.1)$$

donde  $\Delta z$  es el espesor de la capa y  $\mathcal{T}_{i,j}$  la función de transmisión de flujo a lo largo del camino óptico entre  $z_i$  y  $z_j$ , que viene dada por:

$$\mathcal{T}_{i,j} = \int_0^1 \left[ \int_{\Delta \bar{\nu}} \exp \left( - \int_{z_i}^{z_j} \frac{\alpha_{\bar{\nu}}(z')}{\mu} dz' \right) d\bar{\nu} \right] \mu d\mu; \quad (3.2)$$

donde  $\alpha_{\bar{\nu}}(z')$  es el coeficiente de absorción de la línea, que se calcula a partir de la intensidad de ésta y la densidad de absorbentes:  $\alpha_{\bar{\nu}}(z') = k_{\nu}(z')n(z')$ ; y  $\mu$  es el coseno direccional  $\mu = \cos \theta$ . A la exponencial se le llama transmitancia.

Así pues, para conocer los elementos de la matriz de Curtis debemos calcular antes las transmitancias, en cuyo exponente hay una integración en altura que define el camino óptico:

$$\tau(z, z', \mu) = \int_{z'}^z \frac{\alpha_{\bar{\nu}}(z'')}{\mu} dz''. \quad (3.3)$$

Posteriormente hay que integrar las transmitancias en frecuencia (o número de onda  $\bar{\nu}$ ) y ángulo sólido (definido por  $\mu$ ). Esta es una tarea complicada. Si se produce intercambio de fotones entre capas atmosféricas muy lejanas entre sí, la integración en alturas debe realizarse para caminos ópticos que pueden ser muy heterogéneos, en los que la temperatura y la presión varíen mucho y con ellas el coeficiente de absorción a lo largo del camino óptico. Por otra parte, la integración en frecuencia se ha de realizar a lo largo de bandas de vibración-rotación que contienen un gran número de líneas de diferentes intensidades y anchuras, cuya forma espectral e intensidad varía además con la altura. Por último, hay que realizar también una integración en ángulo sólido. A continuación resumimos el modo en que realizamos estas integraciones para calcular los elementos de la matriz de Curtis.

La integración en ángulo la hemos realizado utilizando la aproximación de difusión. La conveniencia de esta aproximación ya fue sugerida en estudios como los de Rodgers y Walshaw (1966) o Williams y Rodgers (1972) y consiste en sustituir la integración

sobre  $\mu$  por un factor de difusión  $\beta$ . El factor debe ser tal que los flujos hacia arriba y hacia abajo a una cierta altura se aproximen por los flujos en la dirección dada por el ángulo  $\theta_\beta$  que verifique  $\mu_\beta = \cos \theta_\beta = 1/\beta$ . El valor que hemos utilizado es el recomendado por Rodgers (1976b) para la mesosfera:  $\beta = 2$ . Hemos comprobado esta aproximación realizando una integración en ángulo mediante una cuadratura de Gauss con cuatro puntos. Los resultados obtenidos son muy similares: las diferencias de las temperaturas vibracionales calculadas no superan 1 K en la mesosfera.

Para realizar la integración en frecuencias extraemos los perfiles, anchuras e intensidades de las líneas de la edición de 1992 de la compilación de datos espectroscópicos HITRAN (Rothman y col., 1992). Además, utilizamos en toda la atmósfera un perfil de línea tipo Voigt para todas las líneas de todas las bandas. Existen dos maneras de abordar el problema de la integración en frecuencia. La integración línea a línea permite tener en cuenta todos los efectos de la presión y la temperatura sobre las intensidades y las anchuras de las líneas, pero es demasiado costosa computacionalmente. Nosotros utilizamos un algoritmo de integración pseudo-línea-a-línea (López-Puertas y col., 1994), integrando numéricamente sobre un número reducido de líneas equivalentes agrupadas de acuerdo a su intensidad. Hemos agrupado las líneas de manera que el logaritmo de la intensidad de éstas a 220 K cambie en un factor 10 cada cuatro grupos, calculando una intensidad y una anchura equivalente representativa para todas las líneas  $i$  de cada grupo  $j$ . Las anchuras del perfil de Lorentz representativas para cada grupo de líneas,  $\alpha_j$ , las hemos calculado promediando las de todas las líneas del grupo mediante una media ponderada con la intensidad de cada línea,  $S_i$ , del modo:

$$\alpha_j^{1/2} = \frac{\sum_i S_i^{1/2} \alpha_i^{1/2}}{\sum_i S_i^{1/2}}.$$

No hemos considerado el solapamiento con bandas de otros gases porque las regiones en las que puede ser importante son la troposfera y la estratosfera, debido fundamentalmente a las líneas de bandas "calientes" del NO<sub>2</sub>, donde las poblaciones no se ven afectadas por la emisión proveniente de esas alturas. Sí hemos considerado solapamiento entre líneas de la misma banda, que es tenido en cuenta de manera aproximada por la integración pseudo-línea-a-línea usada. Además, a la hora de calcular las transmisiones para las bandas "calientes" hemos tenido en cuenta la población de NETL calculada previamente para el nivel inferior de la transición vibracional.

Por último, hemos tratado la heterogeneidad de los caminos ópticos siguiendo la

aproximación de Curtis-Godson, que reemplaza las propiedades de transmisión del camino óptico no homogéneo por las de uno homogéneo definiendo una temperatura, presión y cantidad de absorbente medias,  $\bar{T}$ ,  $\bar{p}$ , y  $\bar{m}$ , para cada intervalo de intensidad  $j$ . Esta aproximación tiene en cuenta los efectos de la temperatura en la anchura  $\gamma_i$  y en la intensidad  $S_i$  de las líneas. Además, hacemos uso de la modificación de López-Puertas y col. (1986a), quienes demostraron que utilizar una temperatura promediada en masa da mejores resultados que usar una temperatura constante. La expresión final que utilizamos para estas magnitudes medias es:

$$\bar{m} = \frac{\int [\sum_i S_i(T)] dm}{\sum_i S_i(T)} \quad (3.4)$$

$$\bar{m}\bar{p} = \frac{\int [\sum_i S_i(T)] p dm}{\sum_i S_i(T)} \quad (3.5)$$

$$\bar{T} = \frac{\int [\sum_i S_i(T)] T dm}{\int [\sum_i S_i(T)] dm}. \quad (3.6)$$

Hemos realizado una comprobación de este método seguido para el cálculo de transmitancias comparando nuestros resultados con los cálculos línea a línea realizados utilizando el código de transmisiones GENLN2 (Edwards y col., 1992). Los resultados obtenidos son satisfactorios para todas las bandas del H<sub>2</sub>O consideradas.

### 3.2.2 Absorción de radiación solar.

La absorción de radiación solar la hemos calculado en términos del flujo radiativo  $\phi$  [cm<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>], que describe la cantidad de fotones absorbidos de la radiación solar:

$$\phi(z) = -\phi_s \cos(\chi) \frac{dW}{dz}; \quad (3.7)$$

donde  $\phi_s$  es el flujo solar en el extremo superior de la atmósfera,  $\chi$  el ángulo cenital solar y  $W$  la anchura equivalente de la transición radiativa en la que se absorbe la radiación solar. Los flujos solares  $\phi_s$  en las longitudes de onda de las bandas consideradas los hemos tomado de Thekaekara (1976). Por su parte, la anchura equivalente  $W$  viene definida por:

$$W = \int_{\Delta\bar{\nu}} \left[ 1 - \exp \left( - \int_z^\infty k_{\bar{\nu}}(z') n(z') \sec(\chi) dz' \right) \right] d\bar{\nu}; \quad (3.8)$$

en donde se integra a lo largo de todo el intervalo espectral  $\Delta\bar{\nu}$  de la banda;  $k_{\bar{\nu}}(z')$  es la intensidad de la línea a la frecuencia (número de onda)  $\bar{\nu}$ ; y  $n(z')$  la densidad de

moléculas absorbentes en el nivel inferior de la transición. Hemos calculado las anchuras equivalentes de cada transición del mismo modo descrito para las transmitancias. Para tener en cuenta la curvatura atmosférica hemos seguido el método descrito por Wang y col. (1981).

### 3.3 Procesos colisionales.

En este apartado describimos los mecanismos colisionales a través de los cuales los niveles que consideramos en el modelo (Figura 3.2) intercambian energía. Además, presentamos una extensa revisión de las constantes de reacción de dichos procesos.

Las colisiones inelásticas que se producen en la atmósfera hacen que se pueda intercambiar energía vibracional entre dos moléculas (colisiones vibracionales) o bien disipar energía vibracional convirtiéndola en cinética (colisiones térmicas). La eficacia en el intercambio energético de las colisiones se describe mediante la llamada constante de reacción  $k$ , que describe el número de colisiones efectivas por segundo de una molécula y está normalizada a la presión de 1 atm y a la densidad de moléculas. Para algunas de las reacciones consideradas no existe un valor suficientemente preciso de esa constante. En esos casos tenemos en cuenta un intervalo de variación posible y estudiamos la influencia que tiene esa indeterminación sobre las poblaciones de los niveles vibracionales. No obstante, como veremos en el Capítulo 4, las radiancias medidas por ISAMS permiten extraer información sobre dichas constantes y reducir algunas de esas incertidumbres. En las Tablas 3.2 y 3.3 presentamos una lista de los procesos colisionales incluidos en el modelo, indicando los valores nominales de las constantes de reacción que hemos utilizado. En el primer caso se trata de los procesos que afectan a los niveles del H<sub>2</sub>O y del O<sub>2</sub>; en el segundo caso, de las colisiones entre los niveles del CO<sub>2</sub> y del N<sub>2</sub>. A continuación analizamos, uno por uno, cada uno de los procesos colisionales considerados entre los niveles del H<sub>2</sub>O y del O<sub>2</sub>, que también están representados en la Figura 3.2.

#### 3.3.1 Procesos colisionales que afectan a los niveles vibracionales del H<sub>2</sub>O.

El principal proceso colisional que afecta al nivel H<sub>2</sub>O(010) es, como hemos mencionado anteriormente, el intercambio de energía vibracional con el oxígeno molecular excitado vibracionalmente en el nivel O<sub>2</sub>(1) (proceso 1):

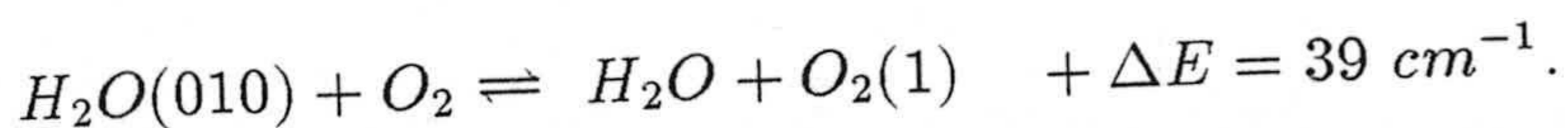


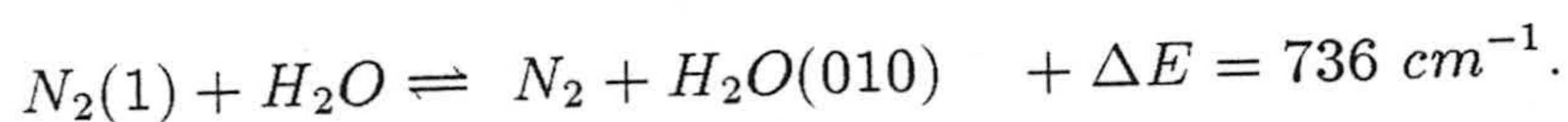
Tabla 3.2: Procesos colisionales para los niveles de H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub> considerados en el modelo.

Nº	Proceso	Constante de reacción [cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]
1	H <sub>2</sub> O(010) + O <sub>2</sub> ⇌ H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> (1)	1.7 × 10 <sup>-12</sup>
2	N <sub>2</sub> (1) + H <sub>2</sub> O ⇌ N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O(010)	1.2 × 10 <sup>-14</sup> (T/300) <sup>1/2</sup>
3	H <sub>2</sub> O(010) + M(N <sub>2</sub> ,O <sub>2</sub> ) ⇌ H <sub>2</sub> O + M(N <sub>2</sub> ,O <sub>2</sub> )	4.1 × 10 <sup>-14</sup> (T/300) <sup>1/2</sup>
4	H <sub>2</sub> O(010) + O( <sup>3</sup> P) ⇌ H <sub>2</sub> O + O( <sup>3</sup> P)	1.0 × 10 <sup>-12</sup> (T/300) <sup>1/2</sup>
5	H <sub>2</sub> O(020) + O <sub>2</sub> ⇌ H <sub>2</sub> O(010) + O <sub>2</sub> (1)	2 × k <sub>1</sub>
6	H <sub>2</sub> O(020) + M(N <sub>2</sub> ,O <sub>2</sub> ) ⇌ H <sub>2</sub> O(010) + M(N <sub>2</sub> ,O <sub>2</sub> )	2 × k <sub>3</sub>
7	H <sub>2</sub> O(020) + O( <sup>3</sup> P) ⇌ H <sub>2</sub> O(010) + O( <sup>3</sup> P)	2 × k <sub>4</sub>
8	H <sub>2</sub> O(030) + O <sub>2</sub> ⇌ H <sub>2</sub> O(020) + O <sub>2</sub> (1)	3 × k <sub>1</sub>
9	H <sub>2</sub> O(030) + M(N <sub>2</sub> ,O <sub>2</sub> ) ⇌ H <sub>2</sub> O(020) + M(N <sub>2</sub> ,O <sub>2</sub> )	3 × k <sub>3</sub>
10	H <sub>2</sub> O(030) + O( <sup>3</sup> P) ⇌ H <sub>2</sub> O(020) + O( <sup>3</sup> P)	3 × k <sub>4</sub>
11	H <sub>2</sub> O(001) + N <sub>2</sub> ⇌ H <sub>2</sub> O(100) + N <sub>2</sub>	1.2 × 10 <sup>-11</sup> √T
12	H <sub>2</sub> O(001) + O <sub>2</sub> ⇌ H <sub>2</sub> O(100) + O <sub>2</sub>	1.1 × 10 <sup>-11</sup> √T
13	H <sub>2</sub> O(100,001) + N <sub>2</sub> ⇌ H <sub>2</sub> O(020) + N <sub>2</sub>	4.6 × 10 <sup>-13</sup> (T/300) <sup>1/2</sup>
14	H <sub>2</sub> O(100,001) + O <sub>2</sub> ⇌ H <sub>2</sub> O(020) + O <sub>2</sub>	3.3 × 10 <sup>-13</sup> (T/300) <sup>1/2</sup>
15	H <sub>2</sub> O(100,001) + O( <sup>3</sup> P) ⇌ H <sub>2</sub> O(020) + O( <sup>3</sup> P)	3.0 × 10 <sup>-12</sup> (T/300) <sup>1/2</sup>
16	H <sub>2</sub> O(011) + O <sub>2</sub> ⇌ H <sub>2</sub> O(001) + O <sub>2</sub> (1)	igual que el proceso 1
17	H <sub>2</sub> O(011) + N <sub>2</sub> ⇌ H <sub>2</sub> O(030) + N <sub>2</sub>	igual que el proceso 13
18	H <sub>2</sub> O(011) + O <sub>2</sub> ⇌ H <sub>2</sub> O(030) + O <sub>2</sub>	igual que el proceso 14
19	H <sub>2</sub> O(011) + O( <sup>3</sup> P) ⇌ H <sub>2</sub> O(030) + O( <sup>3</sup> P)	igual que el proceso 15
20	H <sub>2</sub> O <sup>17</sup> (010) + O <sub>2</sub> ⇌ H <sub>2</sub> O <sup>17</sup> + O <sub>2</sub> (1)	igual que el proceso 1
21	H <sub>2</sub> O <sup>18</sup> (010) + O <sub>2</sub> ⇌ H <sub>2</sub> O <sup>18</sup> + O <sub>2</sub> (1)	igual que el proceso 1
22	H <sub>2</sub> O <sup>17</sup> + H <sub>2</sub> O(010) ⇌ H <sub>2</sub> O <sup>17</sup> (010) + H <sub>2</sub> O	1.8 × 10 <sup>-11</sup>
23	H <sub>2</sub> O <sup>18</sup> + H <sub>2</sub> O(010) ⇌ H <sub>2</sub> O <sup>18</sup> (010) + H <sub>2</sub> O	1.8 × 10 <sup>-11</sup>
24	N <sub>2</sub> (1) + O <sub>2</sub> ⇌ N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> (1)	6.0 × 10 <sup>-18</sup> (T/300) <sup>1/2</sup>
25	O <sub>2</sub> (1) + CO <sub>2</sub> ⇌ O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> (020)	9.1 × 10 <sup>-15</sup> √T exp(-56.7/√T)
26	CO <sub>2</sub> (001) + O <sub>2</sub> ⇌ CO <sub>2</sub> (010) + O <sub>2</sub> (1)	3 × 10 <sup>-15</sup> (1+0.02(T-210))
27	O <sub>2</sub> (1) + M(N <sub>2</sub> ,O <sub>2</sub> ) ⇌ O <sub>2</sub> + M(N <sub>2</sub> ,O <sub>2</sub> )	4.2 × 10 <sup>-19</sup> (T/300) <sup>1/2</sup>
28	O <sub>2</sub> (1) + O( <sup>3</sup> P) ⇌ O <sub>2</sub> + O( <sup>3</sup> P)	1.3 × 10 <sup>-12</sup> (T/300)



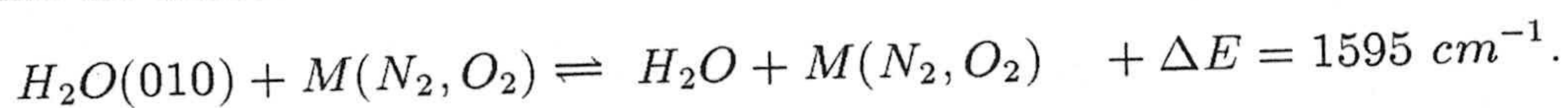
La constante de reacción para este acoplamiento no está bien determinada. Se han realizado medidas en el intervalo de temperaturas atmosféricas (entre 200 y 300 K) que dan valores comprendidos entre  $1.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (Bass y Shields, 1974) y  $1.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (Bass y col., 1976). Los cálculos teóricos de Jones y col. (1965) dan un valor de  $4.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  a 296 K. Taylor (1974), basándose en estos cálculos y en medidas de la constante del acoplamiento vibracional entre el nivel  $\nu_2$  del CH<sub>4</sub> y el O<sub>2</sub>(1), sugirió un valor constante de  $1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  para temperaturas entre 200 y 400 K. Por su parte, Manuilova y Shved (1985) utilizaron en su modelo un rango de valores entre 0.8 y  $3.1 \times 10^{-13} \sqrt{T} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Debido a la gran incertidumbre en el valor de esta constante de reacción, hemos considerado un intervalo de variación entre  $1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  y  $1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Como veremos en el Capítulo 4, el análisis de las medidas de ISAMS nos ha conducido a adoptar un valor nominal cercano al límite inferior del rango de valores de la bibliografía:  $k_1 = 1.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

El nivel H<sub>2</sub>O(010) también está afectado por el intercambio vibracional con el otro componente mayoritario de la atmósfera, N<sub>2</sub>, aunque en este caso el sentido exotérmico de la reacción es en dirección contraria: una excitación del nivel H<sub>2</sub>O(010) a partir del nivel base. El nitrógeno molecular excitado N<sub>2</sub>(1) se encuentra muy poblado durante el día (López-Puertas y col., 1986b) y comunica parte de su energía al H<sub>2</sub>O (proceso 2):



La diferencia energética de estos niveles vibracionales es mayor que en el caso del O<sub>2</sub>(1) y, por tanto, la constante de reacción de este proceso es mucho más pequeña. Hemos tomado el valor medido por Whitson y McNeal (1977) a 300 K, suponiendo una dependencia con la temperatura en forma de raíz cuadrada. Esta dependencia es más adecuada para las temperaturas atmosféricas que la de Landau-Teller que propone Taylor (1974), más apropiada para temperaturas más elevada. De este modo, la constante utilizada en nuestro modelo para esta reacción es  $k_2 = 1.2 \times 10^{-14} (T/300)^{1/2} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

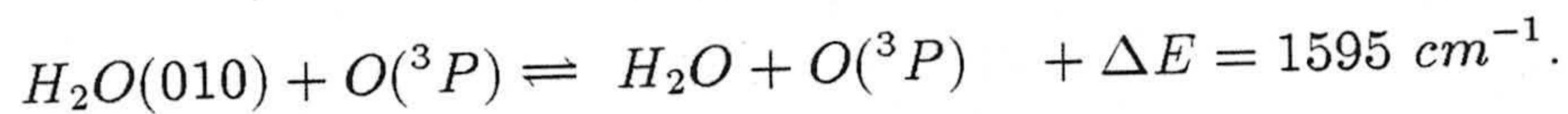
Además de las colisiones vibracionales con los constituyentes mayoritarios de la atmósfera, hay que tener en cuenta las colisiones térmicas, que suponen un importante mecanismo de desactivación del nivel H<sub>2</sub>O(010) (proceso 3):



Estas colisiones son menos eficaces que el rápido intercambio vibracional con el O<sub>2</sub>(1) para activar o desactivar el nivel H<sub>2</sub>O(010). Bass y col. (1976) midieron para la

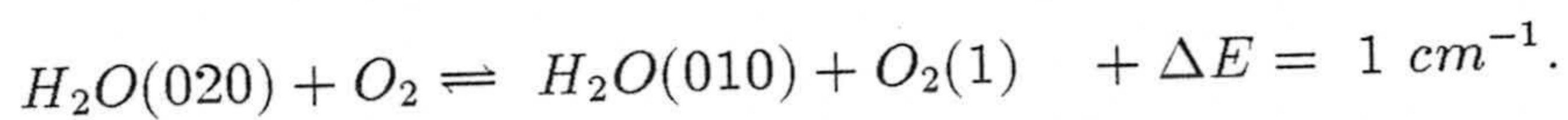
constante de reacción de este proceso un valor de  $4.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  a 300 K. Este es el valor que usamos. con la ya mencionada dependencia de temperaturas en forma de raíz cuadrada.

El O(<sup>3</sup>P) es un desactivador muy eficiente de los niveles vibracionales de otras moléculas, como es el caso del CO<sub>2</sub>(010) (López-Puertas y col., 1992a). Así, a pesar de su baja concentración en la mesosfera, el O(<sup>3</sup>P) puede ser una especie importante para desactivar el H<sub>2</sub>O(010) (proceso 4):



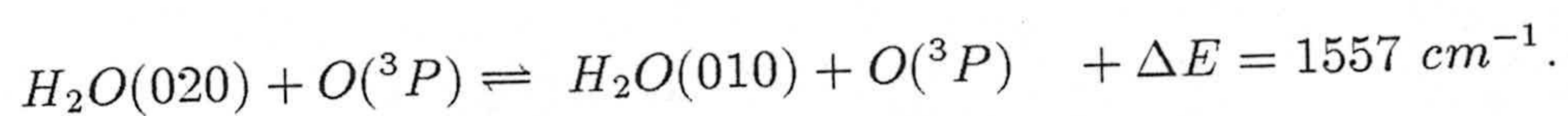
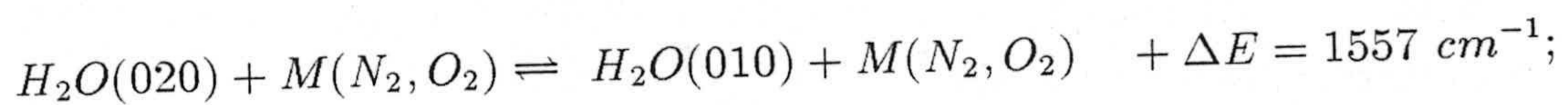
Hasta el momento no existen medidas de esta constante de reacción. Zittel y Masturzo (1989) midieron a 315 K la desactivación de los niveles de H<sub>2</sub>O(100-001) al H<sub>2</sub>O(020) por colisiones con O(<sup>3</sup>P) y encontraron un valor para la constante de reacción de  $3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Este valor debe ser tomado como un límite inferior para el proceso 3, puesto que la energía disipada en éste es mayor que en el proceso estudiado por Zittel y Masturzo. Por su parte, Shved y col. (1978) utilizaron un valor 10 veces menor. En este modelo hemos tomado un valor intermedio entre ambas cantidades:  $k_3 = 1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

El nivel H<sub>2</sub>O(020) está también fuertemente afectado por intercambio vibracional de un cuanto  $\nu_2$  con el O<sub>2</sub>(1) a través del proceso 5:



El intercambio vibracional del H<sub>2</sub>O(020) con el N<sub>2</sub>(1) supondría la excitación del primero a partir del nivel H<sub>2</sub>O(010) por la absorción de la energía vibracional del nivel N<sub>2</sub>(1). Sin embargo, el nivel H<sub>2</sub>O(010) no está suficientemente poblado como para que este intercambio vibracional sea importante como mecanismo de población del nivel H<sub>2</sub>O(020).

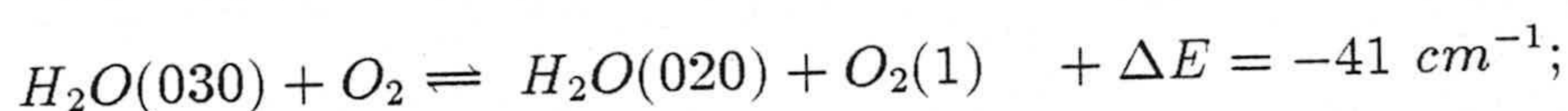
Como en el caso del H<sub>2</sub>O(010), se va a producir también desactivación térmica de un cuanto  $\nu_2$  por colisiones con N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y O(<sup>3</sup>P)(procesos 6 y 7):



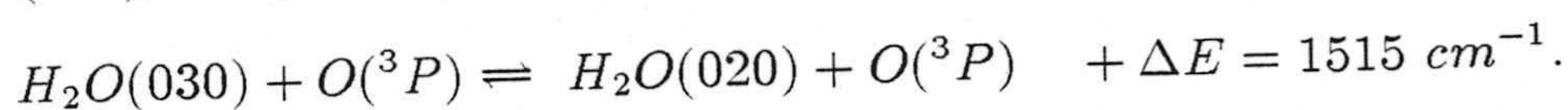
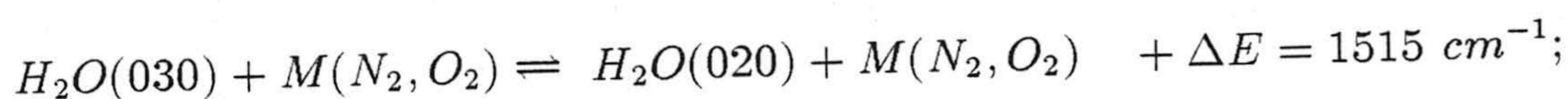
Estas constantes de reacción, al igual que la del proceso 5, no han sido medidas. No obstante, Zittel y Masturzo (1989) encontraron evidencias experimentales de la validez

de la aproximación del oscilador armónico en la relajación vibracional de los niveles H<sub>2</sub>O(0,nν<sub>2</sub>,0). Según esta aproximación, la constante de desactivación del nivel (ν<sub>1</sub>,nν<sub>2</sub>,ν<sub>3</sub>) es n veces la del nivel ν<sub>2</sub>. De este modo, obtenemos las constantes de reacción de los procesos 5 al 7 como k<sub>5</sub> = 2×k<sub>1</sub>; k<sub>6</sub> = 2×k<sub>3</sub>; y k<sub>7</sub> = 2×k<sub>4</sub>.

Para el nivel H<sub>2</sub>O(030) consideramos, de manera análoga, el intercambio de energía vibracional con el O<sub>2</sub>(1), que en este caso es un proceso endotérmico (proceso 8):

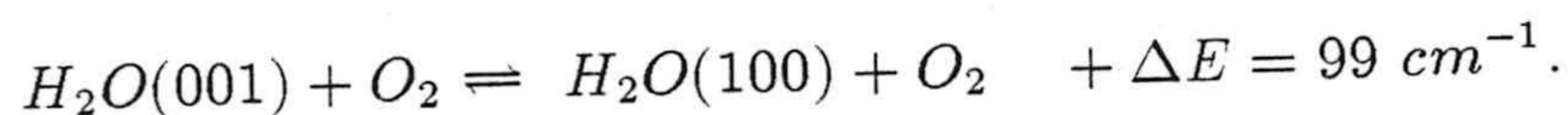
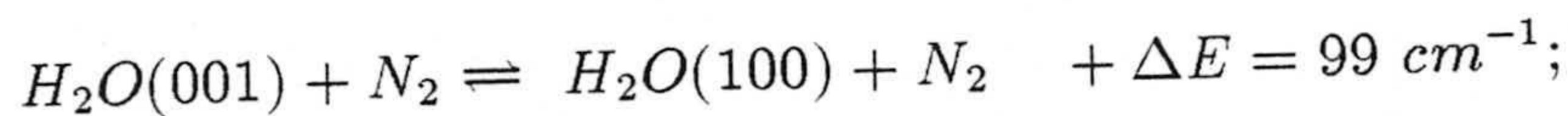


así como la desactivación térmica a cargo de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y O(<sup>3</sup>P) (procesos 9 y 10):



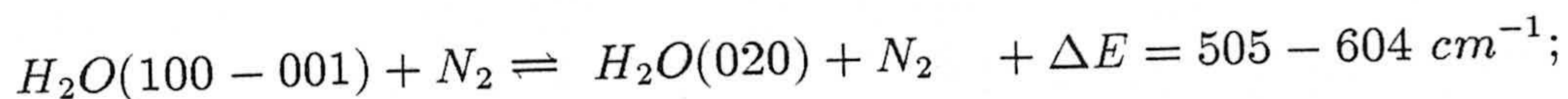
Procedemos de igual manera que para el nivel anterior y aplicando la aproximación del oscilador armónico obtenemos: k<sub>8</sub> = 3×k<sub>1</sub>; k<sub>9</sub> = 3×k<sub>3</sub>; y k<sub>10</sub> = 3×k<sub>4</sub>.

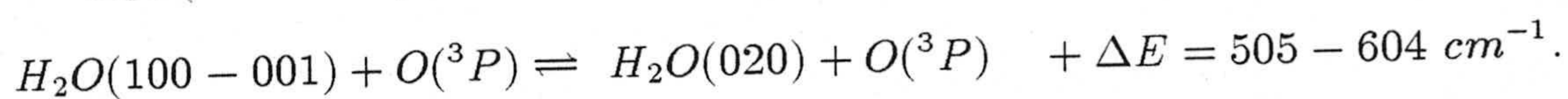
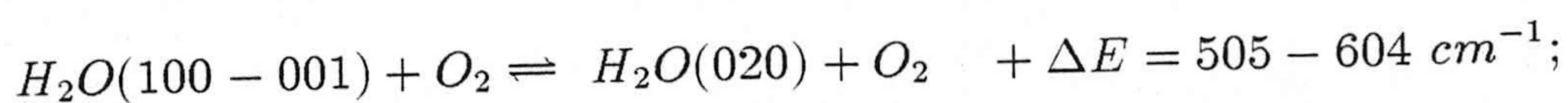
Los niveles de desplazamiento, H<sub>2</sub>O(100) y H<sub>2</sub>O(001), están muy próximos en energía y, por tanto, fuertemente acoplados entre sí por colisiones térmicas con los constituyentes atmosféricos de mayor abundancia: N<sub>2</sub> (proceso 11) y O<sub>2</sub> (proceso 12):



Finzi y col. (1977) encontraron este acoplamiento extremadamente rápido para el caso en que la molécula colisionante sea otra molécula de H<sub>2</sub>O, superando incluso la predicción de la teoría cinética de gases. Asimismo, Zittel y Masturzo (1989) citaron entre sus resultados que la redistribución de energía entre ambos niveles ocurre muy rápidamente, no sólo cuando el colisionante es H<sub>2</sub>O, sino también cuando se trata de Ar ó He. Suponiendo que el intercambio energético también va a ser muy rápido para las colisiones con los constituyentes atmosféricos mayoritarios, tomamos para estos procesos los valores de la constante de reacción que predice la teoría cinética de gases para el N<sub>2</sub> (k<sub>11</sub> = 1.2×10<sup>-11</sup>√T cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>) y para el O<sub>2</sub> (k<sub>12</sub> = 1.1×10<sup>-11</sup>√T cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>). No incluimos en este caso las colisiones con O(<sup>3</sup>P) porque su importancia es despreciable frente a la alta eficacia de estas colisiones con los constituyentes mayoritarios O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>.

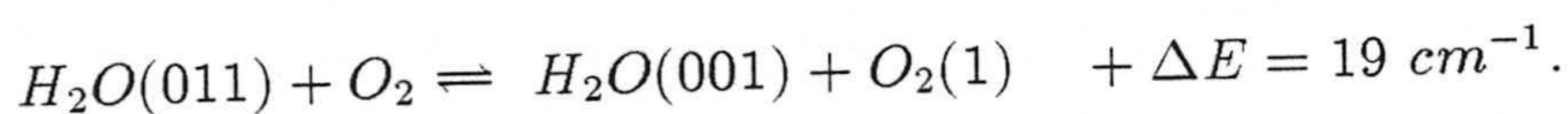
Los niveles H<sub>2</sub>O(100) y H<sub>2</sub>O(001) se desactivan poblando el nivel H<sub>2</sub>O(020) tras colisiones térmicas con N<sub>2</sub> (proceso 13), O<sub>2</sub> (proceso 14) y O(<sup>3</sup>P) (proceso 15):





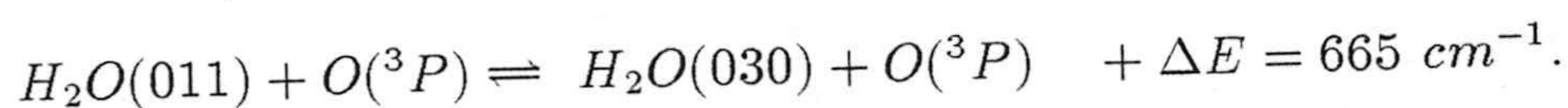
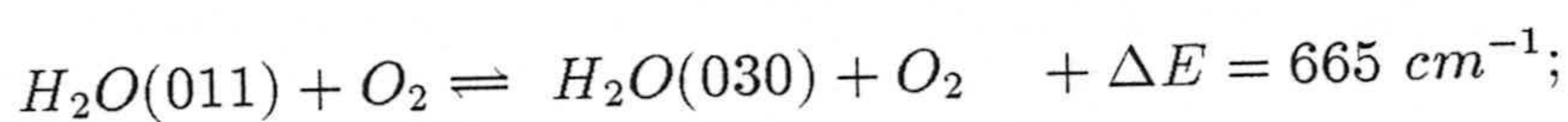
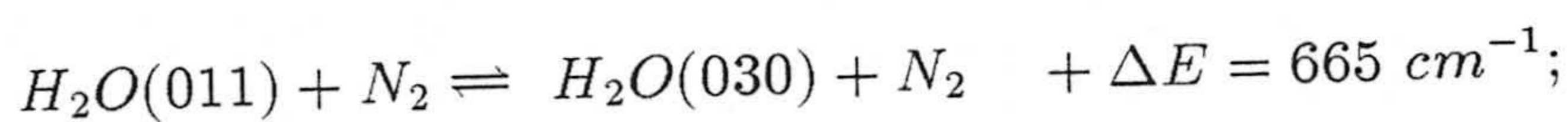
Las medidas de Finzi y col. (1977) dan un valor para la constante de reacción de  $4.6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  en el caso del N<sub>2</sub> y de  $3.3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  para el O<sub>2</sub>, ambos a temperatura ambiente. Las medidas de Zittel y Masturzo (1989) dan un valor en el caso del O(^3P) de  $3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  a 300 K. Hemos utilizado estos valores asumiendo de nuevo una dependencia con la temperatura en forma de raíz cuadrada.

También el nivel H<sub>2</sub>O(011) puede desexcitarse intercambiando energía vibracional con el O<sub>2</sub>(1) mediante el proceso 16:



Puesto que al igual que en el proceso 1 se intercambia un cuanto vibracional  $\nu_2$ , adoptamos, ante la falta de medidas para este proceso, la misma constante de reacción  $k_1$ .

Las colisiones térmicas más probables son aquellas en las que la energía vibracional que se transfiere a otra molécula convirtiéndola en energía cinética es la menor posible. Por lo tanto, las colisiones térmicas con los constituyentes mayoritarios de la atmósfera, N<sub>2</sub> (proceso 17), O<sub>2</sub> (proceso 18) y O(^3P) (proceso 19), van a desactivar el nivel H<sub>2</sub>O(011) al nivel inferior más cercano H<sub>2</sub>O(030), convirtiendo un cuanto  $\nu_3$  en dos cuantos  $\nu_2$ :

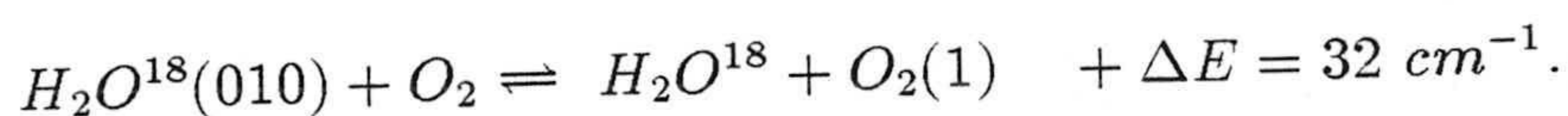
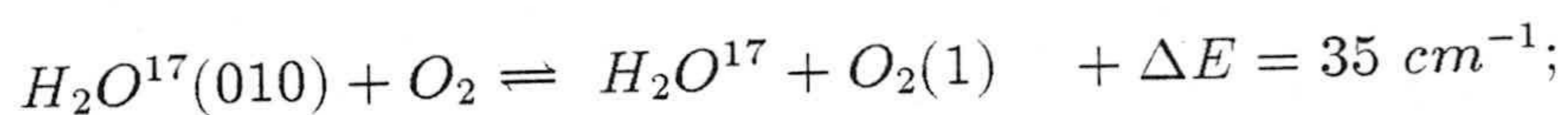


Debido a que no existen medidas de las constantes de reacción de estos procesos y a que el intercambio de cuantos de energía es similar al de los procesos 13, 14 y 15, utilizamos los mismos valores de la constante de reacción:  $k_{17} = k_{13}$ ;  $k_{18} = k_{14}$ ; y  $k_{19} = k_{15}$ .

Las colisiones térmicas que desactivan el nivel H<sub>2</sub>O(011) al H<sub>2</sub>O(001) son despreciables en comparación con estas mencionadas, puesto que el salto energético es mayor. Además, estos dos niveles ya están conectados por el rápido acoplamiento vibracional casi resonante del proceso 16.

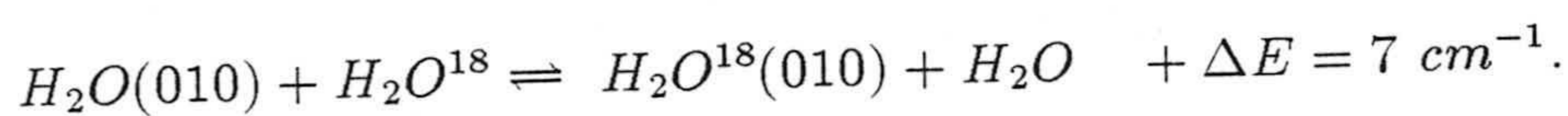
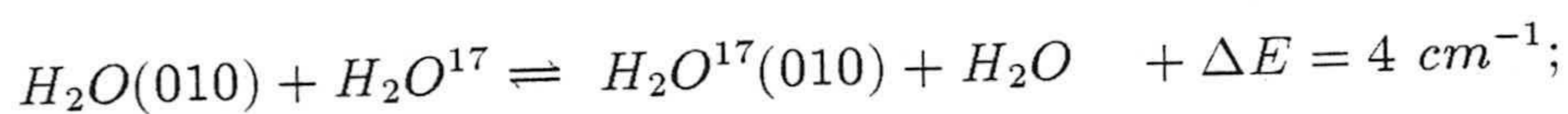
### 3.3.2 Procesos colisionales que afectan a los niveles vibracionales de los isótopos minoritarios del H<sub>2</sub>O.

El nivel 010 de los isótopos minoritarios 171 y 181 también está acoplado vibracionalmente con el O<sub>2</sub>(1) a través de los procesos 20 y 21 respectivamente:

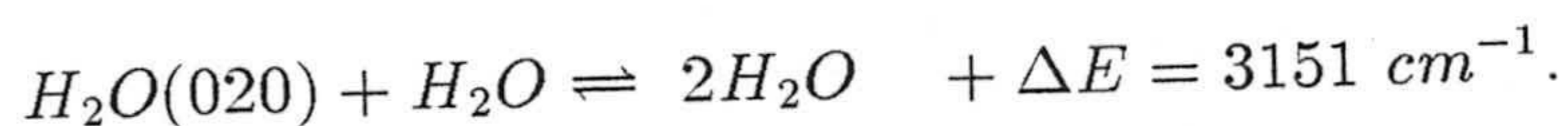
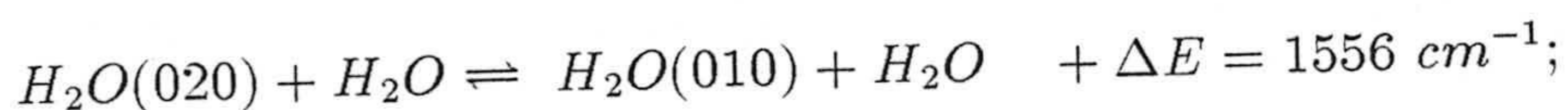
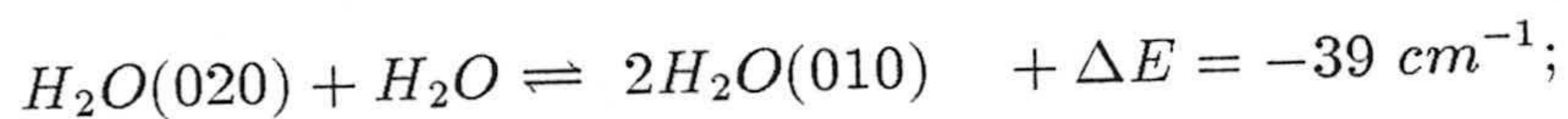


Dada la proximidad energética de estos niveles con el correspondiente del isótopo mayoritario H<sub>2</sub>O<sup>16</sup>, tomamos el mismo valor de la constante de reacción para todos los isótopos.

También incluimos el intercambio vibracional del nivel H<sub>2</sub>O(010) de los isótopos minoritarios con el mismo nivel excitado del isótopo mayoritario (procesos 22 y 23):



Ambos procesos suponen principalmente mecanismos de excitación para los isótopos minoritarios y, debido a la baja concentración de éstos, son despreciables como mecanismo de desexcitación del nivel H<sub>2</sub>O(010) del isótopo mayoritario. No encontramos en la bibliografía ningún valor para la constante de reacción de estos procesos. Sin embargo, Zittel y Masturzo (1989) miden la relajación total del nivel H<sub>2</sub>O(020) por colisiones con el propio H<sub>2</sub>O, dando un valor de  $1.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  a 295 K. Esta relajación se produce por tres vías: (i) intercambiando un cuanto de energía vibracional  $\nu_2$  con una molécula no excitada, sin que prácticamente se transforme ninguna energía en cinética; (ii) transformando un cuanto vibracional en energía cinética; y (iii) transformando dos cuantos vibracionales en energía cinética:

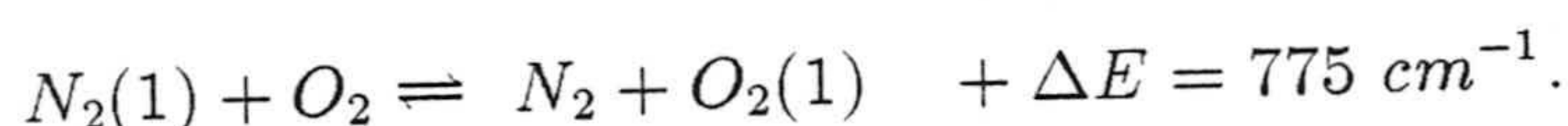


Uno de los resultados del mencionado trabajo es que la contribución relativa de la primera vía a la relajación total es menor del 30%. Como en los procesos 22 y 23

se intercambia también un cuanto de energía vibracional  $\nu_2$  entre moléculas de H<sub>2</sub>O, adoptamos como valor de la constante de reacción de estos procesos (en todo caso límite superior), el 30% del valor obtenido por Zittel y Masturzo (1989) para la relajación total del nivel H<sub>2</sub>O(020), dividido por 2 en aplicación de la aproximación del oscilador armónico. Obtenemos entonces para los procesos 22 y 23 una constante de reacción de  $1.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . No hemos incluido relajación por colisiones térmicas de los isótopos minoritarios porque es despreciable en comparación con los intercambios vibracionales mencionados.

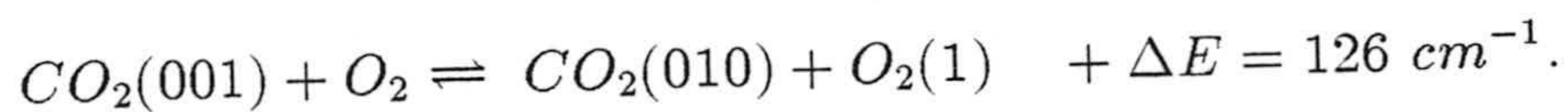
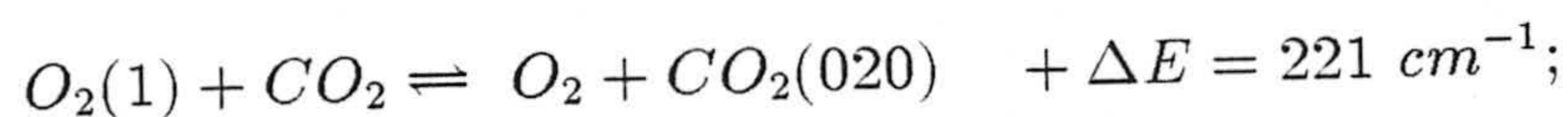
### 3.3.3 Procesos colisionales que afectan al nivel vibracional O<sub>2</sub>(1).

En cuanto a los procesos que afectan al O<sub>2</sub>(1), aparte de los acoplamientos vibracionales con los niveles de H<sub>2</sub>O(0,n $\nu_2$ ,0) ya considerados, hay que tener en cuenta el intercambio de energía vibracional con el nitrógeno molecular, que está altamente excitado vibracionalmente en el nivel N<sub>2</sub>(1) durante el día y cede energía al O<sub>2</sub> excitándolo al nivel O<sub>2</sub>(1) (proceso 24):



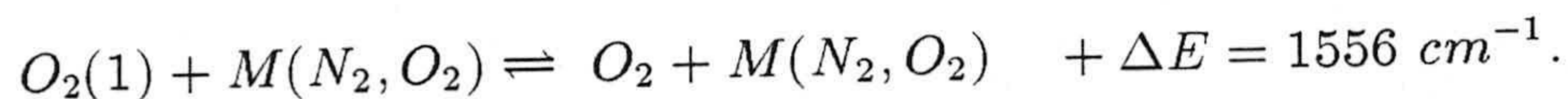
Para la constante de esta reacción hemos tomado el valor que dan Bauer y Roesler (1966) de  $k_{24} = 6 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  a 300 K.

También es necesario considerar el intercambio energético del O<sub>2</sub> con los niveles vibracionales del CO<sub>2</sub> que están próximos al O<sub>2</sub>(1). El nivel CO<sub>2</sub>(020) se encuentra termalizado en casi toda la mesosfera y puede recibir energía del O<sub>2</sub>(1) (proceso 25). Por el contrario, el CO<sub>2</sub>(001) está muy excitado durante el día y es capaz de transferir su energía al O<sub>2</sub>(1) (proceso 26):



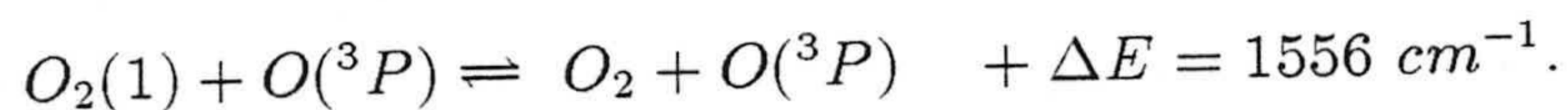
Para el primer proceso usamos la constante de reacción medida por Bass (1973), simplificando ligeramente la expresión usada en el modelo de López-Puertas y col. (1986b), mientras que para el segundo hacemos una interpolación lineal entre las dos únicas estimaciones que se encuentran en la bibliografía: la de Alexander y col. (1968) a 293 K ( $8 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) y la de Houghton (1969) a 210 K ( $3 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ). Resultan entonces  $k_{25} = 9.1 \times 10^{-15} \sqrt{T} 10^{-56.7/\sqrt{T}} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  y  $k_{26} = 3 \times 10^{-15} (1 + 0.02(T - 210)) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

Otros mecanismos de desexcitación del O<sub>2</sub>(1) son las colisiones térmicas con N<sub>2</sub> y el propio O<sub>2</sub> (proceso 27):



Tomamos para la constante de esta reacción el valor semiempírico que dan Parker y Ritke (1973a) a temperatura ambiente ( $k_{27} = 4.2 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ). Este valor es más pequeño que el que usan López-Puertas y col. (1986b) en su modelo porque aquí adoptamos el valor semiempírico en lugar del límite superior. El pequeño valor de la constante refleja la poca eficiencia de estas colisiones.

De nuevo, hay que tener en cuenta las colisiones térmicas con O(<sup>3</sup>P) (proceso 28) por su importancia en la mesosfera:



La constante de reacción de este proceso no está bien determinada para temperaturas atmosféricas. Kiefer y Lutz (1967) miden un tiempo de relajación colisional  $\tau = 4.35 \times 10^{-8} - 7.75 \times 10^{-12} T \text{ s atm}$  para temperaturas entre 1600 y 3300 K. Breen y col. (1973) obtienen para temperaturas entre 1000 y 3400 K un valor de  $\tau = (3.06 \pm 0.19) \times 10^{-8} - (2.18 \pm 8.34) \times 10^{-13} T \text{ s atm}$ . Debido a que la dependencia con la temperatura del tiempo de relajación es pequeña, Webster y Bair (1972) y Breen y col. (1973) justifican la extrapolación de éste hasta temperaturas atmosféricas. De esta manera, hemos partido del tiempo de relajación medido más recientemente por Breen y col. (1973) para derivar una constante de reacción utilizando la conversión entre tiempo de relajación y constante de reacción dada por McNeal y col. (1972). Obtenemos así el valor de  $k_{28} = 1.3 \times 10^{-12} (T/300) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , en el que la dependencia con la temperatura deriva de la conversión mencionada. Este valor es 1.6 veces menor que el usado por López-Puertas y col. (1986b).

Dushin y col. (1988) han medido esta constante para temperaturas entre 1000 y 3000 K, obteniendo valores que difieren significativamente de los de Breen y col. (1973), en particular en su dependencia con la temperatura. En su modelo reciente de NETL para las bandas del CO<sub>2</sub>, Shved y col. (1996) utilizan, para el intervalo de temperaturas atmosféricas, la constante de reacción  $4.6 \times 10^{-15} [1/T + 1.5 \times 10^{-7} \exp(110/T^{1/3})]^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  obtenida extrapolando las medidas de Dushin y col. (1988). Esta expresión da valores para la constante de reacción muy inferiores al indicado en la Tabla 3.2 para las temperaturas típicas de la mesosfera (en 600 veces menor a 300 K, 2500 a 220 K y

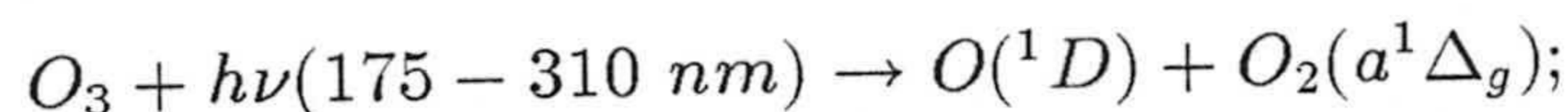
4000 a 200 K). Puesto que no tenemos constancia de la validez de esta extrapolación a temperaturas atmosféricas, lo cual, por otra parte, supondría una enorme variación de la constante con la temperatura contraria a las demás referencias de la bibliografía, no hemos tenido en cuenta esta expresión a la hora de introducir un valor nominal en nuestro modelo. No obstante, sí hemos considerado la expresión que utilizan Shved y col. (1996) a la hora de estudiar la influencia de este proceso sobre las poblaciones del H<sub>2</sub>O(010) y del O<sub>2</sub>(1) y el análisis de las medidas de ISAMS a partir de ellas.

La relajación colisional del O<sub>2</sub>(1) con otros constituyentes minoritarios de la atmósfera no la hemos incluido porque la desactivación por colisiones con ellos es menos eficiente que con el H<sub>2</sub>O. En concreto, Jones y col. (1965) dan un valor para las colisiones con CH<sub>4</sub> que es 2 veces menor que con el H<sub>2</sub>O. Para el O<sub>3</sub>, Parker y Ritke (1973b) dan un valor 4 órdenes de magnitud inferior al correspondiente del H<sub>2</sub>O. Si además tenemos en cuenta la baja abundancia de estos compuestos, podemos despreciar estos procesos colisionales sin introducir ningún error significativo.

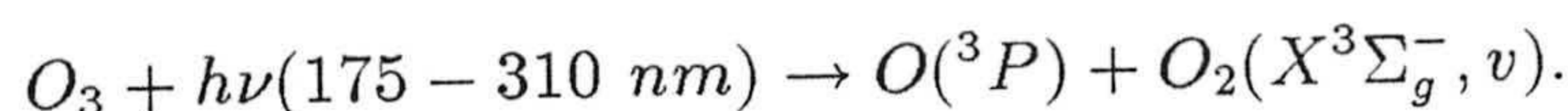
Por último, hay que tener en cuenta un nuevo mecanismo de excitación del O<sub>2</sub>(1) de origen fotoquímico. Webster y Bair (1972) ya hablaron de la formación de O<sub>2</sub> excitado vibracionalmente tras la fotólisis del O<sub>3</sub> en la banda ultravioleta de Hartley. Recientemente, Toumi y col. (1991) sugirieron que este mecanismo, al aumentar la población del nivel O<sub>2</sub>(1), podría tener un impacto en la excitación del H<sub>2</sub>O(010) en la mesosfera durante el día. De hecho Kerridge y Remsberg (1989), en su análisis de las medidas de LIMS, ya mencionaban una posible contribución de la banda fundamental del H<sub>2</sub>O a la emisión medida en el canal de LIMS en la alta estratosfera y mesosfera debida a este mecanismo.

Fairchild y col. (1978) y Sparks y col. (1980) estudiaron la fotólisis del O<sub>3</sub> en la banda de Hartley y encontraron, atendiendo a los productos, que tiene lugar a través de dos mecanismos diferentes:

el llamado canal del “singlete”:



y el canal del “triplete”:



La eficiencia relativa de los dos canales está determinada por numerosos trabajos como los de Amimoto y col. (1980) y Brock y Watson (1980). Hemos utilizado una



probabilidad del 90% para el canal del "singlete" y del 10% para el del "triplete", que es la comúnmente aceptada.

En el primer caso, la conversión de la energía electrónica del O<sub>2</sub>(*a*<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) en vibracional, a través de colisiones con O<sub>2</sub>, puede dar lugar a la excitación de O<sub>2</sub>(1). Asimismo, el O(<sup>1</sup>D) puede excitar colisionalmente al O<sub>2</sub> produciendo O<sub>2</sub>(*b*<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>), que posteriormente podría desexcitarse generando O<sub>2</sub>(1).

En el segundo canal se produce O<sub>2</sub>(*X*<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>, *v*) con un nivel cuántico *v* de excitación vibracional que puede llegar a ser muy elevado. Kinugawa y col. (1990) obtienen una distribución naciente de moléculas cuyo *v* resultante está comprendido entre 15 y 34. La relajación colisional en cascada de estos niveles vibracionales de O<sub>2</sub> altamente excitados acaba produciendo O<sub>2</sub>(1).

T. G. Slanger (comunicación privada) nos ha suministrado una estimación de la cantidad total de moléculas de O<sub>2</sub>(1) que podrían formarse a partir de cada molécula de O<sub>3</sub> fotodisociada:

(i) En el canal del "triplete", tomando la distribución naciente de O<sub>2</sub>(*v*) y las constantes de desexcitación del O<sub>2</sub>(*v*) que citan Park y Slanger (1994), así como una eficiencia relativa del canal del 10%, se obtiene una producción final de 0.6 moléculas de O<sub>2</sub>(1) por cada molécula de O<sub>3</sub> fotodisociada.

(ii) En cuanto al canal del "singlete", se estima que alrededor del 30% del O(<sup>1</sup>D) producido es termalizado por el O<sub>2</sub>, y un 25% da lugar a O<sub>2</sub> excitado vibracionalmente (Jet Propulsion Laboratory (JPL), 1987). Suponiendo para esta última excitación una media de dos cuantos vibracionales, esta vía contribuye con una eficiencia final de 0.1 moléculas de O<sub>2</sub>(1) por cada una de O<sub>3</sub> fotodisociada.

La principal vía de producción de O<sub>2</sub>(1) podría ser la desexcitación electrónica, mediante colisiones con O<sub>2</sub>, del O<sub>2</sub>(*a*<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) formado en el canal del "singlete". Desafortunadamente, este mecanismo de conversión de energía electrónica en vibracional es el más desconocido. Si la relajación se produjera de forma completa al nivel O<sub>2</sub>(1), se podrían formar hasta 5 moléculas de O<sub>2</sub>(1). Vamos a considerar este supuesto como el caso máximo y como caso mínimo aquel en que no se produzca ninguna molécula de O<sub>2</sub>(1).

Haciendo un balance de las tres vías de posible excitación del O<sub>2</sub>(1) a partir de la fotodisociación del O<sub>3</sub>, la estimación de T. G. Slanger proporciona un valor de la eficiencia de producción fotoquímica de O<sub>2</sub>(1) comprendido entre 0.7 y 5.2 moléculas

de O<sub>2</sub>(1) por cada molécula de O<sub>3</sub> fotolizada. En nuestro modelo hemos calculado poblaciones para varios valores de esta eficiencia entre dos casos extremos: aquel en que suponemos un valor máximo de 6 y aquel en que despreciamos este mecanismo. Como veremos en el Capítulo 4, del análisis de las medidas de ISAMS con este modelo concluimos que este mecanismo es imprescindible para poder explicar las medidas y que el valor más adecuado para esta producción fotoquímica es de 4 moléculas de O<sub>2</sub>(1) por molécula de O<sub>3</sub> fotodisociada.

### 3.3.4 Procesos colisionales que afectan a los niveles vibracionales del CO<sub>2</sub> y del N<sub>2</sub>.

En cuanto al resto de los procesos colisionales que afectan al N<sub>2</sub>(1) y a los niveles vibracionales de CO<sub>2</sub>, hemos mantenido el mismo esquema desarrollado por López-Puertas y col. (1986b, 1992a) y López-Puertas y Taylor (1989). Los procesos que están ligados directamente con los niveles vibracionales de H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub> han sido ya descritos en este trabajo, señalando en los casos en que procede la actualización de las constantes de reacción. No vamos a describir en detalle el resto de los procesos necesarios para calcular las poblaciones vibracionales del CO<sub>2</sub> y del N<sub>2</sub>, que están suficientemente documentados en las referencias mencionadas (véanse, por ejemplo, López-Puertas y col., 1986a; y 1986b) y para los que hemos mantenido las mismas constantes de reacción. En la Tabla 3.3 se recogen estos procesos colisionales y los valores nominales de las constantes de reacción que usamos en el modelo.

## 3.4 Atmósfera de referencia.

El modelo de NETL descrito permite calcular las poblaciones de los niveles vibracionales a cada altura para unos perfiles determinados de la temperatura y la composición atmosféricas. Hemos realizado los cálculos desde 19.5 km hasta 120 km cada 1.5 km. Para estudiar la física de los procesos que intervienen en la población de los niveles utilizamos una atmósfera de referencia nominal con un perfil de temperatura y perfiles de composición fijos. Posteriormente haremos un análisis de la influencia de las variaciones esperables de composición y temperatura sobre las poblaciones escogiendo, en cada caso, perfiles extremos.

Los perfiles de temperatura cinética que utilizamos en los cálculos están tomados

Tabla 3.3: Procesos colisionales para los niveles de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> considerados en el modelo.

Nº	Proceso	Constante de reacción [cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]
29	CO <sub>2</sub> <sup>i</sup> (ν <sub>2</sub> ) + M(N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> ) ⇒ CO <sub>2</sub> <sup>i</sup> (ν <sub>2</sub> - 1) + M + ΔE	3.7 ν <sub>2</sub> × 10 <sup>-15</sup>
30	CO <sub>2</sub> <sup>i</sup> (ν <sub>2</sub> ) + O( <sup>3</sup> P) ⇒ CO <sub>2</sub> <sup>i</sup> (ν <sub>2</sub> - 1) + O( <sup>3</sup> P) + ΔE	3.0 × 10 <sup>-12</sup> (T/300) <sup>1/2</sup>
31	CO <sub>2</sub> (ν <sub>3</sub> ) + N <sub>2</sub> ⇒ CO <sub>2</sub> (ν <sub>1</sub> , ν <sub>2</sub> ) + N <sub>2</sub> + ΔE	2.2 × 10 <sup>-15</sup> + 1.14 × 10 <sup>-10</sup> exp(-76.75/T <sup>1/3</sup> )
32	CO <sub>2</sub> (ν <sub>3</sub> ) + O <sub>2</sub> ⇒ CO <sub>2</sub> (ν <sub>1</sub> , ν <sub>2</sub> ) + O <sub>2</sub> + ΔE	2.3 × 10 <sup>-15</sup> + 1.54 × 10 <sup>-10</sup> exp(-76.75/T <sup>1/3</sup> )
33	CO <sub>2</sub> (ν <sub>3</sub> ) + O( <sup>3</sup> P) ⇒ CO <sub>2</sub> (ν <sub>1</sub> , ν <sub>2</sub> ) + O( <sup>3</sup> P) + ΔE	2 × 10 <sup>-13</sup> (T/300) <sup>1/2</sup>
34	CO <sub>2</sub> (001) + CO <sub>2</sub> ⇒ CO <sub>2</sub> (020) + CO <sub>2</sub> (010) + ΔE	1.0 × 10 <sup>-15</sup>
35	CO <sub>2</sub> <sup>i</sup> (ν <sub>2</sub> ) + CO <sub>2</sub> <sup>j</sup> (ν' <sub>2</sub> ) ⇒ CO <sub>2</sub> <sup>i</sup> (ν <sub>2</sub> - 1) + CO <sub>2</sub> <sup>j</sup> (ν' <sub>2</sub> + 1)	1.2 × 10 <sup>-11</sup>
36	CO <sub>2</sub> <sup>i</sup> (ν <sub>3</sub> ) + N <sub>2</sub> ⇒ CO <sub>2</sub> <sup>i</sup> (ν <sub>3</sub> - 1) + N <sub>2</sub> (1)	5.0 × 10 <sup>-13</sup> (300/T) <sup>1/2</sup>
37	CO <sub>2</sub> <sup>i</sup> (ν <sub>3</sub> ) + CO <sub>2</sub> <sup>j</sup> (ν' <sub>3</sub> ) ⇒ CO <sub>2</sub> <sup>i</sup> (ν <sub>3</sub> - 1) + CO <sub>2</sub> <sup>j</sup> (ν' <sub>3</sub> + 1)	6.8 × 10 <sup>-12</sup> ν <sub>3</sub> √T
38	N <sub>2</sub> + O( <sup>1</sup> D) → N <sub>2</sub> (1) + O( <sup>3</sup> P)	2.4 × 10 <sup>-11</sup> (ε=0.25)
39	N <sub>2</sub> (1) + O( <sup>3</sup> P) ⇒ N <sub>2</sub> + O( <sup>3</sup> P) + ΔE	3.2 × 10 <sup>-15</sup> (T/300) <sup>2.6</sup>

de la atmósfera de referencia CIRA de 1986 (Fleming y col., 1990). Como caso nominal elegimos el correspondiente al ecuador para el mes de Diciembre, que es un típico perfil medio de la atmósfera. Como casos extremos escogemos los de 80°N y 80°S para el mismo mes, que son típicos de condiciones de invierno y de verano respectivamente. En la Figura 3.3 se muestran estos tres perfiles de temperatura.

La concentración de H<sub>2</sub>O presenta variaciones estacionales significativas. Utilizamos como caso nominal la densidad atmosférica que Anderson y col. (1986) dan para el H<sub>2</sub>O en la atmósfera de referencia "U.S. Standard". Más tarde estudiamos la influencia de las variaciones de la concentración atmosférica de H<sub>2</sub>O en las poblaciones de los niveles vibracionales. Para ello utilizamos perfiles extremos obtenidos a partir de dicho perfil nominal multiplicando y dividiendo por un factor 2 en todas las alturas. En la Figura 3.4 mostramos que de esta manera cubrimos prácticamente toda la variación del vapor de agua en la mesosfera propuesta por Echle y col. (1992) en su estudio para el instrumento MIPAS (Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding). Las únicas excepciones ocurren a alturas superiores a 80 km, donde la concentración para el perfil del polo de invierno es muy superior a la máxima que escogemos, mientras que las del polo de verano y de latitudes medias son muy inferiores al perfil mínimo elegido por encima de 95 km. Para estudiar la importancia de la concentración de vapor de agua en estas regiones más elevadas de la atmósfera incluimos también el perfil del polo de invierno en el cálculo de poblaciones.

Las densidades de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> son más estables en la atmósfera y sólo tomamos un perfil nominal para cada una. En el caso de las dos primeras especies usamos los perfiles de la atmósfera de referencia "U.S. Standard". Para el CO<sub>2</sub> escogemos el perfil de densidad atmosférica obtenido promediando las medidas realizadas a bordo de cohetes de sondeo (Trinks y Fricke, 1978; y Offerman y col., 1981) que utilizan López-Puertas y col. (1992a) en su análisis de las bandas del CO<sub>2</sub> en 15 µm. Estos perfiles son muy similares a los medidos más recientemente por el instrumento ATMOS a bordo del Spacelab-3 (Rinsland y col., 1992).

Por último, dada su influencia en la población de los niveles vibracionales de O<sub>2</sub>, hemos de incluir perfiles de densidad atmosférica del O(<sup>3</sup>P) y del O<sub>3</sub>, este último sólo de día, puesto que interviene a través de su fotodisociación. Ambas especies se encuentran prácticamente en equilibrio fotoquímico en la media atmósfera, por lo que sus concentraciones deben de tomarse del mismo modelo o ser consistentes si se toma

alguna de ellas de medidas experimentales. Hemos extraído los perfiles nominales de O(<sup>3</sup>P) de día y de noche y de O<sub>3</sub> de día del trabajo de Rodrigo y col. (1991), teniendo en cuenta la variación durante el crepúsculo (López-González, comunicación privada).

En la Figura 3.5 representamos los perfiles nominales de concentración atmosférica que hemos usado para cada una de las especies que hemos considerado en el modelo. Están expresados como la razón de mezcla, es decir, la concentración de cada especie con respecto al total de la atmósfera.

La variabilidad atmosférica del O(<sup>3</sup>P) y el O<sub>3</sub> puede verse reflejada en las poblaciones del modelo. La influencia de la primera especie es fundamentalmente como termalizador del O<sub>2</sub>(1) (proceso 28), sobre todo en la mesosfera. La constante de reacción del proceso 28, como hemos visto, no está determinada con precisión para temperaturas cercanas a las de la atmósfera terrestre. Dado que realizaremos un análisis de la influencia de esta indeterminación sobre los resultados del modelo, no vamos a hacer un estudio de la influencia de la concentración de O(<sup>3</sup>P), puesto que su principal efecto será análogo al de variar la constante del proceso 28. Sin embargo, puesto que sí analizamos la variación latitudinal de las poblaciones vibracionales nocturnas, necesitamos tener en cuenta la variación latitudinal de la densidad de O(<sup>3</sup>P). Para ello utilizamos la variación latitudinal suministrada por el modelo de Rees y Fuller-Rowell (1988). Como durante la noche no interviene el O<sub>3</sub>, no es preciso considerar la correspondiente variación latitudinal de éste.

En cuanto a la variabilidad atmosférica del O<sub>3</sub> durante el día, ésta es muy pequeña para alturas superiores a unos 55 km, que es donde tiene importancia esta especie por producir O<sub>2</sub>(1) tras su fotodisociación en las bandas de Hartley. El coeficiente de fotodisociación del O<sub>3</sub> en esta región espectral lo tomamos del mismo modelo de Rodrigo y col. (1991). La variación de este coeficiente con el ángulo cenital solar es muy pequeña por encima de 55 km. Así, en este trabajo suponemos que la fotodisociación del O<sub>3</sub> se mantiene constante durante el día y desaparece bruscamente cuando se pone el Sol. Utilizamos un único perfil del coeficiente de fotodisociación del O<sub>3</sub> y sólo para ángulos cenitales solares menores de 90°. En la Figura 3.6 representamos el perfil del coeficiente de fotodisociación del O<sub>3</sub> considerado en el modelo.

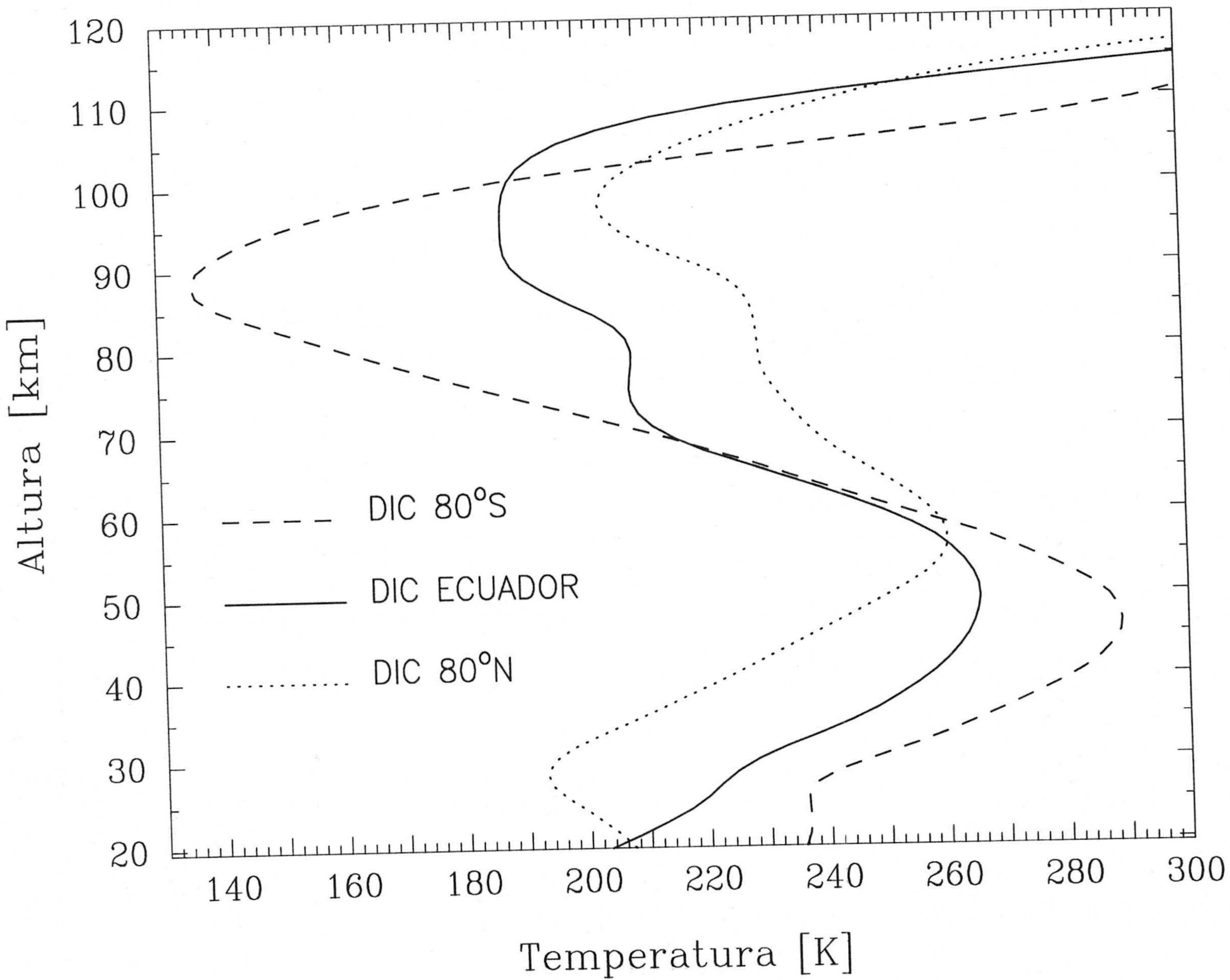


Figura 3.3: Perfiles de temperatura cinética utilizados en el modelo. El nominal es el correspondiente al ecuador (línea continua). Los extremos son los polares: 80°N (línea discontinua) y 80°S (línea punteada).

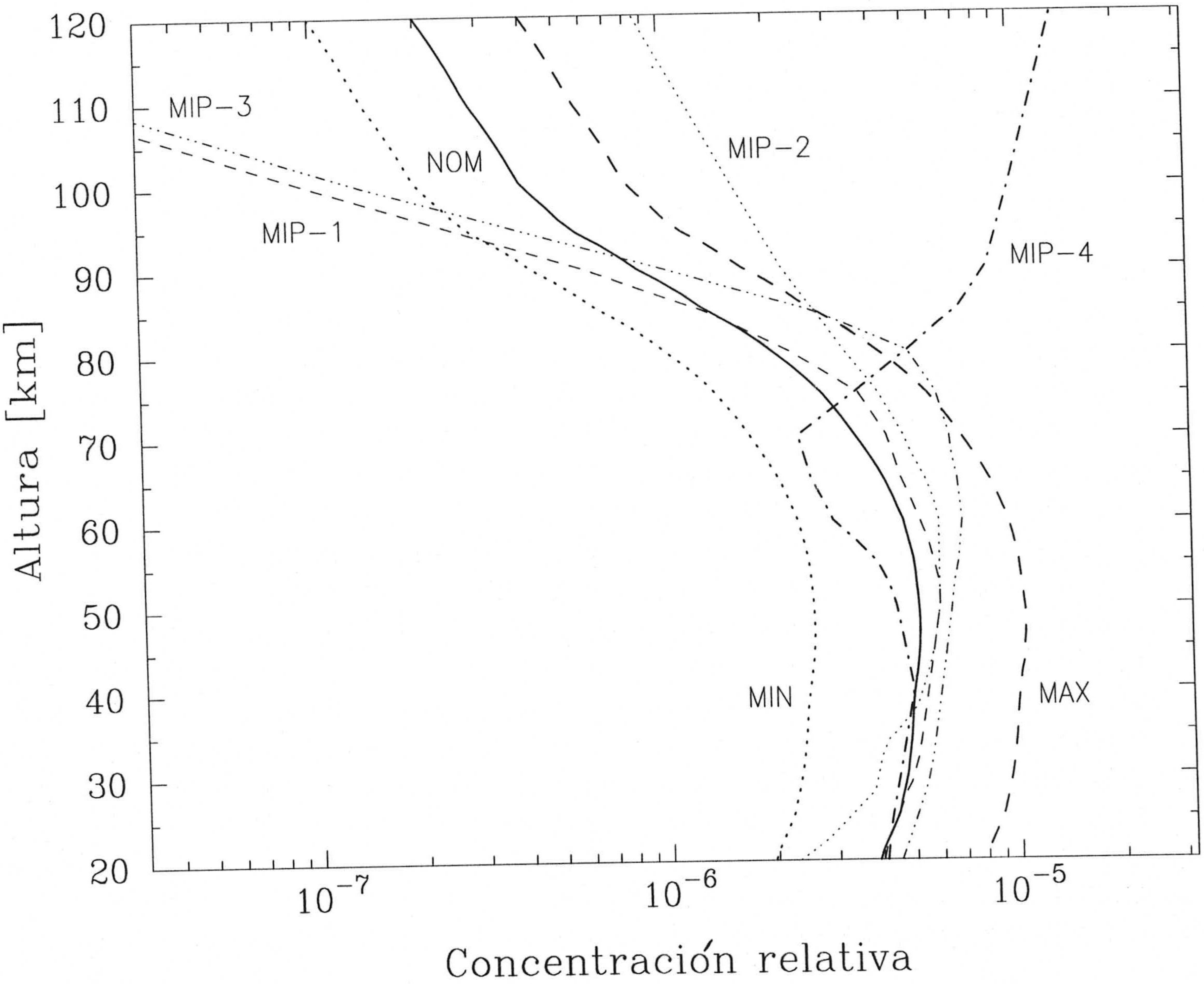


Figura 3.4: Variación de la concentración relativa atmosférica del H<sub>2</sub>O. Se representan los perfiles del estudio de composición realizado para el instrumento MIPAS: “MIP-1” (latitudes medias), “MIP-2” (trópicos), “MIP-3” (verano polar) y “MIP-4” (invierno polar). También el perfil nominal “NOM” (de la atmósfera de referencia “U.S. Standard”) y los perfiles extremos (“MIN” y “MAX”) obtenidos variando el anterior en un factor 2.

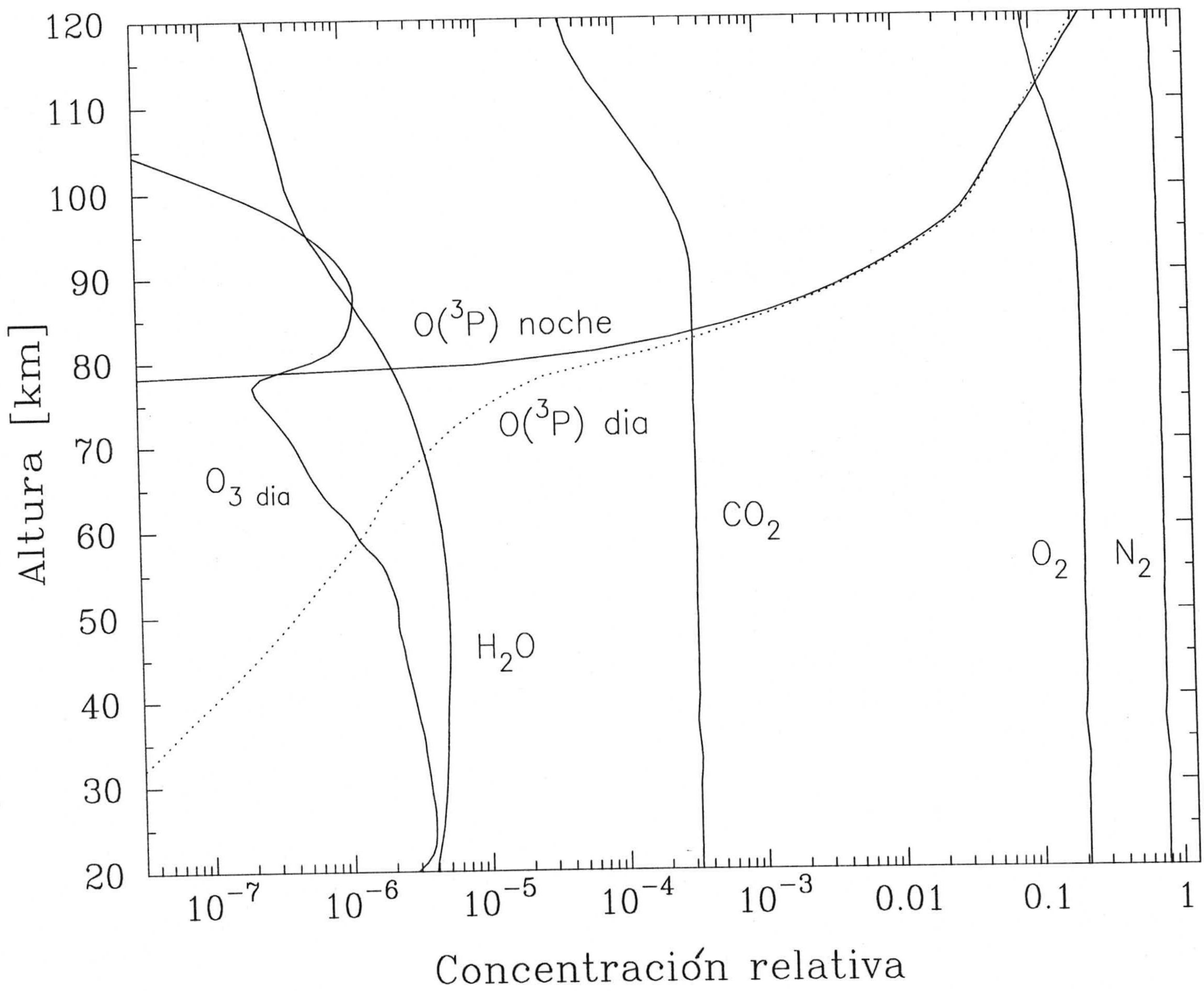


Figura 3.5: Perfiles nominales de la razón de mezcla de las especies atmosféricas que utilizamos en el modelo. El O(<sup>3</sup>P) es el único que tiene una variación día-noche. No se utiliza el O<sub>3</sub> de noche.



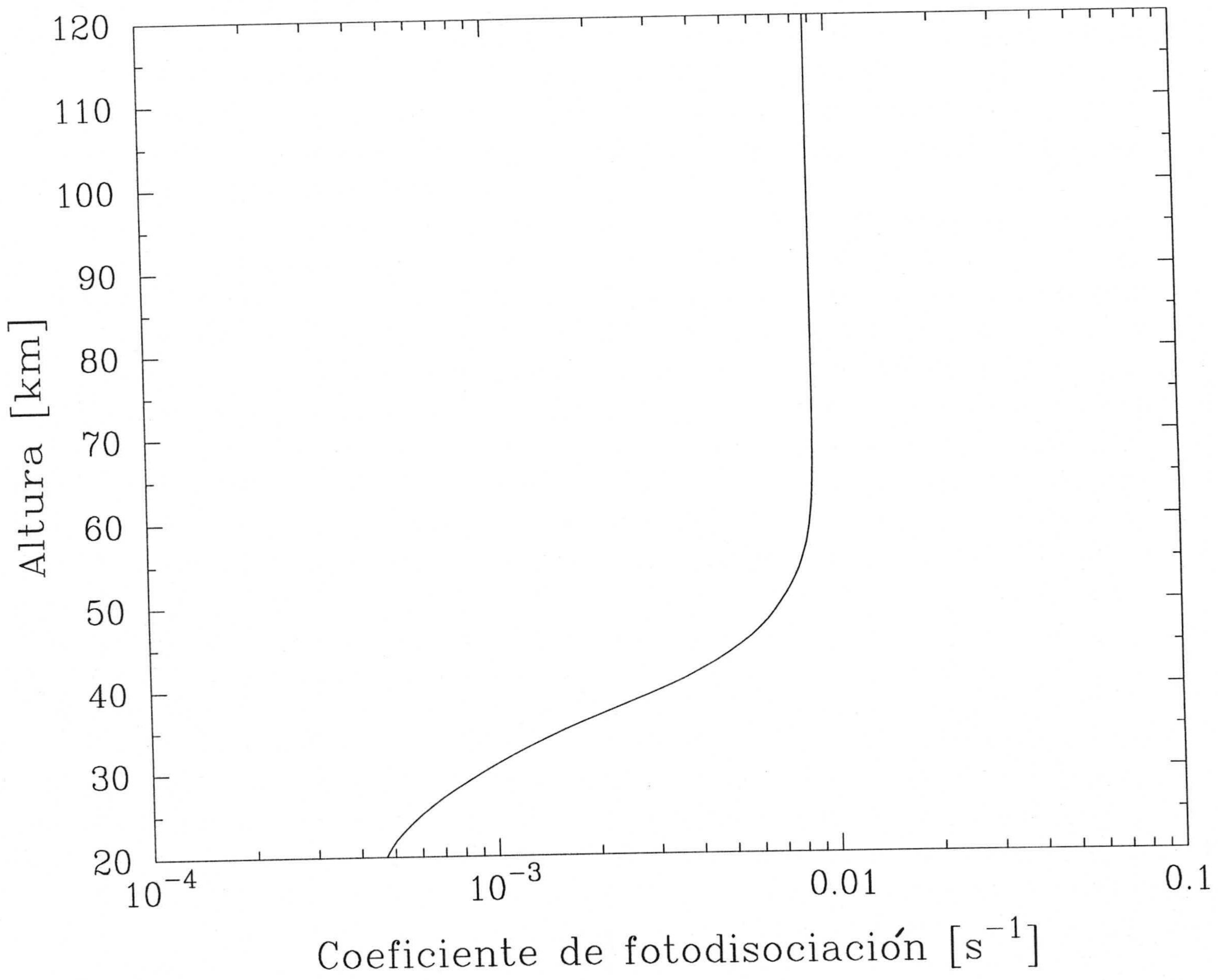


Figura 3.6: Coeficiente de fotodisociación del O<sub>3</sub> en las bandas de Hartley utilizado en el modelo.

### 3.5 Resultados del modelo.

En este apartado presentamos las poblaciones vibracionales calculadas con el modelo descrito anteriormente. Para describir las poblaciones de los niveles vibracionales hacemos uso de la ecuación de distribución de Boltzmann. En realidad esta expresión define las poblaciones de equilibrio pero, como se indica en el Apéndice A, es válida también para el caso del ETL y del NETL. Para este último caso suponemos que se puede definir una temperatura adecuada, la temperatura vibracional  $T_v$ , de forma que la población de un nivel vibracional,  $n_u$ , viene dada por:

$$T_v = \frac{E_u}{k \ln \frac{n_o g_u}{n_u g_o}} \quad (3.9)$$

donde  $E_u$  es la energía vibracional del nivel  $u$ ,  $k$  la constante de Boltzmann y  $n_u$  y  $n_o$  la densidad de moléculas en los estados excitado y base, respectivamente. Es posible entonces estudiar las poblaciones de los estados vibracionales del H<sub>2</sub>O en términos de su temperatura vibracional. Es importante señalar que referimos todas las temperaturas vibracionales de los niveles excitados al nivel base de la molécula y no al nivel inferior de una transición determinada, ya que en el caso de una banda no fundamental o "caliente" son diferentes.

En lo sucesivo, será equivalente hablar de la temperatura vibracional de un nivel o de su población excitada vibracionalmente. Las desviaciones de las poblaciones de los niveles con respecto a aquellas del equilibrio termodinámico local (es decir, los fenómenos de NETL) pueden por tanto considerarse como diferencias de la temperatura vibracional de cada nivel,  $T_v$ , respecto de la cinética,  $T_c$ .

A continuación presentamos las temperaturas vibracionales que predice el modelo para los niveles excitados del H<sub>2</sub>O, analizando en detalle las desviaciones de estas temperaturas con respecto de la temperatura cinética y los mecanismos responsables de estas poblaciones. Vamos a hacer especial hincapié en los fenómenos de NETL que aparecen en los niveles vibracionales del H<sub>2</sub>O que dan lugar a las bandas de 6.3  $\mu\text{m}$  cuya emisión es medida en los canales del H<sub>2</sub>O de ISAMS. Primeramente atenderemos al caso nocturno y posteriormente analizaremos el caso diurno, en el que la contribución de la radiación solar será una importante fuente de excitación. Los resultados corresponden al caso nominal descrito en los apartados anteriores. Como señalábamos allí, existe una gran indeterminación en el valor de algunos parámetros del modelo (como la eficiencia en la producción fotoquímica del O<sub>2</sub>(1) y algunas constantes de reacción).

En el Capítulo 4 veremos que el análisis de las radiancias medidas por ISAMS haciendo uso de las poblaciones del modelo permite reducir la incertidumbre de algunos de estos parámetros. Con objeto de describir de modo realista los distintos mecanismos que determinan la población de los niveles, en este capítulo hemos introducido ya los valores para esos mecanismos deducidos de la comparación de las radiancias calculadas utilizando el modelo con las medidas de ISAMS.

Además, también presentamos resultados sobre la sensibilidad del modelo, investigando el efecto que tienen los distintos parámetros y mecanismos sobre las poblaciones y sobre sus desviaciones del ETL. Presentamos un estudio sobre la influencia que tienen en las  $T_v$  las variaciones de parámetros atmosféricos como el ángulo cenital solar, la temperatura cinética y la concentración de H<sub>2</sub>O, así como las incertidumbres existentes en las constantes de reacción más importantes del modelo.

### 3.5.1 Temperaturas vibracionales nocturnas.

En la Figura 3.7 se muestran las temperaturas vibracionales de los niveles del H<sub>2</sub>O y del O<sub>2</sub>, calculadas en condiciones nocturnas para el caso nominal con el perfil de temperatura de CIRA 1986 correspondiente a Diciembre en el ecuador. Las temperaturas vibracionales de los niveles O<sub>2</sub>(1), H<sub>2</sub>O(010) y H<sub>2</sub>O(020) empiezan a separarse de la temperatura cinética por encima de unos 65 km. Para entender las causas, es preciso analizar la contribución de los distintos mecanismos a las producciones y pérdidas de cada nivel, representados en las Figuras 3.8, 3.9 y 3.11.

En la población del H<sub>2</sub>O(010), el acoplamiento vibracional casi resonante con el O<sub>2</sub>(1) (proceso 1) es siempre más importante que las colisiones cinéticas (procesos 3 y 4) y domina sobre los procesos radiativos hasta una altura de unos 85 km (Figura 3.8). Por lo tanto, la población del nivel H<sub>2</sub>O(010) va a reflejar los mecanismos que afectan a la población de O<sub>2</sub>(1). A su vez, en la Figura 3.9 vemos que para el O<sub>2</sub>(1) el acoplamiento con el H<sub>2</sub>O(010) es también dominante hasta unos 80 km. Resulta pues muy interesante para conocer los procesos que dominan a tales alturas calcular cuáles serían las temperaturas vibracionales de los niveles H<sub>2</sub>O(010) y O<sub>2</sub>(1) en el caso en que no existiera el acoplamiento vibracional entre ellos, es decir, sin incluir el proceso 1. Estas temperaturas son las que representamos en la Figura 3.10. La  $T_v$  del O<sub>2</sub>(1) estaría dominada por las colisiones cinéticas (procesos 27 y 28) y el intercambio vibracional con el nivel CO<sub>2</sub>(020) (proceso 25). Este último proceso, al igual que las colisiones

cinéticas, tiende a generar una población de ETL y, por tanto, una  $T_v$  coincidente con  $T_c$ , puesto que el nivel CO<sub>2</sub>(020) se encuentra prácticamente termalizado a esta altura (López-Puertas y col., 1992a). En la Figura 3.10 vemos que la  $T_v$  del nivel O<sub>2</sub>(1) sólo se separaría ligeramente de la cinética entre 70 y 80 km aproximadamente, donde sería algo inferior porque así lo es la del CO<sub>2</sub>(020). Por su parte, la Figura 3.8 muestra que, si no hubiera acoplamiento, a partir de unos 70 km la población del H<sub>2</sub>O(010) estaría dominada enteramente por las absorciones radiativas en la banda de 6.3  $\mu\text{m}$ . Como vemos en la Figura 3.10, este mecanismo tiende a originar temperaturas vibracionales muy superiores a la cinética entre 65 y 105 km, puesto que a estas alturas se produce una fuerte absorción de fotones procedentes de regiones inferiores de la atmósfera, que están a mayor temperatura.

Al introducir el acoplamiento vibracional entre el H<sub>2</sub>O(010) y el O<sub>2</sub>(1), las temperaturas vibracionales de ambos niveles se acercan. Para el O<sub>2</sub>(1), este mecanismo supone, en el caso nocturno, una excitación que conduce a poblaciones mayores que las del ETL entre 65 y 80 km, debido a la absorción radiativa del nivel H<sub>2</sub>O(010). Para este último, sin embargo, el acoplamiento supone una desexcitación que acerca su población a la del ETL. Las colisiones térmicas entre el O<sub>2</sub>(1) y el O(<sup>3</sup>P) cobran entonces importancia para la población del nivel H<sub>2</sub>O(010) por encima de unos 75 km. La  $T_v$  del H<sub>2</sub>O(010) disminuye al incluir el acoplamiento en las regiones en donde es mayor que la  $T_c$  (hasta unos 110 km), mientras que aumenta donde es menor. Cuanto más fría es la temperatura cinética en la mesosfera, menor importancia tienen los procesos colisionales y, por tanto, mayor es la separación de las temperaturas vibracionales respecto de la cinética. A alturas superiores a 105 km, la  $T_v$  del H<sub>2</sub>O(010) es inferior a la cinética por la importancia que cobran las emisiones radiativas, que son procesos de pérdida de energía, frente a los demás procesos.

En cuanto al nivel H<sub>2</sub>O(020), puesto que sus bandas vibracionales, (020)  $\rightleftharpoons$  (010) y (020)  $\rightleftharpoons$  (000), son más débiles que la banda (010)  $\rightleftharpoons$  (000) (véase la Tabla 3.1), la excitación por absorción de radiación proveniente de las capas inferiores es, con relación a los procesos colisionales, mucho menos importante que para el nivel anterior (Figura 3.11). Esto es así porque los fotones absorbidos en estas bandas débiles proceden de una región más baja que tiene una temperatura más fría. Por debajo de unos 85 km, el proceso determinante en la población del H<sub>2</sub>O(020) es el acoplamiento con el O<sub>2</sub>(1) (proceso 5). Por encima de 80 km, es fundamentalmente la excitación

proveniente de los niveles H<sub>2</sub>O(100) y H<sub>2</sub>O(001) (procesos 13, 14 y 15) quien domina. El efecto principal del acoplamiento con el O<sub>2</sub>(1) es acercar la temperatura vibracional del H<sub>2</sub>O(020) a la de aquel, que, como vimos anteriormente, está separada del ETL por encima de 65 km debido a la excitación que recibe del H<sub>2</sub>O(010). Por lo tanto, como vemos en la Figura 3.7, la T<sub>v</sub> del nivel H<sub>2</sub>O(020) comienza a separarse del ETL por encima de unos 65 km. Si no existiera el fuerte acoplamiento vibracional con el O<sub>2</sub>(1), la población del H<sub>2</sub>O(020) no estaría dominada, a diferencia de lo que sucedía en el nivel H<sub>2</sub>O(010), por la absorción de radiación de las capas inferiores de la atmósfera, en este caso en las bandas (020) ⇌ (000) y (020) ⇌ (010), sino por la excitación proveniente de los niveles H<sub>2</sub>O(100) y H<sub>2</sub>O(001) por encima de unos 70 km y del H<sub>2</sub>O(010) por debajo. La T<sub>v</sub> del H<sub>2</sub>O(020) sería mayor sin dicho acoplamiento porque la absorción de la radiación proveniente de las capas inferiores de la atmósfera por parte de los niveles H<sub>2</sub>O(100) y H<sub>2</sub>O(001) en las bandas de 2.7 μm es muy importante. Esta absorción radiativa de los niveles de desplazamiento, transferida al H<sub>2</sub>O(020), es la responsable de que, aún al incluir el acoplamiento vibracional, la temperatura vibracional del nivel H<sub>2</sub>O(020) se mantenga separada de la cinética por encima de 85 km. En la Figura 3.11 vemos que a partir de 95 km ya empieza a ser importante el transporte radiativo entre capas en la banda "caliente" (020) ⇌ (010). Al igual que para el nivel H<sub>2</sub>O(010), en alturas superiores a unos 105 km las emisiones radiativas dominan sobre los demás procesos y la temperatura vibracional es inferior a la cinética.

La temperatura vibracional nocturna de los niveles H<sub>2</sub>O(100) y H<sub>2</sub>O(001) se mantiene muy separada de la cinética por encima de 65 km (Figura 3.7). Esto se debe, como hemos mencionado, a la absorción de radiación en las bandas de 2.7 μm procedente de las capas inferiores de la atmósfera, que para estos niveles de los modos vibratoriales de desplazamiento ν<sub>1</sub> y ν<sub>3</sub> es muy fuerte y no se termaliza por acoplamiento con el O<sub>2</sub>(1). Por debajo de 65 km, las colisiones cinéticas (procesos 13, 14 y 15) son las que mantienen las poblaciones en ETL.

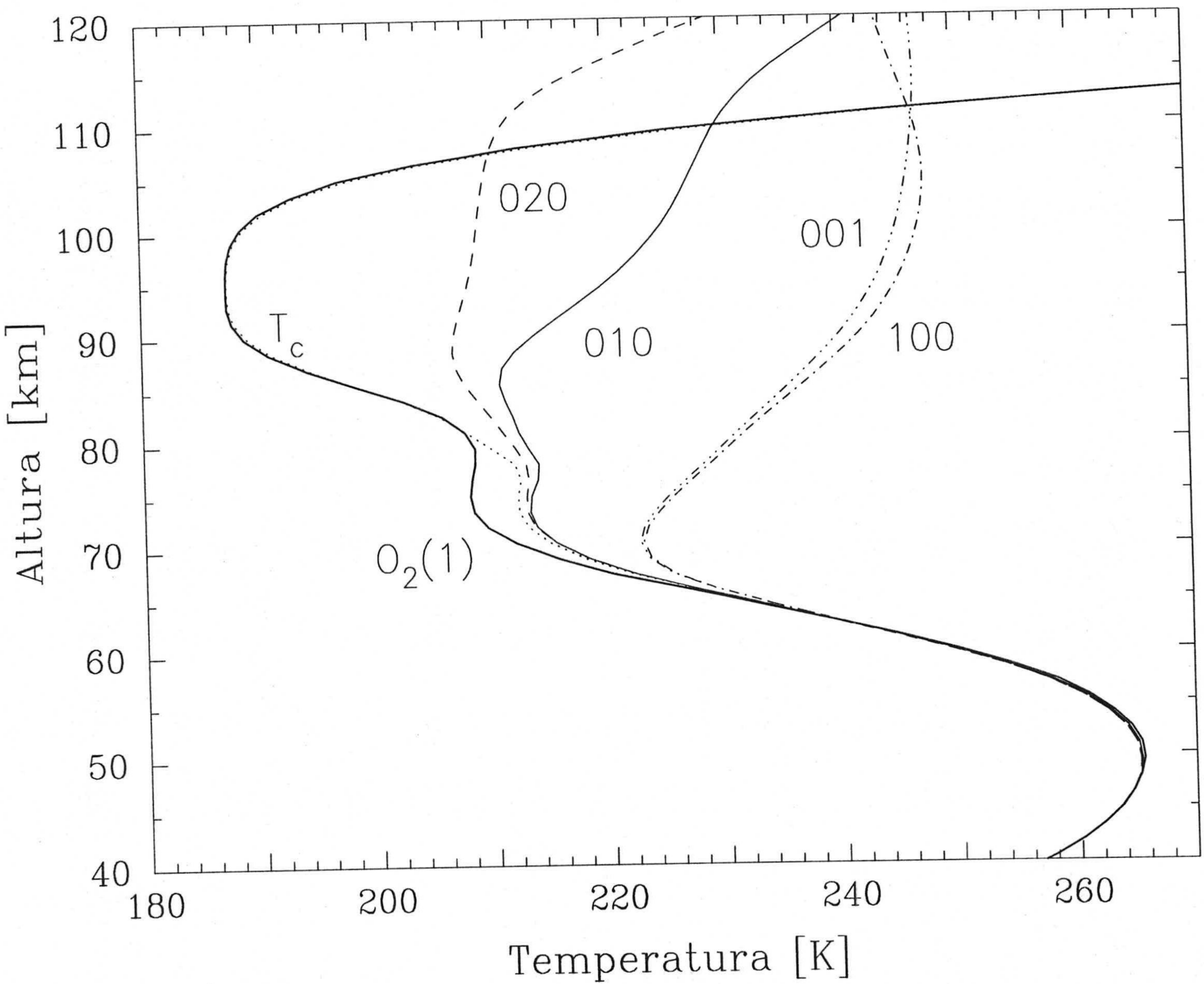
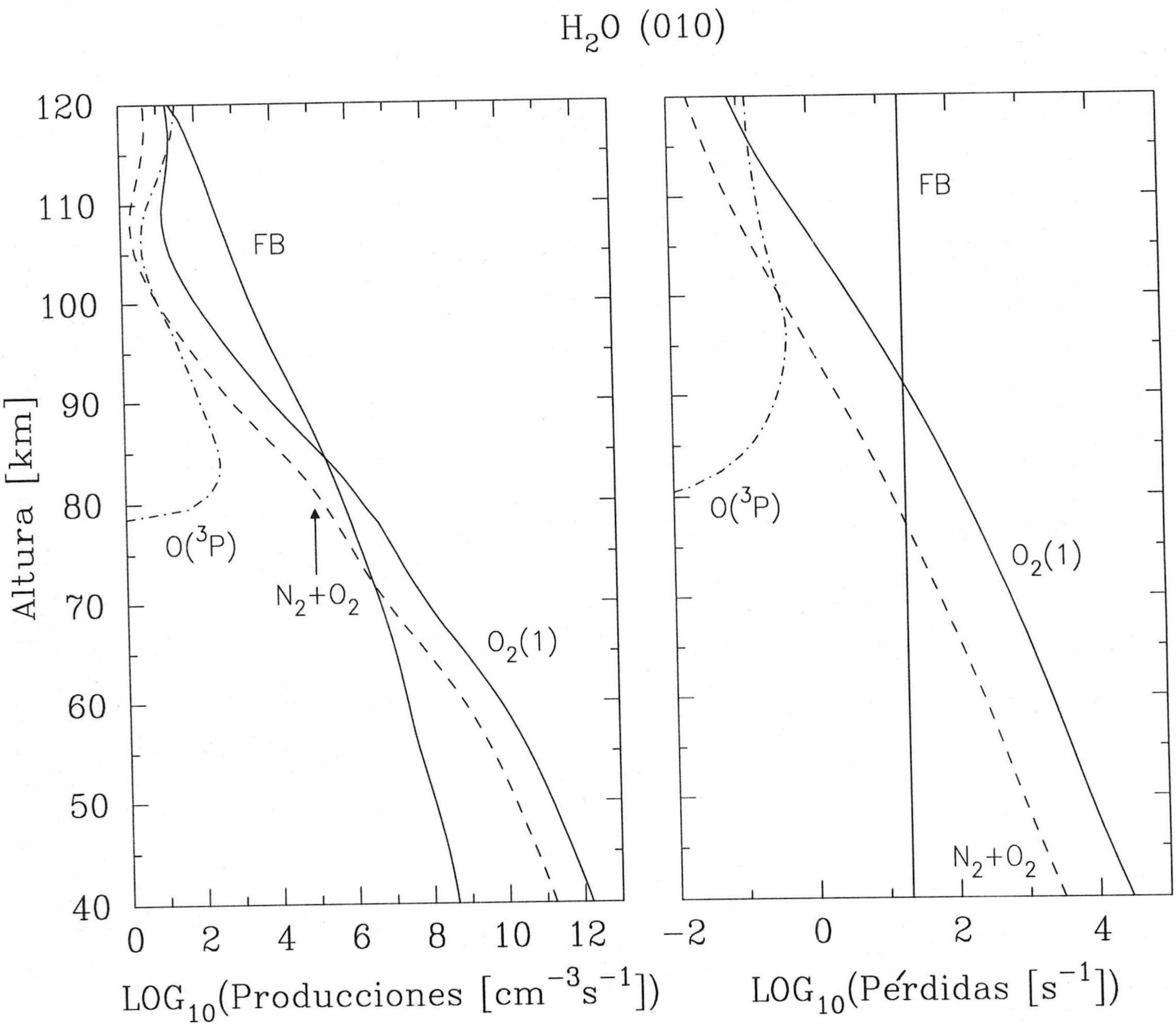


Figura 3.7: Temperaturas vibracionales de los niveles del H<sub>2</sub>O y del O<sub>2</sub> considerados en el modelo para el caso nominal durante la noche. "T<sub>c</sub>" indica la temperatura cinética (extraída de la compilación CIRRA para Diciembre en el ecuador).



**Figura 3.8:** Producciones (totales) y pérdidas (por unidad de molécula excitada) del nivel H<sub>2</sub>O(010) durante la noche. La curva "O<sub>2</sub>(1)" indica el intercambio vibracional con ese nivel, "N<sub>2</sub>", "O<sub>2</sub>" y "O(<sup>3</sup>P)" señalan las colisiones térmicas con estas moléculas y "FB" el transporte radiativo en la banda (010) ⇌ (000).

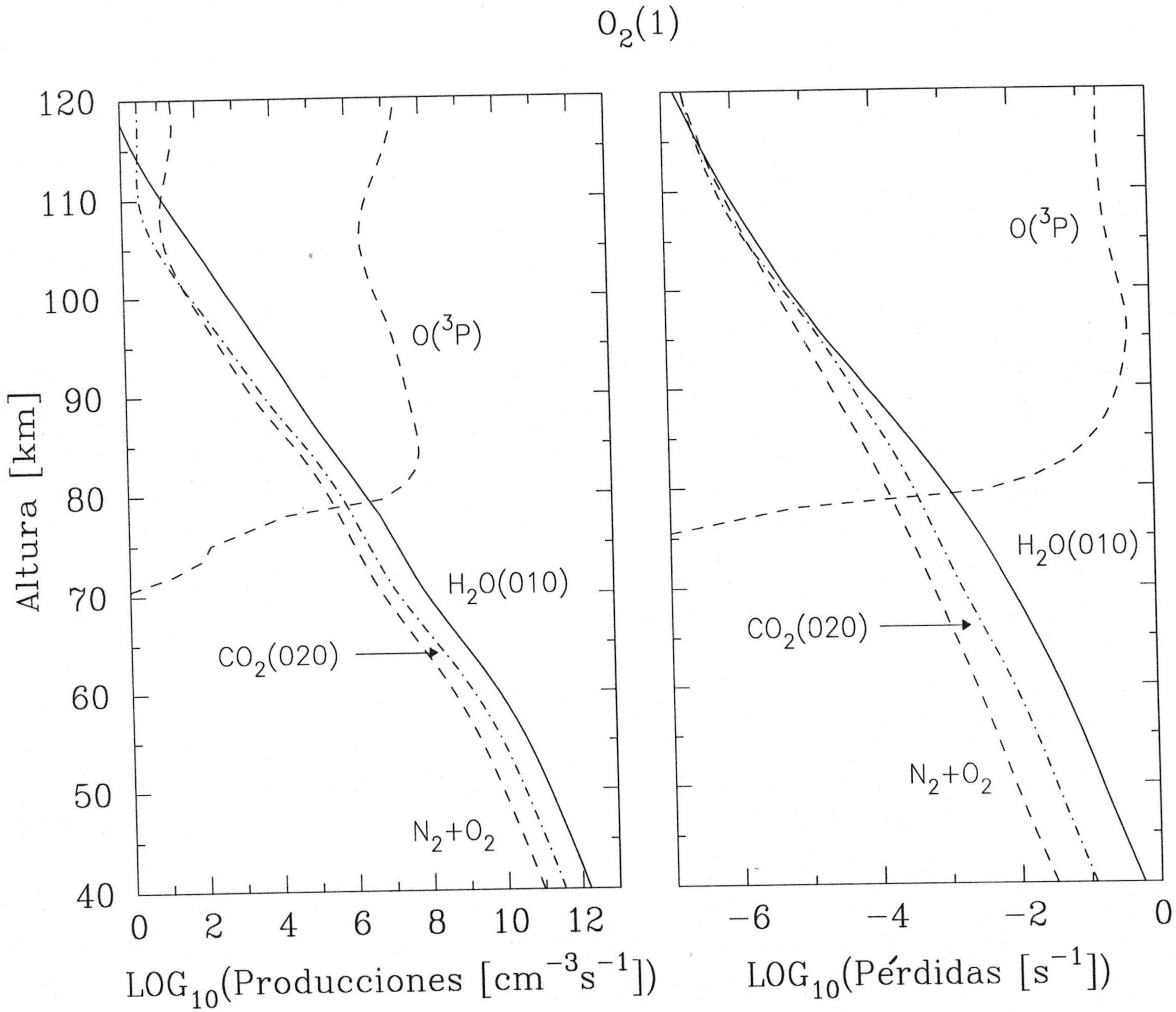
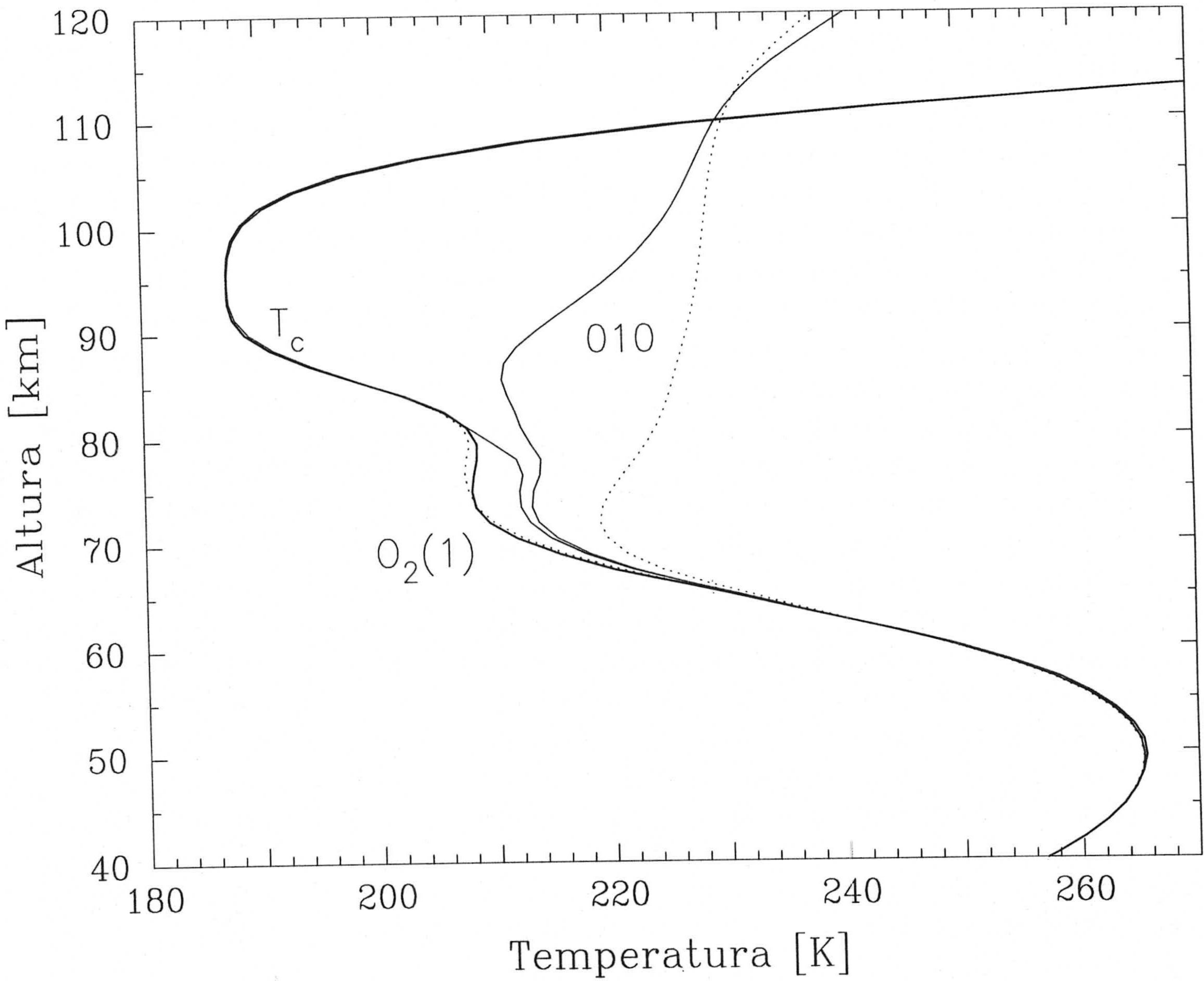


Figura 3.9: Producciones (totales) y pérdidas (por unidad de molécula excitada) del nivel O<sub>2</sub>(1) durante la noche. Las curvas "H<sub>2</sub>O(010)" y "CO<sub>2</sub>(020)" marcan el intercambio vibracional con esos niveles, mientras que "N<sub>2</sub>", "O<sub>2</sub>" y "O(<sup>3</sup>P)" indican las colisiones térmicas con estas moléculas.





**Figura 3.10:** Efecto del acoplamiento vibracional entre H<sub>2</sub>O(010) y O<sub>2</sub>(1) sobre sus temperaturas vibracionales de noche. En línea continua se representa el caso nominal (el representado en la Figura 3.7) y en línea punteada el mismo caso pero sin considerar el acoplamiento vibracional.

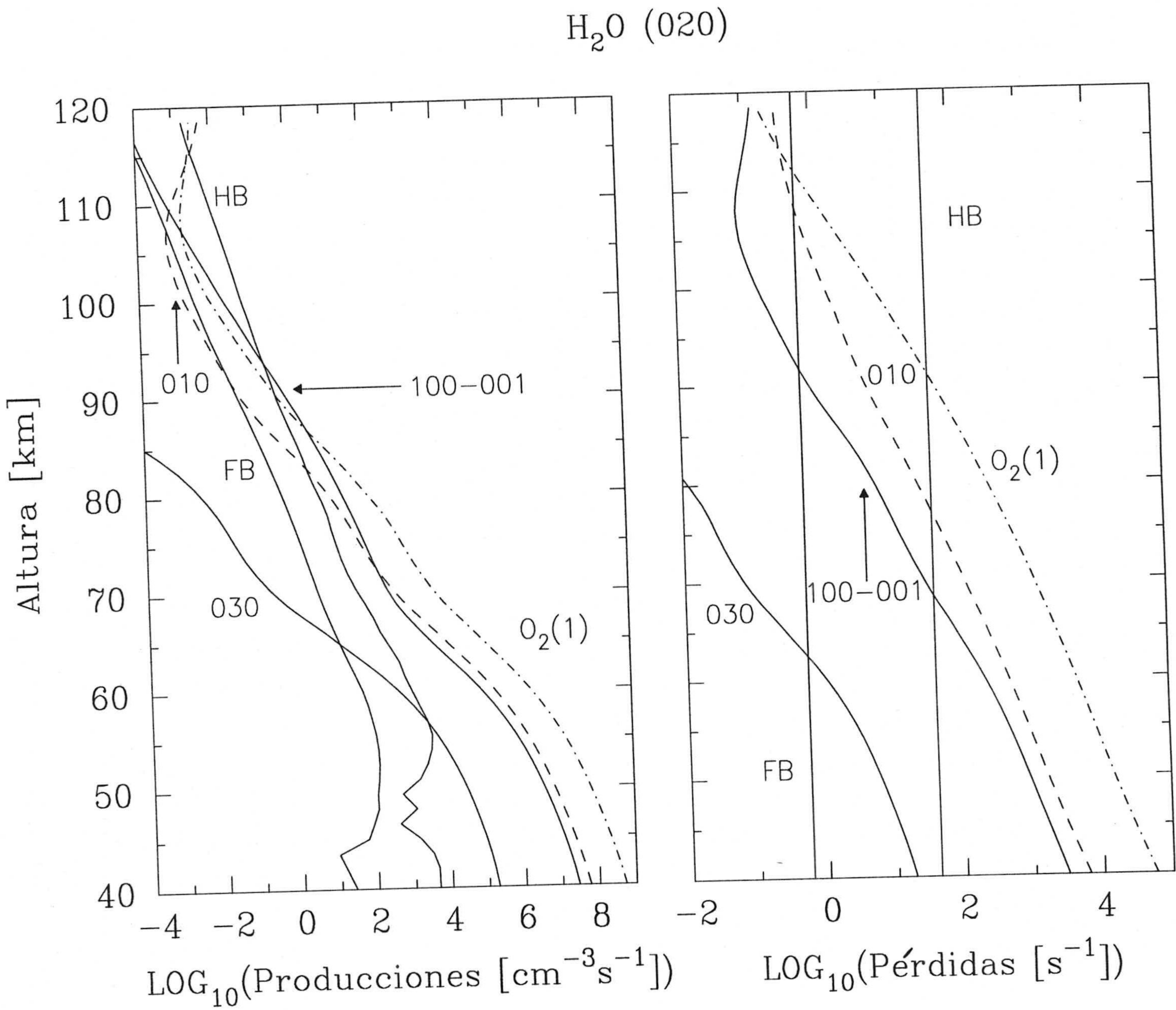


Figura 3.11: Producciones (totales) y pérdidas (por unidad de molécula excitada) del nivel H<sub>2</sub>O(020) durante la noche. Las curvas "100-001", "030", "010" y "O<sub>2</sub>(1)" señalan el intercambio vibracional con estos niveles. "FB" y "HB" indican el transporte radiativo en las bandas (020)  $\rightleftharpoons$  (000) y (020)  $\rightleftharpoons$  (010) respectivamente.

### 3.5.2 Temperaturas vibracionales diurnas.

En la Figura 3.12 se representan las temperaturas vibracionales de los niveles del H<sub>2</sub>O y el O<sub>2</sub>(1) para la misma atmósfera de referencia nominal anterior pero en condiciones diurnas, para un ángulo cenital solar  $\chi$  de 23°. Para este caso, la separación del ETL para el nivel H<sub>2</sub>O(010) se produce desde unos 60 km y es mayor que en condiciones nocturnas. La diferencia con el caso nocturno es fundamentalmente la absorción solar en las bandas del H<sub>2</sub>O (véase la Tabla 3.1), que puebla enormemente los niveles vibracionales más energéticos del H<sub>2</sub>O. La absorción más importante, además de en la banda fundamental de 6.3  $\mu\text{m}$ , tiene lugar en la banda de 2.7  $\mu\text{m}$  (000)  $\Rightarrow$  (001) y en la de 1.9  $\mu\text{m}$  (000)  $\Rightarrow$  (011). La energía absorbida en estas bandas excita los niveles H<sub>2</sub>O(011) y H<sub>2</sub>O(001) y se transfiere después a los niveles inferiores a través de colisiones, lo cual supone un aumento significativo de la población del nivel H<sub>2</sub>O(020) y, como consecuencia de la posterior relajación de éste, también de la del nivel H<sub>2</sub>O(010).

En las Figuras 3.13 y 3.14 se muestran los procesos responsables de la población de los niveles H<sub>2</sub>O(010) y O<sub>2</sub>(1) en el caso diurno. Para el primero, la diferencia respecto de las condiciones nocturnas es la aparición de dos nuevos mecanismos importantes: la absorción de radiación solar en la banda fundamental de 6.3  $\mu\text{m}$  y la excitación proveniente del nivel H<sub>2</sub>O(020). La relevancia de ambos es comparable a la absorción de radiación procedente de alturas inferiores de la atmósfera, que era el único mecanismo de excitación en NETL que aparecía durante la noche. El intercambio colisional directo con el nivel N<sub>2</sub>(1) excitado durante el día (proceso 4) es menos importante que estos otros mecanismos diurnos de excitación.

Por su parte, en la Figura 3.14 vemos que el O<sub>2</sub>(1) tiene sus propios mecanismos de excitación en NETL durante el día. El principal de todos ellos es la producción de O<sub>2</sub> excitado a partir de la fotodisociación del O<sub>3</sub>. Además, también tiene lugar una importante absorción solar en las bandas del CO<sub>2</sub> en 4.3 y 2.7  $\mu\text{m}$  (López-Puertas y col., 1986b) que puebla los niveles CO<sub>2</sub>(001) y N<sub>2</sub>(1), los cuales acaban excitando al O<sub>2</sub>(1) (procesos 24 y 26). Por encima de 80 km las colisiones con O(<sup>3</sup>P) (proceso 28) son el proceso dominante, dando lugar a una termalización casi completa de la población de O<sub>2</sub>(1). La excitación del O<sub>2</sub>(1) entre 60 y 80 km es muy importante puesto que, debido al fuerte acoplamiento vibracional con el H<sub>2</sub>O(010), se transfiere a este último nivel. En esta región el principal proceso de excitación del O<sub>2</sub>(1) es la producción fotoquímica, por lo que la eficiencia en la producción de O<sub>2</sub>(1) a partir de la fotodisociación del O<sub>3</sub>

resulta crítica, al igual que su termalización con el O(<sup>3</sup>P). De manera similar sucede con la velocidad a la cual los niveles H<sub>2</sub>O(010) y O<sub>2</sub>(1) intercambian su energía (proceso 1). Como veremos en el Apartado 3.5.4, la incertidumbre existente en ambos procesos es muy grande y es posible plantear, dentro de dicha incertidumbre, situaciones en las que la excitación fotoquímica sea muy pequeña y el acoplamiento sea más rápido o viceversa, al igual que la excitación fotoquímica puede ser más grande si la termalización aumenta y viceversa. Sin embargo, la comparación de las radiancias modeladas con las medidas de ISAMS, descrita en el Capítulo 4, junto con la posibilidad de separar la contribución de las bandas del H<sub>2</sub>O, ha permitido reducir la incertidumbre de los procesos que intervienen en la excitación de estos niveles, por lo que podemos describir la importancia relativa de los mecanismos de excitación para los niveles vibracionales del H<sub>2</sub>O.

En la Figura 3.15 presentamos una serie de curvas que muestran el efecto que cada uno de los procesos de excitación tiene sobre la temperatura vibracional diurna del H<sub>2</sub>O(010). Hemos representado la diferencia entre la temperatura vibracional de día obtenida cuando no se considera ningún proceso de excitación diurno y la de noche (curva "O(<sup>3</sup>P)"). En esta temperatura sin mecanismos adicionales de excitación diurnos, al igual que en la temperatura vibracional nocturna, la absorción de radiación proveniente de las alturas inferiores de la atmósfera es la que hace que la temperatura vibracional se separe de la cinética. Sin embargo, durante el día hay más O(<sup>3</sup>P) por debajo de 80 km y las colisiones térmicas con él son más importantes que durante la noche. Este aumento de la termalización ocasiona que, a falta de otros mecanismos de excitación adicionales durante el día, la temperatura vibracional sea menor que durante la noche.

El resto de las curvas de la Figura 3.15 muestra la diferencia entre la temperatura vibracional de día cuando se añade cada uno de los distintos mecanismos de excitación respecto de la ya mencionada temperatura vibracional diurna correspondiente al caso en el que no se incluye ninguno. En definitiva, se representa el aumento en la población diurna del nivel H<sub>2</sub>O(010) que origina cada uno de los procesos de excitación por separado. La producción excitada de O<sub>2</sub>(1) a partir de la fotólisis del O<sub>3</sub> supone un importante incremento en la población diurna del H<sub>2</sub>O(010), sobre todo por debajo de 80 km. La excitación causada por la absorción solar del CO<sub>2</sub>, transferida al H<sub>2</sub>O(010) a través del del O<sub>2</sub>(1), tiene lugar entre 60 y 95 km. Por debajo de 80 km, este proceso de

excitación es comparable a la absorción solar en la banda fundamental del H<sub>2</sub>O y a la que se produce en las demás bandas del H<sub>2</sub>O ("HB") que acaba transfiriéndose al nivel H<sub>2</sub>O(010). Por encima de 80 km, esta absorción solar es el mecanismo de excitación predominante. Por debajo de 90 km la excitación solar dominante en el nivel H<sub>2</sub>O(010) es indirecta, puesto que se trata de la absorción en las bandas de los niveles superiores, principalmente en 2.7  $\mu\text{m}$ , que posteriormente se desexcitan por colisiones poblando el nivel H<sub>2</sub>O(010). A partir de 90 km, cuando las colisiones dejan de tener importancia, esta excitación disminuye y domina la absorción solar en la banda fundamental de 6.3  $\mu\text{m}$  que puebla directamente el nivel H<sub>2</sub>O(010). La superposición de todos estos procesos de excitación, unido al efecto de la mayor concentración de O(<sup>3</sup>P) durante el día, explica las diferencias día-noche representadas en la curva "TOTAL". Nótese que estas contribuciones a la diferencia  $T_v(\text{día}) - T_v(\text{noche})$  no son aditivas, por lo que la curva "TOTAL" no es la suma de las otras curvas. Todos estos mecanismos, unidos al del transporte radiativo, que ya aparecía en condiciones nocturnas, constituyen los fenómenos de NETL que dan lugar a la diferencia entre la  $T_v$  del H<sub>2</sub>O(010) y la  $T_c$  que se observa en la Figura 3.12.

En resumen, la separación del ETL durante el día para el nivel H<sub>2</sub>O(010) se debe principalmente a dos mecanismos diferentes que se superponen a la absorción de radiación de las capas inferiores que ya aparecía de noche. Por debajo de 80 km se trata de la excitación fotoquímica del O<sub>2</sub>(1) a partir del O<sub>3</sub>, comunicada al H<sub>2</sub>O por el acoplamiento vibracional del proceso 1. Por encima de esta altura es la absorción solar en las bandas de H<sub>2</sub>O (tanto en la fundamental como en las de 2.7  $\mu\text{m}$ ) la responsable del NETL en el nivel H<sub>2</sub>O(010).

En cuanto a los estados de mayor energía, en la Figura 3.12 vemos que las temperaturas vibracionales de los niveles H<sub>2</sub>O(100) y H<sub>2</sub>O(001) son enormemente grandes durante el día y se separan del ETL en todo el rango de alturas del modelo. Los procesos de producción y pérdida de población de estos niveles (Figuras 3.16 y 3.17) indican que ambos están muy acoplados entre sí y dominados por la absorción de radiación solar en 2.7  $\mu\text{m}$ . Esta última es tan fuerte que ocasiona una población superior a la del ETL desde la estratosfera. En realidad, esta absorción solar se produce casi totalmente en la banda (001)  $\rightleftharpoons$  (000), pero el fuerte acoplamiento colisional entre el nivel H<sub>2</sub>O(001) y el H<sub>2</sub>O(100) (procesos 11 y 12) redistribuye rápidamente la energía entre ambos. Por otra parte, el nivel H<sub>2</sub>O(001) también se excita a partir del nivel H<sub>2</sub>O(011)

(proceso 16), a su vez poblado por la absorción solar en 1.9  $\mu\text{m}$ , pero la contribución de este proceso a la población del H<sub>2</sub>O(001) es muy pequeña en comparación con la absorción solar en 2.7  $\mu\text{m}$ .

Los niveles de desplazamiento, H<sub>2</sub>O(100) y H<sub>2</sub>O(001), se desexcitan a través de colisiones cinéticas (procesos 13, 14 y 15) que acaban poblando el nivel H<sub>2</sub>O(020). Por encima de unos 90 km también se produce desexcitación por emisión radiativa. La Figura 3.18 muestra cómo la población del nivel H<sub>2</sub>O(020) durante el día está fuertemente marcada por la transferencia colisional de energía procedente de los niveles de desplazamiento H<sub>2</sub>O(100) y H<sub>2</sub>O(001), que supera al efecto del transporte radiativo y la absorción solar en las bandas (020)  $\rightleftharpoons$  (010) y (020)  $\rightleftharpoons$  (000). Por consiguiente, también la temperatura vibracional del H<sub>2</sub>O(020) se separa del ETL desde la estratosfera (Figura 3.12). El nivel H<sub>2</sub>O(030) también transfiere al H<sub>2</sub>O(020) (procesos 8, 9 y 10) parte de la energía que recibe tras la desexcitación del nivel H<sub>2</sub>O(011) (procesos 17, 18 y 19), poblado a su vez por absorción solar en 1.9  $\mu\text{m}$ . La excitación directa del H<sub>2</sub>O(020) por absorción solar en la banda fundamental de 3.2  $\mu\text{m}$  empieza a ser importante por encima de unos 100 km. En cuanto a la desexcitación del nivel H<sub>2</sub>O(020), ocurre principalmente por colisiones con oxígeno molecular (proceso 5), que aunque no son importantes para la excitación del nivel O<sub>2</sub>(1), sí suponen una importante fuente de producción del H<sub>2</sub>O(010), como vimos anteriormente. A partir de unos 90 km, la emisión radiativa en la banda caliente de 6.3  $\mu\text{m}$  es la responsable de la despoblación del nivel y la consiguiente disminución de las temperaturas vibracionales del H<sub>2</sub>O(020).

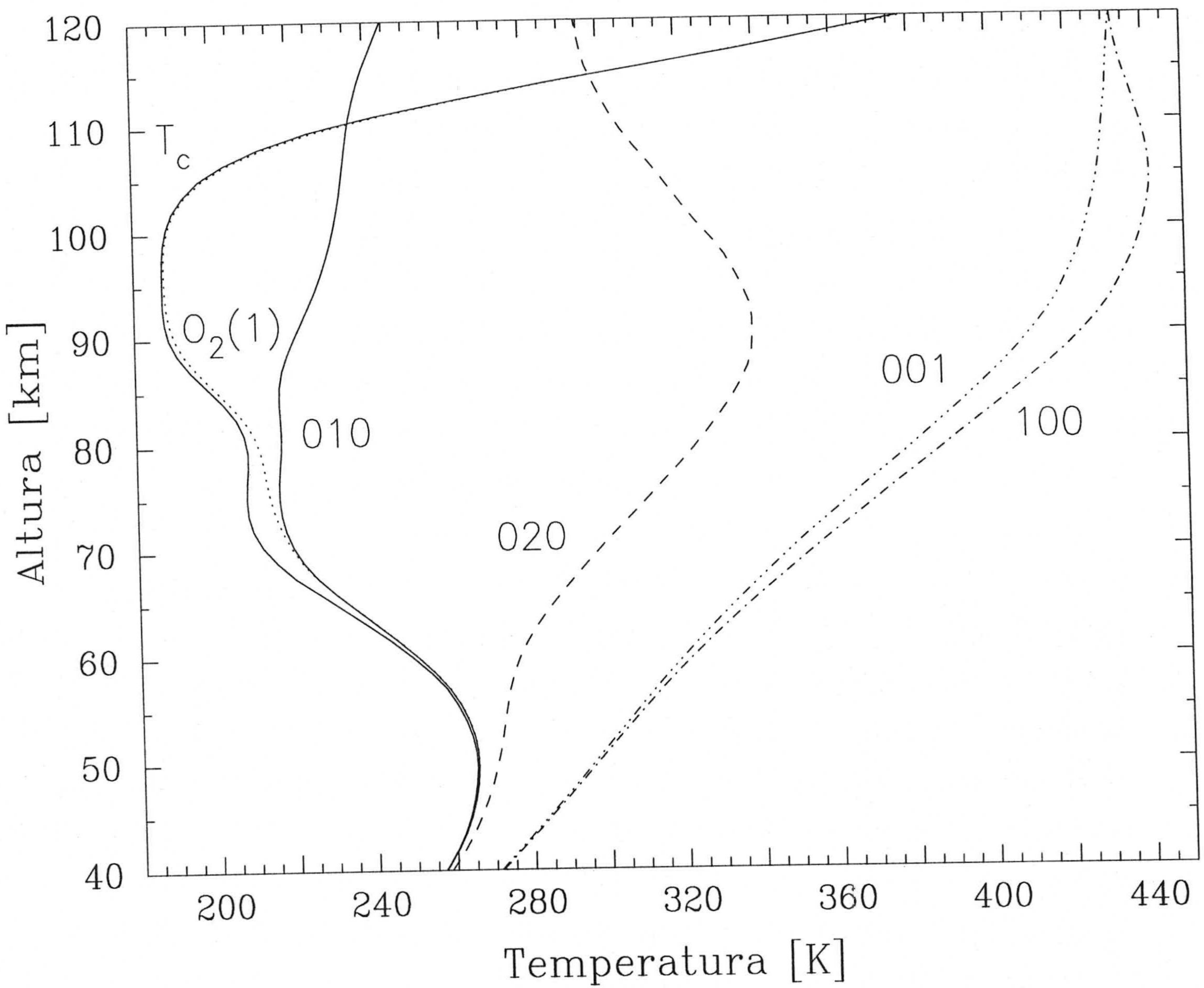
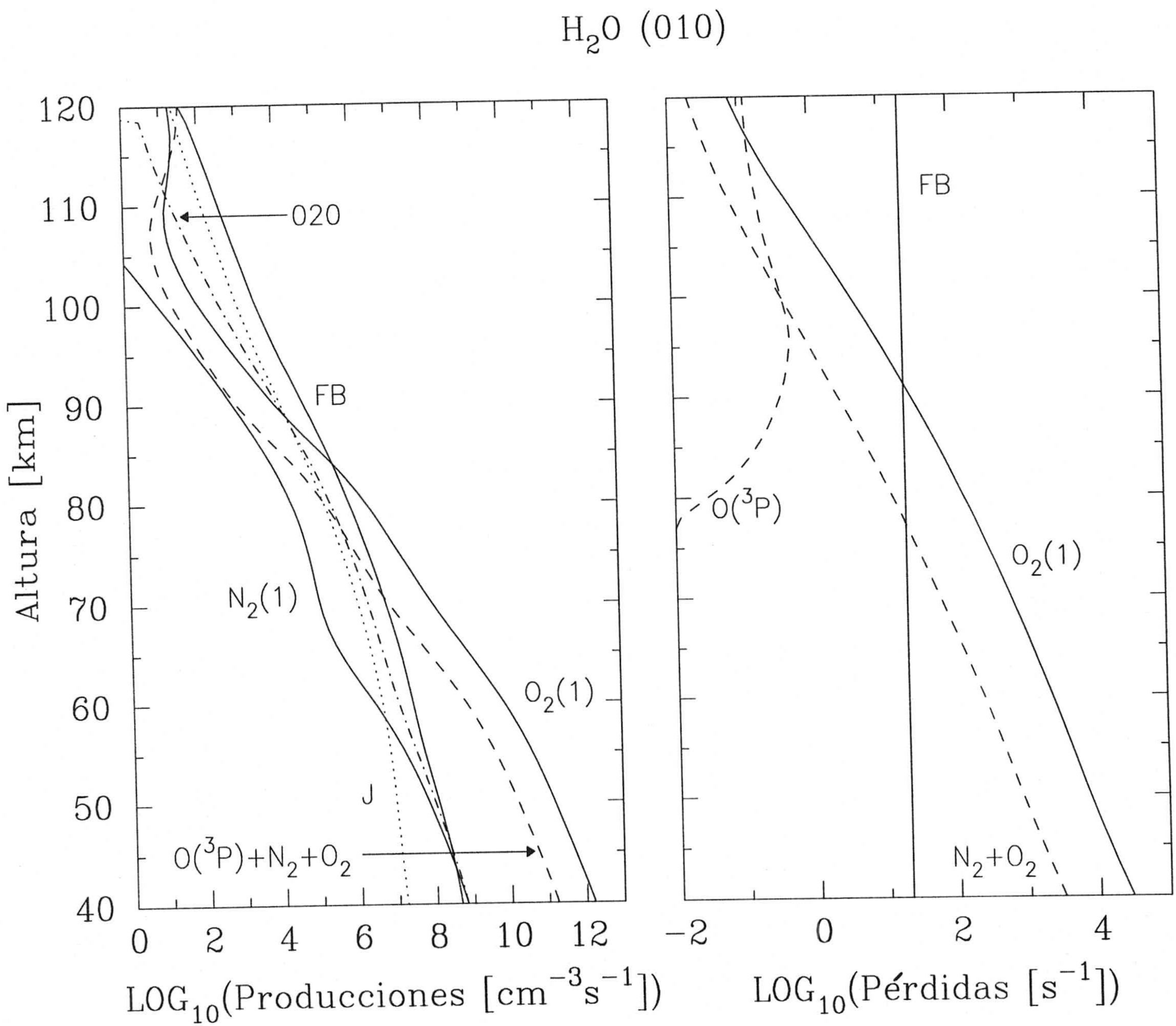


Figura 3.12: Temperaturas vibracionales de los niveles del H<sub>2</sub>O y del O<sub>2</sub> considerados en el modelo para el caso nominal durante el día (ángulo cenital solar de 23°). T<sub>c</sub> es la temperatura cinética (de CIRA para Diciembre en el ecuador).



**Figura 3.13:** Producciones (totales) y pérdidas (por unidad de molécula excitada) del nivel H<sub>2</sub>O(010) durante el día ( $\chi=23^\circ$ ). “O<sub>2</sub>(1)”, “N<sub>2</sub>(1)” y “020” indican intercambio vibracional con estos niveles. “N<sub>2</sub>”, “O<sub>2</sub>” y “O(<sup>3</sup>P)”: colisiones térmicas con estas moléculas. “FB”: transporte radiativo en la banda (010)  $\rightleftharpoons$  (000). “J”: absorción solar en la misma banda.



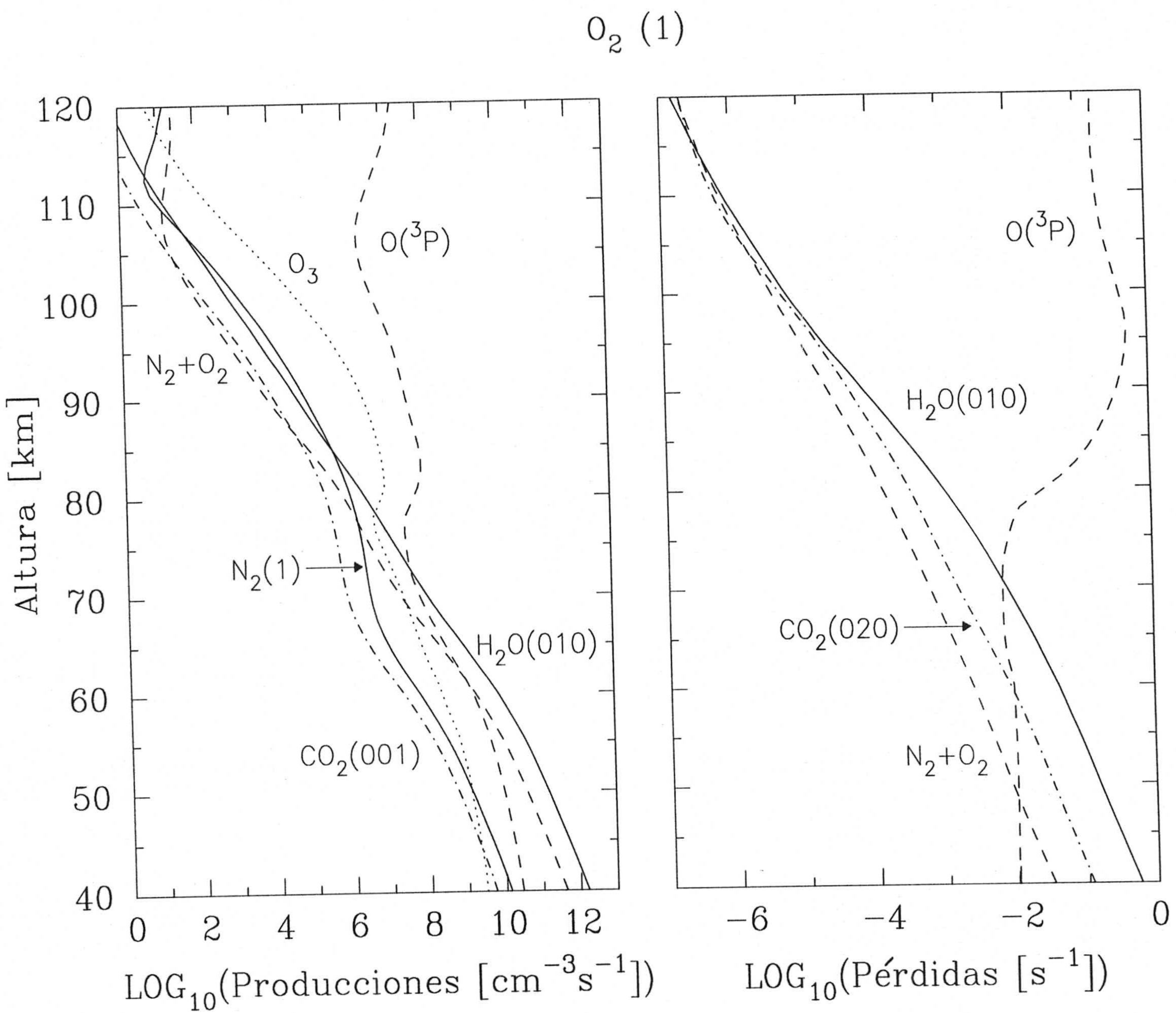
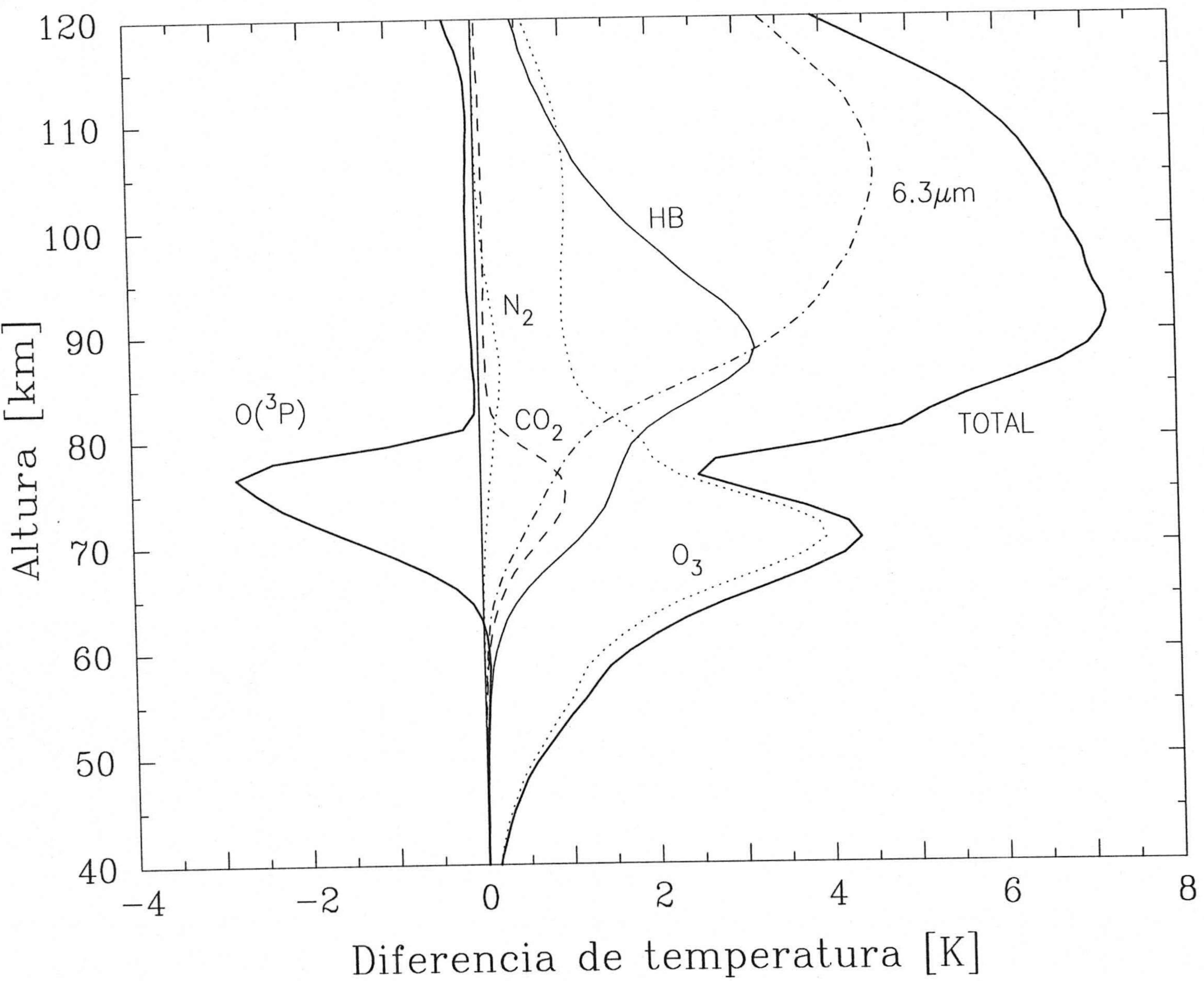


Figura 3.14: Producciones (totales) y pérdidas (por unidad de molécula excitada) del nivel  $O_2(1)$  durante el día ( $\chi=23^\circ$ ). " $H_2O(010)$ ", " $CO_2(001)$ ", " $CO_2(020)$ ", y " $N_2(1)$ ": intercambio vibracional con estos niveles. " $N_2$ ", " $O_2$ " y " $O(^3P)$ ": colisiones térmicas con estas moléculas. " $O_3$ ": producción fotoquímica a partir de  $O_3$ .



**Figura 3.15:** Aumentos en la temperatura vibracional de día del H<sub>2</sub>O(010) causados por distintos procesos. La curva "TOTAL" representa las diferencias día-noche para el caso nominal; "O(<sup>3</sup>P)", las mismas diferencias cuando no se incluye ningún mecanismo de excitación diurno. El resto de curvas son las diferencias entre la T<sub>v</sub> diurna cuando se incluye solamente el mecanismo indicado: "O<sub>3</sub>" (producción fotoquímica de O<sub>2</sub>(1)); "CO<sub>2</sub>" (excitación del O<sub>2</sub>(1) proveniente de CO<sub>2</sub>(001) y N<sub>2</sub>(1)); "N<sub>2</sub>" (excitación del H<sub>2</sub>O directamente del N<sub>2</sub>(1)); "6.3μm" (absorción solar en la banda fundamental (010) ⇌ (000) y "HB" (excitación proveniente de los niveles superiores del H<sub>2</sub>O).

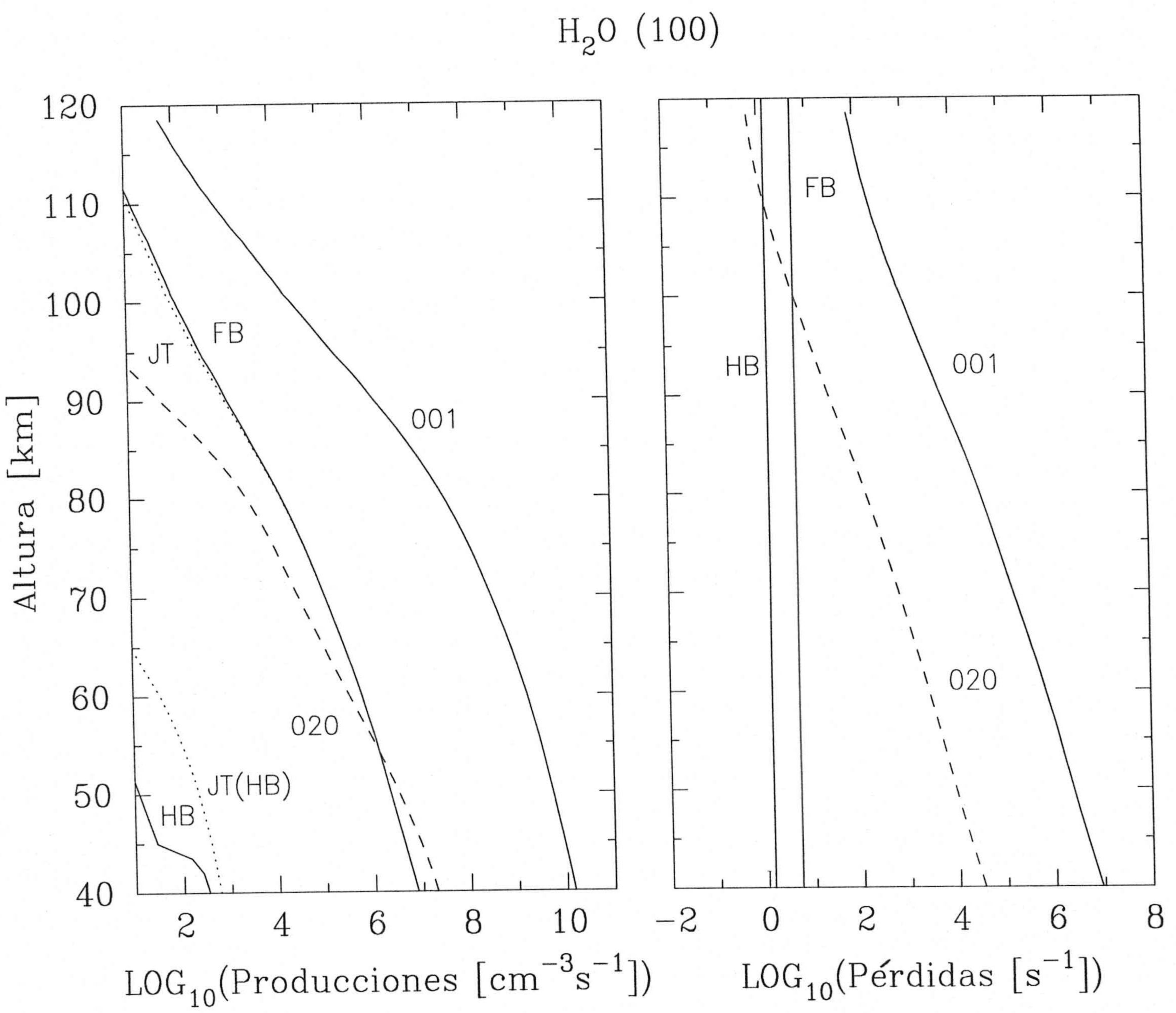


Figura 3.16: Producciones (totales) y pérdidas (por unidad de molécula excitada) del nivel H<sub>2</sub>O(100) durante el día ( $\chi=23^\circ$ ). "001" y "020": intercambio vibracional con estos niveles. "FB" y "HB": transporte radiativo en las bandas (100)  $\rightleftharpoons$  (000) y (100)  $\rightleftharpoons$  (010) respectivamente. "JT" y "JT(HB)": absorción solar en dichas bandas.

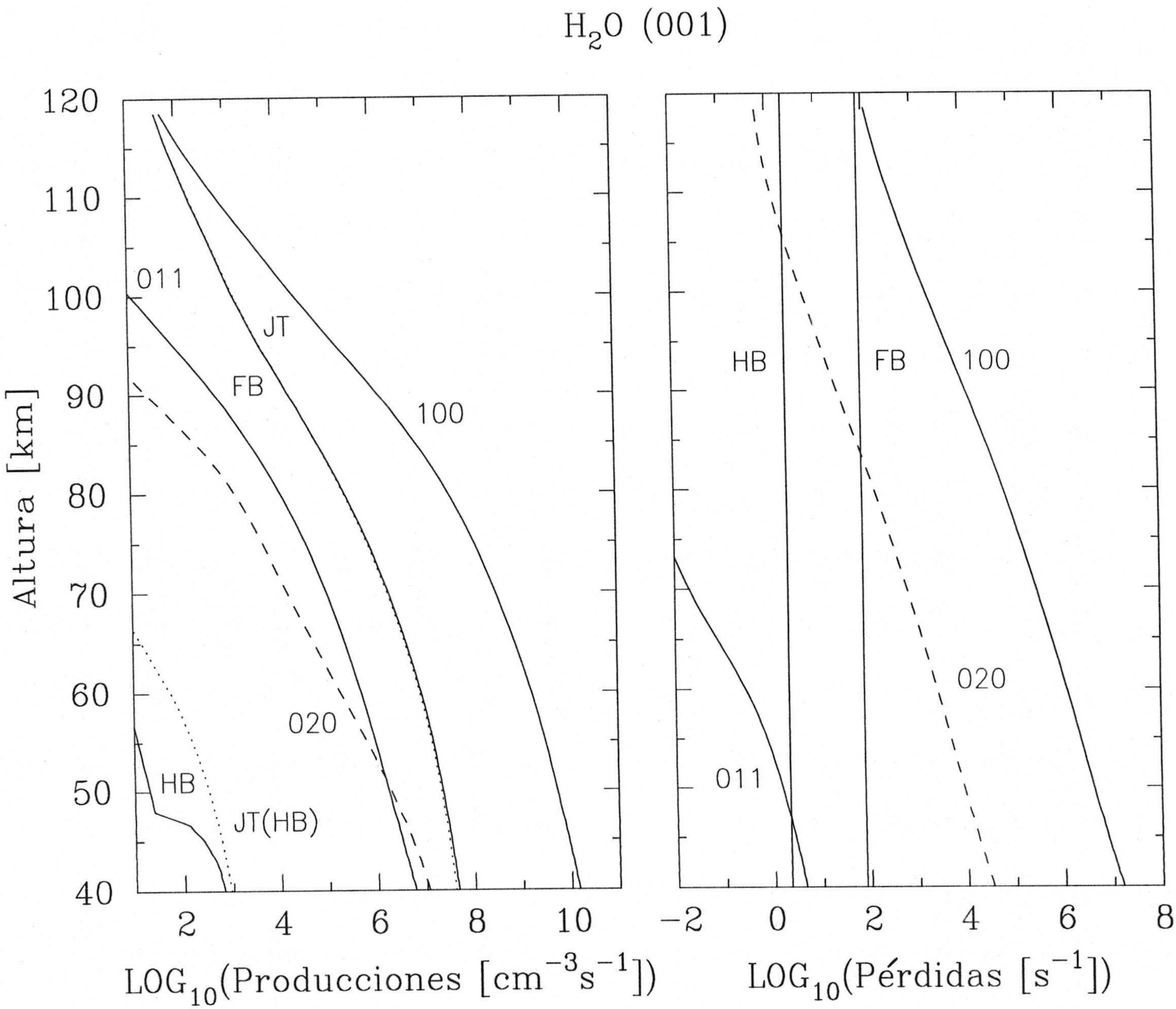


Figura 3.17: Producciones (totales) y pérdidas (por unidad de molécula excitada) del nivel H<sub>2</sub>O(001) durante el día ( $\chi=23^\circ$ ). "100", "011" y "020": intercambio vibracional con estos niveles. "FB" y "HB": transporte radiativo en las bandas (001)  $\rightleftharpoons$  (000) y (001)  $\rightleftharpoons$  (010) respectivamente. "JT" y "JT(HB)": absorción solar en dichas bandas.

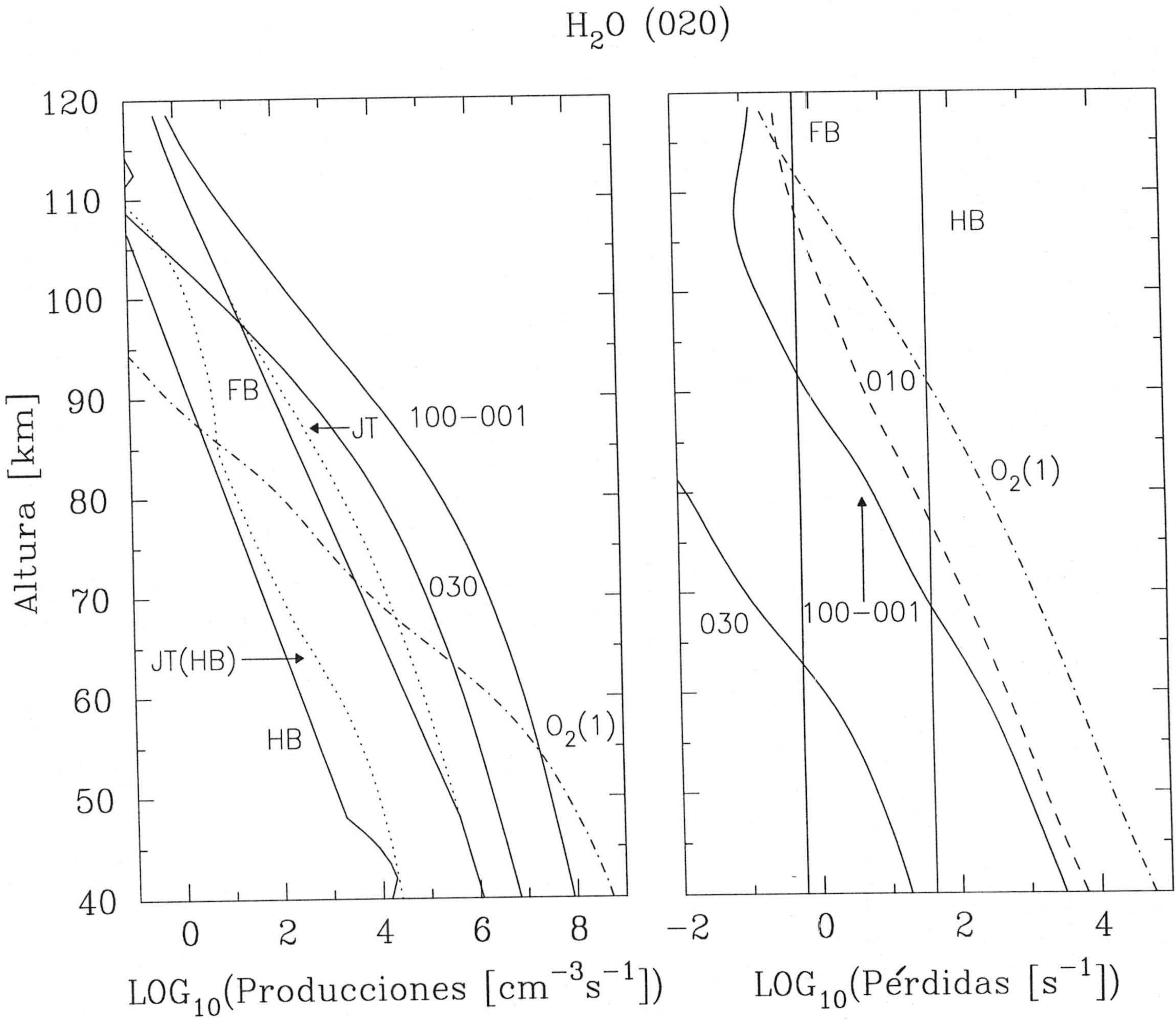


Figura 3.18: Producciones (totales) y pérdidas (por unidad de molécula excitada) del nivel H<sub>2</sub>O(020) durante el día ( $\chi=23^\circ$ ). "100-001", "030", "010", y "O<sub>2</sub>(1)": intercambio vibracional con estos niveles. "FB" y "HB": transporte radiativo en las bandas (020)  $\rightleftharpoons$  (000) y (020)  $\rightleftharpoons$  (010) respectivamente. "JT" y "JT(HB)": absorción solar en dichas bandas.

### 3.5.3 Influencia de los parámetros atmosféricos sobre las temperaturas vibracionales.

Pretendemos a continuación conocer la variación de las temperaturas vibracionales de los diferentes niveles del H<sub>2</sub>O con los distintos parámetros atmosféricos. En concreto, estudiamos el efecto que el ángulo cenital solar ejerce sobre la excitación diurna y la influencia que la temperatura cinética y la concentración de vapor de agua de la atmósfera tienen sobre las temperaturas vibracionales.

#### 3.5.3.1 Efecto del ángulo cenital solar.

A la vista de la importancia que tiene la absorción solar sobre las temperaturas vibracionales diurnas, resulta interesante analizar cómo varían éstas con la iluminación solar. Puesto que las temperaturas vibracionales de noche no se ven afectadas, analizamos las diferencias entre  $T_v(\text{día})$  y  $T_v(\text{noche})$  con objeto de ver más claramente el efecto de la variación del ángulo cenital solar  $\chi$ . En la Figura 3.19 mostramos la influencia que tiene el ángulo cenital solar sobre estas diferencias para los estados excitados H<sub>2</sub>O(010) y H<sub>2</sub>O(020). Representamos los casos para  $\chi = 23^\circ$  (caso nominal),  $60^\circ$ ,  $88^\circ$ ,  $90^\circ$  y  $95^\circ$ . El resultado es que las poblaciones de H<sub>2</sub>O(010) y H<sub>2</sub>O(020) sólo se ven significativamente afectadas en el caso en que los ángulos cenitales son muy grandes, sobre todo si están próximos a  $90^\circ$  (condiciones crepusculares). La explicación la encontramos en la Figura 3.20, en la que se muestran los coeficientes de fotoabsorción de las bandas más fuertes para los ángulos cenitales solares de  $23^\circ$  (el considerado en el caso nominal descrito anteriormente),  $60^\circ$ ,  $88^\circ$ ,  $90^\circ$  y  $95^\circ$ . Debido a la baja abundancia de H<sub>2</sub>O en la baja termosfera y en la mesosfera, el flujo solar en estas bandas no es sustancialmente absorbido hasta que el ángulo cenital solar es muy grande, por lo que en estas alturas las poblaciones de los niveles vibracionales se ven poco afectadas por él.

Para el nivel H<sub>2</sub>O(010), una variación del ángulo cenital solar desde su valor nominal de  $23^\circ$  hasta  $60^\circ$  sí supone una cierta disminución (aunque muy pequeña) de la excitación entre 65 y 80 km. Esto es debido a que en esta región es donde contribuye la excitación proveniente de la absorción solar en las bandas de CO<sub>2</sub> (véase la Figura 3.15), que es más sensible al ángulo cenital solar. Cuando éste alcanza un valor de  $88^\circ$ , la temperatura vibracional en esta región ha disminuido ya 1 K, que supone el 20% de la diferencia  $T_v(\text{día})$  y  $T_v(\text{noche})$ , mientras que por encima de 80 km la variación es mucho menor. Entre 65 y 80 km la población del H<sub>2</sub>O(010) se ve afectada únicamente

cuando el ángulo cenital solar es próximo a 90°, descendiendo unos 2 K su temperatura vibracional. Para ángulos cenitales superiores a 90° desaparece casi totalmente la excitación diurna por debajo de 80 km debido a que ya no tiene lugar la producción fotoquímica de O<sub>2</sub>(1). Cuando el ángulo cenital solar es mayor que 90°, la desaparición del O(<sup>3</sup>P) por debajo de 80 km ocasiona temperaturas vibracionales nocturnas mayores que las diurnas.

El nivel H<sub>2</sub>O(020) se puebla principalmente por la absorción solar en las bandas más energéticas del H<sub>2</sub>O (véase la Tabla 3.1) y por eso su excitación diurna refleja plenamente el comportamiento de los coeficientes de absorción solar de dichas bandas (véase la Figura 3.20). Por debajo de 80 km, la excitación va disminuyendo conforme aumenta el ángulo cenital solar: muy poco hasta unos 60° y luego cada vez más hasta llegar, para 90°, a disminuciones del orden de 10 K respecto del caso nominal de 23°. Sólomente cuando el ángulo cenital supera los 95° disminuye la excitación diurna en alturas superiores, a la vez que prácticamente desaparece por debajo de unos 60 km.

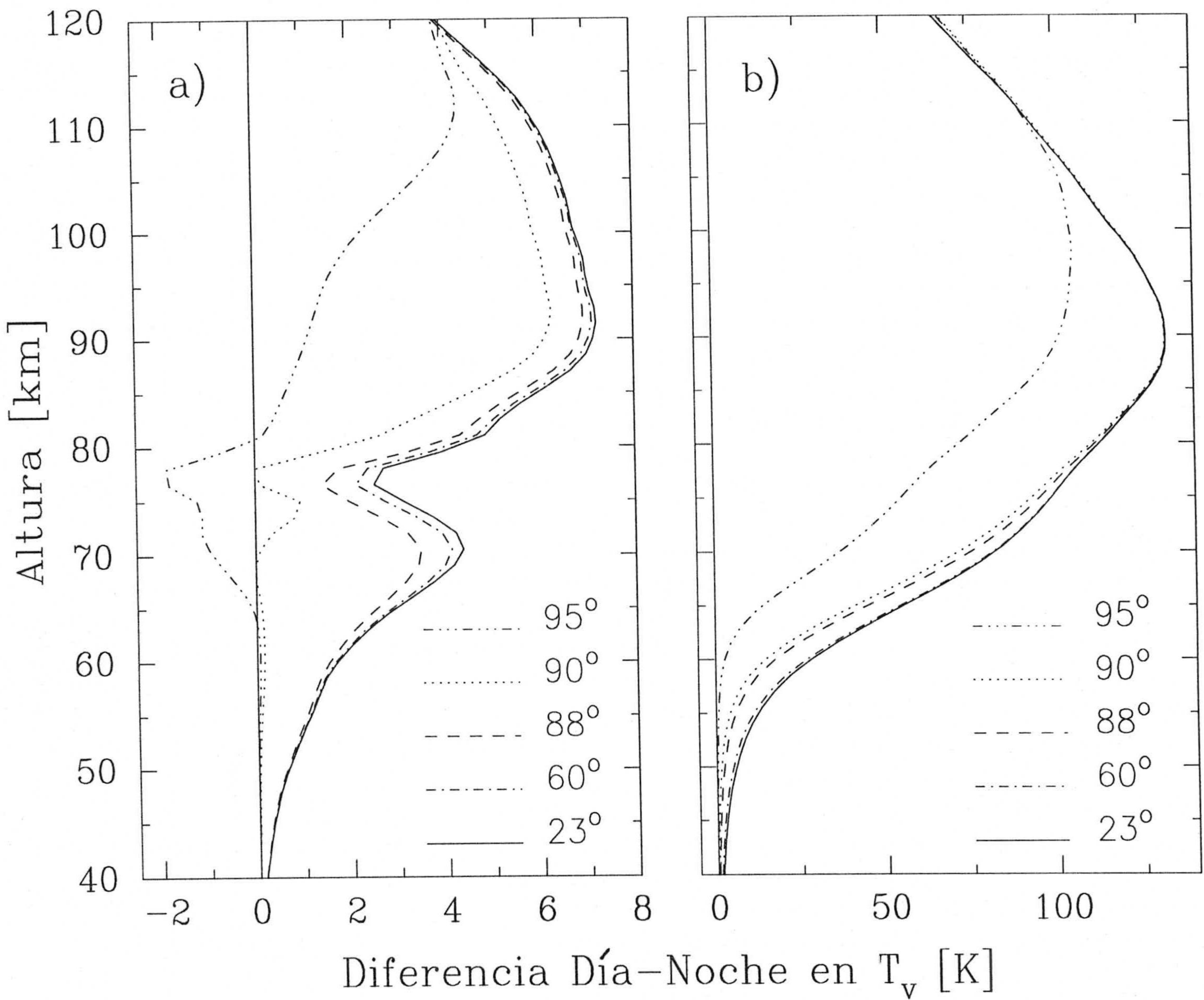


Figura 3.19: Efecto del ángulo cenital solar sobre las diferencias día-noche de la temperatura vibracional de los niveles: a)  $\text{H}_2\text{O}(010)$  y b)  $\text{H}_2\text{O}(020)$ .



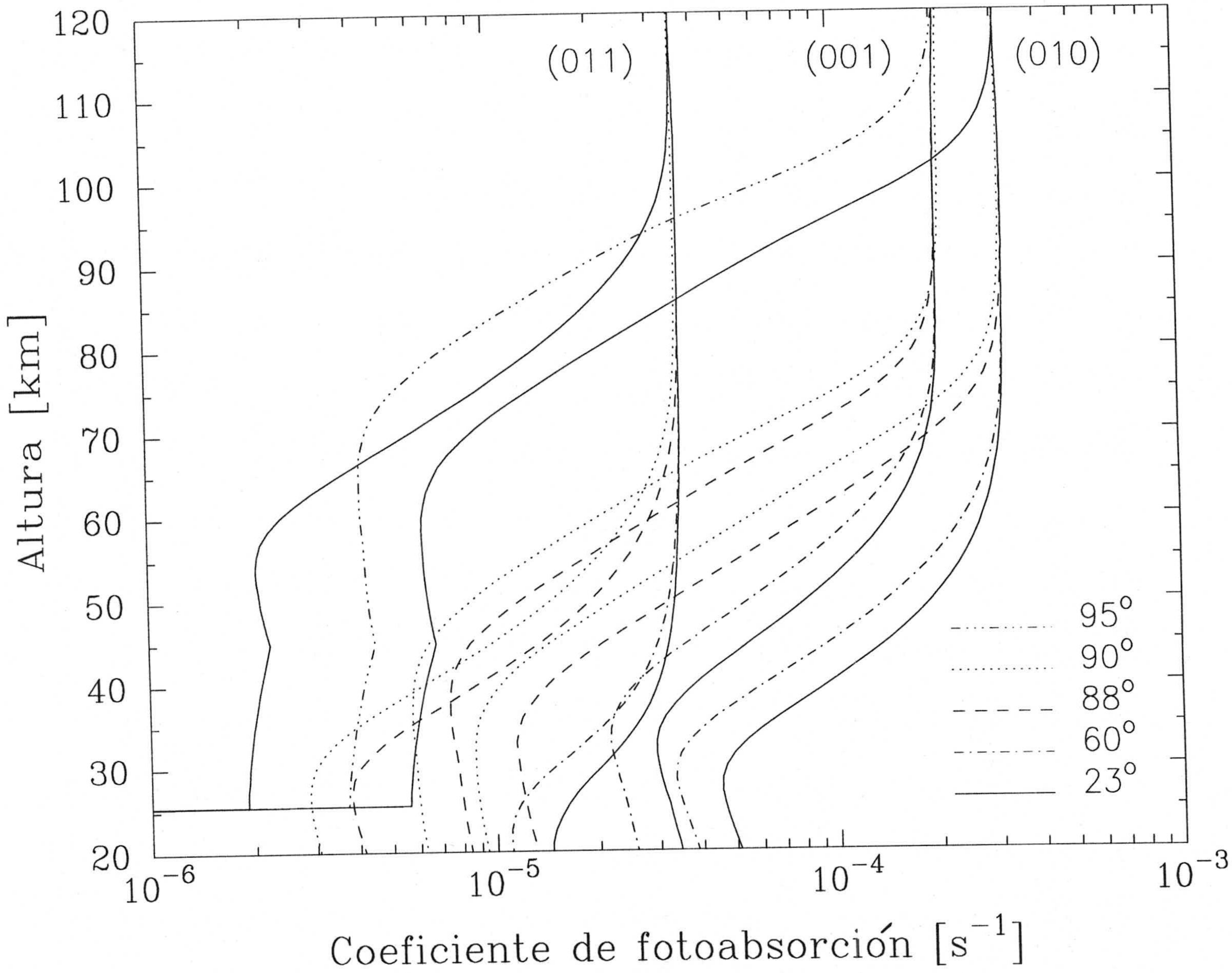


Figura 3.20: Coeficientes de fotoabsorción de las principales bandas vibracionales del H<sub>2</sub>O: (010) ⇌ (000); (001) ⇌ (000) y (011) ⇌ (000) para distintos ángulos cenitales solares.

### 3.5.3.2 Efecto de la temperatura cinética.

Primeramente estudiamos cómo influye el perfil de temperatura cinética en las desviaciones del ETL en condiciones nocturnas. En la Figura 3.21 mostramos este efecto para el nivel H<sub>2</sub>O(010) y la distribución latitudinal de temperaturas correspondiente al solsticio (obtenida de la atmósfera de referencia CIRA de 1986 para el mes de Diciembre). Dada la importancia que tiene la abundancia de O(<sup>3</sup>P) en la alta atmósfera, hemos incluido su variación latitudinal, extraída del modelo de Rees y Fuller-Rowell (1988). Por debajo de 65 km la desviación de la temperatura vibracional del nivel H<sub>2</sub>O(010) respecto de la cinética es siempre inferior a 1 K y crece con la altura. Por encima de 90–95 km la elevada abundancia de oxígeno atómico hace disminuir las diferencias. La máxima desviación respecto de la T<sub>c</sub> se alcanza en la mesopausa del polo de verano, donde la atmósfera es extremadamente fría. En el polo de invierno, la mesosfera está mucho más caliente y las temperaturas vibracionales del H<sub>2</sub>O(010) de noche están mucho más próximas a la cinética, siendo incluso inferiores a ésta por debajo de 80 km. La dependencia inversa de la separación del ETL con la temperatura cinética local se explica por la variación con ésta de las colisiones: cuanto menor es T<sub>c</sub>, menor es la importancia de los procesos colisionales frente a la absorción de radiación. Por otra parte, según vimos en el Apartado 3.5.1, la radiación absorbida en la mesosfera proviene de las capas inferiores de la atmósfera, por lo que la estructura térmica de la baja mesosfera y la estratosfera se va a reflejar a su vez en las temperaturas vibracionales nocturnas de la alta mesosfera. De esta manera, la mayor desviación de la temperatura vibracional respecto de la cinética en la alta mesosfera del polo de verano corresponde, por un lado, a la baja temperatura cinética local y, por otro, es consecuencia de una baja mesosfera más caliente. En el polo de invierno la situación está invertida: con una alta mesosfera más caliente y una baja mesosfera y estratosfera más fría, los procesos de NETL son de menor importancia.

Para el nivel H<sub>2</sub>O(020), las diferencias entre T<sub>v</sub> y T<sub>c</sub> en condiciones nocturnas son muy parecidas a las del nivel H<sub>2</sub>O(010) (Figura 3.22).

Durante el día se va a reproducir este efecto en ambos niveles, añadiéndose al que sufren el resto de mecanismos de excitación adicionales. Por ello, para estudiar cómo afecta el perfil de temperatura cinética a éstos mecanismos adicionales diurnos, es más interesante estudiar el efecto de la temperatura cinética sobre las diferencias entre la temperatura vibracional de día y la de noche. En la Figura 3.23 se muestra el efecto

que sobre éstas tienen los dos perfiles extremos de temperatura cinética representados en la Figura 3.3. Con objeto de aislar la influencia del perfil de temperaturas usamos en los tres casos el mismo ángulo de iluminación solar (60°) y el mismo perfil de densidad atmosférica de O(<sup>3</sup>P) (el nominal).

Para el nivel H<sub>2</sub>O(010), las diferencias T<sub>v</sub>(día)-T<sub>v</sub>(noche) son similares en los tres casos hasta unos 70 km, pero entre 70 y 80 km se produce para el perfil de verano una disminución de estas diferencias, que incluso llegan a hacerse negativas. Esto se debe a las colisiones térmicas con el O(<sup>3</sup>P). Para una atmósfera tan fría, los procesos colisionales son de menor importancia y la temperatura vibracional nocturna en la mesosfera está controlada mayormente por los procesos radiativos y no por la temperatura cinética local. De día, los procesos de NETL diurnos tienen a aumentar la temperatura vibracional con respecto a la noche. Este aumento, no obstante, es pequeño en este caso, pues la temperatura vibracional se encuentra bastante separada de la cinética en condiciones nocturnas. Por otra parte, durante el día, al contrario que por la noche, el O(<sup>3</sup>P) está presente entre 70 y 80 km y termaliza la población del nivel en cuestión, tendiendo a acercar su temperatura vibracional a la cinética. El efecto de estas colisiones es disminuir sensiblemente la desviación del ETL en condiciones diurnas, conduciendo en algunas situaciones, como por ejemplo entre 73 y 78 km, a temperaturas vibracionales diurnas menores que las nocturnas.

Para situaciones donde la mesosfera es más caliente, como sucede en latitudes medias y en el polo de invierno, la temperatura vibracional nocturna está bastante próxima a la cinética, esto es, los procesos colisionales son de mayor importancia con relación a los radiativos. En este caso el efecto termalizador del O(<sup>3</sup>P) sobre la temperatura vibracional es menor, conduciendo a mayores diferencias entre T<sub>v</sub>(día) y T<sub>v</sub>(noche).

En cuanto al nivel H<sub>2</sub>O(020), dado que su población diurna está muy separada de la temperatura cinética, las diferencias entre T<sub>v</sub>(día) y T<sub>v</sub>(noche) son muy grandes, como se observa en la gráfica "b" de la Figura 3.23. La temperatura vibracional diurna de este nivel se separa de la cinética desde la estratosfera debido a la absorción solar en 2.7 μm. Por tanto, el perfil de temperatura afecta poco a los mecanismos de excitación diurnos, con lo que las diferencias entre T<sub>v</sub>(día) y T<sub>v</sub>(noche) siguen reflejando la dependencia con el perfil de temperatura cinética de T<sub>v</sub>(noche) (Figura 3.22). Por debajo de 60 km, la temperatura vibracional nocturna coincide con la cinética, mientras que la temperatura vibracional diurna se separa de la cinética desde la estratosfera. En consecuencia,

cuanto menor es la temperatura cinética de la estratosfera, mayor es la separación de la temperatura vibracional diurna con respecto de la nocturna. Por encima unos 60 km, la temperatura cinética del polo de invierno es muy grande y por ello la temperatura vibracional nocturna es mayor para este caso que para el resto (Figura 3.22). Por tanto, la diferencia entre  $T_v(\text{día})$  y  $T_v(\text{noche})$  del nivel H<sub>2</sub>O(020) es menor en la mesosfera para el polo de invierno. Por otra parte, puesto que la mesopausa del polo de verano es muy fría, durante la noche predominan los procesos radiativos frente a los colisionales y la separación del ETL es más grande, de manera que el aumento de  $T_v(\text{día})$  respecto de  $T_v(\text{noche})$  es menor en la alta mesosfera para este caso.

En conclusión, las desviaciones de las poblaciones respecto del ETL dependen de la temperatura cinética local, pero también de la temperatura en regiones inferiores de la atmósfera. En el primer caso la dependencia es inversa (mayor desviación NETL cuanto menor temperatura cinética local), mientras que en el segundo es directa. Asimismo, la importancia del perfil de temperatura es mayor cuanto mayor es la contribución relativa del transporte radiativo al NETL o menor sea la contribución de los procesos térmicos, es decir, cuanto más baja es la temperatura cinética.

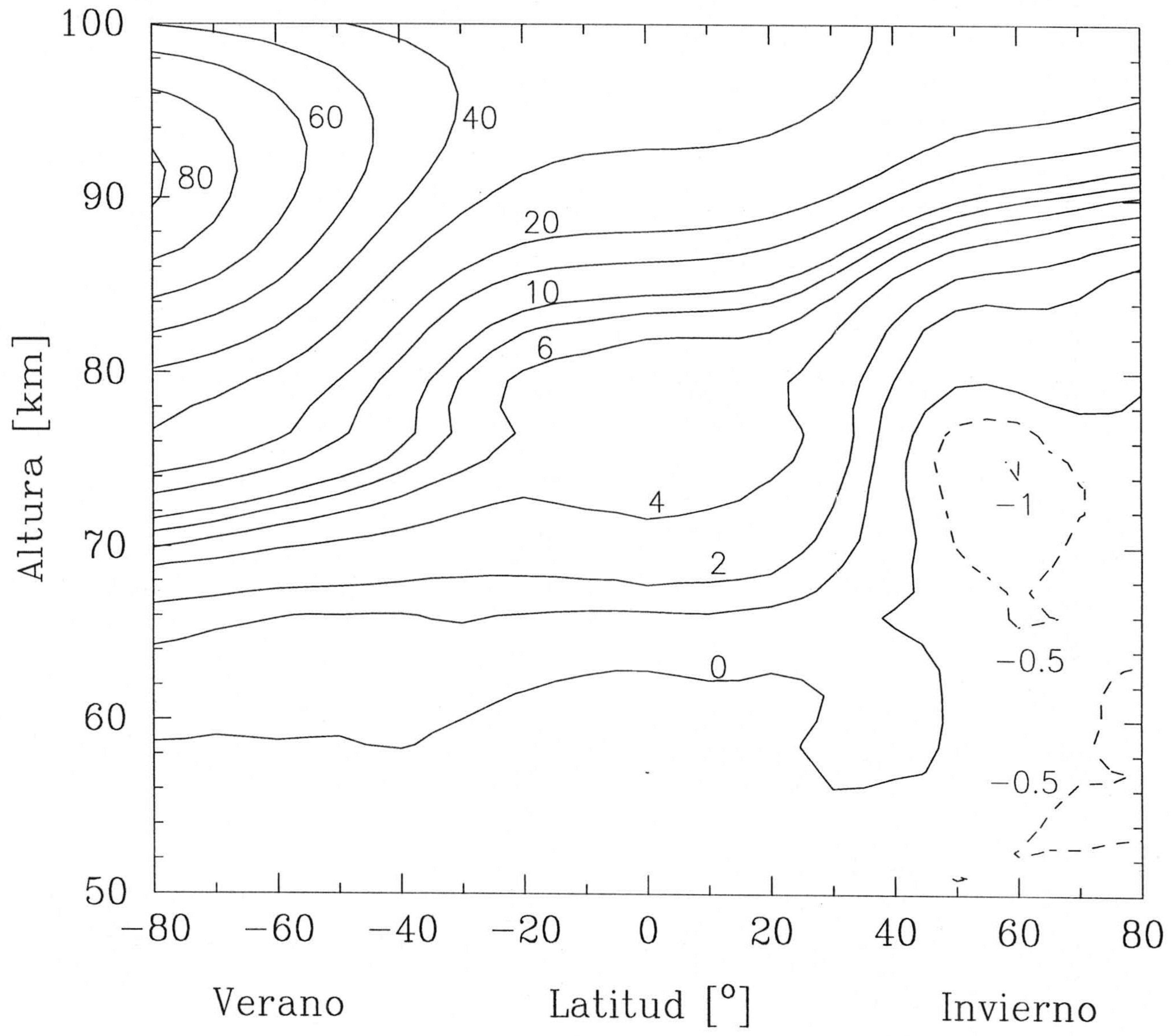


Figura 3.21: Distribución latitudinal de las diferencias  $T_n - T_c$  para el nivel  $H_2O(010)$  durante la noche, en condiciones de solsticio. El intervalo entre contornos es variable, aunque los contornos no marcados tienen un valor medio entre los dos adyacentes.

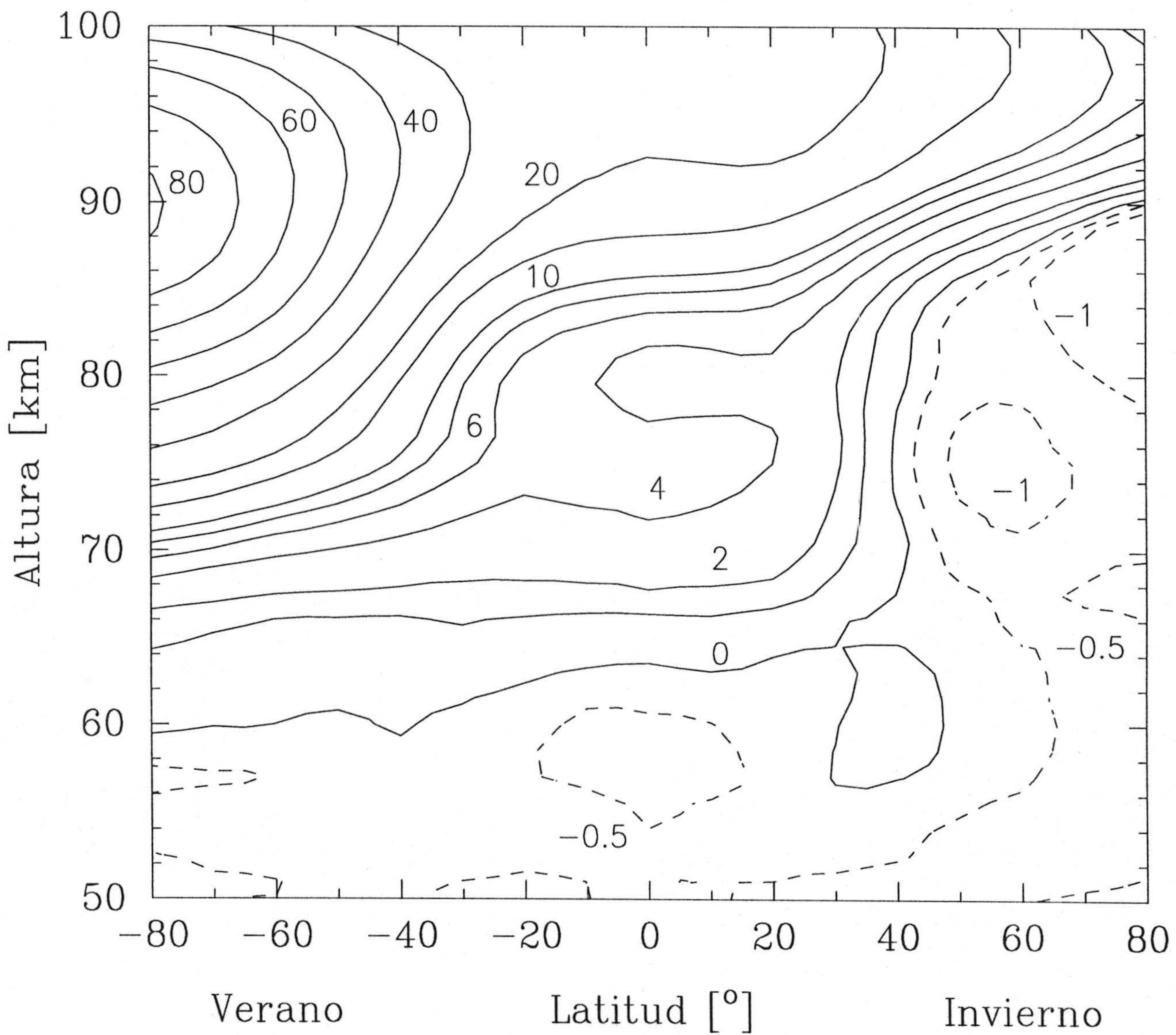
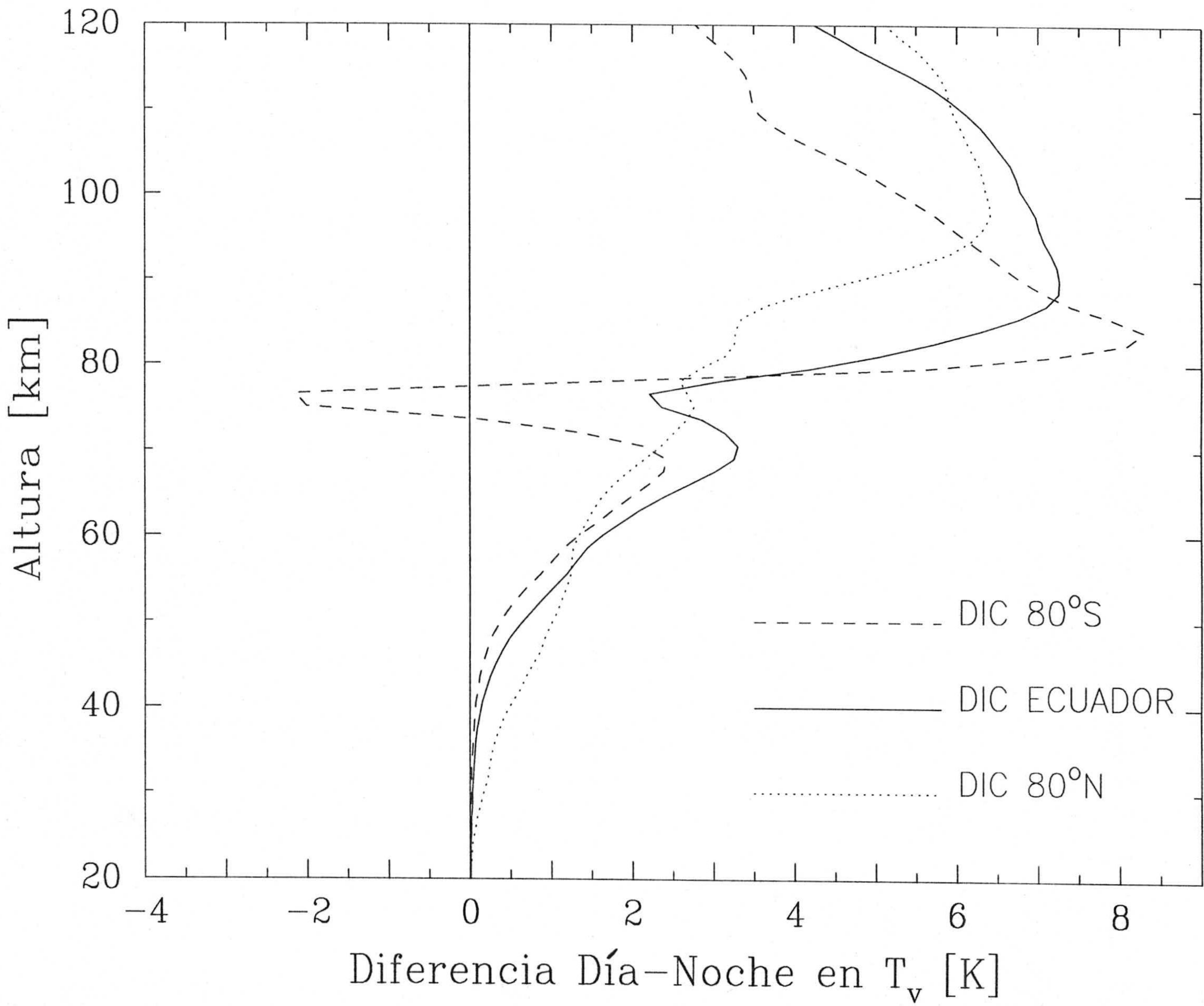


Figura 3.22: Distribución latitudinal de las diferencias  $T_v - T_c$  para el nivel  $H_2O(020)$  durante la noche, en condiciones de solsticio. Similar a la Figura 3.21.



**Figura 3.23:** Efecto del perfil de temperatura cinética sobre las diferencias entre  $T_v$ (día) y  $T_v$ (noche) para los niveles: a) H<sub>2</sub>O(010) y b) H<sub>2</sub>O(020). En los tres casos se fija el ángulo cenital solar en 60°.

### 3.5.3.3 Efecto de la abundancia de H<sub>2</sub>O.

Resulta obvio que la población de los niveles excitados depende en términos absolutos de la concentración de vapor de agua. Sin embargo, expresamos estas poblaciones a través de la temperatura vibracional, que es proporcional al cociente entre la población del nivel excitado y la del nivel base. Ya que la población de los niveles excitados es siempre mucho menor que la del nivel base, que prácticamente coincide con la concentración total de H<sub>2</sub>O, no esperamos grandes variaciones en la  $T_v$  con la concentración de H<sub>2</sub>O. No obstante, algunas variaciones son esperables, debido, entre otros aspectos, a que el transporte radiativo juega un papel importante en la excitación. Con objeto de analizar estos efectos, hemos calculado las temperaturas vibracionales para los dos perfiles de concentración de vapor de agua que consideramos extremos en el Apartado 3.4, así como para el correspondiente al polo de invierno, representados todos en la Figura 3.4.

En la Figura 3.24 representamos las temperaturas vibracionales nocturnas calculadas para el nivel H<sub>2</sub>O(010) utilizando los distintos perfiles de concentración de H<sub>2</sub>O considerados. Por encima de unos 80 km las temperaturas vibracionales son mayores cuanto menor es la concentración de vapor de agua, alcanzando a 100 km una variación de hasta 10 K entre los casos extremos. Esto se debe a que para menores concentraciones de H<sub>2</sub>O la banda (010)  $\rightleftharpoons$  (000) se hace ópticamente más delgada. Por debajo de 80 km la excitación del O<sub>2</sub>(1) proviene en su totalidad del nivel H<sub>2</sub>O(010) (Figura 3.9) y, por lo tanto, es directamente proporcional a la concentración local de H<sub>2</sub>O. De este modo, cuanto menor es la abundancia de H<sub>2</sub>O en estas alturas, menor es la  $T_v$  del O<sub>2</sub>(1), lo cual influye a su vez en la del H<sub>2</sub>O(010) debido al fuerte acoplamiento existente entre los dos niveles. Esta dependencia directa con la abundancia local de H<sub>2</sub>O por debajo de 80 km se opone a la dependencia inversa causada por el transporte radiativo y llega a dominarla en el caso de la concentración mínima de H<sub>2</sub>O, para el que la  $T_v$  por debajo de 80 km es similar o inferior a las de los restantes perfiles de concentración.

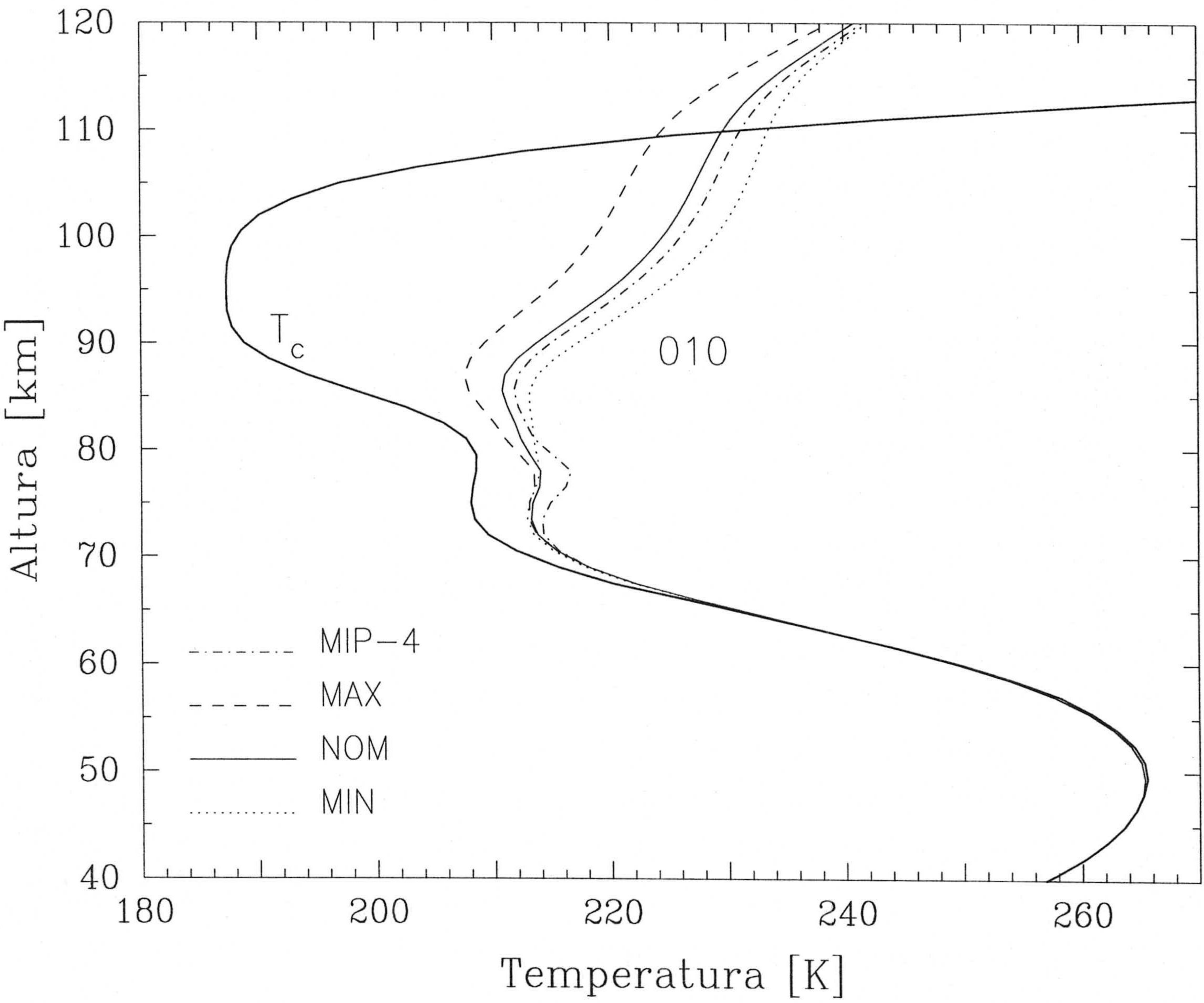
La población nocturna del nivel H<sub>2</sub>O(020) está también determinada por la absorción de radiación emitida por las regiones inferiores de la atmósfera y el acoplamiento con el O<sub>2</sub>(1), por lo que el resultado es similar.

Durante el día (Figura 3.25), el transporte radiativo sigue siendo importante para la población del nivel H<sub>2</sub>O(010) en la alta mesosfera y la termosfera y sobre este mecanismo se superponen los procesos de excitación diurnos, que están menos afectados por la concentración de H<sub>2</sub>O. Por lo tanto, se repite el efecto que la concentración de



H<sub>2</sub>O tiene en condiciones nocturnas. Sin embargo, la población del nivel H<sub>2</sub>O(020) está fuertemente dominada durante el día por la absorción de radiación solar. La variación de la abundancia de H<sub>2</sub>O sólo afecta a sus temperaturas vibracionales por debajo de 65 km, donde de nuevo son mayores cuanto menor es el contenido de H<sub>2</sub>O atmosférico, presentando variaciones de 2 a 3 K entre las concentraciones extremas. La explicación es que la radiación solar en las bandas de 2.7  $\mu\text{m}$  penetra hasta regiones más bajas cuanto menos cantidad de H<sub>2</sub>O hay, ocasionando una mayor excitación en la baja mesosfera y la alta estratosfera.

Los resultados para el perfil de invierno polar por encima de 80 km están próximos a los del perfil nominal, a pesar de ser sensiblemente diferentes sus concentraciones a partir de esa altura. Este resultado indica que la abundancia de H<sub>2</sub>O en la alta mesosfera y la termosfera no tiene ningún efecto significativo sobre las poblaciones de los niveles de nuestro modelo.



**Figura 3.24:** Efecto de los perfiles de concentración atmosférica de H<sub>2</sub>O de la Figura 3.5 sobre las temperaturas vibracionales del nivel H<sub>2</sub>O(010) durante la noche. Se representan el caso nominal (“NOM”), los obtenidos multiplicando y dividiendo el nominal por un factor 2 (los casos “MAX” y “MIN”), y el del polo de invierno del estudio de composición realizado para el instrumento MIPAS (“MIP-4”).

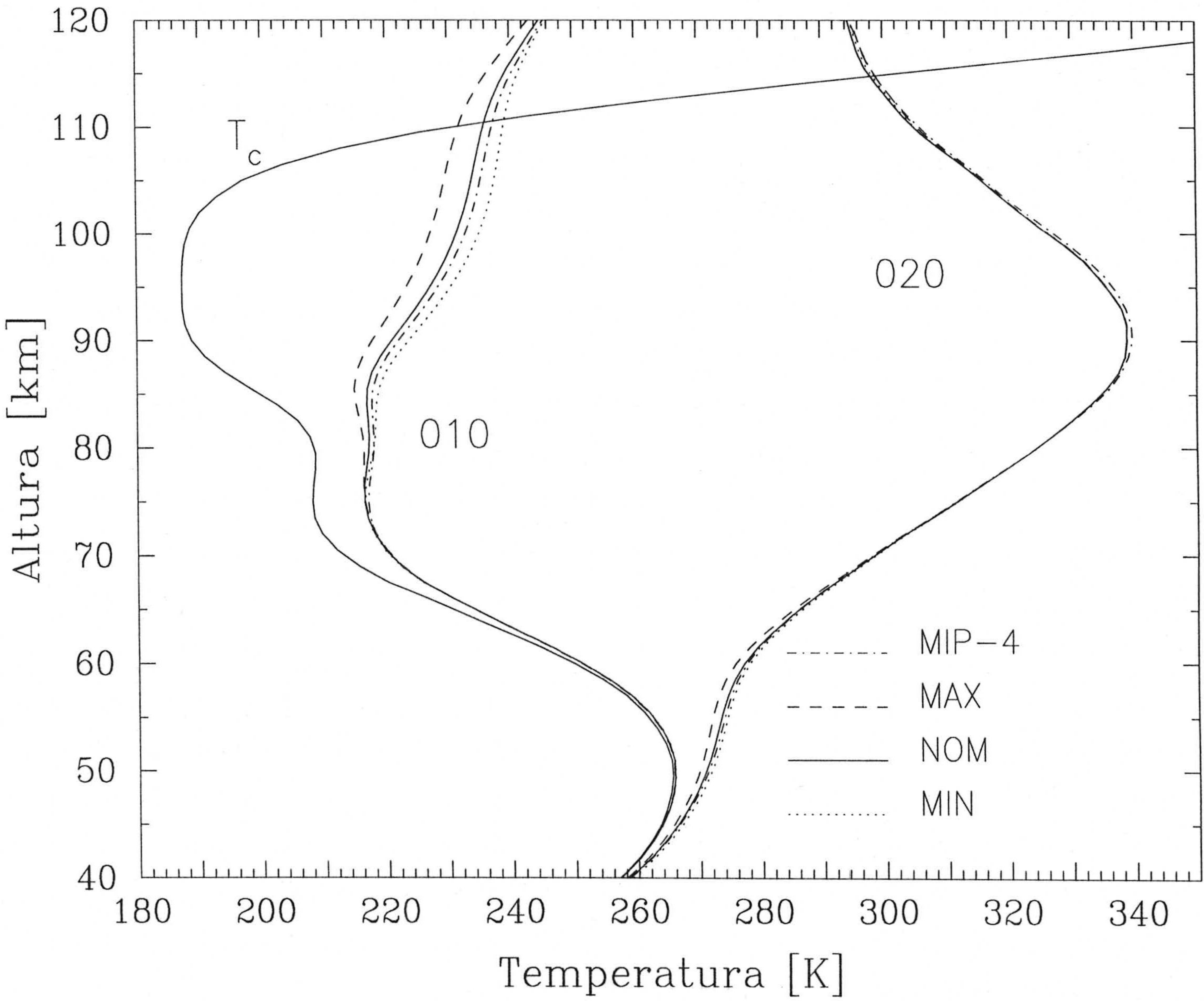


Figura 3.25: Efecto de los perfiles de concentración atmosférica de H<sub>2</sub>O de la Figura 3.5 sobre las temperaturas vibracionales del nivel H<sub>2</sub>O(010) durante la noche. (Análoga a la Figura 3.24).

### 3.5.4 Influencia de la incertidumbre en los procesos de excitación.

A continuación estudiamos cómo afectan a las temperaturas vibracionales las indeterminaciones que existen en las constantes de reacción de los procesos de excitación más importantes. Pretendemos con esto investigar el grado de exactitud con que podemos determinar las poblaciones de los niveles vibracionales del H<sub>2</sub>O. Los resultados obtenidos van a permitir realizar en el siguiente capítulo un estudio sobre el efecto de estas incertidumbres en las radiancias de NETL del H<sub>2</sub>O medidas por ISAMS.

#### 3.5.4.1 Efecto de la eficiencia de producción de O<sub>2</sub>(1) tras la fotodisociación del O<sub>3</sub>.

Como vimos en el Apartado 3.3, el número de moléculas de O<sub>2</sub>(1) que se pueden producir tras la fotodisociación de cada molécula de O<sub>3</sub> es una de las mayores incertidumbres del modelo. Entonces vimos que las estimaciones proporcionan un valor de la eficiencia de producción fotoquímica del O<sub>2</sub>(1) comprendido entre 0.7 y 5.2 moléculas de O<sub>2</sub>(1) por cada molécula de O<sub>3</sub> fotolizada. Para examinar el efecto de este mecanismo sobre el modelo, hacemos los cálculos para un valor máximo de la eficiencia de 6, un valor 4, y despreciando este mecanismo de excitación (un valor 0 para la eficiencia). En la Figura 3.26 mostramos cómo varía la contribución de este proceso al NETL en cada caso. Puesto que la producción de O<sub>2</sub>(1) por la fotodisociación del O<sub>3</sub> sólo tiene lugar durante el día, en lugar de las diferencias entre la temperatura vibracional y la cinética, analizamos las diferencias entre T<sub>v</sub>(día) y T<sub>v</sub>(noche), que muestran más claramente la contribución de este proceso. Si consideramos un valor de 6 para la eficiencia, la producción fotoquímica de O<sub>2</sub>(1) se convierte en el principal proceso de excitación del nivel H<sub>2</sub>O(010), alcanzándose una diferencia entre T<sub>v</sub>(día) y T<sub>v</sub>(noche) de hasta 6 K, similar a la que ocasiona la absorción solar en 90 km. Si no se considera este mecanismo de excitación fotoquímica, los fenómenos de NETL adicionales durante el día se reducen considerablemente por debajo de 80 km.

Así pues, la incertidumbre de este proceso resulta fundamental en el cálculo de radiancias en 6.3 μm por debajo de 80 km, aunque únicamente en la contribución de la banda fundamental, puesto que el nivel H<sub>2</sub>O(020), responsable de la emisión de la “banda caliente”, no se ve afectado significativamente por este proceso. Si no se incluye este proceso de excitación, la separación del ETL durante el día por debajo de 80 km es muy inferior y parecida a la de la noche. La inclusión de la producción fotoquímica de O<sub>2</sub>(1) a partir del O<sub>3</sub> es el principal efecto de NETL durante el día por debajo de

80 km, y será tanto más importante cuanto mayor sea la eficiencia considerada para dicha producción. Como veremos en el Capítulo 4, el mejor acuerdo entre las radiancias calculadas con las poblaciones del modelo y las medidas por ISAMS se obtiene cuando utilizamos en el modelo un valor 4 para esta eficacia, siempre que utilicemos el valor de la constante de reacción del proceso 28 indicado en la Tabla 3.2.

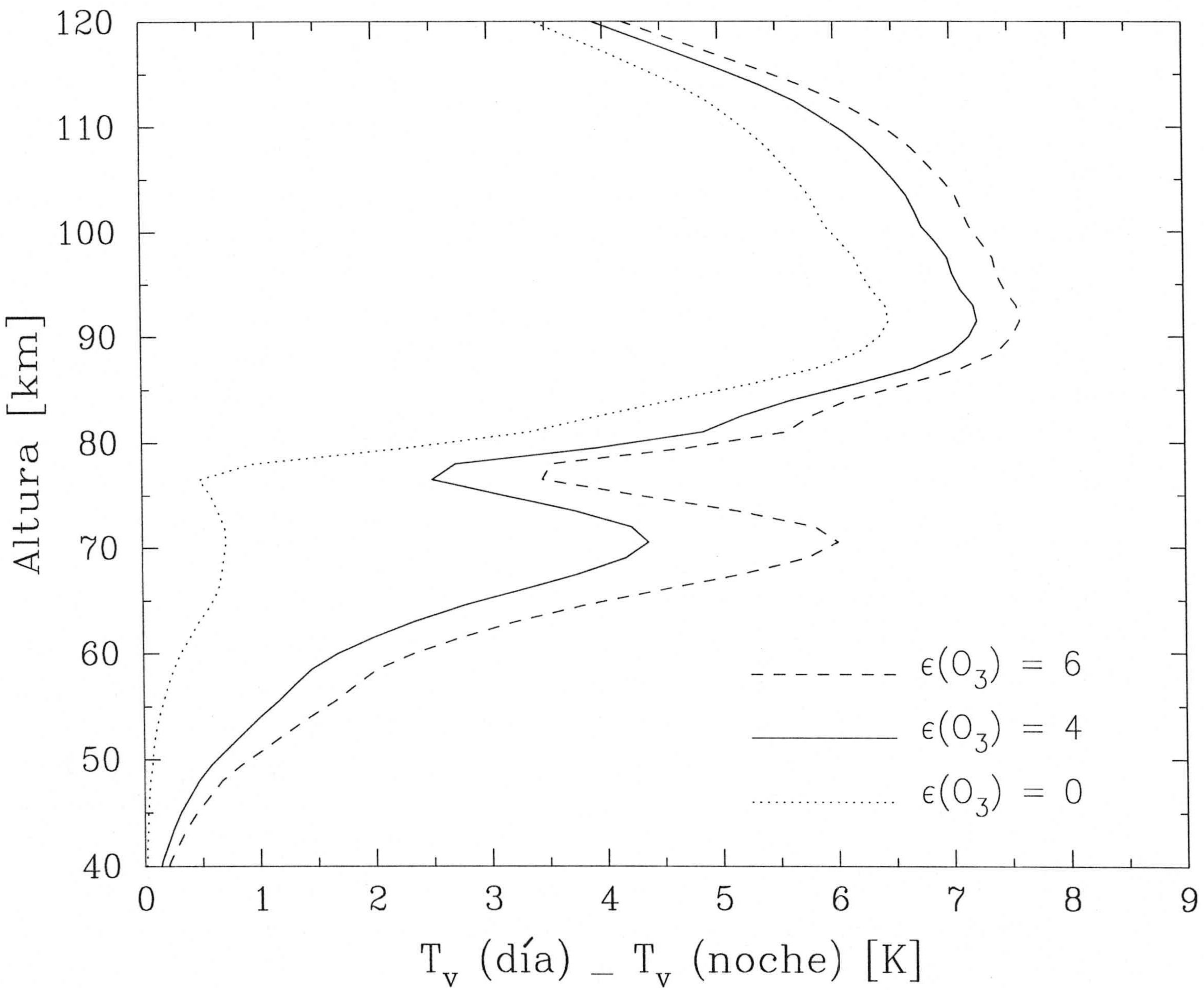


Figura 3.26: Efecto de la variación de la eficiencia de la producción de O<sub>2</sub>(1) a partir de la fotodisociación de O<sub>3</sub> sobre las diferencias día-noche de la  $T_v$  del nivel H<sub>2</sub>O(010).

### 3.5.4.2 Efecto de la constante de reacción del acoplamiento vibracional entre O<sub>2</sub>(1) y H<sub>2</sub>O(0,nν<sub>2</sub>,0).

En los apartados 3.5.1 y 3.5.2 hemos visto que las poblaciones de los niveles H<sub>2</sub>O(010) y H<sub>2</sub>O(020) están muy afectadas por el intercambio vibracional con el O<sub>2</sub>(1) a través de los procesos 1, 5 y 8. La constante de reacción de estos procesos no está muy bien determinada, como mencionamos en el Apartado 3.3. Hemos hecho un estudio variándola en el intervalo de incertidumbre actual de esta constante, es decir, entre los valores  $1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  y  $1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ , usando además un valor intermedio de  $4.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ . Los efectos sobre las temperaturas vibracionales de ambos niveles se muestran en la Figura 3.27. El nivel más afectado es el H<sub>2</sub>O(020), cuya población es mucho menor en el caso de que la reacción sea más rápida. La variación de su  $T_v$  en la mesosfera llega a ser de 40 K entre los casos extremos. Esto se debe a que al aumentar la eficiencia del acoplamiento vibracional con el O<sub>2</sub>(1) el nivel H<sub>2</sub>O(020) sufre una mayor desexcitación hacia el nivel H<sub>2</sub>O(010), que no llega a compensarse con el correspondiente aumento en la producción de H<sub>2</sub>O(020) a partir del H<sub>2</sub>O(030). Una situación similar se encuentra para el nivel H<sub>2</sub>O(010): al aumentar la constante de reacción aumenta la desexcitación del H<sub>2</sub>O(010) hacia el nivel base, y lo hace en mayor grado que la excitación proveniente del H<sub>2</sub>O(020). Así, su temperatura vibracional se acerca más a la del O<sub>2</sub>(1), con lo cual disminuye, al aumentar la constante de acoplamiento. Esta variación de la  $T_v$  del nivel H<sub>2</sub>O(010) es más pequeña que la del H<sub>2</sub>O(020) (no supera los 20 K entre los casos extremos de la constante a 90 km) y se produce a alturas superiores a 70 km.

Podemos concluir entonces que la incertidumbre en el valor de la constante de reacción de este acoplamiento vibracional va a ser de gran importancia para el cálculo de radiancias del H<sub>2</sub>O en 6.3 μm. Una predicción interesante de nuestro modelo es que por debajo de unos 70 km sólo se ven afectadas las poblaciones del nivel H<sub>2</sub>O(020), esto es, las radiancias de la banda caliente, por lo que únicamente las radiancias del canal de banda ancha van a ser sensibles a este valor. Como veremos en el próximo capítulo, es necesario introducir un valor de  $1.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  en el modelo para poder explicar las radiancias medidas por ISAMS en el canal de banda ancha.

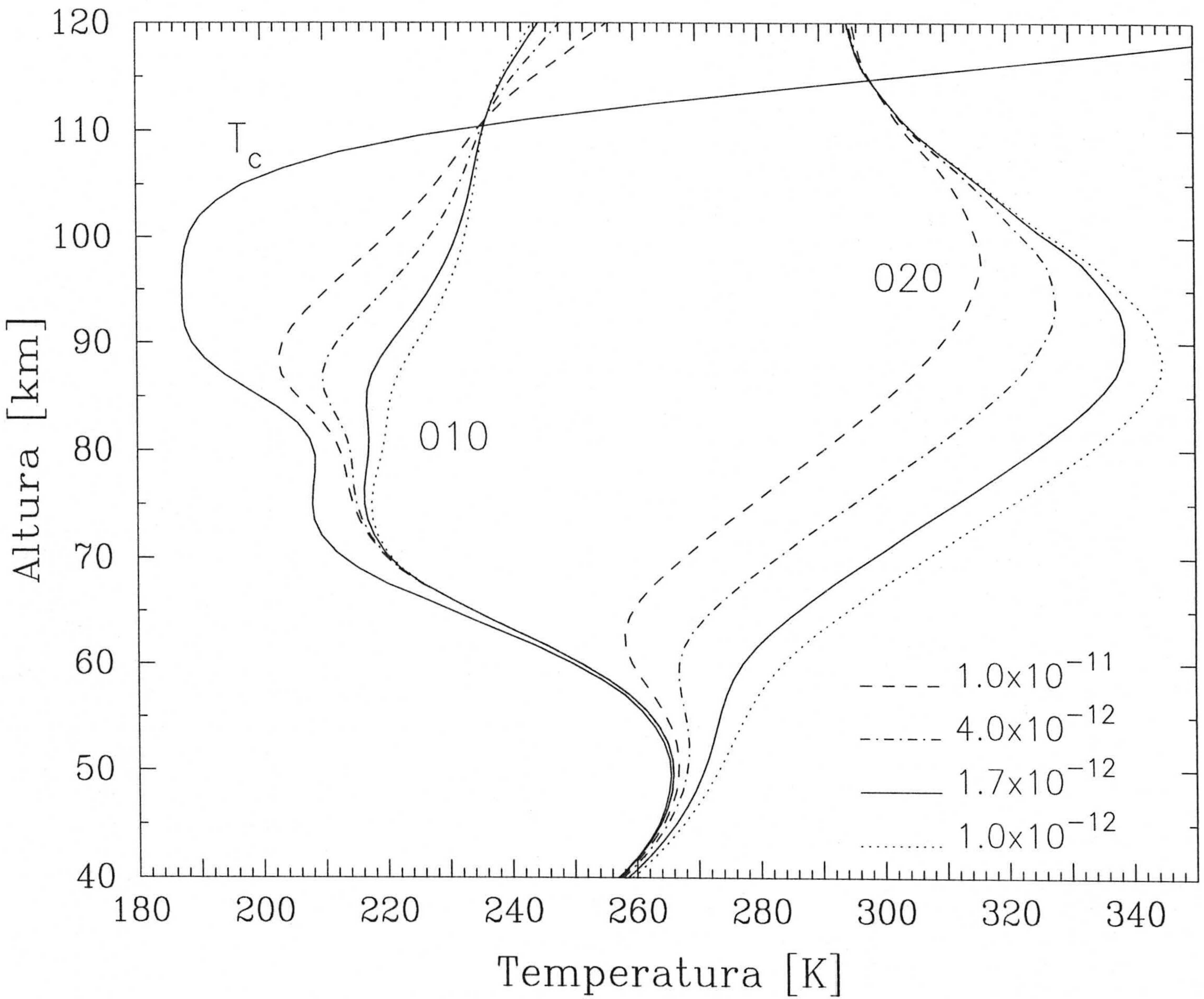


Figura 3.27: Efecto de la variación de la constante de reacción del acoplamiento vibracional entre  $H_2O(0, m/2, 0)$  y  $O_2(1)$  sobre la temperatura vibracional diurna de los niveles  $H_2O(010)$  y  $H_2O(020)$ . Los valores de la constante se expresan en unidades de  $cm^3 s^{-1}$ .



### 3.5.4.3 Efecto de la constante de reacción de la termalización del O<sub>2</sub>(1) por O(<sup>3</sup>P).

Como hemos visto, las colisiones térmicas del O<sub>2</sub>(1) con el O(<sup>3</sup>P) son de gran importancia en la población del nivel H<sub>2</sub>O(010). Ya mencionamos en el Apartado 3.3 que la velocidad a la que tiene lugar este proceso no se conoce bien a las temperaturas atmosféricas. Entonces mencionamos la existencia de dos valores para esta constante de reacción enormemente diferentes en la bibliografía y elegimos aquel que parece estar más contrastado con las medidas experimentales (véase la Tabla 3.2). A continuación comparamos los resultados obtenidos con esta constante de reacción con los que obtenemos utilizando la expresión alternativa que deducen Shved y col. (1996) de las medidas de Dushin y col. (1988). Estos nuevos valores afectan fuertemente a las poblaciones de los niveles H<sub>2</sub>O(010) y O<sub>2</sub>(1) en la mesosfera. En las Figuras 3.28 y 3.29 representamos, para los casos nocturno y diurno respectivamente, el efecto de esta constante sobre las temperaturas vibracionales de estos niveles.

En el caso nocturno (Figura 3.28) el nuevo valor de la constante de Shved y col. (1996), que como mencionamos antes es entre 600 y 4000 veces menor que el de Breen y col. (1973) a temperaturas mesosféricas, implica que la termalización del O<sub>2</sub>(1) es sensiblemente inferior con respecto a la correspondiente a la constante de Breen y col. (1973). Debido al fuerte acoplamiento vibracional entre el O<sub>2</sub>(1) y el H<sub>2</sub>O(010), esto se traduce en una T<sub>v</sub> más elevada para ambos niveles a partir de unos 75 km, que es la altura a la que la concentración de O(<sup>3</sup>P) empieza a ser significativa durante la noche, pues la energía absorbida procedente de las alturas inferiores de la atmósfera que puebla al H<sub>2</sub>O(010) no es termalizada tan fuertemente por el O<sub>2</sub>(1). Por encima de unos 95 km, como vimos en la Figura 3.8, la población del O<sub>2</sub>(1) influye mucho menos sobre la del H<sub>2</sub>O(010) y, por lo tanto, no varía esta última con el valor de la constante de termalización del O<sub>2</sub>(1). Para la constante de Shved y col. (1996), la población del O<sub>2</sub>(1) se termaliza únicamente a partir de unos 105 km, ya que las colisiones con el O(<sup>3</sup>P) no son el proceso dominante sobre dicha población hasta esta altura.

De manera similar, la T<sub>v</sub> del nivel H<sub>2</sub>O(020) aumenta por encima de 75 km al disminuir el efecto termalizador del O<sub>2</sub>(1) de la constante de Shved y col. (1996). Los niveles H<sub>2</sub>O(001) y H<sub>2</sub>O(100) no se ven prácticamente afectados porque para ellos el acoplamiento con el O<sub>2</sub>(1) no se produce de manera directa.

En el caso diurno, la nueva constante cambia el orden de importancia de los procesos de excitación descritos en el Apartado 3.5.2. Al disminuir tan enormemente la terma-

lización del O<sub>2</sub>(1) y, puesto que durante el día el O<sub>2</sub>(1) se excita por fotodisociación del O<sub>3</sub>, la población del O<sub>2</sub>(1) está muy separada del ETL a partir de unos 60 km. En la Figura 3.29 vemos que esta separación se acerca a los 120 K a unos 90 km. De hecho, la T<sub>v</sub> del O<sub>2</sub>(1) es superior a que el H<sub>2</sub>O(010) tendría si no estuviera acoplado con el O<sub>2</sub>(1) y, por consiguiente, el fuerte acoplamiento vibracional entre ambos niveles se convierte ahora en el principal proceso desexcitador del O<sub>2</sub>(1) hasta unos 90 km. El O<sub>2</sub>(1) cede al H<sub>2</sub>O(010) parte de esa energía que ahora no es termalizada tan rápidamente y, debido a ello, la temperatura vibracional de este nivel se acerca a la del O<sub>2</sub>(1) hasta unos 100 km, altura en la que deja de ser importante este acoplamiento para el nivel H<sub>2</sub>O(010). La producción fotoquímica del O<sub>2</sub>(1) es ahora el principal proceso de excitación del H<sub>2</sub>O(010) en toda la mesosfera y la baja termosfera.

En cuanto al nivel H<sub>2</sub>O(020), durante el día su excitación debida a la absorción solar en 2.7 μm es tan grande que su excitación se ve débilmente afectada por la termalización del O<sub>2</sub>(1), al igual que los niveles de desplazamiento H<sub>2</sub>O(100) y H<sub>2</sub>O(001). Las temperaturas vibracionales de todos estos niveles se mantienen prácticamente iguales al variar la constante. Tan sólo la T<sub>v</sub> del nivel H<sub>2</sub>O(020) aumenta ligeramente entre 80 y 90 km debido a que el aumento de la población del O<sub>2</sub>(1) supone un aumento en la producción de H<sub>2</sub>O(020) a partir del H<sub>2</sub>O(010), que se encuentra muy poblado, a través del proceso 5. Por encima de unos 90 km la T<sub>v</sub> del nivel H<sub>2</sub>O(020) se ve algo disminuida debido a que la población del O<sub>2</sub>(1) afecta a las pérdidas del H<sub>2</sub>O(020) a través del proceso 8. Nótese que este proceso es endotérmico y, por tanto, favorece las pérdidas del nivel H<sub>2</sub>O(020) hacia el H<sub>2</sub>O(030), que son proporcionales a la población del O<sub>2</sub>(1).

En conclusión, el valor de la constante dado por Shved y col. (1996) supone un cambio drástico en las temperaturas vibracionales de NETL de los niveles O<sub>2</sub>(1) y H<sub>2</sub>O(010) en la alta mesosfera y la baja termosfera que afecta sensiblemente a las radiancias de la banda fundamental en esas regiones. Como veremos en el análisis de las radiancias medidas del Capítulo 4, si utilizamos esta constante de termalización del O<sub>2</sub>(1) con el O(<sup>3</sup>P) el valor de la eficiencia de producción fotoquímica que mejor reproduce las radiancias medidas no es 4, sino 1.

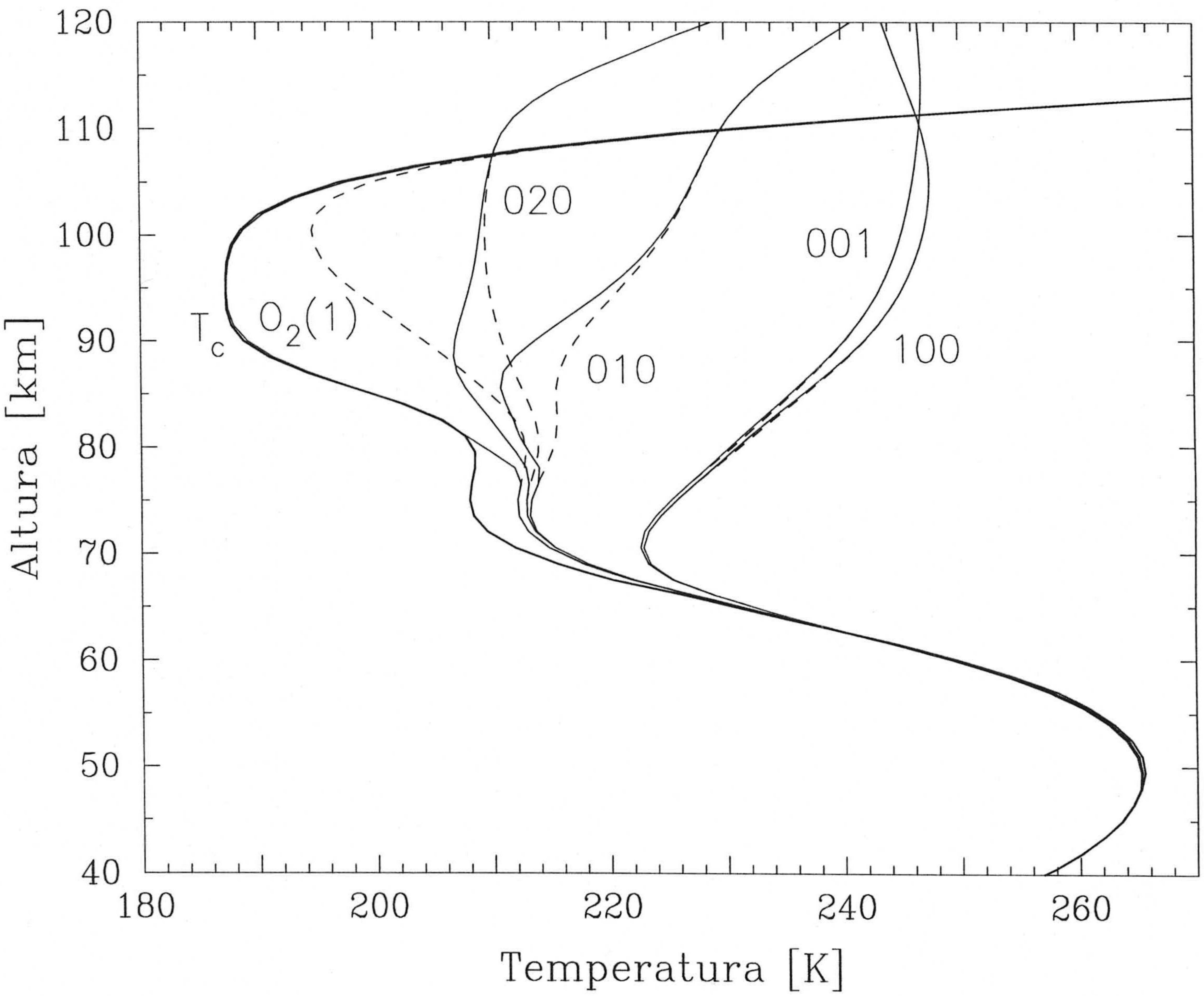


Figura 3.28: Efecto de la constante de reacción de la termalización del O<sub>2</sub>(1) por O(<sup>3</sup>P) sobre las temperaturas vibracionales de los niveles del H<sub>2</sub>O y del O<sub>2</sub> durante la noche. En línea continua se representan las temperaturas del caso nominal (las mismas de la Figura 3.7) y en discontinua las calculadas para la constante dada por Shved y col. (1996).

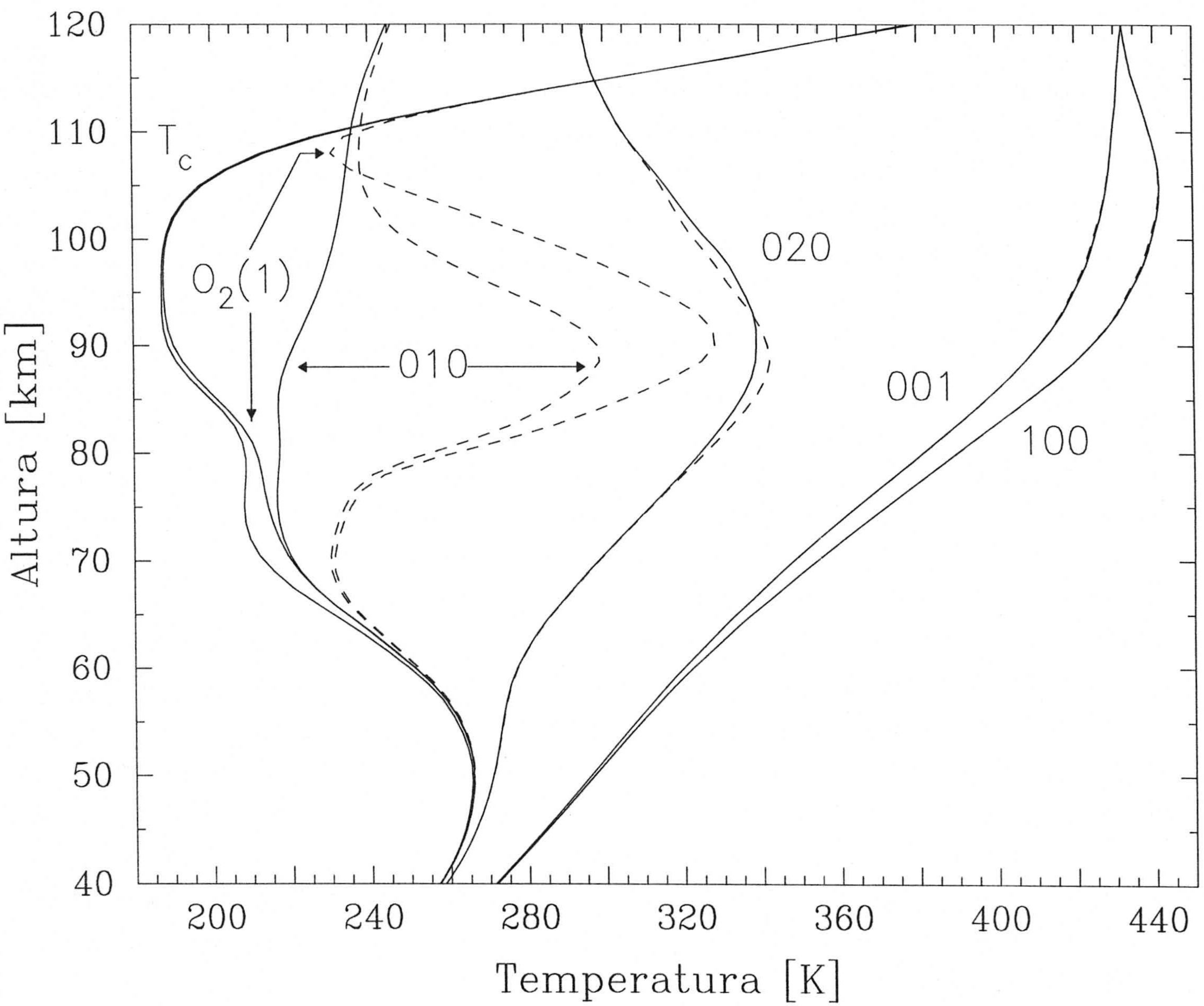


Figura 3.29: Efecto de la constante de reacción de la termalización del O<sub>2</sub>(1) por O(<sup>3</sup>P) sobre las temperaturas vibracionales de los niveles del H<sub>2</sub>O y del O<sub>2</sub> durante el día ( $\chi=23^\circ$ ). En línea continua se representan las temperaturas del caso nominal (las mismas de la Figura 3.12) y en discontinua las calculadas para la constante dada por Shved y col. (1996).

#### 3.5.4.4 Efecto de la constante de desactivación de los niveles H<sub>2</sub>O(100) y H<sub>2</sub>O(001) al H<sub>2</sub>O(020).

El principal mecanismo de excitación del H<sub>2</sub>O(020) durante el día por encima de 60 km es la desactivación de los niveles H<sub>2</sub>O(100) y H<sub>2</sub>O(001) por colisiones cinéticas con las principales moléculas atmosféricas (procesos 13, 14 y 15). Las constantes de reacción de estos procesos también tienen una gran incertidumbre. Hemos calculado las temperaturas vibracionales de estos niveles variando las constantes de reacción en un factor 4, que se puede considerar como el actual intervalo de incertidumbre (Figura 3.30). Encontramos una gran variación en la  $T_v$  del nivel H<sub>2</sub>O(001) por debajo de 100 km, de hasta 30 K entre los casos extremos. Cuanto mayor es la constante de reacción, menor es la  $T_v$  del H<sub>2</sub>O(001) por debajo de 100 km y mayor la del H<sub>2</sub>O(020) por encima de 80 km. No representamos el nivel H<sub>2</sub>O(100) porque ya hemos visto que está muy fuertemente acoplado al H<sub>2</sub>O(001) y por tanto sufre una variación muy similar.

La explicación de estas diferencias se encuentra en las Figuras 3.16 y 3.17. Por encima de 100 km, los niveles H<sub>2</sub>O(001) y H<sub>2</sub>O(100) se desexcitan principalmente por emisiones radiativas y sus poblaciones apenas varían con la constante de desactivación. Las desexcitaciones colisionales de estos niveles de desplazamiento al H<sub>2</sub>O(020) sólo son importantes por debajo de 100 km, cuando la presión es suficientemente elevada, y llegan a ser totalmente dominantes por debajo de 80 km. Debido a ello, los niveles de desplazamiento presentan unas poblaciones mucho menores cuando aumenta la constante de desactivación.

El hecho de que este proceso sea el único mecanismo de desactivación de los niveles de desplazamiento por debajo de 80 km, hace que un aumento de las pérdidas a través de un aumento en la constante conlleve una disminución exactamente proporcional en la población de dichos niveles, de tal forma que la producción de H<sub>2</sub>O(020) a partir de ellos, que es proporcional al producto de la constante de desactivación por la población de los niveles de desplazamiento, permanece inalterada.

Nótese que el hecho de que la población de H<sub>2</sub>O(020) sí varíe por encima de unos 80 km al variar la constante de desactivación se debe al hecho de que la emisión espontánea en los niveles H<sub>2</sub>O(001) y H<sub>2</sub>O(100) empieza a ser significativa con respecto a la desactivación colisional de dichos niveles para dar H<sub>2</sub>O(020). Como es de esperar, las concentraciones del H<sub>2</sub>O(020) en estas alturas son mayores para una mayor eficacia de

la desactivación.

En conclusión, la incertidumbre en estas constantes de reacción no va a afectar al cálculo de radiancias en la región de 6.3  $\mu\text{m}$  por debajo de 80 km, aunque sí afectará fuertemente a las radiancias en otras regiones espectrales en las que los niveles vibracionales emisores sean los niveles de desplazamiento, como en 2.7  $\mu\text{m}$ .

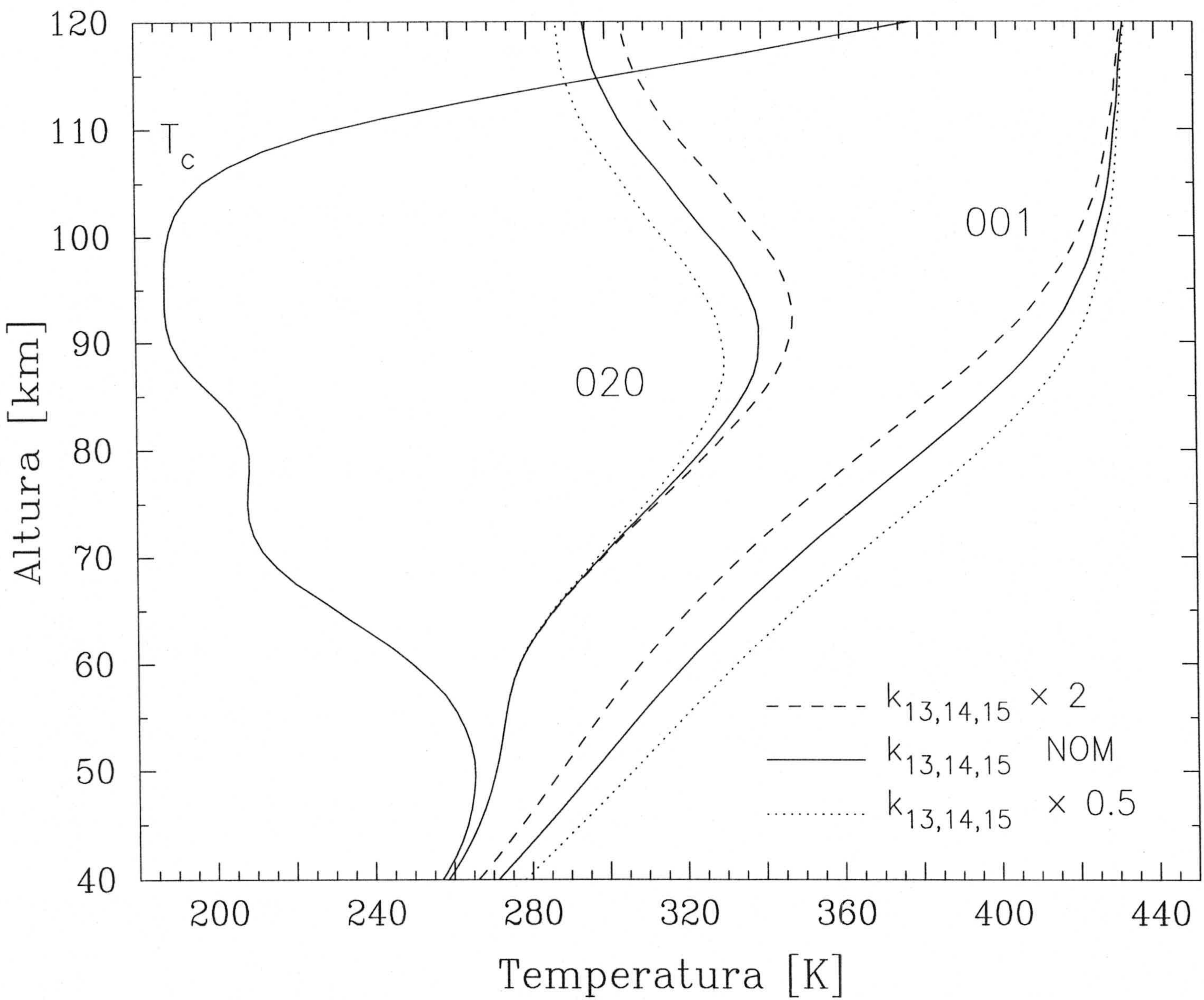


Figura 3.30: Efecto de la variación de la constante de reacción del intercambio vibracional entre los niveles de desplazamiento y el nivel H<sub>2</sub>O(020) sobre la temperatura vibracional diurna de este último y la del H<sub>2</sub>O(001).

#### 3.5.4.5 Efecto de la constante de reacción del acoplamiento vibracional entre los niveles H<sub>2</sub>O(100) y H<sub>2</sub>O(001).

Por último, hemos variado la velocidad de la redistribución energética entre los niveles H<sub>2</sub>O(001) y H<sub>2</sub>O(100) (procesos 11 y 12). En la Figura 3.31 vemos que ni siquiera aumentando la constante de reacción en un factor 10 se ven afectadas las temperaturas vibracionales, aunque si la constante se disminuye por el mismo factor sí que varía, sólo ligeramente y por encima de 100 km, la T<sub>v</sub> del H<sub>2</sub>O(100). Esto se debe a que, aunque la absorción solar en 2.7 μm se produce fundamentalmente en la banda (001) ⇌ (000), la recombinación entre estos niveles de desplazamiento es tan rápida para el valor nominal de la constante de reacción que las poblaciones de los niveles están ya en equilibrio hasta casi el límite superior considerado en el modelo. Consiguientemente, sólo si se disminuye la constante de reacción en un factor 10, lo cual es escasamente realista, se verá disminuida ligeramente la población del H<sub>2</sub>O(100) por encima de 90 km, como consecuencia de una menor redistribución de energía procedente del H<sub>2</sub>O(001).

Por tanto, no es de esperar que la incertidumbre en el valor de esta constante de reacción pueda afectar al cálculo de radiancias en la mesosfera.



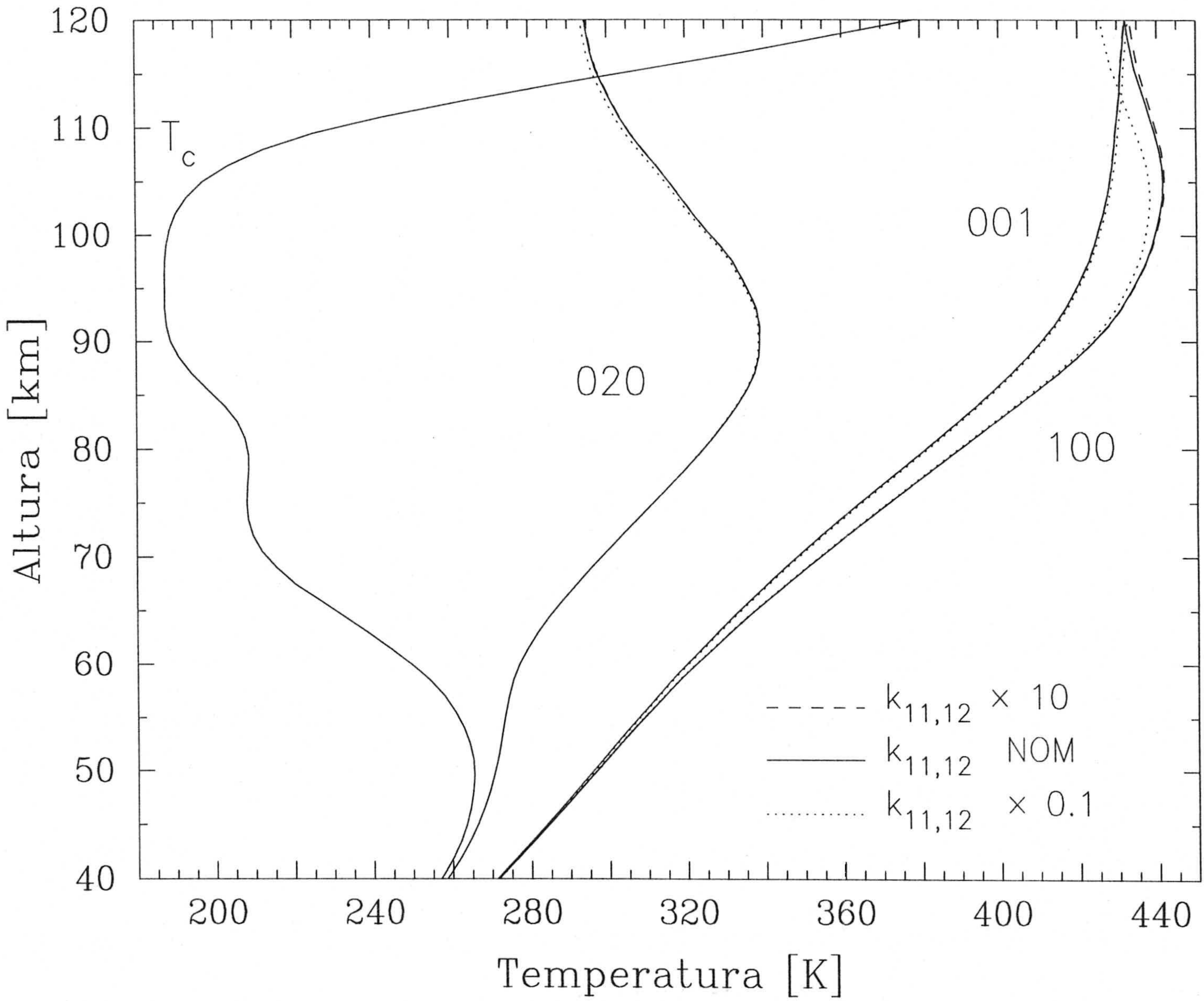


Figura 3.31: Efecto de la variación de la constante de reacción del acoplamiento vibracional entre los niveles de desplazamiento sobre la temperatura vibracional diurna de éstos y la del nivel H<sub>2</sub>O(020).

### 3.5.5 Poblaciones de los niveles vibracionales de los isótopos minoritarios.

Hasta ahora hemos hecho calculado las poblaciones de los niveles del isótopo mayoritario del H<sub>2</sub>O. La abundancia de los otros isótopos es muy pequeña, los dos más abundantes son el HO<sup>18</sup>H (181) y el HO<sup>17</sup>H (171), con una abundancia de 0.2% y 0.04% con respecto al mayoritario respectivamente. Su contribución a la emisión medida por ISAMS es en principio despreciable. No obstante, para completar el cálculo de las poblaciones de los niveles del vapor de agua, hemos incluido en el modelo los niveles (010) de estos dos isótopos minoritarios. En este apartado presentamos sus poblaciones calculadas, expresadas en términos de sus temperaturas vibracionales.

La banda fundamental de los isótopos minoritarios es mucho más débil que la del mayoritario (véase la Tabla 3.1). De hecho, estas bandas isotópicas son tan ópticamente delgadas que la radiación que se absorbe en la mesosfera en estas bandas proviene de regiones muy inferiores de la atmósfera, de la troposfera. El caso es similar al de la banda fundamental del CO, que ha sido estudiado en detalle por López-Puertas y col. (1993a). La manera correcta de considerar la emisión de la troposfera y la superficie del planeta es tener en cuenta en el modelo un flujo troposférico ascendente, que va a depender no sólo de las temperaturas troposféricas, sino también de la concentración de H<sub>2</sub>O en la troposfera, que es muy variable, así como de la presencia de nubes y la altitud a la que éstas se encuentren. Esta complicación se suele resolver en los modelos mediante una aproximación que resulta satisfactoria para gran parte de las situaciones: introducir en el límite inferior del modelo un cuerpo negro a la temperatura correspondiente a la zona media de la troposfera (unos 8 km). El flujo de este cuerpo negro dentro de las líneas de las bandas consideradas es muy similar al flujo radiativo ascendente en dicha altura proveniente de la troposfera.

En estas bandas tan ópticamente transparentes, el cálculo de transmitancias a lo largo de extensos caminos ópticos (desde la troposfera hasta la mesosfera), altamente heterogéneos en sus propiedades físicas, mediante el método expuesto en el Apartado 3.2.1 resulta poco exacto. En el estudio de López-Puertas y col. (1993a) queda de manifiesto que la integración pseudo-línea-a-línea que utilizamos sobreestima la absorción de fotones troposféricos en la mesosfera cuando el límite inferior del modelo se elige en la parte baja de la troposfera. La manera correcta de calcular las transmitancias entonces es realizar la integración en frecuencia línea a línea, lo cual es muy costoso computacionalmente. Nosotros mantenemos para los isótopos minoritarios el

cálculo de transmitancias descrito anteriormente, que da resultados satisfactorios siempre que no se elija el nivel inferior del modelo a bajas alturas de la troposfera. Esta es una de las razones para haber elegido el límite inferior del modelo a 19.5 km, en la parte superior de la troposfera.

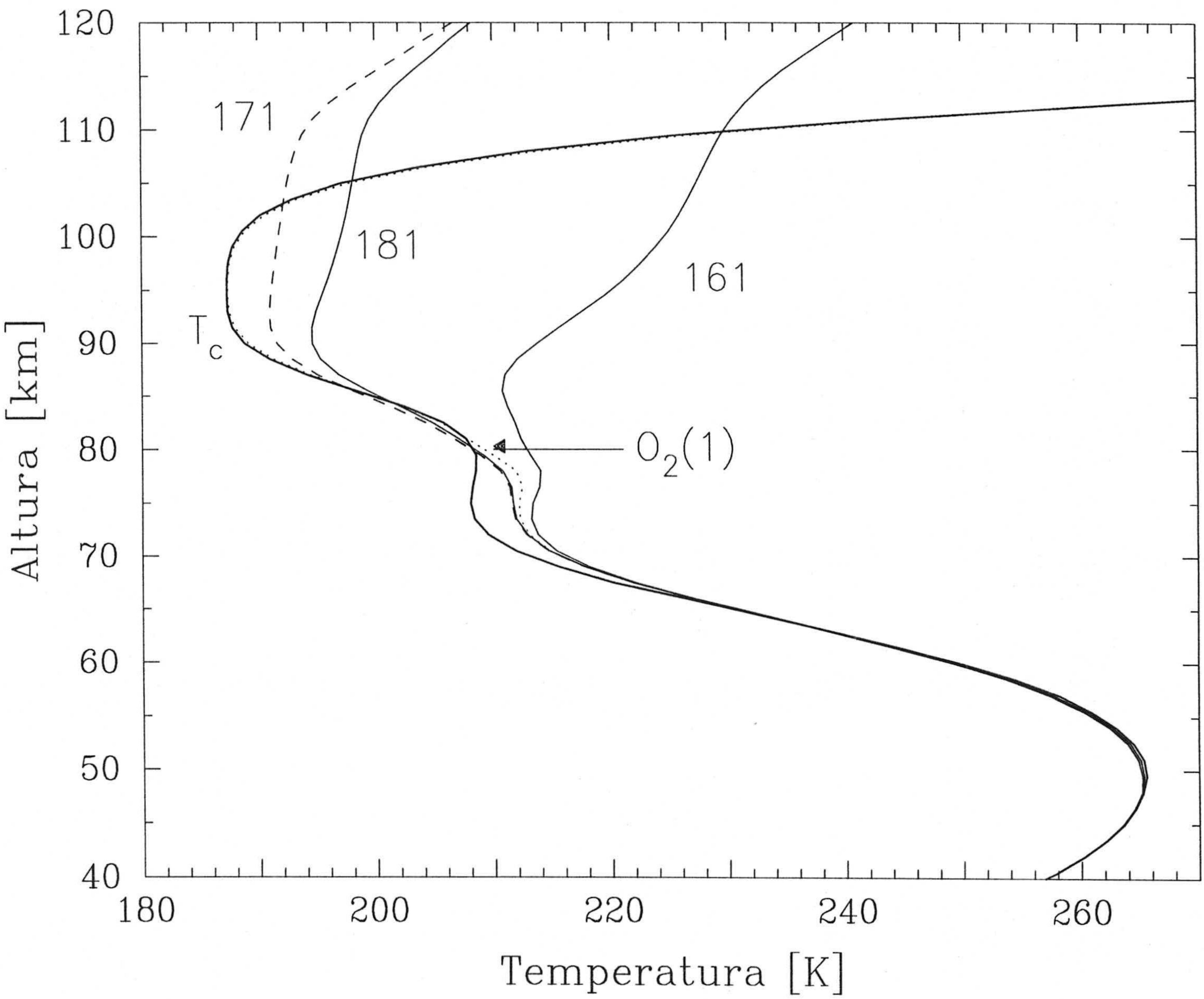
Las temperaturas vibracionales para el nivel H<sub>2</sub>O(010) de los isótopos minoritarios en el caso nocturno las mostramos en la Figura 3.32. Para ambos isótopos, al igual que en el caso del mayoritario, las temperaturas vibracionales se separan del ETL por encima de 65 km, aunque se mantienen más próximas a la cinética en la mesosfera que en el caso del isótopo mayoritario. El efecto de la emisión proveniente de la troposfera se muestra claramente en la Figura 3.33. En ésta vemos que si se realizan los cálculos con un flujo troposférico mayor (la emisión de cuerpo negro a la temperatura de 253 K de la media troposfera, es decir, 8 km), las temperaturas vibracionales en la mesosfera aumentan considerablemente. Así pues, aunque estas últimas  $T_v$  están algo sobreestimadas, es bien patente el gran efecto de las condiciones troposféricas (tanto de temperatura como de cantidad de vapor de agua, el cubrimiento de nubes y sus tipos) sobre las temperaturas vibracionales de estos isótopos en la mesosfera.

El efecto de las colisiones sobre las poblaciones en la mesosfera también es importante. Si no existieran éstas, las temperaturas vibracionales del nivel H<sub>2</sub>O(010) de los isótopos minoritarios serían completamente independientes de la temperatura cinética. Sin embargo, vemos en la Figura 3.32 que esto no es así. Los acoplamientos con el O<sub>2</sub>(1) (procesos 20 y 21) y con el nivel H<sub>2</sub>O(010) del isótopo mayoritario (procesos 22 y 23) acercan las temperaturas vibracionales de los isótopos minoritarios a las de estos dos niveles. Por debajo de 70 km se mantienen iguales que las del O<sub>2</sub>(1), separándose del ETL a partir de 65 km. Por encima de 70 km comienza a ser dominante la absorción de fotones troposféricos frente a las colisiones, aunque la influencia de éstas no desaparece y hace que se refleje en las temperaturas vibracionales el descenso o el aumento de la temperatura cinética.

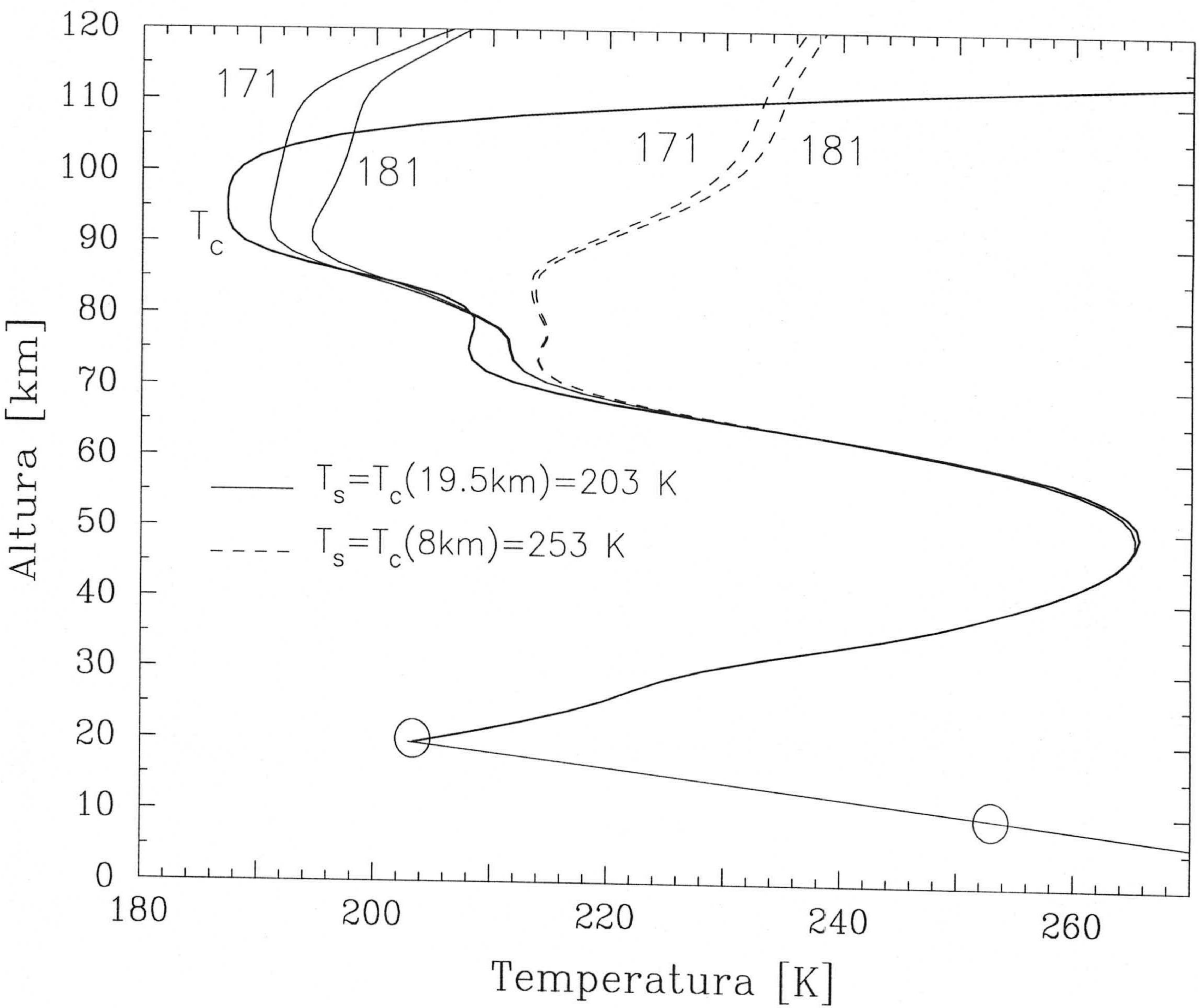
En el Apartado 3.3 vimos que el valor nominal de la constante de reacción que hemos tomado para los procesos 22 y 23 es un límite superior. El efecto de la incertidumbre en este valor se muestra en la Figura 3.34. Vemos que si se disminuye en un factor 10 el valor nominal adoptado, las temperaturas vibracionales cambian muy poco. Sólo si se aumenta el valor nominal en un factor 10, lo cual es poco realista según el análisis del Apartado 3.3, varían las temperaturas vibracionales de los niveles (010) de los isótopos

minoritarios, acercándose más a la del isótopo mayoritario por encima de 70 km.

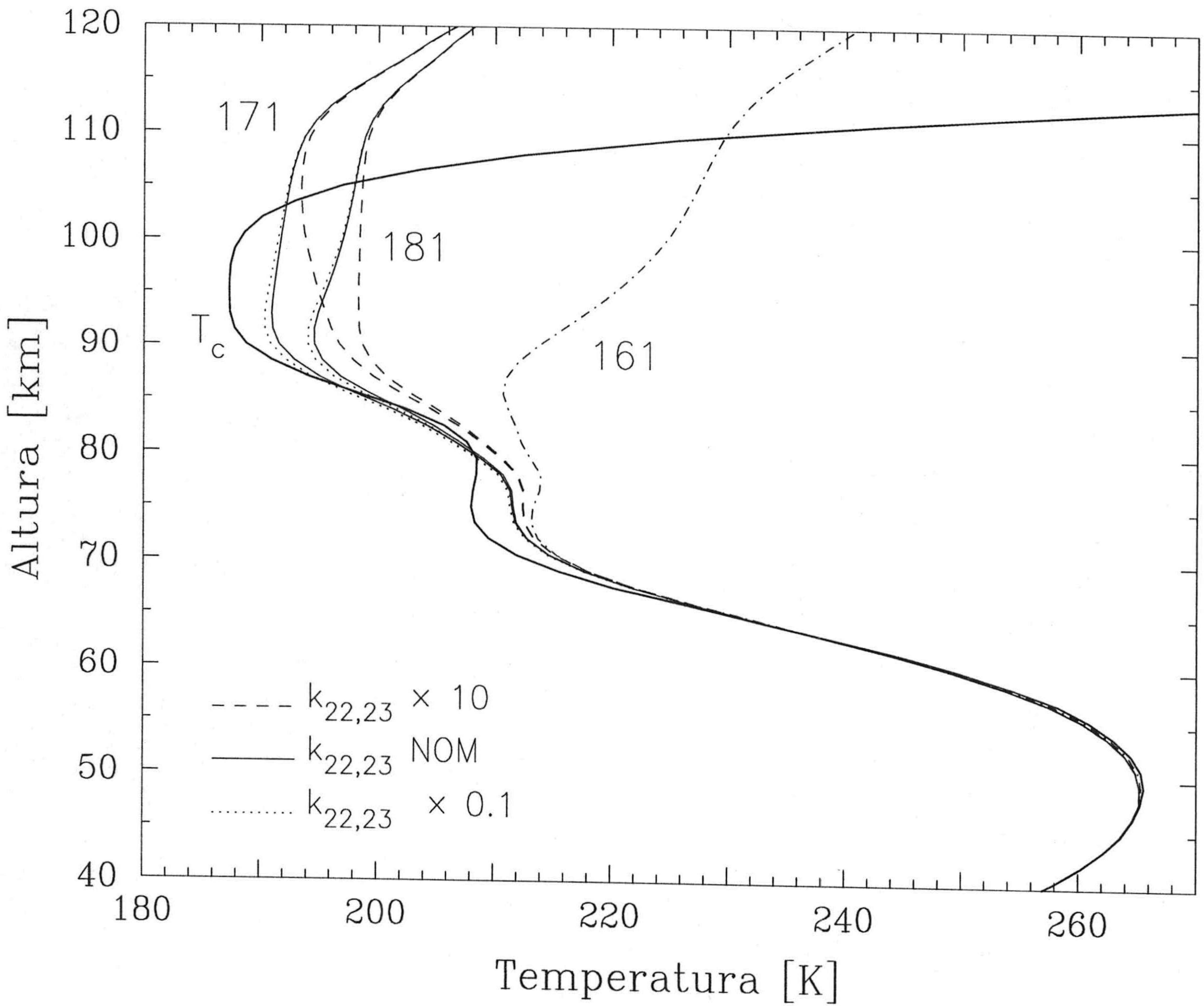
Durante el día, para el nivel H<sub>2</sub>O(010) de los isótopos minoritarios existe una excitación adicional debida a la absorción de radiación solar, además de la proveniente del O<sub>2</sub>(1), que es importante por debajo de 80 km. López-Puertas y col. (1993a) encontraron que, para el cálculo de transmitancias que interviene en el cálculo de coeficientes de fotoabsorción de la banda fundamental del CO, la diferencia entre utilizar el método descrito en el Apartado 3.2.1 y un cálculo línea a línea es pequeña. Por tanto, hemos calculado los coeficientes de fotoabsorción de los isótopos minoritarios del H<sub>2</sub>O utilizando el método ya descrito para el isótopo mayoritario. En la Figura 3.35 mostramos las temperaturas vibracionales que obtenemos para el caso diurno con un ángulo cenital solar de 23°. Las T<sub>v</sub> obtenidas siguen próximas a las del O<sub>2</sub>(1) por debajo de 80 km, separándose del ETL a partir de 60 km. Por encima de 80 km las diferencias día-noche, debidas a la absorción solar, crecen con la altura y llegan a ser de 10 K. A pesar de todo, la absorción del flujo troposférico en estas alturas sigue siendo importante durante el día, lo que hace que las temperaturas vibracionales diurnas dependan también fuertemente de las condiciones troposféricas.



**Figura 3.32:** Temperaturas vibracionales de los niveles H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>(010) ("181") y H<sub>2</sub>O<sup>17</sup>(010) ("171") para el caso nominal durante la noche. También se representan la T<sub>c</sub> del nivel H<sub>2</sub>O(010) y la del O<sub>2</sub>(1) (las mismas de la Figura 3.7).



**Figura 3.33:** Efecto que la emisión troposférica tiene sobre las temperaturas vibracionales de la Figura 3.32.  $T_c$  es la temperatura cinética nominal (de CIRA para Diciembre en el ecuador). La emisión troposférica se ha calculado mediante la función de Planck a una temperatura  $T_s$  igual a la temperatura cinética de 19.5 km (límite inferior del modelo) y a la de 8 km (media troposfera).



**Figura 3.34:** Efecto de la variación de la constante de reacción del intercambio vibracional de los niveles vibracionales H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>(010) y H<sub>2</sub>O<sup>17</sup>(010) con el isótopo mayoritario H<sub>2</sub>O<sup>16</sup>(010) sobre las temperaturas vibracionales de la figura 3.32. Se representa también la  $T_c$  del nivel del isótopo mayoritario H<sub>2</sub>O<sup>16</sup>(010) ("161"), que no varía apreciablemente.

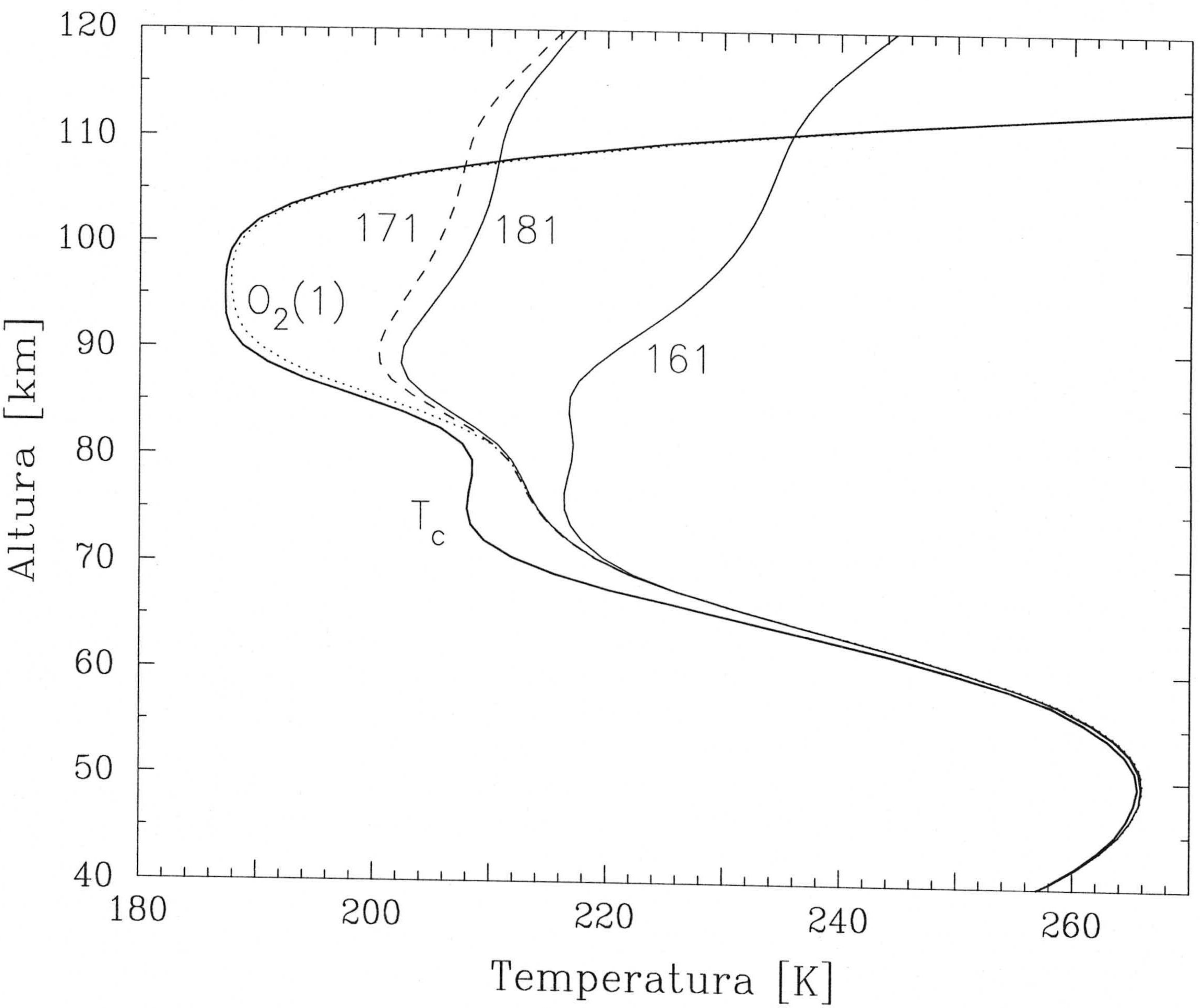


Figura 3.35: Temperaturas vibracionales de los niveles  $H_2O^{18}(010)$  ("181") y  $H_2O^{17}(010)$  ("171") para el caso nominal durante el día ( $\chi=23^\circ$ ). También se representan la  $T_v$  del nivel  $H_2O(010)$  y la del  $O_2(1)$  (las mismas de la Figura 3.12).



## CAPÍTULO 4

### Cálculo de radiancias y comparación con las medidas

En este capítulo exponemos la información obtenida sobre los mecanismos que originan los efectos de NETL observados en los canales del H<sub>2</sub>O de ISAMS y analizados en el Capítulo 2. Para ello tratamos de reproducir las diferencias de radiancias medidas con la ayuda de las poblaciones en NETL de los niveles vibracionales del vapor de agua calculadas con el modelo del capítulo 3. Primeramente describimos el cálculo que permite simular las radiancias medidas por ISAMS a partir de las poblaciones de los niveles vibracionales. Posteriormente, a partir de esas radiancias, simulamos los efectos de NETL en los canales del H<sub>2</sub>O y los comparamos con los que aparecen en las medidas.

#### 4.1 Simulación de los efectos de NETL medidos por ISAMS.

##### 4.1.1 Introducción.

La señal que mide un radiómetro observando la atmósfera en la dirección del limbo en un punto tangente,  $z_{obs}$ , viene dada por:

$$R(z_{obs}) = \int_{\Delta\bar{\nu}} I_{\bar{\nu}}(z_{obs}) f_{\bar{\nu}} d\bar{\nu}; \quad (4.1)$$

donde  $I_{\bar{\nu}}(z_{obs})$  [W/(m<sup>2</sup> sr cm<sup>-1</sup>)] es la radiancia emitida por la atmósfera en cada frecuencia espectral (expresada en número de ondas  $\bar{\nu}$ );  $f_{\bar{\nu}}$  es la respuesta normalizada del radiómetro y  $\Delta\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] es la anchura espectral del canal de medida.

En la teoría del transporte radiativo (que describimos brevemente en el Apéndice A) se define la radiancia monocromática como:

$$I_{\bar{\nu}}(z_{obs}) = \int_{z_s}^{z_{obs}} [J_{\bar{\nu}}(z) \alpha_{\bar{\nu}}(z) n(z)] \tau_{\bar{\nu}}(z, z_{obs}) dz; \quad (4.2)$$

donde la integral se realiza a lo largo de la línea de visión tangente en el limbo entre la posición del instrumento (o el límite exterior de la atmósfera)  $z_s$  y el punto tangente observado  $z_{obs}$ , siendo  $J_{\bar{\nu}}(z)$  [W/(m<sup>2</sup> sr cm<sup>-1</sup>)] la función fuente radiativa (Ecuación A.6);  $\alpha_{\bar{\nu}}(z)$  [cm<sup>2</sup>] el coeficiente de absorción molecular de la atmósfera

(Ecuación A.5);  $n(z)$  [ $\text{cm}^{-3}$ ] la densidad de moléculas absorbentes y  $\tau_{\bar{\nu}}(z, z_{obs})$  la transmitancia monocromática entre  $z$  y  $z_{obs}$ , que se expresa mediante:

$$\tau_{\bar{\nu}}(z, z_{obs}) = \exp\left(-\int_z^{z_{obs}} \alpha_{\bar{\nu}}(z')n(z')dz'\right). \quad (4.3)$$

La respuesta espectral de un radiómetro de presión modulada viene dada por el producto de la respuesta espectral del filtro de banda ancha previo a la célula de presión modulada,  $G_{\bar{\nu}}$ , y la respuesta espectral del gas en la célula de presión modulada (CPM),  $H_{\bar{\nu}}$ :

$$f_{\bar{\nu}} = G_{\bar{\nu}}H_{\bar{\nu}}. \quad (4.4)$$

Para calcular la respuesta espectral  $H_{\bar{\nu}}$ , se parametriza la curva de modulación de la presión en  $M$  puntos. De esta manera, aproximamos el ciclo de presión modulada de la célula por una combinación lineal de  $M$  células que tienen todas el mismo tamaño y contenido de gas pero una presión distinta correspondiente a cada uno de los  $M$  puntos de la curva. La respuesta espectral de una CPM se calcula entonces como una combinación lineal ponderada de las transmitancias monocromáticas del gas en cada una de esas  $M$  células:

$$H_{\bar{\nu}} = \sum_{j=1}^M a_j \tau_{\bar{\nu},j}; \quad (4.5)$$

donde  $\tau_{\bar{\nu},j}$  es la transmitancia de la célula  $j$  y  $a_j$  el correspondiente coeficiente de pesado.

Dado que la respuesta espectral de una CPM es muy sensible a las líneas del gas contenido en la célula (como vimos en las Figuras 2.2 y 2.3), para simular las medidas de radiometría de presión modulada de ISAMS es preciso realizar la integración espectral de la Ecuación 4.1 con alta resolución, siguiendo un modelo de integración línea a línea. Además, las medidas que queremos simular están afectadas por procesos de NETL. Necesitamos pues utilizar un código de cálculo de radiancias línea a línea que permita incluir poblaciones en NETL. Hemos elegido GENLN2 (Edwards, 1992), un código general de transporte radiativo atmosférico línea a línea ampliamente verificado que, en su versión extendida a condiciones de NETL (Edwards y col., 1993), ha sido utilizado numerosas veces en el análisis de los efectos de NETL de las medidas de emisión infrarroja obtenidas desde satélites (Edwards y col., 1993; 1994; 1996).

GENLN2 calcula la radiancia monocromática definida por la Ecuación 4.2 discretizando la integral en  $z$ , convirtiéndola así en una suma sobre una serie de capas atmosféricas suficientemente estrechas  $h$  definidas a lo largo de la línea tangente

de visión. Esta división se hace tratando de que las capas se puedan considerar homogéneas, de manera que a cada capa atmosférica  $h$ , definida por las alturas  $z_L$  y  $z_U$  a lo largo de la línea tangente en el limbo, se le pueda asignar un valor medio de presión y temperatura, así como una densidad constante del gas absorbente,  $n(h)$ . La radiancia monocromática de la Ecuación 4.2 se calcula en cada capa  $h$  mediante:

$$I_{\bar{\nu}}(h) = I_{\bar{\nu}}(h-1) \exp(-\alpha_{\bar{\nu}}(h)u(h)) + J_{\bar{\nu}}(h)\alpha_{\bar{\nu}}(h)n(h) \int_{z_L}^{z_U} \tau_{\bar{\nu}}(z, z_U) dz; \quad (4.6)$$

donde  $u(h)$  [ $\text{cm}^{-2}$ ] es la densidad de columna del gas absorbente en la capa  $h$ :

$$u(h) = n(h)(z_U - z_L) \quad (4.7)$$

y la integral es:

$$\int_{z_L}^{z_U} \tau_{\bar{\nu}}(z, z_U) dz = \frac{1}{\alpha_{\bar{\nu}}(h)n(h)} [1 - \exp(-\alpha_{\bar{\nu}}(h)u(h))]. \quad (4.8)$$

En un cálculo línea a línea, el coeficiente de absorción  $\alpha_{\bar{\nu}}(h)$  y la función fuente  $J_{\bar{\nu}}(h)$  se obtienen en cada  $\bar{\nu}$  sumando los valores correspondientes para cada una de las líneas  $l$  de cada uno de los gases absorbentes  $g$  que contribuyen a la emisión atmosférica en esa frecuencia espectral. La Ecuación 4.6 se convierte entonces en:

$$I_{\bar{\nu}}(h) = I_{\bar{\nu}}(h-1) \exp\left(-\sum_{lg} \alpha_{\bar{\nu},lg}(h)u_g(h)\right) + \frac{\sum_{lg} J_{\bar{\nu},lg}(h)\alpha_{\bar{\nu},lg}(h)u_g(h)}{\sum_{lg} \alpha_{\bar{\nu},lg}(h)u_g(h)} \left[1 - \exp\left(-\sum_{lg} \alpha_{\bar{\nu},lg}(h)u_g(h)\right)\right] \quad (4.9)$$

Como hemos mencionado, GENLN2 permite calcular radiancias en NETL. La manera en que lo hace es introduciendo, en el cálculo de la función fuente  $J_{\bar{\nu}}(h)$  y del coeficiente de absorción  $\alpha_{\bar{\nu}}(h)$  a cada frecuencia, las poblaciones de NETL de los niveles vibracionales que intervienen en la transición radiativa considerada.

Nuestro objetivo es reproducir los efectos de NETL analizados en el Capítulo 2, es decir, las diferencias  $(\Delta R/R)_{NETL}$  (Ecuación 2.2) entre las radiancias medidas de día y las radiancias térmicas calculadas durante el día. En el Apartado 2.4.3 hemos caracterizado la variación de los efectos de NETL expresados con estas diferencias en función del ángulo cenital solar ( $\chi$ ) y de la temperatura mesosférica (Figuras 2.17–2.25), promediando los perfiles de  $(\Delta R/R)_{NETL}$  en intervalos de  $\chi$  y de la temperatura cinética en la mesosfera. Estos perfiles promediados de  $(\Delta R/R)_{NETL}$  son los que tratamos de reproducir con GENLN2. El proceso seguido consiste en:

- Primero calculamos la respuesta espectral,  $f_{\bar{\nu}}$ , para los dos canales de H<sub>2</sub>O de ISAMS. Basta con hacer este cálculo una sola vez, puesto que es independiente de las condiciones atmosféricas.
- Posteriormente calculamos, en una serie de alturas tangentes de la atmósfera, las radiancias atmosféricas monocromáticas para condiciones de NETL y de ETL de las bandas del H<sub>2</sub>O cuya emisión mide ISAMS.
- A partir de las radiancias monocromáticas y la respuesta espectral del canal en ambos modos, calculamos las radiancias que mediría ISAMS en condiciones de ETL y NETL en los canales 10P y 10W, integrando la Ecuación 4.1 para cada altura tangente considerada. Obtenemos así un perfil simulado de las diferencias  $(\Delta R/R)_{NETL}$ .

#### 4.1.2 Cálculo de la respuesta espectral de los canales del H<sub>2</sub>O de ISAMS.

A continuación describimos el cálculo de la respuesta espectral,  $f_{\bar{\nu}}$  (Ecuación 4.4) para los canales del H<sub>2</sub>O de ISAMS.

Primero calculamos la respuesta espectral del gas en la CPM (Ecuación 4.5), utilizando la aproximación de dos células ( $M = 2$ ), en la que se consideran a las presiones mínima y máxima del ciclo. Esta aproximación es suficientemente válida para reproducir la respuesta del gas en la CPM de ISAMS (Morris, 1992).

En el modo de presión modulada, los coeficientes que se usan en esta aproximación son  $a_{min} = +1$  para la presión mínima y  $a_{max} = -1$  para la máxima, de manera que:

$$H_{\bar{\nu}}^{PM} = \tau_{\bar{\nu},min} - \tau_{\bar{\nu},max}. \quad (4.10)$$

En el modo de banda ancha, los coeficientes usados son 0.5 para las dos presiones, obteniendo:

$$H_{\bar{\nu}}^{WB} = \frac{1}{2}\tau_{\bar{\nu},min} + \frac{1}{2}\tau_{\bar{\nu},max}. \quad (4.11)$$

Para la CPM del vapor de agua de ISAMS, los valores mínimo y máximo en el ciclo de la presión para los que se calculan las transmitancias son 6.2 y 9.7 mb (Knight, comunicación privada). Como vimos en el Capítulo 2.4, la composición del gas en la célula del H<sub>2</sub>O no se conoce exactamente. Esto supone una considerable incertidumbre sobre el valor absoluto de las radiancias simuladas con GENLN2. No obstante, como hemos indicado en este trabajo, estudiamos diferencias de radiancias y no radiancias

absolutas. Además, tanto las radiancias del NETL como las del ETL, las calculamos utilizando la misma respuesta espectral de la CPM, por lo que el efecto de la indeterminación en la célula se minimiza en las diferencias  $(\Delta R/R)_{NETL}$ .

En la Figura 4.1 representamos la respuesta espectral del gas en la CPM para el modo 10P y el 10W. Por su parte, la transmisión espectral del filtro de banda ancha,  $G_{\nu}$ , que utilizamos para los canales del H<sub>2</sub>O de ISAMS es la que hemos representado en la Figura 2.5.

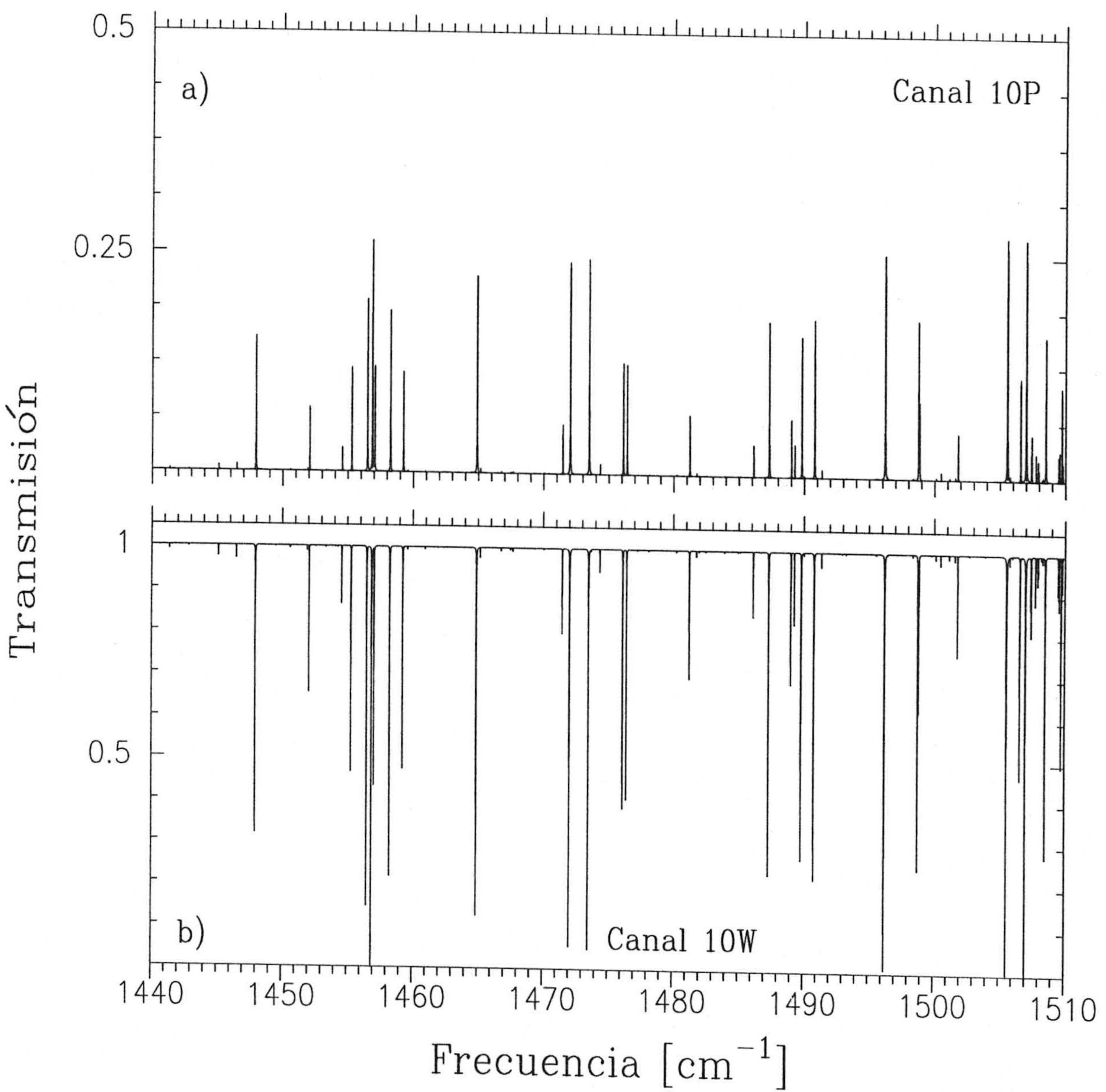


Figura 4.1: Transmisión espectral del gas en la célula de presión modulada del H<sub>2</sub>O para los canales 10P y 10W.

### 4.1.3 Cálculo de las radiancias monocromáticas.

El siguiente paso es calcular las radiancias monocromáticas en condiciones de ETL y de NETL. Para ello es necesario calcular previamente, mediante el modelo descrito en el Capítulo 3, las poblaciones de NETL de los niveles vibraciones que contribuyen a la emisión medida por ISAMS. En el Capítulo 2 vimos que la contribución a las radiancias medidas en los canales de H<sub>2</sub>O de ISAMS por encima de 40 km proviene fundamentalmente del H<sub>2</sub>O (véase la Figura 2.7). La emisión del H<sub>2</sub>O en 6.8  $\mu\text{m}$  proviene de las dos bandas más intensas que están centradas en la región espectral de 6.3  $\mu\text{m}$ : la fundamental: (010)  $\rightarrow$  (000) y la primera banda "caliente": (020)  $\rightarrow$  (010), ambas del isótopo principal 161. Las bandas de los isótopos minoritarios 171 y 181, pese a estar centradas en la misma región espectral, son mucho más débiles y su contribución a las radiancias medidas es despreciable. Por lo tanto, es preciso calcular las poblaciones en NETL de los niveles H<sub>2</sub>O(010) y H<sub>2</sub>O(020) del isótopo 161. Este cálculo lo hemos realizado mediante el modelo descrito en el Capítulo 3 para cada uno de los intervalos de ángulo cenital solar  $\chi$  y de temperatura cinética en la mesosfera considerados en el Apartado 2.4.3 (véase la Tabla 2.4.3). Para ello hemos tomado el valor medio de  $\chi$  en cada intervalo y utilizado el perfil medio de temperatura cinética de cada subgrupo de  $T$  (representados en las gráficas "c" de las Figuras 2.17–2.25), junto con el correspondiente perfil medio de la concentración de H<sub>2</sub>O.

Una vez calculadas estas poblaciones de NETL, las introducimos en el código de radiancias GENLN2 para calcular, para cada uno de los valores de  $\chi$  y de los perfiles de  $T$  indicados en la Tabla 2.4.3, las radiancias atmosféricas monocromáticas en NETL de las dos bandas señaladas anteriormente. El cálculo de las radiancias monocromáticas es muy costoso computacionalmente. Lo llevamos a cabo para la extensión total del filtro de ISAMS para el H<sub>2</sub>O, esto es, entre 1405 y 1550  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución espectral de  $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Esta resolución es suficiente para resolver con detalle la anchura de las líneas espectrales en la mesosfera. Calculamos las radiancias en el limbo para una serie de alturas tangentes entre 40 y 70 km de altura, con un espaciado de 5 km. El límite inferior del cálculo es suficientemente bajo para analizar los efectos de NETL, que aparecen por encima de unos 50 km.

Con objeto de cancelar posibles diferencias entre el código de cálculo de radiancias de ISAMS y GENLN2, calculamos las radiancias térmicas, es decir, aquellas del ETL, utilizando también éste último código del mismo modo descrito anteriormente, aunque

sin introducir las poblaciones de NETL ni en la función fuente ni en el coeficiente de absorción.

#### 4.1.4 Simulación de las radiancias medidas por ISAMS.

Una vez calculadas la respuesta espectral del filtro en cada uno de los dos canales y las radiancias monocromáticas, integramos, por medio de GENLN2, la Ecuación 4.1. Esto nos proporciona la simulación de las medidas de ISAMS en cada uno de los dos canales del H<sub>2</sub>O de ISAMS, tanto para condiciones de NETL como para el ETL. No obstante, las radiancias integradas de esta manera no están en las mismas unidades que las medidas de ISAMS. Como señalamos en el Capítulo 2, las medidas se normalizan en el proceso de calibración a la emisión medida por ISAMS de un cuerpo negro a la temperatura de 290 K. Por tanto, hemos calculado, también con GENLN2, la radiancia de un cuerpo negro a 290 K que mediría ISAMS en cada uno de los dos canales del H<sub>2</sub>O. Con los dos valores resultantes normalizamos las radiancias integradas para cada canal, siendo ya directamente comparables con las medidas.

La diferencia entre la radiancia simulada a cada altura en NETL y en ETL (Ecuación 2.2), proporciona en cada intervalo de  $\chi$  y  $T$  un perfil de  $(\Delta R/R)_{NETL}$  que es comparable al correspondiente obtenido de las medidas y representado en las Figuras 2.17–2.25. En el Apartado 4.2 discutimos esta comparación con objeto de investigar los mecanismos que originan los efectos de NETL.

#### 4.1.5 Errores en las diferencias de NETL calculadas.

Antes de seguir adelante con la comparación entre los efectos de NETL medidos y los simulados con el modelo, es conveniente determinar los errores con que se calculan los perfiles de las diferencias de radiancias  $(\Delta R/R)_{NETL}$ . Examinamos a continuación la influencia que tienen sobre dichos perfiles los principales errores, esto es, los de los perfiles de temperatura y concentración de H<sub>2</sub>O utilizados en el cálculo de las radiancias. Los errores de estos perfiles provienen, como vimos en el Capítulo 2.4, de la dispersión en torno al perfil medio en cada intervalo de  $\chi$  y  $T$ , que es mayor que el error individual de cada perfil. Para obtener una estimación de cómo afectan estos errores calculamos las radiancias en NETL utilizando perfiles de concentración de H<sub>2</sub>O y de temperatura cinética aumentados y disminuidos en sus correspondientes errores. Las poblaciones en NETL de los niveles vibracionales también las hemos calculado para esos mismos



perfiles modificados de concentración y temperatura.

En la Figura 4.2 representamos las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  obtenidas a partir de estas nuevas radiancias para uno de los casos estudiados (el correspondiente al valor de  $\chi$  en el intervalo  $0^\circ - 60^\circ$  y la temperatura mesosférica más fría "T 1"). En las gráficas "a" y "b" vemos, para el canal 10P y el 10W respectivamente, las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  calculadas modificando el perfil de concentración de  $H_2O$ , y en las gráficas "c" y "d", las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  obtenidas a partir de la variación del perfil de temperatura cinética. Vemos que el efecto de incluir los errores en los perfiles de concentración y temperatura es menor que el error en el perfil de  $(\Delta R/R)_{NETL}$  obtenido de las medidas en los dos canales (recordemos que este error es la dispersión en torno al perfil promedio en el intervalo de  $\chi$  y T). La única excepción es por debajo de unos 50 km, donde el error en las radiancias calculadas debido al error en el perfil de temperatura puede ser mayor que el de los perfiles de radiancias medidas. No obstante, estos errores no afectan a nuestros resultados, pues las emisiones están en ETL en esa región. La conclusión es pues que los errores de los cálculos son significativamente menores que los de las medidas.

Por otra parte, vimos en el Capítulo 2 (Apartado 2.4.3), que la concentración de  $H_2O$  nocturna que utilizamos podría estar sobreestimada por encima de unos 57 km debido a la no inclusión de los efectos de NETL en la inversión de las radiancias nocturnas. En la Figura 2.26 vimos la influencia que tendría esta sobreestimación sobre las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  obtenidas de las medidas. Este efecto, sin embargo, es despreciable en las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  calculadas, puesto que se utiliza la misma concentración de  $H_2O$  en el cálculo de las radiancias en NETL y en ETL y los posibles efectos de una sobreestimación en la concentración se cancelan.

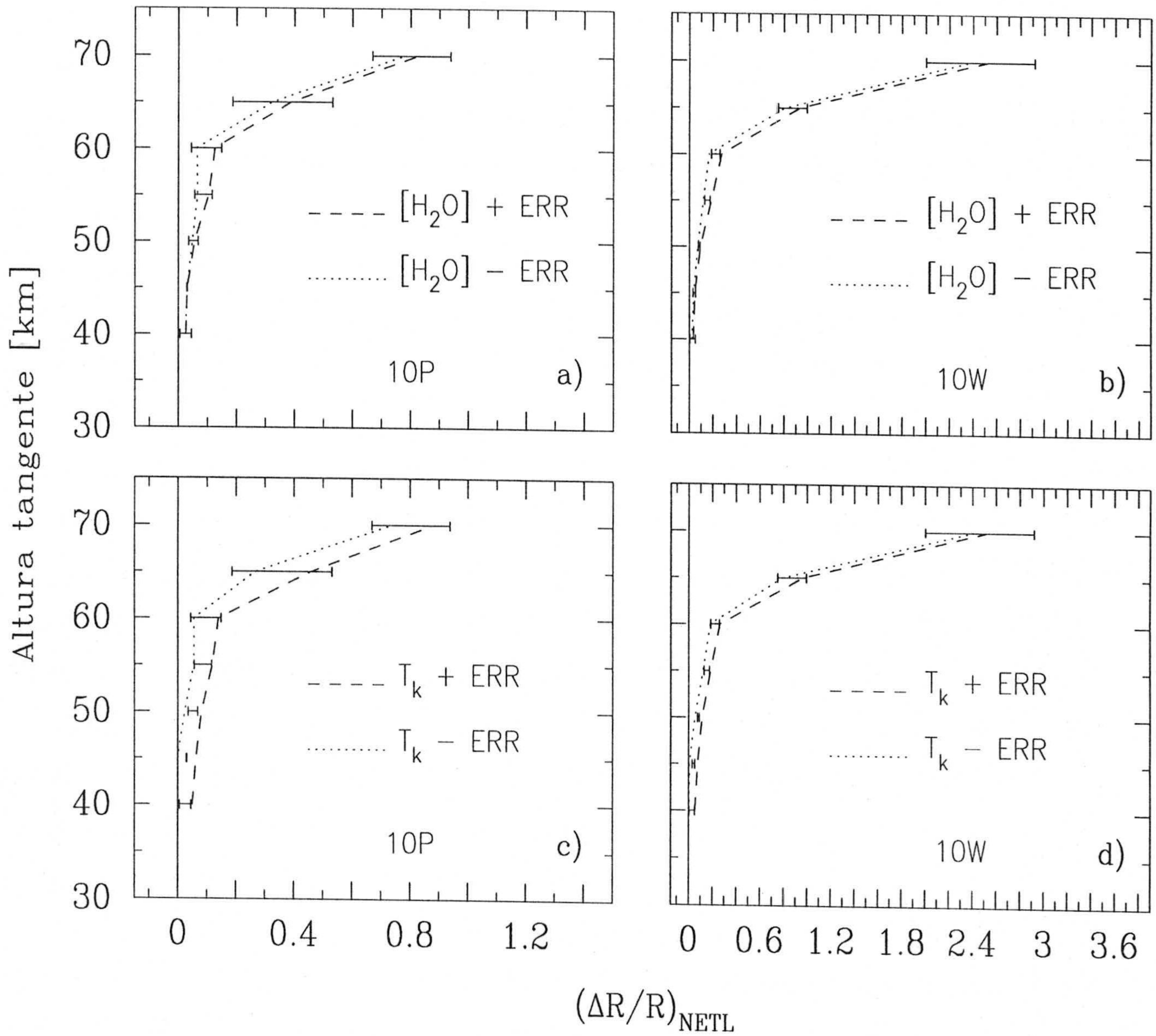


Figura 4.2: Diferencias de radiancias debidas al NETL calculadas para  $\chi$  entre  $0^\circ$  y  $60^\circ$  y el perfil de temperatura "T 1" utilizando perfiles de concentración de H<sub>2</sub>O y temperatura aumentados y disminuidos en sus errores. Superponemos el error de las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  medidas para comparar.

## 4.2 Comparación de las radiancias de NETL calculadas con las medidas por ISAMS.

Hemos visto que, a partir de nuestro modelo de NETL descrito en el Capítulo 3, podemos calcular diferencias de radiancias debidas a efectos de NETL. El objetivo ahora es reproducir las diferencias de radiancias  $(\Delta R/R)_{NETL}$  observadas en los canales de H<sub>2</sub>O de ISAMS y sus variaciones con la temperatura cinética y el ángulo cenital solar analizadas en el Capítulo 2.4. A partir de la comparación entre las predicciones del modelo y las medidas intentaremos encontrar cuáles son los mecanismos responsables de los aumentos de radiancias diurnas observadas por ISAMS.

En el Capítulo 3 (Apartado 3.3) indicamos que algunos parámetros importantes del modelo tienen una gran incertidumbre. En concreto, la constante de reacción del acoplamiento vibracional entre el O<sub>2</sub>(1) y H<sub>2</sub>O(0,nν<sub>2</sub>,0), la eficiencia de producción de O<sub>2</sub>(1) tras la fotodisociación del O<sub>3</sub> y la constante de reacción de la termalización del O<sub>2</sub>(1) por O(<sup>3</sup>P). En el Apartado 3.5.4 vimos el efecto de estas incertidumbres sobre las poblaciones de los niveles del H<sub>2</sub>O que dan lugar a las emisiones medidas por ISAMS. Analizando la influencia de estas incertidumbres sobre las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  calculadas y comparando éstas con las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  obtenidas de las medidas, podemos extraer información acerca de los procesos de excitación de los niveles del H<sub>2</sub>O.

Como ya vimos en las Figuras 2.2 y 2.3, el canal 10P es sensible sólo a la emisión de la banda fundamental, mientras que el canal 10W lo es a ambas. En la Figura 4.3 representamos la contribución de cada una de las dos bandas a las diferencias de NETL calculadas para el canal 10P y el 10W. Vemos que en las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  del canal 10P únicamente se refleja la contribución de la banda fundamental, mientras que en las del canal 10W se suman la contribución de la banda fundamental y la de la primera banda “caliente”. Además, la contribución de la banda fundamental a las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  es muy similar en ambos canales, de manera que podemos aislar la contribución de la banda “caliente” sustrayendo las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  del canal 10P de las del canal 10W. Esta posibilidad de distinguir la contribución de cada una de las bandas en las medidas permite obtener información sobre los procesos de excitación de los niveles que originan ambas bandas.

A continuación estudiamos el acoplamiento vibracional entre el O<sub>2</sub>(1) y H<sub>2</sub>O(0,nν<sub>2</sub>,0), deduciendo el valor de la constante de reacción que mejor explica los efectos de NETL

observados en la banda “caliente”. Posteriormente, analizando los efectos de NETL de la banda fundamental, estudiamos la eficiencia de producción fotoquímica de  $O_2(1)$  y la constante de reacción de la termalización del  $O_2(1)$  por  $O(^3P)$ . Por último, con la información obtenida de estos parámetros y utilizando el modelo de NETL tratamos de reproducir la variabilidad de los efectos de NETL observados en las medidas de ISAMS.

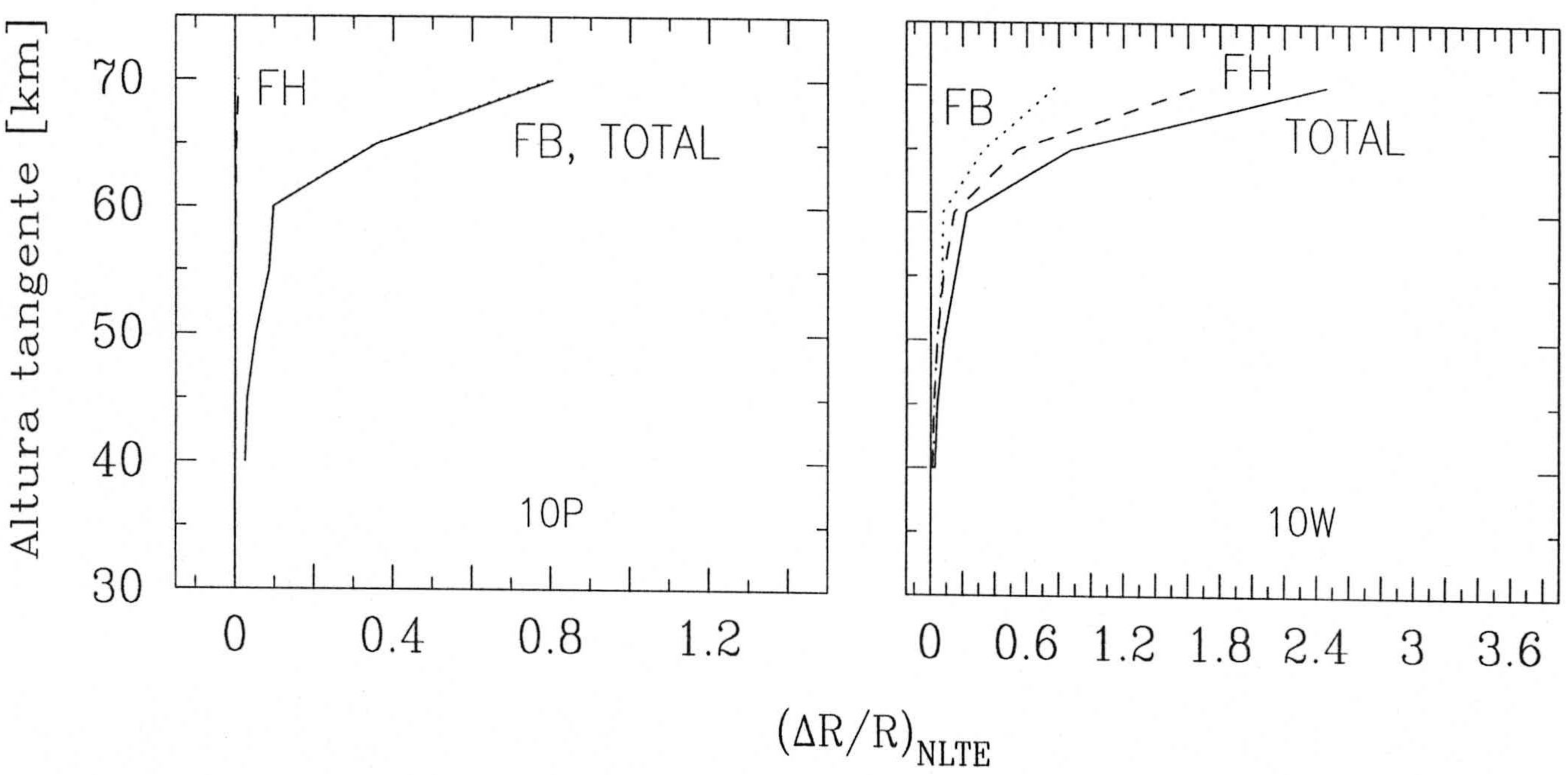


Figura 4.3: Contribución de la banda fundamental ("FB") y la primera banda "caliente" ("FH") a las  $(\Delta R/R)_{NLTE}$  ("TOTAL") calculadas en cada canal para  $\chi$  entre  $0^\circ$  y  $60^\circ$  y el perfil de temperatura "T 1".

#### 4.2.1 Estimación de la constante del acoplamiento vibracional entre los niveles $\text{H}_2\text{O}(0, n\nu_2, 0)$ y el $\text{O}_2(1)$ .

En el Apartado 3.5.4 vimos que la constante de reacción del acoplamiento vibracional entre  $\text{O}_2(1)$  y  $\text{H}_2\text{O}(0, n\nu_2, 0)$  (a la que llamamos  $k_{V-V}$ , y que engloba los procesos 1, 5, 8 y 16 del Capítulo 3 (Tabla 3.2) afecta por debajo de 70 km únicamente a las temperaturas vibracionales del nivel  $\text{H}_2\text{O}(020)$  (véase la Figura 4.4). Por tanto, por debajo de 70 km, la variación de dicha constante afecta sólo a las radiancias de la banda “caliente”. Acabamos de señalar que estas radiancias se miden sólo en el canal 10W, junto a la contribución de la banda fundamental. Puesto que las radiancias de la banda fundamental se ven afectadas por las incertidumbres de otros parámetros, para estudiar la influencia de  $k_{V-V}$  en las medidas es conveniente aislar la contribución de la banda “caliente” de la de la banda fundamental. Una buena aproximación consiste en sustraer a las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  del canal 10W, las del canal 10P.

Por tanto, calculamos, del modo descrito en el Apartado 4.1 y para diferentes valores de la constante de reacción  $k_{V-V}$ , las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  en cada canal y las restamos. Comparando los perfiles  $(\Delta R/R)_{NETL}(10W) - (\Delta R/R)_{NETL}(10P)$  calculados y los medidos, estimamos el valor de la constante  $k_{V-V}$  que mejor reproduce los efectos de NETL de la banda “caliente”.

En la Figura 4.4 vemos cómo afecta la variación de la constante de reacción  $k_{V-V}$  a los efectos de NETL de la banda caliente para varios casos de la muestra analizada en el Apartado 2.4.3 (véase la Tabla 2.4.3). La comparación de las medidas de ISAMS con nuestros cálculos apunta a que el valor de la constante de reacción  $k_{V-V}$  que mejor reproduce, de forma general, la contribución de la banda “caliente” es  $1.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ . En el Apartado 3.3 vimos que los valores de la bibliografía para esta constante están entre  $1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  y  $1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ . Así pues, el valor que deducimos está próximo al límite inferior de los publicados en la bibliografía.

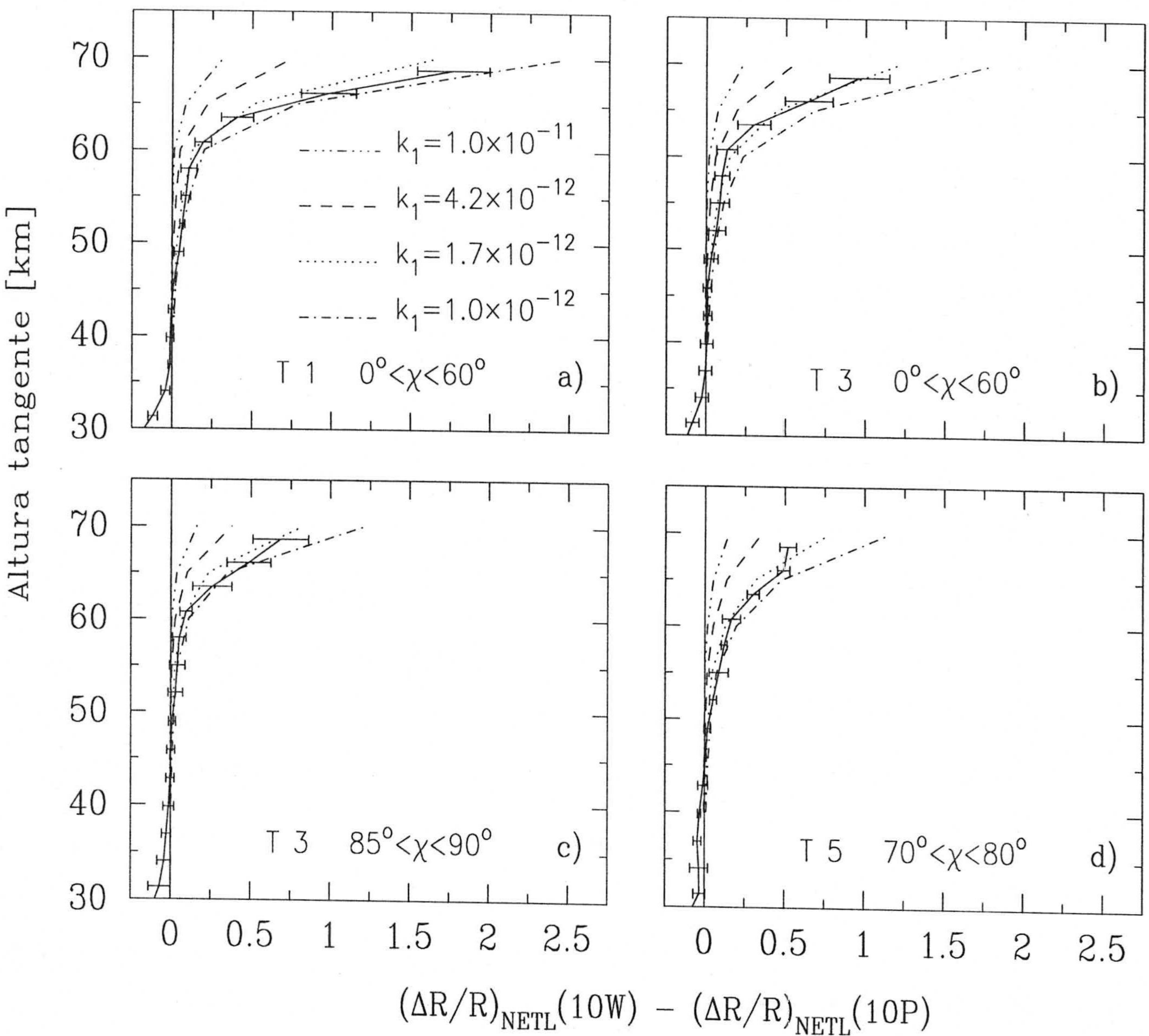


Figura 4.4: Cálculo de la contribución de la banda "caliente" a las diferencias  $(\Delta R/R)_{NETL}$  para diferentes valores de la constante de acoplamiento vibracional entre los niveles  $H_2O(0, n\nu_2, 0)$  y el  $O_2(1)$ . Los valores de la constante se expresan en  $cm^3 s^{-1}$ .

#### 4.2.2 Estimación de la excitación fotoquímica del $O_2(1)$ .

La indeterminación de la eficiencia total de producción de  $O_2(1)$  a partir de la fotodisociación del  $O_3$ ,  $\varepsilon$ , afecta a las temperaturas vibracionales del nivel  $H_2O(010)$ , y por tanto a las radiancias de la banda fundamental, por debajo de 80 km. Analizando las diferencias de las radiancias de NETL para el canal 10P para distintos valores de la eficiencia  $\varepsilon$  podemos obtener información sobre este proceso.

Asímismo, vimos que en la bibliografía se dan dos valores muy diferentes para la constante de reacción de la termalización del  $O_2(1)$  por  $O(^3P)$  y justificamos la elección del valor  $k_{28} = 1.3 \times 10^{-12}(T/300) \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ . No obstante, en el Apartado 3.5.4 estudiamos cómo afecta a las temperaturas vibracionales del nivel  $H_2O(010)$  el valor alternativo de Shved y col. (1996), que es más de 1000 veces inferior. La importancia de los procesos de excitación que afectan a las temperaturas vibracionales del  $H_2O(010)$  varía según se utilice uno u otro valor de esta constante. Por consiguiente, realizamos este análisis de la producción fotoquímica del  $O_2(1)$  para los dos valores de la constante de termalización del  $O_2(1)$  por  $O(^3P)$ .

En las Figuras 4.5, 4.6 y 4.7 presentamos una serie de perfiles de las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  del canal 10P calculados para las dos constantes  $k_{28}$  y cuatro eficiencias de la producción fotoquímica de  $O_2(1)$ : la no inclusión de este proceso (gráficas "a") y la inclusión con eficiencias de  $\varepsilon = 1$ ,  $\varepsilon = 4$  y  $\varepsilon = 6$  (gráficas "b", "c" y "d" respectivamente). Estos perfiles los comparamos con los medidos. En la Figura 4.5 representamos la comparación para el intervalo de  $\chi$  entre  $0^\circ$  y  $60^\circ$  y el perfil de temperatura mesosférica más baja, "T 1". En las Figuras 4.6 y 4.7 mostramos la comparación para el mismo intervalo de  $\chi$  y los perfiles de temperatura "T 3" y "T 5" respectivamente.

En la Figura 4.5 vemos que para reproducir las medidas utilizando la constante  $k_{28} = 1.3 \times 10^{-12}(T/300) \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  es necesario un valor elevado de  $\varepsilon$ , entre 4 y 6. Sin embargo, el valor de la constante de termalización de Shved y col. (1996), con una eficiencia menor ( $\varepsilon = 1 - 3$ ), reproduce las medidas de manera más satisfactoria. Por su parte, en los casos de las Figuras 4.6 y 4.7 el mejor acuerdo es el que se obtiene para la constante  $k_{28} = 1.3 \times 10^{-12}(T/300) \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  y un valor de la eficiencia en la producción fotoquímica de  $O_2(1)$  en torno a 4. En ambos casos, si la constante elegida fuera la constante de Dushin y col. (1988), sería necesario el valor de  $\varepsilon = 1$ .

En conclusión, de la comparación de las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  calculadas para el canal 10P con las medidas, deducimos que es necesario incluir la producción fotoquímica del  $O_2(1)$



en el modelo de NETL. En cuanto al valor de la eficiencia de esta producción que mejor reproduce las medidas, depende del valor de la constante de termalización del  $O_2(1)$  por  $O(^3P)$ . Para el valor elegido en el Capítulo 3, la eficiencia que mejor reproduce las medidas es  $\varepsilon = 4$ . Sin embargo, también sería posible explicar las diferencias medidas, aunque con un peor acuerdo global, utilizando la constante de Shved y col. (1996) y un valor más reducido de la eficiencia ( $\varepsilon = 1$ ). Estos últimos parámetros parecen más adecuados para el caso de la temperatura mesosférica más baja (Figura 4.5), aunque en los demás casos, tanto para otros perfiles de temperatura como para diferentes intervalos de  $\chi$ , son los primeros valores ( $k_{28} = 1.3 \times 10^{-12}(T/300) \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  y  $\varepsilon = 4$ ) los que mejor reproducen las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  medidas en el canal 10P. En el siguiente apartado vemos que, utilizando estos últimos parámetros en el modelo de NETL, somos capaces de explicar muy razonablemente y de forma global las diferencias de radiancias de NETL medidas por ISAMS.

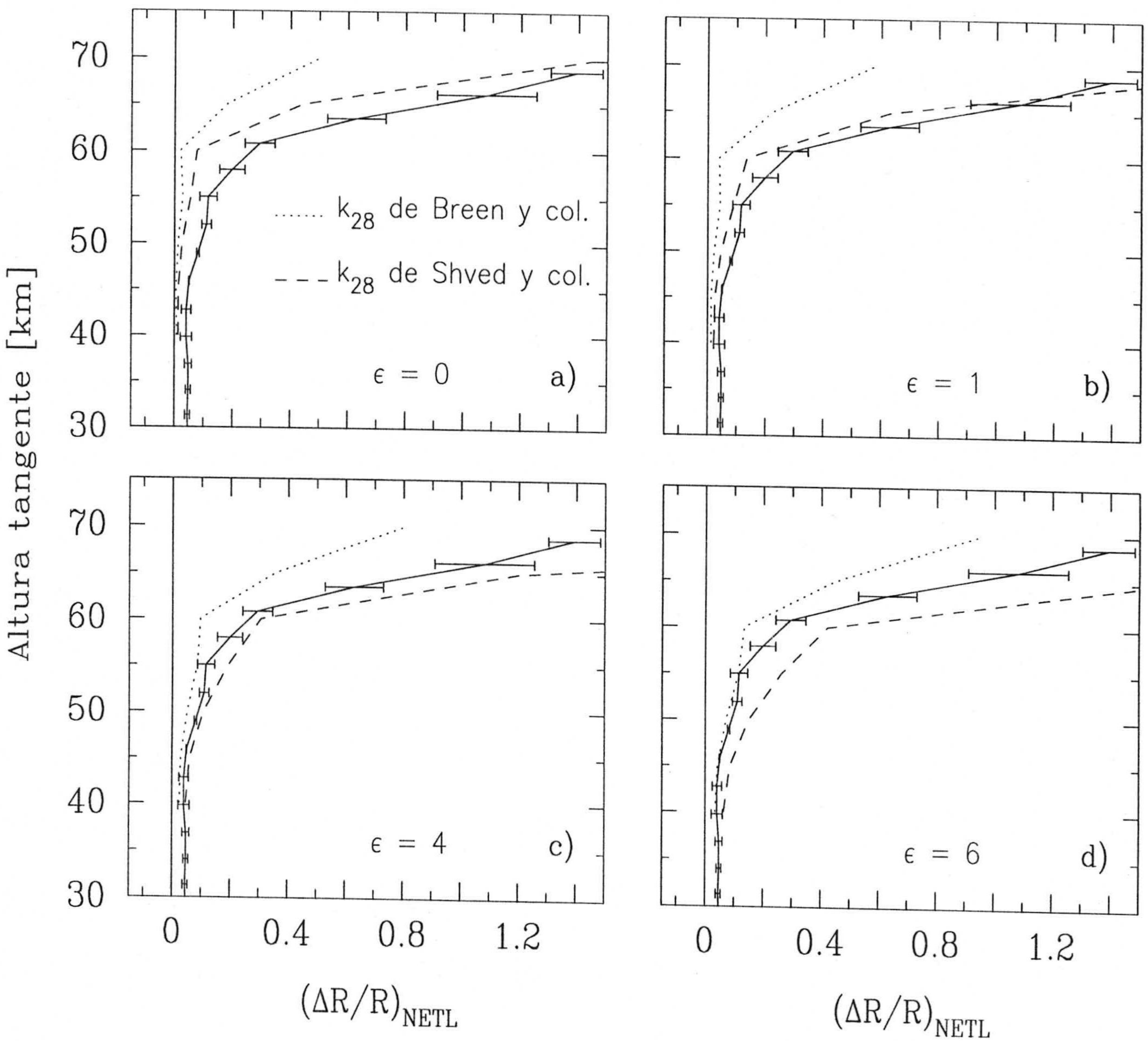


Figura 4.5: Perfiles de las diferencias  $(\Delta R/R)_{NETL}$  calculados para el canal 10P utilizando dos valores de la constante de termalización del  $O_2(1)$  por el  $O(^3P)$ , el de Breen y col. (1973):  $1.3 \times 10^{-12} (T/300) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (línea de puntos), y el dado por Shved y col. (1996) (línea discontinua) y cuatro valores de la eficiencia de producción fotoquímica de  $O_2(1)$ ,  $\epsilon$ . Este caso corresponde al perfil de temperatura “T 1” y  $\chi$  entre  $0^\circ$  y  $60^\circ$ .

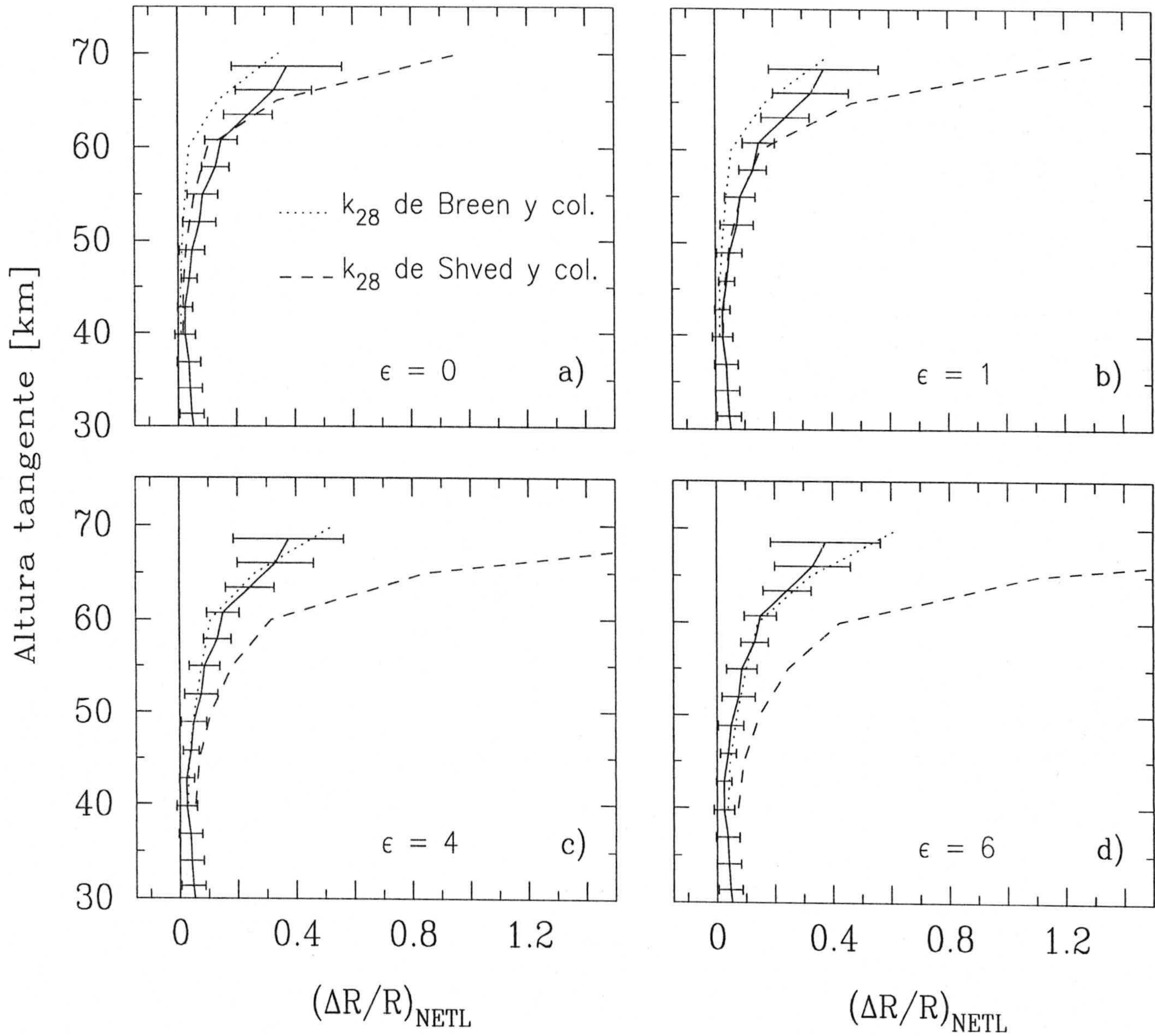


Figura 4.6: Análoga a la Figura 4.5 para el perfil de temperatura "T 3" y  $\chi$  entre  $0^\circ$  y  $60^\circ$ .

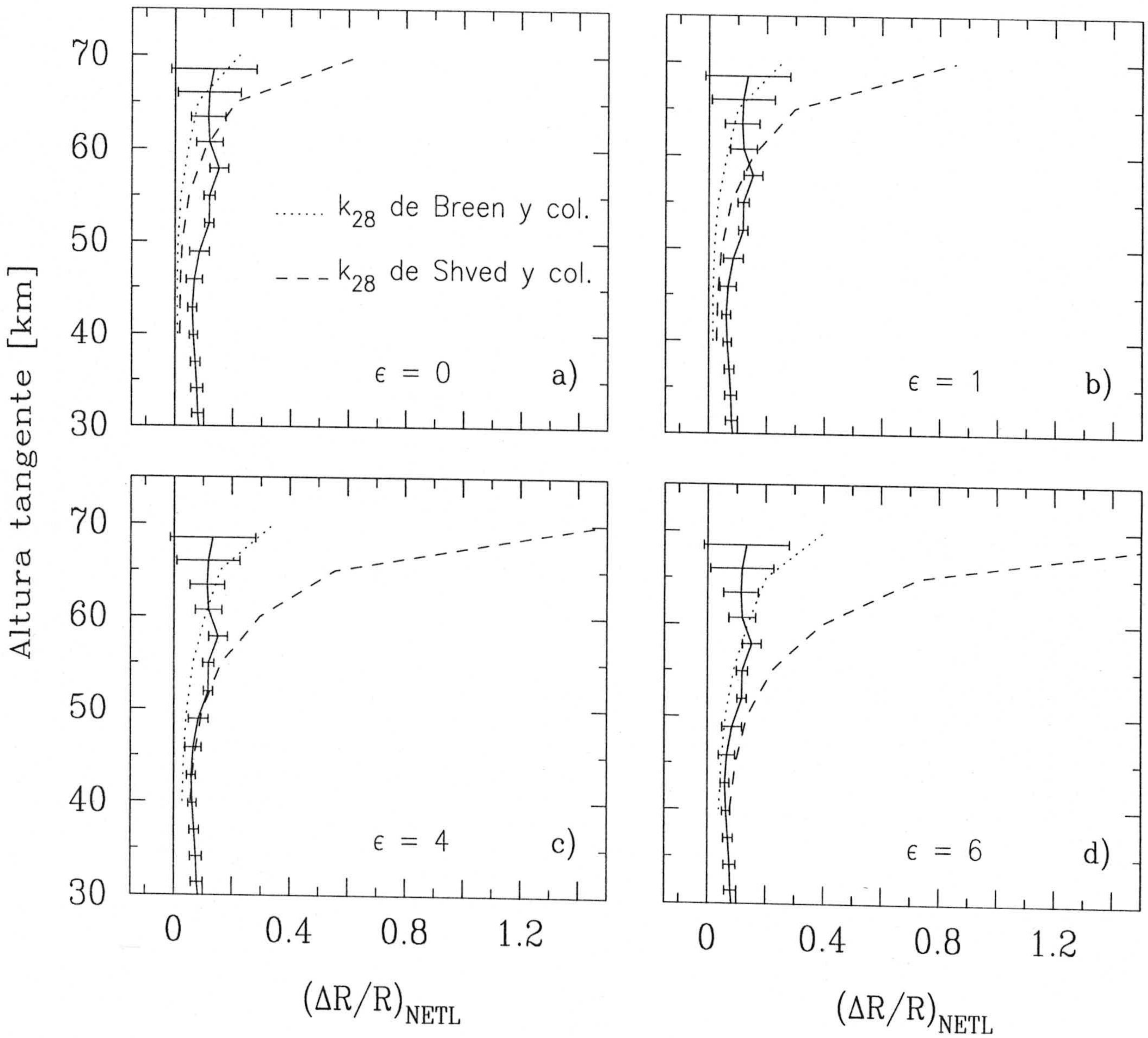


Figura 4.7: Análoga a la Figura 4.5 para el perfil de temperatura "T 5" y  $\chi$  entre  $0^\circ$  y  $60^\circ$ .

### 4.2.3 Reproducción de las medidas de las diferencias de radiancias debidas al NETL.

En las Figuras 4.8 a la 4.19 representamos los resultados de la comparación de las diferencias de radiancias  $(\Delta R/R)_{NETL}$  calculadas y las medidas por ISAMS.

Examinando uno a uno los perfiles promedios de los casos descritos en el Apartado 2.4.3 (véase la Tabla 2.4.3), vemos cómo nuestro modelo es capaz de reproducir, dentro de los errores de las medidas, en prácticamente todos los casos, los efectos de NETL medidos.

Quizás los resultados para el perfil de temperatura más baja (Figura 4.8) indiquen un déficit de excitación o un exceso de los procesos termalizadores en el modelo, puesto que el modelo subestima las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  medidas. Como vimos en el apartado anterior, este caso en concreto puede reproducirse mejor utilizando la constante de la desactivación del  $O_2(1)$  por  $O(^3P)$  de Shved y col. (1996) y una eficiencia de producción fotoquímica del  $O_2(1)$  de 1. Sin embargo, como indicamos en el Capítulo 3, dicho valor de la constante puede no ser muy apropiado para temperaturas atmosféricas. Además, en el resto de los casos la mejor reproducción de las medidas se obtiene con el valor de Breen y col. (1973) utilizado en el modelo de NETL.

Este posible déficit de excitación en el caso de temperatura más baja está en la dirección apuntada por las medidas de la constante de la desactivación del  $O_2(1)$  por  $O(^3P)$  de Dushin y col. (1988), que disminuye con la temperatura. Sin embargo, esta dependencia con la temperatura da una variación de la constante que no es suficiente para explicar las diferencias de NETL medidas en este caso. Por otra parte, tampoco puede explicar esta discrepancia la sobreestimación sistemática de la concentración de  $H_2O$  medida por ISAMS con respecto de la medida por otros instrumentos libres de NETL por encima de unos 57 km, que, según señalamos en el Capítulo 2.4, puede deberse a la no inclusión del NETL en la inversión de radiancias nocturnas. En la Figura 2.26 se observa que esta sobreestimación supone una subestimación de las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  medidas, lo cual va en dirección contraria a la diferencia observada en la Figura 4.8 entre los cálculos y las medidas. Conviene recordar, no obstante, que este es un caso extremo dentro de la muestra, en el que se promedian sólo 6 perfiles (véase la Tabla 2.4.3).

Considerando globalmente la comparación, podemos concluir que el NETL observado en las medidas de los canales del  $H_2O$  de ISAMS está originado por los procesos descritos en el Capítulo 3. Es decir, en el caso de la banda fundamental, principalmente

por la absorción de radiación procedente de las alturas inferiores de la atmósfera y por la producción fotoquímica del  $O_2(1)$ , que es contrarrestada por la termalización del  $O(^3P)$  y en el caso de la banda "caliente", sobre todo por la absorción de radiación solar en  $2.7 \mu m$ .

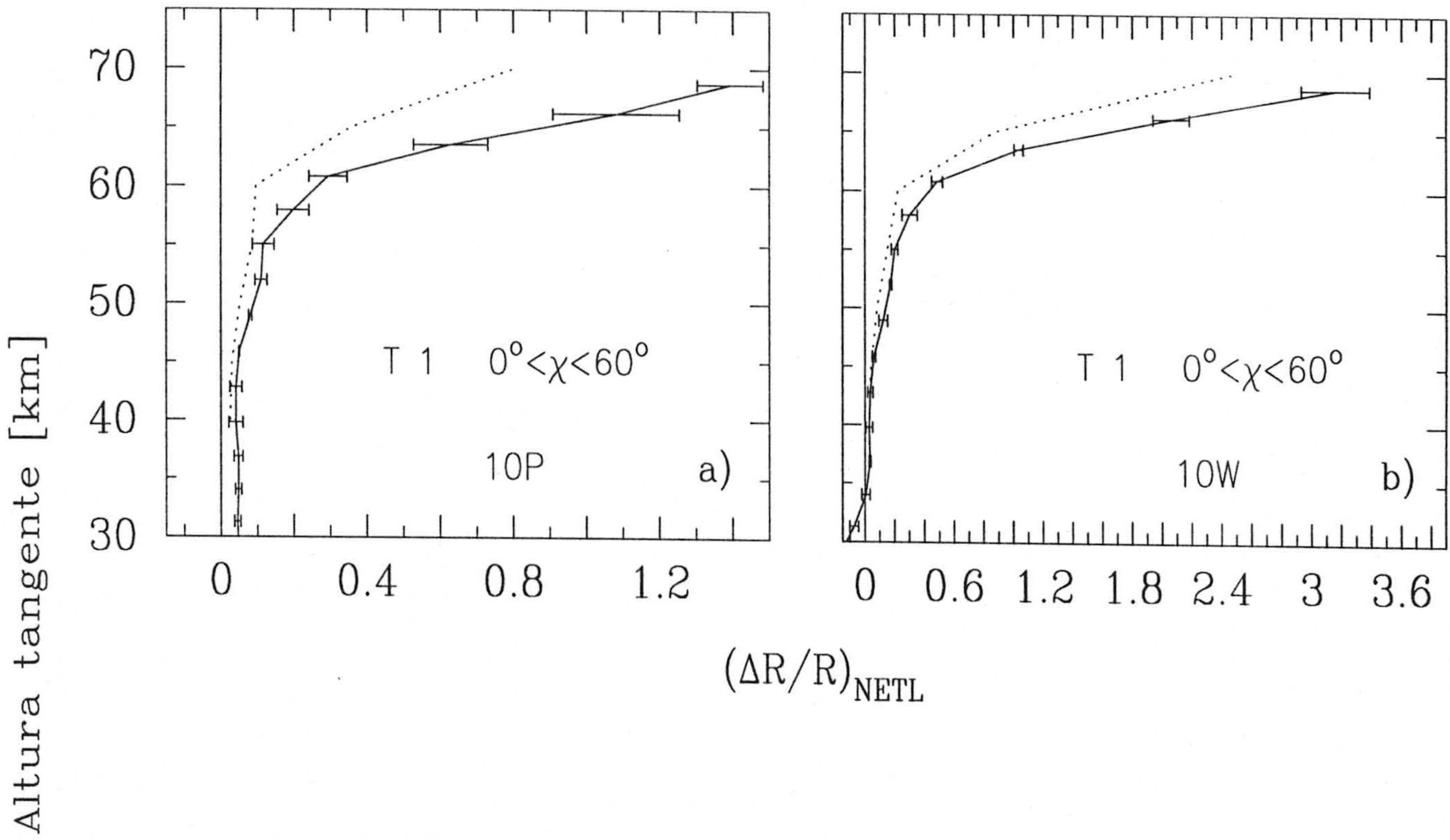
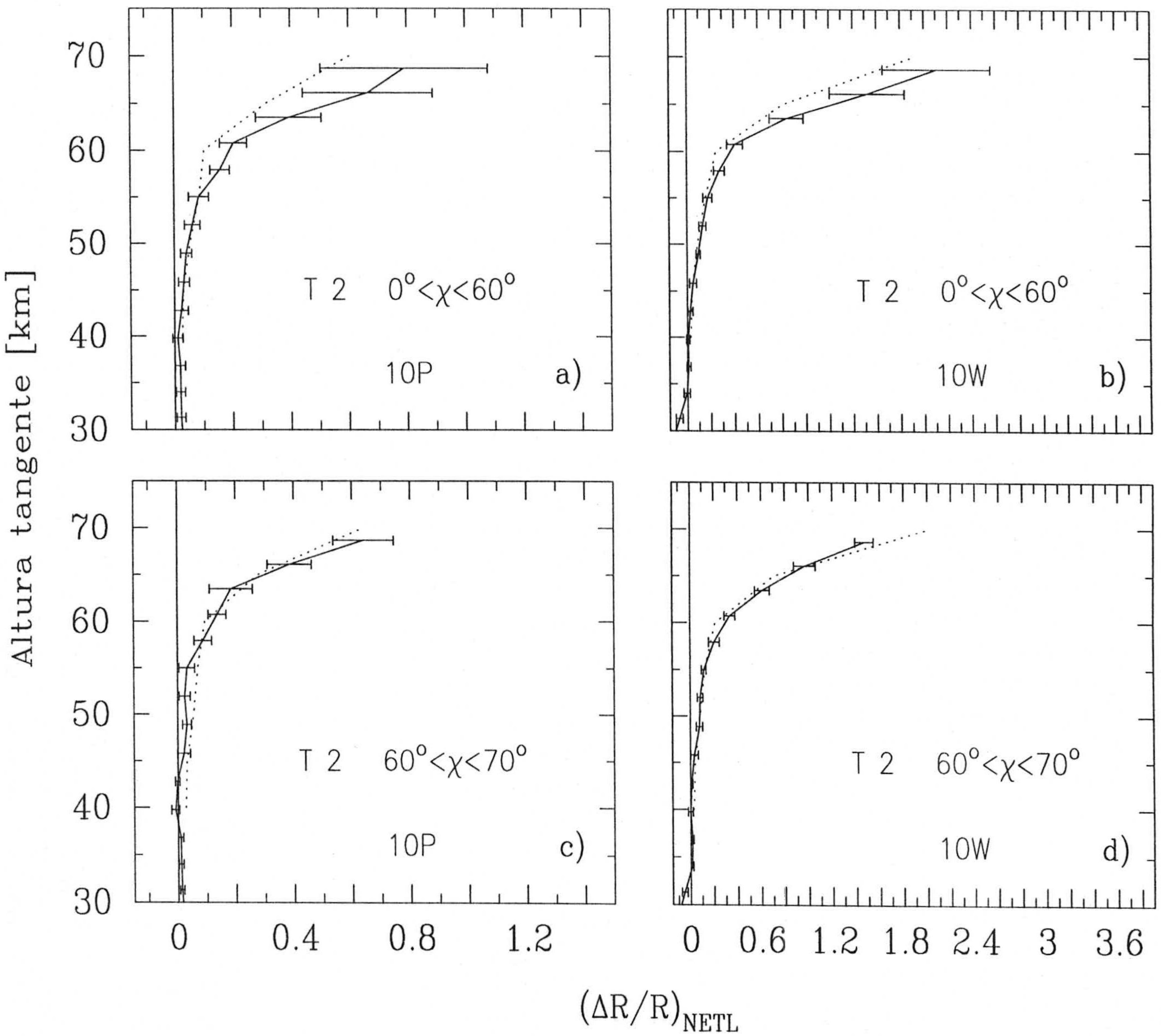
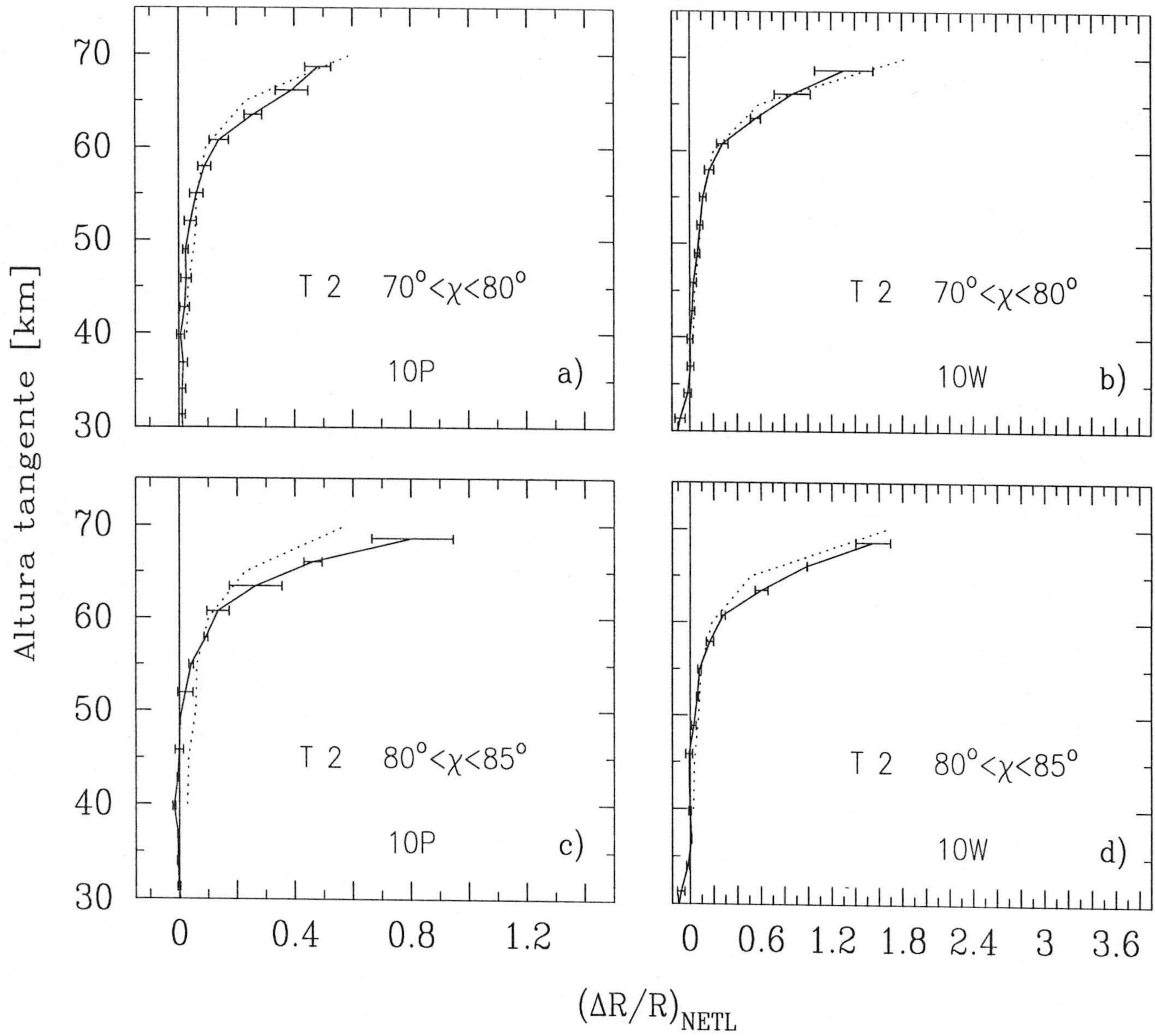


Figura 4.8: Comparación entre las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  medidas (línea continua) y las calculadas con el modelo de NETL (línea de puntos) para el perfil de temperatura “T 1” y  $\chi$  entre  $0^\circ$  y  $60^\circ$ ; a) canal 10P; b) canal 10W.



**Figura 4.9:** Comparación entre las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  medidas (línea continua) y las calculadas con el modelo de NETL (línea de puntos): a) y b): perfil de temperatura “T 2” y  $\chi$  entre  $0^\circ$  y  $60^\circ$  para los canales 10P y 10W respectivamente; c) y d): de manera análoga, para el mismo perfil de temperatura pero  $\chi$  entre  $60^\circ$  y  $70^\circ$ .





**Figura 4.10:** Comparación entre las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  medidas (línea continua) y las calculadas con el modelo de NETL (línea de puntos); a) y b): perfil de temperatura “T 2” y  $\chi$  entre  $70^\circ$  y  $80^\circ$  para los canales 10P y 10W respectivamente; c) y d): de manera análoga, para el mismo perfil de temperatura pero  $\chi$  entre  $80^\circ$  y  $85^\circ$ .

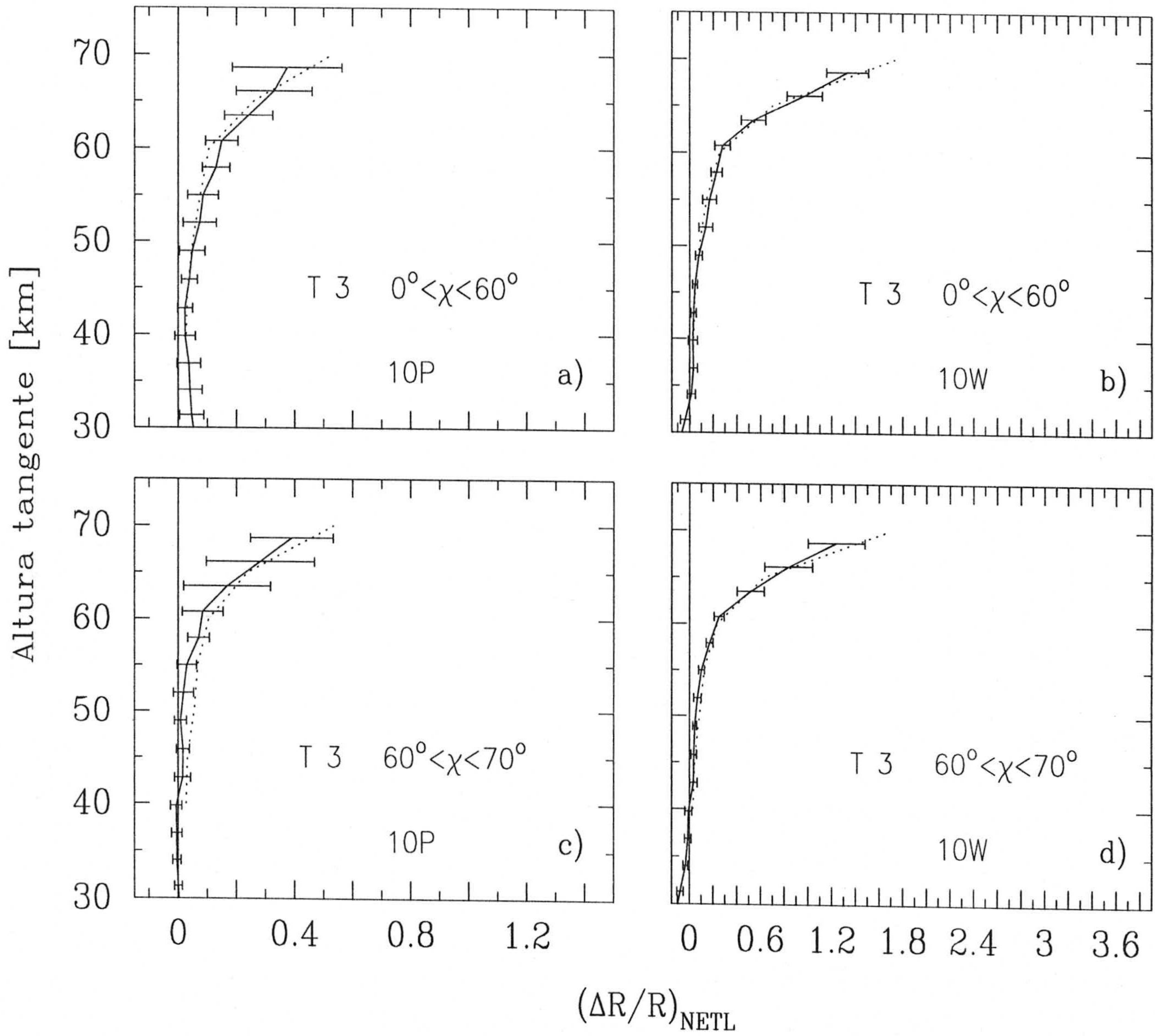


Figura 4.11: Comparación entre las ( $\Delta R/R$ )<sub>NETL</sub> medidas (línea continua) y las calculadas con el modelo de NETL (línea de puntos); a) y b): perfil de temperatura “T 3” y  $\chi$  entre  $0^\circ$  y  $60^\circ$  para los canales 10P y 10W respectivamente; c) y d): de manera análoga, para el mismo perfil de temperatura pero  $\chi$  entre  $60^\circ$  y  $70^\circ$ .

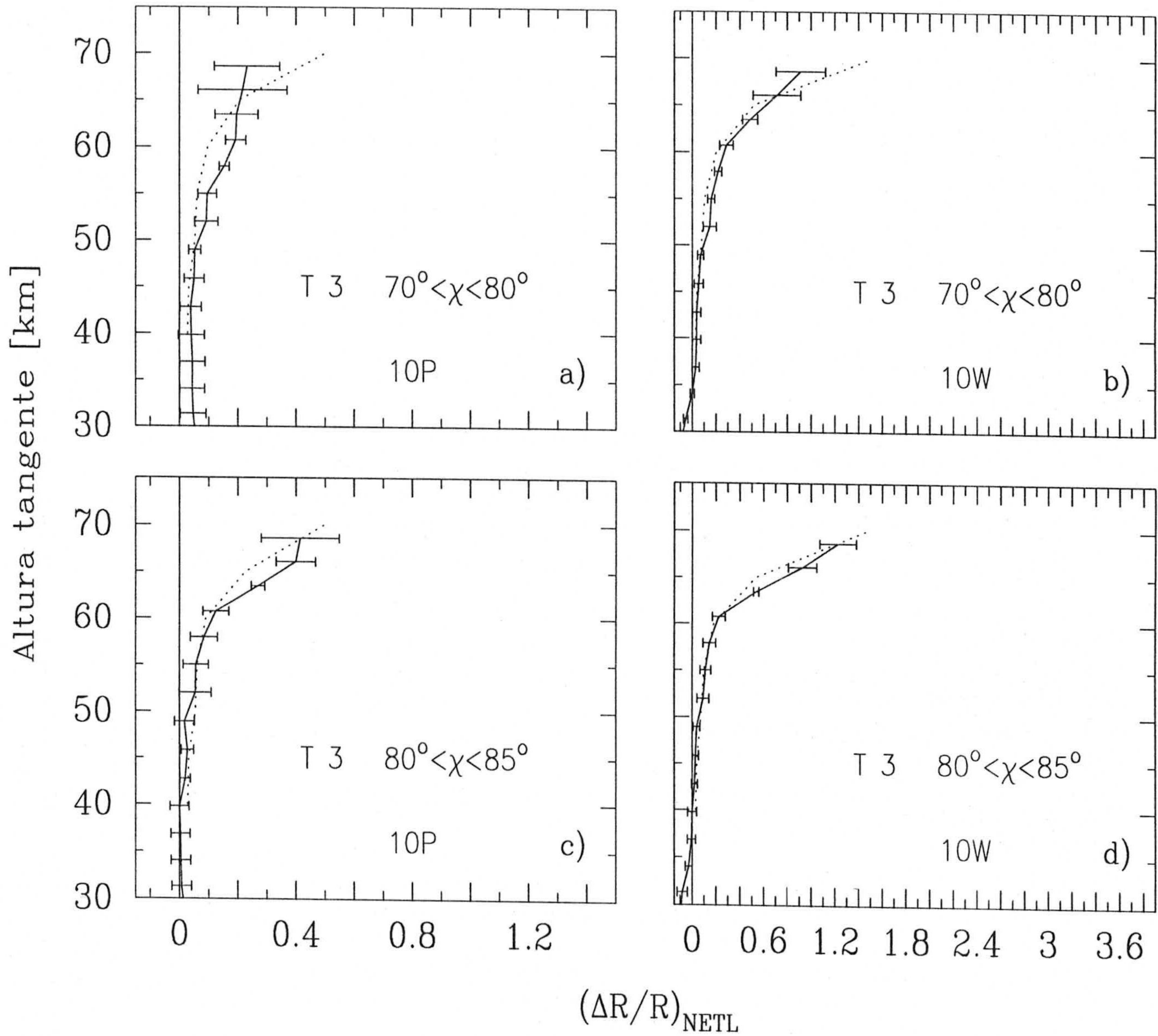


Figura 4.12: Comparación entre las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  medidas (línea continua) y las calculadas con el modelo de NETL (línea de puntos); a) y b): perfil de temperatura "T 3" y  $\chi$  entre  $70^\circ$  y  $80^\circ$  para los canales 10P y 10W respectivamente; c) y d): de manera análoga, para el mismo perfil de temperatura pero  $\chi$  entre  $80^\circ$  y  $85^\circ$ .

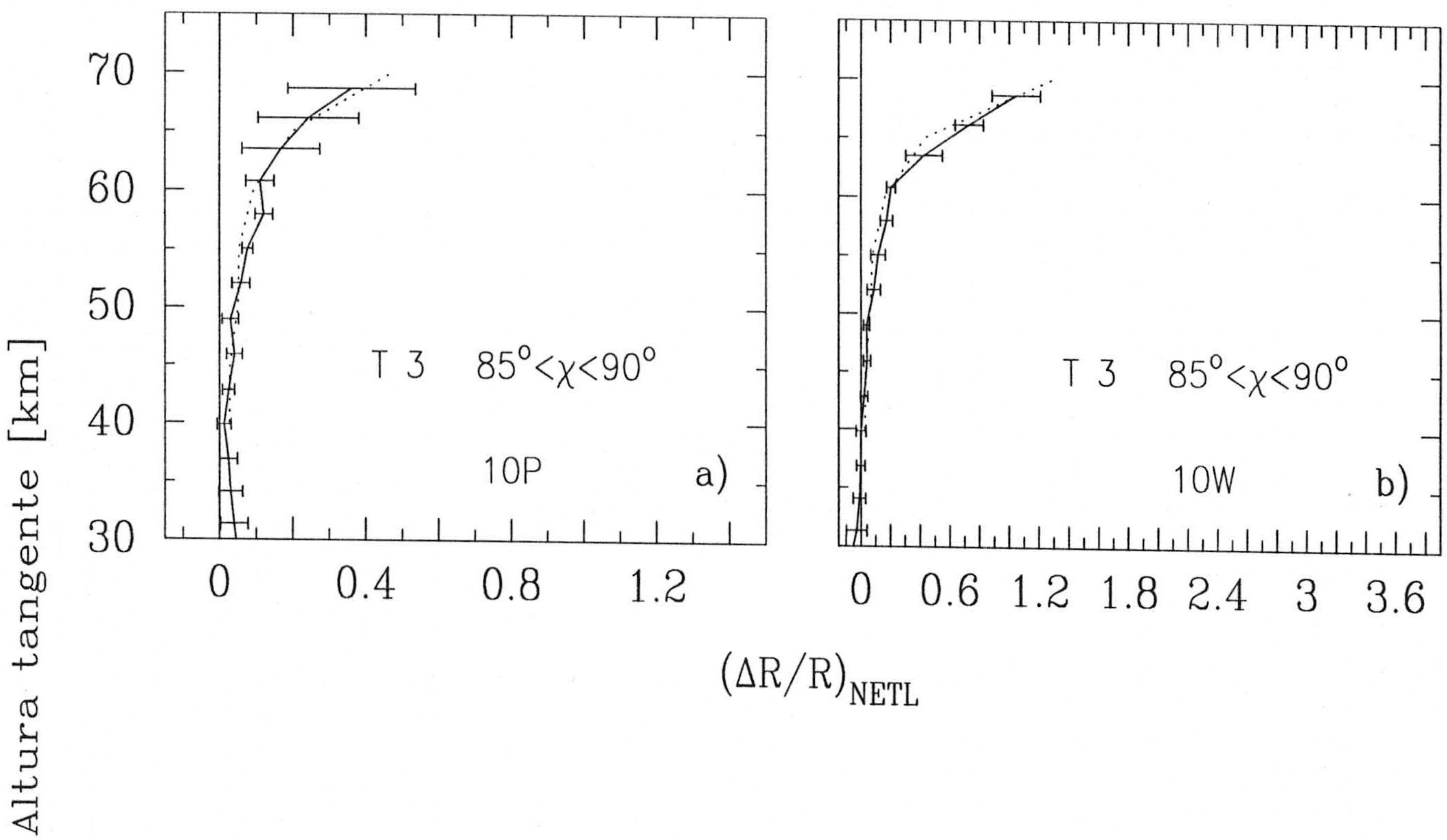


Figura 4.13: Comparación entre las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  medidas (línea continua) y las calculadas con el modelo de NETL (línea de puntos) para el perfil de temperatura “T 3” y  $\chi$  entre  $85^\circ$  y  $90^\circ$ ; a) canal 10P; b) canal 10W.

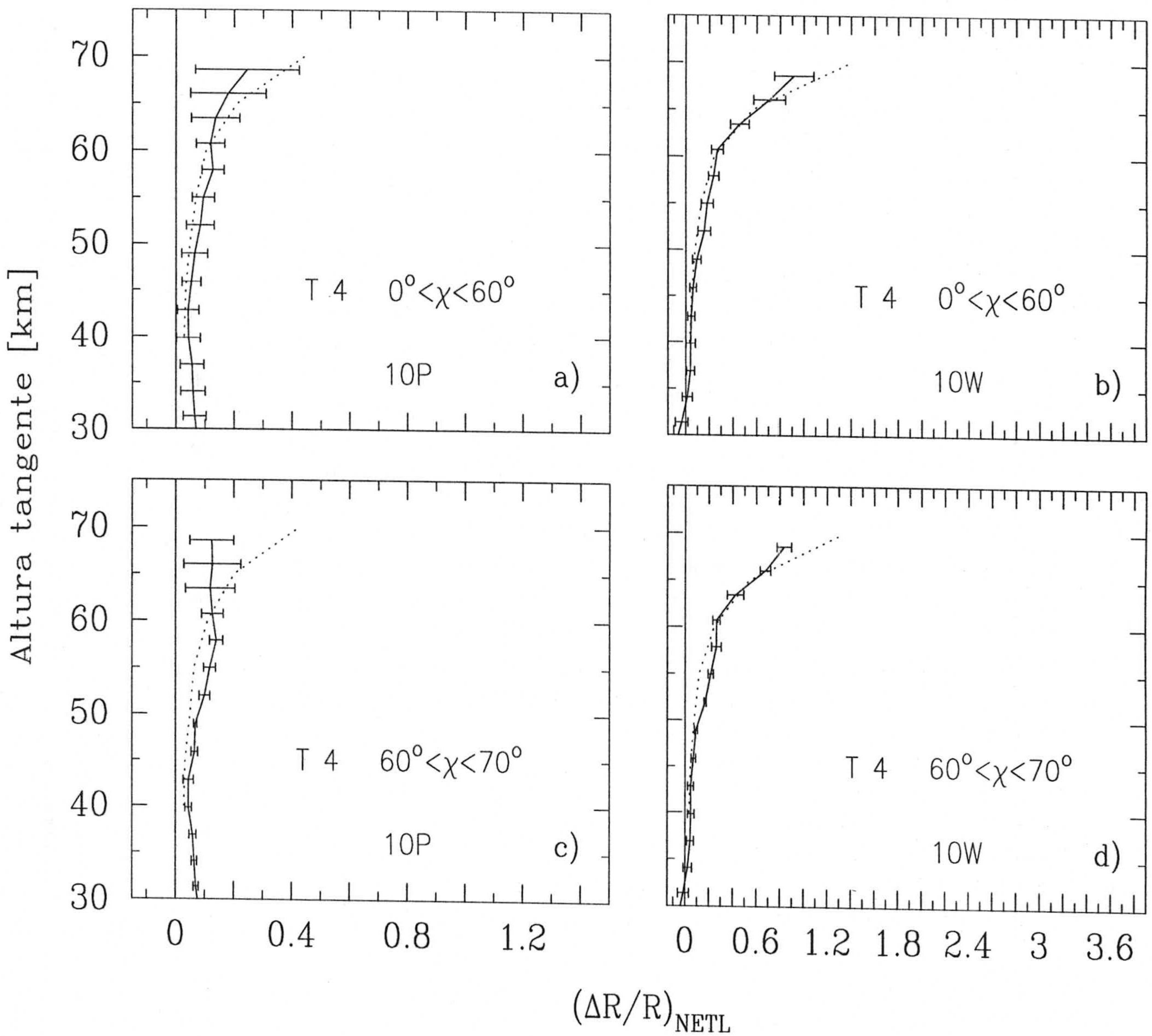


Figura 4.14: Comparación entre las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  medidas (línea continua) y las calculadas con el modelo de NETL (línea de puntos); a) y b): perfil de temperatura “T 4” y  $\chi$  entre  $0^\circ$  y  $60^\circ$  para los canales 10P y 10W respectivamente; c) y d): de manera análoga, para el mismo perfil de temperatura pero  $\chi$  entre  $60^\circ$  y  $70^\circ$ .

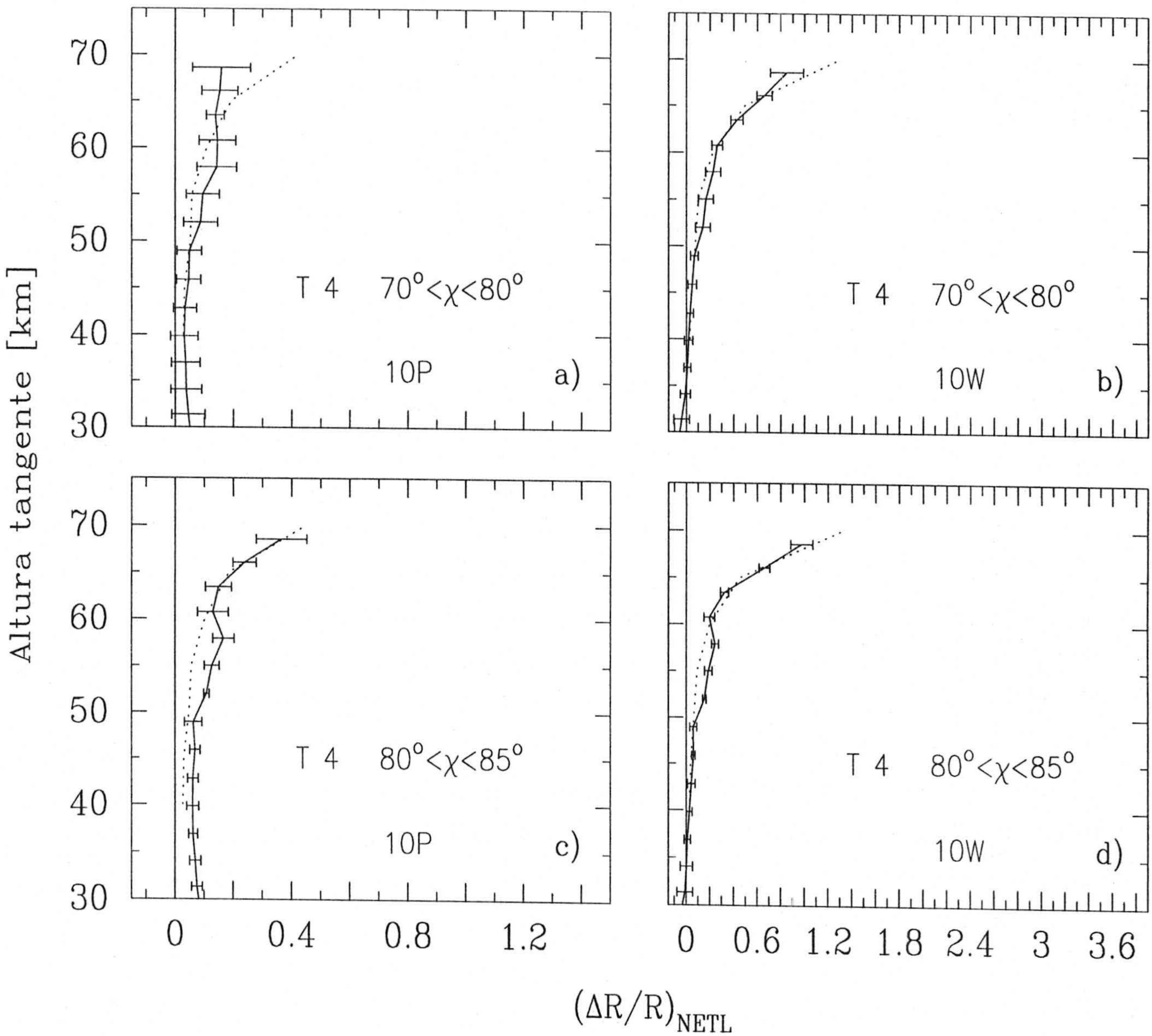


Figura 4.15: Comparación entre las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  medidas (línea continua) y las calculadas con el modelo de NETL (línea de puntos); a) y b): perfil de temperatura “T 4” y  $\chi$  entre  $70^\circ$  y  $80^\circ$  para los canales 10P y 10W respectivamente; c) y d): de manera análoga, para el mismo perfil de temperatura pero  $\chi$  entre  $80^\circ$  y  $85^\circ$ .

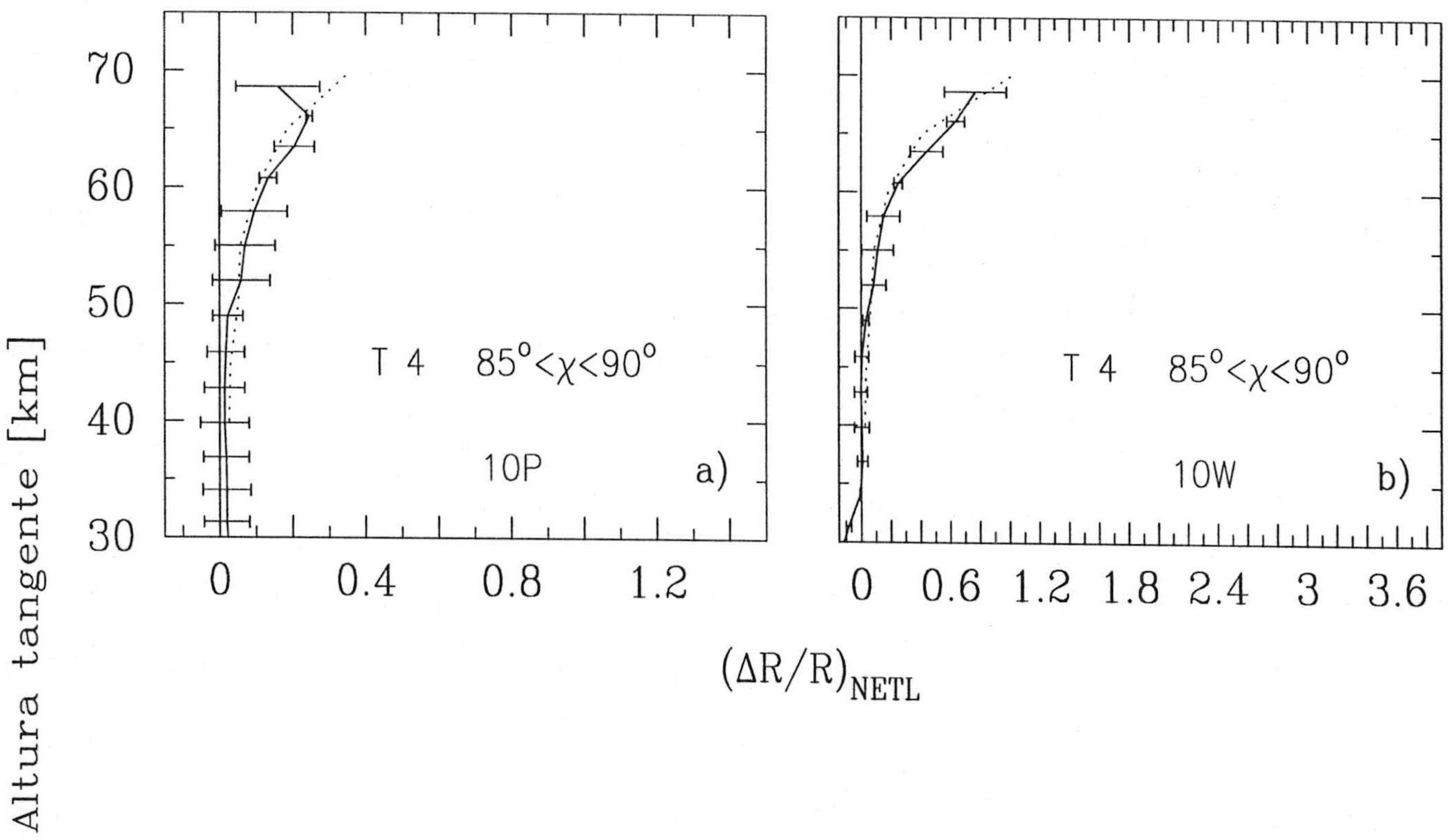


Figura 4.16: Comparación entre las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  medidas (línea continua) y las calculadas con el modelo de NETL (línea de puntos) para el perfil de temperatura “T 4” y  $\chi$  entre  $85^\circ$  y  $90^\circ$ ; a) canal 10P; b) canal 10W.

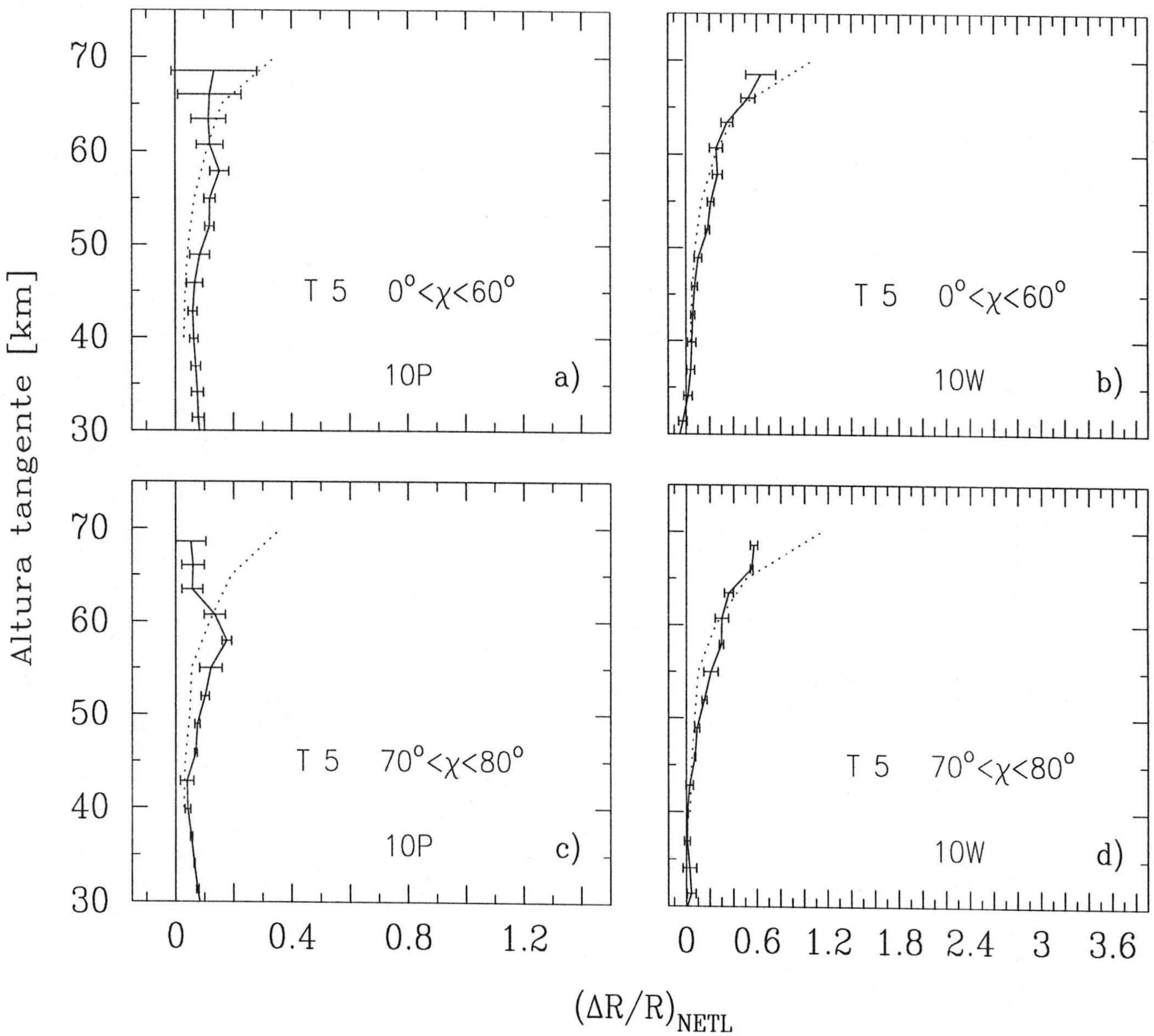


Figura 4.17: Comparación entre las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  medidas (línea continua) y las calculadas con el modelo de NETL (línea de puntos); a) y b): perfil de temperatura “T 5” y  $\chi$  entre  $0^\circ$  y  $60^\circ$  para los canales 10P y 10W respectivamente; c) y d): de manera análoga, para el mismo perfil de temperatura pero  $\chi$  entre  $70^\circ$  y  $80^\circ$ .



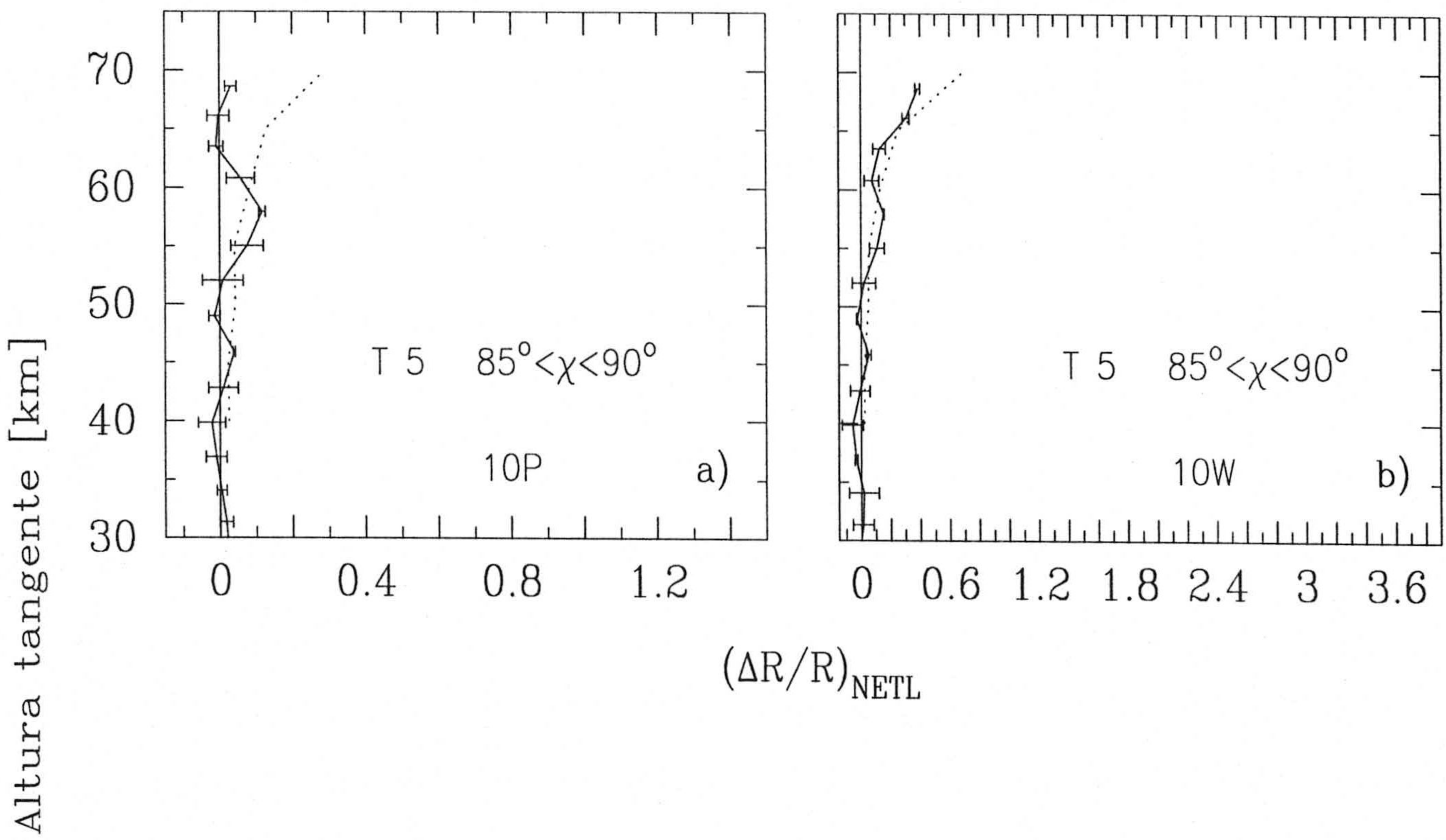


Figura 4.18: Comparación entre las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  medidas (línea continua) y las calculadas con el modelo de NETL (línea de puntos) para el perfil de temperatura “T 5” y  $\chi$  entre  $85^\circ$  y  $90^\circ$ ; a) canal 10P; b) canal 10W.

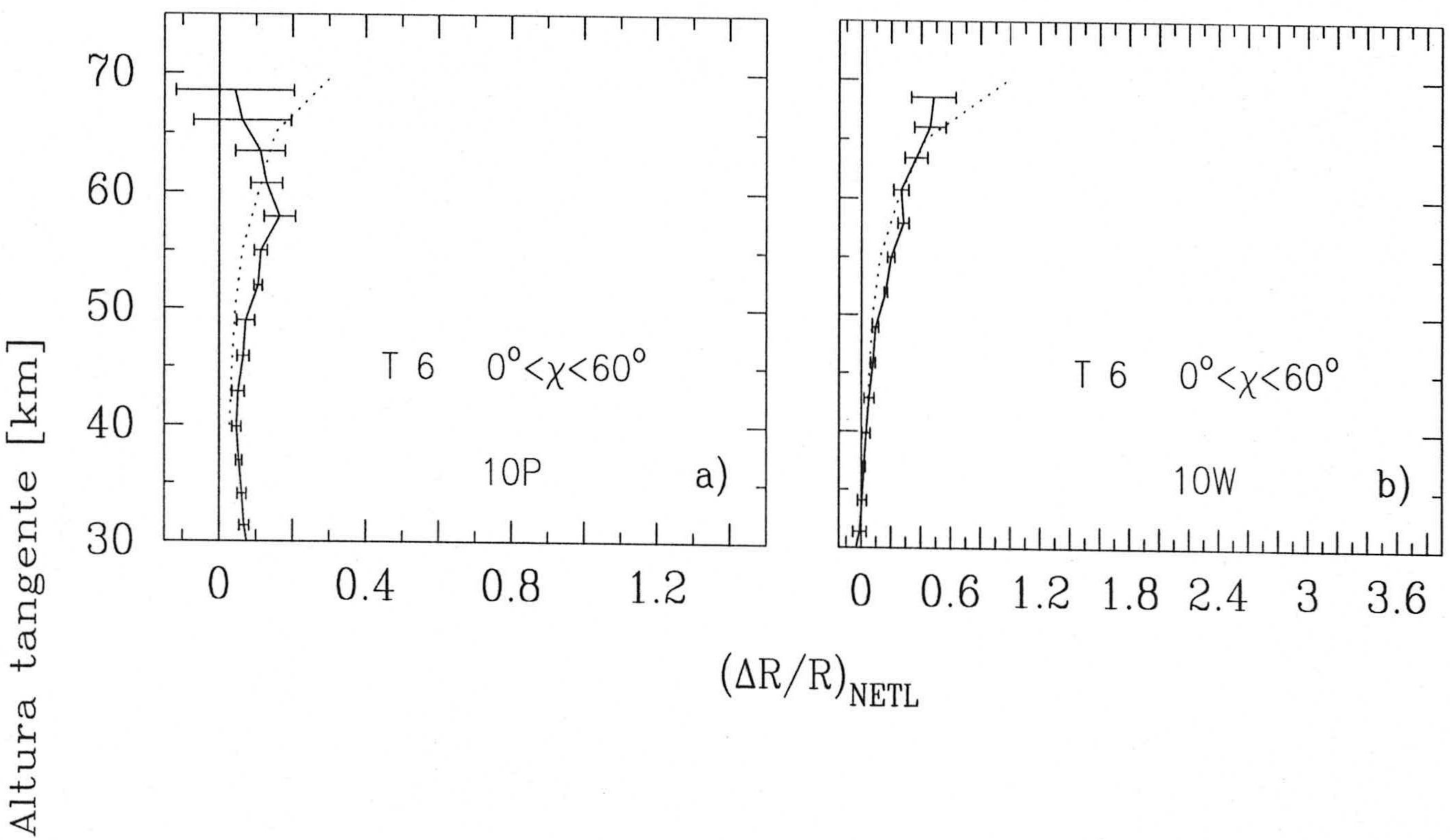


Figura 4.19: Comparación entre las  $(\Delta R/R)_{NETL}$  medidas (línea continua) y las calculadas con el modelo de NETL (línea de puntos) para el perfil de temperatura “T 6” y  $\chi$  entre  $0^\circ$  y  $60^\circ$ ; a) canal 10P; b) canal 10W.

# CAPÍTULO 5

## Esquema de corrección del NETL

Una vez entendidos los fenómenos de NETL que se observan en las medidas del canal de H<sub>2</sub>O de ISAMS, el paso siguiente es incorporar dichos mecanismos de NETL en el código de inversión de radiancias de ISAMS. El código general de inversión proporciona concentraciones de vapor de agua a partir de las radiancias medidas en el canal del H<sub>2</sub>O suponiendo que éstas son térmicas. De esta manera, las concentraciones de H<sub>2</sub>O que se obtienen están sobreestimadas en aquellos casos en los que aparecen los efectos de NETL, es decir, durante el día en prácticamente toda la mesosfera y durante la noche por encima de unos 60–65 km.

A continuación describimos brevemente el esquema diseñado para incluir la corrección del NETL para el canal del H<sub>2</sub>O en el código de inversión de las radiancias de ISAMS. Este esquema ha sido ya implementado en el código de inversión de ISAMS y al final del capítulo presentamos los resultados preliminares.

### 5.1 Código de inversión de ISAMS.

El código de inversión de ISAMS está descrito en detalle por Marks y Rodgers (1993). Los algoritmos de inversión utilizados para ISAMS se basan en los trabajos de Rodgers, (1976a; 1990), Rodgers y col. (1984) y Connor y Rodgers (1989). Dichos algoritmos permiten invertir la señal de un radiómetro de sondeo en el limbo obteniendo perfiles de concentración atmosférica de los compuestos cuya emisión se mida. El esquema de cálculo de transporte radiativo utilizado en dichos algoritmos permite considerar desviaciones respecto del Equilibrio Termodinámico Local (ETL), así como incluir la emisión de las bandas “calientes” además de las bandas fundamentales.

La radiancia en un cierto intervalo espectral que mide un radiómetro se banda ancha la estudiamos en el Capítulo 4, y puede expresarse (a partir de las Ecuaciones 4.1, 4.2 y 4.3) mediante:

$$R = \int_{\Delta\bar{\nu}} \int_{z_s}^{z_{obs}} J_{\bar{\nu}}(z) \frac{d\tau_{\bar{\nu}}(z)}{dz} f_{\bar{\nu}} dz d\bar{\nu}; \quad (5.1)$$

donde  $J_{\bar{\nu}}(z)$  [ $\text{W}/(\text{m}^2 \text{ sr cm}^{-1})$ ] es la función fuente radiativa (Ecuación A.4),  $\tau_{\bar{\nu}}(z, z_{obs})$  la transmitancia monocromática entre  $z$  y  $z_{obs}$  (Ecuación 4.3) y  $f_{\bar{\nu}}$  la respuesta normalizada del radiómetro en el canal de anchura espectral  $\Delta\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ].

En la inversión de radiancias, se aplica la Ecuación 5.1 a cada perfil de radiancias medidas varias veces, tantas como llamadas al código "forward model", por lo que utilizar un código línea a línea, como el GENLN2 descrito en el Capítulo 4, para resolver dicha ecuación es inviable computacionalmente. En su lugar, se hace la aproximación de que la función fuente varía lentamente a lo largo del intervalo espectral  $\Delta\bar{\nu}$ , lo que permite entonces separar la integración en frecuencia de la transmisión de la integración a lo largo de la línea de observación. Esta es una buena aproximación para la función de Planck en el infrarrojo a las temperaturas atmosféricas siempre que  $\Delta\bar{\nu}$  no sea muy grande ( $\simeq 100 \text{ cm}^{-1}$ ) (Houghton, 1989). De esta manera, reescribimos la Ecuación 5.1:

$$R = \int_{z_s}^{z_{obs}} \bar{J}(z) \frac{d\bar{\tau}(z)}{dz} dz; \quad (5.2)$$

donde:

$$\bar{J}(z) = \int_{\Delta\bar{\nu}} J_{\bar{\nu}}(z) f_{\bar{\nu}} d\bar{\nu} \quad (5.3)$$

y:

$$\bar{\tau}(z) = \int_{\Delta\bar{\nu}} \tau_{\bar{\nu}}(z) d\bar{\nu}. \quad (5.4)$$

De esta forma se puede realizar una tabulación previa de  $\bar{\tau}(z)$ , lo que disminuye considerablemente el tiempo de cálculo.

En ETL, la función fuente se reduce a la función de Planck (sustituyendo la Ecuación A.8 en la A.6), que sólo depende de la temperatura cinética de la atmósfera. Por ello, en el código de inversión de ISAMS se ha tabulado previamente, en función de la temperatura, la función de Planck pesada por la respuesta del filtro,  $\bar{B}$ .

Por su parte, las transmitancias  $\bar{\tau}$  dependen de la densidad de moléculas absorbentes y del coeficiente de absorción molecular (Ecuación A.5), que es función también de la concentración y del perfil de la línea, dependiente a su vez de las condiciones atmosféricas de presión y temperatura. Por consiguiente, las  $\bar{\tau}$  se tabulan en función de la concentración de moléculas absorbentes de la atmósfera  $n(z)$ , de la presión y de la temperatura. En este cálculo previo de  $\bar{\tau}$  para las distintas condiciones atmosféricas se ha empleado el código línea a línea GENLN2 (Edwards, 1992), utilizando las magnitudes equivalentes de concentración, presión y temperatura dadas por la aproximación de Curtis-Godson (véase el Apartado 3.2.1). Hay que hacer notar que la magnitud

tabulada es en realidad  $\ln(-\ln(\bar{\tau}))$ , puesto que ésta es la magnitud que permite realizar una interpolación lineal con respecto a los parámetros atmosféricos en función de los que se hace la tabulación.

En condiciones de ETL, a partir de las radiancias medidas y la temperatura cinética derivada de los canales del  $\text{CO}_2$ , se deduce la concentración mediante la Ecuación 5.2 utilizando las tabulaciones de  $\bar{B}$  y  $\bar{\tau}$ . Los algoritmos de inversión funcionan de manera iterativa, partiendo de un perfil de concentración (el perfil llamado “a priori”), que en el inicio del proceso iterativo se extrae de una climatología, y proporcionando, una vez alcanzada la convergencia en la iteración, un perfil de concentración derivado de las medidas.

Sin embargo, para condiciones de NETL la función fuente ya no se reduce a la función de Planck y depende de las poblaciones de los niveles superior e inferior de la transición. Por lo tanto, para obtener la concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  a partir de las radiancias medidas es necesario calcular previamente las poblaciones en NETL de los niveles vibracionales entre los que se produce la transición.

En el canal del vapor de agua hemos visto que la radiancia medida proviene fundamentalmente de dos bandas del isótopo mayoritario 161 del  $\text{H}_2\text{O}$ : la banda fundamental  $(010) \rightarrow (000)$ , que supone la práctica totalidad de la contribución al canal en el modo de presión modulada y cerca de la mitad en el modo de banda ancha, y la primera banda “caliente”:  $(020) \rightarrow (010)$ , que contribuye únicamente a las radiancias en el modo de banda ancha.

De este modo, la radiancia de los canales del  $\text{H}_2\text{O}$  se puede expresar por:

$$R = \int_{z_s}^{z_{obs}} \bar{J}_{FB}(z) \frac{d\bar{\tau}_{FB}(z)}{dz} dz + \int_{z_s}^{z_{obs}} \bar{J}_{FH}(z) \frac{d\bar{\tau}_{FH}(z)}{dz} dz; \quad (5.5)$$

donde el subíndice “FB” se refiere a la banda fundamental y el “FH” a la primera banda “caliente”.

El nivel inferior de la banda “caliente” es el  $\text{H}_2\text{O}(010)$ , cuya población hemos visto que está en NETL en la mesosfera. Esto supone un problema en cuanto al cálculo de las transmitancias  $\bar{\tau}_{FH}$ , pues éstas dependen de la población del nivel inferior de la transición y están tabuladas para condiciones de ETL. No obstante, puesto que en las regiones donde se separa del ETL, en la mesosfera, esta banda es ópticamente delgada, la radiancia de la banda “caliente” no se ve afectada de forma significativa si sustituimos la población “real” del nivel inferior  $\text{H}_2\text{O}(010)$  por la del ETL tanto en las transmitancias como en la función fuente de dicha banda (López-Puertas y

Zaragoza, 1994). La componente de la radiancia proveniente de la banda “caliente”, el segundo sumando en el término de la derecha de la Ecuación 5.5, la calculamos entonces mediante:

$$R_{FH} = \int_{z_s}^{z_{obs}} \bar{J}_{FH}^*(z) \frac{d\bar{\tau}_{FH}^{ETL}(z)}{dz} dz; \quad (5.6)$$

donde:

$$\bar{J}_{FH}^*(z) = \int_{\Delta\bar{\nu}} \frac{2h\bar{\nu}^3}{c^2} \frac{n_{020}(z)}{n_{010}^{ETL}(z)} f_{\bar{\nu}} d\bar{\nu} \quad (5.7)$$

y utilizamos las transmitancias para el caso del ETL,  $\bar{\tau}_{FH}^{ETL}$ .

La manera computacionalmente más rápida de incluir el NETL en el código de inversión de ISAMS es mediante una tabulación de las funciones fuente de la banda fundamental,  $\bar{J}_{FB}$ , y de la primera “caliente”,  $\bar{J}_{FH}^*$ , en función de los parámetros atmosféricos de los cuales dependa el NETL en cada banda (López-Puertas y Zaragoza, 1993). No obstante, hemos visto en los Capítulos 2, 3 y 4 que los efectos de NETL en ambas bandas son muy sensibles al perfil de temperatura cinética de la atmósfera. Así, una tabulación de  $\bar{J}_{FH}^*$  y, particularmente, de  $\bar{J}_{FB}$  en función de la temperatura cinética introduciría errores elevados debido a que el perfil de temperatura cinética es muy variable y, por tanto, difícil parametrizar las funciones fuente en función de él. Resulta frecuente entonces que el error cometido en la corrección es mayor que la corrección propiamente dicha. Por ello, decidimos incorporar los efectos de NETL para el H<sub>2</sub>O en el código de inversión de ISAMS de manera directa, calculando la función fuente en NETL de ambas bandas dentro del propio código (López-Puertas y Zaragoza, 1995).

Es preciso, por tanto, calcular, durante la inversión de cada perfil de radiancias atmosféricas, las poblaciones excitadas de los niveles H<sub>2</sub>O(010) y H<sub>2</sub>O(020) a partir del correspondiente perfil medido de temperaturas, lo que, en definitiva, proporciona la función fuente de ambas bandas. Ahora bien, como explicamos en el Apéndice A, la población de los niveles excitados suele expresarse mediante una temperatura vibracional (véase la Ecuación 3.9 del Capítulo 3). Para la banda fundamental obtenemos  $\bar{J}_{FB}$  directamente sustituyendo la temperatura cinética en la función de Planck por la temperatura vibracional calculada en el Capítulo 3. En cuanto a la banda caliente, en el Capítulo 3 calculamos la temperatura vibracional del nivel H<sub>2</sub>O(020) referida al nivel base. Sin embargo, en la expresión que utilizamos para expresar la función fuente de la banda “caliente”,  $\bar{J}_{FH}^*$ , la población vibracional del nivel H<sub>2</sub>O(020) está referida a la del nivel H<sub>2</sub>O(010) en ETL (véase la Ecuación 5.7).

Si definimos  $T_v(FH)$ , la temperatura vibracional que hay que suministrar para la banda “caliente”, mediante

$$\frac{n_{020}(z)}{n_{010}^{ETL}(z)} = \frac{n_{020}(z)}{n_0(z)} \frac{n_0(z)}{n_{010}^{ETL}(z)}; \quad (5.8)$$

utilizando la definición de  $T_v(020)$  del Capítulo 3, o sea:

$$\frac{n_{020}(z)}{n_0(z)} = \exp\left(\frac{-h\bar{\nu}_6}{kT_v(020)}\right) \quad (5.9)$$

y la relación de Boltzmann para el nivel  $H_2O(010)$ :

$$\frac{n_0(z)}{n_{010}^{ETL}(z)} = \left[ \exp\left(\frac{-h\bar{\nu}_1}{kT_k}\right) \right]^{-1}; \quad (5.10)$$

es fácil encontrar que:

$$T_v(FH) = \bar{\nu}_2 \left( \frac{\bar{\nu}_6}{T_v(020)} - \frac{\bar{\nu}_1}{T_k} \right)^{-1}. \quad (5.11)$$

Este método directo de inclusión del NETL en la inversión es muy costoso computacionalmente, pues el modelo de NETL incorpora el cálculo de los términos de intercambio radiativo y de los coeficientes de fotoabsorción, que conllevan un gran número de cálculos de transmitancias (véase el Apartado 3.2.1). Así, es recomendable simplificar el modelo “exacto” (completo) de NETL y utilizar un algoritmo rápido y eficiente que proporcione las temperaturas vibracionales de ambos niveles.

A continuación describimos las aproximaciones realizadas en el modelo de NETL para hacerlo mucho más rápido computacionalmente. Posteriormente analizamos los errores cometidos al utilizar el algoritmo rápido en lugar del modelo completo.

## 5.2 Algoritmo de NETL.

Como hemos mencionado, la parte más costosa computacionalmente del modelo de NETL descrito en el Capítulo 3 es el cálculo de transmitancias asociado a los términos de intercambio radiativo, esto es, las matrices de Curtis, y a los coeficientes de fotoabsorción. Por ello, la principal simplificación que realizamos afecta a los términos radiativos del modelo. Además, realizamos una serie de aproximaciones en el esquema utilizado para determinar la contribución de los niveles muy energéticos (en 2.7 y 1.9  $\mu\text{m}$ ) a las poblaciones de los niveles  $H_2O(020)$  y  $H_2O(010)$ .

En este modelo aproximado consideramos la absorción solar únicamente en las bandas más importantes, es decir, en las bandas  $(010) \rightleftharpoons (000)$ ,  $(020) \rightleftharpoons (000)$ ,  $(001) \rightleftharpoons (000)$  y  $(011) \rightleftharpoons (000)$  (bandas 1, 6, 8 y 10 de la Tabla 3.1 respectivamente). En el Capítulo 3 vimos que la absorción solar en  $2.7 \mu\text{m}$  puebla principalmente el nivel  $\text{H}_2\text{O}(001)$ . Este nivel está fuertemente acoplado con el nivel  $\text{H}_2\text{O}(100)$  (procesos 11 y 12 de la Tabla 3.2) y la excitación debida a dicha absorción solar se reparte muy rápidamente entre los dos. Posteriormente, ambos niveles transfieren su energía al nivel  $\text{H}_2\text{O}(020)$  mediante las reacciones colisionales 13, 14 y 15. En el modelo aproximado no tenemos en cuenta el fuerte acoplamiento entre los niveles  $\text{H}_2\text{O}(001)$  y  $\text{H}_2\text{O}(100)$  y suponemos que el nivel  $\text{H}_2\text{O}(001)$  transfiere directamente su excitación al  $\text{H}_2\text{O}(020)$  mediante los procesos 13, 14 y 15. Puesto que la velocidad de estos procesos es la misma para el nivel  $\text{H}_2\text{O}(100)$  que para el nivel  $\text{H}_2\text{O}(001)$ , el efecto de esta aproximación sobre la población del nivel  $\text{H}_2\text{O}(020)$  es insignificante.

Por otra parte, el nivel  $\text{H}_2\text{O}(011)$ , poblado por absorción solar en  $1.9 \mu\text{m}$ , se desexcita principalmente al nivel  $\text{H}_2\text{O}(001)$  mediante el acoplamiento vibracional con el  $\text{O}_2(1)$  (proceso 16), aunque también al nivel  $\text{H}_2\text{O}(030)$  (procesos 17, 18 y 19), que a su vez se desexcita al  $\text{H}_2\text{O}(020)$  (procesos 8, 9 y 10). En este esquema simplificado despreciamos esta segunda vía de desexcitación del nivel  $\text{H}_2\text{O}(011)$ .

Así pues, únicamente vamos a considerar en el modelo aproximado los niveles  $\text{H}_2\text{O}(010)$ ,  $\text{H}_2\text{O}(020)$ ,  $\text{H}_2\text{O}(001)$  y  $\text{H}_2\text{O}(011)$ , aparte de los niveles  $\text{O}_2(1)$ ,  $\text{N}_2(1)$  y los del  $\text{CO}_2$ .

Para calcular la temperatura vibracional del nivel  $\text{H}_2\text{O}(010)$  en este algoritmo, parametrizamos el coeficiente de fotoabsorción de la banda fundamental y el coeficiente de fotodisociación del  $\text{O}_3$  en las bandas de Hartley en función del ángulo cenital solar  $\chi$ . Se han tomado 16 ángulos cenitales solares diferentes:  $0^\circ$ ,  $35.9^\circ$ ,  $50.2^\circ$ ,  $60.7^\circ$ ,  $68.9^\circ$ ,  $75.5^\circ$ ,  $80.8^\circ$ ,  $84.8^\circ$ ,  $87.7^\circ$ ,  $89.4^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $90.6^\circ$ ,  $92.3^\circ$ ,  $95.2^\circ$ ,  $99.2^\circ$  y  $104.5^\circ$ , correspondientes a los valores de  $\chi$  resultantes de variar linealmente  $\theta = \sqrt{\cos(\chi)}$  con un salto en  $\theta$  de 0.1 (López-Puertas y Zaragoza, 1993). El caso nocturno es el que corresponde al valor más alto de  $\chi$ . El perfil de temperatura cinética se ha mantenido fijo y corresponde al perfil nominal del modelo (extraído de la compilación CIRA 1986 para el mes de Diciembre en el ecuador).

Los procesos colisionales que incluimos para el nivel  $\text{H}_2\text{O}(010)$  son los mismos que describimos en el Apartado 3.3. No obstante, la contribución del nivel  $\text{H}_2\text{O}(020)$  a la



excitación del  $\text{H}_2\text{O}(010)$  la introducimos parametrizando la temperatura vibracional del primero en función del ángulo cenital solar. Para ello, calculamos la temperatura vibracional del nivel  $\text{H}_2\text{O}(020)$  para los distintos valores de  $\chi$  indicados anteriormente y el perfil de temperatura correspondiente al caso nominal. Esta parametrización la llevamos a cabo porque en las alturas en las que la contribución del nivel  $\text{H}_2\text{O}(020)$  a la excitación del nivel  $\text{H}_2\text{O}(010)$  es importante (por encima de unos 70 km), la temperatura vibracional del  $\text{H}_2\text{O}(020)$  es más dependiente del ángulo cenital solar que de la temperatura cinética. En cuanto a la excitación proveniente de los niveles vibracionales del  $\text{N}_2$  y del  $\text{CO}_2$ , puesto que sólo nos interesa calcular las temperaturas vibracionales del  $\text{H}_2\text{O}(010)$  por debajo de unos 75 km, suponemos que el  $\text{N}_2(1)$ , el  $\text{CO}_2(020)$  y el  $\text{CO}_2(001)$ , que contribuyen a la excitación del  $\text{H}_2\text{O}(010)$  y del  $\text{O}_2(1)$ , están en ETL. Esta aproximación da lugar a cambios en la la temperatura vibracional de día del nivel  $\text{H}_2\text{O}(010)$  de más de 0.5 K a partir de unos 70 km (véase la Figura 3.15). Sin embargo, es imprescindible hacer esta aproximación, pues introducir el acoplamiento del modelo simplificado del  $\text{H}_2\text{O}(010)$  con el modelo de los niveles vibracionales del  $\text{CO}_2$  sería excesivamente costoso computacionalmente hablando y haría este esquema inviable.

Por último, el intercambio radiativo entre capas en la banda fundamental  $(010) \rightleftharpoons (000)$  lo tratamos utilizando una única matriz de Curtis, pre-calculada para los perfiles de temperatura y de concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  nominales.

En cuanto al cálculo de la temperatura vibracional del nivel  $\text{H}_2\text{O}(020)$  en el modelo simplificado, incluimos como procesos radiativos únicamente la absorción solar y el intercambio radiativo entre capas en la banda fundamental  $(020) \rightleftharpoons (000)$ , parametrizando el primero en función de  $\chi$ , del mismo modo indicado anteriormente para la banda fundamental del nivel  $\text{H}_2\text{O}(010)$ , y utilizando una única matriz de Curtis, de nuevo calculada para los perfiles de temperatura y concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  nominales. En cuanto a los procesos colisionales, sólo incluimos las desexcitaciones colisionales del nivel  $\text{H}_2\text{O}(001)$  (procesos 13, 14 y 15) y el acoplamiento vibracional con el  $\text{O}_2(1)$  que intercambia energía vibracional entre los niveles  $\text{H}_2\text{O}(020)$  y  $\text{H}_2\text{O}(010)$  (proceso 5). Es necesario, por tanto, conocer previamente la población del nivel  $\text{H}_2\text{O}(001)$ .

Dado que no nos interesa la población en sí de este nivel, sino su contribución a la excitación del nivel  $\text{H}_2\text{O}(020)$ , utilizamos en este modelo un esquema muy simple para calcular la población del nivel  $\text{H}_2\text{O}(001)$ . Únicamente incluimos la absorción solar en la banda  $(001) \rightleftharpoons (000)$ , parametrizando el coeficiente de fotoabsorción en función

de  $\chi$  de la manera indicada anteriormente. En cuanto a los procesos colisionales, incluimos el acoplamiento vibracional con el  $O_2(1)$ , que intercambia energía entre el nivel  $H_2O(001)$  y el  $H_2O(011)$  (proceso 16), y las desexcitaciones colisionales al nivel  $H_2O(020)$  (procesos 13, 14 y 15). Por último, para esta banda tan ópticamente delgada no incluimos intercambio radiativo entre capas y consideramos un término de pérdidas radiativas dado por  $A_T/2$ , donde  $A_T$  es la suma de los coeficientes de Einstein de las bandas  $(001) \rightleftharpoons (000)$  y  $(001) \rightleftharpoons (010)$ .

A su vez, este cálculo de la población del  $H_2O(001)$  requiere calcular previamente la población del nivel  $H_2O(011)$ . Siguiendo un esquema igualmente simple, consideramos como término de producción únicamente la absorción solar en la banda  $(011) \rightleftharpoons (000)$ , cuyo coeficiente de absorción parametrizamos en función de  $\chi$ . En cuanto a las pérdidas, tenemos en cuenta las desexcitaciones colisionales al nivel  $H_2O(001)$  a través del acoplamiento vibracional con el  $O_2(1)$  (proceso 16) y las pérdidas radiativas en las bandas  $(011) \rightleftharpoons (000)$  y  $(011) \rightleftharpoons (010)$ , introduciendo el término de pérdidas radiativas correspondiente.

En este esquema simplificado para el nivel  $H_2O(020)$  también interviene la población de los niveles  $O_2(1)$  y  $H_2O(010)$  a través de los procesos 5 y 16. Para incluirlas de esta forma habría que acoplar el modelo simplificado para el nivel  $H_2O(020)$  con el del nivel  $H_2O(010)$ . Sin embargo, puesto que la separación respecto del ETL de los niveles  $O_2(1)$  y  $H_2O(010)$  es mucho menor que la de los niveles  $H_2O(020)$ ,  $H_2O(001)$  y  $H_2O(011)$ , que son los otros implicados en los procesos 5 y 16, consideramos en este cálculo simplificado de la temperatura vibracional del nivel  $H_2O(020)$  que los niveles  $O_2(1)$  y  $H_2O(010)$  están en ETL.

### 5.3 Resultados del modelo simplificado de NETL.

En este apartado presentamos la comparación entre los resultados de este modelo simplificado y los del modelo completo del Capítulo 3.

En las Figuras 5.1 a la 5.5 analizamos las diferencias entre las temperaturas vibracionales calculadas mediante uno y otro modelo. En dichas figuras representamos, en la mitad superior, la diferencia entre la temperatura vibracional calculada con el modelo simplificado y la calculada con el modelo completo. Esta diferencia indica el error absoluto que cometemos al utilizar el modelo simplificado. En la mitad inferior representamos el cociente entre las diferencias anteriores y la desviación del ETL calculada

con el modelo completo. Este cociente da una idea del error relativo de la corrección de NETL que estamos cometiendo al utilizar el modelo simplificado.

En la Figura 5.1 presentamos esta comparación para el perfil de temperatura nominal utilizado en el Capítulo 3 (extraído de la compilación CIRA 1986 para el mes de Diciembre en el ecuador) y tres valores diferentes del ángulo cenital solar. Vemos en la gráficas de la mitad superior que la diferencia absoluta de temperaturas vibracionales no supera en casi ninguna altura los 2 K, que es aproximadamente el valor mínimo del error del perfil medido de la temperatura cinética (Dudhia y Livesey, 1996), sólo por encima de unos 75 km para el nivel  $\text{H}_2\text{O}(020)$ . Estas diferencias del orden de 2 K o mayores, sin embargo, ocurren cuando la corrección es muy grande (unos 20 K), por lo que el error relativo que cometemos es pequeño (véanse las gráficas de la parte inferior de la Figura 5.1). En alturas bajas, el error relativo a la corrección de NETL puede ser muy grande ( $\simeq 50\%$ ). No obstante, este hecho no es preocupante, ya que se debe a que dicha corrección es muy pequeña (menor de 0.5 K).

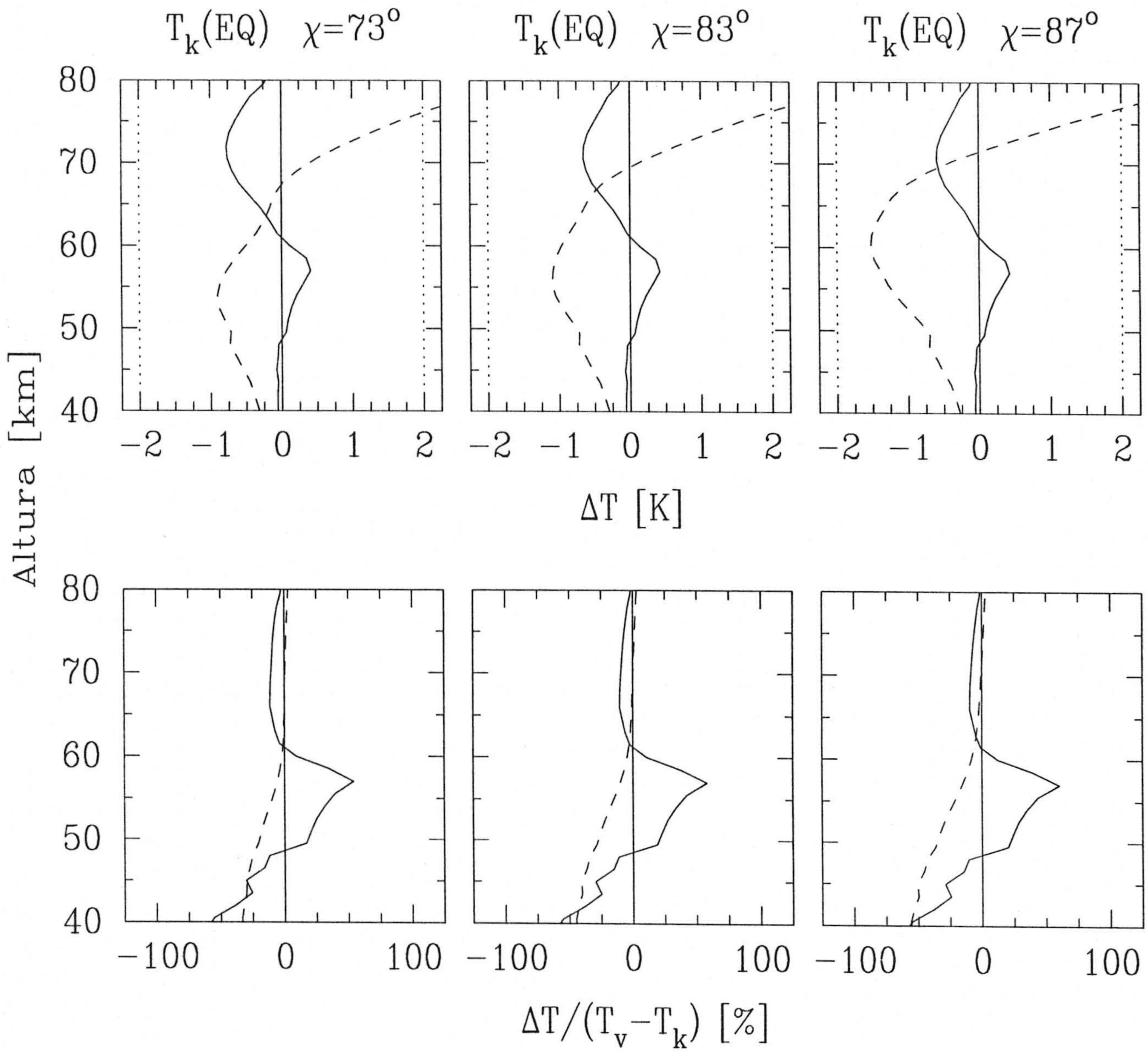
Por su parte, en las Figuras 5.2, 5.3, 5.4 y 5.5 presentamos una comparación similar fijando el ángulo cenital y variando el perfil de temperatura cinética. Utilizamos el perfil nominal y los dos perfiles extremos que escogimos en el Apartado 3.4 representados en la Figura 3.3 (los correspondientes al verano polar,  $80^\circ\text{S}$ , y al invierno polar,  $80^\circ\text{N}$ ). En las Figuras 5.2 y 5.3 escogemos dos valores diurnos del ángulo cenital solar ( $60^\circ$  y  $89^\circ$  respectivamente). La Figura 5.3 corresponde a condiciones crepusculares ( $\chi = 92^\circ$ ) y la 5.5 a condiciones nocturnas. Vemos que en los dos casos diurnos las diferencias de temperatura se mantienen inferiores a  $\pm 1$  K en casi todas las alturas y, cuando son mayores, el cociente respecto de la desviación del ETL es pequeño, lo que indica que el error que introducimos con el modelo simplificado es pequeño en comparación con la corrección.

En condiciones crepusculares (Figura 5.4), únicamente en el caso del perfil de temperatura del verano polar ( $80^\circ\text{S}$ ), los errores introducidos para el nivel  $\text{H}_2\text{O}(010)$  son significativos con respecto a la corrección del ETL ( $\simeq 30\%$  a unos 74 km). No obstante, esto sucede a alturas más elevadas que el límite superior de la inversión del  $\text{H}_2\text{O}$  de ISAMS. Como vimos en el Apartado 2.3, la concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  de ISAMS se obtiene hasta una altura en torno a los 70 km, por lo que el efecto de este error sobre la inversión es prácticamente despreciable.

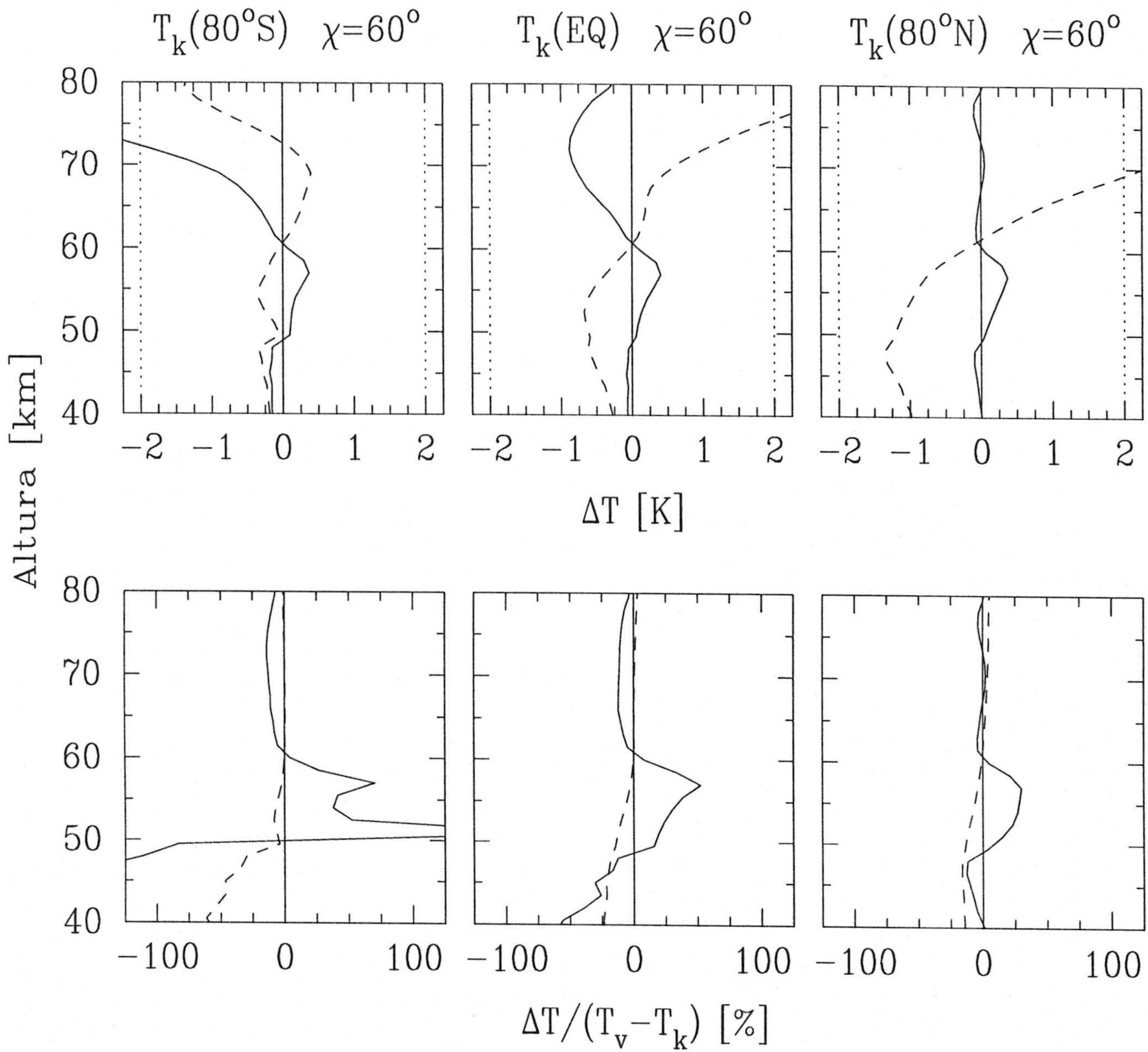
En cuanto al caso nocturno (Figura 5.5), el error que introducimos en la tempera-

tura vibracional del nivel  $\text{H}_2\text{O}(020)$  al simplificar el modelo es del mismo orden que la corrección de ETL en casi todas las alturas. Sin embargo, ese error supera los 2 K en valor absoluto sólo por encima de unos 65 km para el perfil de temperatura del verano polar ( $80^\circ\text{S}$ ) y por encima de unos 65 km para el del ecuador. Así pues, en el caso en que el perfil de temperatura cinética se asemeje al del verano polar (una estratopausa extremadamente caliente y una mesopausa extremadamente fría), la corrección de la temperatura vibracional nocturna del  $\text{H}_2\text{O}(020)$  introduce un error considerable en la inversión por encima de unos 65 km. No hay que olvidar, sin embargo, que la contribución de la banda  $(020) \rightarrow (010)$  a las medidas de ISAMS en condiciones nocturnas es prácticamente despreciable, además de que los errores del propio perfil de temperatura medido por ISAMS en esa región (y que se utiliza en la inversión) son muy superiores a 2 K (Dudhia y Livesey, 1996).

Dados estos resultados, concluimos que el modelo simplificado que hemos desarrollado es más que satisfactorio y supone, con respecto al modelo completo, una reducción del tiempo de cálculo de un factor 60.



**Figura 5.1:** Comparación entre los resultados del modelo simplificado y el modelo completo de NETL para tres casos correspondientes al perfil nominal de  $T$  y distinto  $\chi$ . En la mitad superior se representan las diferencias entre las temperaturas vibracionales del  $\text{H}_2\text{O}(010)$  (línea continua) y el  $\text{H}_2\text{O}(020)$  (línea discontinua). En la mitad inferior, el cociente entre dicha diferencia y la desviación respecto del ETL.



**Figura 5.2:** Comparación entre los resultados del modelo simplificado y el modelo completo de NETL para los tres perfiles de temperatura cinética representados en la Figura 3.3 y  $\chi=60^\circ$ . En la mitad superior se representan las diferencias entre las temperaturas vibracionales del  $\text{H}_2\text{O}(010)$  (línea continua) y el  $\text{H}_2\text{O}(020)$  (línea discontinua) calculadas con uno y otro modelo. En la mitad inferior, el cociente entre dicha diferencia y la desviación respecto del ETL.

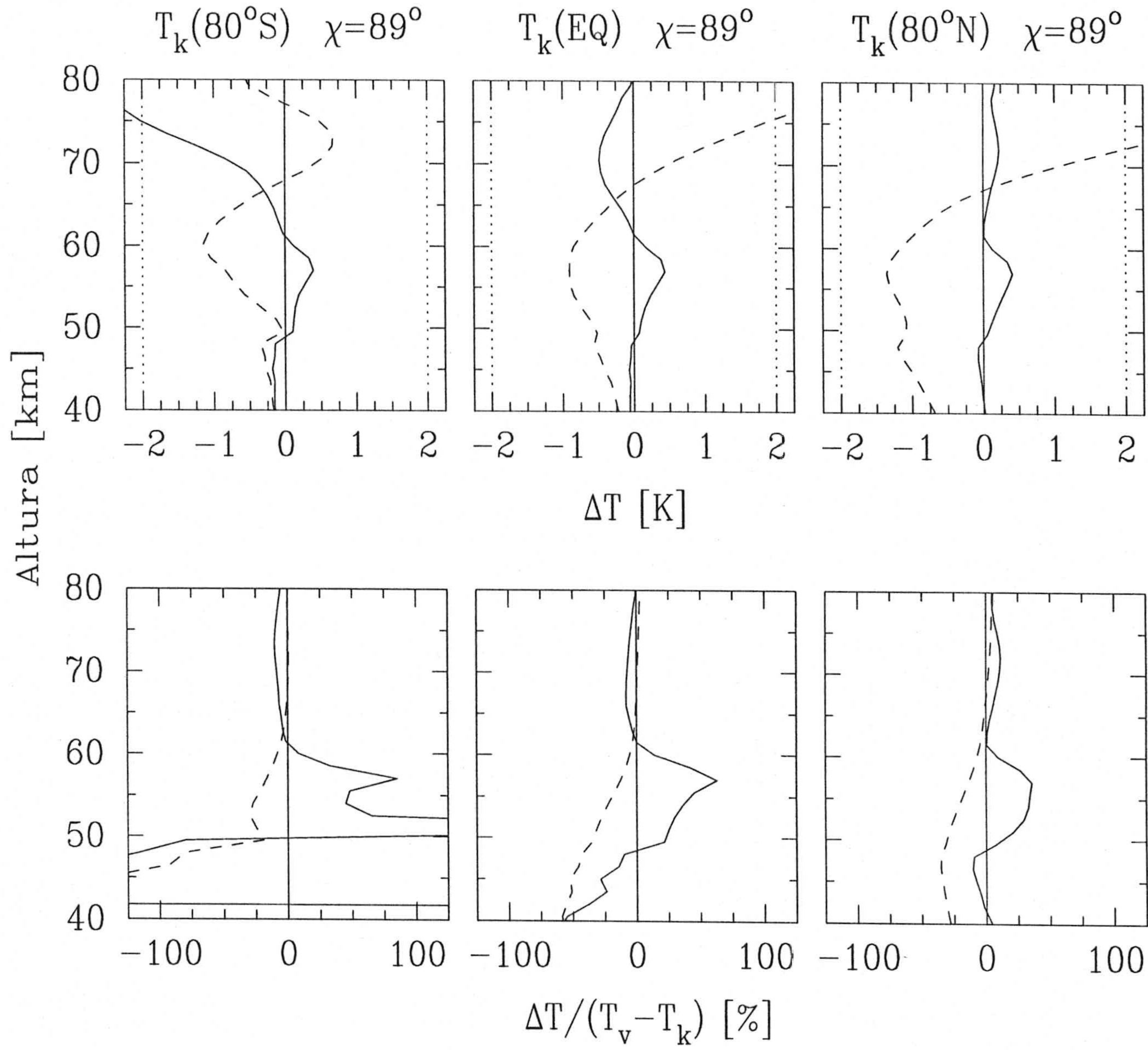


Figura 5.3: Comparación entre los resultados del modelo simplificado y el modelo completo de NETL para los tres perfiles de temperatura cinética representados en la Figura 3.3 y  $\chi=89^\circ$ . (Análoga a la Figura 5.2).

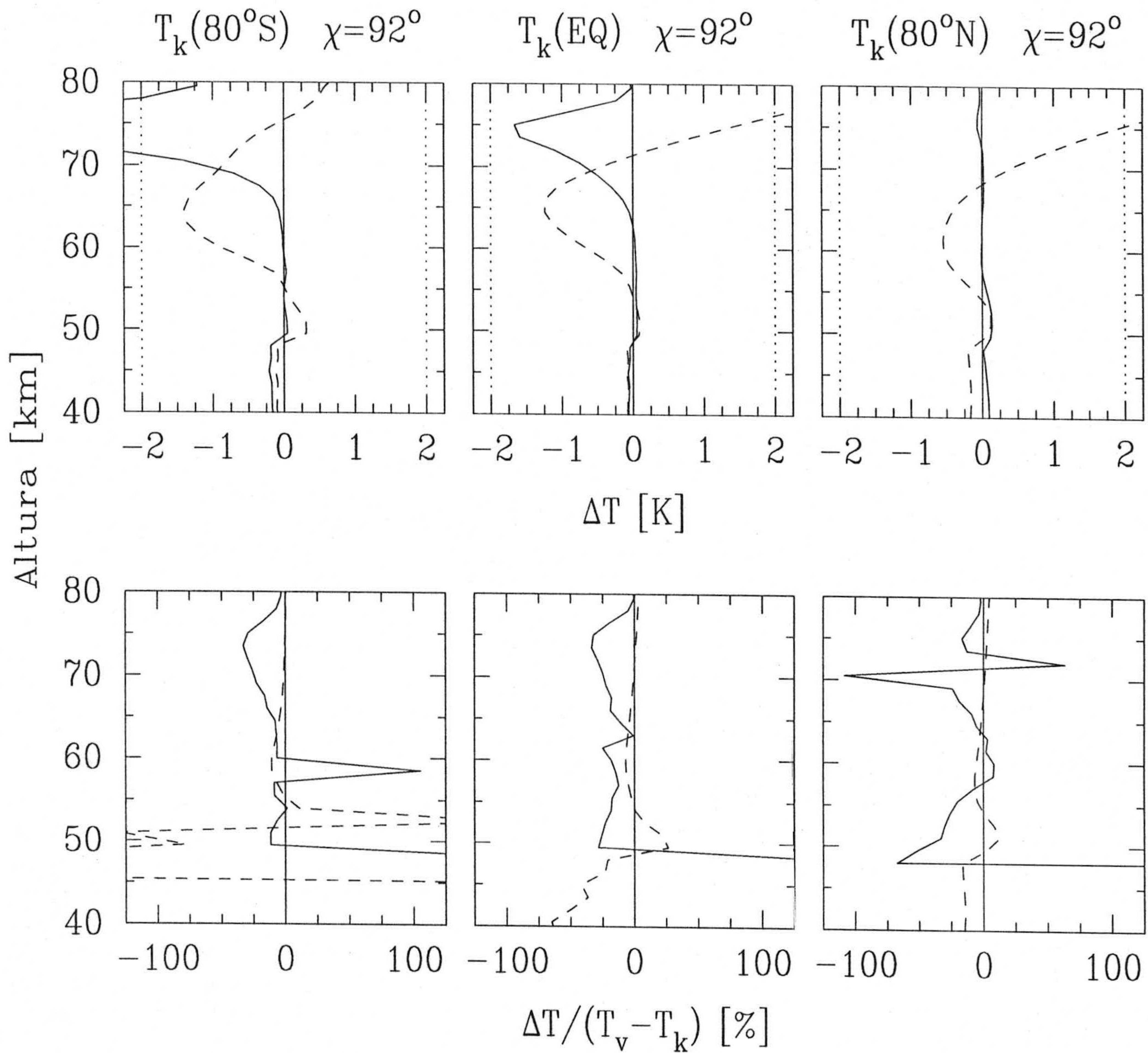


Figura 5.4: Comparación entre los resultados del modelo simplificado y el modelo completo de NETL para los tres perfiles de temperatura cinética representados en la Figura 3.3 y condiciones crepusculares ( $\chi=92^\circ$ ). (Análoga a la Figura 5.2).



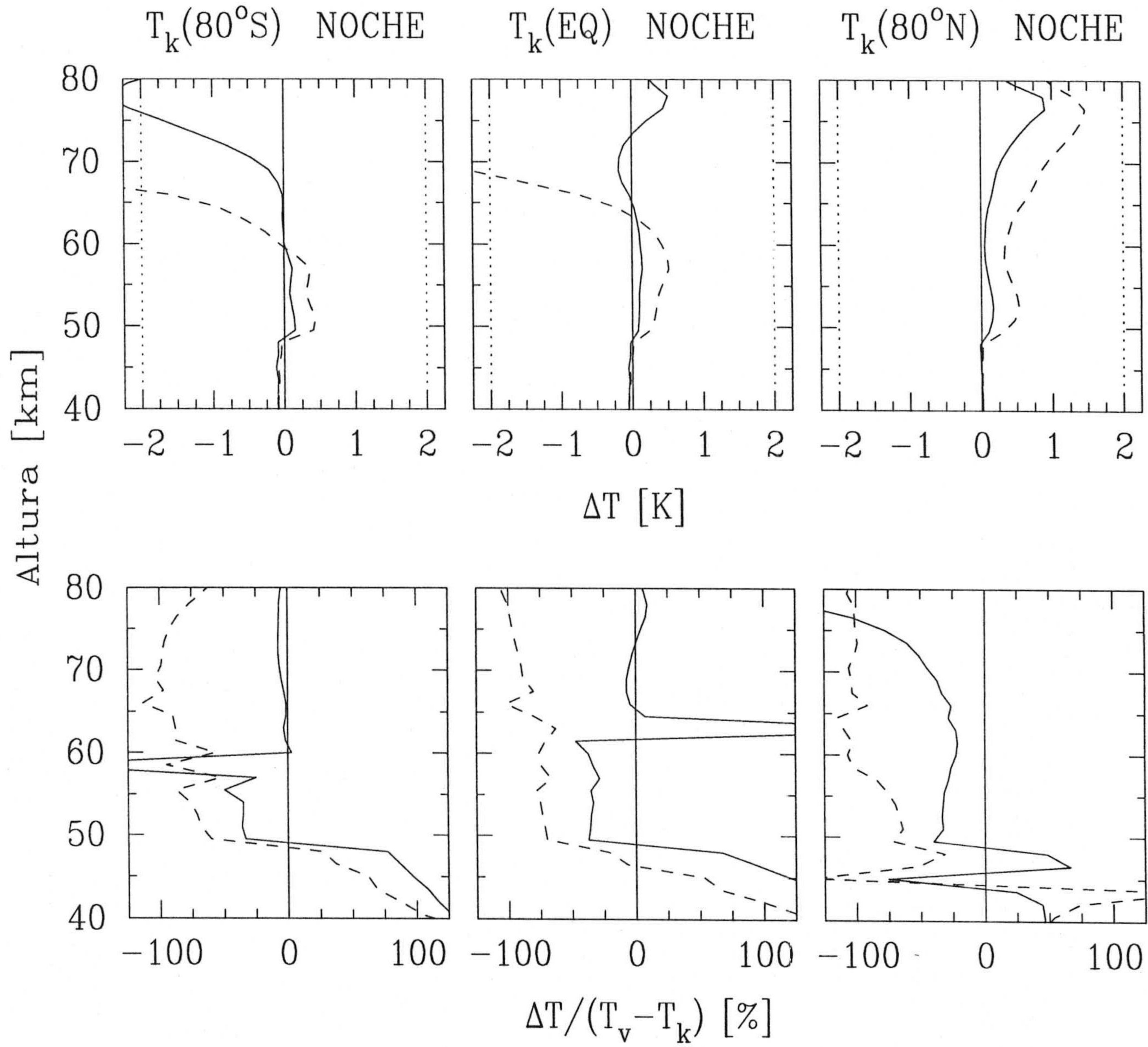


Figura 5.5: Comparación entre los resultados del modelo simplificado y el modelo completo de NETL para los tres perfiles de temperatura cinética representados en la Figura 3.3 y condiciones nocturnas. (Análoga a la Figura 5.2).

#### 5.4 Aplicación al código de inversión de ISAMS.

Como hemos mencionado, este esquema de corrección del NETL ha sido implementado en el código de inversión de ISAMS para el  $H_2O$ . Actualmente se encuentra en fase de verificación pero ya disponemos de resultados preliminares.

En las Figuras 5.6 y 5.7 mostramos el efecto que tiene la corrección del NETL en la inversión sobre la concentración de  $H_2O$  que se obtiene de las radiancias de los canales 10P y 10W respectivamente. Para cada canal, representamos las diferencias entre las medias zonales de la concentración de  $H_2O$  de día y de noche, expresadas con relación a estas últimas, para dos días de medidas, el día UARS 86 (6 de Diciembre de 1991) y el día UARS 124 (13 de Enero de 1992), y para dos casos: utilizando el código de inversión en ETL y el corregido de NETL. La escala de alturas que utilizamos en las gráficas es la que utiliza el código de inversión de ISAMS, definida a partir del logaritmo de la presión. Esta magnitud es aproximadamente lineal con la altura geométrica y en la Tabla 5.1 presentamos una conversión aproximada.

En la Figura 5.6 (canal 10P) vemos que la corrección de NETL en la inversión supone una disminución significativa de las diferencias día-noche que es tanto mayor cuanto más ascendemos en altura. Esto está claramente en concordancia con los fenómenos de NETL observados en las radiancias medidas (véase el Capítulo 2.4). Para el día 86, la corrección de NETL en la inversión reduce las diferencias día-noche relativas en un factor 2, aunque no las elimina totalmente y, por encima de unos 57 km, se mantienen entre el 20 y el 60%. Conviene recordar que a partir de esta altura la contaminación de la radiación espuria dependiente del apuntado contamina notablemente el proceso de inversión, como vimos en el Capítulo 2.4. Para el día 124 el esquema de corrección parece funcionar mucho mejor, ya que las diferencias día-noche relativas de la concentración de  $H_2O$  corregida de NETL no superan el 20% en la mesosfera. Por debajo de unos 40 km las diferencias son mayores, pero también lo son en el caso del ETL, y muy probablemente no se deban a efectos de NETL.

En el canal 10W (Figura 5.7) la reducción con la corrección de NETL de las diferencias día-noche relativas de la concentración de  $H_2O$  es mucho mayor, dando lugar incluso a concentraciones diurnas ligeramente inferiores a las nocturnas en gran parte de la atmósfera. Para el día 86, por encima de unos 50 km las diferencias en el caso del ETL están en torno al 50%, mientras que para el NETL están próximas al 10%, si bien de signo contrario. De nuevo, para el día 124 la corrección de NETL funciona

mejor. En el caso del ETL las diferencias sobrepasan el 10% en casi toda la atmósfera, superando el 35% por encima de 54 km. En NETL, excluyendo las alturas inferiores a 40 km (como hemos mencionado, en estas alturas las diferencias aumentan también para el caso del ETL y muy probablemente se deban a causas distintas del NETL), las diferencias relativas en la concentración de H<sub>2</sub>O se mantienen en  $\pm 5\%$ , salvo en las latitudes correspondientes a condiciones crepusculares (al norte de 60°N y al sur de 25°S) y entre 10°N y 40°N por encima de 51 km, donde llegan a -15%.

En la concentración de H<sub>2</sub>O obtenida mediante la inversión corregida de NETL, aún subsisten diferencias día-noche. Estas pueden deberse a una corrección incompleta del NETL, aunque también pueden deberse a una inversión incorrecta de las temperaturas medidas por ISAMS, o incluso a los efectos del propio método de inversión. No obstante, los resultados preliminares presentados son muy importantes. Esta es la primera vez que se utiliza una corrección del NETL directa en un código de inversión de radiancias y el hecho de que estos resultados vayan en la dirección esperada (una reducción de las diferencias día-noche de la concentración que es más importante cuanto mayor es la altura), apunta hacia la validez del esquema de corrección introducido. Una vez diseñado este esquema y realizado un test preliminar, el siguiente paso es perfeccionarlo afinando el modelo aproximado y principalmente su implementación en el código de inversión de ISAMS.

Tabla 5.1: Conversión estándar de alturas en logaritmo de presiones.

Altura [km])	$-\ln P[\text{mb}]$
0	-6.91
3	-6.52
6	-6.14
9	-5.76
11	-5.37
14	-4.99
16	-4.61
19	-4.22
21	-3.84
24	-3.45
26	-3.07
29	-2.69
31	-2.30
34	-1.92
37	-1.54
39	-1.15
42	-0.77
45	-0.38
48	0.00
51	0.38
54	0.77
57	1.15
60	1.54
63	1.92
66	2.30
68	2.69
71	3.07
73	3.45
76	3.84
78	4.22
80	4.61

CANAL 10P

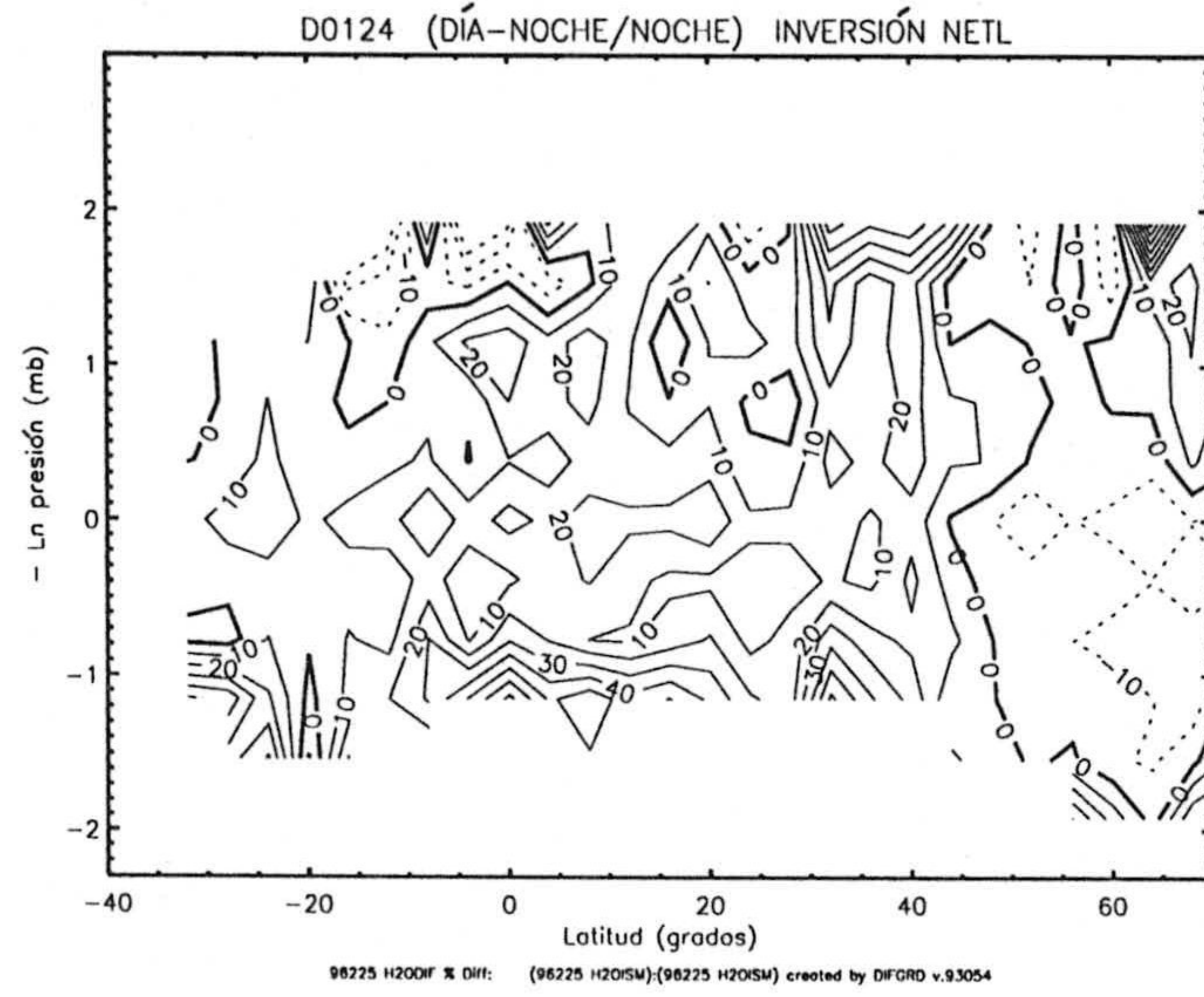
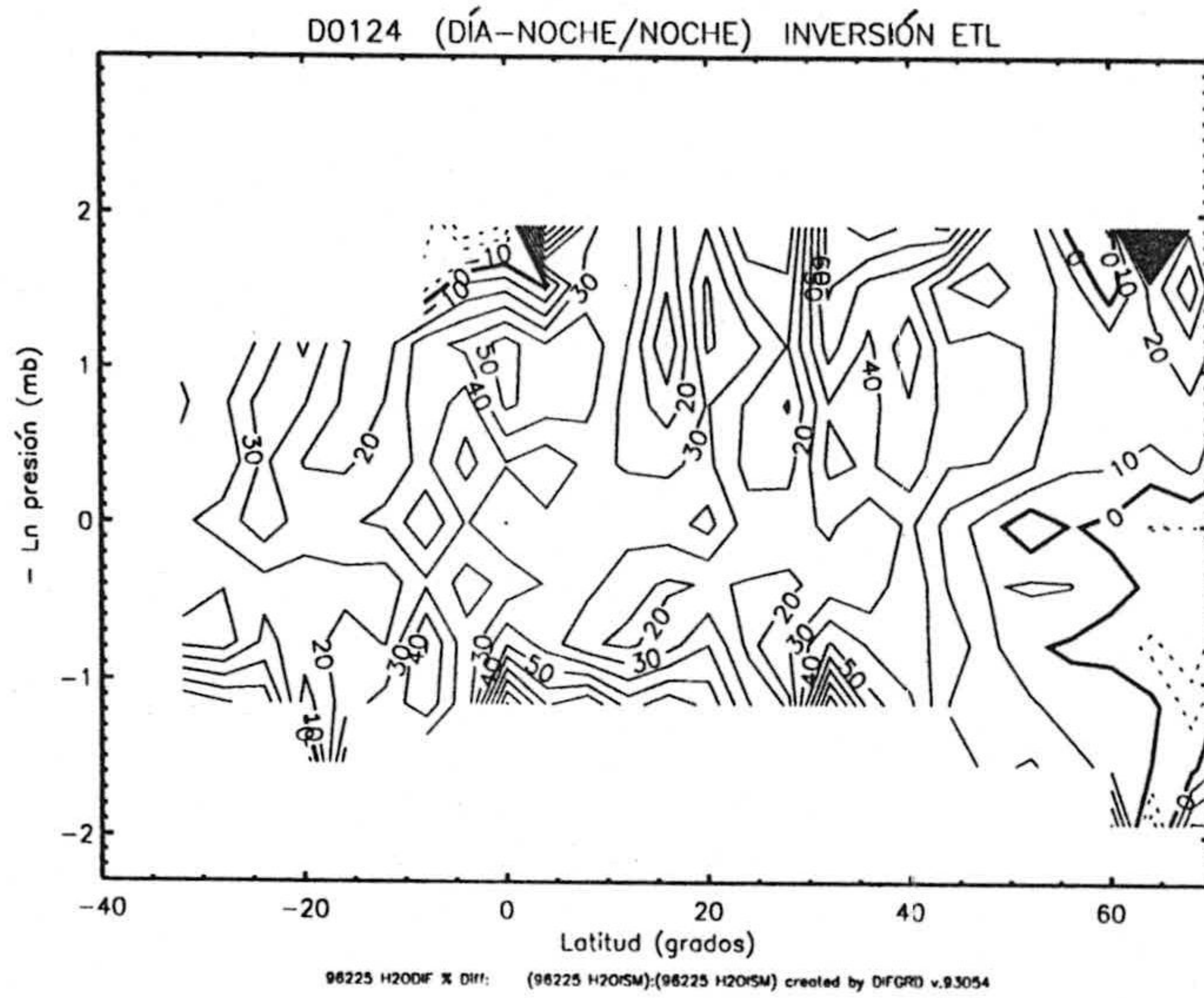
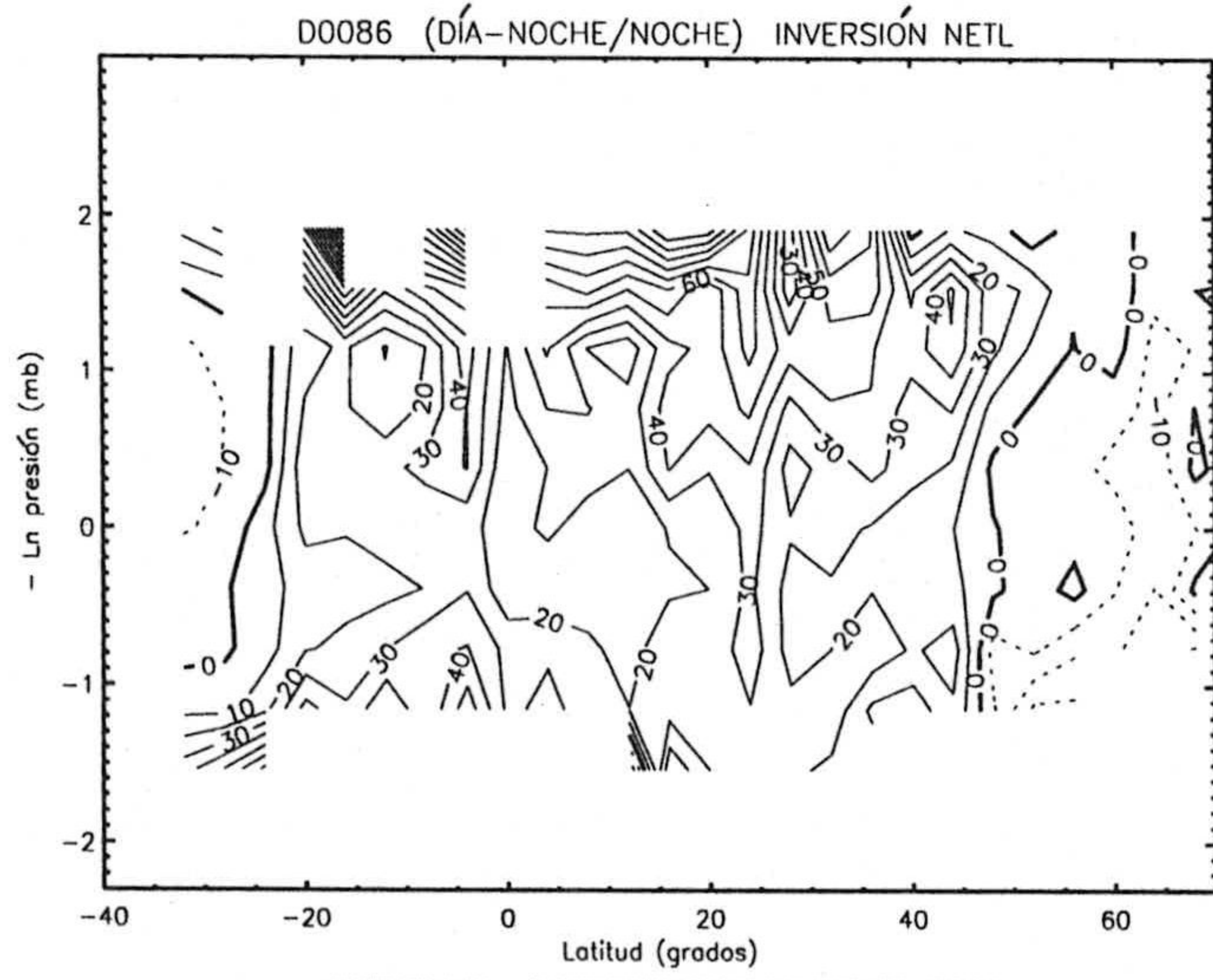
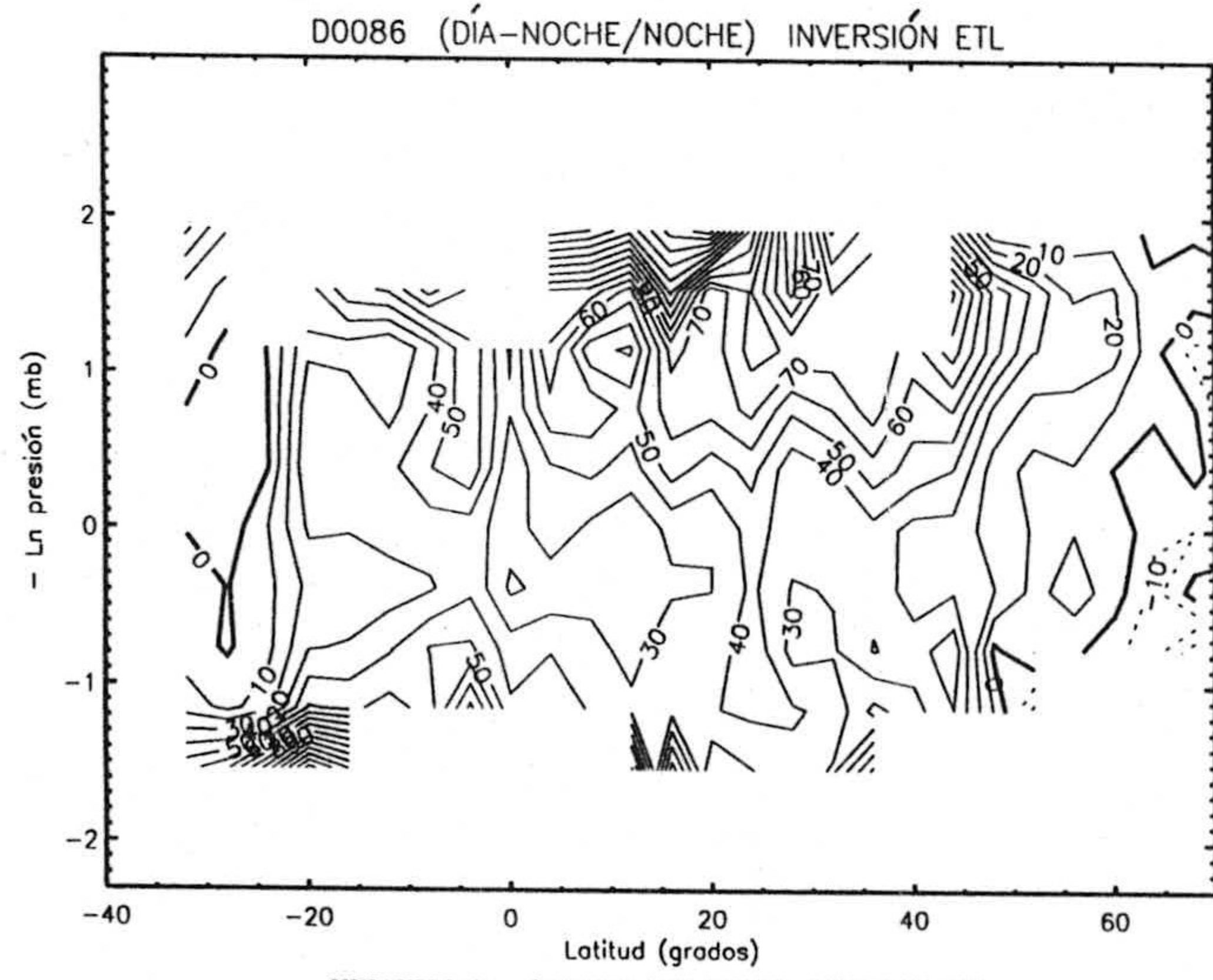


Figura 5.6: Comparación entre las diferencias día-noche, relativas a la noche, en la concentración de H<sub>2</sub>O obtenida para el canal 10P mediante la inversión en ETL y la inversión corregida de NETL; para el día UARS 86 (6 de Diciembre de 1991) (gráficas de la mitad superior), y el 124 (13 de Enero de 1992) (gráficas de la mitad inferior).

UNIVERSIDAD DE GRANADA  
 3 SET. 1996  
 COMISION DE DOCTORADO

CANAL 10W

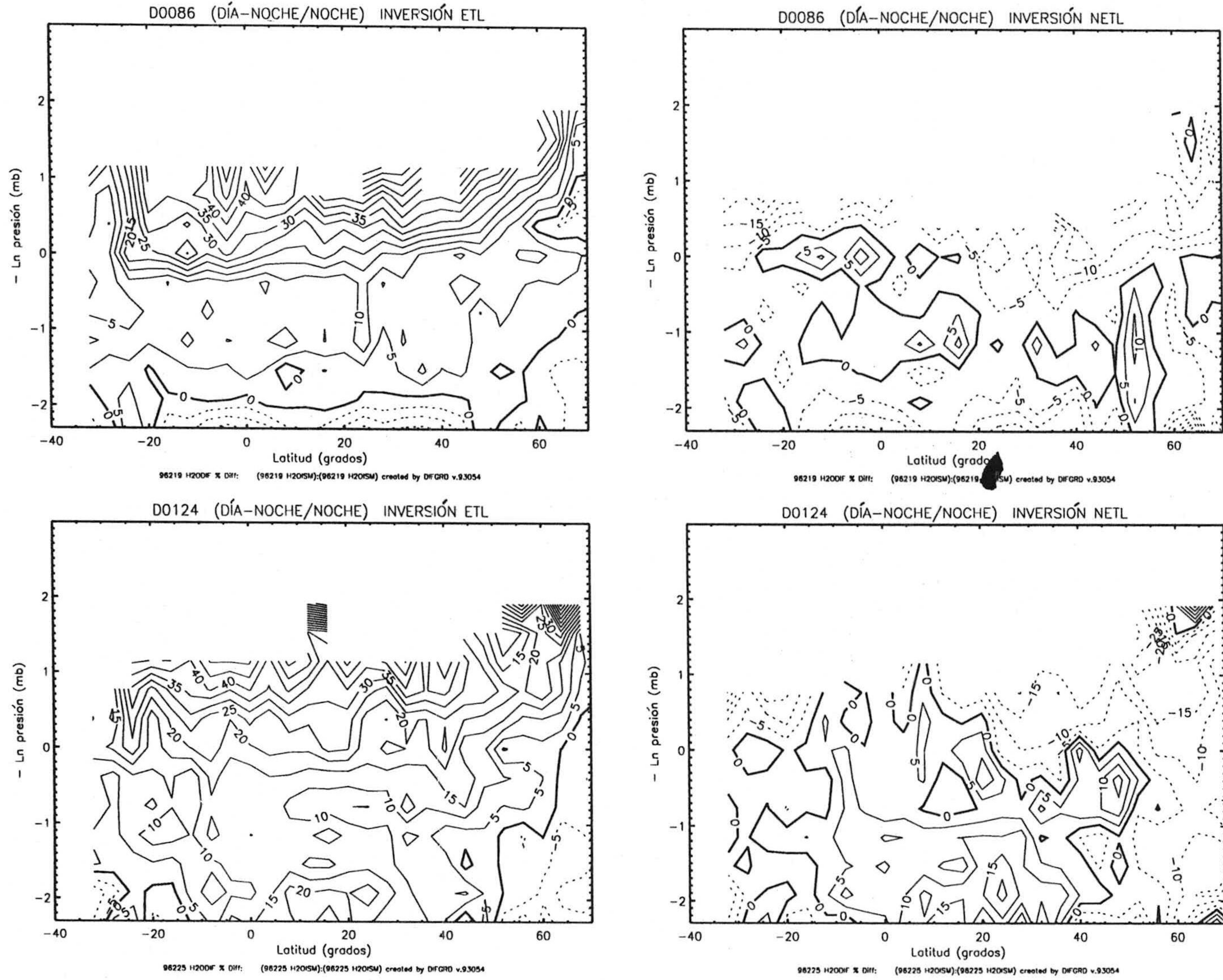


Figura 5.7: Comparación entre las diferencias día-noche, relativas a la noche, en la concentración de H<sub>2</sub>O obtenida para el canal 10W mediante la inversión en ETL y la inversión corregida de NETL; para el día UARS 86 (6 de Diciembre de 1991) (gráficas de la mitad superior), y el 124 (13 de Enero de 1992) (gráficas de la mitad inferior).

# CAPÍTULO 6

## Conclusiones.

En esta memoria hemos presentado un estudio de los fenómenos de No Equilibrio Termodinámico Local (NETL) presentes en las medidas de las emisiones del vapor de agua en el infrarrojo efectuadas por el instrumento ISAMS (Improved Stratospheric and Mesospheric Sounder) a bordo del satélite UARS (Upper Atmosphere Research Satellite).

Hemos examinado las radiancias atmosféricas medidas por ISAMS en la región de  $6.8 \mu\text{m}$  en el canal de presión modulada y en el de banda ancha, encontrando que:

- En ambos canales aparece un aumento sistemático de las radiancias diurnas respecto de las nocturnas por encima de unos 55 km.
- Dicho incremento es aproximadamente un factor 2 mayor en el canal de banda ancha que en el de presión modulada.
- Estos aumentos de las radiancias diurnas se deben a fenómenos de NETL de las bandas del  $\text{H}_2\text{O}$  relacionados con la absorción de radiación solar.

Analizando estas diferencias de NETL en función de los parámetros atmosféricos, hemos descubierto en ambos canales que:

- Los fenómenos de NETL observados dependen muy fuertemente de la temperatura cinética de la mesosfera.
- La variación de estos efectos de NETL con el ángulo cenital solar es prácticamente inapreciable.

Esta fuerte dependencia con la temperatura es un resultado significativo, pues supone una gran dificultad a la hora de parametrizar estos efectos de NETL para incluirlos en la inversión de radiancias de ISAMS.

## CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

Con objeto de estudiar los fenómenos de NETL observados, hemos desarrollado un modelo de transporte radiativo en NETL que calcula las poblaciones de los niveles vibracionales de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , (010) (020), que originan las emisiones medidas por ISAMS en los canales del  $\text{H}_2\text{O}$ , así como las poblaciones de los niveles (100), (001), (030) y (011), necesarias para obtener las primeras.

Los aspectos del modelo que suponen una considerable mejora con respecto a los modelos desarrollados previamente pueden resumirse en:

- El transporte radiativo se introduce en el modelo utilizando el método de la matriz de Curtis.
- Puesto que uno de los procesos colisionales más importantes es el intercambio vibracional entre los niveles  $\text{H}_2\text{O}(0,n\nu_2,0)$  y el  $\text{O}_2(1)$ , el modelo tiene en cuenta este proceso con un cálculo detallado de la población del nivel  $\text{O}_2(1)$  mediante el acoplamiento con otro modelo previamente desarrollado para los niveles del  $\text{CO}_2$  en  $4.3 \mu\text{m}$  y  $2.7 \mu\text{m}$ .
- El modelo incorpora una exhaustiva revisión bibliográfica de los procesos de transferencia de energía entre los niveles vibracionales considerados y sus constantes de reacción, incluyendo una estimación detallada de la eficiencia de la producción de  $\text{O}_2(1)$  tras la fotodisociación del  $\text{O}_3$ .

Entre los resultados del modelo cabe destacar:

(i) Las poblaciones de los niveles del  $\text{H}_2\text{O}$  en condiciones nocturnas son mayores que las del ETL por encima de unos 65 km.

En general, el transporte radiativo entre capas, es decir, la absorción de la radiación emitida en capas inferiores, es el principal responsable, de forma directa o indirecta, de esta separación.

- En el caso del nivel  $\text{H}_2\text{O}(010)$  esta excitación es contrarrestada en gran parte por el acoplamiento con el  $\text{O}_2(1)$ , cuya población se termaliza por colisiones con el  $\text{O}(^3P)$ .



## CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

- En el caso del nivel  $\text{H}_2\text{O}(020)$  la separación del ETL se debe, por debajo de unos 85 km, a la energía transferida por el  $\text{O}_2(1)$ , que está ligeramente separado del ETL entre 65 y 85 km debido al acoplamiento vibracional con el  $\text{H}_2\text{O}(010)$ . Por encima de unos 85 km, se debe al aumento de población tras la desexcitación de los niveles  $\text{H}_2\text{O}(100)$  y  $\text{H}_2\text{O}(001)$ .

(ii) En condiciones diurnas, la separación del ETL del nivel  $\text{H}_2\text{O}(010)$  comienza a partir de unos 50 km y se debe a dos mecanismos diferentes que se superponen al transporte radiativo entre capas:

- La excitación fotoquímica del  $\text{O}_2(1)$  a partir del  $\text{O}_3$ , que predomina por debajo de 80 km.

Este resultado es muy significativo, pues en los modelos precedentes (Manuilova y Shved, 1985; Kerridge y Remsberg, 1989) no se incluía la excitación fotoquímica del  $\text{O}_2(1)$ .

- La absorción de radiación solar en las bandas del  $\text{H}_2\text{O}$ , ya sea directamente en la banda fundamental de  $6.3 \mu\text{m}$ , o indirectamente en las bandas de  $1.9 \mu\text{m}$  y, sobre todo, de  $2.7 \mu\text{m}$ . Este mecanismo predomina por encima de 80 km.

(iii) La población del  $\text{H}_2\text{O}(020)$  en condiciones diurnas se separa del ETL desde la estratosfera. El mecanismo responsable es la transferencia de energía de los niveles  $\text{H}_2\text{O}(100)$  y  $\text{H}_2\text{O}(001)$ , que están a su vez muy alejados del ETL en toda la media atmósfera debido a la absorción solar. Esta excitación se contrarresta en parte por el acoplamiento vibracional con el  $\text{O}_2(1)$ , cuya población está mucho más próxima al ETL y, por tanto, tiende a acercar la temperatura vibracional del  $\text{H}_2\text{O}(020)$  a la cinética.

De nuevo hemos puesto de manifiesto la importancia de un proceso que no se incluía en los modelos previos.

(iv) Los niveles  $\text{H}_2\text{O}(100)$  y  $\text{H}_2\text{O}(001)$  se encuentran muy separados del ETL desde la estratosfera debido a la fuerte absorción de radiación solar en las bandas de  $1.9 \mu\text{m}$  y  $2.7 \mu\text{m}$ .

(v) La temperatura cinética influye notablemente en la separación del ETL de los

niveles vibracionales del  $\text{H}_2\text{O}$  de día y de noche. A temperaturas más bajas, la separación es mayor.

(vi) Las temperaturas vibracionales del  $\text{H}_2\text{O}(010)$  y del  $\text{H}_2\text{O}(020)$  varían muy poco con el ángulo cenital solar. Sólo cuando el ángulo alcanza los  $90^\circ$  descienden significativamente (unos 2 K) las temperaturas del  $\text{H}_2\text{O}(010)$  entre 50 y 80 km. En alturas superiores, la disminución empieza a ser notable sólo a partir de ángulos mayores de  $95^\circ$ , tanto para el nivel  $\text{H}_2\text{O}(010)$  como para el  $\text{H}_2\text{O}(020)$ .

(vi) Las variaciones esperables en la concentración atmosférica de  $\text{H}_2\text{O}$  afectan a la temperatura vibracional del nivel  $\text{H}_2\text{O}(010)$  sólo por encima de unos 80 km (la variación entre los casos extremos no supera el 15% de la separación del ETL) y a la del  $\text{H}_2\text{O}(020)$  de modo similar en condiciones nocturnas y únicamente por debajo de unos 70 km en condiciones diurnas.

(vii) Hemos estudiado de qué forma afectan las incertidumbres de los parámetros de excitación a las poblaciones de los niveles cuya emisión mide ISAMS, encontrando que:

- La constante del acoplamiento entre el nivel  $\text{O}_2(1)$  y los  $\text{H}_2\text{O}(0, n\nu_2, 0)$  afecta, por debajo de unos 70 km, únicamente a la población del nivel  $\text{H}_2\text{O}(020)$ .
- La incertidumbre en la producción fotoquímica resulta crucial para determinar la población del nivel  $\text{H}_2\text{O}(010)$  por debajo de 80 km.
- La constante de reacción de la relajación del  $\text{O}_2(1)$  por colisiones térmicas con  $\text{O}(^3P)$  afecta también a la población del nivel  $\text{H}_2\text{O}(010)$  y su efecto se solapa con el anterior.

La comparación entre las diferencias de NETL calculadas con el modelo de NETL y las medidas por ISAMS nos ha permitido extraer las siguientes conclusiones acerca de los procesos de excitación del modelo:

- El valor de la constante de acoplamiento entre el nivel  $\text{O}_2(1)$  y los niveles  $\text{H}_2\text{O}(0, n\nu_2, 0)$  que mejor reproduce las medidas de ISAMS es de  $n \times 1.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Este valor

está próximo al límite inferior de los que se dan en la bibliografía, que varían en un factor 10.

- Para poder explicar las medidas en el canal de presión modulada de ISAMS es necesario incluir la producción fotoquímica del  $O_2(1)$  a partir de la fotodisociación del  $O_3$ . La estimación de la eficiencia de esta producción se ve afectada por la incertidumbre en la constante de reacción de la termalización del  $O_2(1)$  por el  $O(^3P)$ .

Utilizando la constante de Breen y col. (1973) para este proceso ( $1.3 \times 10^{-12}(T/300) \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ ), obtenemos la mejor reproducción de las medidas de ISAMS con una eficiencia de 4 moléculas de  $O_2(1)$  por cada una de  $O_3$  fotodisociada.

Si usamos la constante de Shved y col. (1996), que consideramos muy discutible y es más de 1000 veces menor que la de Breen y col. (1973), el valor de la eficiencia deducido de las medidas es de 1.

Así pues, hemos puesto de manifiesto la presencia en la mesosfera de oxígeno molecular excitado en el nivel vibracional  $O_2(1)$ , lo cual supone un paso importante hacia la corroboración de un nuevo mecanismo de producción de  $O_3$  en la alta estratosfera y la baja mesosfera (Slanger y col., 1988).

Con estos parámetros de excitación, el modelo desarrollado explica las diferencias de NETL observadas en las medidas de ISAMS:

En el canal de presión modulada, al que contribuye únicamente la banda fundamental  $(010) \rightarrow (000)$ , el NETL se debe principalmente a:

- La absorción de radiación procedente de las capas inferiores de la atmósfera por parte del nivel  $H_2O(010)$ .
- La excitación del  $O_2(1)$  como consecuencia de la fotodisociación del  $O_3$  en las bandas de Hartley.

En el canal de banda ancha, además de la banda fundamental, contribuye de manera similar la banda "caliente",  $(020) \rightarrow (010)$ , por lo que se agrega un nuevo aspecto de NETL:

- La excitación del nivel  $\text{H}_2\text{O}(020)$  tras la relajación de los niveles superiores del  $\text{H}_2\text{O}$ , excitados por absorción de radiación solar en  $1.9 \mu\text{m}$  y, principalmente, en  $2.7 \mu\text{m}$ .

Asímismo, el modelo también explica las variaciones características de las diferencias de NETL con los parámetros atmosféricos:

- La fuerte relación de las diferencias de NETL medidas en los canales de presión modulada y de banda ancha con la temperatura cinética mesosférica se debe a la contribución del transporte radiativo a la excitación del nivel vibracional  $\text{H}_2\text{O}(010)$ , de mayor importancia relativa para temperaturas mesosféricas más bajas.
- La escasa dependencia de las diferencias de NETL con el ángulo cenital solar en ambos canales se justifica por la débil variación que tienen la fotodisociación del  $\text{O}_3$  en las bandas de Hartley y la absorción de radiación solar del  $\text{H}_2\text{O}$  en las bandas de  $2.7 \mu\text{m}$  con el ángulo cenital solar.

En conclusión, hemos sido capaces de entender los mecanismos que dan lugar a las emisiones de NETL en las bandas del  $\text{H}_2\text{O}$  en  $6.3 \mu\text{m}$ , lo cual nos ha permitido reproducir las medidas de ISAMS en los canales de presión modulada y de banda ancha.

Este trabajo tiene una importante aplicación pues, una vez entendidos estos mecanismos, es posible corregir las medidas del vapor de agua de ISAMS de los efectos de NETL. Debido a la dependencia con la temperatura de los mecanismos responsables del NETL del  $\text{H}_2\text{O}$  en  $6.3 \mu\text{m}$ , es necesario utilizar un esquema en el que se incluya el NETL en la inversión de modo directo, sin parametrizarlo. A partir del modelo de NETL, hemos desarrollado un algoritmo que permite obtener las poblaciones de los niveles del  $\text{H}_2\text{O}$  de manera suficientemente rápida como para incluirlo en el código de inversión de forma operacional y corregir el NETL de las radiancias antes de invertir las en concentraciones de vapor de agua.

Hemos incorporado este algoritmo de corrección del NETL al código de inversión de ISAMS y hemos analizado, de manera preliminar, su efecto sobre las concentraciones de vapor de agua obtenidas en los canales 10P y 10W. Los resultados obtenidos son:

- La corrección de NETL reduce notablemente las diferencias día-noche que aparecían en la concentración de  $H_2O$  medida en ambos canales, de manera tanto más importante cuanto mayor es la altura, de acuerdo con el comportamiento observado de los fenómenos de NETL observados en las medidas.
- Las diferencias que aún persisten se mantienen por debajo de un 20%, esto es, son del mismo orden que las imprecisiones de la propia inversión.

Este resultado es muy satisfactorio, pues se trata de la primera vez que una corrección directa de este tipo se aplica a la inversión de radiancias en concentraciones. Por lo tanto, este trabajo permite la obtención de concentraciones de vapor de agua en condiciones diurnas de manera más "exacta" y en un mayor intervalo de alturas, contribuyendo así a uno de los objetivos científicos de ISAMS: la obtención de medidas globales del vapor de agua en la mesosfera.

# CAPÍTULO 7

## Sugerencias para trabajos futuros.

A continuación mencionamos algunos aspectos que se podrían desarrollar en relación al trabajo presentado en esta memoria. Asimismo, proponemos posibles aplicaciones adicionales de este trabajo.

Entre los aspectos de este trabajo que podrían desarrollarse en futuros estudios destacamos:

(i) Extender la altura de los perfiles de radiancias. Esto requiere una mejora de:

- La calibración de las radiancias, fundamentalmente disminuyendo los errores debidos a la radiación espúria dependiente del apuntado.
- La inversión del vapor de agua, reduciendo los errores sistemáticos.
- Los errores en las medidas de la temperatura cinética.

(ii) Relativos a los procesos de excitación colisionales del modelo de NETL desarrollado señalamos:

- Mejorar la estimación de la producción fotoquímica del  $O_2(1)$  incluyendo su variación con la altura. Esto requiere la realización de modelos fotoquímicos que proporcionen las poblaciones de los niveles vibracionales y electrónicos del  $O_2$  resultantes de la fotodisociación del  $O_3$  en las bandas de Hartley. Asimismo, precisa de un importante esfuerzo de medidas de laboratorio para determinar los procesos de relajación de dichos niveles y sus constantes de reacción.
- Reducir las indeterminaciones en las constantes de reacción. Este aspecto precisa también de medidas de laboratorio en el área de la química-física. Por un lado, una confirmación de la estimación realizada en este trabajo sobre la constante de

acoplamiento entre el nivel  $O_2(1)$  y los  $H_2O(0,n\nu_2,0)$  y, por otro, medidas de la constante de reacción de la termalización del  $O_2(1)$  por el  $O(^3P)$  a temperaturas atmosféricas.

(iii) Por último, mejorar la corrección del NETL en la inversión de las radiancias del vapor de agua medidas por ISAMS. Para ello se podría avanzar en dos vías:

- Perfeccionar el algoritmo de NETL, dentro de las limitaciones debidas a la rapidez de cálculo requerida, incluyendo la dependencia con la temperatura de los términos de transporte radiativo.
- Realizar diagnósticos de los efectos del algoritmo de NETL sobre las concentraciones de vapor de agua obtenidas por ISAMS.

En cuanto a posibles aplicaciones de este trabajo, señalamos:

- El análisis de las medidas de emisión infrarroja en las bandas del vapor de agua realizadas por el instrumento CLAES (Cryogenic Limb Array Etalon Spectrometer), también a bordo de UARS. Estas medidas muy probablemente se encuentren afectadas de efectos de NETL.
- Por otra parte, la Agencia Espacial Europea (ESA) tiene previsto poner en órbita el satélite ENVISAT-1, uno de cuyos instrumentos es un espectrómetro de alta resolución que mide la emisión infrarroja en el limbo: MIPAS (Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding). Con MIPAS se pretende medir la concentración atmosférica entre 8 y 70 km de altura de una serie de gases, entre los que se encuentra el vapor de agua.

El modelo de NETL de este trabajo ya ha sido aplicado a una evaluación de los efectos de NETL en las inversión de las medidas que se pretenden realizar con MIPAS (López-Puertas y col., 1996a). El siguiente paso es diseñar un esquema de corrección de estos efectos similar al utilizado en este trabajo para ISAMS y, aprovechando la alta resolución espectral, proponer escenarios de medidas con objeto de dilucidar algunos aspectos de NETL no resueltos en este trabajo, como la desactivación colisional del  $O_2(1)$  por el  $O(^3P)$ .

- Finalmente, la agencia espacial NASA ha aprobado recientemente la misión TIMED (Thermosphere-Ionosphere-Mesosphere Energetics and Dynamics), que incluye el instrumento SABER (Sounding of the Atmosphere using Broadband Emission Radiometry), un radiómetro de banda ancha entre cuyos objetivos se encuentra determinar la concentración de vapor de agua entre 20 y 90 km a partir de las medidas de la emisión infrarroja en  $6.3 \mu\text{m}$ . Para deducir la concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  en este intervalo de alturas es necesario, indudablemente, incluir los fenómenos de NETL.



# APÉNDICE A

## Formalismo del No Equilibrio Termodinámico Local

Presentamos a continuación un breve resumen de la formulación del No Equilibrio Termodinámico Local que utilizamos para plantear el sistema de ecuaciones que resolvemos en el modelo del Capítulo 3.

### A.1 Planteamiento de las ecuaciones.

Antes de plantear el problema teórico, hay que mencionar la aproximación de atmósfera “plano-paralela” que se adopta en los estudios radiativos en atmósferas planetarias y que consiste en (Andrews y col., 1987): (i) despreciar la curvatura de las superficies de nivel; (ii) suponer que las propiedades del medio y del campo de radiación sólo dependen de la coordenada vertical.

La ecuación de transporte radiativo describe la variación macroscópica que sufre la radiación monocromática de intensidad  $I_{\nu}$  [ $erg\ cm^{-2}\ s^{-1}\ sr^{-1}\ (cm^{-1})^{-1}$ ] al atravesar una capa de la atmósfera  $dz$  [ $cm$ ] en una dirección inclinada un ángulo  $\theta$  [ $rad$ ] con la vertical. Para una atmósfera plano-paralela, toma la forma (Goody y Yung, 1989):

$$\cos \theta \frac{dI_{\nu}(\theta, z)}{dz} = -\alpha_{\nu}(z) [I_{\nu}(\theta, z) - J_{\nu}(z)]; \quad (A.1)$$

donde la extinción viene representada por el coeficiente de absorción  $\alpha_{\nu}(z)$ . Esto es debido a que en las longitudes de onda del infrarrojo se puede prescindir de los fenómenos de dispersión (“scattering”) en la atmósfera terrestre. Además, en ausencia de “scattering” podemos suponer que tanto la absorción como la función fuente son isótropas.

En condiciones de equilibrio termodinámico el coeficiente de absorción depende únicamente de la temperatura y de propiedades moleculares internas, mientras que la función fuente  $J_{\nu}(z)$  viene dada, según la ley de Kirchoff, por la función de Planck a la temperatura  $T$ . En este caso la ecuación de transporte es fácilmente resoluble. No obstante, en general, tanto el coeficiente de absorción como la función fuente dependen del campo de radiación. Hay que tener en cuenta, por tanto, la interacción entre

radiación y materia a nivel microscópico, para lo cual introducimos las ecuaciones de equilibrio estadístico.

Desde este punto de vista, planteamos la ecuación de transporte en forma microscópica para una transición entre los niveles de excitación molecular  $u$  y  $l$ :

$$\cos \theta \frac{dI_{\bar{\nu}}(\theta, z)}{dz} = [n_u(z)A_{u,l}\psi_{\bar{\nu}} - (n_l(z)B_{l,u}\phi_{\bar{\nu}} - n_u(z)B_{u,l}\psi_{\bar{\nu}})I_{\bar{\nu}}] \frac{hc\bar{\nu}}{4\pi}. \quad (\text{A.2})$$

En esta formulación, el coeficiente de absorción y la función fuente se expresan en función de nuevas incógnitas: las poblaciones de los niveles superior e inferior de la transición,  $n_u(z)$  y  $n_l(z)$  respectivamente, expresadas en función del número de onda  $\bar{\nu}$ , que es el inverso de la longitud de onda,  $\lambda$ ,

$$\alpha_{\bar{\nu}}(z) = \frac{1}{4\pi} n_l(z)B_{l,u} \phi_{\bar{\nu}} hc\bar{\nu} \left[ 1 - \frac{g_l n_u(z)}{g_u n_l(z)} \right]; \quad (\text{A.3})$$

$$J_{\bar{\nu}}(z) = 2hc^2\bar{\nu}^3 \left[ \frac{g_u n_l(z)}{g_l n_u(z)} - 1 \right]^{-1} \frac{\psi_{\bar{\nu}}}{\phi_{\bar{\nu}}}. \quad (\text{A.4})$$

$B_{l,u}$  es el coeficiente de Einstein para la absorción en la transición energética,  $g_l$  y  $g_u$  son las degeneraciones estadísticas de los niveles correspondientes y  $\phi_{\bar{\nu}}$  y  $\psi_{\bar{\nu}}$  son las funciones de redistribución de la energía dentro del perfil de línea para emisión y absorción respectivamente. Podemos considerar que  $\phi_{\bar{\nu}} = \psi_{\bar{\nu}}$  (Goody y Yung, 1989).

Si además tenemos en cuenta que la población del nivel superior es suficientemente insignificante respecto de la del inferior para poder despreciar la emisión estimulada frente a la absorción y la emisión espontánea de radiación, el coeficiente de absorción y la función fuente quedan de la forma:

$$\alpha_{\bar{\nu}}(z) = \frac{1}{4\pi} n_l(z)B_{l,u} \phi_{\bar{\nu}} hc\bar{\nu}; \quad (\text{A.5})$$

$$J_{\bar{\nu}}(z) = 2hc^2\bar{\nu}^3 \frac{g_l n_u(z)}{g_u n_l(z)}. \quad (\text{A.6})$$

Consideramos también que las bandas son suficientemente estrechas para suponer que  $J_{\bar{\nu}}(z) = J_{\bar{\nu}_0}(z)$ , donde  $\bar{\nu}_0$  es el número de onda del centro de la banda (Houghton, 1986).

Aunque hemos visto que la atmósfera no está en equilibrio termodinámico, puesto que no es un sistema aislado, hablamos de Equilibrio Termodinámico Local (ETL) en una altura dada en el caso en que sea posible caracterizar la población de los niveles

a partir de las distribuciones estadísticas del equilibrio correspondientes a los valores locales de la concentración y la temperatura. Goody y Yung (1989) demuestran que en cualquier atmósfera planetaria la distribución de equilibrio de Maxwell es válida para los estados traslacionales. Debido a la diferencia entre la energía característica de las transiciones rotacionales y las vibracionales, podemos suponer que las poblaciones de estos niveles siguen distribuciones independientes. Goody y Yung (1989) consideran válida para la media atmósfera de los planetas interiores la asunción de equilibrio termodinámico local entre todos los niveles rotacionales asociados a una transición vibracional, de manera que las poblaciones rotacionales se van a distribuir siguiendo la función de Boltzmann para una temperatura común. Por tanto, sólo queda calcular las poblaciones de los niveles vibracionales, que no se puede afirmar que estén en equilibrio en la atmósfera.

Las poblaciones de los niveles vibracionales son resultado de la competencia entre los procesos colisionales, que determinan una población de equilibrio de Boltzmann, y los procesos radiativos, dependientes directamente del campo de radiación, el cual, generalmente, no está en equilibrio. En el caso de que dominen estos últimos, se producirá de forma general una separación del equilibrio que llamamos NETL (No Equilibrio Termodinámico Local). No obstante, como veremos más adelante, es posible que se produzca una situación de ETL aún cuando dominen las colisiones, siempre que estas se produzcan con un nivel que ya esté separado del ETL. Asimismo, otra situación de NETL puede ser ocasionada por procesos fotoquímicos de producción que den lugar a una población que no siga la distribución de Boltzmann del ETL. Es necesario entonces calcular las poblaciones de los niveles vibracionales teniendo en cuenta los procesos colisionales y los radiativos.

Para conocer las poblaciones de los niveles vibracionales recurrimos a las ecuaciones de equilibrio estadístico, también llamadas de continuidad. Primeramente vamos a plantear el caso sencillo en el que sólo existen dos niveles conectados por una transición radiativa. Posteriormente extenderemos los resultados al caso general de múltiples niveles conectados por distintas transiciones.

## A.2 Modelo de dos niveles y una transición.

En este caso consideramos una transición vibro-rotacional entre dos niveles de una misma molécula: un nivel excitado  $u$  y el nivel base  $l$  (aunque el formalismo que

describimos es equivalente para el caso en que  $l$  sea otro nivel de menor excitación que  $u$  y de población conocida). Hemos de tener en cuenta siempre los procesos radiativos y colisionales que se puedan producir entre ambos niveles.

Los procesos radiativos vienen expresados en función de unas constantes que sólo dependen de los parámetros mecanico-cuánticos de la transición: los coeficientes de Einstein para la absorción ( $B_{l,u}$ ), la emisión espontánea ( $A_{u,l}$ ) y la emisión inducida ( $B_{u,l}$ ).

La tasa de absorción es el número de fotones absorbidos del campo de radiación por unidad de tiempo y volumen, y viene dada por  $B_{l,u}n_l(z)\bar{I}$ . De manera análoga las tasas de emisión espontánea e inducida son el número de fotones emitidos (espontáneamente o no) por unidad de tiempo y volumen, y se expresan como  $A_{u,l}n_u(z)$  y  $B_{u,l}n_u(z)\bar{I}$  respectivamente.

Las poblaciones de los niveles  $n_u$  y  $n_l$  también están afectadas por procesos colisionales. Consideramos un proceso colisional en el que se intercambie energía vibracional con una molécula del medio  $n$ :



Si la molécula  $n$  recibe energía vibracional, se trata de una colisión vibracional: V-V. Si la molécula  $n$  sólo recibe energía cinética, la colisión es térmica: V-T. El número de colisiones por unidad de tiempo y de volumen que desexcitan el nivel vibracional  $u$  viene dado por  $p_{u,l}^d(z)n_u(z)$ ; mientras que el número de colisiones por unidad de tiempo y de volumen que lo excitan a partir de la energía del medio es  $p_{u,l}^i(z)n_l(z)$ .

Los coeficientes colisionales  $p_{u,l}^d(z)$  y  $p_{u,l}^i(z)$  son proporcionales a la densidad de moléculas colisionantes  $n(z)$ , directamente relacionada con la presión, y a las constantes de reacción directa e inversa del proceso colisional A.7 ( $k_{u,l}^d$  y  $k_{u,l}^i$ ), que son a su vez función de la frecuencia de colisiones moleculares y de la efectividad de éstas para la conversión de energía. En lo sucesivo, representaremos las producciones colisionales del nivel  $u$  como  $P_u(z) = p_{u,l}^i(z) \times n_l(z)$ , mientras que las pérdidas colisionales específicas (por cada molécula excitada) vendrán dadas por:  $l_u(z) = p_{u,l}^d(z)$

En el equilibrio podemos aplicar el principio de balance detallado utilizando las poblaciones que describe la ley de Boltzmann. Igualando por tanto el número de excitaciones y desexcitaciones colisionales, obtenemos la relación entre ambos coeficientes

colisionales:

$$\frac{p_{u,l}^i}{p_{u,l}^d} = \left[ \frac{n_u}{n_l} \right]_{ETL} = \frac{g_u}{g_l} \exp \left( -\frac{hc \bar{\nu}_{u,l}}{k T} \right). \quad (\text{A.8})$$

A pesar de que para las poblaciones alejadas del ETL no es aplicable la distribución de Boltzmann, podremos seguir utilizando esa misma expresión en condiciones de NETL, sustituyendo la temperatura cinética  $T$  por una distinta que defina la población vibracional. Hablaremos entonces de temperatura vibracional  $T_v$ .

Teniendo en cuenta los procesos radiativos y colisionales que pueblan y despueblan el nivel  $u$ , planteamos la ecuación de equilibrio estadístico:

$$\left[ p_{u,l}^d(z) + A_{u,l} + B_{u,l} \bar{I} \right] n_u(z) = \left[ p_{u,l}^i(z) + B_{l,u} \bar{I} \right] n_l(z). \quad (\text{A.9})$$

Los términos radiativos se suelen agrupar definiendo la divergencia de flujo  $H$  [ $\text{erg s}^{-1} \text{cm}^{-3}$ ]. Ésta representa la velocidad a la que la unidad de volumen de la atmósfera gana energía neta del campo de radiación a partir del flujo radiativo  $F(z)$  a una altura  $z$  y un ángulo sólido  $\Omega$ :

$$H(z) = -\frac{dF(z)}{dz} = \int_{\Delta\Omega} \int_{\Delta\bar{\nu}} \alpha_{\bar{\nu}}(z) [I_{\bar{\nu}}(\theta, z) - J_{\bar{\nu}}(z)] d\bar{\nu} d\Omega. \quad (\text{A.10})$$

Despreciando la emisión inducida e introduciendo  $\alpha_{\bar{\nu}}(z)$  y  $J_{\bar{\nu}}(z)$  de (A.5) y (A.6), queda para la transición ( $u \rightarrow l$ ) la ecuación de equilibrio estadístico:

$$l_u(z) n_u(z) = P_u(z) + \frac{H(z)}{hc \bar{\nu}_{u,l}}. \quad (\text{A.11})$$

Ahora las incógnitas son la población del nivel excitado  $n_u(z)$  y la divergencia de flujo  $H(z)$ , que comprende todos los procesos radiativos. Esta ecuación de continuidad (A.11) debe resolverse conjuntamente con la ecuación de transporte (A.1).

Para resolver este sistema de ecuaciones se han desarrollado diversos métodos. Desde los estudios de Curtis (1956) y Curtis y Goody (1956), se siguen varias formulaciones. Hay quienes plantean el problema en términos de la probabilidad de escape de fotones (Dickinson, 1972) y quienes lo hacen en términos de flujo, integrando en ángulo sólido la ecuación de transporte. Dentro de esta última tendencia se enmarca la formulación de la matriz de Curtis (Williams, 1971; Houghton, 1986), que ha sido ampliamente utilizada en los últimos años. López-Puertas y col. (1986a) generalizaron el método de la matriz de Curtis para incluir procesos colisionales V-V. Desde esa fecha varias mejoras se han desarrollado a lo largo del tiempo (glosadas por López-Valverde,

1990). Este último formalismo es el que vamos a seguir en este trabajo. El método resuelve simultáneamente las ecuaciones de transporte y continuidad. Para ello recurre a la parametrización de la ecuación de transporte, lo cual permite un cálculo consistente de los flujos verticales de radiación en los dos sentidos (saliente y entrante) y conocer el calentamiento radiativo a partir de la diferencia de ambos. Además, este formalismo permite la resolución del sistema mediante inversión matricial.

Siguiendo esta formulación de Curtis, se sustituye en la ecuación de continuidad la población del nivel excitado  $n_u$  por la función fuente  $J$  de la transición. Esto es posible porque según (A.6)  $J$  depende de  $n_u$  y de  $n_l$ . La población del nivel inferior  $n_l$  es conocida en este caso: la del nivel base de la molécula prácticamente coincide con la concentración total de la molécula porque las poblaciones de los niveles vibracionales excitados son prácticamente despreciables en comparación con la del nivel base. Reescribiendo para una capa atmosférica  $i$  la ecuación de equilibrio estadístico (A.11) en términos de la función fuente  $J_i$ , queda:

$$J_i = B_i + \mathcal{E}_i H_i. \quad (\text{A.12})$$

El primer término del segundo miembro es el que da cuenta de las colisiones y se trata en realidad (usando A.8) de la función de Planck para la capa  $i$ :

$$B_i = 2hc^2 \bar{\nu}_{u,l}^3 \frac{g_l}{g_u} \frac{P_u(z)}{l_u(z)n_l(z)}. \quad (\text{A.13})$$

El segundo término engloba la contribución de los procesos radiativos, en el que  $\mathcal{E}_i$  viene dado por:

$$\mathcal{E}_i = 2c\bar{\nu}_{u,l}^2 \frac{g_l}{g_u} \frac{1}{l_u(z)n_l(z)}. \quad (\text{A.14})$$

Por su parte, la ecuación de transporte radiativo se puede expresar ahora de la forma:

$$H_i = \sum_j C_{i,j} J_j + \Upsilon_i; \quad (\text{A.15})$$

donde  $C_{i,j}$  es el elemento de la llamada matriz de Curtis que representa la contribución radiativa de la capa  $j$  al calentamiento de la capa  $i$ , y  $\Upsilon_i$  es el término que incluye el posible calentamiento de la capa  $i$  debido a la radiación proveniente de fuera de los límites del modelo (bien sea radiación solar o emitida por la superficie del planeta o por regiones atmosféricas inferiores).

De esta manera, la divergencia de flujo  $H_i$ , que expresa la energía neta absorbida por la atmósfera por intercambio radiativo, coincide con el calentamiento radiativo de la capa  $i$ .

Aplicando estas ecuaciones a toda la atmósfera, obtenemos dos ecuaciones vectoriales que se pueden escribir mediante:

$$\mathbf{J} = \mathbf{B} + \tilde{\mathcal{E}}\mathbf{H} \quad (\text{A.16})$$

$$\mathbf{H} = \tilde{\mathcal{C}}\mathbf{J} + \Upsilon. \quad (\text{A.17})$$

### A.3 Modelo de niveles múltiples.

Planteamos ahora el caso en que un nivel  $u$  puede emitir en más de una banda espectral, desexcitándose a más de un nivel inferior. Así mismo, un nivel determinado puede absorber fotones de distinta frecuencia espectral (distinto número de onda  $\bar{\nu}$ ) dando lugar a varios niveles excitados. De este modo, habrá que tener en cuenta que cuando nos encontremos con transiciones no fundamentales (también llamadas “bandas calientes”), que son aquellas cuyo nivel inferior no es el nivel base, tendremos varias posibilidades de representar la población del nivel superior con una función fuente, según la transición que se considere y el nivel inferior escogido.

Vamos a considerar la ecuación de equilibrio estadístico simultáneamente para todos los niveles de energía implicados, incluyendo todas las contribuciones colisionales y radiativas.

Las producciones colisionales que intervienen en la expresión (A.13) se pueden desdoblar ahora en dos términos:

$$P_u = P_{u,u_l} + \sum_{v \neq u} p_{u,v}^i n_v. \quad (\text{A.18})$$

El término  $P_{u,u_l}$  se refiere a las colisiones con moléculas que están en el nivel vibracional base  $u_l$ , mientras que el segundo término  $p_{u,v}^i n_v$  engloba las colisiones con moléculas excitadas en el nivel  $v$ , sumadas para todos los niveles  $v$  que contribuyen a la población del nivel  $u$ .

Incluyendo (A.18) en la Ecuación A.12 obtenemos ahora una ecuación de equilibrio

estadístico para cada nivel  $u$  que, escrita para una altura atmosférica  $i$ , tiene la forma:

$$J(u) = B(u, u_l) + \mathcal{E}(u, u_l)H(u, u_l) + \sum_v A(u, v)J(v) + \sum_w \mathcal{E}(u, w)H(u, w); \quad (\text{A.19})$$

donde:

$$B(u, u_l) = 2hc^2\bar{\nu}^3(u, u_l) \frac{g(u_l)}{g(u)} \frac{P(u, u_l)}{l(u)n(u_l)}; \quad (\text{A.20})$$

$$A(u, v) = \frac{p^i(u, v)n(v_l)}{l(u)n(u_l)} \left( \frac{\bar{\nu}(u, u_l)}{\bar{\nu}(v, v_l)} \right)^3 \frac{g(u_l)}{g(u)} \frac{g(v)}{g(v_l)}; \quad (\text{A.21})$$

$$\mathcal{E}(u, w) = 2c\bar{\nu}^2(u, u_l) \frac{g(u_l)}{g(u)} \frac{\bar{\nu}(u, u_l)}{\bar{\nu}(u, w)} \frac{1}{l(u)n(u_l)}. \quad (\text{A.22})$$

Los dos primeros términos del segundo miembro son similares a los que aparecían en el caso anterior y dan cuenta de las interacciones colisionales y radiativas respectivamente entre el nivel excitado  $u$  y el nivel base  $u_l$ . De los dos términos adicionales, el tercero considera las interacciones colisionales entre cada nivel excitado  $u$  y todos los demás niveles excitados  $v$  del modelo. El cuarto término es el que tiene en cuenta las interacciones radiativas, y será de signo positivo si la energía del nivel  $u$  es mayor que la del nivel  $w$  y de signo negativo en caso contrario.

Esta ecuación es una generalización de la que hemos obtenido para el caso de dos niveles y una transición (A.12). En el caso anterior la separación del equilibrio estaba causada por el predominio de procesos radiativos sobre los colisionales. En este caso es posible encontrar una situación en la cual las colisiones sean dominantes pero no conduzcan a la población de equilibrio de Boltzmann, puesto que tengan lugar con otros niveles excitados que estén fuera del equilibrio. Esto queda contemplado por el tercer término del segundo miembro de la Ecuación A.19.

Podemos expresar esta ecuación en forma vectorial:

$$\mathbf{J}(u) = \mathbf{B}(u, u_l) + \tilde{\mathcal{E}}(u, u_l)\mathbf{H}(u, u_l) + \sum_v \tilde{A}(u, v)\mathbf{J}(v) + \sum_v \tilde{\mathcal{E}}(u, v)\mathbf{H}(u, v); \quad (\text{A.23})$$

siendo  $\tilde{\mathcal{E}}(u, v)$  y  $\tilde{A}(u, v)$  matrices diagonales que, como hemos visto, representan respectivamente la absorción/emisión total de fotones del campo de radiación y las colisiones con otras moléculas en la capa atmosférica considerada.

De manera análoga, la ecuación de transporte radiativo se plantea para cada una de las transiciones  $(u, v)$  que se consideren y tiene la forma:

$$\mathbf{H}(u, v) = \tilde{C}(u, v)\mathbf{J}(u, v) + \mathbf{Y}(u, v). \quad (\text{A.24})$$



En este caso no es posible interpretar la divergencia de flujo  $H$  para cada banda considerada como calentamiento radiativo de la atmósfera, puesto que la energía neta absorbida en una capa atmosférica por intercambio radiativo con otras capas o con los límites exteriores del modelo no siempre se termalizará. Como hemos visto, es posible que sea transferida colisionalmente a otros niveles vibracionales, en los que podrá ser convertida en energía térmica, o bien ser emitida.

#### A.4 Resolución del sistema de ecuaciones.

Tras plantear todas las ecuaciones, nos encontramos con un sistema en el que las incógnitas son la función fuente de cada nivel y las divergencias de flujo de cada transición, y que consta de tantas ecuaciones de equilibrio estadístico como niveles tengamos y tantas ecuaciones de transporte radiativo como transiciones consideremos.

Hay que tener en cuenta que en ocasiones pueden aparecer no-linealidades. Cuando las transiciones consideradas sean de bandas no fundamentales o "calientes" la población del nivel base  $u_l$  debe conocerse a priori. En estos casos utilizamos un valor inicial de partida y posteriormente realizamos una iteración.

El sistema de ecuaciones es fácilmente resoluble por inversión de matrices una vez que se calculan las matrices de Curtis. En el Apartado 3.2 detallamos el cálculo de las matrices de Curtis que hemos realizado en este trabajo.

## Bibliografía

- ALEXANDER, J. A. F., J. T. HOUGHTON, y W. B. McKNIGHT, "Collisional relaxation from the  $\nu_3$  vibration of  $\text{CO}_2$ ", *J. Phys. B., Series 2*, **1**, 1225–1226, 1968.
- ALLEN, M., Y. L. YUNG, y J. W. WATERS, "Vertical transport and photochemistry in the terrestrial mesosphere and lower thermosphere (50–120 km)", *J. Geophys. Res.*, **86**, 3617–3627, 1981.
- AMIMOTO, S. T., A. F. FORCE, J. R. WIESENFELD, y R. H. YOUNG, "Direct observation of  $\text{O}(^3P_j)$  in the photolysis of  $\text{O}_3$  at 248 nm", *J. Chem. Phys.*, **73**, 1244–1247, 1980.
- ANDERSON, G. P., S. A. CLOUGH, F. X. KNEIZYS, J. H. CHETWYND, y E. P. SHETTLE, "AFGL Atmospheric Constituent Profiles (0–120 km)", *AFGL Tech. Rep. AFGL-TR-86-0110*, Air Force Geophys. Lab., Hanscom AFB, Mass., 1986.
- ANDREWS, D. G., J. R. HOLTON y C. B. LEOVY, "*Middle Atmosphere Dynamics*", Academic Press, Orlando, 1987.
- AUSTIN, J., R. C. PALLISTER, J. A. PYLE, A. F. TUCK, y A. M. ZAVODY, "Photochemical model comparison with LIMS observations in a stratospheric trajectory coordinate system", *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, **113**, 361–392, 1987.
- BARATH, F. T., M. C. CHAVEZ, R. E. COFIELD, D. A. FLOWER, M. A. FRERKING, M. B. GRAM, W. M. HARRIS, J. R. HOLDEN, R. F. JARNOT, W. G. KLOEZEMAN, G. J. KLOSE, G. K. LAU, M. S. LOO, B. J. MADDISON, R. J. MATTAUCH, R. P. McKINNEY, G. E. PECKHAM, H. M. PICKETT, G. SIEBES, F. S. SOLTIS, R. A. SUTTIE, J. A. TARSALA, J. W. WATERS, y W. J. WILSON, "The upper atmosphere research satellite microwave limb sounder instrument", *J. Geophys. Res.*, **98**, 10751–10762, 1993.
- BASS, H. E., "Vibrational relaxation in  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  mixtures", *J. Chem. Phys.*, **58**, 4783–4786, 1973.

- BASS, H. E., y F. D. SHIELDS, "Vibrational relaxation and sound absorption in O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O mixtures", *J. Acoust. Soc. Amer.*, **56**, 856-859, 1974.
- BASS, H. E., R. G. KEATON, y D. WILLIAMS, "Vibrational and rotational relaxation in mixtures of water vapor and oxygen", *J. Acoust. Soc. Amer.*, **60**, 74-77, 1976.
- BATES, D. R., y M. NICOLET, "The photochemistry of atmospheric water vapour", *J. Geophys. Res.*, **55**, 301-327, 1950.
- BATES, D. R., y M. NICOLET, "Atmospheric hydrogen", *Planet. Space. Sci.*, **13**, 905-909, 1965.
- BAUER, H. J., y H. ROESLER, "Relaxation of vibrational degrees of freedom in binary mixtures of diatomic gases", en *Molecular Relaxation Processes*, pp. 245-252, Academic Press, New York, 1966.
- BEVILACQUA, R. M., J. J. OLIVERO, P. R. SCHWARTZ, C. J. GIBBINS, J. M. BOLOGNA, y D. L. THACKER, "An observational study of water vapor in the mid-latitude mesosphere using ground-based microwave techniques", *J. Geophys. Res.*, **88**, 8523-8534, 1983.
- BEVILACQUA, R. M., W. J. WILSON, y P. R. SCHWARTZ, "Measurements of Mesospheric Water Vapor in 1984 and 1985: Results and Implications for Middle Atmospheric Transport", *J. Geophys. Res.*, **92**, 6679-6690, 1987.
- BEVILACQUA, R. M., J. J. OLIVERO, y C. L. CROSKY, "Mesospheric water vapour measurements from Penn state: Monthly mean observations (1984-1987)", *J. Geophys. Res.*, **94**, 12807-12818, 1989.
- BEVILACQUA, R. M., D. F. STROBEL, M. E. SUMMERS, J. J. OLIVERO, y M. ALLEN, "The Seasonal Variation of Water Vapor and Ozone in the Upper Mesosphere: Implications for Vertical Transport and Ozone Photochemistry", *J. Geophys. Res.*, **95**, 883-893, 1990.
- BEVILACQUA, R. M., P. R. SCHWARTZ, T. A. PAULS, W. B. WALTMAN, y D. L. THACKER, "Ground-based monitoring of water vapor in the middle atmosphere: The NRL water vapor mm-wave spectrometer", en *SPIE proceedings on Remote Sensing of Atmospheric Chemistry*, Soc. for Photo-Opt. Instrum. Eng., Washington, D.C., 1991.

- BOERING, K. A., E. J. HINTSA, S. C. WOFYSY, J. G. ANDERSON, B. C. DAUBE Jr., A. E. DESSLER, M. LOEWENSTEIN, M. P. McCORMICK, J. R. PODOLSKE, E. M. WEINSTOCK, y G. K. YUE, "Measurements of stratospheric carbon dioxide and water vapor at northern latitudes: Implications for troposphere-to-stratosphere transport", *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 2737-2740, 1995.
- BRASSEUR, G., y S. SOLOMON, "Aeronomy of the Middle Atmosphere", 2nd ed., D. Reidel Publishing Co., Norwell, Mass., 1986.
- BREEN, J. E., R. B. QUY, y G. P. GLASS, "Vibrational relaxation of O<sub>2</sub> in the presence of atomic oxygen", *J. Chem. Phys.*, **59**, 556-557, 1973.
- BREWER, A. W., "Evidence for a world circulation provided by measurements of helium and water vapour distribution in the stratosphere", *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, **75**, 351-363, 1949.
- BROCK, J. C., y R. T. WATSON, "Ozone photolysis: determinations of the O(<sup>3</sup>P) quantum yield at 260 nm", *Chem. Phys. Lett.*, **71**, 371-375, 1980.
- CARR, E. S., R. S. HARWOOD, P. W. MOTE, G. E. PECKHAM, R. A. SUTTIE, W. A. LAHOZ, A. O'NEILL, L. FROIDEVAUX, R. F. JARNOT, W. G. READ, J. W. WATERS, y R. SWINBANK, "Tropical stratospheric water vapor measured by the microwave limb sounder (MLS)", *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 691-694, 1995.
- CONNOR, B. J., y C. D. RODGERS, "Optimal estimation, onion peeling, and a combination of the two", en *RSRM '87: Advances in Remote Sensing Retrieval Methods*, editado por A. Deepak, H. E. Fleming, y J. S. Theon, pp. 271-281, A. Deepak, Hampton, VA, 1989.
- CURTIS, A. R., "The computation of radiative heating rates in the atmosphere", *Proc. Roy. Soc. London A*, **236**, 156-159, 1956.
- CURTIS, A. R., y R. M. GOODY, "Thermal radiation in the upper atmosphere", *Proc. Roy. Soc. London A*, **236**, 193-206, 1956.
- CURTIS, P. D., "Measurement of the temperature in the upper atmosphere using satellite techniques", D. Phil. Thesis, Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics, Clarendon Laboratory, University of Oxford, Oxford, , 1974.

- DANIELSEN, E. F., "A dehydration mechanism for the stratosphere", *Geophys. Res. Lett.*, **9**, 605–608, 1982.
- DANIELSEN, E. F., "In situ Evidence of Rapid, Vertical, Irreversible Transport of Lower Tropospheric Air Into the Lower Tropical Stratosphere by Convective Cloud Turrets and by Larger-Scale Upwelling in Tropical Cyclones", *J. Geophys. Res.*, **98**, 8665–8681, 1993.
- DESSLER, A. E., E. J. HINTSA, E. M. WEINSTOCK, J. G. ANDERSON, y K. R. CHAN, "Mechanisms controlling water vapor in the lower stratosphere: 'A tale of two stratospheres'", *J. Geophys. Res.*, **100**, 23167–23172, 1995.
- DICKINSON, R. E., "Infrared radiative heating and cooling in the venusian mesosphere. I: Global mean radiative equilibrium", *J. Atmos. Sci.*, **29**, 1531–1556, 1972.
- DOBSON, G. M. B., A. W. BREWER, y B. M. CWILONG, "Meteorology of the lower stratosphere", *Proc. Roy. Soc. London A*, **185**, 144–175, 1946.
- DOUGLASS, A. R. y J. L. STANFORD, "A model of the Antarctic sink for stratospheric water vapour", *J. Geophys. Res.*, **87**, 5001–5008, 1982.
- DRUMMOND, J. R., J. T. HOUGHTON, G. D. PESKETT, C. D. RODGERS, M. J. WALE, J. WHITNEY, y E. J. WILLIAMSON, "The stratospheric and mesospheric sounder on Nimbus 7", *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.*, **A296**, 219–241, 1980.
- DRUMMOND J. R., y C. T. MUTLOW, "Satellite measurements of the H<sub>2</sub>O fluorescence in the mesosphere", *Nature*, **294**, 431–432, 1981.
- DUDHIA, A., "Fast forward model - users' guide", SW261, ISAMS project office, Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics, Clarendon Laboratory, University of Oxford, Oxford, , 1990a.
- DUDHIA, A., "ISAMS temperature/pressure retrieval", SW272, ISAMS project office, Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics, Clarendon Laboratory, University of Oxford, Oxford, , 1990b.
- DUDHIA, A., "ISAMS forward model - theory", SW251, ISAMS project office, Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics, Clarendon Laboratory, University of Oxford, Oxford, , 1991.

- DUDHIA, A., y LIVESEY, N., "Validation of temperature measurements from the improved stratospheric and mesospheric sounder", *J. Geophys. Res.*, **101**, 9795–9809, 1996.
- ECHLE, G., H. OELHAF, y A. WEGNER, "Measurements of atmospheric parameters with MIPAS", *ESA CR-P-3612 Ref. Report*, 1992.
- EDWARDS, D. P., "GENLN2: A general line-by-line atmospheric transmittance and radiance model. Version 3.0. Description and users guide", *NCAR Technical Note TN-367+STR*, Natl. Cent. for Atmos. Res., Boulder, Colo., 1992.
- EDWARDS, D. P., M. LÓPEZ-PUERTAS, y M. A. LÓPEZ-VALVERDE, "Non-LTE studies of the 15- $\mu\text{m}$  bands of  $\text{CO}_2$  for atmospheric remote sensing", *J. Geophys. Res.*, **98**, 14955–14977, 1993.
- EDWARDS, D. P., M. LÓPEZ-PUERTAS, y M. G. MLYNCZAK, "Non-Local Thermodynamic Equilibrium Limb Radiance from  $\text{O}_3$  and  $\text{CO}_2$  in the 9–11  $\mu\text{m}$  Spectral Region", *J. Quant. Spec. Radiat. Transfer*, **52**, 389–407, 1994.
- EDWARDS, D. P., J. B. KUMER, M. LÓPEZ-PUERTAS, M. G. MLYNCZAK, J. C. GILLE, A. GOPALAN, y A. ROCHE, "Non-local thermodynamic equilibrium limb radiance near 10  $\mu\text{m}$  as measured by CLAES", *J. Geophys. Res.*, (en prensa), 1996.
- EHHALT, D. H., "In situ measurements of stratospheric trace gases", *Revs. Geophys. Sp. Phys.*, **16**, 217–224, 1978.
- EHHALT, D. H., "In situ observations", *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.*, **A296**, 175–189, 1980.
- ELLSAESSER, H. W., J. E. HARRIES, D. KLEY, y R. PENNDORF, "Stratospheric  $\text{H}_2\text{O}$ ", *Planet. Space. Sci.*, **28**, 827–835, 1980.
- ELLSAESSER, H. W., "Stratospheric water vapour", *J. Geophys. Res.*, **88**, 3897–3906, 1983.
- Equipo Científico de ISAMS, "Data processing software users' guide", SW270, ISAMS project office, Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics, Clarendon Laboratory, University of Oxford, Oxford, , 1993.
- FAIRCHILD, C. E., E. J., STONE, y G. M. LAWRENCE, "Photofragment spec-

- troscopy of ozone in the uv region 270–310 nm and at 600 nm”, *J. Chem. Phys.*, **69**, 3632–3688, 1978.
- FINZI, J., F. E. HOVIS, V. N. PANFILOV, P. HESS, y C. B. MOORE, “Vibrational relaxation of water vapor”, *J. Chem. Phys.*, **67**, 4053–4061, 1977.
- FLEMING, E. L., S. CHANDRA, J. J. BARNETT, y M. CORNEY, “Zonal mean temperature, pressure, zonal winds and geopotential heights as function of latitude”, *Adv. Space Res.*, **10**, (12)11–(12)59, 1990.
- GADSDEN, M., “A secular change in noctilucent cloud occurrence”, *J. Atmos. Terr. Phys.*, **52**, 247, 1990.
- GARCIA, R. R., y S. SOLOMON, “The effect of breaking gravity waves on the dynamics and chemical composition of the mesosphere and lower thermosphere”, *J. Geophys. Res.*, **90**, 3850–3868, 1985.
- GILLE, J. C., y F. B. HOUSE, “On the Inversion of Limb Radiance Measurements. I: Temperature and Thickness”, *J. Atmos. Sci.*, **28**, 1427–1442, 1971.
- GILLE, J. C., y J. M. RUSSELL III, “The limb infrared monitor of the stratosphere: Experiment description, performance and results”, *J. Geophys. Res.*, **89**, 5125–5140, 1984.
- GIRARD, A., J. BESSON, D. BRARD, J. LAURENT, M. P. LEMAITRE, C. LIPPENS, C. MULLER, J. VERCHEVAL, y M. ACKERMAN, “Global results of GRILLE spectrometer experiment on board Spacelab I”, *Planet. Space. Sci.*, **36**, 291–300, 1988.
- GOODY, R. M., y Y. L. YUNG, “*Atmospheric Radiation: Theoretical basis*”, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- GOSS-CUSTARD, M. “*Measurements of atmospheric water vapour by ISAMS*”, D. Phil. Thesis, Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics, Clarendon Laboratory, University of Oxford, Oxford, , 1994.
- GOSS-CUSTARD, M., J. J. REMEDIOS, A. LAMBERT, F. W. TAYLOR, C. D. RODGERS, M. LÓPEZ-PUERTAS, G. ZARAGOZA, M. R. GUNSON, M. R. SUTTIE, J. E. HARRIES, y J. M. RUSSELL III, “Measurements of water vapour

- distributions by the improved stratospheric and mesospheric sounder: Retrieval and validation", *J. Geophys. Res.*, **101**, 9907–9928, 1996.
- GUNSON, M. R., C. B. FARMER, R. H. NORTON, R. ZANDER, C. P. RINSLAND, J. H. SHAW, y B. -C. GAO, "Measurements of CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, CO, H<sub>2</sub>O and O<sub>3</sub> in the middle atmosphere by the Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy experiment on Spacelab 3", *J. Geophys. Res.*, **95**, 13867–13882, 1990.
- HANSEN, A. R., y G. D. ROBINSON, "Water vapor and methane in the upper stratosphere: an examination of some of the Nimbus 7 measurements", *J. Geophys. Res.*, **94**, 8474–8484, 1989.
- HARRIES, J. E., "The distribution of water vapour in the stratosphere", *Revs. Geophys. Sp. Phys.*, **14**, 565–75, 1976.
- HARRIES, J. E., "Spectroscopic observations of middle atmosphere composition", *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.*, **A296**, 161–173, 1980.
- HARRIES, J. E., J. M. RUSSELL III, A. F. TUCK, L. L. GORDLEY, P. PURCELL, K. STONE, R. M. BEVILACQUA, M. GUNSON, G. NEDOLUHA, y W. A. TRAUB, "Validation of measurements of water vapor from the Halogen Occultation Experiment (HALOE)", *J. Geophys. Res.*, **101**, 10205–10216, 1996.
- HERZBERG, G., "*Molecular Spectra & Molecular Structure. Volume II – Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*", Krieger Pub., Florida, 1991.
- HINTSA, E. J., E. M. WEINSTOCK, A. E. DESSLER, J. G. ANDERSON, M. LOEWENSTEIN, y J. R. PODOLSKE, "SPADE H<sub>2</sub>O measurements and the seasonal cycle of stratospheric H<sub>2</sub>O", *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 2559–2562, 1994.
- HOLTON, J. R., y M. R. SCHOEBERL, "The role of gravity wave generated advection and diffusion in transport of tracers in the mesosphere", *J. Geophys. Res.*, **93**, 11075–11082, 1988.
- HOUGHTON, J. T., "Absorption and emission by carbon-dioxide in the mesosphere", *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, **95**, 1–20, 1969.
- HOUGHTON, J. T., "*The Physics of the Atmospheres*", 2nd edition, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1986.



- IRIBARNE, J. V., y H. R. CHO, "Atmospheric Physics", D. Reidel Publishing Co., 1980.
- JACKSON, D. R., J. E. HARRIES, y J. M. RUSSELL III, "Seasonal variations in mid latitude mesospheric water vapour as observed by HALOE", *Adv. Space Res.*, (en prensa), 1996.
- JET PROPULSION LABORATORY, (JPL), "Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling", en *Evaluation 8, JPL-87-41, 196 pp.* NASA Panel for Data Evaluation, Jet Propul. Lab., Pasadena, Calif., 1987.
- JOHNSON, D. G., K. W. JUCKS, W. A. TRAUB, y K. V. CHANCE, "The Smithsonian stratospheric far-infrared spectrometer and data reduction system", *J. Geophys. Res.*, **100**, 3091-3106, 1995.
- JONES, D. G., J. D. LAMBERT, y J. L. STRETTON, "Vibrational relaxation in mixtures containing oxygen", *Proc. Phys. Soc.*, **86**, 857-860, 1965.
- JONES, R. L., J. A. PYLE, J. E. HARRIES, A. M. ZAVODY, J. M. RUSSELL III, y J. C. GILLE, "The water vapour budget of the stratosphere studied using LIMS and SAMS satellite data", *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, **112**, 1127-1143, 1986.
- KELLY, K. K., A. F. TUCK, D. M. MURPHY, M. H. PROFFITT, D. W. FAHEY, R. L. JONES, D. S. MCKENNA, M. LOEWENSTEIN, J. R. PODOLSKE, S. E. STRAHAN, G. V. FERRY, K. R. CHAN, J. F. VEDDER, G. L. GREGORY, W. D. HYPES, M. P. McCORMICK, E. V. BROWELL, y L. E. HEIDT, "Dehydration in the lower Antarctic stratosphere during late winter and early spring 1987", *J. Geophys. Res.*, **94**, 11317-11358, 1989.
- KELLY, K. K., A. F. TUCK, L. E. HEIDT, M. LOEWENSTEIN, J. R. PODOLSKE, S. E. STRAHAN, y J. F. VEDDER, "A comparison of ER-2 measurements of stratospheric water vapor between the 1987 Antarctic and 1989 Arctic missions", *Geophys. Res. Lett.*, **17**, 465-468, 1990.
- KELLY, K. K., M. H. PROFFITT, K. R. CHAN, M. LOEWENSTEIN, J. R. PODOLSKE, S. E. STRAHAN, J. C. WILSON, y D. KLEY, "Water Vapor and Cloud Water Measurements Over Darwin During the STEP 1987 Tropical Mission", *J. Geophys. Res.*, **98**, 8713-8724, 1993.

- KERRIDGE, B. J., y C. T. MUTLOW, "Departure from LTE of atmospheric emissions to be detected by ISAMS", SW250, ISAMS project office, Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics, Clarendon Laboratory, University of Oxford, Oxford, , 1988.
- KERRIDGE, B. J., y E. E. REMSBERG, "Evidence from the Limb Infrared Monitor of the Stratosphere for non-local thermodynamic equilibrium in the  $\nu_2$  mode of mesospheric water vapour and the  $\nu_3$  mode of stratospheric nitrogen dioxide", *J. Geophys. Res.*, **94**, 16323–16342, 1989.
- KIEFER, J. H., y R. W. LUTZ, "The effect of oxygen atoms on the vibrational relaxation of oxygen", en *XIth Symposium on Combustion*, pp. 67–76, Combustion Institute, Pittsburg, Penn., 1967.
- KINUGAWA, T., T. SATO, T. ARIKAWA, Y. MATSUMI, y M. KAWASAKI, "Formation of  $O(^3P_j)$  photofragments from the Hartley band photodissociation of ozone at 226 nm", *J. Chem. Phys.*, **93**, 3289–3294, 1990.
- KLEY, D., E. J. STONE, W. R. HENDERSON, J. W. DRUMMOND, W. J. HARROP, A. L. SCHMELTEKOPF, T. L. THOMPSON, y R. H. WINKLER, "In situ measurements of the mixing ratio of water vapour in the stratosphere", *J. Atmos. Sci.*, **36**, 2513–2534, 1979.
- KLEY, D., A. L. SCHMELTEKOPF, K. KELLY, R. H. WINKLER, T. L. THOMPSON, y M. McFARLAND, "Transport of water vapour through the tropical tropopause", *Geophys. Res. Lett.*, **9**, 617–620, 1982.
- KUHN, W. R., y J. LONDON, "Infrared radiative cooling in the middle atmosphere (30–110 km)", *J. Atmos. Sci.*, **26**, 189–204, 1969.
- LAHOZ, W. A., M. R. SUTTIE, L. FROIDEVAUX, R. S. HARWOOD, C. L. LAU, T. A. LUNGU, G. E. PECKHAM, H. C. PUMPHREY, W. G. READ, Z. SHIPPONY, R. A. SUTTIE, J. W. WATERS, G. E. NEDOLUHA, S. J. OLTMANS, J. M. RUSSELL III, y W. A. TRAUB, "Validation of UARS microwave limb sounder 183 GHz  $H_2O$  Measurements", *J. Geophys. Res.*, **101**, 10129–10149, 1996.
- LAMBERT, A., R. G. GRAINGER, J. J. REMEDIOS, W. J. REBURN, C. D. RODGERS, F. W. TAYLOR, A. E. ROCHE, J. B. KUMER, S. T. MASSIE, y T. DESHLER, "Validation of aerosol measurements from the improved stratospheric and mesospheric sounder", *J. Geophys. Res.*, **101**, 9811–9830, 1996.

- LE TEXIER, H., S. SOLOMON, y R. R. GARCIA, "The role of molecular hydrogen and methane oxidation in the water vapour budget of the stratosphere", *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, **114**, 281–295, 1988.
- LÓPEZ-PUERTAS, M., R. RODRIGO, A. MOLINA, y F. W. TAYLOR, "A non-LTE radiative transfer model for infrared bands in the middle atmosphere. I. Theoretical basis and application to CO<sub>2</sub> 15  $\mu\text{m}$  bands", *J. Atmos. Terr. Phys.*, **48**, 729–748, 1986a.
- LÓPEZ-PUERTAS, M., R. RODRIGO, J. J. LÓPEZ-MORENO, y F. W. TAYLOR, "A non-LTE radiative transfer model for infrared bands in the middle atmosphere II. CO<sub>2</sub> (2.7 and 4.3  $\mu\text{m}$ ) and water vapour (6.3  $\mu\text{m}$ ) bands and N<sub>2</sub>(1) and O<sub>2</sub>(1) vibrational levels", *J. Atmos. Terr. Phys.*, **48**, 749–764, 1986b.
- LÓPEZ-PUERTAS, M., "Departures from local thermodynamic equilibrium in the terrestrial atmosphere", en *Volume abstracts of the 5th Scientific Assembly of the Int. Assoc. of Meteor. and Atmos. Phys.*, **1**, TR13-TR17, 1989.
- LÓPEZ-PUERTAS, M., y F. W. TAYLOR, "Carbon dioxide 4.3  $\mu\text{m}$  emission in the Earth's atmosphere. A comparison between NIMBUS 7 SAMS measurements and non-LTE radiative transfer calculations", *J. Geophys. Res.*, **94**, 13045–13068, 1989.
- LÓPEZ-PUERTAS, M., "Theory and modeling of Non-LTE processes as applied to atmospheric remote sensing", en *Digest of Topical Meeting on Optical Remote Sensing of the Atmosphere*, Vol. 4, pp. 600–603, Optical Society of America, Washington, 1990.
- LÓPEZ-PUERTAS, M., M. A., LÓPEZ-VALVERDE, y F. W. TAYLOR, "Vibrational temperatures and radiative cooling of the CO<sub>2</sub> 15  $\mu\text{m}$  bands in the middle atmosphere", *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, **118**, 499–532, 1992a.
- LÓPEZ-PUERTAS, M., M. A. LÓPEZ-VALVERDE, C. P. RINSLAND, y M. R. GUNSON, "Analysis of the upper atmosphere CO<sub>2</sub>( $\nu_2$ ) vibrational temperatures retrieved from ATMOS/Spacelab 3 observations", *J. Geophys. Res.*, **97**, 20469–20478, 1992b.
- LÓPEZ-PUERTAS, M., y G. ZARAGOZA, "Notes on the tabulation of the source function of H<sub>2</sub>O for ISAMS channel 1", ISAMS project office, Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics, Clarendon Laboratory, University of Oxford, Oxford, ,

## BIBLIOGRAFÍA

1993.

- LÓPEZ-PUERTAS, M., M. A. LÓPEZ-VALVERDE, D. P. EDWARDS, y F. W. TAYLOR, "Non-local-thermodynamic-equilibrium populations of the first vibrational excited state of CO in the middle atmosphere", *J. Geophys. Res.*, **98**, 8933-8947, 1993a.
- LÓPEZ-PUERTAS, M., G. ZARAGOZA, M. GOSS-CUSTARD, F. W. TAYLOR, y B. J. KERRIDGE, "Non-local thermodynamic equilibrium in the  $\nu_2$  mode of mesospheric water vapour", en *Annales Geophysicae, Proc. XVIII Gen. Ass. Eur. Geophys. Soc., abstract volume*, **11**, Suppl. III, C426, 1993b.
- LÓPEZ-PUERTAS, M. y G. ZARAGOZA, "Tabulation of the source function of the H<sub>2</sub>O first hot band for ISAMS", ISAMS project office, Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics, Clarendon Laboratory, University of Oxford, Oxford, , 1994.
- LÓPEZ-PUERTAS, M., P. P. WINTERSTEINER, R. H. PICARD, J. R. WINICK, y R. D. SHARMA, "Comparison of line-by-line and Curtis matrix calculations for the vibrational temperatures and radiative cooling of the CO<sub>2</sub> 15  $\mu$ m bands in the middle and upper atmosphere", *J. Quant. Spec. Radiat. Transfer*, **52**, 409-423, 1994.
- LÓPEZ-PUERTAS, M. y G. ZARAGOZA, "Direct calculation of the non-LTE source functions for H<sub>2</sub>O in the ISAMS forward model", ISAMS project office, Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics, Clarendon Laboratory, University of Oxford, Oxford, , 1995.
- LÓPEZ-PUERTAS, M., G. ZARAGOZA, B. J. KERRIDGE, y F. W. TAYLOR, "Non-local thermodynamic equilibrium model for H<sub>2</sub>O 6.3 and 2.7  $\mu$ m bands in the middle atmosphere", *J. Geophys. Res.*, **100**, 9131-9147, 1995.
- LÓPEZ-PUERTAS, M., G. ZARAGOZA, M. A. LÓPEZ-VALVERDE, F. J. MARTÍN-TORRES, G. M. SHVED, R. O. MANUILOVA, A. A. KUTEPOV, O. GUSEV, T. v. CLARMANN, A. LINDEN, G. STILLER, A. WEGNER, H. OELHAF, y J.-M. FLAUD, "Evaluation of non-LTE effects in MIPAS pressure, temperature and volume mixing ratio retrievals (Non-LTE study)", Informe final del proyecto, pp. 237, *ESTEC Purchase Order 151625/1995*, European Space Agency, 1996a.
- LÓPEZ-PUERTAS, M., DUDHIA, A., M. G. SHEPHERD, y D. P. EDWARDS, "Ev-

## BIBLIOGRAFÍA

- idences of Non-LTE in the CO<sub>2</sub> 15  $\mu$ m Weak Bands from ISAMS and WINDII Observations", *Geophys. Res. Lett.*, (enviado), 1996b.
- LÓPEZ-VALVERDE, M. A., "Emisiones infrarrojas en la atmósfera de Marte", Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 1990.
- MANUILOVA, R. O., y G. M. SHVED, "The 2.7 and 6.3 H<sub>2</sub>O band emissions in the middle atmosphere", *J. Atmos. Terr. Phys.*, **47**, 423-422, 1985.
- MARKS, C. J., "ISAMS constituent retrieval program users' guide", SW301, ISAMS project office, Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics, Clarendon Laboratory, University of Oxford, Oxford, , 1990.
- MARKS, C. J., y C. D. RODGERS, "A retrieval method for atmospheric composition from limb emission measurements", *J. Geophys. Res.*, **98**, 14939-14953, 1993.
- MASTENBROOK, H. J., y S. J. OLTMANS, "Stratospheric water vapor variability for Washington, DC/Boulder, CO: 1964-82", *J. Atmos. Sci.*, **40**, 2157-2165, 1983.
- McCORMICK, M. P., E. W. CHIOU, L. R. McMASTER, W. P. CHU, J. C. LARSE, D. RIND, y S. OLTMANS, "Annual variations of water vapor in the stratosphere and upper troposphere observed by the Stratospheric Aerosol and gas experiment II", *J. Geophys. Res.*, **98**, 4867-4874, 1993.
- McCLATCHEY, R. A., W. S. BENEDICT, S. A. CLOUGH, D. E. BURCH, R. F. CALFEE, K. FOX, L. S. ROTHMAN, y J. S. GARING, "AFGRL Atmospheric Absorption Line Parameters Compilation", *Environ. Res. Pap.*, **434** AFGRL-TR-73-0096, Air Force Cambridge Res. Lab., Bedford, Mass. 1973.
- MILNE, E. A., "Thermodynamics of the stars", *Handbuch Astrophys.*, **3** (1), 65, 1930.
- MOLINA, M. J., T. -L. TSO, L. T. MOLINA, y F. C. -Y. WANG, "Antarctic stratospheric chemistry of chlorine nitrate, hydrogen chloride, and ice: Release of active chlorine", *Science*, **238**, 1253-1257, 1987.
- MORRIS, P. E., "Remote sensing of the Earth's atmosphere", D. Phil. Thesis, Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics, Clarendon Laboratory, University of Oxford, Oxford, , 1992.
- MOTE, P. W., J. R. HOLTON, J. M. RUSSELL III, y B. A. BOVILLE, "A compari-

- son of observed (HALOE) and modeled (CCM2) methane and stratospheric water vapor", *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 1419–1422, 1993.
- MOTE, P. W., K. H. ROSENLOF, J. R. HOLTON, R. S. HARWOOD, y J. W. WATERS, "Seasonal Variations of Water Vapor in the Tropical Lower Stratosphere", *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 1093–1096, 1995.
- MUNRO, R., y C. D. RODGERS, "Latitudinal and seasonal variations of water vapour in the middle atmosphere", *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 661–664, 1994.
- MURCRAY, D., A. GOLDMAN, J. KOSTERS, R. ZANDER, W. EVANS, N. LOUISNARD, C. ALAMICHEL, M. BANGHAM, S. POLLITT, B. CARLI, B. DINELLI, S. PICCIOLI, A. VOLBONI, W. TRAUB, y K. CHANCE, "Intercomparisons of stratospheric water vapor profiles obtained during the balloon intercomparison campaign", *J. Atmos. Chem.*, **10**, 159–179, 1990.
- MURPHY, A. K., "Satellite measurements of atmospheric trace gases", D. Phil. Thesis, Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics, Clarendon Laboratory, University of Oxford, Oxford, , 1985.
- NEBEL, H., P. P. WINTERSTEINER, R. H. PICARD, J. R. WINICK, y R. D. SHARMA, "CO<sub>2</sub> non-local thermodynamic equilibrium radiative excitation and infrared dayglow at 4.3  $\mu\text{m}$ : Application to spectral infrared rocket experiment data", *J. Geophys. Res.*, **99**, 10409–10419, 1994.
- NICOLET, M., "Ozone and hydrogen reactions", *Annales de Geophysique*, **26**, 531–546, 1970.
- OFFERMAN, D., V. FRIEDRICH, P. ROSS, y U. ZAHN, "Neutral gas composition measurements between 80 km and 120 km", *Planet. Space. Sci.*, **29**, 747–767, 1981.
- PARK, H., y T. G. SLANGER, "O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup> $\Sigma_g^-$ , v = 8 – 22) 300 K quenching rates coefficients for O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup> $\Sigma_g^-$ ) vibrational distribution from 248 nm O<sub>3</sub> photodissociation", *J. Chem. Phys.*, **100**, 287–300, 1994.
- PARKER, J. G., y D. N. RITKE, "Vibrational relaxation times of oxygen in the pressure range 10–110 atm", *J. Chem. Phys.*, **58**, 314–323, 1973a.
- PARKER, J. G., y D. N. RITKE, "Effect of ozone on the vibrational relaxation time

- of oxygen", *J. Chem. Phys.*, **59**, 5725–5728, 1973b.
- RADFORD, H. E., M. M. LITVAK, C. A. GOTTLIEB, E. W. GOTTLIEB, S. K. ROSENTHAL, y A. E. LILLEY, "Mesospheric water vapor measured from ground-based microwave observations", *J. Geophys. Res.*, **82**, 472–478, 1977.
- REBER C. A., C. E. TREVATHAN, R. J. McNEAL, y M. R. LUTHER, "The Upper Atmosphere Research Satellite (UARS) Mission", *J. Geophys. Res.*, **98**, 10643–10647, 1993.
- REES, D., y T. J. FULLER–ROWELL, "Understanding the transport of atomic oxygen within the thermosphere using a numerical global thermospheric model", *Planet. Space. Sci.*, **36**, 935–948, 1988.
- REMSBERG, E. E., J. M. RUSSELL III, L. L. GORDLEY, J. C. GILLE, y P. L. BAILEY, "Implications of the Stratospheric Water Vapor Distribution as Determined from the Nimbus 7 LIMS Experiment", *J. Atmos. Sci.*, **41**, 2934–2945, 1984.
- REMSBERG, E. E., J. M. RUSSELL III, y C. -Y. WU, "An interim reference model for the variability of the middle atmosphere water vapor distribution", *Adv. Space Res.*, **10**, (6)51–(6)64, 1990.
- RIND, D., E. -W. CHIOU, W. CHU, S. OLTMANS, J. LERNER, J. LARSEN, M. P. McCORMICK, y L. McMASTER, "Overview of the Stratospheric Aerosol and Gas Experiment II water vapor observations: Method, validation and data characteristics", *J. Geophys. Res.*, **98**, 4835–4856, 1993.
- RINSLAND, C. P., M. R. GUNSON, R. ZANDER, y M. LÓPEZ–PUERTAS, "Middle and Upper Atmosphere Pressure-Temperature profiles and the Abundances of CO<sub>2</sub> and CO in the Upper Atmosphere From ATMOS/Spacelab 3 Observations", *J. Geophys. Res.*, **97**, 20479–20495, 1992.
- ROBLE, R. G., y R. E. DICKINSON, "How will changes in carbon dioxide and methane modify the mean structure of the mesosphere and thermosphere?", *Geophys. Res. Lett.*, **16**, 1441, 1989.
- ROBLE, R. G., "Greenhouse Cooling of the Upper Atmosphere", *EOS Transactions*, American Geophysical Union, 23 de Febrero 1993.

- ROCHE, A. E., J. B. KUMER, J. L. MERGENTHALER, G. A. ELY, W. G. UPLINGER, J. F. POTTER, T. C. JAMES, y L. W. STERRIT, "The cryogenic limb array etalon spectrometer (CLAES) on UARS: Experiment description and performance", *J. Geophys. Res.*, **98**, 10763–107775, 1993.
- RODGERS, C. D., y C. D. WALSHAW, "The computation of infra-red cooling in planetary atmospheres", *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, **92**, 67–92, 1966.
- RODGERS, C. D., "Retrieval of atmospheric temperature and composition from remote measurements of thermal radiation", *Revs. Geophys. Sp. Phys.*, **14**, 609–624, 1976a.
- RODGERS, C. D., "Approximate Methods of Calculating Transmission by Bands of Spectral Lines", *NCAR Technical Note TN-116+IA*, Natl. Cent. for Atmos. Res., Boulder, Colo., 1976b.
- RODGERS, C. D., R. L. JONES, y J. J. BARNETT, "Retrieval of temperature and composition from Nimbus 7 SAMS measurements", *J. Geophys. Res.*, **89**, 5280–5286, 1984.
- RODGERS, C. D., "Characterization and error analysis of profiles retrieved from remote sounding measurements", *J. Geophys. Res.*, **95**, 5587–5595, 1990.
- RODRIGO, R., M. J., LÓPEZ-GONZÁLEZ, y J. J. LÓPEZ-MORENO, "Variability of the neutral mesospheric and lower thermospheric composition in the diurnal cycle", *Planet. Space. Sci.*, **39**, 803–820, 1991.
- ROGERS J. W., A. T. STAIR Jr., T. C. DEGGES, C. L. WYATT, y D. J. BAKER, "Rocketborne measurements of mesospheric H<sub>2</sub>O in the auroral zone", *Geophys. Res. Lett.*, **4**, 366–368, 1977.
- ROSCOE, H. K., y R. W. WELLS, "The variation of pressure, temperature and transmission within a pressure modulator", *J. Quant. Spec. Radiat. Transfer*, **41**, 259–285, 1989.
- ROTHMAN, L. S., R. R. GAMACHE, R. H. TIPPING, C. P. RINSLAND, M. A. H. SMITH, D. C. BENNER, V. MALATHY DEVI, J. -M. FLAUD, C. CAMY-PEYRET, A. PERRIN, A. GOLDMAN, S. T. MASSIE, L. R. BROWN y R. A. TOTH, "The HITRAN molecular database: Editions of 1991 and 1992", *J. Quant. Spec. Radiat. Transfer*, **48**, 469–507, 1992.



- RUSSELL III, J. M., J. C. GILLE, E. E. REMSBERG, L. L. GORDLEY, P. L. BAI-  
LEY, H. FISCHER, A. GIRARD, S. R. DRAYSON, W. F. J. EVANS, y J. E. HAR-  
RIES, "Validation of water vapor results measured by the Limb Infrared Monitor  
of the Stratosphere experiment on Nimbus 7", *J. Geophys. Res.*, **89**, 5115-5124,  
1984.
- RUSSELL III, J. M., "An interim reference model for the middle atmosphere water  
vapor distribution", *Adv. Space Res.*, **7**, (9)5-(9)18, 1987.
- RUSSELL III, J. M., L. L. GORDLEY, J. H. PARK, S. R. DRAYSON, W. D. HES-  
KETH, R. J. CICERONE, A. F. TUCK, J. E. FREDERICK, J. E. HARRIES, y  
P. J. CRUTZEN, "The Halogen Occultation Experiment", *J. Geophys. Res.*, **98**,  
10777-10797, 1993.
- SCHWARTZ, P. R., C. L. CROSKEY, R. M. BEVILACQUA, y J. J. OLIVERO,  
"Microwave spectroscopy of H<sub>2</sub>O in the stratosphere and mesosphere", *Nature*, **305**,  
294-295, 1983.
- SHARMA, R. D., y P. P. WINTERSTEINER, "CO<sub>2</sub> component of daytime Earth limb  
emission at 2.7 micrometers", *J. Geophys. Res.*, **90**, 9789-9803, 1985.
- SHEPHERD, M. G., A. DUDHIA, M. LÓPEZ-PUERTAS, y W. F. J. EVANS, "Upper  
mesosphere temperatures in summertime: WINDII observations", *Geophys. Res.  
Lett.*, (enviado), 1996.
- SHVED, G. M., G. I. STEPANOVA, y A. A. KUTEPOV, "Transfer of 4.3  $\mu$ m CO<sub>2</sub>  
radiation on departure from local thermodynamic equilibrium in the atmosphere  
of the earth", *Atmos. Oceanic Phys.*, **14**, 589-596, 1978.
- SHVED, G. M., A. A. KUTEPOV, y V. P. OBIGALOV, "Non-local thermodynamic  
equilibrium in CO<sub>2</sub> in the Middle atmosphere. I. Input data and populations of the  
 $\nu_3$  mode manifold states", *J. Atmos. Terr. Phys.*(enviado), 1996.
- SLANGER, T. G., L. E. JUSINSKI, G. BLACK, y G. E. GADD, "A new laboratory  
source of ozone and its potential atmospheric implications", *Science*, **241**, 945-950,  
1988.
- SMITH, A. K., y G. BRASSEUR, "Numerical simulation of the seasonal variation of  
mesospheric water vapor", *J. Geophys. Res.*, **96**, 7553-7563, 1991.

- SPARKS, R. K., L. R. CARLSON, J. SHOBATAKE, M. L. KOWALCZYK, y Y. T. LEE, "Ozone photolysis: A determination of the electronic and vibrational state distributions of primary products", *J. Chem. Phys.*, **72**, 1401-1402, 1980.
- STEPANOVA, G. L., y G. M. SHVED, "On the daytime height of the disturbance of local thermodynamic equilibrium for transfer of radiation in the 6.3  $\mu\text{m}$  band of  $\text{H}_2\text{O}$ ", *Izv. Acad. Sci. USSR Atmos. Oceanic Phys.*, Engl. Transl., **16**, 212, 1980.
- STROBEL, D. F., M. E. SUMMERS, R. M. BEVILACQUA, M. T. DELAND, y M. ALLEN, "Vertical Constituent Transport in the Mesosphere", *J. Geophys. Res.*, **92**, 6691-6698, 1987.
- TAYLOR, R. L., "Energy transfer processes in the stratosphere", *Can. J. Chem.*, **52**, 1436-1451, 1974.
- TAYLOR, F. W., "Radiometer for remote sounding of the upper atmosphere", *Appl. Opt.*, **11**, 135-141, 1972.
- TAYLOR, F. W., "Pressure modulator radiometry", en *Spectrometric Techniques*, vol. 3, editado por G. A. Vanasse, Academic, San Diego, Calif., 1983.
- TAYLOR, F. W., C. D. RODGERS, J. G. WHITNEY, S. T. WERRETT, J. J. BARNETT, G. D. PESKETT, P. VENTERS, J. BALLARD, C. W. P. PALMER, R. J. KNIGHT, P. MORRIS, T. NIGHTINGALE, y A. DUDHIA, "Remote sensing of atmospheric structure and composition by pressure modulator radiometry from space: The ISAMS experiment on UARS", *J. Geophys. Res.*, **98**, 10799-10814, 1993.
- THEKAEKARA, M. P., "Solar radiation measurements: techniques and instrumentation", *Solar Energy*, **18**, 309-325, 1976.
- THOMAS, R. J., C. A. BARTH, y S. SOLOMON, "Seasonal variations of ozone in the upper mesosphere and gravity waves", *Geophys. Res. Lett.*, **11**, 673-676, 1984.
- THOMAS, R. J., "Atomic hydrogen and atomic oxygen density in the mesopause region: Global and seasonal variations deduced from Solar Mesosphere Explorer near-infrared emissions", *J. Geophys. Res.*, **95**, 16457-16476, 1990.
- THOMAS, G. E., J. J. OLIVERO, E. J. JENSEN, W. SCHROEDER, y O. B. TOON,

- “Relation between increasing methane and the presence of ice clouds at the mesopause”, *Nature*, **338**, 490, 1989.
- TOUMI, R., B. J. KERRIDGE, y J. A. PYLE, “Highly vibrationally excited oxygen as a potential source of ozone in the upper stratosphere and mesosphere”, *Nature*, **351**, 217–219, 1991.
- TRINKS, H., y K. H. FRICKE, “Carbon dioxide in the lower thermosphere”, *J. Geophys. Res.*, **83**, 3383–3386, 1978.
- TUCK, A. F., J. M. RUSSELL III, y J. E. HARRIES, “Stratospheric dryness: antiphased desiccation over Micronesia and Antarctica”, *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 1227–1230, 1993.
- WANG, P. -H., A. DEEPAK, y S. -S. HONG, “General formulation of optical paths for large zenith angles in the earth’s curved atmosphere”. *J. Atmos. Sci.*, **38**, 650–658, 1981.
- WAYNE, R. P., “*Chemistry of atmospheres*”, Oxford University Press, Oxford, 1985.
- WEBSTER III, H., y E. J. BAIR, “Ozone ultraviolet photolysis. IV.  $O_2^{\dagger} + O(^3P)$  vibrational energy transfer”, *J. Chem. Phys.*, **56**, 6104–6108, 1972.
- WERRETT, S. T., y G. D. PESKETT, “The pressure modulators, closed cycle coolers and detector cooling system in ISAMS”, en *Instrumentation for optical remote sensing from space*, SPIE proceedings, Society for Photo-optical Instrument Engineers, Washington, DC, 96–103, 1985.
- WHITSON, M. E., y R. J. McNEAL, “Temperature dependence of the quenching of the vibrationally excited  $N_2$  by NO and  $H_2O$ ”, *J. Chem. Phys.*, **66**, 2696–2698, 1977.
- WILLIAMS, A. D., “*Radiative transfer in the mesosphere*”, D. Phil. Thesis, Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics, Clarendon Laboratory, University of Oxford, Oxford, , 1971.
- WILLIAMS, A. D., y C. D. RODGERS, “Radiative transfer by the  $15 \mu m$   $CO_2$  band in the mesosphere”, en *Proceedings of the International Radiation Symposium*, Sendai, Japan, 1972.

## BIBLIOGRAFÍA

WMO, "Report of the meeting of experts on sources of errors in detection of ozone trends", *World Meteorological Organization Ozone Project*, Report No. 12, WMO, Toronto, 48 pp., 1982.

WMO, "Atmospheric Ozone 1985: Assessment of Our Understanding of the Processes Controlling its Present Distribution and Change", *World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project*, Report No. 16, WMO, Washington D. C., 1986.

ZITTEL, P. F., y D. E. MASTURZO, "Vibrational relaxation of H<sub>2</sub>O from 295 to 1020 K", *J. Chem. Phys.*, **90**, 977-989, 1989.