

# UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

# PERFIS VERTICAIS DAS INTENSIDADES DO OI 5577, O<sub>2</sub>(0-1) E OH OBTIDOS A PARTIR DE MEDIDAS FOTOMÉTRICAS DA LUMINESCÊNCIA ATMOSFÉRICA EQUATORIAL

Sergiana Lucas de Almeida

CAMPINA GRANDE-PB

**FEVEREIRO 2014** 

Sergiana Lucas de Almeida

# PERFIS VERTICAIS DAS INTENSIDADES DO OI 5577, O<sub>2</sub>(0-1) E OH OBTIDOS A PARTIR DE MEDIDAS FOTOMÉTRICAS DA LUMINESCÊNCIA ATMOSFÉRICA EQUATORIAL

Dissertação apresentada ao Mestrado de Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Lourivaldo Mota Lima

CAMPINA GRANDE-PB

FEVEREIRO - 2014

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na sua forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

#### FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL-UEPB

A447p

Almeida, Sergiana Lucas de.

Perfis verticais das intensidades do OI 5577, O2(0-1) e OH obtidos a partir de medidas fotométricas da luminescência atmosférica equatorial [manuscrito] / Sergiana Lucas de Almeida. – 2014.

60 p.: il. color.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) -Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Prof. Dr. Lourivaldo Mota Lima, Departamento de Física".

1. Luminescência atmosférica. 2. Oxigênio atômico. 3. Taxa de emissão volumétrica. I. Título.

21. ed. CDD 520

#### Sergiana Lucas de Almeida

### PERFIS VERTICAIS DAS INTENSIDADES DO OI 5577, O<sub>2</sub>b E OH OBTIDOS A PARTIR DE MEDIDAS FOTOMÉTRICAS DA LUMINESCÊNCIA ATMOSFÉRICA EQUATORIAL

Aprovada em 14 de fevereiro de 2014

#### BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Lourivaldo Mota Lima

Prof. Dr. Eourivaldo Mota Lima Orientador

Prof. Dr. Edvaldo de Oliveira Alves

Prof. Dr. Edvaldo de Oliveira Alves Examinador Interno

Prof. Dr. Ricardo Arlen Buriti Examinador Externo

CAMPINA GRANDE-PB

FEVEREIRO - 2014

Quando a gente acha que tem todas as respostas, vem a vida e muda todas as perguntas ..." (Érico Veríssimo)

"A quem até aqui me guiou, Deus..."

Dedico...

#### AGRADECIMENTOS

Ao orientador, professor Lourivaldo, por aceitado me orientar, pela paciência durante a construção do trabalho, pelo conhecimento compartilhado, pela correção da dissertação, muito obrigada.

A todos do grupo Física da Atmosfera, pelo espaço de estudo e contribuição na elaboração da Dissertação.

*Um carinho especial à Risoneide Borges da Silva, pela indicação do curso de Mestrado, sempre disposta a ajudar.* 

Ao meu esposo e meu filho, Eduardo da Silva Brito e Caio Donato, pelo incentivo e compreensão durante a elaboração do trabalho.

A meus pais e demais familiares pelo apoio e constante incentivo em todos os momentos da minha vida.

Ao Observatório de Luminescência Atmosférica da Paraíba - OLAP, por ter cedido os dados de fotômetro para a realização da pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- CAPES, pelo apoio financeiro através do programa Demanda Social.

À Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, aos seus professores e funcionários pelos serviços prestados.

Agradecimento aos professores "Mará" e Fernando Fernandes por participação na banca de Qualificação do Mestrado, obrigada pelas contribuições.

Aos professores Fernando Fernandes, José Fidelis Filho, Lourivaldo Mota, Valderi Duarte e Wilton Lopes pelas aulas ministradas e pelas palavras de incentivos durante esta jornada.

#### **RESUMO**

A luminescência atmosférica devido às emissões de espécies atmosféricas é um fenômeno típico da região da alta mesosfera e baixa termosfera e tem sido usada para estudar a dinâmica e a química da alta atmosfera. Este trabalho teve como objetivo reconstruir o perfil da densidade do oxigênio atômico [O] a partir de medidas fotométricas das emissões devidas ao oxigênio atômico O, ao oxigênio molecular  $(O_2)$ , e a hidroxila (OH), obtidas em São João do Cariri – PB. Os perfis verticais de [O] foram reconstruídos usando o método de distribuição de Chapman com os dados do modelo MSISE-00. Os perfis verticais da densidade [O] para o ano de 2005 foram usados para reconstruir os perfis verticais das taxas de emissão volumétricas do OI 5577 mesosférico, O<sub>2</sub>b (0,1) e OH (6,2) e os resultados apresentaram comportamento temporal bastante semelhante para as duas primeiras espécies, com os máximos de emissão ocorrendo do início da noite até ~ 22 horas, enquanto que a taxa de emissão devida a OH (6,2) apresenta picos de intensidade em horários variados ao longo do ano. As medidas obtidas entre 1998 e 2003 foram usadas no estudo da sazonalidade das emissões em que as máximas taxas de emissão volumétrica das espécies foram encontradas durante os equinócios, em acordo com trabalhos já reportados. O método demonstrou ser útil e satisfatório para reconstrução dos perfis verticais da densidade do oxigênio atômico e, consequentemente, dos perfis da taxa de emissão das espécies.

**PALALAVRAS – CHAVE:** 1.Luminescência atmosférica, 2.Densidade do oxigênio atômico [O], 3.Taxa de emissão volumétrica.

#### ABSTRACT

The airglow due to emissions of atmospheric species is a typical phenomenon of the high mesosphere and lower thermosphere region and has been used to study the dynamic and chemistry of the upper atmosphere. This work had as objective retrieve the atomic oxygen density [O] profile from atomic oxygen O, molecular oxygen  $(O_2)$ , and hydroxyl (OH) emissions, obtained by multichannel photometer at São João do Cariri -Brazil. The technique uses the Chapman distribution to represent the atomic oxygen profile in the MLT region together with data provided by the MSISE-00 model. The [O] density profiles for the year 2005 were used to reconstruct the OI 5577, O2 and OH height profiles obtained from-ground-based airglow, and the results showed temporal behavior quite similar for the two first species, in which the maximum emission occurring in the early evening until  $\sim 22$  hours, while the OH (6,2) emission rate has intensity peaks at different times during the year. The measurements obtained between 1998 and 2003 were used to study the emission seasonality with maximum volumetric emission rates registered during the equinoxes, in accordance with work already reported. The method showed useful and suitable for reconstruction of atomic oxygen density vertical profiles and, therefore, the OI 5577, O<sub>2</sub> and OH height profiles.

KEYWORDS: 1. Airglow, 2. Oxygen atomic density [O], 3. Volumetric emission rates.

# LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 –Espectro do céu noturno medido com espectrógrafo de solo representativo de 6,5 horas de observações na noite de 16/03/1991 8
FIGURA 2.2– Diagrama parcial das curvas de energia potencial de O <sub>2</sub> e dos sistemas de bandas que surgem das transições entre os vários estados 17
FIGURA 3.3 – Procedimentos utilizados para a pesquisa
FIGURA 4.1 - Médias horárias compostas das emissões devidas ao OI5577, O <sub>2</sub> (0,1) e OH (6,2) obtidas por fotômetro em Cariri entre 02-09 de janeiro de 2005
FIGURA 4.2 - Evolução temporal dos valores determinados para a altitude do pico máximo ( $Z_M$ ) da densidade do oxigênio, densidade máxima [O] <sub>M</sub> e do parâmetro SH. Os valores foram obtidos usando a Eq. 3.1 com dados das observações realizadas por fotômetro em Cariri entre 02-09 de janeiro de 2005, e os dados do modelo MSISE-00
<ul> <li>FIGURA 4.3 - Perfis da densidade do oxigênio atômico, reconstruídos a partir da Eq.</li> <li>3.1 usando os valores das médias horárias compostas das observações realizadas por fotômetro em Cariri entre 02-09 de janeiro de 2005 32</li> </ul>
FIGURA 4.4 - Perfis da densidade do oxigênio atômico do MSISE-00 (primeira) e, reconstruído a partir das medidas do Fotômetro MULTI-3 (segunda), referente ao período de 26 de outubro a 05 de novembro de 2005 33
<ul> <li>FIGURA 4.5 - Evolução temporal dos perfis verticais da taxa de emissão da banda de Meinel OH (6-2) reconstruídos a partir dos perfis de densidade obtidos das medidas fotométricas (topo), observadas através do instrumento SABER (meio) e reconstruídos usando os perfis de densidade fornecidos pelo MSISE-00 (inferior), referentes ao período de 26 de outubro a 08 de novembro de 2005</li></ul>
<ul> <li>FIGURA 4.6 - Perfis da taxa de emissão volumétrica do oxigênio atômico (primeira), do oxigênio molecular (segunda) e da Banda de Meinel OH (6-2) (terceira) reconstruídos usando os valores das médias horárias compostas das observações realizadas por fotômetro em Cariri entre 02-09 de janeiro de 2005.</li> </ul>
FIGURA 4.7 - Perfis da taxa de emissão volumétrica do oxigênio atômico (primeira), do oxigênio molecular (segunda) e da Banda de Meinel OH (6-2) (terceira) reconstruídos usando os valores das médias horárias

	compostas das observações realizadas por fotômetro em Cariri entre 01-14 de março de 2005
FIGURA 4.8 - I	Perfis da taxa de emissão volumétrica do oxigênio atômico (primeira), do oxigênio molecular (segunda) e da Banda de Meinel OH (6-2) (terceira) reconstruídos usando os valores das médias horárias compostas das observações realizadas por fotômetro em Cariri entre 01-12 de abril de 2005
FIGURA 4.9 - I	Perfis da taxa de emissão volumétrica do oxigênio atômico (primeira), do oxigênio molecular (segunda) e da Banda de Meinel OH (6-2) (terceira) reconstruídos usando os valores das médias horárias compostas das observações realizadas por fotômetro em Cariri entre 01-13 de maio de 2005
FIGURA 4.10 -	Perfis da taxa de emissão volumétrica do oxigênio atômico (esquerda), do oxigênio molecular (centro) e da Banda de Meinel OH (6-2) (direita) reconstruídos usando os valores das médias horárias compostas das observações realizadas por fotômetro em Cariri entre 01-11 de julho de 2005
FIGURA 4.11 -	Perfis da taxa de emissão volumétrica do oxigênio atômico (esquerda), do oxigênio molecular (centro) e da Banda de Meinel OH (6-2) (direita) reconstruídos usando os valores das médias horárias compostas das observações realizadas por fotômetro em Cariri entre 01-10 de agosto de 2005
FIGURA 4.12 -	Perfis da taxa de emissão volumétrica do oxigênio atômico (primeira), do oxigênio molecular (segunda) e da Banda de Meinel OH (6-2) (terceira) reconstruídos usando os valores das médias horárias compostas das observações realizadas por fotômetro em Cariri entre 26-08 de outubro/novembro de 2005
FIGURA 4.13 -	Perfis da taxa de emissão volumétrica do oxigênio atômico (primeira), do oxigênio molecular (segunda) e da Banda de Meinel OH (6-2) (terceira) reconstruídos usando os valores das médias horárias compostas das observações realizadas por fotômetro em Cariri entre 20-04 de novembro/dezembro de 2005
FIGURA 4.14 -	Perfis da taxa de emissão volumétrica do oxigênio atômico (primeira), do oxigênio molecular (segunda) e da Banda de Meinel OH (6-2) (terceira) reconstruídos usando os valores das médias horárias compostas das observações realizadas por fotômetro em Cariri entre dezembro, janeiro e fevereiro de 1998 a 2003

FIGURA 4.15 -	Perfis da taxa de emissão volumétrica do oxigênio atômico (primeira	ι),
	do oxigênio molecular (segunda) e da Banda de Meinel OH (6-2)	
	(terceira) reconstruídos usando os valores das médias horárias	
	compostas das observações realizadas por fotômetro em Cariri entre	
	março, abril e maio de 1998 a 2003	50

# LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 Características dos filtros de interferência utilizados no fotômetro	
MULTI-3	21
TABELA 3.2Médias das emissões integradas noturnas (R)	53

# LISTA DE SÍMBOLOS

- A(v',v") Coeficiente de transição entre dois estados vibracionais.
- $\lambda$  Comprimento de onda
- ev Elétron-volts.
- µm Micrometro
- nm Nanômetro.
- v Estado vibracional.
- $K^{\mathcal{Q}}$  Parâmetro de decaimento via outros processos colisionais.
- $K_3^Q(v',v'')$  Parâmetro que representa o decaimento via colisão de v'para v''.
- f(v') Produção fracional de um nível vibracional.

 $\alpha^{1}\Delta_{g}$  - Sistema atmosférico infravermelho.

 $(A^{\prime^3}\Delta_u - \alpha^1\Delta_g)$  - Sistema Chamberlain.

 $(A^{3}\Sigma_{u}^{+} - X^{3}\Sigma_{g}^{+})$  - Sistema Herzberg I.

 $(c' \Sigma_u^- - X^3 \Sigma_g^-)$  - Sistema Herzberg II.

 $(A^{\prime 3}\Delta_u - X^{3}\Sigma_g^{-})$  - Sistema Herzberg III.

- [O] Densidade do oxigênio atômico.
- $A_1$  Tempo inverso de vida radiativa.
- A<sub>5</sub> Probabilidade d transição do OI5577 nm.
- Br Bromo
- C<sub>2</sub>O Dióxido de carbono.
- Cl Cloro.
- cm<sup>-3</sup> Centímetro cúbico.
- F Flúor
- H Hidrogênio.
- H<sub>2</sub>O Água.
- He Hélio.
- K Kelvin.
- K1 Taxa de reação.
- km Quilômetro.

- K<sub>X</sub> Coeficiente de taxa.
- M Molécula média do ar.
- N Nitrogênio.
- Na Sódio
- NH<sub>4</sub> Amônia.
- O Oxigênio atômico.
- O\* Oxigênio excitado.
- O<sub>2</sub> Oxigênio molecular.
- O<sub>3</sub> Ozônio.
- °C/km Graus Celsius por quilômetro.
- OH Hidroxila.
- OH<sup>\*</sup> Hidroxila excitada vibracionalmente.
- P, L Produção e perda de uma molécula num estado genérico, respectivamente.
- P, Q, R Ramos rotacionais originados de uma transição, vibro-rotacional.
- Q Representação das moléculas de oxigênio e nitrogênio.
- R Rayleigh.
- S-Enxofre
- $SO_4 Sulfato$
- T Temperatura.
- V(6,2) Taxa de emissão do OH (6,2) (R).

# SUMÁRIO

	Pág.
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 – Objetivos	3
1.2 – Justificativa	4
CAPÍTULO 2 - A LUMINESCÊNCIA ATMOSFÉRICA	6
2.1 – A química dos estados excitados	9
2.2 – Bandas de Meinel de OH* (v'≤9) na luminescência atmosférica terrestre	9
2.3 – A fotoquímica do oxigênio atômico $[O({}^{1}S)]$	13
2.4 – As emissões do oxigênio molecular	16
2.5 – As bandas atmosféricas do O <sub>2</sub> $(b^1 \Sigma_g^+)$	17
CAPÍTULO 3 - EQUIPAMENTO e METODOLOGIA	20
3.1 –O fotômetro MULTI-3	20
3.1.1 Unidade óptica	22
3.2 – Técnica para estimativa do perfil da densidade do oxigênio atômico	24
3.3 – Método Levemberg-Marquardt	25
3.4 – Temperatura rotacional da hidroxila	26
3.4.1 Os coeficientes de Einstein	26
3.5 – Diagrama dos procedimentos	28
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1 – Determinação dos parâmetros [O] <sub>m</sub> , Z <sub>m</sub> , SH	30
4.2 – Analisando as emissões observadas em 2005	36
4.3 – Sazonalidade das taxas de emissão	47
CONCLUSÕES	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

### **CAPÍTULO 1**

#### INTRODUÇÃO

Acredita-se que a primeira atmosfera da Terra era bastante densa e constituída de gases como amônia (NH<sub>4</sub>) e compostos como bromo (Br), cloro (Cl), flúor (F) e enxofre (S), estes tiveram origem a partir da liberação de gases do interior da própria Terra. Com o passar do tempo essa atmosfera sofreu modificações e passou a ter em sua constituição vapor d'água, dióxido de carbono  $(CO_2)$ , nitrogênio  $(N_2)$ , além de traços de hidrogênio (H), ou seja, uma mistura similar a que é emitida pelos vulcões nos dias atuais (Seinfeld e Pandis, 1998). Hoje a atmosfera da Terra é vista como algo estável, e pode ser definida como uma fina camada de gases que envolvem o planeta. Com o esfriamento do planeta, o excesso de vapor d'água (H<sub>2</sub>O) condensou-se, iniciando um ciclo hidrológico intenso e a consequente produção dos oceanos. Com as chuvas também foram dissolvidos grandes quantidades de dióxido de carbono (CO<sub>2),</sub> sulfatos (SO<sub>4</sub>) e cloro (Cl). Devido a sua baixa solubilidade na água, o nitrogênio (N) tornou-se dominante na atmosfera do planeta Terra. O oxigênio (O) surgiu e acumulou-se na atmosfera terrestre, principalmente devido a quebra química da água pela luz do sol (fotodissociação), liberando oxigênio molecular (O<sub>2</sub>), e pela fotossíntese. O surgimento de organismos vivos por volta de 3,6 a 4,0 bilhões de anos atrás, também foi extremamente importante no aparecimento de oxigênio e ozônio na atmosfera terrestre (McEwan e Phillips, 1975; Brasseur e Solomon, 2005).

A atmosfera terrestre desempenha um papel importante nos processos de transferência de energia entre o Sol e a superfície terrestre, bem como entre as regiões do globo, mantendo assim o equilíbrio térmico e o clima do planeta. Devido à ação da gravidade a atmosfera terrestre é estratificada tornando-se progressivamente rarefeita à medida que a altitude cresce.

Apesar de apresentar uma espessura de cerca de 1000 km, a atmosfera da Terra apresenta 99% de sua massa nos primeiros 40 km. O Sol e o planeta Terra são as principais fontes de energia da atmosfera terrestre, onde a radiação solar como fonte de energia, abrange as regiões do ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético, enquanto que a Terra emite radiação apenas na região do infravermelho (Liou, 2002).

O perfil vertical da temperatura é definido através do tipo de radiação que afeta cada região da atmosfera. Esse perfil faz com que a atmosfera da Terra seja dividida em quatro camadas distintas: Troposfera, Estratosfera, Mesosfera e Termosfera.

A primeira camada é a troposfera que se estende desde a superfície até cerca de 8-16 km de altitude. Cerca de 75% da massa total da atmosfera e quase a totalidade de vapor d'água se concentram na troposfera, onde a temperatura diminui com a altitude numa taxa média de 6,5°C/km. Por se encontrar justaposta à superfície terrestre, o ar é aquecido pelo contato com a superfície por condução. Com o aquecimento da porção inferior da troposfera surgem correntes ascendentes e descendentes e, como consequência, ocorre à transferência de calor e vapor d'água para os níveis mais elevados da troposfera por convecção (Varejão-Silva, 2006).

A espessura da troposfera varia com a latitude e com a estação do ano, atingindo altitudes próximas de 15 km no inverno e 18 km no verão na zona tropical, enquanto nos polos as altitudes atingem cerca de 6 km e 10 km, para as respectivas estações.

A tropopausa é a região de transição entre a troposfera e a estratosfera. A camada acima da tropopausa é a estratosfera, a qual se estende até aproximadamente 50 km de altitude, em que a temperatura aumenta com a altitude. Até a altitude próxima de 30 km a variação da temperatura é muito pequena, entretanto, na porção acima, o gradiente vertical de temperatura indica que a variação é acentuada. O aquecimento progressivo do ar observado na porção superior da estratosfera é decorrente da energia liberada nos processos de formação do ozônio.

No topo da estratosfera justapõe-se uma região denominada de estratopausa, situando-se em torno de 50 km de altitude e com temperaturas médias em torno de 270K, separa a estratosfera da mesosfera, e é caracterizada por apresentar um gradiente de temperatura quase nulo fazendo com que as médias de temperaturas do ar se encontrem na faixa de 273K.

A mesosfera é uma camada de características peculiares, e ainda é pouco conhecida. Sua temperatura cai drasticamente devido a diminuição da concentração das espécies químicas que absorvem energia. Nela aparecem espécies iônicas e atômicas. É uma região que se estende de 50 a 90 km de altitude. Nela o ar é quase isento de vapor d'água. A temperatura do ar pode atingir cerca de 179K.

Acima da mesosfera está a mesopausa, camada praticamente isotérmica que pode ultrapassar 10 km de espessura. Em aproximadamente 90 km de altitude inicia-se a termosfera, a qual se estende até aproximadamente 300 km caracterizando-se por um contínuo aumento na temperatura média do ar com a altitude e atinge valores máximos em torno de 3000 K. Porém a temperatura do ar pode oscilar em várias centenas de graus entre o dia e a noite. O principal mecanismo de dissipação de energia é a condução, sendo mínima a convecção.

A porção da atmosfera terrestre compreendida entre as altitudes de 70 e 110 km é também denominada de região da alta mesosfera e baixa termosfera (upper mesosphere and lower mesosphere region - MLT). A maioria dos constituintes presentes nessa região experimenta processos químicos e fotoquímicos. O oxigênio atômico, por exemplo, controla diretamente ou indiretamente muitos processos fotoquímicos (Garcia e Solomon, 1985) e desempenha um papel importante no balanço de energia na região MLT tanto através de processos de aquecimento como de esfriamento (Ward e Fomichev, 1993). Nesse sentido, a determinação do perfil da densidade do oxigênio atômico [O], na região MLT é de grande interesse. Contudo, os perfis de densidade do oxigênio atômico [O] na referida região podem ser obtidos apenas através de sensores a bordo de foguetes ou de satélites, o que restringe o número de observações e, consequentemente, a determinação da variação temporal dos perfis de densidade do oxigênio atômico [O].

Os perfis de densidade do oxigênio atômico na região MLT podem ser deduzidos a partir de observações de intensidades da luminescência atmosférica noturna, obtidas a partir de medidas por fotômetro multicanal (Reed e Chandra, 1975; Rao e Murty, 1981, Melo et al., 2001).

#### 1.1 – Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi o de reconstruir o perfil vertical da densidade do oxigênio atômico [O] para a região da alta mesosfera e baixa termosfera (entre 75 e 110 km de altitude) a partir das medidas de intensidades da luminescência noturna decorrentes das espécies, oxigênio atômico O, oxigênio molecular (O<sub>2</sub>), e

hidroxila (OH), realizadas através do fotômetro MULTI-3, em São João do Cariri – PB, usando o modelo de distribuição de Chapman e os dados do modelo MSISE-00.

Para atingir os objetivos, as seguintes ações foram desenvolvidas:

- Implementar um modelo para determinar a densidade do oxigênio atômico;
- Reconstruir os perfis verticais da taxa de emissão volumétrica da linha verde mesosférica OI 5577, da banda atmosférica O<sub>2</sub> (0-1) e da banda de Meinel da OH (6-2);
- Comparar os dados do fotômetro MULTI-3 com dados do modelo MSISE-00 e do satélite TIMED/SABER.
- Verificar o comportamento sazonal da região MLT, a partir das intensidades luminescentes;

#### 1.2 – Justificativa

A radiação do Sol é a principal fonte de energia da terra e, considerando que a atmosfera terrestre é um meio gasoso no qual diversas espécies químicas interagem entre si sobre efeito de vários fatores como balanço radiativo, convectivo e dinâmico de aquecimento e arrefecimento, bem como a constituição química de cada região, é possível afirmar que esses fatores são decisivos para o comportamento da temperatura em cada região da atmosfera. Deste modo, estudar a região da alta mesosfera e baixa termosfera (MLT) é essencial para entender os processos físico-químicos que nela se processam, pois esta região é caracterizada por ocorrer extremos de temperaturas (cerca de 100K), pressão e absorção da radiação solar (Melo et al., 1997). Assim explicar a dinâmica desta região, onde as reações termomoleculares ocorrem essencialmente no regime de baixa pressão e baixa temperatura é muito relevante, mas, como as medidas diretas dessas espécies são praticamente impossíveis, se faz necessário o uso de meios que torne este processo real.

A luminescência atmosférica é um indicador de processos que ocorrem tanto dentro da atmosfera quanto no espaço sideral. Por isso as emissões luminescentes podem servir como controle do balanço de energia através de medidas feitas com termômetros colocados nas várias latitudes, na análise da circulação atmosférica e como indicador das radiações ultravioletas e corpuscular. Desse modo a luminescência se constitui num importante traçador da dinâmica da alta atmosfera, através das emissões de seus principais constituintes: hidroxila (OH), oxigênio molecular (O<sub>2</sub>) e oxigênio atômico (O). Assim representar os perfis da densidade do oxigênio atômico a partir das medidas da emissão de luminescência integrada na região do MLT é de grande utilidade para compreender a dinâmica e o comportamento das espécies químicas dessa região. O estudo dos mecanismos físicos e químicos que contribuem para determinar o comportamento da alta atmosfera tem proporcionado avanços significativos na exploração de transmissão e recepção de sinais que viajam no espaço, permitindo assim a multiplicação do uso de bandas de frequência que atendem diversos ramos, como telefonia, sinais de TV, monitoramento ambiental, etc.

No ramo ambiental utilizando tecnologia baseada em dados de satélite, foram incorporados avanços significativos, tornando possível a detecção de mudanças ambientais e estruturais dos diversos sistemas, como nos casos de previsão de tempo, detecção de mudanças ambientais e estruturais em áreas de reservatórios, ocupação de terrenos, desmatamento, monitoramento de erosão, de contaminação, de prognostico de tempo e antecipação de desastres naturais, etc.

# **CAPÍTULO 2**

### A LUMINESCÊNCIA ATMOSFÉRICA

A alta atmosfera é uma região gasosa e rarefeita, constituída principalmente de nitrogênio, oxigênio, hidrogênio e hélio, além de outras espécies em quantidades insignificantes se comparadas às demais, como o vapor d'água que, apesar de fazer parte desta minoria, é essencial para a fotoquímica, energia e emissões na alta atmosfera.

Um dos muitos fenômenos que ocorre na região do MLT é a luminescência atmosférica, que é a luz emitida continuamente pela atmosfera planetária (Chamberlain, 1961). Esse brilho amorfo de baixa intensidade, que está presente em todas as latitudes da atmosfera terrestre, é causado pela absorção seletiva de radiação solar ultravioleta e raios-X por moléculas e átomos, como também por colisões entre moléculas ou com partículas carregadas.

De acordo com o ângulo zenital solar do observador, a luminescência atmosférica é subdividida em três classes: diurna (dayglow), crepuscular (twilight glow) e noturna (nightglow).

O dayglow é mais proeminente, mas, não pode ser visto ou muito fracamente visto devido ao fundo brilhante da luz dispersa.

O twilightglow não é tão proeminente como o dayglow, mas é mais proeminente do que a nightglow. A maioria dos processos que levam ao fenômeno do twilightglow são provenientes da excitação direta de luz solar. O twilightglow é de dois tipos: brilho crepuscular da noite e brilho crepuscular da manhã.

A nightglow é a luminescência atmosférica que ocorre durante a noite, quando toda luz solar direta ou Rayleigh espalhada é praticamente ausente. Normalmente, as emissões de nightglow são muito fracas em intensidade, e são da ordem apenas de algumas centenas Rayleigh.

A luminescência foi primeiramente identificada como fenômeno da atmosfera terrestre por Yantema em 1909 (Chamberlain, 1961). Mas, antes disso, diversos pesquisadores começaram a observar a existência de uma componente terrestre de luz do céu noturno. Newcomb e Burns foram os primeiros que observaram esse fenômeno visualmente nos anos de 1901 e 1902. Chapman, em 1931, propôs a teoria utilizada hoje para o mecanismo de luminescência atmosférica.

Em 1930, Lord Rayleigh conseguiu distinguir a luminescência atmosférica do fenômeno das auroras, denominando a luminescência de aurora não polar. A luminescência atmosférica pôde então ser explicada, de maneira mais precisa, como um fenômeno óptico da atmosfera terrestre causado pela emissão de fótons pelos átomos ou moléculas excitados, presentes principalmente entre 80 e 400 km de altitude, as quais são devidas a reações químicas exotérmicas, que podem deixar os produtos da reação em outros estados excitados capazes de emitir fótons. Ao ocorrer o processo de relaxação energética, os constituintes excitados emitem uma radiação tênue e de extensa faixa espectral, que vai do ultravioleta ( $\lambda \sim 250 \ nm$ ) ao infravermelho ( $\lambda \sim 4\mu$ ); com uma intensidade integrada total de aproximadamente 10<sup>6</sup> Rayleigh (R) – o Rayleigh é a unidade utilizada para medir intensidades associadas aos eventos de luminescência e aurora [1R = 10<sup>6</sup> fótons.cm<sup>-2</sup>(coluna vertical)<sup>-1</sup>. s<sup>-1</sup>].

O comprimento de onda da emissão da luminescência depende do componente atmosférico emissor, e a emissão ocorre através de linhas ou bandas espectrais.

A Figura 2.1 mostra o espectro do céu noturno medido por Johnston e Broadfoot (1993) com um espectrógrafo de solo. Este espectro representa o resultado de 6,5 horas de observações realizadas na noite de 16 de março de 1991.

FIGURA 2.1 – Espectro do céu noturno medido com espectrógrafo de solo representativo de 6,5 horas de observações na noite de 16/03/1991.



FONTE: Johnston e Broadfoot, (1993)

Na região do ultravioleta os sistemas de bandas do oxigênio molecular ( $O_2$ ) predominam. No espectro visível, a emissão das linhas do oxigênio atômico (O) são as mais importantes, contando ainda com uma linha de emissão do sódio (Na). No infravermelho o predomínio é das emissões da hidroxila (*OH*).

A transferência de energia proveniente da radiação solar para os átomos e moléculas da atmosfera terrestre é o principal processo responsável pela geração do fenômeno de luminescência atmosférica. No entanto, outros processos que desencadeiam emissões de luminescência envolvem reações fotoquímicas entre os componentes atmosféricos. Alguns desses processos mais comuns são a ressonância, a fluorescência, a quimiluminescência e a excitação por colisões.

#### 2.1 – A química dos estados excitados

A principal fonte para a produção das emissões luminescentes é, em grande parte, originada através da absorção de radiação solar na faixa espectral do ultravioleta, pelo oxigênio molecular (O<sub>2</sub>) encontrado na baixa termosfera, por meio de reação de fotodissociação, sendo escrita como:

$$O_2 + hv \rightarrow O^* + O, \lambda < 242, 2nm \tag{2.1}$$

Esta reação produz radical ativo de oxigênio atômico (O), excitado ou não. Atividades como difusão molecular e turbulenta agem de modo a promover um fluxo descendente dos átomos de oxigênio em direção à região da alta mesosfera. Nesta região os átomos de oxigênio reagem quimicamente produzindo espécies, tais como; ozônio (O<sub>3</sub>), moléculas de hidroxila (OH) e os estados excitados da molécula de oxigênio (O<sub>2</sub>).

As espécies presentes na alta atmosfera absorvem energia ao longo do dia, armazenando-a, e durante a noite esta energia é liberada através de transferência de energia intermolecular e desativação colisional (reações de *quenching* para o O(<sup>1</sup>S), competindo como os processos que dão origem a luminescência.

#### 2.2 – Bandas de Meinel de OH\* (V'≤9) na luminescência atmosférica terrestre

Em 1950 foi proposto um mecanismo, por Bates e Nicolet, que descreve o meio principal de produção do radical hidroxila (OH<sup>\*</sup>) na luminescência noturna na região da alta atmosfera (MLT), sendo representado, pela seguinte reação exotérmica:

$$H + O_3 \xrightarrow{k_1} OH(v \le 9) + O_2 \tag{2.2}$$

onde,  $k_1 = 1, 4x 10^{-14} e^{470/T} cm^3 s^{-1}$  é definido como a taxa de reação (Sharp e Kita 1987).

A energia liberada na reação, 3,33eV, permite que níveis vibracionais até v=9 sejam povoados, concordando com as observações de luminescência noturna da hidroxila (*OH*\*). Entretanto observações de laboratório (Charters *et al.*, 1971) apontam que a ocupação ocorre preferencialmente nos níveis 7, 8 e 9, sendo o primeiro numa

extensão menor. A formação dos níveis vibracionais  $v \le 6$ , responsáveis pela maior parte das bandas de Meinel, ainda não estão estabelecidas. Assumindo que a produção ocorra apenas através da reação (2.2), observações simultâneas de diferentes bandas de hidroxila (*OH*\*) indicam que as populações vibracionais dos níveis v = 5 e v = 6, relativas aos níveis mais altos v = 8ev = 9, são maiores do que o previsto (Turnbull e Lowe, 1983).

Como a reação (2.2) não é capaz de explicar as distribuições de populações nos níveis vibracionais inferiores ( $v \le 6$ ), foi proposta outra reação descrita abaixo:

$$H_2O + O \to OH(v' \le 6) + O_2 \tag{2.3}$$

A energia liberada por esta reação, 2,33 eV, é suficiente para excitar os níveis vibracionais em questão ( $v \le 6$ ). No entanto, fortes evidências sugerem que tal reação não produz hidroxila (*OH*\*) excitada vibracionalmente (McDade e Llewellyn, 1987).

Além deste mecanismo secundário, também foi sugerido que os níveis vibracionais inferiores de hidroxila  $(OH^*)$  deveriam ser ocupados como resultado de cascata radiativa,

$$OH(v') \xrightarrow{A(v',v'')} OH(v'') + hv$$
(2.4)

por desativação colisional (quenching)

$$OH(v') + Q \xrightarrow{k_3^Q(v',v'')} OH(v'') + Q$$

$$(2.5)$$

e por processos de remoção química

$$OH(v') + Q \xrightarrow{k_3^Q(v)}$$
 outros produtos diferentes de  $OH^*$  (2.6)

Estudos de laboratório demonstram que muitos dos coeficientes de desativação vibracional, que foram usados nos estudos das bandas de Meinel, podem conter sérios erros conduzindo a dúvidas sobre as várias conclusões alcançadas em trabalhos até então realizados. Diante disto, McDade e Llewellyn (1987), usando medidas obtidas a partir do solo da distribuição vibracional média de hidroxila ( $OH^*$ ) da luminescência noturna, na tentativa de determinar quais devem ser os coeficientes de desativação, caso o mecanismo (2.2) seja a única fonte química de hidroxila ( $OH^*$ ), consideram dois modelos: 1) modelo de desativação vibracional súbita ("sudden death"); e 2) modelo cascata colisional ("collisional cascade").

No modelo de desativação vibracional súbita, assume-se que a remoção colisional de OH (v > 0) não constitui uma fonte de outros níveis excitados vibracionalmente da hidroxila (OH):

$$OH(v') + Q \xrightarrow{k^{Q}} OH(v=0) + Q.$$
(2.7)

No outro modelo, o de cascata colisional, assume-se que a remoção colisional é simples e gradativa:

$$OH(v') + Q \xrightarrow{k^{Q}} OH(v'-1) + Q.$$
 (2.8)

Apesar de estudos realizados ao longo do tempo, ainda persistem diferenças entre as observações e os cálculos da distribuição vibracional das bandas de Meinel de hidroxila (*OH*), sugerindo que novas investigações são necessárias (Melo *et al.*, 1997).

Para o caso em que a reação (2.2) seja a única fonte de hidroxila  $(OH^*)$ , supondo condições de equilíbrio estacionário, e as reações (2.4), (2.5) e (2.6), numa altitude fixa dentro da camada de hidroxila (OH), as taxas de produção e perda de cada nível vibracional são balanceadas de forma que:

$$P(v') + \sum_{v''=v'+1}^{9} [OH(v'')] \left\{ A(v'',v') + \sum_{Q} k_2^{Q}(v'',v')[Q] \right\} = [OH(v')] \left\{ A(v') + \sum_{Q} k_4^{Q}(v')[Q] \right\}$$
(2.9)

onde P(v') é a taxa de produção química no nível v' e  $k_4^Q(v')$  é o coeficiente de remoção total nesse nível pelos processos (2.3) e (2.4) juntos.

Considerando a produção química como  $P(V') = [H][O_3]k_1$ , a taxa de emissão volumétrica de uma determinada banda da  $OH^*$  é dada por (Fernandes, 2009):

$$V_{OH^*}(v',v'') = \frac{A(v',v'')f(v')[H][O_3]k_1 + A(v',v'')\sum_{v'=v'+1}^9 [OH(v'')] \left\{ A(v'',v') + \sum_Q k_2^Q(v'',v')[Q] \right\}}{A(v') + \sum_Q k_4^Q(v')[Q]}$$
(2.10)

onde f(v') representa a fração de *OH* no estado vibracional v'que é formado na reação (2.2).

A taxa de emissão volumétrica da banda de Meinel da OH (6,2) é dada por:

$$\varepsilon_{OH(6,v'')} = \frac{p(6,v'') + A_{I}(6,v'') [\frac{\alpha(9,6)\varepsilon_{OH}(9,v'')}{A_{I}(9,v'')} + \frac{\alpha(8,6)\varepsilon_{OH}(8,v'')}{A_{I}(8,v'')} + \frac{\alpha(7,6)\varepsilon_{OH}(7,v'')}{A_{I}(7,v'')}]}{\beta(6)}$$
(2.11)

Sendo que:

$$\begin{split} \varepsilon_{OH}(9,v'') &= \frac{p(9,v'')}{\beta(9)} \\ \varepsilon_{OH}(8,v'') &= \frac{p(8,v'')}{\beta(8)} + \frac{A_1(8,v'')p(9,v'')\alpha(9,8)}{A_1(9,v'')\beta(8)\beta(9)} \\ \varepsilon_{OH}(7,v'') &= \frac{p(7,v'')}{\beta(7)} + \frac{A_1(7,v'')p(8)\alpha(8,7)}{A_1(8,v'')\beta(7)\beta(8)} + \frac{A_1(7,v'')p(9,v'')}{A_1(9,v'')} [\frac{\alpha(9,7)}{\beta(7)\beta(9)} + \frac{\alpha(9,8)\alpha(8,7)}{\beta(7)\beta(8)\beta(9)}] \end{split}$$
(2.12)

onde:

$$p(v',v'') = A_{1}(v',v'')p(v')$$

$$\alpha(v^{*},v') = A_{1}(v^{*},v'') + q(v^{*},v'-1)$$

$$\beta(v') = \frac{A_{1}(v')}{A_{1}(9)} + \ell(v')$$

$$\ell(v) = \frac{a_{3L}^{O}}{A_{1}(9)}n(O) + n(O_{2})[\frac{a_{3L}^{O}(v) + ra_{3L}^{N_{2}}(v)}{A_{1}(9)}]$$

$$q(v,v-1) = \frac{a_{3}^{(O)}(v,v-1)}{A_{1}(9)}n(O) + n(O_{2})[\frac{a_{3}^{(O)}(v,v-1) + ra_{3}^{(N_{2})}(v,v-1)}{A_{1}(9)}]$$
(2.13)

Como neste trabalho a taxa de emissão volumétrica foi calculada usando o modelo de cascata colisional com quenching por O não nulo, assim temos as expressões seguintes:

$$a_{3L}^{(Q)}(v) = 6*10^{-13} cm^3$$

$$\frac{a_{3L}^{(Q)}(v)}{A_1(9)} = \frac{a_{3L}^{(Q)}(v, v-1)}{A_1(9)}$$
(2.14)

Assim:

$$a_{3}^{(0)}(v,v-1) = \frac{a_{3L}^{(0)}}{A_{1}(9)} = 6*10^{-13} cm^{3}$$

$$\frac{a_{3L}^{(0,2)}(v)}{A_{1}(9)} + r \cdot \frac{a_{3L}^{(N_{2})}(v)}{A_{1}(9)} = \frac{a_{3}^{(0,2)}(v,v-1)}{A_{1}(9)} + r \cdot \frac{a_{3}(N_{2})(v,v-1)}{A_{1}(9)}$$
(2.15)

#### 2.3 – A fotoquímica do oxigênio atômico $[O(^{1}S)]$

A linha verde foi a primeira emissão a ser estudada e a sua emissão e comprimento de onda de 557,7 nm é muito importante na luminescência atmosferica noturna. A sua importância deve-se principalmente a baixa energia requerida, em torno de 4,17eV, para excitar o estado fundamental <sup>1</sup>S. Sua intensidade de emissão varia entre 100 e 200 Rayleigh e o pico de sua camada ocorre em torno de 98 km de altitude. O estado excitado do oxigênio atômico  $O({}^{1}S)$  é o responsável pela emissão e seu mecanismo de excitação é feito em duas etapas para altitudes abaixo de 100 km.

A intensidade integrada da emissão do oxigênio atômico $O({}^{1}S)$ , verificada na luminescência noturna da mesosfera superior, apresenta um valor médio de 250 Rayleigh, mas mostra acentuadas variações sobre este valor (60 a 500 Rayleigh). Em baixas altitudes, a reação de Chapman constitui-se no mecanismo principal para produção da linha verde 557,7 nm.

Em 1931 Chapman sugeriu um mecanismo para o fornecimento da energia necessária à excitação da linha verde, o qual envolve uma recombinação direta de três

corpos. De acordo com o processo de Chapman, o esquema cinético que produz a emissão da linha verde pode ser representado pelas seguintes reações:

$$O + O + O \xrightarrow{k} O_2 + O(^1S), \qquad (2.16)$$

que é exotérmica, liberando a energia de 0,96 eV, e as reações de desativação colisional para  $O({}^{1}S)$ :

$$O(^{1}S) + O \xrightarrow{k_{5}} O + O \tag{2.17}$$

$$O(^{1}S) + O_{2} \xrightarrow{k_{6}} O + O_{2}, \qquad (2.18)$$

$$O(^{1}S) + N_{2} \xrightarrow{k_{7}} O + N_{2}, \qquad (2.19)$$

e as reações que representam a luminescência atmosférica da emissão  $O({}^{I}S^{I}D)$ :

$$O(^{1}S) \xrightarrow{A_{1}} O(^{3}P, D) + h\nu \text{ (total)}, \qquad (2.20)$$

$$O(^{1}S) \xrightarrow{A_{5}} O(^{1}D) + hv \quad \lambda 557,7 \text{ nm.}$$

$$(2.21)$$

Porém, a reação de Chapman não explica as observações. A correlação entre os dados de laboratório e as observações *in situ* é possível apenas quando um mecanismo envolvendo uma molécula intermediária, de oxigênio molecular  $O_2^*$ , é proposto. Este mecanismo de transferência de energia, conhecido como reação de Barth (1964), é o mais aceito, embora o estado eletrônico de oxigênio molecular  $O_2^*$  ainda não tenha sido identificado de forma conclusiva. O esquema cinético para produzir a emissão da linha verde via reação de Barth, é dado abaixo:

$$O + O + M \xrightarrow{\beta k_8} O_2^* + M \tag{2.22}$$

$$O_2^* + O \xrightarrow{\delta k_9} O_2 + O({}^1S) \tag{2.23}$$

as reações de desativação colisional para a molécula intermediária

$$O_2^* + O \xrightarrow{k_9} O_2 + O, \tag{2.24}$$

$$O_2^* + O_2 \xrightarrow{k_{10}} O_2 + O_2,$$
 (2.25)

$$O_2^* + N_2 \xrightarrow{k_{11}} O_2 + N_2, \tag{2.26}$$

a reação de decaimento radiativo para a molécula intermediária:

$$O_2^* \xrightarrow{A_*} O_2^* + h\nu \tag{2.27}$$

as reações de desativação colisional para o  $O({}^{1}S)$ , são, (2.17), (2.18), (2.19), e as reações que representam a aeroluminescência da emissão  $O({}^{1}S{}^{-1}D)$ , chamada linha verde, são, (2.20) e (2.21).

Lembrando que a taxa de emissão volumétrica, V (em *fótons*  $s^{-1}$   $cm^{-3}$ ) pode ser calculada pela expressão  $A_s[O(^{1}S)]$ , e supondo válida a aproximação de equilíbrio fotoquímico para a espécie excitada  $O(^{1}S)$ , e para a molécula intermediária  $O_2^*$ , é fornecida por:

$$V_{557,7} = \frac{A_{5}\beta k_{8}[O]^{2}[M]\delta k_{9}[O]}{\left(A_{1} + k_{5}[O] + k_{6}[O_{2}] + k_{7}[N_{2}]\right)\left(A_{*} + k_{9}[O] + k_{10}[O_{2}] + k_{11}[N_{2}]\right)}$$
(2.28)

Ao serem incorporadas as considerações descritas por McDade et al. (1986), as quais também são utilizadas para a banda atmosférica  $O_2$ , a equação (2.28) pode ser rearranjada da seguinte maneira:

$$V_{557,7} = \frac{A_5 K_8 [O({}^{3}P){}^{3}]}{(A_1 + K_6 [O_2])(C{}^{\prime 0}[O] + C{}^{\prime 0_2}[O_2]]}$$
(2.29)

Onde C<sup>\*o</sup>, C<sup>\*o2</sup> são parâmetros empíricos (Mc Dade et al.,1986); A<sub>5</sub> é a probabilidade de transição do OI 557,7nm; A<sub>1</sub> é o tempo de vida radiativo inverso do O(<sup>1</sup>S); K<sub>8</sub> é o coeficiente de taxa para a recombinação de três corpos de oxigênio atômico do ar e K<sub>6</sub> é o coeficiente para quenching de O(<sup>1</sup>S) por O<sub>2</sub>.

#### 2.4 - As emissões do oxigênio molecular

A presença de oxigênio molecular no espectro da luminescência noturna do planeta Terra é bem marcante e está relacionada com a densidade do oxigênio atômico.

Se as bandas de Meinel não fossem levadas em consideração, a luminescência terrestre noturna seria predominantemente decorrente das emissões de oxigênio molecular. As emissões provenientes do oxigênio molecular, referem-se a cinco sistemas:

- O<sub>2</sub> atmosférico (na região do infravermelho) $(a'\Delta_g \to X^3\Sigma_s);$
- Atmosférico  $O_2(b'\Sigma_g^+ \to X^3\Sigma_g^-);$
- Herzberg I O<sub>2</sub>  $(A^{3}\Sigma_{u}^{+} \rightarrow X^{3}\Sigma_{g}^{-});$
- Herzberg II  $O_2(C'\Sigma_u^- \to X^3\Sigma_g^-)$  e
- Chamberlain  $O_2(A^{\prime 3} \Delta_u \rightarrow a^{\prime} \Delta_g)$ , na região do ultravioleta, porém com baixa intensidade.

A Figura 2.2 reproduz parcialmente as curvas de energia potencial do  $O_2$ , em função da separação intermolecular, e identifica as transições entre os vários estados restritos. O alinhamento das curvas nesta figura sugere que a excitação dos níveis vibracionais inferiores dos estados *a* e *b* devem ser favorecidos.

FIGURA 2.2–Diagrama parcial das curvas de energia potencial de  $O_2$  e dos sistemas de bandas que surgem das transições entre os vários estados.



FONTE: Ress (1989, p. 155)

# 2.5 –As bandas atmosféricas do $O_2\left(b^1\Sigma_g^+\right)$

As bandas atmosféricas do  $O_2$  constituem o espectro de transição eletrônica  $(b^1\Sigma_g^+)$ , onde se destacam as bandas  $O_2$  (0-0) centradas em 761,9*nm* e  $O_2$  (0-1) com origem em 864,5*nm*. Apesar da banda  $O_2$  (0-0) apresentar uma intensidade de emissão cerca de 17 vezes maior em relação a banda  $O_2$  (0-1), a sua medida do solo não é possível, devido a essa emissão ser absorvida pelo oxigênio atmosférico da baixa atmosfera. O pico da emissão da banda  $O_2$  (0-0) estabelece-se em aproximadamente 94 km de altitude. A intensidade total registrada para este sistema varia de  $3x10^3$  a  $6x10^3$  Rayleigh e pode sofrer variações devido a fenômenos dinâmicos que ocorrem na região da mesopausa.

Para o sistema atmosférico O<sub>2</sub>, foram propostos dois mecanismos de excitação: mecanismo de Chapman e mecanismo de Barth.

Chapman sugeriu que a emissão se daria através da recombinação de três corpos, chamada de excitação direta, onde:

$$O(^{3}P) + O(^{3}P) + M \xrightarrow{\alpha k_{1}} O_{2}^{*} + M$$

$$(2.30)$$

Já Barth dividiu o processo em duas etapas, e foi chamado de transferência de excitação, em que:

$$O({}^{3}P) + O({}^{3}P) + M \xrightarrow{\alpha k_{1}} O_{2}(c^{1}\Sigma_{u}) + M, \qquad (2.31)$$

$$O_2(c^1\Sigma_u^-) + O_2 \xrightarrow{\gamma k_3^{(O_2)}} O_2(b^1\Sigma_g^+) + O_2$$
(2.32)

O esquema cinético é complementado com outras reações, como:

$$O_2^* + M_i \xrightarrow{k_3^{(i)}} \text{todos os produtos},$$
 (2.33)

$$O_2 * \xrightarrow{A_3} O_2 + hv, \tag{2.34}$$

$$O_2(b^1\Sigma_g^*) + M_i \xrightarrow{k_2^i} \text{produtos desativados,}$$
 (2.35)

$$O_2(b^1\Sigma_g^+) \xrightarrow{A1} O_2 + h\nu \ (0-1), \qquad (2.36)$$

$$O_2(b^1\Sigma_g^+) \xrightarrow{A_2} O_2 + h\nu \ (total), \tag{2.37}$$

onde  $M_i = \{O, O_2, N_2 \}_{i=1,2,3}$ , e *M* representa uma molécula média do ar atmosférico.

Assumindo a condição de equilíbrio fotoquímico, a taxa de emissão volumétrica da banda (0-1) atmosférica  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ , em fótons /cm<sup>3</sup>s, é expressa como:

$$V_{O_2} = \frac{\left\{ A_1 \alpha k_1 [O]^2 [M] \gamma k_3^{O_2} [O_2] \right\}}{Q_1 \cdot Q_2}$$
(2.38)

onde :

$$Q_{1} = A_{2} + k_{2}^{O_{2}}[O_{2}] + k_{2}^{N_{2}}[N_{2}] + k_{2}^{O}[O]$$

$$Q_{2} = A_{3} + k_{3}^{O_{2}}[O_{2}] + k_{3}^{N_{2}}[N_{2}] + k_{3}^{O}[O]$$
(2.39)

Rearranjando a equação (2.38):

$$Q_{2} / \alpha \gamma k_{3}^{O_{2}} = A_{1}k_{1}[O]^{2}[M][O_{2}] / V_{O_{2}}Q_{1}$$
  
Em que:  $(1 / \alpha \gamma)(1 + Rk_{3}^{N_{2}} / k_{3}^{O_{2}}) = C^{O_{2}}, R = 4$   
 $(1 / \alpha \gamma)(k_{3}^{O} / k_{3}^{O_{2}}) = C^{O}$ 

(2.40)

Assim após o rearranjo da equação (2.38), a mesma pode ser expressa como:

$$V_{O_2} = \frac{A_2 K_1[O]^2 \{ [N_2 + [O_2] \} [O_2] \}}{\{ A_3 + K_2^{O_2}[O_2] + K_2[N_2] \} \{ C^{O_2}[O_2] + C^O[O] \}}$$
(2.41)

onde A<sub>2</sub> é a probabilidade de transição do O<sub>2</sub> atmosférico (0-1); A<sub>3</sub> é o inverso do tempo de vida radiativo do  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ ; k<sub>1</sub> é o coeficiente de taxa para a recombinação de três corpos de oxigênio atômico no ar; k<sub>2</sub><sup>N2</sup> e k<sub>2</sub><sup>O2</sup> são os coeficientes de taxa para quenching de  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  por O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

A excitação do estado eletrônico  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  na atmosfera terrestre tem sido assunto de debate por vários anos, e a identificação do seu agente precursor através do mecanismo de transferência de energia permanece indefinida.

# **CAPÍTULO 3**

#### **EQUIPAMENTO E METODOLOGIA**

O estudo da dinâmica da alta atmosfera é de grande interesse do ponto de vista científico, já que a região é caracterizada por ocorrer os extremos de temperatura, pressão e absorção de radiação solar. Diante disso a luminescência tem se mostrado como uma importante ferramenta nas investigações da composição da temperatura e da densidade na região de emissão, bem como de movimentos de massa e energia para ou a partir desta região como parte de um importante sistema de circulação global.

A fotometria é uma das técnicas usualmente empregada para medir as intensidades de luminescência atmosférica, tem como base o fotômetro, aparelho de alta sensibilidade, usado para medir a intensidade de um fluxo de fótons (Kirchhoff, 1984).

A varredura em comprimento de onda pode ser obtida fazendo o uso de um fotômetro com filtros de interferências inclináveis em relação ao seu eixo óptico, o que permite conhecer a radiação em questão e o ruído de fundo em cada região do espectro.

As medidas proporcionadas pela luminescência foram obtidas no município de São João do Cariri, situado no estado da Paraíba, através de fotômetro multicanal denominado de MULTI-3, e serão usadas na pesquisa, os dados utilizados foram obtidos durante períodos de 2005, para analise da evolução temporal das espécies OI5577,  $O_2(0-1)$  e OH(6,2). O período compreendido entre os anos de1998-2003 forneceu os dados para analise da sazonalidade das espécies estudadas.

#### 3.1 – O fotômetro MULTI-3

O fotômetro MULTI-3 foi projetado e construído no INPE. É composto por três partes principais: a unidade óptica, a unidade de controle e o sistema de controle e aquisição dos dados. Possui um diâmetro de abertura de 60 mm e campo de visada de  $2^{0}$ , com cinco filtros de 62,5mm de diâmetro que estão dispostos em uma superfície circular que gira automaticamente, levando cerca de 3 minutos para realizar uma sequência de medidas juntamente com a checagem do nível de ruído.

A Tabela 3.1 fornece as características do fotômetro MULTI-3, enquanto a Figura 3.1 mostra um esquema de um fotômetro similar.
As medidas da intensidade de cada linha de emissão e da radiação contínua de fundo são realizadas separadamente a partir da varredura do comprimento de onda, obtida em relação ao comprimento de onda central, através da inclinação do filtro durante a observação, mediante a utilização de um motor de passo.

Filtro	Canal	Comprimento de onda (nm)	Largura da banda ( <u>nm</u> )	Sensibilidade (cps/R)	Medida
1 (OI5577)	21	557,7	1,07	41,1	OI 5577
	60	555,0	1,31	16,6	BG
2 ( <u>NaD</u> )	19	589,2	1,24	30,3	D1 & D2
	50	586,6	1,37	19,0	OH(8,2) R
	72	583,8	1,61	9,1	BG
3 OI(6300)	19	630,0	1,17	44,4	OI 6300
	50	627,0	1,21	40,8	BG
4 (OH62)	7	848,0	1,16	22,1	BG
	31	846,6	1,19	20,2	P1 (4)
	59	843,1	1,33	15,6	<b>P1</b> (3)
	76	839,9	1,39	12,7	<b>P1</b> (2)
5 (O <sub>2</sub> A(0,1))	12	872,8	1,08	17,9	BG
	57	868,0	1,24	16,4	Ramo P
	69	866,0	1,27		Pico
6	1	-	-	-	Ruído

TABELA 3.1Características dos filtros de interferência utilizados no fotômetro<br/>MULTI-3.

FONTE: Adaptada de Takahashi et al., 2002.



FIGURA 3.1 Esquema do fotômetro MULTI-2 do Laboratório LUME do INPE

FONTE: Melo et al. (1993, p.4)

## 3.1.1 Unidade óptica

A unidade óptica é considerada a principal unidade do fotômetro e é subdividida em partes que são: filtro de interferência inclinável, lente convergente, disco de calibração, diafragma e tubo fotomultiplicador.

A faixa de comprimento de onda a ser estudada é determinada pelo filtro de interferência. Um motor de passo é utilizado para fazer a inclinação do filtro, em relação ao seu eixo ótico, para obter uma varredura em relação ao seu eixo central, fazendo com que possa ser possível medir as emissões de luminescência atmosférica noturna em regiões especificas do espectro eletromagnético.

A curva de transmissão do filtro de interferência pode sofrer um deslocamento no comprimento quando há variação na temperatura ambiente. Um deslocamento de 0,25 Å.°C<sup>-1</sup> foi estimado por Earther e Reasoner (1969), e para não acontecer este deslocamento o filtro é mantido num alojamento com temperatura em torno de 28°C. A temperatura é controlada utilizando dois transistores de potência e um sensor de temperatura (termistor).

Através da representação da unidade ótica do MULTI-2, fotômetro semelhante ao MULTI-3, Figura 3.2, subtende-se o seu funcionamento. O funcionamento da unidade ótica é automático. O M1, motor de passo, através de um disco, faz o filtro de interferência inclinar. Ao final do percurso da superfície circular o filtro retorna a posição inicial. O motor de passo tem uma resolução de  $0,9^0$  o que possibilita 100 posições de inclinação para cada filtro e projeta uma variação de 9=0 a  $9=20^{\circ}$ . Denominando as inclinações por canais, cada filtro tem 100 canais disponíveis para leitura, cada qual correspondendo a um comprimento de onda diferente. O motor M2 está ligado ao sistema de interface que controla a superfície circular de calibração e a cada 10 minutos executa uma calibração registrando as contagens da fonte de luz e o ruído térmico do equipamento. Os fótons selecionados pelo sistema ótico do fotômetro atingem o catodo do tubo fotomultiplicador gerando elétrico passa por um pré-amplificador/discriminador que é transformado em um pulso, o qual é encaminhado a um sistema eletrônico de contagem (Melo et al., 1997).

O tubo do fotomultiplicador fica alojado em uma unidade de refrigeração, que permite a este tubo ser mantido a uma temperatura de  $-20^{0}$ C.

FIGURA 3.2 Esquema da unidade ótica do fotômetro do MULTI-2, semelhante ao MULTI-3



FONTE: Melo et al. (1997 p.57)

#### 3.2 – Técnica para estimativa do perfil da densidade do oxigênio atômico

A primeira tentativa para representar o perfil da densidade do oxigênio atômico a partir das intensidades integradas da luminescência atmosférica foi realizada por Reed e Chandra (1975), os quais assumiram que o perfil de [O] na região MLT lembra a distribuição de densidade eletrônica na região F e consequentemente pode ser representada empiricamente por uma expressão análoga a distribuição de Chapman, como:

$$\left[O\right]_{z} = \left[O\right]_{M} \exp\left\{0, 5\left[1 - \frac{\left(Z - Z_{M}\right)}{SH} - \exp\left(-\frac{\left(Z - Z_{M}\right)}{SH}\right)\right]\right\}$$
(3.1)

em que  $[O]_M$  e  $Z_M$  representam a densidade máxima do oxigênio atômico e a altitude da densidade máxima, respectivamente, H é a escala de altura da atmosfera, e S é um fator de escala que depende da importância relativa da mistura e da difusão na região de interesse. O SH utilizado como parâmetro único, está diretamente relacionado com a espessura vertical da camada da densidade do oxigênio atômico [O] em torno da altitude da densidade máxima.

Medidas de intensidades luminescentes realizadas com instrumentos a partir do solo apresentam muito pouca informação sobre a densidade do oxigênio atômico (Melo et al.,2001). Um bom exemplo para responder a essas incógnitas é analise da molecularidade da equação (2.10) na produção de OH excitado que mostra que as intensidades das bandas de Meinel terão um aumento qualquer se a densidade do oxigênio atômico aumentar ou se a camada de oxigênio atômico for para uma altitude mais baixa. Assim através da molecularidade é possível notar que a taxa de emissão da luminescência atmosférica está diretamente relacionada com a densidade absoluta do oxigênio atômico e com as densidades de fundo do  $O_2$  e  $N_2$ . Por exemplo, as taxas de emissão local do OH é aproximadamente dimensionada como  $[O_2][M]$ . Ou seja, estas duas emissões respondem de forma distintas as alterações em [O] e [M], permitindo deste modo obter informações a respeito da densidade absoluta do oxigênio atômico e da altura da camada a ser extraída. Contudo, a molecularidade do OI5577, da banda atmosférica  $O_2(0-1)$  e da banda de Meinel OH (6-2), bem com os mecanismos de excitação de cada um são bastante diferentes, fazendo com que essas três emissões

luminescentes respondam de maneira distintas, alterando a densidade do oxigênio atômico e a altura do pico da camada.

Consequentemente, se o perfil da densidade do oxigênio atômico pode ser representado pela equação (3.1), então medidas do OI 557,7nm, da banda atmosférica (0-1) e as intensidades do zênite das bandas de Meinel podem ser utilizadas para determinar os parâmetros  $[O]_M$ ,  $Z_M$  e SH, através de um ajuste algoritmo não linear dos mínimos quadrados, baseado no método Levemberg-Marquardt (Press et al.,1988). Estes cálculos serão realizados usando N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e a temperatura a partir do modelo MSISE-00. Para cada conjunto de medidas serão usadas as equações (2.10), (2.29), (2.41) e (3.1).

Os perfis da densidade de oxigênio atômico para a região MLT, deduzidos de medidas de intensidade da luminescência atmosférica, foram obtidos através do uso da técnica e, na presente investigação, os procedimentos descritos nos trabalhos de Rao e Murty, (1981) e Melo et al. (2001), serão considerados. Mas, para que o modelo de distribuição de Chapmana (3.1) seja colocado a prova é necessário conhecer a temperatura da região atmosférica em questão.

#### 3.3 – Método Levemberg-Marquardt

O método de Levemberg-Marquardt é um modelo de otimização, que tem por base resolver os problemas de mínimos quadrados, que por sua vez têm como objetivo encontrar o melhor ajuste para um conjunto de dados de tal modo que a soma dos quadrados das distâncias (tomadas na vertical) entre o modelo (curva ajustada) e cada um dos pontos dados seja a menor possível. Essas diferenças entre a curva ajustada e cada um dos dados são denominadas resíduos.

Nesse trabalho foi implementado o método de Levemberg-Marquardt, que consiste em um aperfeiçoamento do método de Gauss-Newton que, por sua vez, é uma variante do método de Newton.

Assim como os métodos de Newton e Gauss-Newton, o método de Levemberg-Marquardt é iterativo. Isto significa que, dado um ponto inicial  $x_0$ , o método produz uma série de vetores  $x_1$ ,  $x_2$ , ..., que espera-se que vá convergir para  $x^*$ , um mínimo local para a função de entrada a ser ajustada.

#### 3.4 – Temperatura rotacional da hidroxila

Sabendo que o pico de emissão de  $OH^*$  localiza-se em torno 87 km, a temperatura rotacional,  $T_{OH^*}$ , tem sido utilizada de maneira eficiente para monitorar a temperatura da mesopausa, devido ao fato de que a frequência do número de colisões durante o tempo radioativo, não considera os movimentos vibracionais e rotacionais da OH (ISivjee e Hamwey, 1987), o que garante o equilíbrio das populações rotacionais com o meio (Ress, 1989).

A temperatura desta região não é fixa e varia de acordo com as coordenadas geográficas, estação do ano e perturbações sofridas pela dinâmica atmosférica, assumindo valores em torno de 150-250K (Waltersheid et al., 1987).

A temperatura rotacional da OH pode ser determinada através da comparação de duas ou mais linhas, dentro de uma banda (Greet et al., 1998). Assim esta temperatura pôde ser definida como uma função da razão entre a intensidade de duas linhas de emissão, sendo expressa pela equação (Mies, 1974):

$$T_{n,m} = \frac{E_{\nu'}(J'_{m}) - E_{\nu'}(J'_{n})}{k \ln \left[\frac{I_{n}}{I_{m}} \frac{A(J'_{m}, \nu' \to J''_{m+1}, \nu'')}{A(J'_{n}, \nu' \to J''_{n+1}, \nu'')} \frac{2J'_{m} + 1}{2J'_{n} + 1}\right]}$$
(3.2)

em que:  $T_{n,m}$  é a temperatura rotacional estimada a partir das intensidades relativas, I, de duas transições dos níveis rotacionais  $J'_n$ ,  $J'_m$  no nível vibracional superior v', para  $J'_{n+1}$ ,  $J'_{m+1}$  no nível vibracional inferior v''.  $E_v(J)$  é a energia do nível  $J, v \in A(J', v' \rightarrow$ J'', v'') é o coeficiente de Einstein para a transição desde J', v' para J'', v''.

#### 3.4.1 Os coeficientes de Einstein

A determinação da população dos níveis vibracionais e do perfil da emissão volumétrica da hidroxila têm como parâmetros importantes os coeficientes de Einstein no estudo da sua fotoquímica.

Hönl e London (1925) obtiveram os primeiros valores dos coeficientes de Einstein. Em 1974 Mies determinou os coeficientes de Einstein repetindo os cálculos feitos por Stevens et al. neste mesmo ano, e aperfeiçoou as funções de onda da hidroxila para mostrar a melhor aproximação sobre a função do momento de dipolo elétrico (Meriwether, 1989).

Em 1986 Langhoff et al. seguindo o mesmo tratamento feito por Mies em 1974, calcularam os valores absolutos do coeficientes de Einstein, fazendo um aperfeiçoamento nos cálculos das funções de onda da hidroxila para determinar a integral do momento dipolo elétrico.

Turnbull e Lowe combinaram medidas precisas do momento dipolo para níveis vibracionais v = 0,1e 2, obtidos em 1984 por Peterson et al., através de medidas de intensidade da luminescência atmosférica noturna e determinaram empiricamente a função do momento dipolo elétrico da qual os coeficientes de Einstein foram calculados, pois observaram que os coeficientes obtidos por Langhoff et al. (1986) não satisfaziam os valores das intensidades observadas.

Apesar de existir inúmeros trabalhos a respeito dos coeficientes de Einstein, na literatura os mais utilizados para fazer a determinação da intensidade de emissão e temperatura rotacional da hidroxila são os obtidos por Mies (1974), Langhoff et al. (1986) e Turnbull e Lowe (1989).

### 3.5 – Diagrama dos procedimentos

Para realizar as estimativas dos perfis verticais propostos, a sequência das etapas desenvolvidas está representada no diagrama da Figura 3.3.





Partindo do modelo de distribuição de Chapman, foram utilizados dados do modelo MSISE-00 para alimentar os parâmetros densidade máxima do oxigênio atômico  $[O]_M$  e altitude da densidade máxima. O fator SH foi estabelecido com base na literatura (entre 7 e 8), assumindo o valor que melhor se ajusta. Partindo desse pressuposto um chute inicial foi estabelecido e então perfis teóricos das emissões devido às espécies OI5577, banda atmosférica O<sub>2</sub>(0-1) e da banda de Meinel da OH (6,2) foram encontrados.

A partir dos perfis teóricos das espécies OI5577, banda atmosférica  $O_2(0-1)$  e da banda de Meinel da OH (6,2) foi necessário uma comparação entre a integração das emissões teóricas e a integração das emissões fotométricas, para que um ajuste baseado no método de Levemberg-Marquardt fosse realizado na tentativa de encontrar o menor desvio absoluto para  $[O]_M$ ,  $Z_M$  e SH, assim o modelo de distribuição de Chapman foi alimentado e os perfis da densidade do oxigênio atômico [O] reconstruído e consequentemente os perfis das emissões das espécies estudadas foram traçados.

# **CAPÍTULO 4**

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

As emissões integradas devidas às espécies OI 5577, da banda atmosférica  $O_2$ (0-1) e da banda de Meinel OH (6-2) obtidas a partir de medidas por fotômetro (MULTI-3) em São João do Cariri (7,4°S, 36,5°O), foram utilizadas para reconstruir perfis verticais da densidade do oxigênio atômico, os quais foram usados, na obtenção dos perfis verticais das taxas de emissão devidas as espécies OI 5577,  $O_2(0-1)$  e OH.

Com os perfis verticais da densidade do oxigênio atômico, reconstruídos a partir das medidas fotométricas observadas em 2005, é possível observar a sua evolução noturna, assim como o comportamento das taxas de emissão das espécies estudadas. Adicionalmente, o comportamento sazonal dos perfis reconstruídos, a partir os dados obtidos entre 1998-2003, é considerado.

As médias horárias para cada noite foram usadas para determinar a média horária composta para os períodos de observação. Para um determinado intervalo de hora (ex.: 18-19 horas), a média horária composta foi determinada a partir dos valores obtidos durante o referido intervalo de hora em todas as noites do período de observação considerado. O processo foi então repetido para os demais intervalos de hora (ex.: 19-20, 20-21, ...,).

Conforme já descrito, os perfis da densidade do oxigênio atômico [O] na região MLT podem ser deduzidos a partir das observações das taxas de emissão da luminescência noturna, obtidos a partir de medições fotométricas (Rao e Murty, 1981, Melo et al. 2001). A técnica utiliza a distribuição Chapman para representar o perfil do oxigênio atômico na região do MLT (Reed e Chandra, 1975). Sob esta aproximação, os perfis de [O] são reconstruídos usando a parametrização da equação 3.1.

### 4.1 – Determinação dos parâmetros [O]<sub>M</sub>, Z<sub>M</sub>, SH

Na Figura 4.1 estão representadas as médias horárias compostas e os respectivos desvios padrão para as taxas de emissão devidas ao OI5577 (esquerda),  $O_2$  (0,1) (centro), e OH (6,2) (direita) obtidas por fotômetro MULT-3 em Cariri entre 02-09 de janeiro de 2005.



Hora Local

Hora Local

FIGURA 4.1 - Médias horárias compostas das emissões devidas ao OI5577,  $O_2$  (0,1) e OH (6,2) obtidas por fotômetro em Cariri entre 02-09 de janeiro de 2005.

Analisado a Figura 4.1, é possível notar uma distribuição distinta entre as emissões das espécies. A taxa de emissão do OI 5577nm decresce após as 22 horas. Já a taxa de emissão devida à banda  $O_2(0-1)$  aumenta em intensidade até às 23 horas quando passa a decrescer. A banda de Meinel OH (6-2) apresenta o comportamento em que o seu volume de emissão aumenta no decorrer da noite, atingindo o seu valor máximo por volta das 02 horas, mantendo-se assim até o final das observações.

A evolução horária para os parâmetros  $[O]_M$ ,  $Z_M$  e SH, obtidos com a aplicação da técnica descrita, usando as médias compostas das taxas de emissão obtidas por fotômetro durante o período entre 02 e 09 de janeiro de 2005, e com o uso dos dados do modelo MSISE-00 são representados na Figura 4.2.

FIGURA 4.2 - Evolução temporal dos valores determinados para a altitude do pico máximo ( $Z_M$ ) da densidade do oxigênio, densidade máxima [O]<sub>M</sub> e do parâmetro SH. Os valores foram obtidos usando a Eq. 3.1 com dados das observações realizadas por fotômetro em Cariri entre 02-09 de janeiro de 2005, e os dados do modelo MSISE-00.



Hora Local

Na Figura 4.3 estão representados os perfis de densidade de oxigênio atômico da região MLT obtidos utilizando os parâmetros obtidos, os quais estão representados na Figura 4.2. O perfil da densidade do oxigênio atômico apresenta volume de máximo em torno da mesma altitude, em torno dos 96 km, ao longo de todas as horas de observação, variando em termos da largura da camada e quantidade da espécie.

FIGURA 4.3 - Perfis da densidade do oxigênio atômico, reconstruídos a partir da Eq. 3.1 usando os valores das médias horárias compostas das observações realizadas por fotômetro em Cariri entre 02-09 de janeiro de 2005.



A densidade do oxigênio atômico também é fornecida pelo modelo MSISE-00. Neste sentido, a evolução noturna dos perfis da densidade reconstruídos a partir das medidas fotométricas obtidas durante o período de 26 de outubro a 05 de novembro de 2005, foi comparada com a dos perfis fornecidos pelo MSISE-00. Na Figura 4.4 estão representados os perfis da densidade do oxigênio atômico usando os valores fornecidos pelo MSISE-00 (esquerda) e os reconstruídos a partir das medidas fotométricas (direita) obtidas durante o período indicado.

FIGURA 4.4 - Perfis da densidade do oxigênio atômico do MSISE-00 (primeira) e, reconstruído a partir das medidas do Fotômetro MULTI-3 (segunda), referente ao período de 26 de outubro a 05 de novembro de 2005.



Os comportamentos temporais de ambos os perfis da densidade do oxigênio atômico, embora apresentem valores da mesma ordem de grandeza e com valores máximos entre 95 e 105 km, apresentaram-se de forma bastante distinta. Enquanto a densidade fornecida pelo modelo MSISE-00 maximiza a partir das 22 horas, a densidade reconstruída a partir das medidas fotométricas apresenta máximos no início das observações e vai decrescendo ao longo da noite, atingindo valores mínimos após a meia noite.

Com o objetivo de verificar se os perfis de densidade estimados com a técnica que usa as medidas das taxas de emissão integradas por fotômetro são condizentes, os mesmos foram utilizados na construção do perfil vertical-temporal da taxa de emissão volumétrica devida a OH (6,2) através da equação 2.10 e os resultados foram comparados com os perfis da taxa de emissão volumétrica obtidos na banda do filtro (canal) OH-B observada através do instrumento SABER (Sounding of the Atmosphere using Broadband Emission Radiometry) a bordo do satélite TIMED (Thermosphere Ionosphere Mesosphere Energetics Dynamics). O canal do instrumento SABER referente a banda OH-B que mede principalmente a taxa de emissão da OH no intervalo entre 1.56 e 1,72  $\mu$ m, o qual inclui as bandas OH (4,2) e (5,3). Os comportamentos dos perfis verticais obtidos estão representados na Figura 4.5, em que também estão representados os resultados obtidos com o uso da densidade fornecida pelo modelo MSISE-00 (terceiro gráfico).

FIGURA 4.5 - Evolução temporal dos perfis verticais da taxa de emissão da banda de Meinel OH (6-2) reconstruídos a partir dos perfis de densidade obtidos das medidas fotométricas (topo), observadas através do instrumento SABER (meio) e reconstruídos usando os perfis de densidade fornecidos pelo MSISE-00 (inferior), referentes ao período de 26 de outubro a 08 de novembro de 2005.



Conforme pode ser observado dos gráficos apresentados na figura, o comportamento temporal-vertical da taxa de emissão devida a OH obtida com o uso da técnica que utiliza as medidas fotométricas, em muito se assemelha ao comportamento observado através do instrumento SABER, o qual é bastante diferente do obtido a partir

das densidades fornecidas pelo modelo MSISE-00. Portanto, o modelo utilizado no presente trabalho, para reconstruir os perfis verticais da densidade do oxigênio atômico, entre 80 e 110 km de altitude, utilizando as medidas fotométricas das taxas de emissão integrada devidas as espécies OI 5577,  $O_2(0,1)$  e OH (6,2), mostra-se útil uma vez que o seu uso para reconstruir os perfis da OH apresentaram resultados condizentes com aqueles observados via satélite através do instrumento SABER.

#### 4.2 - Analisando as emissões observadas em 2005

Os perfis da densidade do oxigênio atômico, obtidos a partir de cada grupo de dados de luminescência atmosférica noturna, foram usados para reconstruir os perfis verticais das taxas de emissão volumétricas do OI 5577 mesosférico,  $O_2(0,1)$  e OH (6,2), usando as equações (2.10), (2.29), (2.41).

Nas figuras 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13. estão dispostos os comportamentos noturnos dos perfis das taxas de emissão volumétrica devido aos dados obtidos a partir do fotômetro MULTI-3 e do modelo MSISE-00, os quais foram reconstruídos a partir dos perfis da densidade obtidos com o uso do método de linearização de erros. Essas observações foram feitas durante os meses de janeiro, março, abril, maio, julho, agosto, outubro/novembro e novembro/dezembro, esses períodos foram comparados entre si.

Como pode ser visto na Figura 4.6, as taxas de emissão volumétrica reconstruídas para o OI5577 e o  $O_2$  (0,1) apresentam um comportamento temporal semelhante ao longo do mês com um pico de intensidade considerável variando entre 18,5-21 horas para o OI5577, cuja camada apresenta uma espessura vertical média de ~17 km. As taxas de emissão volumétrica do  $O_2$ , durante o mês de janeiro de 2005, apresenta variação ao longo da noite com máxima emissão ocorrendo entre 18,5 e 22 horas nas altitudes em torno de 90-95 km e 90-97 km para janeiro para as respectivas emissões.

O OH (6,2) apresenta um comportamento distinto ao longo da noite, em que a taxa de emissão volumétrica máxima ocorre entre 20-03 horas para janeiro, com uma intensidade mais elevada em torno das 23 horas A largura da camada estendeu-se entre os 79-97 km e alcançou picos máximos entre 84-90 km para o período em questão.

FIGURA 4.6 - Perfis da taxa de emissão volumétrica do oxigênio atômico (primeira), do oxigênio molecular (segunda) e da Banda de Meinel OH (6-2) (terceira) reconstruídos usando os valores das médias horárias compostas das observações realizadas por fotômetro em Cariri entre 02-09 de janeiro de 2005.



Na Figura 4.7, estão representadas o comportamento das emissões para o mês de março de 2005. Em termos de evolução temporal as espécies OI5577 e  $O_2(0-1)$  comportam-se semelhantemente apresentando taxa de emissão máxima desde o início das observações até por volta das 21 horas, com a intensidade máxima variando entre

95-100 km e 94-99 km respectivamente. A largura da camada para ambas espécies mostram-se bastante intensas, com espessura compreendida entre 90-109 km para o OI5577 e 97-107 km para a banda atmosférica  $O_2(0-1)$ .

A banda OH (6,2) em março varia entre 18,5 e 04,5 horas, apresentando comportamento bastante significativo ao longo de toda a noite, com maior intensidade ocorrendo logo o início da noite, decrescendo por volta das 21 horas e apresentando picos significativos por volta da 01 hora. A intensidade máxima variou entre 87-92 km e a espessura da emissão da camada total mediu ~ 16 km.

FIGURA 4.7 - Perfis da taxa de emissão volumétrica do oxigênio atômico (primeira), do oxigênio molecular (segunda) e da Banda de Meinel OH (6-2) (terceira) reconstruídos usando os valores das médias horárias compostas das observações realizadas por fotômetro em Cariri entre 01-14 de março de 2005.



O comportamento da taxa de emissao volumétrica do OI 5577 e do  $O_2$  (0-1), durante o mês de abril (Figura 4.8), apresenta comportamento semelhantes entre si, diferenciados pela intensidade da taxa de emissão volumétrica das espécies, os máximos das observações ocorrem entre 18,5 e 24 horas. A altitude de emissão máxima ocorre

em torno de 96 km.Durante o mês de abril, a banda da OH (6-2) ocorreu de forma muito intensa e praticamente ao longo de toda a noite.

FIGURA 4.8 - Perfis da taxa de emissão volumétrica do oxigênio atômico (primeira), do oxigênio molecular (segunda) e da Banda de Meinel OH (6-2) (terceira) reconstruídos usando os valores das médias horárias compostas das observações realizadas por fotômetro em Cariri entre 01-12 de abril de 2005.



O comportamento do OI5577 e da banda atmosférica  $O_2(0-1)$  do mês de maio de 2005 (Figura 4.9), em termos de evolução temporal apresenta comportamento semelhante ao observado durante o mês de abril, diferenciando-se apenas em relação ao valor da taxa de emissão volumétrica das espécies. A banda de Meinel OH(6,2) apresentou intensidade máxima, no mês de maio, entre 20-21 horas. As máximas emissões foram observadas nas altitudes próximas a 87 km.

Os resultados obtidos para o mês de julho é representado na Figura 4.10. As emissões do  $O_2(0,1)$  e do OI5577 apresentam um comportamento semelhante, em que as taxas de emissão máxima ocorrem em torno de 96 km e entre 18,5 e 23,5 horas para ambas as espécies durante o mês de julho.

O OH (6,2) mostra um comportamento em que a taxa de emissão volumétrica no mês de julho apresenta valores máximos entre 18,5 e 23 horas. A intensidade máxima oscila entre 85-87 km de altitude.

FIGURA 4.9 - Perfis da taxa de emissão volumétrica do oxigênio atômico (primeira), do oxigênio molecular (segunda) e da Banda de Meinel OH (6-2) (terceira) reconstruídos usando os valores das médias horárias compostas das observações realizadas por fotômetro em Cariri entre 01-13 de maio de 2005.



FIGURA 4.10 - Perfis da taxa de emissão volumétrica do oxigênio atômico (esquerda), do oxigênio molecular (centro) e da Banda de Meinel OH (6-2) (direita) reconstruídos usando os valores das médias horárias compostas das observações realizadas por fotômetro em Cariri entre 01-11 de julho de 2005.



Na Figura 4.11 o mês de agosto é representado as emissões do  $O_2$  (0,1) e do OI5577 apresentam um comportamento semelhante, em que as taxas de emissão máxima ocorrem em torno de 96 km e entre 18,5 e 21 para ambas as espécies. O OH (6,2),apresenta intensidades variada ao longo da noite com máximo ocorrendo por volta das 22,5 horas, cujos valores são superiores aos do mês de julho.

FIGURA 4.11 - Perfis da taxa de emissão volumétrica do oxigênio atômico (esquerda), do oxigênio molecular (centro) e da Banda de Meinel OH (6-2) (direita) reconstruídos usando os valores das médias horárias compostas das observações realizadas por fotômetro em Cariri entre 01-10 de agosto de 2005.



O comportanemto da taxa de emissão volumétrica do OI 5577 e do  $O_2$  (0,1) durante o período de outubro/novembro e (Figura 4.12) apresenta comportamento semelhante como já observado nos demais resultados, variando ao longo da noite entre as 18,5-23 horas. A altitude de intensidade máxima durante este período fica por volta dos 98 km de altitude. Para o período outubro/novembro, a camada de OH aparece de

forma contínua entre as 18,5-01 horas, decaíndo até as 02 horas e recuperando-se por volta das 04 horas.

FIGURA 4.12 - Perfis da taxa de emissão volumétrica do oxigênio atômico (primeira), do oxigênio molecular (segunda) e da Banda de Meinel OH (6-2) (terceira) reconstruídos usando os valores das médias horárias compostas das observações realizadas por fotômetro em Cariri entre 26-08 de outubro/novembro de 2005.



As emissões do OI5577 e do  $O_2$ , durante o período de novembro/dezembro (Figura 4.13) de 2005, prolongou o comportamento temporal, apresentado valores de

emissão máximos do início das observações até por volta das 24 horas, o pico de emissão máxima variou entre 95-98 km. O OH(6,2) apresentou um comportamento na taxa de emissão distindo para o períodos Durante o período novembro/dezembro a taxa de emissão apresenta intensificação a partir das 03,5 horas. A taxa máxima de emissão volumétrica variou entre os 80 e 88 km.

FIGURA 4.13 - Perfis da taxa de emissão volumétrica do oxigênio atômico (primeira), do oxigênio molecular (segunda) e da Banda de Meinel OH (6-2) (terceira) reconstruídos usando os valores das médias horárias compostas das observações realizadas por fotômetro em Cariri entre 20-04 de novembro/dezembro de 2005.



Segundo Takahashi et al. (1998), as variações noturnas do OI 5577 e das bandas de OH são provocadas principalmente pelo movimento das marés atmosféricas. As emissões luminescentes em baixas e médias latitudes apresentam oscilações semianual devido às marés diurnas. Variações latitudinais no comportamento da taxa de emissão volumétrica das espécies luminescentes são devido aos deslocamentos verticais associados às variações latitudinais na amplitude e fase das marés (Ward, 1998).

De acordo com Shepherd et al. (1999), o comportamento temporal das emissões na região equatorial está diretamente relacionado com o comportamento das marés em que, durante o entardecer, a sua influência desloca as camadas para baixo, provocando a intensificação nas emissões até uma altitude limite, abaixo da qual a intensidade diminui.

Gattinger et al., 2013, descreve o comportamento dos fenômenos de difusão turbulenta e advecção vertical, relatando que a diminuição na taxa de difusão turbulenta reduz a proporção de mistura de H<sub>2</sub>O em torno de 90 km de altitude como resultado da perda contínua de vapor d'água por fotodissociação bem como a diminuição da densidade de O<sub>3</sub>. Já o aumento da advecção vertical aumenta a proporção de H<sub>2</sub>O e diminuição da densidade de O<sub>3</sub>. Tais fatores interferem de alguma forma no comportamento temporal da luminescência.

#### 4.3 – Sazonalidade das taxas de emissão

Para o estudo da sazonalidade foram utilizados dados obtidos durante período de seis anos (1998, 1999, 2000, 2001, 2002 e 2003). Os gráficos apresentados estão dispostos em uma sequência de três meses para cada estação do ano. O verão está representado pelos meses de dezembro, janeiro e fevereiro; o outono por março, abril e maio; o inverno por junho, julho e agosto; e a primavera pelos meses de setembro, outubro e novembro.

Nas Figuras, 4.14, 4.15, 4.16, e 4.17, estão representados os comportamentos das taxas de emissão volumétrica para as estações verão, outono, inverno e primavera, respetivamente.

Observando as figuras, é possível notar que as emissões devidas ao OI5577, ao  $O_2(0-1)$  e a banda de Meinel OH (6,2) apresentam um comportamento semianual com maiores emissões ocorrendo no outono e na primavera enquanto as emissões mais baixas são verificadas no verão e no inverno. As máximas emissões devidas ao OI5577 e a banda do  $O_2(0,1)$  são registradas na primavera, enquanto que para a banda de Meinel OH (6,2) a máxima emissão ocorre no outono.

Na Figura 4.14, é possível observar o comportamento da taxa de emissão volumétrica durante o período de verão. Nesse período as espécies observadas apresentaram baixa taxa de emissão volumétrica, quando comparado com as outras estações, com máximos de 135, 376 e 1160 (fótons/cm<sup>3</sup>s), para o OI5577,  $O_2$  (0,1) e OH (6-2), respectivamente.

FIGURA 4.14 - Perfis da taxa de emissão volumétrica do oxigênio atômico (primeira), do oxigênio molecular (segunda) e da Banda de Meinel OH (6-2) (terceira) reconstruídos usando os valores das médias horárias compostas das observações realizadas por fotômetro em Cariri entre dezembro, janeiro e fevereiro de 1998 a 2003.



Na Figura 4.15 o comportamento da taxa de emissão volumétrica dos meses de outono pode ser observado. Todas as espécies apresentam valores mais elevados do que aqueles observados durante a estação anterior, em que os valores máximos da taxa de emissão foram de 219 fotons/cm<sup>3</sup>s (cerca de 60% maior do que no verão) para o OI5577, de 550 fotons/cm<sup>3</sup>s (cerca de 200% maior do que no verão) para o O<sub>2</sub> (0,1), e de 1860 fotons/cm<sup>3</sup>s (cerca de 60% maior do que no verão) para o OH (6-2).

FIGURA 4.15 - Perfis da taxa de emissão volumétrica do oxigênio atômico (primeira), do oxigênio molecular (segunda) e da Banda de Meinel OH (6-2) (terceira) reconstruídos usando os valores das médias horárias compostas das observações realizadas por fotômetro em Cariri entre março, abril e maio de 1998 a 2003.



As taxas de emissão volumétrica dos meses de inverno, representados na Figura 4.16, apresentam comportamento semelhante ao dos meses de verão para todas as espécies, com valores de taxa emissão menores do que no verão e no outono.

FIGURA 4.16 - Perfis da taxa de emissão volumétrica do oxigênio atômico (primeira), do oxigênio molecular (segunda) e da Banda de Meinel OH (6-2) (terceira) reconstruídos usando os valores das médias horárias compostas das observações realizadas por fotômetro em Cariri entre junho, julho e agosto de 1998 a 2003.



O comportamento das taxas de emissão volumétrica para o período da primavera está representado pela Figura 4.17, que traduz as mesmas observações feitas para os meses de outono, com taxa de emissão volumétrica mais elevada para as espécies OI 5577 e  $O_2$  (0-1) do que durante o outono. O OH (6,2), apresentou valores menores do que os observados na primavera.

FIGURA 4.17 - Perfis da taxa de emissão volumétrica do oxigênio atômico (esquerda), do oxigênio molecular (centro) e da Banda de Meinel OH (6-2) (direita) reconstruídos usando os valores das médias horárias compostas das observações realizadas por fotômetro em Cariri entre setembro, outubro e novembro de 1998 a 2003.



Na Tabela 2 estão representadas as médias das emissões integradas das espécies, OI 5577,  $O_2$  (0-1) e OH (6,2) em função das estações do ano, que foram representados

pelos períodos (dezembro/janeiro/fevereiro) verão, (março/abril/maio) outono, (junho/julho/agosto) inverno e (setembro/outubro/novembro) primavera.

Emissões	Verão	Outono	Inverno	Primavera
OI 5577	113,2	149,7	104,0	175,6
O <sub>2</sub> (0-1)	334,0	410,0	298,2	447,9
OH(6-2)	1211,0	1619,1	1189,3	1451,4

TABELA 3.2Médias das emissões integradas noturnas (R)

Com as médias das emissões integradas é possível afirmar que os máximos das emissões do OI 5577 e do  $O_2(0-1)$  ocorrem nos meses em torno dos equinócios, com intensidade mais elevada na primavera e o OH (6,2) apresenta taxa de emissão máxima no outono.

Takahashi et al. (1993) mostraram que as características gerais da variação sazonal das emissões de luminescência atmosférica é dependente da latitude. O OI557, por exemplo, apresenta uma oscilação semianual com máximos de emissão nos equinócios.

Buriti et al. (2004), ao analisarem a sazonalidade das emissões em Cariri, verificaram que os máximos das espécies OI5577, O<sub>2</sub>b e OH ocorrem durante os equinócios, na primavera para as duas espécies primeiramente citadas, enquanto que os máximos de OH ocorrem durante o outono. Essas variações entre máximos e mínimos ao longo das estações podem se explicadas pelo fato das variações da energia solar e alterações no vento zonal. As marés solares atmosféricas e suas variações sazonais na amplitude e fase são outros possíveis fatores que podem explicar tais oscilações nessas emissões.

Os resultados obtidos neste trabalho concordam com os autores citados, em que as espécies estudadas apresentam máximos nas taxas de emissão volumétrica durante os equinócios e mínimos nos solstícios.

# **CAPÍTULO 5**

# CONCLUSÕES

Neste trabalho, o método baseado na distribuição Chapman foi usado para reconstruir o perfil vertical da densidade do oxigênio atômico [O] para a região da alta mesosfera e baixa termosfera. O perfil da densidade do O é reconstruído a partir das medidas de intensidade integrada da luminescência noturna do oxigênio atômico - OI5577, oxigênio molecular -  $O_2$  (0-1), e hidroxila - OH, obtidas através do fotômetro MULTI-3, em São João do Cariri – PB, juntamente com os dados do modelo MSISE-00.

Os perfis verticais de [O] foram então utilizados para reconstruir os perfis verticais da taxa de emissão volumétrica das espécies OI5577,  $O_2(0,1)$ , e OH.

O perfil da taxa de emissão volumétrica do OH obtido com o método a partir de dados de fotômetro, foi comparado com perfis obtidos com o instrumento SABER. O período compreendido entre 26 de outubro e 08 de novembro do ano de 2005, foi analisado e comparado e os resultados indicaram que o modelo utilizado reproduz satisfatoriamente as observações.

As observações fotométricas obtidas durante o ano de 2005 foram usadas para reconstruir os perfis verticais das taxas de emissão volumétricas do OI 5577 mesosférico,  $O_2(0,1)$  e OH (6,2), a partir dos perfis da densidade do oxigênio atômico, para cada grupo de dados de luminescência atmosférica noturna. As taxas de emissão volumétricas devido às espécies OI 5577 mesosférico e  $O_2(0,1)$  apresentaram comportamento temporal bastante semelhante, independentemente da época do ano, em que os máximos de emissão ocorreram desde o início das observações até cerca das 22 horas, enquanto que a taxa de emissão devida a OH (6,2) apresenta picos de intensidade em horários variados ao longo do ano.

Para estudar a sazonalidade, as medidas realizadas entre os anos de 1998 e 2003 foram consideradas. Os resultados obtidos reproduzem as características já reportadas por vários autores, em que as máximas taxas de emissão volumétrica das espécies foram encontradas durante os equinócios.

De acordo com a literatura, a altitude de taxa de emissão máxima das espécies OI5577,  $O_2$  (0-1) e OH (6,2), estabelecem-se em torno de 96 km, 94 km e 87 km respectivamente. Em nossas observações o  $O_2$  apresentou pico de emissão máximo em altitudes próximas as da espécie OI5777. Essas discrepâncias podem ser devidas a diversos fatores e testes devem ser conduzidos para averiguar as causas.

O método implementado demonstrou ser bastante útil e satisfatório para reconstrução dos perfis verticais da densidade do oxigênio atômico e, consequentemente, dos perfis da taxa de emissão das espécies.

Como etapas posteriores deste trabalho, tem-se a possibilidade de utilizar dados do instrumento SABER para reconstrução dos perfis da densidade do oxigênio atômico, como também o uso dos ventos obtidos a partir de medidas por radar meteórico para avaliar os efeitos da maré atmosférica e das ondas planetárias na variabilidade das taxas de emissão das espécies luminescentes, bem como o uso de dados de temperatura da obtidas a partir das emissões da OH e  $O_2$  bem como de temperaturas estimados a partir de observações simultâneas por radar meteórico.

# **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

Barth, C. A. Three-body reactions. Annales de Géophysicae, v. 20, n. 2, p. 182-196, 1964.

Brasseur, G. P.; Solomon, S. Aeronomy of the Middle Atmosphere. 3ed. Dordrecht: Springer, 2005.

Buriti, R.A.; Takahashi, H.; Gobbi, D.; Medeiros, A.F.; Nepomucemo, A.A.; Lima, L.M. Semiannual oscillation of the mesospheric airglow at 7:4°S during the PSMOS observation period of 1998–2001. Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics,v 66, p567-572, 2004.

Chamberlain, J. W. **Physics of the aurora and airglow**. New York: Academic, p. 704, 1961.

Charters, E. L.; Macdonald, R. G.; Polanyi, J. C. Formation of vibrationally excited OH by the reaction H+O<sub>3</sub>. **Applied Optics**, v. 10, n. 8, p. 1747-1754, Aug. 1971.

Earther, R. H.; Reasoner, D. L. Spectrophotometry of faint light sources with tilting-filter photometer. **Applied Optics**, v.8, n.2, p.227-242, 1969.

Fernandes, F. T. Medidas simultâneas de temperatura na mesosfera superior através de radar de laser e luminescência atmosférica em baixas latitudes no setor brasileiro. 2009. 95p. (INPE-16583-TDI/1572). Dissertação (Mestrado em Geofísica Espacial) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos. 2009.

Garcia, R. S.; Solomon, S. The effect of breaking gravity waves on the dynamics and chemical composition of the mesosphere and lower thermosphere. **Journal of Geophysical Research**, v. 90, n. p. 3850-3868, 1985.

Gattinger, R.L.,Kyrola, E.,Boone3, C.D., Evans,W.F.J., Walker, K.A.,McDade, I.C., Bernath,P.F., Llewellyn, E.J. The roles of vertical advection and eddy diffusion in the equatorial mesospheric semi-annual oscillation (MSAO). **Atmospheric. Chemistry. Physics.**, doi:105194/acp-13-7813-2013.
Greet, P. A.; French, W. J. R.; Burns, G. B.; Williams, P. F. B.; Lowe, R. P.;Finlayson,K. OH(6,2) spectra and rotational temperature measurements at Davis, Antarctica.Annales Geophysicae, v.16, n.1, p.77-89, 1998.

Hönl, H.; London, F. Intensities of band spectrum lines. (Translated from the German) **Zeitschrift für Physik**, v.33, n.3, p.803-810, 1925.

Johnston, J.E., Broadfoot, A.L. Midlatitude observations of the night airglow: implications to quenching near mesopause. **Geophysical Research**, v. A12, n. p. 21593-21605, 1993.

Kirchhoff, V. W. J. H. Elementos básicos sobre fotômetros de filtro inclinável. São José dos Campos: INPE, (INPE 3124-MD/026), 1984.

Langhoff, S. R.; Werner H. J.; Rosmus, P. Theorical transitions probabilities for the OH Meinel system. Journal Molecular Spectroscopy, v.188, p.507-529, 1986.

Liou, K. N. An Introduction to Atmospheric Radiation. 2ed. San Diego: Academic Press, p.577, 2002.

Liu, G.; Shepherd, G. G.; Roble, R. G. Seasonal variations of the nighttime O(1S) and OH airglow emission rates at mid-to-high latitudes in the context of the large-scale circulation. **Journal of Geophysical Research**, v. 113, doi:10.1029/2007JA012854, 1998.

McDade, I. C.; Dickinson, P. H. G. ;Llewellyn, E. J.; Jenkins, D. B. ETON 2: Quenching parameters for the proposed precursors of  $O_2(b^1 \Sigma_g^+)$  and  $O(^1s)$  in the terrestrial nightglow. **Planetary and Space Science**, v.34, n.9, p.789-800, 1986.

McDade, I. C.; Llewellyn, E. J. Kinetic parameters related to sources and sinks of vibrationally excited OH in the nightglow. **Journal of Geophysical Research**, v. 92, n. A7, p. 7643-7650, July 1987.

McEwan, M. J.; Phillips, L. F. **Chemistry of the atmosphere**. London: Edward Arnold, p. 301, 1975.

Melo, S. M. L.; Gobbi, D.; Takahashi, H.; Teixeira, N. R.; Lobo, R., **O fotômetro MULTI2**: experiência de calibração – 1992. São José dos Campos: INPE, 1993. 94p. (5526-NTC/310).

Melo, S. M. L.; Takashashi, H. ; Clemesha, B. R.; Simonich, D. M. An experimental study of the nightglow OH (8-3) band emission process in the equatorial mesosphere.
Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics, v. 59, n. 5, p. 479-486, 1997.
Melo, S. M. L.; McDade, I. C.; Takahashi, H. Atomic oxygen density profiles from ground-based nightglow measurements at 23°S. Journal of Geophysical Research, v. 106, n. D14, p. 15377-15384, 2001.

Meriwether, J. W. A Review of the photochemistry of selected Nightglowemissions from the mesopause. Journal Geophysical Research., v.94, n.D12, p.14629-14646, 1989.

Mies, F. H. Calculated vibrational transitions probabilities of OH(X2Π). Journal Molecular Spectroscopy., v.53, p.150-188, 1974.

Peterson, K. I.; Fraser, G. T.; Klemperer, W. Eletric dipole moment of X 2Π OH and OD in several vibrational states. **Canadian Journal Physics.** v.62, p.1502-1518, 1984.

Press, W. H.; Flannery, B.P.; Teukolsky, S.A.; Vetterlig, W.T. Numerical Recipes in C, Cambridge Univ. Press, New York, 1988.

Rao, M.N.M.; Murty, G.S.N. A new method of deducing the atomic oxygen density profiles in the lower thermosphere using ground-based night airglow observations. **Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics**, v. 43, n. 12, p. 1253-1264, 1981/12// 1981.

Rayleigh, Lord. Normal Atmospheric Dispersion as the Cause of the "Green Flash" at Sunset, with Illustrative Experiments. **Proceedings The Royal Society A** (**Mathematical, Physical and Engineering Sciences).** v. p. 311-318, 1930.

Reed, E. I.; Chandra, S. The global characteristics of atmospheric emissions in the lower thermosphere and their aeronomic implications. Journal of Geophysical Research, v. 80, n. p. 3053-3062, 1975.

Rees, M. H. **Physics and chemistry of the upper atmosphere**. Cambridge: University Press, p.289, 1989.

Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. New York: John Wiley & Sons, INC., p.1309, 1998.

Sivjee, G. G.; Hamwey, R. M. Temperature and chemistry of the polar mesopause OH. **Journal of Geophysical Research**, v.92, n.A5, p.4663-4672, 1987.

Sharp, W. E.; Kita, D. In situ measurement of atomic hydrogen in the upper mesosphere. Journal of Geophysical Research. v.92, n.D4, p.4319-4324, 1987.

Shepherd,G.G.; Zhang, S.; and Wang, X. Variability in MLT dynamics and species concentrations as observed by WINDII. **Earth Planets Space**, v. 55, p. 845–853, 1999.

Stevens, W. J.; Das, G.; Wahl A. C.; Krauss, M.; Neumann, D. Study of the ground state potential curve and dipole moment of OH by the method of optimized valence configurations. **Journal Chemistry Physics.**, v.61, n.4, p.3686-3694,1974.

Takahashi, H.; Clemesha, B. R.; Batista, P.P. Predominant semi-annual oscillation of the upper mesospheric airglow intensities and temperatures in the equatorial region. **Journal of atmospheric and terrestrial**, v. 57, n. 4, p. 407-414, November 1993.

Takahashi, H.; Sahai, Y.; Clemesha, B. R.; Simonich, D. M.; Teixeira, N. R.; Lobo, R. M.; Eras, A. Equatorial mesospheric and F-region airglow emissions observed from latitude 4° South. **Planetary and Space Science**, v. 37, n. 6, p. 649-655, June 1998.

Takahashi, H.; Buriti, R. A.; Gobbi, D.; Batista, P. P. Equatorial planetary wave signatures observed in mesospheric airglow emissions. Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics, v. 64, n. 8-11, p. 1263-1272, May 2002

Turnbull, D. N.; Lowe, R. P. Vibrational population distribution in the hidroxyl night airglow. **Canadian Journal of Physics**, v. 61, n. 2, p. 244-250, 1983.

Turnbull, D. N.; Lowe, R. P. New hydroxyl transitions probabilities and this importance in airglow studies. **Planet Space Science**, v.37, n.6, p.723-738,1989.

Varejão-Silva, M. A. Meteorologia e Climatologia. Recife: Versão Digital 2, p.449, 2006.

Walterscheid, R. L.; Schubert, G.; Straus, J. M. A dynamical-chemical model of the wave-driven fluctuations in the OH nightglow. **of Geophysical Research**, v.92,n.A2, p.1241-1254, 1987.

Ward, W. E. Tidal mechanism of dynamical influence on oxygen combination airglow in the mesosphere and lower thermosphere. **Elsevier Science,** v. 21, N. 6, p. 795405.1998

Ward, W. E.; Fomichev, V. I. On the role of atomic oxigen in the dynamics and energy budget of the mesosphere and lower thermosphere. **Geophysical Research Letters**, v. 20, n. p. 1199-1203, 1993.