

ESTADOS EXCITADOS DO OXIGÊNIO NA MESOSFERA

S. M. Ludovico Melo, B. R. Clemesha & H. Takahashi

Neste trabalho apresentamos resultados da análise de perfis verticais, obtidos simultaneamente, das emissões OI 557,7 nm, banda (0-0) do sistema O_2 atmosférico e sistema O_2 Herzberg I, em termos dos processos de formação e perda dos estados $O(^1S)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ e $O_2(A^3\Sigma_u^+)$. Os perfis de emissão foram obtidos via fotômetros instalados a bordo de um foguete lançado de Alcântara (2°S, 44°O) em 31 de maio de 1992, às 23:52 (LT). A carga útil continha 6 fotômetros dispostos paralelos ao eixo do foguete para medir a taxa de emissão volumétrica das linhas OI 557,7 nm e NaD (589 nm), da banda (0-0) do sistema O_2 atmosférico, do sistema O_2 Herzberg I (275 nm) e do contínuo a 578 nm e 4 fotômetros dispostos transversalmente, em um ângulo de 90°, para medir a taxa de emissão volumétrica das linhas OI 630 nm e NaD (589 nm), da banda OH(8-3) e do contínuo a 710 nm. Nossos resultados, no caso dos estados $O(^1S)$ e $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, sugerem a validade, também para região equatorial, de parâmetros derivados de experimentos em latitudes altas. No caso do estado $O_2(A^3\Sigma_u^+)$, nossos resultados sugerem coeficientes de perda por colisões com O_2 e/ou N_2 maiores que os anteriormente propostos com base em dados aeronômicos, mas em acordo com resultados recentes de laboratório.

Palavras-Chave: Aeronomia; Aeroluminescência; Espectroscopia atmosférica.

OXYGEN EXCITED STATES IN THE MESOSPHERE - *Simultaneous measurements of the nightglow profiles of the O_2 Herzberg I bands, the O_2 atmospheric (0-0) band and the OI 557.7 nm line are discussed in terms of the excitation and loss of the $O(^1S)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ and $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ states. The measurements were carried out by rocket-borne photometers launched from Alcântara (2°S, 44°W) on May 31, 1992 at 23:52 LT. The rocket payload contained 6 longitudinal photometers to measure the OI 557.7 nm and NaD 589 nm lines, the O_2 atmospheric (0-0) and Herzberg I bands and the continuum at 578 nm, together with 4 transverse photometers measuring the OI 630 nm and NaD 589 nm lines, the OH(8-3) band and the continuum at 710 nm. The results for the $O(^1S)$ and $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ states suggest the validity for the equatorial region of empirical parameters derived from measurements made at high latitudes. For the $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ states, the quenching rates required to explain the measurements are higher than the values derived from previous airglow measurements but in agreement with recent laboratory measurements.*

Key words: Aeronomy; Airglow; Atmospheric spectroscopy.

Divisão de Aeronomia, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais / INPE
Caixa Postal 515, São José dos Campos - SP
CEP 12.201-970, E-mail: inpedaa@eu.ansp.br

INTRODUÇÃO

A atmosfera terrestre, do ponto de vista da físico-química, pode ser considerada como uma câmara de reação sem o efeito das paredes, mas com características especiais conferidas pelos aspectos geofísicos tais como a rotação e o campo magnético terrestre. Como a fonte de energia é o Sol, os processos físico-químicos são funções da altura, das estações do ano e da hora local. Devido aos processos de turbulência, a composição química da atmosfera terrestre é praticamente constante desde o solo até aproximadamente 90 km de altura. Importantes exceções são o ozônio e o vapor d'água. Acima de 100 km, como as colisões são menos frequentes ($<10^4 \text{ s}^{-1}$) devido à baixa pressão ($<10^{-3}$ Torr), a atmosfera tende a estratificar-se conforme o peso molecular de seus constituintes, operando o equilíbrio difusivo. Com a transição do controle turbulento para o controle difusivo, a atmosfera entre 80 e 100 km passa para o estado onde o tempo de vida das espécies é suficientemente grande para garantir o equilíbrio fotoquímico. Como consequência formam-se nessa região (80-100 km) camadas bem definidas de espécies excitadas que emitem radiação. Essa radiação amorfa, continuamente emitida pela atmosfera, é denominada aeroluminescência. A energia necessária para gerar essas espécies excitadas vem da absorção de radiação ultravioleta de origem solar pelo oxigênio molecular na baixa termosfera (110 km), o que resulta na produção de oxigênio atômico, um radical quimicamente ativo. Esse oxigênio atômico é então transportado para a alta mesosfera (<95 km) onde reage formando O_3 , OH e O_2 em estados excitados (Meriwether, 1989).

O espectro da aeroluminescência terrestre noturna estende-se do ultravioleta ao infravermelho (Johnston & Broadfoot, 1993). Em todo esse espectro é marcante a presença de emissões do oxigênio. Na região do infravermelho, a emissão mais intensa é devida ao sistema O_2 atmosférico ($b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$). Esse sistema é constituído basicamente pelas bandas (0-0) (761,9 nm) e (0-1) (865 nm). Embora a banda (0-0) seja mais intensa que a banda (0-1), sua emissão não pode ser observada do solo pois é fortemente absorvida na baixa atmosfera.

A excitação do estado eletrônico $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ na atmosfera terrestre tem sido assunto de vários trabalhos (Bates, 1992) sendo que só recentemente chegou-se a um consenso: opera um mecanismo em duas etapas, envolvendo um estado intermediário O_2^* . Entretanto, a identidade desse estado permanece desconhecida. A despeito disso, medidas de

bandas do sistema O_2 atmosférico têm sido utilizadas para determinação da concentração de oxigênio atômico na alta mesosfera. Para tal são empregados parâmetros de excitação e perda obtidos através de medidas conjuntas do perfil de emissão da banda (0-0) e da concentração de oxigênio atômico em altas latitudes (McDade et al., 1986; López-González et al., 1992). A adequação destes parâmetros para análises de dados obtidos em médias e baixas latitudes só agora está sendo investigada.

Na região do visível a emissão mais intensa é a linha verde do oxigênio atômico em 557,7 nm ($\text{O}^1\text{S} \rightarrow \text{O}^1\text{D}$), normalmente referida como OI 557,7. A físico-química associada à essa emissão em alturas mesosféricas também não está completa. Do mesmo modo que para o sistema O_2 atmosférico, as observações indicam que a excitação do estado superior O^1S deve ocorrer via um mecanismo em duas etapas envolvendo um estado intermediário O_2^{**} . A identidade desse estado também não é conhecida. Novamente, parâmetros determinados a partir de observações aeronômicas permitem o uso desta emissão para obtermos a concentração de oxigênio atômico na região da mesopausa. Também nesse caso valores para esses parâmetros foram determinados com base em dados obtidos em altas latitudes (McDade et al., 1986; López-González et al., 1992).

O espectro da aeroluminescência noturna terrestre na região do ultravioleta é dominado pelos sistemas O_2 Herzberg I ($A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$), O_2 Herzberg II ($c^1\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$) e O_2 Chamberlain ($A'^3\Delta_u \rightarrow a^1\Delta_g$). A presença do sistema O_2 Herzberg III ($A''\Delta_u \rightarrow X^3\Sigma_g^-$) foi sugerida por Sharp & Siskind (1989) e por Eastes et al. (1992) para explicar observações via foguete e satélite, mas os resultados são apenas indicativos, não existindo até então evidências conclusivas. A principal dificuldade em interpretar medidas espectroscópicas na região do ultravioleta, em termos da intensidade total de um destes sistemas, reside na necessidade de separar a intensidade correspondente a cada sistema. Isso ocorre porque a distribuição vibracional de cada um dos estados superiores envolvidos desvia fortemente de uma distribuição Boltzmann (Degen, 1969; Slinger & Huestis, 1981; Stegman & Murtagh, 1991), provocando a superposição de bandas de diferentes sistemas. Assim, quando os instrumentos de medida utilizados não têm resolução suficiente ($\sim 0,1$ nm), como no caso de filtros de interferência óptica, a interpretação das medidas exige supor uma distribuição vibracional e uma relação de intensidades entre os sistemas.

A físico-química associada à excitação dos estados $O_2(A^3\Sigma_u^+, c^1\Sigma_u^- \text{ e } A'^1\Delta_u)$ em condições atmosféricas também é assunto de pesquisa. Embora seja bem estabelecido que esses estados são excitados diretamente através da recombinação do oxigênio atômico em uma reação a três corpos, a fração com que cada estado é gerado ainda não está bem estabelecida. Também os processos de perda, incluindo os valores a serem adotados para probabilidades de transição, ainda estão em discussão (Huestis et al., 1994). Valores para os coeficientes de desativação desses estados por colisões com N_2 e/ou O_2 determinados em laboratório são maiores que os determinados via dados de aeroluminescência (Knutsen et al., 1994).

Nesse trabalho apresentamos uma análise dos dados de aeroluminescência equatorial obtidos via fotômetros a bordo de foguete em um experimento denominado MULTIFOT. Os dados referentes às emissões OI 557,7, banda (0-0) do sistema O_2 atmosférico e sistema O_2 Herzberg I são analisados em termos da físico-química associada aos estados $O(^1S)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ e $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ em condições atmosféricas. Nossos resultados dão suporte ao processo de excitação dos estados $O(^1S)$ e $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ em duas etapas, mostrando que os parâmetros sugeridos por McDade et al. (1986) são adequados para dados obtidos em região equatorial. No caso do estado $O_2(A^3\Sigma_u^+)$, nossos resultados sugerem coeficientes de desativação por N_2 e/ou O_2 com valores maiores que os determinados anteriormente com base em dados de aeroluminescência, mas em acordo com os resultados recentes de laboratório.

INSTRUMENTAÇÃO E OBSERVAÇÕES

O experimento MULTIFOT consistiu no lançamento de um foguete tipo SONDA III às 23:52, tempo local, do dia 31 de maio de 1992, do Centro de Lançamento de Alcântara (2°S, 44°O), contendo uma carga útil científica. Simultaneamente ao lançamento operaram do solo um fotômetro multicanal de filtro inclinável (MULTI 2) e um radar de laser transportável (PORTAL) obtendo dados complementares. Parte dos resultados deste experimento foi publicada por Melo et al. (1996, 1997) e Takahashi et al. (1996). Neste trabalho apresentamos e analisamos em mais detalhes os aspectos do estudo que dizem respeito especificamente aos estados excitados de oxigênio.

A carga útil continha 6 fotômetros dispostos longitudinalmente ao eixo do foguete para medir a taxa de

emissão volumétrica das linhas OI 557,7 nm e NaD (589 nm), da banda (0-0) do sistema O_2 atmosférico, do sistema O_2 Herzberg I (275 nm) e do contínuo a 578 nm e 4 fotômetros dispostos transversalmente, em um ângulo de 90°, para medir a taxa de emissão volumétrica das linhas OI 630 nm e NaD (589 nm), da banda OH(8-3) e do contínuo a 710 nm. A seleção do comprimento de onda a ser medido é feita através de filtros de interferência óptica. Os fotômetros foram calibrados em laboratório com a determinação das curvas de transmitância e da sensibilidade absoluta. Cada fotômetro incluiu uma lâmpada de trítio ativado para calibração em voo. As características dos fotômetros são apresentadas na Tab. 1. O fotômetro para 275 nm foi construído e calibrado na Universidade de Estocolmo (Suécia) enquanto que os demais foram construídos e calibrados no INPE.

O fotômetro MULTI 2 mediu a variação noturna das intensidades integradas das linhas NaD (589 nm), OI 557,7 nm e OI 630 nm, e das bandas (0-1) do sistema O_2 atmosférico e OH(9-4). O radar de laser PORTAL mediu o perfil de concentração de sódio atmosférico entre 80 e 110 km de altura.

Com o tipo de configuração adotada na montagem da carga útil para o experimento MULTIFOT, os fotômetros transversais funcionam como sensores de horizonte. Devido à rotação do foguete, cada fotômetro registra uma varredura da camada e a intensidade do sinal registrado é função da orientação do veículo. Assim, os dados do fotômetro

Emissões	λ_0 (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	PMT	Sensibilidade*
Fotômetros longitudinais:				
O_2 Herzberg I	275,0	14,3	EMI 9924Q	191,0
OI 557,7	557,7	1,7	EMI 9924	684,0
Contínuo a 578 nm	576,8	11,0	EMI 9924	220,2
NaD	589,0	1,7	EMI 9924	326,9
OH(8,3)	724,3	1,9	EMI 9798	143,9
$O_2 A(0,0)$	759,5	5,7	EMI 9798	43,6
Fotômetros transversais:				
NaD	589,0	1,8	EMI 9924	84,1
OI 630	629,9	1,6	EMI 9798	21,6
Contínuo a 713 nm	710,2	10,9	EMI 9798	—
OH(8,3)	724,3	1,8	EMI 9798	41,4

*Unidades - Pulso.s⁻¹.Rayleigh⁻¹

**Diâmetro óptico efetivo de 46 mm.

Tabela 1 - Características dos fotômetros empregados no experimento MULTIFOT.

Table 1 - MULTIFOT rocket photometers characteristics.

transversal para a banda OH(8-3) (724 nm) foram utilizados para obter informações sobre a atitude do foguete. Uma descrição detalhada do experimento MULTIFOT, de cada equipamento envolvido bem como a apresentação dos perfis medidos pode ser vista em Takahashi et al. (1996). Os dados do voo são listados na Tab. 2.

Veículo:	SONDA III
Sítio:	Centro de Lançamento de Alcântara (2°S, 44°O)
Data:	31 Maio 1992
Tempo:	23:52 Tempo local (02:52 UT 1 Junho 1992)
Apogeu:	282 km
Alcance:	398 km
Taxa de Spin:	4 s ⁻¹
Ângulo Zenital Médio:	26,2°
Ângulo Cone Precessão:	6,8°
Período de Precessão:	14,7 s

Tabela 2 - Dados do voo.

Table 2 - Flight data.

No processo de redução dos dados obtidos com o fotômetro para OI 557,7 nm, as contaminações devido ao contínuo atmosférico e à radiação extra-atmosférica foram subtraídas a partir dos dados do fotômetro para o contínuo na região do visível (578 nm). No caso da banda (0-0) do sistema O₂ atmosférico, como a intensidade integrada observada foi em torno de $4,5 \pm 5\%$ kR, contaminações devido ao contínuo atmosférico foram desprezadas. Neste caso a subtração da contaminação devido à radiação extra-atmosférica foi feita ajustando-se harmônicos, funções do período de precessão, aos dados obtidos quando o foguete estava acima da camada emissora. O mesmo procedimento foi adotado para os dados obtidos pelo fotômetro para 275 nm.

Os perfis de emissão volumétrica foram obtidos pela diferenciação dos perfis de intensidade na direção zenital. Para tal empregamos a técnica de ajuste de retas incrementais (Murtagh et al., 1984) com resolução de 3 km. Os perfis resultantes para a linha OI 557,7 nm e para a banda (0-0) do sistema O₂ atmosférico, referentes à descida do foguete, são apresentados na Fig. 1. Os perfis observados em 275 nm, tanto na subida quanto na descida do foguete, são apresentados na Fig. 2. As intensidades integradas são relacionadas na Tab. 3.

Como nossas medidas foram feitas usando filtros de interferência óptica para selecionar o comprimento de onda desejado, no caso das medidas em 275 nm devemos assumir uma distribuição vibracional e uma relação de intensidades

entre os sistemas O₂ Herzberg I, O₂ Herzberg II e O₂ Chamberlain para podermos interpretar essas medidas em termos da taxa de emissão de todo o sistema O₂ Herzberg I. Assumimos a distribuição vibracional proposta por Stegman & Murtagh (1991), que é resultante da análise de um vasto conjunto de dados. Da convolução de um espectro sintético com a curva de transmissão do filtro de interferência

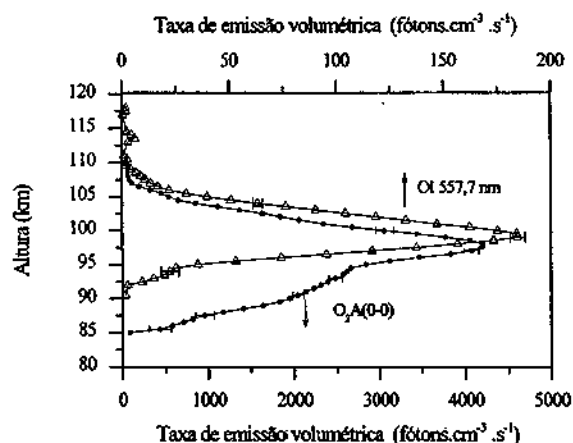


Figura 1 - Perfis de taxa de emissão volumétrica da linha OI 557,7 nm e da banda (0-0) do sistema O₂ atmosférico, observados no experimento MULTIFOT. (Fonte: Melo et al., 1997).

Figure 1 - Nightglow profiles of the OI 557.7 nm and O₂ Atmospheric (0-0) band emissions measured in the MULTIFOT experiment. (After Melo et al., 1997).

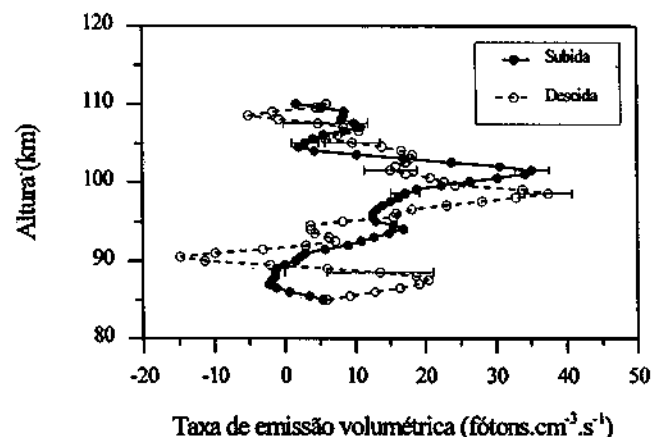


Figura 2 - Perfis de taxa de emissão volumétrica observada em 275 nm (bandas do Sistema O₂ Herzberg I), no experimento MULTIFOT. (Fonte: Takahashi et al., 1996).

Figure 2 - Nightglow profiles observed at 275 nm (O₂ Herzberg I bands) in the MULTIFOT experiment. (After Takahashi et al., 1996)

Emissão*	Solo	Foguete - Subida	Foguete - Descida
O ₂ Hz I (275 nm)**	—	29 ± 3	31 ± 3
O ₂ 557,7	124 ± 3	123 ± 4	135 ± 4
T _{rot} (K)	189 ± 3	—	—
O ₂ A(0,0)	—	—	4500 ± 60
O ₂ A(0,1)	282 ± 6	—	—

*As intensidades são dadas em Rayleighs e a temperatura rotacional (T_{rot}) é dada em K.

**Valores observados em 275 nm.

Tabela 3 - Intensidades integradas das emissões do oxigênio medidas no experimento MULTIFOT. Os valores apresentados para as medidas do solo representam uma média entre 23:50 e 00:10 (tempo local).

Table 3 - Oxygen integrated nightglow intensities measured in the MULTIFOT experiment. The ground-based data were averaged between 23:50 and 00:10 hrs.

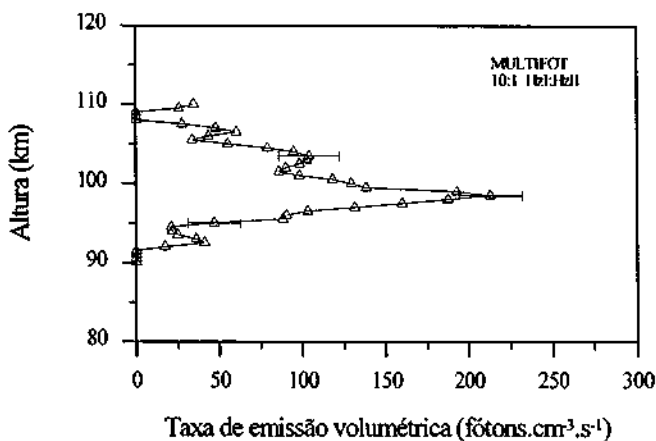


Figura 3 - Perfis de taxa de emissão volumétrica do sistema O₂ Herzberg I, resultante dos dados do experimento MULTIFOT (2°S, 44°O) para razão de intensidades O₂ Herzberg I: O₂ Herzberg II = 10:1.

Figure 3 - MULTIFOT O₂ Herzberg I total system emission profile, assuming a Herzberg I: Herzberg II brightness ratio of 10:1.

empregado obtemos que a fração observada é: O₂ Herzberg I = 0,1516, O₂ Herzberg II = 0,2436 e O₂ Chamberlain = 0,0006. Podemos então desprezar a contaminação devido ao sistema O₂ Chamberlain.

Para a razão de intensidades entre os sistemas, trabalhamos com três casos: O₂ Herzberg I: O₂ Herzberg II = 5:1 (segundo resultados aeronômicos, Murtagh et al., 1986); O₂ Herzberg I: O₂ Herzberg II = 10:1 (sugerida por

dados de laboratório, Slinger & Huestis, 1995) e o caso extremo onde não existe contribuição do sistema O₂ Herzberg II (representa o valor máximo para a taxa de emissão volumétrica do sistema O₂ Herzberg I). Na Fig. 3 apresentamos o perfil de emissão volumétrica resultante assumindo O₂ Herzberg I: O₂ Herzberg II = 10:1, para a descida do foguete. A diferença entre este perfil e os perfis resultantes para a razão de intensidades O₂ Herzberg I: O₂ Herzberg II = 5:1 e O₂ Herzberg II=0 é de aproximadamente 15% na altura do pico de máximo. As intensidades integradas em altura, estimadas para todo sistema O₂ Herzberg I são 147 ± 10 R para a razão Herzberg I: Herzberg II = 5:1, 167 ± 11 R para a razão Herzberg I: Herzberg II = 10:1 e 194 ± 13 R para o caso onde a intensidade do sistema O₂ Herzberg II é considerada nula.

ANÁLISE

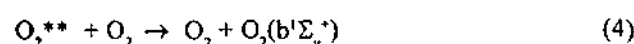
O oxigênio atômico presente em alturas mesosféricas (80-100 km) é produzido na termosfera (>120 km) durante o dia pela fotodissociação de oxigênio molecular. Este oxigênio é então transportado para a baixa termosfera por difusão turbulenta. Os modelos mostram que, quando a difusão turbulenta é rápida, o oxigênio atômico é transportado para a média mesosfera onde é rapidamente destruído e, quando a difusão é lenta, o oxigênio pode acumular-se na alta mesosfera-baixa termosfera. Infelizmente os processos de transporte na média e alta atmosfera não estão descritos com adequação suficiente para podermos estimar com precisão, via modelos, a concentração de constituintes minoritários. Como estas alturas são inviáveis tanto para satélites quanto para balões, a técnica de determinar a concentração de oxigênio atômico em alturas mesosféricas via medidas da aeroluminescência torna-se um importante recurso para monitorar o comportamento deste constituinte. No entanto, esta técnica exige o conhecimento da físico-química associada à cada emissão a ser usada.

A partir de um conjunto de medidas simultâneas dos perfis de taxa de emissão volumétrica da linha OI 557,7 nm, da banda (0-0) do sistema O₂ atmosférico e do sistema O₂ Herzberg I, investigamos os processos de formação e perda dos estados excitados responsáveis por estas emissões. Na análise empregamos somente os dados referentes à descida do foguete pois o fotômetro para a banda (0-0) do sistema O₂ atmosférico obteve dados possíveis de serem reduzidos somente nessa parte do voo.

O sistema O₂ atmosférico e a linha OI 557,7 nm

Os perfis de emissão volumétrica da banda (0-0) do sistema O₂ atmosférico e da linha verde OI 557,7 nm podem ser utilizados para estimar a concentração de oxigênio atômico através da adoção de um modelo cinético. No experimento MULTIFOT os perfis destas emissões foram medidos simultaneamente. Consequentemente, se os respectivos modelos cinéticos adotados estiverem adequados, os perfis de concentração de oxigênio atômico resultantes deverão ser iguais. Como o conjunto de reações a ser adotado em cada modelo já é conhecido, nosso objetivo é testar a adequação de valores existentes na literatura para os parâmetros de formação e perda das espécies excitadas responsáveis por estas emissões. Tais valores foram determinados a partir de medidas aeronômicas feitas em altas latitudes, enquanto que nossos dados foram obtidos em região equatorial.

Assumimos que a excitação dos estados superiores referentes às emissões da banda (0-0) do sistema O₂ atmosférico e da linha verde OI 557,7 nm ocorre em duas etapas, através das reações:



onde o 3º corpo, M, é oxigênio ou nitrogênio molecular.

A identidade dos estados intermediários O₂* e O₂** ainda não é conhecida. Usando o conjunto de dados obtidos em uma campanha de foguetes realizada na Escócia (57°N, 7°O), McDade et al. (1986) obtiveram coeficientes que permitem o cálculo da intensidade dessas emissões sem o conhecimento da identidade dos estados intermediários. Assim, preservando a mesma notação, de acordo com a proposta de McDade et al. (1986), as taxas de emissão volumétrica da banda (0-0) do sistema O₂ atmosférico, V_{atm}, e da linha OI 557,7 nm, V_{557,7}, podem ser escritas como:

$$V_{\text{atm}} = \frac{A_1 k_1 [\text{O}]^2 \{[\text{N}_2] + [\text{O}_2]\} [\text{O}_2]}{\{A_2 + k_2^{\text{O}_2} [\text{O}_2] + k_2^{\text{N}_2} [\text{N}_2] + k_2^{\text{O}} [\text{O}]\} \{C^{\text{O}_2} [\text{O}_2] + C^{\text{O}} [\text{O}]\}} \quad (5)$$

$$V_{557,7} = \frac{A_2 k_1 [\text{O}]^2 \{[\text{N}_2] + [\text{O}_2]\}}{\{A_6 + k_3^{\text{O}_2} [\text{O}_2]\} \{C^{\text{O}_2} [\text{O}_2] + C^{\text{O}} [\text{O}]\}} \quad (6)$$

onde A₁ é a probabilidade de transição da banda (0-0), A₂ é o inverso do tempo de vida do estado O₂(b¹Σ_g⁺), k₁ é o coeficiente de recominação do oxigênio atômico e k₂ são os coeficientes de desativação de O₂(b¹Σ_g⁺) por O, O₂ e N₂. C^{O₂} e C^O estão relacionados com a excitação e desativação (por O₂ e O) do estado intermediário na produção de O₂(b¹Σ_g⁺). A₅ é a probabilidade de transição da linha verde OI 557,7 nm, A₆ é o inverso do tempo de vida do estado O(¹S), k₃ é o coeficiente de desativação de O(¹S) por O₂. C^{O₂} e C^O estão relacionados com o estado intermediário na excitação do estado O(¹S). Os valores adotados para estes parâmetros estão relacionados na Tab. 4. As Eqs. (5) e (6) podem ser escritas de forma a expressarem uma relação quadrática e cúbica, respectivamente, entre a taxa de emissão volumétrica e a concentração de oxigênio atômico. Os perfis de T (temperatura), O₂ e N₂ são adotados dos modelos atmosféricos MSIS-86 (>90 km) e CIRA (<90 km). O ajuste dos dois modelos é feito com base no valor da temperatura rotacional da banda OH(9-4) (190K), obtido do solo via dados do fotômetro MULTI 2, supondo que esta representa a temperatura atmosférica em torno de 90 km.

No caso da banda (0-0) do sistema O₂ atmosférico, como o coeficiente de desativação do estado O₂(b¹Σ_g⁺) por O (nas equações referido como k₂^O) ainda não está devidamente estabelecido, McDade et al. (1986) obtiveram valores para C^{O₂} e C^O (Eq. (5)) referentes a dois casos. No caso (a) é

Reação	Coefficiente	Referência
O(¹ S)		
O + O + M → O ₂ * + M	k ₁ = 4,7 × 10 ⁻¹¹ (300/T) ²	Campbell e Gray (1973)
O ₂ * + O → O ₂ + O(¹ S)	k ₂ ^O /k ₂ ^{O₂} = 14, αβ = 0,0047	McDade et al. (1986)
O ₂ * + O ₂ → O ₂ + O ₂	k ₂ ^{O₂} /k ₂ ^{O₂} = 8, αβ = 0,006	López-González et al. (1992)
O(¹ S) + O ₂ → O + O ₂	k ₂ = 4,0 × 10 ⁻¹² exp(-865/T)	Slinger et al. (1972)
O(¹ S) → O(¹ D) + hv(557,7)	A ₅ = 1,18	Nicolaides et al. (1971)
O(¹ S) → O + hv	A ₆ = 1,355	Nicolaides et al. (1971)
C ^{O₂} = k ₂ ^{O₂} /(αβk ₂ ^O) and C ^O = 1/αβ		
O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺)		
O + O + M → O ₂ ** + M	k ₁ = 4,7 × 10 ⁻¹¹ (300/T) ²	Campbell e Gray (1973)
O ₂ ** + O → O ₂ + O*	k ₂ ^O /k ₂ ^{O₂} = 4,4, αγ = 0,13(a)	McDade et al. (1986)
O ₂ ** + O ₂ → O ₂ + O ₂	k ₂ ^{O₂} /k ₂ ^{O₂} = 8, αγ = 0,15(b)	McDade et al. (1986)
O ₂ ** → O ₂ + hv		
O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺) + O ₂ , N ₂ , O → prod	k ₂ ^{O₂} = 4,0 × 10 ⁻¹⁷	Martin et al. (1976)
	k ₂ ^{N₂} = 2,2 × 10 ⁻¹⁶	Martin et al. (1976)
	k ₂ ^O = 8,0 × 10 ⁻¹¹	Slinger and Black (1979)
O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺) → O ₂ * + hv(0-0)	A ₅ = 0,079	Vallance Jones (1974)
O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺) → O ₂ + hv total	A ₂ = 0,083	Vallance Jones (1974)
C ^{O₂} = 1/(αβ) e C ^O = k ₂ ^O /(αγk ₂ ^{O₂})		

As unidades para "k" são cm³ s⁻¹ molec⁻¹ para reações a dois corpos e cm⁶ s⁻¹ molec⁻² para reações a três corpos. Os valores de "A" são dados em s⁻¹. O símbolo (a) representa caso a (k₂^O = 0) e o símbolo (b) representa caso b (k₂^{O₂} = 8,0 × 10⁻¹⁶).

Tabela 4 - Esquema de reações adotadas.

Table 4 - Adopted reactions.

assumido o limite inferior, ou seja, $k_2^0 = 0$. No caso (b) é assumido o limite superior, ou seja, $k_2^0 = 8,0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, um valor obtido em laboratório por Slanger & Black (1979) à temperatura de 300 K.

Nossos resultados para a concentração de oxigênio atômico são apresentados na Fig. 4, onde mostramos os perfis obtidos a partir das medidas de OI 557,7 nm e O_2 atmosférico durante a descida da carga útil. Não foram obtidos dados do fotômetro de 759,5 nm durante a subida do foguete devido a um problema de ruído excessivo no sinal. O bom acordo obtido com respeito à forma do perfil e aos valores de máximo de concentração sugerem a validade dos modelos cinéticos adotados, bem como a necessidade de considerarmos a perda de $\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+)$ por colisões com oxigênio atômico (Caso (b)).

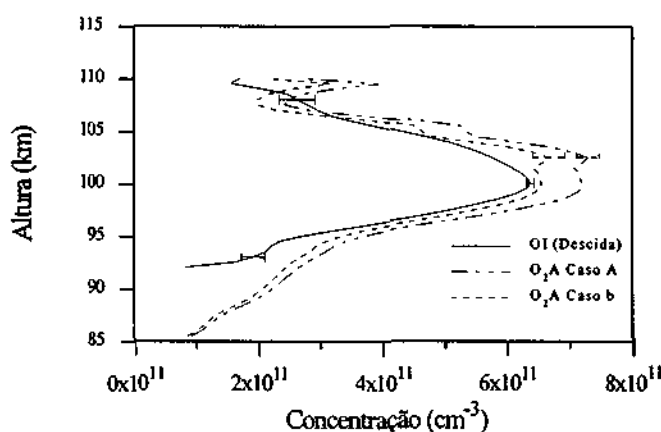


Figura 4 - Perfis da concentração de oxigênio atômico resultantes das medidas da taxa de emissão volumétrica da linha OI 557,7 nm e da banda (0-0) do sistema O_2 Atmosférico, no experimento MULTIFOT.

Figure 4 - Atomic oxygen profiles obtained from the OI 557.7 nm and O_2 Atmospheric (0-0) band emissions measured in the MULTIFOT experiment.

O sistema O_2 Herzberg I

A partir das informações sobre a concentração de oxigênio atômico podemos utilizar os perfis de taxa de emissão volumétrica do sistema O_2 Herzberg I para investigar a físico-química associada à essa emissão. Nosso objetivo é determinar a taxa de perda do estado eletrônico $\text{O}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$, responsável pela emissão O_2 Herzberg I.

Com base nos resultados da seção anterior, ambas as emissões OI 557,7 nm e banda (0-0) do sistema O_2

atmosférico, medidas no experimento MULTIFOT, podem ser utilizadas para obtenção da concentração de oxigênio na alta mesosfera. Aqui adotamos os valores para concentração de oxigênio atômico obtidos a partir do perfil de emissão da banda (0-0) do sistema O_2 atmosférico por ser esta uma emissão muito mais intensa, especialmente abaixo de 95 km.

Supondo recombinação direta do oxigênio atômico,



como responsável pela excitação do estado $\text{O}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ em condições atmosféricas (Bates, 1954; Thomas, 1981; Murtagh et al., 1986; Stegman & Murtagh, 1991; López-González et al., 1992; Eastes et al., 1992) e as perdas de $\text{O}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ por desativação colisional e decaimento radiativo, a taxa de emissão volumétrica do sistema O_2 Herzberg I (V_{Hzi}) fica dada por:

$$V_{\text{Hzi}} = \frac{\xi k_1 [\text{O}]^2 [\text{M}]}{1 + 1/A (k_2 [\text{O}] + k_3 [\text{O}_2] + k_4 [\text{N}_2])} \quad (8)$$

Assim,

$$\frac{k_1 [\text{O}]^2 [\text{M}]}{V_{\text{Hzi}}} = \frac{1}{\xi} + \frac{1}{A\xi} (k_2 [\text{O}] + k_3 [\text{O}_2] + k_4 [\text{N}_2]), \quad (9)$$

onde $k_1 = 4,7 \times 10^{-33} (300/T)^2 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Campbell & Gray, 1973), $A (11 \text{ s}^{-1})$ é a probabilidade de transição do estado $\text{O}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ (Bates, 1989), k_2 , k_3 e k_4 são as taxas de desativação eletrônica para O, O_2 e N_2 , respectivamente, e ξ é a eficiência de produção de $\text{O}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$.

A dependência em altura do termo referente à desativação colisional de $\text{O}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$, ou seja o termo referente à desativação (lado direito da Eq. (9)), pode ser calculado usando o perfil de emissão volumétrica do sistema O_2 Herzberg I observado no experimento MULTIFOT. Do mesmo modo que nos trabalhos de outros autores (Thomas, 1981; Murtagh et al., 1986), a desativação de $\text{O}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ por O pode ser desprezada. Também não é possível distinguir entre a desativação por O_2 e N_2 pois os perfis dessas espécies são similares. Supondo então a razão N_2/O_2 constante na região de altura de interesse, podemos escrever a Eq. (9) como:

$$Q = \frac{1}{\xi} + \frac{1}{A\xi} (k_1 + Rk_4) [\text{O}_2], \quad (10)$$

onde

$$Q = \frac{k_1 [O]^2 [M]}{V_{\text{HzI}}} \quad (11)$$

Uma representação gráfica de Q em função da altura pode ser vista na Fig. 5. O ajuste da melhor curva (mínimos quadrados) conduz à constante $1/\xi$ e ao coeficiente de ajuste $(k_3 + Rk_4)/(A\xi)$. Observe que a variação de Q com a altura é dada pelas variações de O_2 e N_2 , que podem ser supostas exponenciais. Como nossos dados são muito espalhados, o erro estatístico no valor para o termo $1/\xi$ é muito grande ($>100\%$) tornando impossível usar este valor obtido para determinar ξ . Quanto ao termo $(k_3 + Rk_4)/(A\xi)$, como o erro estatístico é da ordem de 10%, podemos utilizá-lo para determinar um valor para $(k_3 + Rk_4)$. Para tal, precisamos supor um valor para ξ . Com base nos resultados disponíveis na literatura, presumimos então $\xi = 0,03$ (Murtagh et al., 1986). Os valores obtidos para a soma dos coeficientes de desativação $(k_3 + Rk_4)$ pelo procedimento acima são listados na Tab. 5. Usando esses valores podemos calcular, através da Eq. (8), os perfis de emissão volumétrica do sistema O_2 Herzberg I para cada razão de intensidades entre os sistemas. Estes perfis calculados podem então ser comparados com os perfis resultantes do experimento MULTIFOT. Na Fig. 6 apresentamos o resultado desta comparação para a razão de intensidades entre os sistemas O_2 Herzberg I : O_2 Herzberg II = 10:1. A mesma comparação para as demais razões de intensidade entre os sistemas O_2 Herzberg I e O_2 Herzberg II mostra efeito similar ao que pode ser visto na Fig. 6. Note que, conforme dito anteriormente, estamos analisando apenas os dados referentes à descida do foguete, já que estamos utilizando o perfil de oxigênio atômico derivado a partir das medidas da banda (0-0) do sistema O_2 atmosférico.

Razão de intensidade Herzberg I:Herzberg II	$k_3 + Rk_4$ ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)
5:1	$6,0 \pm 0,6 \times 10^{-11}$
10:1	$5,3 \pm 0,5 \times 10^{-11}$
Herzberg II = 0	$4,6 \pm 0,5 \times 10^{-11}$

Tabela 5 - Valores obtidos para o coeficiente de desativação do estado $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ por O_2 e/ou N_2 a partir dos dados do experimento MULTIFOT.

Table 5 - $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ quenching parameters resulting from the MULTIFOT experiment.

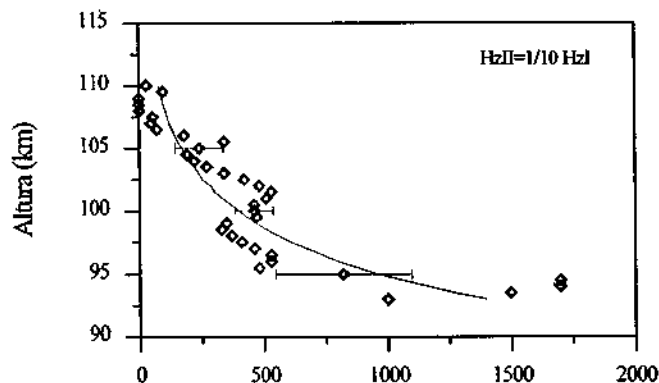


Figura 5 - Variação do coeficiente de desativação colisional (Q) de $O_2(A^3\Sigma_u^+)$, por O_2 e/ou N_2 , em função da altura. (Fonte: Melo et al., 1997).

Figure 5 - Altitude dependence of the quenching parameter (Q) for $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ for O_2 and/or N_2 . (After Melo et al., 1997)

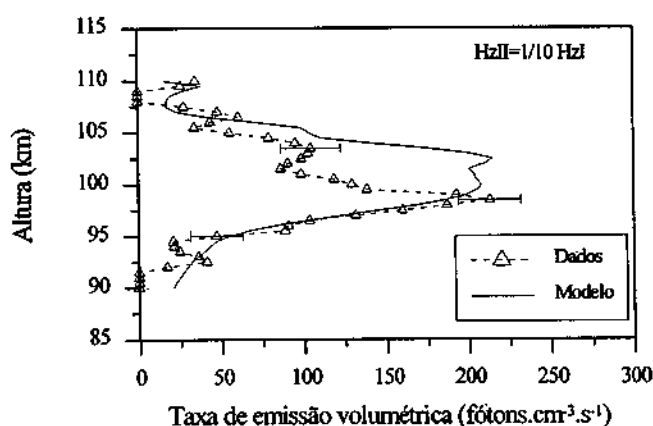


Figura 6 - Perfis de taxa de emissão volumétrica do sistema O_2 Herzberg I: resultante dos dados, assumindo a razão de intensidades entre os sistemas O_2 Herzberg I e Herzberg II = 10:1, e resultante dos cálculos usando o respectivo valor determinado para $k_3 + Rk_4$ (Tab. 5). (Fonte: Melo et al., 1997).

Figure 6 - Measured O_2 Herzberg I emission profile compared with a modeled profile obtained using fitted parameters $(k_3 + Rk_4)$ for the case where the brightness ratio Herzberg I:Herzberg II = 10:1 (Tab. 5). (After Melo et al., 1997)

DISCUSSÃO

Entre as emissões do oxigênio presentes na aeroluminescência terrestre estão a linha OI 557,7 nm na região do visível, a banda (0-0) do sistema O_2 atmosférico na região do infravermelho e o sistema O_2 Herzberg I na região do ultravioleta. São ambas emissões intensas e relativamente fáceis de serem detectadas do solo. No entanto, a físico-química associada a estas emissões, em condições atmosféricas, ainda apresenta aspectos desconhecidos. Uma maneira de investigar estes aspectos é através da análise de medidas simultâneas dos perfis em altura das taxas de emissão volumétrica. Os dados resultantes do experimento MULTIFOT representam o primeiro conjunto destas medidas referente à região equatorial.

Em nossa análise assumimos a produção dos estados $O(^1S)$ e $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ em um processo de transferência de energia envolvendo estados excitados do oxigênio molecular. Nossos resultados mostram que os parâmetros propostos por McDade et al. (1986) permite-nos adotar um modelo com base nesse processo de excitação, mesmo sem o conhecimento dos estados intermediários envolvidos.

Esse mesmo modelo foi usado anteriormente por Murtagh et al. (1990), Siskind & Sharp (1991) e por Gobbi et al. (1992). López-González et al. (1992) também desenvolveram uma análise em termos da físico-química dos estados $O(^1S)$ e $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ com base em vários dados observacionais de diferentes experimentos com foguetes, onde perfis simultâneos da concentração de oxigênio atômico e emissão de OI 557,7 nm ou da banda (0-0) do sistema O_2 atmosférico foram obtidos. Os resultados de López-González et al. (1992) também dão suporte ao mecanismo de excitação dos estados $O(^1S)$ e $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ via um processo de transferência de energia que envolve estados excitados do oxigênio molecular. Os parâmetros obtidos por López-González et al. (1992) para o estado $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ estão em acordo com os parâmetros anteriormente derivados por McDade et al. (1986) com base nos dados do experimento ETON. No entanto, os valores desses parâmetros para o estado $O(^1S)$ obtidos por López-González et al. (1992) são inferiores aos obtidos por McDade et al. (1986). Embora a adoção dos parâmetros de López-González et al. (1992) em nosso trabalho leve a valores inferiores para a concentrações de oxigênio atômico a diferença é menor que 5%, o que está dentro da nossa margem de erro.

Conforme dito anteriormente, ainda não existe um valor para o coeficiente de desativação de $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ por colisões com O adequado às condições atmosféricas. O valor obtido em laboratório por Slanger & Black (1979) ($k_2^0 = 8,0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) refere-se à temperatura de 300 K. Este valor de temperatura está acima do esperado para alturas mesosféricas. Por exemplo, no experimento MULTIFOT estimamos um valor de 190 K para a temperatura na alta mesosfera. Seguimos o mesmo procedimento de McDade et al. (1986), com o limite inferior para k_2^0 ($k_2^0 = 0$) como caso (a) e o limite superior para k_2^0 ($k_2^0 = 8,0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) como caso (b). A diferença entre o caso (a) e o caso (b), no que se refere aos valores que obtivemos para a concentração de oxigênio atômico, é da ordem de 10% em 100 km de altura. Como nosso erro estimado é da ordem de 5%, esta diferença de 10% pode ser considerada como sugestão da importância, em condições atmosféricas, da perda de $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ por colisões com O.

Quanto ao perfil de emissão do sistema O_2 Herzberg I, conforme mencionado anteriormente, existem poucos espectros publicados da aeroluminescência noturna terrestre na região do ultravioleta, obtidos com alta resolução (da ordem de 0,15 nm). No entanto existe razoável acordo entre as distribuições vibracionais do estado $O_2(A^1\Sigma_u^+)$ obtidas com base nesses dados. Neste trabalho adotamos a distribuição vibracional dada por Stegman & Murtagh (1991). O efeito da adoção de distribuições vibracionais diferentes (por exemplo, o uso dos valores dados por Degen, 1969 ou por Slanger & Huestis, 1981) quando do cálculo da fração do sistema O_2 Herzberg I selecionada pelo filtro de interferência óptica seria inferior a 10%. O parâmetro mais crítico em estimar a intensidade total do sistema O_2 Herzberg I das nossas medidas em 275 nm é a razão de intensidades entre os sistemas O_2 Herzberg I e O_2 Herzberg II adotada.

Stegman & Murtagh (1991) analisaram um extensivo conjunto de espectros de alta resolução obtidos do solo nas proximidades de Estocolmo (59°N, 18°E). Estes dados incluem a emissão da linha OI 557,7 nm, a banda (0-1) do sistema O_2 atmosférico e bandas dos sistemas O_2 Herzberg I e Herzberg II. Stegman & Murtagh (1991) notam que baixas razões O/O_2 resultam em baixas relações de intensidades entre os sistemas O_2 Herzberg I e O_2 Herzberg II. Assim, devido às incertezas na razão de intensidades a ser adotada, consideramos três casos: intensidade do sistema O_2 Herzberg II = 0, como caso extremo, razão Herzberg I : Herzberg II = 5:1 e razão Herzberg I : Herzberg II = 10:1.

Com base em resultados anteriores, supomos que a excitação do estado $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ ocorre diretamente através da recombinação do oxigênio atômico. Analisamos então os processos de formação e perda do estado $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ com base nos perfis de taxa de emissão volumétrica do sistema O_2 Herzberg I e da concentração de oxigênio atômico obtidos dos dados do experimento MULTIFOT. Os resultados de nossa análise sugerem que o estado $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ é desativado por colisões com O_2/N_2 a uma taxa maior que a inicialmente determinada em laboratório por Kenner & Ogryzlo (1983), ou seja maior que $k_{O_2} = 1,3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. De fato, trabalhos anteriores usando dados aeronômicos já têm sugerido $k_{O_2} > 1,3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Murtagh et al. (1986) obtiveram, a partir dos dados da campanha ETON, $k_{O_2} = 9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ou $k_{N_2} = 2,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, assumindo desativação de $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ por O_2 ou por N_2 , separadamente. Siskind & Sharp (1991) mostraram que seus dados são compatíveis com $k_{O_2} = 1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Finalmente, López-González et al. (1992), a partir da análise de um vasto conjunto de dados obtidos em diferentes experimentos aeronômicos, obtiveram $k_{O_2} = 3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Nossa análise sugere $k_3 + Rk_4$ na faixa de $4,6 \times 10^{-11}$ a $6,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ($R = N_2/O_2$), que, se considerarmos desativação apenas por O_2 ($k_4 = 0$), são valores maiores que os demais.

Medidas recentes de laboratório (Knutsen et al., 1994) indicam que os valores das constantes de perda de $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ por colisões com O_2 e com N_2 devem ser muito próximos. Com isto a perda de $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ por colisões com N_2 seria dominante em condições atmosféricas. Embora os valores obtidos por Knutsen et al. (1994) para a constante de perda de $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ por N_2 e por O_2 mostrem uma dependência com o nível vibracional, estes valores são todos altos ($> 1 \times 10^{-11}$). Nossos resultados são então consistentes com as medidas de laboratório feitas por Knutsen et al. (1994).

Infelizmente os dados obtidos no experimento MULTIFOT não possibilitam a determinação da eficiência (ξ) de produção de $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ via reação (7). Os valores obtidos de observações aeronômicas são da ordem de 0,03 (Murtagh et al., 1986; López-González et al., 1992). Já os trabalhos teóricos indicam um valor de 0,06 para ξ (Bates, 1989). De fato López-González et al. (1992) mostram que os dados aeronômicos por eles utilizados são compatíveis com a adoção de $\xi = 0,06$ desde que usemos coeficientes de desativação maiores. Em nossa análise optamos por $\xi = 0,03$. Note que adotar o valor mais baixo para ξ significa minimizar os valores a serem derivados para $k_3 + Rk_4$.

Outro resultado a ser discutido é o acordo entre o perfil de emissão volumétrica do sistema O_2 Herzberg I calculado com os coeficientes que determinamos e os dados do experimento MULTIFOT. Como pode ser visto na Fig. 6, nossos coeficientes não reproduzem exatamente os dados. O perfil observado apresenta um decréscimo acima da altura do pico (97 km) mais agudo que o perfil calculado. Mesmo introduzindo perda de $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ por O a diferença continua existindo. Uma diferença desse tipo só pode ser explicada se introduzirmos um coeficiente de perda de $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ dependente da altura, o que não é esperado para um coeficiente de desativação colisional. De fato, Knutsen et al. (1994) já levanta a hipótese de que a perda de $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ em condições atmosféricas via reações pode ser preponderante. Resultados recentes de laboratório mostram que o estado $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ está acoplado ao estado $O_2(A^1\Delta_g)$ (Slanger, comunicação pessoal), mas a influência deste acoplamento nos processos de desativação permanece obscura. Também é conhecido que $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ reage com O_2 formando O_3 , sendo o ganho efetivo igual a 1 para $v > 11$ (Slanger, 1994). Embora esta reação seja exotérmica, não se conhece sua energia de ativação e sua dependência com a temperatura. Ainda neste sentido, Knutsen et al. (1994) também levanta a hipótese de que a interação de $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ com N_2 se dê através de uma reação gerando N_2O . Certamente mais estudos, tanto aeronômicos quanto de laboratório, são ainda necessários.

CONCLUSÃO

Neste trabalho analisamos três perfis de emissões do oxigênio presentes na aeroluminescência noturna terrestre (OI 557,7 nm, banda (0-0) do sistema O_2 atmosférico e sistema O_2 Herzberg I), em termos dos processos físico-químicos envolvidos na formação e perda dos estados eletrônicos excitados $O(^1S)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ e $O_2(A^3\Sigma_u^+)$, responsáveis por cada uma dessas emissões.

Os perfis medidos das emissões OI 557,7 nm e banda (0-0) do sistema O_2 atmosférico foram usados para obtermos perfis de concentração de oxigênio atômico, assumindo a produção dos estados $O(^1S)$ e $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ via um processo de transferência de energia em dois passos. Para contornar o problema da indeterminação dos estados intermediários envolvidos nesse mecanismo de excitação, adotamos os parâmetros propostos por McDade et al. (1986). A comparação entre os perfis de oxigênio atômico resultantes mostram a validade do modelo adotado, sugerem a

importância da perda de $O_2(b^1\Sigma_g^-)$ por colisões com O e a adequação dos parâmetros propostos por McDade et al. (1986) também para dados obtidos em região equatorial.

Com o perfil resultante da concentração de oxigênio atômico, os dados do experimento MULTIFOT para o sistema O_2 Herzberg I são analisados em termos da físico-química associada ao estado $O_2(A^1\Sigma_u^+)$ na mesosfera equatorial. Adotando razões de intensidades entre os sistemas O_2 Herzberg I e Herzberg II de 5:1, 10:1 e o caso extremo onde a intensidade do sistema O_2 Herzberg II = 0, juntamente com um valor de 0,03 para a eficiência de produção do estado $O_2(A^1\Sigma_u^+)$ via recombinação direta do oxigênio atômico em uma reação a três corpos, obtivemos valores para o coeficiente de desativação colisional de $O_2(A^1\Sigma_u^+)$ por O_2 e N_2 , $k_3 + Rk_4$ ($R = N_2/O_2$), maiores que 1×10^{-11} . Se apenas a perda por O_2 é considerada, como nos demais trabalhos com dados de aeroluminescência, as taxas de perda de $O_2(A^1\Sigma_u^+)$ que derivamos aqui são mais rápidas que as determinadas nos demais trabalhos observacionais. No entanto, nossos valores estão em acordo com as medidas recentes de laboratório apresentadas por Knutsen et al. (1994).

AGRADECIMENTOS

O experimento MULTIFOT foi preparado como parte de um programa cooperativo entre o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), responsável pela carga útil científica, o Instituto de Espaço e Aeronáutica (IAE), responsável pelo veículo SONDA III e o Centro de Lançamento de Alcântara (CLA), responsável pelo lançamento do foguete. Somos gratos a todos que tornaram este experimento possível. Agradecemos especialmente a Agnaldo Eras, Narli Lisboa e Juarez Siqueira pelo empenho nas etapas de elaboração dos projetos e de montagem da carga útil. Este trabalho foi parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

REFERÊNCIAS

- BATES, D. R. - 1954 - The physics of the upper atmosphere in: Kuiper, G. P. ed. The Earth as a Planet. Chicago, University of Chicago Press, p. 576.
- BATES, D. R. - 1989 - Oxygen band system transition arrays. *Planet. Space Sci.*, 37: 881-887.
- BATES, D. R. - 1992 - Nightglow emissions from oxygen in the lower thermosphere. *Planet. Space Sci.*, 40(2/3): 211-221.
- CAMPBELL, I. M. & GRAY C. N. - 1973 - Rate constants for $O(^3P)$ recombination and association with $N(^4S)$. *Chem. Phys. Lett.*, 8: 259.
- DEGEN, V. - 1969 - Vibrational populations of $O_2(A^1\Sigma_u^+)$ and synthetic spectra of the Herzberg bands in the night airglow. *J. Geophys. Res.*, 74(21): 5145-5154.
- EASTES, R. W., HUFFMAN R. E. & LEBLANC F. J. - 1992 - NO and O_2 ultraviolet nightglow and spacecraft glow from the S3-4 satellite. *Planet. Space Sci.*, 40(4): 481-493.
- GOBBI, D., TAKAHASHI H., CLEMESHA B. R. & BATISTA, P. P. - 1992 - Equatorial atomic oxygen profiles derived from rocket observations of OI 557,7 nm airglow emission. *Planet. Space Sci.*, 40: 775-781.
- HUESTIS, D. L., COPELAND R. A., KNUTSEN K., SLANGER T. G., JONGMA R. T., BOOGAARTS M. G. H. & MEIJER G. - 1994 - Branch Intensities and Oscillator Strengths for the Herzberg Absorption Systems in Oxygen. *Can. J. Phys.*, 72: 1109-1121.
- JOHNSTON, J. E. & BROADFOOT A. L. - 1993 - Midlatitude observations of the night airglow: implications to quenching near the mesopause. *J. Geophys. Res.*, 98(A12): 21593-21603.
- KENNER, R. D. & OGRYZLO E. A. - 1983 - Deactivation of $O_2(A^1\Sigma_u^+)$ by O_2 and Ar. *Int. J. Chem. Kinet.*, 12: 501.
- KNUTSEN, K., DYER M. J. & COPELAND R. A. - 1994 - Laser double-resonance study of the collisional removal of $O_2(A^1\Sigma, v=6, 7 \text{ and } 9)$ with O_2 , N_2 , CO_2 , Ar and He. *J. Chem. Phys.*, 101(9): 7415-7422.
- LÓPEZ-GONZÁLEZ, M. J., LÓPEZ-MORENO J. J. & RODRIGO R. - 1992 - Atomic oxygen concentrations from airglow measurements of atomic and molecular oxygen emissions in the nightglow. *Planet. Space Sci.*, 40(7): 929-940.
- MARTIN, L. R., COHEN R. B. & SCHATZ J. F. - 1976 - Quenching of laser induced fluorescence of $O_2(b^1\Sigma_g^-)$ by O_2 and N_2 . *Chem. Phys. Lett.*, 41, 394.
- McDADE, I. C., MURTAGH D. P., GREER R. G. H., DECKINSON P. H. G., WITT G., STEGMAN J., LLEWELLYN E. J., THOMAS L. & JENKINS D. B. - 1986 - ETON 2: Quenching parameters for the

- proposed precursors of $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ and $O(^1S)$ 557,7 nm in the terrestrial nightglow. *Planet. Space Sci.*, 34(9): 789-800.
- MELO, S. M. L., TAKAHASHI, H., CLEMESHA, B. R., BATISTA, P. P. & SIMONICH, D. M. - 1996 - Atomic oxygen concentrations from rocket airglow observations in the equatorial region, *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics*, 58, 1935.
- MELO, S. M. L., TAKAHASHI, H., CLEMESHA, B. R. & STEGMAN, J. - 1997 - The O_2 Herzberg I bands in the equatorial nightglow, *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics*, 59, 295.
- MERIWETHER Jr., J. W. - 1989 - A review of the photochemistry of selected nightglow emission from the mesopause. *J. Geophys. Res.*, 94: 14629-14646.
- MURTAGH, D. P., GREER R. G. H., McDADE I. C., LLEWELLYN E. J. & BANTLE M. - 1984 - Representative volume emission profiles from rocket photometer data. *Ann. Geophys.*, 2: 467-474.
- MURTAGH, D. P., McDADE I. C., GREER R. G. H., STEGMAN J., WITT G. & LLEWELLYN, E. J. - 1986 - ETON 4: an experimental investigation of the altitude dependence of the $O_2(A_3\Sigma_u^+)$ vibrational population in the nightglow. *Planet. Space Sci.*, 34: 811.
- MURTAGH, D. P., WITT G., STEGMAN J., McDADE I. C., LLEWELLYN E. J., HARRIS F. & GREER, R. G. H. - 1990 - An assessment of proposed $O(^1S)$ and $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ nightglow excitation parameters. *Planet. Space Sci.*, 38: 43-53.
- NICOLAIDES, C., SINANOGLU O. & WESTHAUS P. - 1971 - Theory of atomic structure including electron correlation, IV. Method for forbidden transition probabilities with results for [OI],[OII],[OIII],[NI],[NII] and [CI]. *Phys. Rev.*, A, 1400.
- SHARP, W. E. & SISKIND D. E. - 1989 - Atomic emission in the ultraviolet nightglow. *Geophys. Res. Lett.*, 16(12): 1453-1456.
- SISKIND, D. E. & SHARP W. E. - 1991 - A comparison of measurements of the oxygen nightglow and atomic oxygen in the lower thermosphere. *Planet. Space Sci.*, 39(4): 627-639.
- SLANGER, T. G. - 1994 - Energetic Molecular Oxygen in the Atmosphere. *Science*, 265: 1817-1818.
- SLANGER, T. G., WOOD B. J. & BLACK G. - 1972 - The temperature dependence of $O(^1S)$ quenching by O_2 . *Chem. Phys. Lett.*, 17: 401.
- SLANGER, T. G. & BLACK G. - 1979 - Interactions of $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ with $O(^3P)$ and O_3 . *J. Chem. Phys.*, 70: 3434.
- SLANGER, T. G. & HUESTIS D. L. - 1981 - $O_2(c^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$ emission in the terrestrial nightglow. *J. Geophys. Res.*, 86(A5): 3551-3554.
- SLANGER, T. G. & HUESTIS D. L. - 1995 - Revised Transition probabilities for the Herzberg States of O_2 and new afterglow analyses, *XXI IUGG General Assembly*, Boulder, Colorado, USA, *Abstracts book, Week B*, pp. B68, abstract GAB11C-6.
- STEGMAN, J. & MURTAGH D. P. - 1991 - The molecular oxygen band systems in the U.V. nightglow: measured and modelled. *Planet. Space Sci.*, 39(4): 595-609.
- TAKAHASHI, H., CLEMESHA B. R., SIMONICH D. M., MELO S. M. L., TEIXEIRA N. R. & ERAS, A. - 1996 - Rocket measurements of the equatorial airglow: MULTIFOT 92 Database, *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics*, 58, 1943.
- THOMAS, R. J. - 1981 - Analyses of atomic oxygen, green line, and Herzberg bands in the lower thermosphere. *J. Geophys. Res.*, 86(A1): 206-210.
- VALLANCE JONES, A. - 1974 - *Aurora*, D. Reidel, Dordrecht.

Submetido em: 25/09/96

Revisado pelo(s) autor(es) em: 05/02/97

Aceito em: 15/03/97

OXYGEN EXCITED STATES IN THE TERRESTRIAL ATMOSPHERE

From the chemistry point of view, the terrestrial atmosphere can be seen as an extremely large reaction chamber, without wall effects, but under the influence of geophysical aspects such as the Earth's rotation and magnetic field. The upper mesosphere is a region where a transition occurs from mixing equilibrium in the lower atmosphere to strong dynamical control at greater heights, and it is marked visually by numerous nightglow layers. The nightglow extends from the uv to the infrared and throughout this spectrum the presence of oxygen related emissions is strong. As these emissions are due to forbidden transitions, the upper mesosphere provides a unique environment for the investigation of radicals and long-lived, metastable states of atomic and molecular oxygen.

In the near infrared region, one of the most intense oxygen airglow features of the Earth's upper atmosphere is the O_2 Atmospheric band system, resulting from the O_2 ($b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$) electronic transition. In the visible region, an important feature of the terrestrial airglow is the green line of atomic oxygen at 557.7 nm resulting from the O ($^1S \rightarrow ^1D$) transition and in the uv region the spectrum is dominated by the O_2 Herzberg I System ($A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$), O_2 Herzberg II System ($c^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$) and the O_2 Chamberlain System ($A^3\Delta_u \rightarrow a^3\Delta_g$). Despite the large number of papers published on this subject, the mechanisms involved in the excitation and loss of these upper states are not yet well known. There is increasing experimental evidence that a simple recombination scheme, as the excitation source, can not properly describe the O_2 Atmospheric band system and the green line of atomic oxygen at 557.7 nm (McDade et al., 1986; Bates, 1988; Siskind & Sharp, 1991). The relevant mechanism seems to involve collisional energy transfer with an O_2^* precursor state, which has not yet been definitively identified.

The excitation mechanism of the O_2 ($A^3\Sigma_u^+$) state through three-body recombination is now well accepted (Bates, 1954; Barth, 1961, 1964; Thomas, 1981; Stegman & Murtagh, 1991). However the airglow data require the O_2 ($A^3\Sigma_u^+$) electronic quenching rate to be higher than that determined by the laboratory measurements of Kenner & Ogryzlo (1983) (Murtagh et al., 1986; Bates, 1988; López-González et al., 1992).

Recently such a high O_2 ($A^3\Sigma_u^+$) quenching rate has been suggested by Knutsen et al. (1994) from new laboratory measurements. The Knutsen et al. (1994) results show a distinct dependence on both vibrational level and specific collider, and indicate that collisional removal of the O_2 ($A^3\Sigma_u^+$) state by N_2 will be the dominant loss process for this state in the upper atmosphere.

In the present work we analyse nightglow profiles for the O_2 Atmospheric (0-0) band, OI 557.7nm line and O_2 Herzberg I System measured in a rocket experiment denominated MULTIFOT, in terms of the excitation and loss mechanisms of O_2 ($b^1\Sigma_g^+$), O (1S) and the O_2 ($A^3\Sigma_u^+$). The MULTIFOT scientific rocket payload was launched from the Alcântara Launch Center (2°S, 44°W) at 23:52 LST on May 31, 1992. The payload contained 6 forward-looking (longitudinal) and 4 side-looking (transverse) photometers.

The Atmospheric (0-0) band and the green line profiles measured in the MULTIFOT rocket experiment are used to derive atomic oxygen concentrations, adopting a two step excitation mechanism with the parameters proposed by McDade et al. (1986). As the emission profiles were measured simultaneously in the same experiment, the similarity of the resulting atomic oxygen profiles suggested that the model is also valid for the equatorial region.

Assuming that the O_2 ($A^3\Sigma_u^+$) state is directly excited through three-body atomic oxygen recombination, the kinetic parameters necessary to account for the measured O_2 Herzberg I emission profiles are derived, assuming that the O_2 ($A^3\Sigma_u^+$) state is directly excited through three-body atomic oxygen recombination.

Adopting Herzberg I:Herzberg II emission ratios of 5:1 and 10:1, and the extreme case where Herzberg II = 0, together with a value of 0.03 for ξ , the efficiency of O_2 ($A^3\Sigma_u^+$) production by direct atomic oxygen recombination, coefficients were obtained for the quenching of O_2 ($A^3\Sigma_u^+$) by O_2 and N_2 . The values obtained for the quenching rate ($k_1 + Rk_2$), where R is the ratio of N_2 to O_2 , are greater than 1×10^{-11} . If only O_2 quenching is considered, as in earlier airglow studies, the quenching rates derived here are all faster than those obtained in the earlier measurements. Our values are, however, in agreement with the laboratory measurements of Knutsen et al. (1994).

NOTAS SOBRE OS AUTORES NOTES ABOUT THE AUTHORS

Stella Maris Ludovico Melo

Bacharel em Física pela Universidade Federal de Goiás em 1986. Mestre em Físico-Química pela Universidade Federal de Santa Catarina em 1989. Doutora em Ciência Espacial pelo INPE em 1994. Atualmente é bolsista do CNPq na categoria de Recém-Doutor, no INPE. É membro da Sociedade Brasileira de Física e do *American Geophysical Union* (AGU), USA. Área de interesse: estudo da físico-química associada às emissões da média e alta atmosfera usando equipamentos a bordo de foguetes e baseados em solo, modelagem atmosférica e espectroscopia atômica e molecular.

Barclay Robert Clemesha

Bacharel em Física pela University of London em 1957. Em seguida trabalhou como pesquisador no Projeto denominado *International Geophysical Year* na *University College Ibadan*, Nigéria, por três anos, na área de física da baixa ionosfera. Transferiu-se então para a *University of Ghana*, Accra, onde trabalhou com pesquisas em irregularidades na região F da ionosfera. Em 1963 transferiu-se para a *University of the West Indies*, Kingston, Jamaica, onde juntamente com os Drs. Geoffrey Kent e Ray Wright desenvolveu um dos primeiros radares de laser para estudos atmosféricos. Completou seu Ph.D. na *University of the West Indies* em 1968. Desde o final de 1968 trabalha no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) onde coordena o grupo de Pesquisas da Alta Atmosfera (FISAT). É membro do Comitê Editorial do

periódico indexado *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics* (Pergamon - ISSN 0021-9169). É membro da Sociedade Brasileira de Geofísica e do *American Geophysical Union* (AGU), USA. Suas áreas de interesse atualmente incluem estudos da dinâmica e química da alta mesosfera e baixa termosfera usando radar de laser, medidas de aeroluminescência tomadas de solo e via experimentos com foguete.

Hisao Takahashi

Pesquisador do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, desde 1970. Nasceu no Japão em 1944. Bacharelado em Física pela Universidade de Niigata, Japão, concluiu o mestrado em Física na Alta Atmosfera na mesma instituição e doutorado em Ciência Espacial no INPE em 1980. Trabalhou durante um ano na *Stockholm University*, Suécia, entre 1981 e 1982, com o desenvolvimento de fotômetros para experimentos a bordo de foguete. É membro da Sociedade Brasileira de Geofísica e do *American Geophysical Union* (AGU), USA. Atualmente coordena, no INPE, o grupo de Pesquisas em Aeroluminescência (LUME). Suas áreas de interesse incluem estudo do comportamento da aeroluminescência terrestre e da temperatura da alta mesosfera em baixas latitudes e em região equatorial, e estudos do comportamento químico e dinâmico da alta mesosfera e baixa termosfera através de medidas de aeroluminescência via equipamentos em solo, a bordo de foguetes e de satélites.

Publicación de Informaciones Institucionales

Para publicación de informaciones sobre actividades de Geofísica en su institución, en la sección "ANÁLISES/RELATÓRIOS" de la *Revista Brasileira de Geofísica*, por favor enviar una copia del artículo en papel y en disquete, conteniendo títulos y resúmenes en portugués o castellano y en inglés. El artículo no podrá exceder cuatro páginas de la Revista, incluyendo ilustraciones y referencias.