"Medición espectroscópica de temperaturas

atmosféricas en la zona de la mesopausa"

Esteban Rodolfo Reisin

Tesis de Licenciatura en Ciencias Físicas *

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Universidad de Buenos Aires

Noviembre 1987

• Informe Final de la asignatura Trabajos de Seminario de Física

Re-edición electrónica: diciembre de 2004. La compaginación no coincide con la versión original. Unas pocas erratas fueron corregidas (error en ecuación 2.7, coeficientes de calibración a 22°C en Apéndice 2, pequeñas diferencias en la última columna de la Tabla IV, y otros errores menores).

This version (July 2009) corrects an error in the labeling of columns 2, 3, 5, and 6 of the Einstein coefficients table in Appendix 1. However, no error has been committed in the corresponding computations. I thank Sabrina Wildner for drawing my attention to this mistake.

TEMA	:	"Medición espectroscópica de temperaturas atmosféricas en la zona de la mesopausa"
ALUMNO	:	Esteban Rodolfo Reisin
LUGAR DE !	IRABAJO : El	Centro Argentino de Estudios de Radiocomunicaciones y Compatibilidad .ectromagnética (CAERCEM).
DIRECTOR I	DE TRABAJO :	Dr. Jürgen Scheer
FECHA DE I	INICIACION :	2 de Abril de 1986

FECHA DE FINALIZACION : 16 de Noviembre de 1987

Resumen

Las mediciones de temperaturas en la alta atmósfera son de vital interés en el conocimiento de su dinámica. El presente trabajo describe el funcionamiento de un espectrómetro con filtro interferencial inclinable para la medición simultanea de intensidades y temperaturas rotacionales de las bandas $O_2(0-1)$ y OH(6-2) (180 a 220 K, a 95 y 85 km. de altura respectivamente, medidos en la latitud geográfica $-31^{\circ}48'$). El instrumento mide las dos temperaturas cada 100 segundos con un error estadístico de típicamente 5 K y un error sistemático de 1.5 K. Se describe el método de calibración y se presentan algunos resultados de 50 noches de medición.

Indice

1 - Introducción	4
2 - Método de determinación de las temperaturas rotacionales 2.1 - Bandas moleculares 2.1.1 - Oxidrilo 2.1.2 - Oxígeno 2.2 - Descripción del instrumento 2.3 - Calibración del instrumento 2.3.1 - Consideraciones generales 2.3.2 - Longitud de onda 2.3.3 - Función del instrumento a - Determinación del perfil normalizado	10 10 11 15 17 17 18 20
$A(\lambda, \lambda') \dots A(\lambda, \lambda') $	20 24 26 26 30
 3 - Procedimientos prácticos y correcciones	35 35 37 40
<pre>4 - Fuentes de error y estabilidad 4.1 - Errores 4.2 - Estabilidad del instrumento</pre>	41 42 43
5 - Resultados de mediciones atmosféricas	43
6 - Conclusiones	47
Agradecimientos	47
Apéndice 1 - Parámetros moleculares	48
Apéndice 2 - Valores obtenidos de las distintas calibraciones	50
Apéndice 3 - Comparación de las temperaturas rotacionales del O_2	
usando las intensidades de línea de Schlapp y de Watson	54
Bibliografía	56

1 - Introducción

Las mediciones de temperaturas en la zona de la mesopausa son relevantes para el estudio de la dinámica de la alta atmósfera. Una visión general sobre el interés de estas mediciones es dada por Meriwether¹, que también da una amplia bibliografía.

Estas mediciones pueden realizarse "in situ" (es decir locales) o desde el suelo. Las mediciones "in situ" involucran por ejemplo el uso de cohetes que utilizan tubos Pitot, caídas de esferas y otros instrumentos. Estos tipos de mediciones son en general caros y dan los parámetros físicos por un corto intervalo de tiempo. Tienen la ventaja de que permiten medir a casi cualquier altura.

La forma alternativa es la utilización de sensores remotos desde el suelo. Un caso particular de este método es la medición de las intensidades de líneas correspondientes a transiciones energéticas de moléculas que emiten desde la alta atmósfera terrestre. Estas emisiones forman el conocido fenómeno de luminiscencia del cielo nocturno ("airglow"). La presencia de moléculas en estados excitados es especialmente debida a reacciones químicas. Una desventaja de este método es la limitación a ciertas alturas (de donde provienen las emisiones). Afortunadamente, estas alturas corresponden a un rango interesante en el comportamiento de la atmósfera (~ 100 km). Ejemplos de la instrumentación utilizable son los espectrógrafos que obtienen imágenes fotográficas o de video, los espectrómetros de red y los interferómetros de Michelson o Fabry-Perot. Un instrumento con filtro infrarrojo de relativamente baja resolución es el utilizado en el presente trabajo, para medir intensidades en el rango de 8450 Å a 8670 Å.

El principal objetivo del trabajo es la determinación de las temperaturas rotacionales. La temperatura rotacional es un parámetro físico que describe la población de los estados rotacionales de una molécula.

Un espectro completo entre 3100 y 10000 Å de la luminiscencia atmosférica es mostrado por Broadfoot y Kendall². Se observan preponderantemente conjuntos de líneas de O₂ y OH y algunas líneas aisladas de O, Na. N₂+, H y N. Las líneas del OH y del O₂ aparecen en grupos separados, las bandas. Estas bandas corresponden a transiciones vibracionales y rotacionales en el caso del OH, y a transiciones electro-vibro-rotacionales en el caso del O₂. La figura 1 muestra un sector del atlas de Broadfoot y Kendall. El mismo incluye la región de medición de nuestro instrumento. Se observa que en dicha región aparecen únicamente las bandas (6-2) del OH y (0-1) del O₂ las cuales son cercanas y se superponen poco entre sí. Este hecho no se repite en ninguna otra región del atlas y se aprovecha para poder realizar mediciones simultáneas de las temperaturas rotacionales del OH y del O₂. Estas bandas han sido usadas por primera vez con este fin por Noxon ³. El trabajo de Noxon ha inspirado la construcción de nuestro instrumento.

En el caso de equilibrio térmico local las temperaturas rotacionales coinciden con las temperaturas cinéticas. Cuando el tiempo de vida media del estado excitado es suficientemente mayor que el tiempo entre colisiones de las moléculas hay equilibrio termodinámico. Según LLewelyn y Long⁴ y Ware⁵ para el caso de OH el tiempo de vida media va desde 3 milisegundos para el estado vibracional más alto encontrado en la atmósfera (v = 9 donde v es el número cuántico vibracional) hasta 63 milisegundos para v = 1. En contraste, la frecuencia de colisión en las alturas de interés da un tiempo de intercolisión de alrededor 0,1 milisegundo (Killeen y Hays⁶). Lo mismo ocurre con las moléculas de oxígeno, donde el tiempo de vida media es de aproximadamente 12 segundos (Noxon⁷). Bajo estas condiciones la asunción de equilibrio termodinámico es razonable.





En las mediciones desde el suelo se observan las emisiones por el cono conformado por el ángulo sólido del instrumento y las capas emisoras. Esto implica en principio que la temperatura obtenida es un promedio de las temperaturas en todas las alturas donde hay emisión molecular. Un perfil de la velocidad de emisión por unidad de volumen en función de la altura se muestra en la figura 2 (Greer et al.⁸), correspondiente a la banda (0-0) del sistema atmosférico del oxígeno. Se observa que hay emisión significativa en la capa que va desde 92 a 99 km de altura, alcanzando un máximo en 95 km. La temperatura rotacional corresponde aproximadamente a la altura de este máximo. Para el OH la altura es cerca de 85 km (Meriwether ¹).

Un fenómeno dinámico importante son las ondas gravitatorias en la atmósfera, que son ondas de densidad que se propagan en las tres dimensiones y fueron analizadas por primera vez por Hines⁹. Con el aumento de la altura hay menor densidad y por la conservación de energía las ondas deben ser de mayor amplitud. Una fuente importante de ondas son los vientos troposféricos afectados por el relieve de la superficie terrestre. Naturalmente, debido a las compresiones adiabáticas de las ondas, éstas vienen acompañadas de cambios de temperaturas. La medición simultánea en dos alturas permite la búsqueda de correlaciones entre ambas capas de las variaciones temporales de las temperaturas y así identificar las ondas y su propagación vertical.





La generación de emisiones en la alta atmósfera no implica necesariamente que las emisiones lleguen hasta el suelo. Si se observa el atlas de Broadfoot y Kendall se verá por ejemplo que la banda $O_2(0-0)$ no es una banda de emisión sino de absorción, en cambio la banda $O_2(0-1)$ sí lo es. Efectivamente, que una banda dada pueda ser observada desde el suelo, depende del perfil de densidades de las moléculas en los estados vibracionales más bajos de la transición dada. En el caso mencionado de la banda (0-0) del O_2 lo que ocurre es que en las capas más bajas aumenta la densidad de moléculas en el estado electrónico fundamental y el vibracional v=0. Luego los fotones emitidos en las capas altas son absorbidos por las moléculas en las capas bajas, y la energía de excitación de estas moléculas no es desactivada por re-emisión del fotón sino por colisión con otras moléculas. Esto en cambio no ocurre con la banda (0-1) del O_2 ya que la densidad de moléculas en el estado electrónico fundamental en el nivel vibracional v=1 es pequeña y no hay absorción en las capas más bajas.

Ya desde los años 50 (Meinel ^{10,11}) han habido varios grupos de investigadores que midieron temperaturas rotacionales del OH. Entre los trabajos más recientes se encuentran los de Sivjee y Hamwey ¹² y Tepley et al.¹³. Comparativamente, hay muy pocos trabajos hechos en el hemisferio Sur ^{14,15}.

Ha sido menor la cantidad de investigadores que midieron la temperatura rotacional del O₂. Un trabajo reciente es el de Tepley ¹⁶. Noxon ³, midió simultáneamente (con un mismo instrumento) las dos temperaturas.

El método utilizado en este trabajo para la determinación de las temperaturas rotacionales consiste en la construcción de los espectros sintéticos del O_2 y del OH a distintas temperaturas rotacionales. Estos representan los espectros medidos por el instrumento teniendo en cuenta las características espectrales del mismo. El método habitual (ver por ejemplo ¹⁶) de los espectros sintéticos requiere el recálculo de estos para cada espectro medido hasta encontrar la mejor correspondencia. En contraste, aquí se mide las señales en determinadas longitudes de onda y de éstas se arman ciertos coeficientes. Las temperaturas se obtienen comparando directamente los coeficientes medidos con los calculados anteriormente a través de los espectros sintéticos.

Este método permite obtener, simultáneamente y en tiempo real, las temperaturas rotacionales del OH y del O_2 cada 100 segundos con un error estadístico típico de 5 K.

La figura 3 muestra el espectro de intensidades de la atmósfera tomado por nuestro espectrómetro en Septiembre de 1987 desde el Observatorio "El Leoncito" en la provincia de San Juan. En este lugar se ha medido durante 50 noches las intensidades y temperaturas rotacionales del O_2 y del OH medidos en los años '86 y '87. La figura 4 muestra el comportamiento de las intensidades y de temperaturas durante una de las noches de medición. Se observan variaciones rápidas y lentas debidas a los efectos dinámicos de la atmósfera (mareas, ondas gravitatorias). Las variaciones de temperatura durante algunas noches llegaron a superar los 50 K. Las formas de las curvas son distintas de noche a noche y también al tomar las temperaturas de OH y O_2 en una misma noche. Los promedios nocturnos de la temperatura variaron entre 180 y 220 K para las dos capas. Que ambas capas tengan temperaturas en el mismo rango es razonable ya que éstas se encuentran cerca de la mesopausa donde existe un mínimo de temperaturas. Un análisis detallado de los resultados de estas campañas esta siendo realizado para una futura publicación.



Figura 3 : Espectro de luminiscencia

En el presente trabajo se ha ejecutado una recalibración del instrumento sumando varias mejoras y utilizando algunas técnicas nuevas.

En el próximo capítulo se describe el método utilizado para la determinación de las temperaturas rotacionales. Se parte de la descripción de las bandas moleculares del OH y del O_2 y de la calibración del instrumento para la obtención de los espectros sintéticos. En el mismo capítulo se describe el instrumento y la forma de disminuir el ruido estadístico.

El capítulo 3 se refiere a procedimientos prácticos durante las mediciones y a correcciones a las temperaturas rotacionales debidas a la presencia del fondo espectral y a variaciones en la temperatura del detector.

El análisis del error sistemático y de la estabilidad del instrumento se realiza en el capitulo 4. Antes de concluir, se muestran concisamente los resultados obtenidos durante las campañas en "El Leoncito" (capítulo 5).



Figura 4 : Temperaturas rotacionales e intensidades medidas durante una noche.

2 - Método de determinación de las temperaturas rotacionales

2.1 - Bandas moleculares

2.1.1 - Oxidrilo

Las bandas de OH, junto con las de O_2 , cubren prácticamente todo el rango del ultravioleta cercano al infrarrojo cercano del espectro de la luminiscencia.

Hay 45 bandas vibracionales de OH emitidas en la atmósfera. Estas bandas fueron descubiertas por Meinel en 1950 10,11 y llevan su nombre. El OH se produce en la atmósfera principalmente por la reacción química entre el ozono y el hidrógeno (ver Hunten 17)

$$H + O_3 = OH + O_2 + 3,34 eV$$
 [2.1]

El nivel vibracional más elevado encontrado en la atmósfera corresponde al número cuántico vibracional v = 9. Las bandas se denominan de la forma (v' - v'') donde v' y v'' son los números cuánticos vibracionales correspondientes al estado inicial y final de la transición, respectivamente. Nuestro fotómetro mide en la banda (6-2) del OH cuyo rango va aproximadamente de 8270 a 8600 Å.

La formulación general de la relación entre la velocidad de emisión por unidad de volumen del emisor (o fuerza de línea), S, de cada línea rotacional individual y la temperatura rotacional T_r para una banda puede ser expresada (Mies ¹⁸; Ware ⁵) como

$$S(J'', v'' \leftarrow J', v') = N_{v'J'}(T_x) \cdot A(J'', v'' \leftarrow J', v')$$
 [2.2]

donde $N_{v'J'}$ es la población del estado definido por los números cuánticos rotacionales y vibracionales J' y v' (J", v" se refieren al estado final). $A_{v'J'v''J''}$ es el coeficiente de emisión espontánea de Einstein. La dependencia de S (fotones/cm³/s) con la temperatura rotacional para cada línea rotacional puede ser escrita como

$$S_{v'J'v''J''} = k_{v'}(2J'+1)A(J'', v'' \leftarrow J', v')exp-F_{v'}(J')hc/k T_{r}$$
[2.3]

donde el factor (2J'+1) es el peso estadístico del estado J', y $F_{v'}(J')$ es el término rotacional de la energía inicial de la transición. La constante $k_{v'}$, es la razón recíproca de la función de partición rotacional y no necesita ser evaluada en una misma banda. Dado que para la obtención de las temperaturas sólo son necesarias las intensidades relativas entre líneas, todos los factores comunes a estas intensidades pueden obviarse. La constante h es la de Planck, c es la velocidad de la luz y k la constante de Boltzmann.

Los coeficientes de la probabilidad de transición utilizados en el presente trabajo para el OH son los de Mies 18 .

La energía total E(v, J) esta dada por

$$E(v, J) = G(v) + F_v(J)$$
 [2.4]

donde G(v) es el término vibracional.

Para el caso de un oscilador armónico G(v) es simplemente w(v+1/2) donde w = $2\pi v_{osc}/c$ y v_{osc} es la frecuencia vibracional y las energías están dadas en unidades espectroscópicas (cm⁻¹).

En moléculas reales, la energía potencial no es simplemente una función cuadrática de la separación internuclear, y los niveles rotacionales pueden ser expresados como una serie de potencias en v+1/2 (Herzberg 19),

$$G(v) = w_e(v+1/2) - w_e x_e(v+1/2)^2 + w_e y_e(v+1/2)^3 + \dots [2.5]$$

donde w_e, x_e, y_e son constantes de la molécula.

El momento angular total de la molécula diatómica, J, es la composición de las contribuciones del momento orbital electrónico, L, el momento de spin angular, S, y el momento angular nuclear, N; la contribución del spin nuclear puede ser despreciada ¹⁹. La manera en la cual estas componentes se acoplan (o interactúan) determinan el valor de J, y los posibles estados existentes de la molécula. El acoplamiento en el estado electrónico fundamental de la molécula de OH es intermedio entre el caso (a) y (b) de Hund ^(*).Las fórmulas correspondientes a los niveles energéticos rotacionales son, (Hill y Van Vleck ¹⁵)

$$F_{1}(J) = B_{v}\{(J+1/2)^{2} - 1 - 1/2[4(J+1/2)^{2} + Y_{v}(Y_{v}-4)]^{1/2}\} - D_{v}J^{4}$$

$$F_{2}(J) = B_{v}\{(J+1/2)^{2} - 1 + 1/2[4(J+1/2)^{2} + Y_{v}(Y_{v}-4)]^{1/2}\} - D_{v}(J+1)^{4}$$
[2.6]

donde F₁(J) corresponde al estado ${}^{2}\pi_{3/2}$, F₂(J) al estado ${}^{2}\pi_{1/2}$ y B_v, D_v y Y_v son constantes para la molécula. Las constantes utilizadas son las publicadas por Coxon y Foster 21 .

Esta información permite calcular las longitudes de onda de las transiciones permitidas dentro de una banda dada. Las reglas de selección son $\Delta J = J''-J' = 1$, 0 y -1 que definen las ramas P, Q y R, respectivamente.

Nuestro espectrómetro logra separar bien las líneas P4, P5, P6 y P7 de la banda (6-2) del OH correspondientes a los números cuánticos orbitales 4, 5, 6 y 7 (en términos del acoplamiento (a) de Hund), respectivamente, de la rama P. Se ve una indicación del desdoblamiento de spin de éstas líneas sin llegar a resolverlas (ver figura 3). La línea P8 esta superpuesta con parte de la banda de O_2 .

2.1.2 - Oxígeno

Hay cinco transiciones electrónicas que dominan la luminiscencia nocturna del O₂. Estas forman los sistemas Herzberg I, Herzberg II, Atmosférico, Atmosférico Infrarrojo y de Chamberlain. La figura 5 esquematiza estos sistemas (McDade y Llewellin 22). Los estados excitados más altos a los mostrados conducen a la disociación del O₂ en O(³P) - O(³P). En la atmósfera, la formación de las moléculas excitadas puede ser explicada por recombinación de los átomos de oxígeno.

^(*) En el caso (a) de acoplamiento de Hund, la interacción entre N con L y S es débil. El momento angular electrónico esta fuertemente acoplado al eje internuclear de la molécula. En el caso (b) de Hund, el momento angular orbital L está fuertemente acoplado al eje internuclear, mientras que el momento angular de spin S lo esta solo débilmente. Tanto en el caso de acoplamiento (a) como en el (b), la interacción entre N y L es despreciada.

Cada uno de los sistemas esta compuesto de bandas correspondientes a diferentes transiciones vibracionales. Nuestro instrumento mide en la banda $(0 \rightarrow 1)$ (denominada banda b) del sistema Atmosférico.



Figura 5 : Sistemas del 0, (McDade y Llewellyn²²)

La energía total de cada nivel es la suma del término correspondiente a la energía electrónica , T_e , el correspondiente a la energía vibracional, G(v), y el término rotacional E_J . G(v) está dado por la ecuación [2.5].

Para describir los niveles rotacionales se utilizan los números cuánticos J y K que representan el momento angular total y el momento orbital respectivamente. Schlapp²³, da las ecuaciones para el cálculo del término rotacional de la energía;

$$\begin{split} \mathbf{E}_{J=K+1} &= \mathbf{W} + (2K+3)\mathbf{B}_{\mathbf{v}} - \lambda - [(2K+3)^2\mathbf{B}_{\mathbf{v}}^2 + \lambda^2 - 2\lambda\mathbf{B}_{\mathbf{v}}]^{1/2} + \mu(K+1) \\ \mathbf{E}_{J=K} &= \mathbf{W} \\ \mathbf{E}_{J=K-1} &= \mathbf{W} - (2K-1)\mathbf{B}_{\mathbf{v}} - \lambda + [(2K-1)^2\mathbf{B}_{\mathbf{v}}^2 + \lambda^2 - 2\lambda\mathbf{B}_{\mathbf{v}}]^{1/2} - \mu \mathbf{K} \end{split}$$
 [2.7]

donde W es la energía para un rotor no rígido dada por;

$$W = B_{v}K(K+1) - D_{v}K^{2}(K+1)^{2} + \dots, \qquad [2.8]$$

donde λ es la constante de acoplamiento de spin-spin y μ es la constante de acoplamiento spin-órbita. Las constantes rotacionales B_v y D_v se obtienen mediante

$$\begin{split} B_{v} &= B_{e} - \alpha_{e} (v + 1/2) \\ D_{v} &= D_{e} - \beta_{e} (v + 1/2) \end{split} \label{eq:beta}$$

donde $\textbf{B}_{\text{e}},~\textbf{D}_{\text{e}},~\alpha_{\text{e}}$ y β_{e} son constantes moleculares.

En el nivel excitado (${}^{1}\Sigma_{g}{}^{+}$) el spin es nulo y por lo tanto sólo los valores J' = K' son permitidos. Estos valores deben ser pares. En el nivel fundamental (${}^{3}\Sigma_{g}{}^{-}$), el spin es uno, y para cada valor K" hay tres valores de J" (K"-1, K" y K"+1). Los valores posibles de K" son impares. Las reglas de selección son $\Delta K = K"-K' = +1$ y -1 y $\Delta J = J"-J' = +1$, O, -1. Las dos reglas combinadas forman cuatro ramas, ${}^{P}P$, ${}^{P}Q$, ${}^{R}Q$ y ${}^{R}R$. La figura 6 muestra las



Figura 6 : Transiciones permitidas en el sistema Atmosférico del 0₂. (Nakazawa et al. ²⁴). Los círculos con líneas discontinuas se refieren a los niveles rotacionales antisimétricos y están ausentes para el spin nuclear cero. El primado en las J y las K es inverso al utilizado en la sección 2.1.2. transiciones permitidas (Nakazawa et al, ²⁴).

Las expresiones [2.2] y [2.3] siguen siendo válidas para la determinación de las fuerzas de línea del O₂. Sin embargo, en este caso, no están publicados los coeficientes de emisión espontánea de Einstein. Por eso se usa

$$(2J' + 1) A(J'', v'' \leftarrow J', v') = C_{v'} I(J')$$
 [2.10]

donde $C_{v'}$ es una constante que depende del número cuántico v' y I(J') es la intensidad de línea rotacional. I(J') depende de J' y además del tipo de transición rotacional (^PP, etc.).

Expresiones para I(J) han sido dadas entre otros por Schlapp ²³ y Watson²⁵ (Ver Ritter y Wilkerson ²⁶). Las expresiones coinciden para las ramas ^PP Y ^RR que no dependen del acoplamiento spin-spin y spin-órbita. Estas son

$$I(J) = (J + 1)/2 (rama ^{P}P)$$

 $I(J) = J / 2 (rama ^{R}R)$

Para la determinación de I(J) en las otras dos ramas, Schlapp consideró tres casos distintos de acoplamiento spin-spin (λ /Bv = 0, 4/3 y 2) despreciando el acoplamiento spin-órbita (μ = 0). Dado que en el estado fundamental del O₂, λ /B_v = 1.38 el caso λ /B_v = 4/3 es la mejor aproximación. Las expresiones para las intensidades son

$$I(J) = N_{-}/D_{-}$$
 (rama ^PQ)
[2.12]
 $I(J) = N_{+}/D_{+}$ (rama ^RQ)

[2.11]

donde

$$N_{+/-} = 2J(J+1)(2J+1)[8J^{2} + 8J + 1 \pm (16J^{2} + 16J + 1)^{1/2}]$$
$$D_{+/-} = 64J^{4} + 128J^{3} + 84J^{2} + 20J + 1 \pm (12J^{2}+12J+1)(16J^{2}+16J+1)^{1/2}$$

Las expresiones [2.12] tienen la forma asintótica dada por

$$I(J) = (J + 3/4)/2 \text{ (rama }^{P}Q)$$

[2.13]
 $I(J) = (J + 1/4)/2 \text{ (rama }^{R}Q)$

Watson usando el hamiltoniano efectivo de acoplamiento como

$$H' = B_{v}L^{2} + \mu L.S + 2\lambda S_{z}^{2} \qquad [2.14]$$

llegó a las siguientes expresiones

 $I(J) = C_J^2 (2J + 1)/2 \text{ (rama }^PQ)$ [2.15] $I(J) = S_J^2 (2J + 1)/2 \text{ (rama }^PQ)$

donde

$$C_{J}^{2} = (F_{2} - F_{1}) / (F_{3} - F_{1})$$

$$S_{J}^{2} = (F_{3} - F_{2}) / (F_{3} - F_{1})$$

$$F_{3/1} = B_{v}J (J+1) + (2\lambda - \mu) + (B_{v} - \lambda - \mu/2) + [(B_{v} - \lambda - \mu/2)^{2} + 4J (J+1) (B_{v} - \lambda/2]^{1/2}$$

$$F_{2} = B_{v}J (J+1) + (2\lambda - \mu)$$

En un reciente trabajo, Ritter y Wilkerson ²⁶ muestran que las expresiones de Watson son las más precisas para la determinación de las intensidades de líneas rotacionales. Por eso se emplean en esta calibración. En el apéndice 3 se comparan las temperaturas rotacionales obtenidas a partir de las expresiones de Schlapp (usadas en la vieja calibración) y las de Watson. Todas las constantes moleculares utilizadas son las dadas por Herzberg ¹⁹ (ver apéndice 1).

2.2 - Descripción del instrumento

El instrumento, diseñado por Scheer²⁷, es un espectrómetro con filtro inclinable ("oscilante") controlado por microcomputadora, que mide en el rango de 8450 a 8670 Å. La figura 7 muestra al espectrómetro en su conjunto.



Figura 7 : Espectrómetro

Consta de un filtro interferencial (de 8670 Å a incidencia normal) inclinable hasta 30°. Un mecanismo compuesto por un motor paso a paso, controlado por la microcomputadora, efectúa la inclinación. El portafiltros se encuentra encerrado en una cámara estanca que permite el paso de la luz a través de una ventana en la parte superior de la misma. Un tubo de entrada impide el ingreso de luz muy fuera del eje óptico. Una lente objetivo se encuentra instalada en la parte inferior de la cámara.

Se le ha incorporado además un circuito electrónico con un termistor que, comunicado con la computadora, mide la temperatura de esta parte del instrumento.

La cámara de filtros está conectada con las otras partes del instrumento, a través del tubo óptico, el cual tiene en su parte inferior un obturador.

La cámara del detector forma la parte inferior del instrumento. Se usa un fotomultiplicador RCA C31034, con un cátodo de arseniuro de galio. Entre el detector y el obturador, en el plano focal, se encuentra una apertura de campo rectangular (2 x 10 mm.), la cual tiene lado mayor paralelo al eje de inclinación del filtro y del fotocátodo. Esta forma de apertura se aproxima a la forma anular de la figura de interferencia del filtro y permite aprovechar mejor el área del foto cátodo. Esto implica una mejor resolución espectral del instrumento en comparación con otras geometrías de igual área (Scheer ²⁷). El fotomultiplicador se encuentra aislado térmicamente a través de una gruesa capa del telgopor. El detector es enfriado a -35° C por evaporización de freón a baja presión. Un termómetro similar al de la cámara de filtros mide la temperatura del evaporizador.

La presencia de humedad conduce, a través del tiempo, a la formación de cristales de hielo que pueden llegar a afectar seriamente el conteo negro. El problema se ha resuelto con el agregado de un aireador, para circular el aire seco por el recinto del detector a través de un recipiente de silicagel.

En la parte inferior de la cámara se encuentra el divisor de tensión del fotomultiplicador y el preamplificador-discriminador para los pulsos del detector.

Al sistema recién descripto están conectados la bomba de refrigeración, el control del preamplificador-discriminador, las distintas fuentes de alimentación y una interfase a la computadora. Esta interfase incluye los contadores de pulsos del detector, un reloj de tiempo real, las salidas al grabador de casettes y a la impresora (para almacenar los datos) y las entradas de los termómetros.

La microcomputadora es una Radio Shack TRS80 de 16 KB y tiene a su cargo todo el control del instrumento. A través de rutinas en lenguaje de máquina mueve el motor paso a paso, determina las temperaturas del instrumento y realiza todas las tareas que requieren alta velocidad. A través de rutinas en BASIC, vincula secuencialmente las rutinas en lenguaje de máquina, ordena al instrumento la posición de inclinación a la cual debe ir, controla los contadores y toma mediciones de intensidad, calcula las temperaturas en el momento de medición y las grafica en el monitor, imprime los datos, vigila y corrige los corrimientos, etc. La ventaja del uso del BASIC es que con muy pocos pasos se puede cambiar el programa de medición lo cual hace muy versátil al instrumento.

El programa principal realizado por la microcomputadora es el de determinación de temperaturas rotacionales. Hay otros programas que tienen roles importantes en la calibración del instrumento tales como el programa de barrido en el rango completo del instrumento (con el cual fue obtenido el espectro de la figura 3), el utilizado para búsquedas de picos de neón que permite la calibración de las longitudes de onda en función de la posición del filtro, y el que, a través de barridos alrededor de posiciones dadas, permite obtener parámetros necesarios para la determinación de la función del instrumento. En todos estos programas se han introducido varias mejoras. Cabe mencionar entre éstas, la realización de barridos "ida y vuelta", con los cuales, además de aumentar la resolución temporal de las mediciones, se compensa en gran parte el efecto producido por variaciones de intensidades durante el tiempo de medición. Esto último es particularmente significativo en la determinación de temperaturas rotacionales porque las variaciones de intensidad de luminiscencia son relativamente rápidas.

Otros detalles de las características del fotómetro están dados en el trabajo de Scheer.

2.3 - Calibración del instrumento

2.3.1 - Consideraciones generales

El método usado para la determinación de las temperaturas rotacionales requiere el cálculo de espectros sintéticos (espectros calculados para temperaturas rotacionales dadas, tomando en cuenta las características espectrales del instrumento). Esto implica una convolución de la función del instrumento y las emisiones de las moléculas dadas por las ecuaciones de la sección 2.1 para el OH y O₂, respectivamente. Para la obtención de estos espectros es necesario:

1) La calibración de longitudes de onda λ (p) donde p representa la inclinación del filtro en términos de "pasos" (cada paso es una unidad del movimiento del motor paso a paso y tiene el rango 0 < p < 4930).

2) La obtención de la función del instrumento, $F(\lambda, \lambda')$, la cual representa la respuesta del espectrómetro ante una emisión de una longitud de onda λ , cuando el instrumento esta sintonizado en la longitud de onda λ' .

3) El cálculo de la convolución mediante la ecuación

$$G(\lambda) = \int_{0}^{\infty} F(\lambda, \lambda') S(\lambda') d\lambda' \qquad [2.16]$$

donde G(λ) es la señal detectada por el instrumento y S(λ) son las fuerzas de línea dada en la sección 2.1.

Dado que S(λ) corresponde a un espectro discreto, la integral [2.16] es reemplazable por una suma

$$G(\lambda) = \sum_{\lambda'} F(\lambda, \lambda') S(\lambda') \qquad [2.17]$$

Si bien la suma se debe hacer teóricamente sobre todas las emisiones moleculares, la forma decreciente de la función F(λ , λ ') permite reducir la suma a un rango espectral limitado. En la práctica se toma $|\lambda - \lambda'| < 30$ Å.

2.3.2 - Longitudes de onda

Las longitudes de ondas transmitidas dependen del ángulo de incidencia al filtro, o lo que es equivalente, de su inclinación (Eather y Reasoner²⁸).

Como patrón de longitudes de onda se utilizó una lámpara de neón. La figura 8, obtenida con el espectrómetro, muestra el espectro de Ne en el rango de interés. Para las longitudes de onda de los picos se usaron los resultados de la calibración anterior basados en los datos de Kaufman y Edlen²⁹.

FIGURA 8 : ESPECTRO DE NEON



El pico #5 no ha sido identificado en el espectro de neón, ya que aparece solamente en una de las lámparas utilizadas. Sin embargo, la longitud de onda interpolada para este punto, ha permitido incluir un punto más en los juegos de datos para la obtención de λ (p).

Adicionalmente se usa la información dada por el fabricante del filtro para incidencia normal,

 $\lambda_{\text{normal}} = 8670, 20 + (T_f - 20) \times 1/6 [\text{\AA}]$ [2.18]

donde T_f es la temperatura del filtro medida en °C. Esta ecuación permitió extender el rango de λ (p) hasta la incidencia normal.

Como lo indica [2.18], la longitud de onda transmitida no solo depende del ángulo de inclinación sino también de la temperatura del filtro. Ya que ésta puede variar, es necesario la calibración a distintas temperaturas o, lo que es equivalente, la determinación del corrimiento de longitudes de onda por variaciones térmicas.

Para la calibración λ (p), se han determinado las posiciones de los máximos de los picos del espectro. A partir de la medición de intensidades de nueve puntos alrededor de la cumbre de cada uno de los picos, se determinó la posición del vértice por el medio de un ajuste parabólico. Entre varios centenares de mediciones a distintas temperaturas, se escogieron 20 juegos de datos correspondientes a condiciones especialmente estables. Para el análisis se eligieron los 9 juegos de datos de mejor calidad estadística, correspondientes a temperaturas en el rango de 9°C a 44°C.

Para representar analíticamente estos datos, se han utilizado polinomios de cuarto grado (ver apéndice 2). Los residuos de estos ajustes no superan los 0,2 Å y en general son bastantes menores. La figura 9 muestra uno de estos juegos de datos para la temperatura de 17°C.



Figura 9 : Calibración de longitud de onda a 17°C

2.3.3 - La función del instrumento

Es conveniente expresar la función del instrumento como

$$\mathbf{F}(\lambda, \lambda') = \mathbf{k} \mathbf{R}(\lambda') \mathbf{A}(\lambda, \lambda') \qquad [2.19]$$

donde k es una constante (sin interés en nuestro cálculo), $A(\lambda, \lambda')$ es el perfil normalizado ($A(\lambda, \lambda) = 1$) de la función del instrumento y $R(\lambda')$ es la sensibilidad relativa del instrumento y la denominaremos "respuesta".

La medición de la respuesta y del perfil normalizado del instrumento se realiza en forma separada.

a - Determinación del perfil normalizado A(λ, λ')

Para medir $A(\lambda, \lambda')$ se ha utilizado un monocromador de red Jarrel Ash de 25 cm de distancia focal trabajando con redes de 295 estrías/mm o 590 estrías/mm, alternativamente. En la configuración experimental elegida (figura 10) se usa una pantalla de papel blanco que refleja la luz difusamente disminuyendo la intensidad luminosa para no saturar al detector. La geometría se elige de manera tal que la iluminación sea uniforme en todo el campo de vista.



Se tomaron mediciones usando la red de alta y baja resolución en el segundo orden de difracción. En ambos casos se midió en once longitudes de onda distintas del monocromador. Cada vez, se hicieron catorce barridos con el instrumento, midiendo las señales en cien posiciones. La figura 11 muestra uno de los espectros medidos. Una curva que aproxima bien esta figura es la de tipo gaussiano,

 $G(\lambda') = G_{max} \exp[(\lambda - \lambda')^2/2D'(\lambda)]$ [2.20]

donde G_{max} es el valor del máximo del pico ubicado en la longitud de onda λ y las posiciones de barrido del instrumento ya están expresadas en forma de λ' . Para expresar una liviana asimetría de la curva, D' asume un valor distinto para el lado izquierdo y derecho de la gaussiana (D'_{izq} y D'_{der}). Los parámetros λ y G_{max} se obtienen haciendo un ajuste parabólico alrededor del vértice del pico, usando el mismo algoritmo que el mencionado en la sección 2.3.2 para la calibración con la lámpara de neón. Los parámetros D' se obtienen usando ajuste lineales a los flancos de la gaussiana, tomados cerca de los puntos de inflexión. El error de ajuste en la determinación de los D' no supera el 1%.



el ajuste a los datos realizados.

Los perfiles medidos sugieren para el perfil normalizado de la función del instrumento

A(λ, λ') = exp [
$$(λ - λ')^2/ 2 D(λ')^2$$
] [2.21]

donde D(λ ') es el "ancho" del instrumento y tiene 2 valores distintos para cada λ , según λ ' sea menor ("ancho izquierdo", D_{izq}) o mayor ("ancho derecho", D_{der}) que λ .

D' no coincide con D por la convolución de la función del espectrómetro con la distribución espectral del monocromador. Para obtener D, se debería hacer una desconvolución de la figura observada. Una solución más sencilla es posible suponiendo una forma aproximadamente gaussiana para el perfil del monocromador. El hecho de que el ancho de banda es pequeño comparado con el del instrumento conduce a que esta aproximación sea aceptable. Usando la propiedad de que la convolución de dos gaussianas es otra gaussiana de ancho igual a la suma de los anchos, se tiene

$$D_{a'} = D + M'$$
 (alta resolución)

donde M es el ancho de banda del monocromador utilizando la red de baja resolución, y M' es el ancho utilizando la red de alta resolución.

Para las redes de difracción vale la conocida relación

$$\lambda / \Delta \lambda = Nk$$
 [2.23]

donde $\Delta \lambda$ es el ancho de banda, N es el número de estrías de la red y k el orden de difracción. En nuestro caso k = 2 para ambas redes; por lo tanto,

$$M' = M/2$$
 [2.24]

A partir de esto, de las expresiones [2.22] y de los ajustes polinómicos de los D'(λ) se obtienen los D(λ). La figura 12 ilustra el resultado de este cálculo. En la parte (a) se observa D'(λ) para ambas redes y en la parte (b) se muestra la superposición de los valores de D(λ) extraídos de ambos juegos de datos. El hecho de que los puntos discretos aparezcan "mezclados" indica que desaparece la dependencia del monocromador y se verifica que las aproximaciones realizadas son adecuadas.

En la figura 11 se observa un apartamiento en los flancos inferiores entre los datos y la curva de ajuste. El exceso en los flancos es probablemente atribuible al monocromador. Es por esto que no se utilizan estos puntos para la obtención de los D'.



FIGURA 12 : Anchos del perfil normalizado del instrumento.(a) Sin desconvolucionar la figura del monocromador. (b) Realizando una desconvolución simplificada.

Ref. : e - Red de baja resolución 🗙 - Red de alta resolución

b - Determinación de la respuesta $R(\lambda)$

La configuración experimental se muestra en la figura 13. Como fuente emisora se utiliza una lámpara incandescente (de autos). La presencia de dos pantallas de papel permite reducir la intensidad a los niveles deseados. Se realiza un barrido en todo el rango espectral, usando el mismo método repetitivo que el empleado en la determinación de los $A(\lambda, \lambda')$. Estos datos se representan en forma de polinomio $H(\lambda)$ de señal versus longitud de onda.

Para obtener R(λ) hay que tener en cuenta la distribución planckiana de intensidades de la lámpara P(λ , T_L) (T_L es la temperatura del filamento) y el perfil normalizado A(λ , λ ')

$$\mathbf{R}(\lambda) = \int_{0}^{\infty} \frac{\mathbf{H}(\lambda')}{\mathbf{P}(\lambda', \mathbf{T}_{L}) \mathbf{A}(\lambda, \lambda')} \, \mathbf{d} \, \lambda' \qquad [2.25]$$

donde

$$P(\lambda', T) = 2\pi hc^{2} / \{\lambda^{5} [exp(hc/kT_{L}\lambda) - 1]\}$$
 [2.26]

h : constante de Planck



Se puede estimar la temperatura del filamento usando la ley de Stephan-Boltzmann de un cuerpo gris

 $W = E_{T} \sigma S T_{L}^{4}$ [2.27]

W : Potencia total (18W)

 E_T : Emisividad del tungsteno a temperatura TL

 σ : Constante de Stephan-Boltzmann

S : Superficie de la fuente

La superficie es S = 24 \pm 5 mm² (determinada por proyecciones ópticas).

Se estima $E_{\rm T}$ = 0,34. Este valor se refiere al tungsteno a 2500 K (ver $^{30})$. Estos parámetros dan $T_{\rm L}$ = 2500 K

Aunque se asuma un gran error en la emisividad (50%), la incertidumbre en la temperatura del filamento es solamente de 300K. Como se mostrará más abajo, esto afecta poco a las temperaturas rotacionales.

Para el cálculo de la respuesta es importante que la pantalla difusora no afecte la distribución espectral de la luz. Para verificar esto, se repitió la medición reemplazando la primera pantalla por una esfera metálica pulida. Si el papel introdujera algún efecto en este sentido, el mismo se vería más marcado en el caso de las dos pantallas. Sin embargo, las curvas obtenidas para $R(\lambda)$ son prácticamente idénticas.

El resultado de esta calibración se ve en la figura 14. Con esta información, se puede avanzar en el cálculo de los espectros sintéticos.



Figura 14 : Respuesta del espectrómetro

2.4 - Espectros sintéticos

2.4.1 - Coeficientes de Shagaev

La ecuación [2.17] permite calcular los espectros sintéticos. Estos espectros se muestran en las figuras 15 para el OH y 16 para el O_2 , a distintas temperaturas rotacionales desde 120 a 300 K. Estas figuras son muy parecidas a los espectros observados (figura 3). En la obtención de los espectros sintéticos además de haber utilizado nuevos y más confiables resultados, se han eliminado algunos errores de cálculo encontrados en la calibración anterior. En general, los espectros calculados son muy similares a los obtenidos en la calibración original. En los nuevos espectros se nota en forma más pronunciada las deformaciones en los flancos izquierdos debidos a la presencia de la componente menor del doblete, conforme al espectro observado.

Figura 15 : Espectros sintéticos del OH a distintas temperaturas rotacione



Para la determinación de las temperaturas rotacionales no es necesario tomar un barrido completo del espectro lo cual disminuiría mucho la resolución temporal. Basta muestrear señales en determinados puntos claves. En el caso del OH las mejores posiciones de muestreo son los máximos de las ramas P4, P5, P6 y P7. Estos puntos tienen la ventaja, al encontrarse en las posiciones de derivada nula, de disminuir considerablemente el error producido por no medir en la posición exacta (por efecto de corrimientos).

Para el O_2 se han elegido como puntos de muestreo tres longitudes de onda fijas, correspondientes a la zona baja y media del flanco izquierdo y a la cumbre del primer pico (8614, 8623 y 8632 Å respectivamente). Estos puntos coinciden con los utilizados en la calibración anterior, y esto nos permite comparar resultados. Como desventaja, tienen mayor sensitividad respecto a errores de posicionamiento.

En reemplazo del P7 del OH, se ha incorporado un nuevo punto de muestreo en 8574 Å ,el cual corresponde a una región donde no existen emisiones moleculares, por lo cual da una medida del fondo espectral. Este punto se utiliza para la determinación de las temperaturas rotacionales del OH y del O₂. Esta elección ha permitido reducir los errores de las temperaturas rotacionales (a casi la mitad) en las dos bandas. Por otra parte, posibilita una corrección adicional por el efecto de fondo y permite determinar las intensidades de la banda con más precisión.



Figura 16 : Espectros sinteticos del Ω_{a} a distintas temperaturas rotacionales

Usando los espectros sintéticos se calculan los valores de las señales para estos puntos de muestreo con temperaturas rotacionales entre 120 y 300K. La figura 17 muestra la variación de las señales cada 2 K de los picos P4, P5, P6 y P7 del OH en función de la temperatura rotacional, en tanto la figura 18 muestra lo mismo para los puntos de muestreo del O₂. Con los valores mencionados se construyen los siguientes coeficientes (Shagaev³¹)

$$\mathbf{x} = [G(\lambda_1) - G(\lambda_2)] / [G(\lambda_3) - G(\lambda_2)] [2.28]$$

o en el caso de cuatro puntos

 $\mathbf{x} = [G(\lambda_1) - G(\lambda_2)] / [G(\lambda_3) - G(\lambda_4)] [2.29]$

La ventaja de estos coeficientes como argumento para la determinación de las temperaturas es que son independientes de las intensidades absolutas y eliminan contribuciones constantes. Es importante seleccionar la combinación de señales más apropiada para los coeficientes de Shagaev. De este punto depende la calidad de las temperaturas halladas como es explicado en la siguiente sección.

Las temperaturas rotacionales se obtienen usando un ajuste polinomial en función de los coeficientes de Shagaev $(T_r(x))$.







Figura 18 : Variación de las señales en los puntos de muestreo en la banda (O-1) del O2

2.4.2 - Ruido estadístico

Se analiza el efecto del ruido estadístico (error de conteo) sobre las temperaturas rotacionales obtenidas. Este esta dado por

$$\Delta G_k = (G_k)^{1/2}$$
 [2.30]

donde G_k es abreviadamente $G(\lambda_k)$, la señal medida a la longitud de onda λ_k .

Consecuentemente, el error estadístico en el coeficiente de Shagaev Δx , para tres o cuatro puntos de muestreo es aproximadamente

$$\Delta \mathbf{x} = \mathbf{x} [G_1 / (G_1 - G_2)^2 + ((1 - \mathbf{x}) / \mathbf{x})^2 G_2 / (G_3 - G_2)^2 + G_3 / (G_3 - G_2)^2]^{1/2}$$
[2.31]
$$\Delta \mathbf{x} = \mathbf{x} [(G_1 + G_2) / (G_1 - G_2)^2 + (G_3 + G_4) / (G_3 - G_2)^2]^{1/2}$$
[2.32]

El error relativo de x, y por consiguiente de las temperaturas rotacionales, varía inversamente a la raíz de la señal. Esto es un hecho importante teniendo en cuenta que las señales pueden variar en un orden de 10.

También se ve que es necesario que las diferencias de señales en los coeficientes de Shagaev deben ser lo mayor posible. Se eligen los coeficientes

de Shagaev, entre las posibles combinaciones de las posiciones de muestreo, que minimicen el ruido. Estas son

para el OH y

$$x = [G(8623\text{\AA}) - G(8574\text{\AA})] / [G(8632\text{\AA}) - G(8614\text{\AA})]$$
 [2.34]

para el O₂.

Las figuras 19 y 20 muestran las curvas $T_{\rm r}\left(x\right)$ para el OH y el O_2 respectivamente.

Las tablas I y II dan los resultados de simulaciones numéricas de ruido para el OH y el O₂, usando valores típicos para las señales y el fondo espectral. Se consideran los nuevos coeficientes de Shagaev ([2.33] y [2.34]) y también los usados anteriormente (ver apéndice 2). Estas simulaciones permiten ver las mejoras introducidas. Por ejemplo, los valores de ruido a 200 K se reducen de 7,38 K a 4,78 K (al 65%) para el OH y de 9,17 K a 4,99 K (al 54%) para el O₂.



Otra ilustración de la reducción del ruido se muestra en la figura 21, donde se ve la medición de temperaturas rotacionales de O_2 de una noche usando



FIGURA 20



Coeficiente de Shagaev

TABLA 1

Comparación del ruido estadístico en las temperaturas rotacionales del OH

Se	eñal G	(λ)			x n	uevo	x	viejo
P4	P5	P6	P7 8	574Å	T _r [K] Ru	uido[K] T _r	[K] Ruido	[K]
3330	2852	1273	2027	500	299.98	6.42	300.11	11.82
3274	2760	1204	1932	500	290.01	6.23	290.00	11.30
3215	2666	1137	1837	500	280.00	6.02	279.96	10.80
3154	2570	1072	1742	500	269.99	5.82	269.95	10.32
3089	2471	1010	1648	500	259.99	5.63	259.97	9.86
3021	2369	950	1554	500	250.00	5.46	250.00	9.41
2949	2265	893	1460	500	240.00	5.30	240.02	8.98
2874	2159	840	1368	500	230.01	5.15	230.04	8.56
2795	2050	790	1278	500	220.01	5.01	220.03	8.15
2711	1939	743	1190	500	210.00	4.89	210.02	7.76

32

2622	1826	701	1105	500	200.00	4.78	200.00	7.38
2529	1712	662	1022	500	189.99	4.69	189.98	7.02
2430	1596	628	944	500	179.99	4.62	179.97	6.68
2325	1480	598	871	500	170.00	4.57	169.98	6.38
2214	1364	573	802	500	160.00	4.55	160.00	6.13
2097	1250	552	740	500	150.01	4.56	150.02	5.94
1973	1137	536	684	500	140.01	4.62	140.01	5.84
1842	1028	523	636	500	130.00	4.73	129.98	5.83
1705	925	514	596	500	119.99	4.94	120.02	5.88

TABLA II

Comparación del ruido estadístico en las temperaturas rotacionales de ${\rm O}_2$

Se	eñal G(λ)		x n	uevo	x viejo			
8574Å	8614Å	8623Å	8632Å	T _r [K]	Ruido[K]	T _r [K]	Ruido[K]		
500	1626	2809	2888	299.97	5.43	300.22	11.00		
500	1538	2715	2846	290.02	5.40	290.01	10.89		
500	1452	2619	2802	280.00	5.33	279.91	10.77		
500	1369	2521	2756	269.99	5.26	269.89	10.63		
500	1288	2422	2707	259.99	5.20	259.93	10.47		
500	1210	2321	2656	250.00	5.15	249.99	10.31		
500	1135	2219	2603	240.01	5.10	240.05	10.13		
500	1064	2115	2547	230.01	5.07	230.09	9.92		
500	996	2010	2488	220.01	5.04	220.10	9.70		
500	932	1904	2426	210.00	5.01	210.07	9.45		
500	872	1798	2361	199.99	4.99	200.01	9.17		
500	816	1691	2292	189.99	4.98	189.94	8.85		
500	764	1584	2220	179.99	4.97	179.90	8.50		
500	718	1477	2143	170.00	4.98	169.91	8.13		
500	676	1372	2062	160.00	5.01	159.98	7.77		
500	639	1268	1976	150.01	5.06	150.09	7.48		
500	607	1166	1886	140.01	5.14	140.11	7.34		
500	579	1068	1790	130.00	5.26	129.90	7.35		
500	557	974	1689	119.99	5.43	120.24	6.71		



Figura 21 : Ejemplo de reducción del ruido estadístico. Arriba se muestran las mediciones de temperaturas rotacionales usando la nueva calibración. Abajo, la misma noche, pero con la calibración anterior.

3 - Procedimientos prácticos y correcciones

3.1 - Localización de puntos de muestreo

Como se mencionó en la sección 2.3.2, la calibración $\lambda(p)$ depende de la temperatura del filtro. Esto significa que con cambios de la temperatura ambiental se produce un corrimiento del espectro. El instrumento mide y corrige periódicamente las posiciones de muestreo, evitando la necesidad de estabilizar la temperatura del filtro.

La determinación del corrimiento es especialmente crítica en el caso del O_2 por la realización del muestreo en el flanco de la banda. Para la localización de las posiciones de muestreo se detecta el máximo del pico P4 del OH utilizando el ya mencionado método de ajuste parabólico. Esta búsqueda se realiza cada 50 minutos de medición y se utiliza para inferir las demás posiciones. Dado que la constante de tiempo térmica del instrumento es del orden de una hora, no es necesario repetir esta medición con mayor frecuencia.

Para la localización a primera aproximación de la región de la cumbre del pico P4 se utiliza $P_0 = a T_f + b$ donde T_f es la temperatura de la cámara del filtro , a y b son las constantes empíricas. La figura 22 muestra los datos correspondientes. Estos fueron obtenidos aprovechando información acumulada durante las mediciones atmosféricas.

Figura 22 : Ubicación de P4 en función de T_r [pasos] 4725 Inclinación del filtro 4720 4715 4710 4705 12 14 16 10 $(\)$ Temperatura de la cámara del filtro

Si denominamos P_1 la posición hallada del máximo se obtienen las demás posiciones de muestreo P_j , (j = 2, 3, ..., 7) a través de las relaciones

$$P_{j}(P_{1}) = K_{j} P_{i} + K_{0j}$$
 [3.1]

Para obtener las constantes $K_{\rm j}$ y $K_{\rm 0j}$ se han utilizado los valores $P_i = \lambda^{-1}(\lambda_i)$ para las nueve temperaturas de filtro usadas en la calibración $\lambda(p)$. La figura 23 muestra los datos para la posición 8632 Å. Se ve que el ajuste lineal [3.1] representa bien los datos.

(44)

36



Figura 23 : Localización de puntos de muestreo

La ventaja de este método de localización de puntos de muestreo es que involucra un monitoreo directo de los corrimientos y evita la necesidad de estabilizar la temperatura del filtro. Como desventajas está el tiempo de ubicación del pico P4 durante casi 5 minutos y el hecho de que la posición del máximo P₁ depende de la temperatura rotacional del OH (se puede correr hasta 0,05 Å), como se verá en el capítulo de fuentes de error.

Para asegurar que el ajuste parabólico determine bien la posición P_1 , el programa de control evalúa si dos parámetros estadísticos (dispersión y "ancho del pico") están dentro de ciertos límites.

3.2 - Corrección por fondo espectral

La ecuación [2.16] (ó [2.17]) expresa el modo de obtener el espectro sintético considerando únicamente las emisiones moleculares, y no tiene en cuenta la presencia de otras fuentes de emisión tales como las estrellas, el scattering Rayleigh de la luz solar durante el crepúsculo, etc. Estas fuentes tienden a elevar el espectro en un valor $S_0(\lambda)$ (fondo espectral). A primera aproximación, $S_0(\lambda)$ es constante en función de la longitud de onda (en el rango espectral del instrumento). Los coeficientes de Shagaev no eliminan totalmente el efecto del fondo constante, debido a que la función del instrumento depende de la longitud de onda. Es por eso que $S_0(\lambda)$ debe ser considerado en el cálculo del espectro sintético modificando [2.16] de la siguiente forma

$$\mathbf{G}'(\lambda) = \int_{0}^{\infty} [\mathbf{S}(\lambda') + \mathbf{S}_{0}(\lambda')] \mathbf{F}(\lambda, \lambda') d\lambda' \qquad [3.2]$$

donde G'(λ) es la señal incluyendo el fondo.

De esta integral y [2.16],

$$G'(\lambda) = G(\lambda) + \int_{0}^{\infty} S_{0}(\lambda') F(\lambda, \lambda') d\lambda' \quad [3.3]$$

Con la aproximación de fondo constante ($S_0(\lambda) = K$) se obtiene

$$G'(\lambda) = G(\lambda) + K M(\lambda)$$

$$M(\lambda) = \int_{0}^{\infty} F(\lambda, \lambda') d\lambda'$$
[3.5]

Usando la expresión [2.29] y [3.4] el coeficiente de Shagaev es

$$\mathbf{x} = \{\mathbf{G'}_1 - \mathbf{G'}_2 + \mathbf{K}(\mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_1)\} / \{\mathbf{G'}_3 - \mathbf{G'}_4 + \mathbf{K}(\mathbf{M}_4 - \mathbf{M}_3)\} [3.6]$$

donde $G'_j = G'(\lambda_j) \quad y \quad M_j = M(\lambda_j)$ (j : 1,...,4)

Como G'₂ es la medición del fondo se tiene G'₂ = K
$$M_2$$
, con lo cual

$$\mathbf{x} = \{\mathbf{G'}_1 - \mathbf{aG'}_2\} / \{\mathbf{G'}_3 - \mathbf{G'}_4 + \mathbf{bG'}_2\} \quad [3.7]$$

donde

donde

$$a = M_1/M_2$$
[3.8]
 $b = (M_4 - M_3)/M_2$

Al aplicar esta corrección, se puede medir hasta en situaciones extremas (baja señal y alto fondo), donde de otra forma se hubieran generado errores de hasta 30 K.

Cabe destacar que el esquema de Shagaev de tres puntos para el O_2 utilizado en la calibración anterior ha sido mucho menos sensitivo en este respecto (errores de hasta 2 K).

La figura 24 muestra la diferencia entre aplicar y no la corrección de fondo en una noche de medición donde la intensidad del O₂ alcanzó valores muy bajos. El promedio nocturno de las temperaturas rotacionales es $\langle T_r \rangle$ = 189,8 K sin la corrección y es $\langle T_r \rangle$ = 200,0 K al aplicarla.

La asunción de fondo constante es en principio arbitraria y no necesariamente la más realista. Para el fondo estelar, particularmente para el causado por la luna, puede esperarse un fondo con distribución planckiana. Los cálculos para un cuerpo negro a 6000 K indican que la consideración de una u otra distribución afectan poco a las temperaturas rotacionales (no más de 1 K).



Figura 24 : Medición de temperaturas rotacionales durante una noche. Las líneas punteadas muestran las temperaturas sin corrección. Se ha aplicado un filtro digital pasabajos de cuatro elementos para reducir el ruído y hacer la figura más legible.

Estas correcciones sirven únicamente en caso de que el fondo se mantenga constante durante el transcurso de medición del par de temperaturas o como máximo que varíe linealmente en este tiempo. Esto no ocurre cuando hay presencia de nubes que reflejan la luz de la luna. Por otra parte, se ha observado que la presencia de nubes en el cenit (sin luna) no afecta sustancialmente las temperaturas. La presencia de la luna sin nubes (con la corrección por fondo) tampoco provoca efectos significativos; se ha logrado medir con la luna a 11° del cenit.

3.3 - Variación de la respuesta en función de la temperatura del detector.

La respuesta R(λ) depende de la temperatura del fotomultiplicador. Normalmente se trabaja con el fotomultiplicador a -35°C, sin embargo, en la campaña de Noviembre y Diciembre de 1986 se ha medido con el detector a -40°C. Es por esto que se evalúa cual es el resultado final en temperaturas rotacionales al trabajar con una u otra temperatura. Esto permite además estimar la divergencia de temperaturas rotacionales por pequeños corrimientos en la temperaturas del fotodetector.

Se ha medido la respuesta a -40°C con el método descripto en la sección 2.3.3. En la figura 25 se ilustra la razón de respuestas $R_{-40}(\lambda)/R_{-35}(\lambda)$, correspondientes a las temperaturas de -40°C y -35°C respectivamente. Se observa que a longitudes de onda menores que 8550 Å las respuestas se mantienen prácticamente iguales y a partir de allí $R_{-40}(\lambda)$ decrece rápidamente en relación a $R_{-35}(\lambda)$ hasta ser casi un 8% menor en 8670 Å. Esta disminución de la sensibilidad a mayores longitudes de onda al bajar la temperatura es característica de los cátodos de AsGa.

De este cociente se deduce una corrección para las temperaturas rotacionales cuando se trabaja con -40°C en la cámara del detector. En el caso del OH esta corrección implica una disminución de la temperatura en aproximadamente 1K. Esta pequeña diferencia es esperable ya que se mide en la región donde las respuestas se mantienen casi idénticas. Para el caso del O₂ la disminución es de 1,2 K aproximadamente. En esta banda, a pesar de que la variación de la respuesta es significativa, el efecto no es grande por el pequeño rango espectral de muestreo.

Los resultados recién mencionados permiten asegurar que las pequeñas variaciones que se producen en la temperatura del detector (del orden de 0,3 K) tienen un efecto despreciable en la determinación de las temperaturas rotacionales (\sim 0,1 K).



4 - Fuentes de error y estabilidad

4.1 - Errores

Aquí se discuten los efectos de las distintas fuentes de error. No se consideran los del tipo estadístico (ver sección 2.4.2) ni tampoco aquellos que puedan provenir de los parámetros moleculares utilizados. Los errores provienen de las determinaciones de λ (p), R(λ), D(λ), etc. Como los efectos de estos errores al resultado final dependen de las mismas temperaturas rotacionales, se toma como referencia para esta discusión, T_r = 200K.

Los errores de localización de las posiciones de muestreo son una de las fuentes. Estos tipos de errores afectan principalmente a la medición de temperaturas del oxígeno como fue mencionado en el sección 2.3.2. Las contribuciones son:

- (a) error de la calibración λ (p).
- (b) error de la ubicación del pico P4.
- (c) error de los coeficientes $K_j y K_{0j}$.

El error del tipo (a) es 0,1 Å. Este se estimó utilizando la desviación típica del ajuste a los datos de calibración.

La causa del error (b) es la siguiente: el máximo del pico P4 se puede correr hasta 0,05 Å, según sea la temperatura rotacional del OH, ya que se trata de un pico compuesto. El método utilizado para la determinación de los coeficientes K_j y K_0 obliga a usar una longitud de onda fija para la posición del pico. Esto conduce al error (b) que según los cálculos hechos es de 0,05 Å para todas las posiciones de muestreo.

En cuanto a los errores del tipo (c) se considera el error estadístico de las rectas de ajuste. Para los puntos de muestreo más alejados de P4 estos errores son mayores alcanzando 0,08 Å en λ = 8632 Å.

Los errores (a), (b) y (c) producen efectos significativos únicamente en la evaluación de las temperaturas rotacionales del O_2 . (a) produce un error en la temperatura del O_2 de 0,21 K mientras que (b) y (c) están correlacionados y generan un error de 0,93 K.

Los errores de la función del instrumento son:

- (d) Error de los anchos $D(\lambda)$.
- (e) Error de la respuesta $R(\lambda)$.

El error (d), debido a la determinación de los anchos de las semigaussianas, se estima usando la desviación típica de D(λ) (0,07 Å y 0,09 Å para D_{izq} y D_{der} respectivamente). Genera errores en la temperatura rotacional del OH de 0,07 K y en la del O₂ de 0,19 K.

Una parte del error (e) esta asociado con el error estadístico de la calibración. Produce un error en las temperaturas de OH de 0,10 K y en las del O_2 de sólo 0,04 K.

La evaluación de la temperatura de la lámpara incandescente es causa de un error sistemático de R(λ). Según fue expresado en el capítulo 2.3.3, el filamento de la lámpara se encuentra a 2500 ± 300 K. Esta indeterminación trae un error en la temperatura del OH de 1,15 K mientras que en el O₂ este es solo 0,16 K.

En suma, se puede decir que el error de calibración en la temperatura es de 1,30 K para el OH y de 1,50 K para el O_2 .

4.2 - Estabilidad del instrumento

Para la nueva calibración se ha mejorado tanto las técnicas de medición de los parámetros de la función del instrumento como los cálculos. Las eventuales diferencias entre la vieja y la nueva calibración se deben fundamentalmente a esto. Descontando estos efectos, se puede estimar la cota de los posibles cambios en el comportamiento del instrumento. Dado que transcurrieron dos años y medio desde la primera calibración, esta cota daría una idea de la velocidad de envejecimiento. Al respecto se ve:

a) - La respuesta $R(\lambda)$ ha mostrado una reproducibilidad referida a la calibración anterior mejor del 2%. b) - El ancho total a mitad de altura de la función del instrumento no ha cambiado en más del 1%.

Cabe agregar que en los máximos de los espectros sintéticos estas diferencias son aún menores que las mencionadas en a) y b). Esto se refleja en cambios de las temperaturas rotacionales inferiores a los errores de la calibración.

Para corregir las temperaturas rotacionales debido a los errores de cálculo, nuevos parámetros moleculares, etc., se han hecho cálculos cuyos resultados se incluyen en el apéndice 2. Para los datos anteriores no se pueden hacer las correcciones por el fondo espectral ya que no ha sido medido. Con esta restricción, se ha logrado la consistencia con todas las mediciones previas a la presente calibración.

5 - Resultados de mediciones atmosféricas

Se han realizado mediciones de temperaturas e intensidades desde el Observatorio Astronómico "El Leoncito", durante cincuenta noches completas correspondientes a las campañas del 25/6/86 al 14/7/86, del 26/10/86 al 11/11/86 y del 14/9/87 al 30/9/87. En la última campaña se ha utilizado la nueva calibración. Durante cada noche se midieron generalmente entre 600 y 800 temperaturas rotacionales con lo cual se suman alrededor de 35000 temperaturas. El lugar de medición, a 2500 m de altura, es propicio en lo referente a las condiciones climáticas.

La tabla III da los promedios de temperaturas rotacionales de cada una de las campañas.

TABLA III

	Promedio temper	aturas rotacionales
Campaña	ОН	0 ₂
Jun 27 - Jul 13, 19 Oct 26 - Nov 10, 19 Sep 14 - Sep 30, 19	200,8 +/- 1,5 K 86 193,7 +/- 1,5 K 87 190,4 +/- 0,7 K	190,3 +/- 0,8 K 203,6 +/- 1,8 K 205,9 +/- 0,8 K

Promedios de temperaturas rotacionales por campaña

Estos valores son similares a las predicciones de los modelos para estas alturas y a mediciones de otros investigadores. Para el OH se han observado temperaturas mayores en el invierno, tal cual es el conocido comportamiento de la mesopausa. Esto no ocurre con el O_2 donde se ha medido un aumento de temperaturas hacia el verano. Este hecho puede ser debido a variaciones en la altura de la capa de emisión.

La figura 26 muestra los promedios nocturnos y la amplitud de las variaciones de temperaturas e intensidades de la última campaña. Los resultados obtenidos son variables con la noche. Los promedios nocturnos de temperaturas para esta campaña son entre 186 y 218 K para el O₂ y entre 183 y 204 K para el OH. En general, las amplitudes de las variaciones de las temperaturas han sido mayores para el oxígeno que para el OH, lo que concuerda con lo esperado por conservación de la energía. Se ha podido observar también que las formas ondulatorias tanto para las intensidades como para las temperaturas son muy distintas noche a noche. Es así como durante algunas noches se observa que las temperaturas se mantienen aproximadamente acotadas en una banda de 10 K alrededor del promedio y en otras se llegan a observar variaciones de hasta 55 K. La figura 27 muestra las variaciones de intensidades y temperaturas de dos noches, la (a) con pocas variaciones en las temperaturas contrariamente a las observadas en (b). Las formas tan distintas muestran que la atmósfera tiene un comportamiento dinámico muy activo.

Los resultados muestran además que no existe siempre una correlación entre las temperaturas del oxígeno molecular y del OH.

En los datos se observa que hay variaciones de largo período (~12 horas) que muestran la típica variabilidad de las mareas semidiurnas. En la última campaña se vio un comportamiento más estable de estas variaciones, especialmente en las temperaturas rotacionales del O₂.

Se han observado variaciones en las intensidades de un orden de magnitud, sin que éstas necesariamente impliquen variaciones significativas de temperaturas con lo cual se ve que no existe tampoco una correlación permanente entre las intensidades y las temperaturas.

En resumen se ve que el comportamiento de la alta mesosfera es complejo. La cantidad de información contenida en estos datos exige un análisis más detallado.



Figura 26 : Promedios Nocturnos





(b) Noche de gran amplitud en las variaciones de las temperaturas rotacionales.

6 - Conclusiones

Básicamente, el objetivo del presente trabajo consistió en poder determinar las temperaturas rotacionales del oxígeno molecular y del OH con suficiente precisión para resolver las variaciones rápidas en la alta atmósfera.

En relación a la calibración anterior se puede decir que han habido importantes mejoras. La reducción del ruido estadístico a casi la mitad es uno de los logros principales. Este hecho permite distinguir ondas de pequeña amplitud que hasta el momento quedaban ocultas por el ruido. La medición del fondo espectral permite, entre otras cosas, obtener en forma correcta las intensidades relativas.

Otra mejora fue la corrección para eliminar los errores en las temperaturas por la presencia del fondo espectral.

Se ha alcanzado una descripción más precisa de las características del instrumento y de los efectos producidos por la variación de algunos de sus parámetros. Se ha conseguido una confiable localización de las posiciones de muestreo para un gran rango de temperaturas del filtro. En este sentido la instalación de un termómetro en la cámara del filtro juega un rol importante.

Se ha investigado el efecto de variaciones en la temperatura del detector, obteniéndose correcciones a las temperaturas rotacionales cuando se trabaja con la cámara a -40°C y no a -35°C.

Un análisis de los errores muestra que los errores sistemáticos son de aproximadamente 1,5 K .

Para el cálculo del espectro sintético del oxígeno se han utilizado nuevas intensidades de líneas rotacionales (Watson²⁵). encontrándose que las fórmulas aproximadas utilizadas en la vieja calibración (Schlapp²³) no producen diferencias significativas en las temperaturas rotacionales.

La eliminación de errores de cálculo de la vieja calibración da la forma de modificar las temperaturas obtenidas.

Se pudo comprobar la estabilidad temporal del instrumento.

Las mejoras han sido verificadas en la última campaña de medición. Se discutieron algunos de los resultados obtenidos.

En resumen, se ha mejorado la performance del instrumento y la descripción cuantitativa del mismo, y con esto, la calidad de medición.

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Hans Simon de la F.C.E.y N. por el préstamo del monocromador, al Ing. Padula Pintos, director del CAERCEM, por permitir la utilización de los elementos necesarios para el trabajo y al Lic. Sandro Radicella por permitirme trabajar dentro del proyecto PRONARP. Un agradecimiento especial es para mi director, el Dr. Jürgen Scheer, quien en todo momento me brindó su asesoramiento.

Apéndice 1

v	G(v)[cm ⁻¹]	$B_v[cm^{-1}]$	$D_v[cm^{-1}]$	-Y _v
0	0,000	18,53104	1,9083x10 ⁻³	7,50384
1	3569,643	17,82012	1,8695x10 ⁻³	7,81841
2	6973,684	17,11869	1,8345x10 ⁻³	8,15442
3	10214,045	16,42420	1,8045x10 ⁻³	8,51487
5	16207,122	15,04186	$1,7650 \times 10^{-3}$	9,32724
4	13291,822	15,73331	1,7809x10 ⁻³	8,90391
6	18958,823	14,34498	1,7654x10 ⁻³	9,79012
7	21544,304	13,63626	1,7838 x 10 ⁻³	10,30275
8	23958,993	12,90513	1,7984x10 ⁻³	10,87932
9	26196,057	12,14094	1,8599x10 ⁻³	10,86204
10	28245,358	11,32784	1,9549x10 ⁻³	12,31638

Parámetros moleculares del OH (Coxon y Foster)

Coeficientes de transición espontánea de Einstein para OH(6-2) (Mies)

			Transiciones	de π _{3/2}	 I	Trans	siciones d	le π _{1/2}
J	I	R ₁	Q1	P ₁	Ι	R ₂	Q ₂	P ₂
0,5		0,000	0,000	0,000		0,000	0,414	0,841
1,5	(0,000	0,722	0,529		0,387	0,091	0,779
2,5	(0,313	0,296	0,644		0,450	0,044	0,762
3,5	(0,407	0,157	0,690		0,467	0,028	0,760
4,5	(0,441	0,095	0,717		0,468	0,020	0,764
5,5	(0,451	0,063	0,736		0,462	0,016	0,770
6,5	(0,450	0,044	0,751		0,451	0,013	0,778
7,5	(0,443	0,033	0,763		0,438	0,010	0,785
8,5	(0,432	0,025	0,775		0,424	0,009	0,793
9,5	(0,420	0,020	0,786		0,409	0,008	0,801
10,5	(0,406	0,016	0,794		0,393	0,007	0,807
11,5	(0,390	0,013	0,802		0,376	0,006	0,813
12,5	(0,374	0,011	0,808		0,359	0,005	0,817
13,5	(0,357	0,010	0,813		0,341	0,005	0,820
14,5	(0,340	0,008	0,817		0,323	0,004	0,822
15,5	(0,322	0,007	0,819		0,306	0,004	0,823

Parámetros moleculares del O₂ (Herzberg)

Nivel	electrónico	$X^{3}\Sigma_{g}^{+}$	Nive	l e	lectrónico 1	$b^1\Sigma_g^+$
T _e W _e	= 0 = 1580,361	cm ⁻¹ cm ⁻¹	T _e W _e	=	13195,222 1432,687	cm^{-1} cm^{-1}
w _e x _e weye w _e z _e	= 12,0730 = 0,0546 = -0,0143	cm cm ⁻¹ cm ⁻¹	w _e x _e w _e y _e	=	-0,01075	cm cm^{-1}
B _e	= 1,44566	cm^{-1}	B _e	=	1,40041	cm^{-1}
α _e D	= 0,01579	cm^{-1}	α _e D	=	0,01817 5 256w10 ⁻⁶	cm^{-1}
D _e β _e	$= 4,937 \times 10^{-6}$ $= 0,088 \times 10^{-6}$	cm ⁻¹	D _e β _e	=	0,077 x 10 ⁻⁶	cm^{-1}
λ	= 1,984	cm ⁻¹				
μ	= -0,0837	cm ⁻¹				

Apéndice 2: Valores obtenidos para las distintas calibraciones

Calibraciones de longitudes de onda en función de pasos, $\lambda(p)$

$$\lambda (\mathbf{p}) = \sum_{j=0}^{4} \mathbf{A}_{j} \mathbf{p}^{j}$$

```
Rango: 0 \le p \le 4930
Temperatura del filtro = 9°C
A_0 = 8668,533 A_1 = 1,155154 \times 10^{-03} A_2 = -1,081561 \times 10^{-05}
A_3 = 5,218244 \times 10^{-10} A_4 = -4,35017 \times 10^{-14}
Temperatura del filtro = 12°C
\mathbf{A}_0 = 8668, 89 \mathbf{A}_1 = -8, 745724 \times 10^{-04} \mathbf{A}_2 = -9, 264235 \times 10^{-06}
\mathbf{A}_3 = 1, 656441 \times 10^{-10} \mathbf{A}_4 = -1, 737338 \times 10^{-14}
Temperatura del filtro = 17°C
A_0 = 8669,718 A_1 = -2,104306x^{10-04}
                                                                         A_2 = -9,775377 \times 10^{-06}
A_3 = 2,842964 \times 10^{-10} A_4 = -2,658714 \times 10^{-14}
Temperatura del filtro = 19°C
                                  \mathbf{A}_1 = -5,582291 \times 10^{-04}
                                                                           A_2 = -9,391993 \times 10^{-06}
A_0 = 8670,09
A_3 = 1,728966 \times 10 - 10 A_4 = -1,578972 \times 10^{-14}
Temperatura del filtro = 22°C
A_0 = 8670,519

A_1 = -1,598102 \times 10^{-04}

A_3 = -2,370448 \times 10^{-10}

A_4 = 2,1523 \times 10^{-14}
                                                                              A_2 = -9,640392 \times 10^{-06}
Temperatura del filtro = 27°C
A_0 = 8671,366

A_1 = 4,175716x10^{-04}

A_3 = 3,940722x10^{-10}

A_4 = -3,674131x10^{-14}
                                                                              A_2 = -1,018981 \times 10^{-05}
Temperatura del filtro = 30^{\circ}C
A_0 = 8671,567

A_1 = 1,435729 \times 10^{-03}

A_3 = 4,419191 \times 10^{-10}

A_4 = -3,764298 \times 10^{-14}
                                                                             A_2 = -1,054021 \times 10^{-05}
Temperatura del filtro = 33,5°C
A_0 =8672,476A_1 =1,180550x10^{-03}A_3 =3,887446x10^{-10}A_4 =-3,273432x10^{-14}
                                                                              A_2 = -1,034904 \times 10^{-05}
Temperatura del filtro = 44°C
A_0 = 8674,344 A_1 = 1,098064 \times 10^{-04}
A_3 = -1,315121 \times 10^{-10} A_4 = 2,005508 \times 10^{-14}
                                                                           A_2 = -8,815664 \times 10^{-06}
```

Ancho Izquierdo $(D_{izq}(\lambda))$ $D_{izq}(\lambda) = \sum_{i=0}^{4} A_{j} (\lambda - \lambda_{0})^{j} \qquad \lambda_{0} = 8450 \text{ Å}$ rango: 8420 A < λ < 8700 Å $A_0 = 5,401423$ $A_1 = -1,592086x10-02$ $A_2 = 1,10087x10-04$ $A_3 = -5,315173x10-07$ $A_4 = 1,205899x10-09$ Ancho Derecho $(D_{der}(\lambda))$ $D_{der}(\lambda) = \sum_{j=0}^{4} A_j (\lambda - \lambda_0)^j \qquad \lambda_0 = 8450 \text{ Å}$ $A_0 = 6,749007$ $A_1 = -3,407651x10-02$ $A_2 = 1,853295x10-04$ $A_3 = -4,009395x10-07$ $A_4 = 2,640641x10-10$ Respuesta R(λ) (detector a -35 °C) $\mathbf{R}(\lambda) = \sum_{j=0}^{4} \mathbf{A}_{j} (\lambda - \lambda_{0})^{j} \qquad \lambda_{0} = 8450 \text{ Å}$ $A_0 = 0,7639527$ $A_1 = 3,363141x10-03$ $A_2 = 8,822986x10-06$ $A_3 = -3,00135x10-07$ $A_4 = 1,23859x10-09$ $A_5 = -1,852879x10-12$ Respuesta R'(λ) (detector a -40 °C) $\mathbf{R}'(\lambda) = \sum_{j=0}^{4} \mathbf{A}_{j} (\lambda - \lambda_{0})^{j} \qquad \lambda_{0} = 8450 \text{ Å}$ $A_0 = 0,7091292$ $A_1 = 4,497113x10-03$ $A_2 = -2,381758x10-05$ $A_3 = 2,222035x10-07$ $A_4 = -1,949889x10-09$ $A_5 = 4,632156x10-12$

Parámetros para la localización de posiciones de muestreo $P_i(P_1)$

 $P_j(P_1) = K_{oj} + K_j P_1$

Calibrado con temperatura del filtro entre 9 y 44°C $^{\circ}$

 $\lambda = 8506, 72 \text{ Å } (P_5)$ $K_{02} = -866, 2707 \quad K_2 = 1,079197$ $\lambda = 8550, 47 \text{ Å } (P_6)$ $K_{03} = -2242, 511 \quad K_3 = 1,238537$ $\lambda = 8574 \text{ Å (Fondo Estelar)} \\ K_{04} = -3248,745 \qquad K_4 = 1,370278 \\ \lambda = 8614 \text{ Å} \\ K_{05} = -5766,26 \qquad K_5 = 1,737781 \\ \lambda = 8623 \text{ Å} \\ K_{06} = -6597,604 \qquad K_6 = 1,869053 \\ \lambda = 8632 \text{ Å} \\ K_{07} = -7622,58 \qquad K_7 = 2,036881 \\ \end{pmatrix}$

Posicionamiento inicial del pico P_1 (λ = 8467,24 Å) en función de la temperatura del filtro (T_f)

 $P_1 = a T_f + b$

a =	2.407566	b = 4682,387

Coeficientes	5	par	а	CO	rr	rección	ро	r i	foi	ndo	espectral	l
·-	-		• •	,		-	• •		2	<u>_</u>		

(Notación de la sección 3.2)

Fondo Constante	Fondo Planckiano
$M(8467,24 \ \text{\AA}) = 1,0000$	$M(8467,24 \ \text{\AA}) = 1,0000$
$M(8506,72 \ \text{\AA}) = 1,0093$	$M(8506,72 \ \text{\AA}) = 0,9998$
$M(8550,47 \ \text{\AA}) = 0,9779$	$M(8550,47 \ \text{\AA}) = 0,9585$
$M(8574,00 \ \text{\AA}) = 0,9395$	$M(8574,00 \ \text{\AA}) = 0,9157$
$M(8614,00 \ \text{\AA}) = 0,8440$	$M(8614,00 \ \text{\AA}) = 0,8146$
$M(8623,00 \ \text{\AA}) = 0,8177$	$M(8623,00 \ \text{\AA}) = 0,7875$
$M(8632,00 \ \text{\AA}) = 0,7896$	$M(8632,00 \ \text{\AA}) = 0,7588$
valores OH	valores OH
a = 1,07425529	a = 1,09182451
b = -0,02361633	b = -0,04528451
valores O ₂	valores O ₂
a = 0,87030290	a = 0,85998186
b = 0,05786249	b = 0,06096332

Calibración de la temperatura rotacional en función de los coeficientes de Shagaev $T_r(x)$

$$\mathbf{T}_{\mathbf{r}} = \sum_{j=0}^{5} \mathbf{A}_{j} \mathbf{x}^{j}$$

120 K < $T_r(x)$ < 300 K OH x = {G(8506,72 Å) - G(8574 Å) } / {G(8467,24 Å) - G(8550,47 Å) } rango: 0,38 < x < 1,81 $A_0 = 45,4954$ $A_1 = 201,064$ $A_2 = -2,561223$ $A_3 = -45,72408$ $A_4 = 22,5417$ $A_5 = -3,676039$ O_2 x = {G(8623 Å) - G(8574 Å) } / {G(8632 Å) - G(8614 Å) } rango: 0,41< x < 1,83 $A_0 = 32,66779$ $A_1 = 205,3118$ $A_2 = 42,7235$ $A_3 = -101,3964$ $A_4 = 46,47083$ $A_5 = -7,367836$

 $T_r(x)$ según el viejo coeficiente de Shagaev

$$\mathbf{T}_{\mathbf{r}} = \sum_{j=0}^{5} \mathbf{A}_{j} \mathbf{x}^{j}$$

```
120 K < T_r(x) < 300 K

OH

x = {G(P4)-G(P6)}/{G(P5)-G(P7)}

rango : 0,83 < x < 2,70

A<sub>0</sub> = 771,3715 A<sub>1</sub> = -982,7696 A<sub>2</sub> = 678,5227

A<sub>3</sub> = -256,8315 A<sub>4</sub> = 50,86801 A<sub>5</sub> = -4,128986

O<sub>2</sub>

x = {G(8632 Å)-G(8614 Å)}/{G(8623 Å)-G(8614 Å)}

rango: 1,06 < x < 2,72

A<sub>0</sub> = 445,3860 A<sub>1</sub> = 243,8170 A<sub>2</sub> = -746,2457

A<sub>3</sub> = 499,7787 A<sub>4</sub> = -141,5470 A<sub>5</sub> = 14,93067
```

Corrección de temperaturas calculadas con la calibración vieja T_r(T_{vieja})

$$\mathbf{T}_{r} = \sum_{j=0}^{7} \mathbf{A}_{j} \mathbf{T}_{vieja}^{j}$$

OH rango: 137 K < T_{vieja} < 295 K $A_0 = -469,5504$ $A_1 = 26,76444$ $A_2 = -0,5051926$ $A_3 = 5,002139x10^{-03}$ $A_4 = -2,794077x10^{-05}$ $A_5 = 8,959857x10^{-08}$ $A_6 = -1,54245x10^{-10}$ $A_7 = 1,106755x10^{-13}$ $A_5 = 8,959857x10^{-08}$ O2 rango: 140 K < T_{vieja} < 300 K $A_0 = -4375,646$ $A_1 = 140,1813$ $A_2 = -1,870909$ $A_3 = 1,378586x10^{-02}$ $A_4 = -6,017492x10^{-05}$ $A_5 = 1,556816x10^{-07}$ $A_6 = -2,211927x10^{-10}$ $A_7 = 1,332438x10^{-13}$

Corrección de temperaturas con el detector a -40 K, T₋₄₀(T₋₃₅)

$$\mathbf{T}_{-40} = \sum_{j=0}^{2} \mathbf{A}_{j} \mathbf{T}_{-35}^{j}$$

ОН

```
rango: 120 K < T_{-35} < 300 K
A_0 = 0,1537385 A_1 = 0,9993317 A_2 = -2,608809 \times 10^{-05}
O_2
rango: 120 K < T_{-35} < 300 K
A_0 = 0,3702393
                 A_1 = 0,9940047 A_2 = -1,057326 \times 10-05
```

Apéndice 3: Comparación de temperaturas rotacionales del O₂ obtenidas usando las intensidades de línea de Schlapp y de Watson.

En la sección 2.1.2 se mencionó las distintas variantes de las intensidades de líneas rotacionales I(J) remarcándose que las expresiones de Watson son las más precisas.

Como en la vieja calibración se usaron las intensidades de líneas rotacionales asintóticas de Schlapp, se presenta aquí una comparación en los efectos que las distintas I(J) tienen sobre las temperaturas rotacionales del 02.

Te	mperaturas	usando di	stintas I(J)
X	Temperatu	iras Rotac	ionales.
Shagaev	Schlapp	Schlapp	Watson
	Asint.	Exacto	
	[2.13]	[2.12]	[2.15]
0.40	116.422	116.777	116.070
0.45	126.426	126.818	126.240
0.50	136.208	136.638	136.004
0.55	145.747	146.213	145.525
0.60	155.023	155.527	154.840
0.65	164.023	164.562	163.766
0.70	172.735	173.310	172.461
0.75	181.153	181.762	180.847
0.80	189.272	189.914	188.929
0.85	197.091	197.764	196.719
0.90	204.611	205.315	204.221
0.95	211.837	212.570	211.437
1.00	218.773	219.533	218.373
1.05	225.427	226.214	225.030
1.10	231.808	232.620	231.423
1.15	237.925	238.762	237.525
1.20	243.791	244.651	243.379
1.25	249.415	250.298	248.993
1.30	254.810	255.716	254.440
1.35	259.988	260.915	259.545
1.40	264.961	265.908	264.507
1.45	269.739	270.707	269.275
1.50	274.333	275.320	273.851
1.55	278.752	279.758	278.270
1.60	283.004	284.027	282.513
1.65	287.095	288.135	286.509
1.70	291.030	292.084	290.525
1.75	294.811	295.877	294.300
1.80	298.438	299.513	297.990

TABLA IV				
Temperaturas	usando	distintas	I(J)	

Se ve que en ningún caso el uso de las fórmulas asintóticas de Schlapp producen un error mayor que 0,5 K. Se nota además que en el caso de las fórmulas exactas de Schlapp, las diferencias son casi dos veces mayores.

Dado que las ecuaciones de Watson provienen de un modelo más completo, éstas son las utilizadas para la calibración de las temperaturas rotacionales.

Bibliografía

- J. W. Meriwether, Jr., "Ground-Based Measurements of Mesosphere Temperatures by Optical Means", in Handbook for MAP, Vol. 13, R. A. Vincent, Ed. (SCOSTEP, Urbana, 1984).
- A. L. Broadfoot y K. R. Kendall, "The Airglow Spectrum 3100 Å 10000 Å", J. Geophys. Res. 73, 426 (1968).
- J. F. Noxon, "Effect of Internal Gravity Waves upon Night Airglow Temperatures", Geophys. Res. Lett. 5, 25 (1978).
- E. J. Lewellyn y B. H. Long, "The OH Meinel Bands in the Airglow The Radiative Lifetime", Can. J. Phys., 56, 581 (1978).
- 5. G. A. Ware, "OH Rotational Temperatures using Optimal Interferometric Techniques", disertación, Utah State University, Logan, Utah (1980).
- 6. T. L. Killeen y P. B. Hays", Nonthermal Line Profiles from O(¹S) in the Thermospheric Nightglow", Appl. Opt. 20, 3314 (1981).
- 7. J. F. Noxon, "Optical Emission from $O({}^{1}D)$ and $O_{2}({}^{1}\Sigma)$ in ultraviolet photolysis of O_{2} and CO_{2} ", J. Chem. Phys. 52, 1852 (1970).
- 8. R. G. H. Greer, D.P. Murtagh, I. C. McDade, P. H. G. Dickinson, L. Thomas, D. B. Jenkins, J. Stegman, E. J. Llewellyn, G. Witt, D. J. Mackinnon y E. R. Williams, "Eton 1: A Data Base Pertinent to the Study of Energy Transfer in the Oxygen Nightglow", Planet Space Sci. 34, 771 (1986).
- 9. C. O. Hines, "Internal Atmospheric Gravity Waves at Ionospheric Heights", Can. J. Phys. 38, 1441 (1960).
- 10. A. B. Meinel, "OH Emission Bands in the Spectrum of the Night Sky I.", Astrophys. J. 111, 555 (1950).
- 11. A. B. Meinel, "OH Emission Bands in the Spectrum of the Night Sky II.", Astrophys. J. 112, 120 (1950).
- 12. G. G. Sivjee y R. M. Hamwey, "Temperature and Chemistry of the Polar Mesopause OH", J. Geophys. Res. 95, 4663 (1987).
- C. A. Tepley, R. G. Burnside y J. W. Meriwether Jr., "Horizontal Thermal Structure of the Mesosphere from Observations of OH(3-2) Band Emissions", Planet Space Sci. 29, 1241 (1981).
- 14. E. B. Armstrong, "Irregularities in the 80-100 km Region A Photographic Approach", Radio Sci. 21, 313 (1986).
- 15. H. Takahashi y P. P. Batista, "Simultaneous Measurements of OH (9-4) (8-3) (6-2) and (5-1) Bands in the Airglow", J. Geophys. Res. 86, 5632 (1981).
- 16. C. A. Tepley, "A Nonlinear Least-squares Approach to the Analysis of O₂(0-1) Atmospheric Band Emissions", Ann. Geophys. 3, 177 (1985).
- 17. D. M. Hunten, "Airglow Introduction and Review", The Radiating Atmosphere ed McCormac, Reidel Dordrecht (1971).
- 18. F. H. Mies, "Calculated Vibrational Transition Probabilities of OH (X π^2)." J. Mol. Spectrosc. 53, 150 (1974).
- 19. G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules (Van Nostrand, New York, 1950).
- 20. E. L.Hill y J. H. Van Vleck , "On the Quantum Mechanics of the Rotational Distortion of Multiplets in Molecular Spectra", Phys. Rev. 32, 250 (1928).
- 21. J. A. Coxon y S. C. Foster, "Rotational Analysis of Hydroxyl Vibration-Rotation Emission Bands. Molecular Constants for OH X ${}^{2}\pi$, ν = 6 to 10", Can. J. Phys. 60, 41 (1982).
- 22. I. C. McDade y E. J. Llewellyn, "The Excitation of O(¹S) and O₂ in the Nightglow: a Brief Review and Preview" Can. J. Phys. 64, (1986).

- 23. R. Schlapp, "Fine Structure in the Ground Sate of the Oxygen Molecule, and the Rotational Intensity Distribution in the Atmospheric Oxygen Band", Phys. Rev. 51, 342 (1937).
- 24. T. Nakazawa, M. Tanaka y T. Yamanouchi, "Transmission Function of the Red Atmospheric Oxygen Bands", Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. 5, 125, 91 (1978). 25. J. K. G. Watson, Can. J. Phys. 46, 1637 (1968).
- 26. K. J. Ritter y T. D. Wilkerson, "High-Resolution Spectroscopy of the Oxygen A Band", J. Mol. Spectroscopy 121, 1-19 (1987).
- 27. J. Scheer, "Programmable Tilting Filter Spectrometer for Studying Gravity Waves in the Upper Atmosphere", Appl. Opt. 26, 3077 (1987).
- 28. R. H. Eather y D. L. Reasoner, "Spectrophotometry of Faint Light Sources with a Tilting-Filter-Photometer", Appl. Opt. 8, 227 (1969).
- 29. V. Kaufman y B. Edlén, "Reference Wavelengths from Atomic Spectra in the Range 15 Å to 25000 Å", J. Phys. Chem. Ref. Data 3, 825 (1974).
- 30. CRC Handbook of Chemistry and Physics (The Chemical Rubber CO., Cleveland, 1967).
- 31. M. V. Shagaev, "Fast Variations of Hydroxyl Night Airglow Emission", J. Atmos. Terr. Phys. 36, 367 (1974).