

DETERMINACIÓN DEL OZONO ATMOSFÉRICO DE LAS MEDIDAS DE MIPAS/ENVISAT



Tesis Doctoral realizada por:
Sergio Gil López
Granada, 2006

Instituto de Astrofísica de Andalucía, CSIC
Universidad de Granada



DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA
UNIVERSIDAD DE GRANADA

INSTITUTO DE ASTROFÍSICA DE ANDALUCÍA
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

DETERMINACIÓN DEL OZONO ATMOSFÉRICO DE LAS MEDIDAS DE MIPAS/ENVISAT

Director de Tesis:

Dr. D. Manuel López Puertas
Profesor de Investigación del CSIC

Tutor:

Dr. D. Francisco José Olmo Reyes
Profesor titular del Departamento de Física Aplicada
Universidad de Granada

Memoria presentada para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS

Fdo. Sergio Gil López

AGRADECIMIENTOS

La carrera que comencé hace ya más de cuatro años llega a su fin. Durante el trayecto han sido múltiples los obstáculos encontrados, aunque también numerosos los gritos de aliento que he podido escuchar. En estas líneas pretendo agradecer a todas aquellas personas que me han ayudado a lo largo del camino. En el trayecto ha sido innumerable el público presente que, ajeno a mi carrera, nunca dejó de animarme. Por ello, y ante la imposibilidad de enumerarlos y en algunos casos reconocerlos entre el gentío, GRACIAS a todos por vuestra permanente presencia.

Lógicamente, de esencial importancia han sido las personas que me han instruido y preparado. No sólo proporcionándome los planes de entrenamiento sin cuyo cumplimiento nunca hubiese terminado por falta de aliento, sino también por proporcionarme la estrategia a seguir para afrontar los siguientes kilómetros. Gracias a Manuel López Puertas como entrenador que me inscribió y planificó la estrategia a seguir en la carrera, que me proporcionó el material necesario para poder finalizar, y que mostró su permanente presencia a lo largo del recorrido. No puedo olvidar a los preparadores físicos que reforzaron la labor del entrenador, Martin Kaufmann y Bernd Funke. En muchos casos ellos me propocionaron el avituallamiento necesario que me permitió afrontar el siguiente tramo de la carrera, y sin cuyos consejos, el tiempo marcado en meta hubiese sido mucho más discreto. También agradecer el apoyo y ayuda prestados, siempre que los necesité, de mi tutor Francisco José Olmo Reyes.

Gracias a todos aquellos que durante algunos kilómetros me acompañaron en ciertos tramos del trayecto. Muchos, todavía continúan corriendo ésta nuestra maratón. Otros, ya la terminaron y comenzaron otras carreras. A todos ellos quisiera agradecerles los kilómetros compartidos y desearles suerte en su trayecto. Espero encontraros en carreras venideras, compartir nuevos kilómetros, disfrutar de vuestra presencia en mi camino y, por supuesto, continuar escuchando que seguimos logrando metas.

No sería justo olvidarme de todas aquellas personas, sin cuya labor esta maratón nunca podría haberse organizado. Desde aquellas pertenecientes al club en el que he corrido esta competición (IAA), como de personal ajeno a este club pero que compartimos un mismo interés, lograr un recorrido bien planificado y fácil de recorrer. Esas personas que delimitan el recorrido. Voluntarios en su tiempo que han trabajado duro tratando de mejorar y allanar el camino que muchos otros recorreremos. Los que lucharon por proporcionar los tan deseados contratos con la organización que han permitido, no a mí, que termino esta carrera como amateur, pero a futuros corredores terminar la carrera, merecidamente, como profesionales.

Por último, aunque no por ello menos importantes, gracias a las personas que más quiero. Ellas en gran medida hacen que cada paso que doy para alcanzar una nueva meta, siga teniendo sentido.

A mis padres, hermanos y a Judith

Índice

Capítulo 1	Introducción	5
1.1	La atmósfera terrestre	5
1.2	Estructura térmica de la atmósfera	10
1.3	Distribución de los principales constituyentes atmosféricos	13
1.4	El ozono	15
1.4.1	La molécula de ozono	16
1.4.2	El ozono en la atmósfera	18
1.4.2.1	Producciones químicas	19
1.4.2.2	Pérdidas químicas	20
1.4.2.3	Procesos dinámicos	21
(a)	Circulación de Brewer-Dobson.	21
(b)	Corriente polar nocturna.	22
(c)	QBO (Oscilación casi-bianual).	23
1.4.3	Distribución geográfica	24
1.4.4	Variación temporal	26
1.4.5	El agujero de ozono	28
1.4.5.1	Predicciones futuras	31
1.5	Medidas de ozono en la alta atmósfera	35
1.6	Motivación y objetivos de este trabajo	39
Capítulo 2	Medidas de MIPAS	43

2.1	Objetivos científicos	43
2.2	El interferómetro MIPAS	48
2.3	Procesado de los datos	50
2.4	Cobertura espectral	54
2.5	Cobertura espacio-temporal y modos de observación	55
Capítulo 3 Inversión de las medidas de MIPAS		61
3.1	Las Ecuaciones del Transporte Radiativo y Equilibrio Estadístico	61
3.1.1	La formulación de las matrices de Curtis	66
3.2	El problema de la inversión	67
3.3	Inversión en ETL	73
3.3.1	Modelo de cálculo directo: KOPRA	74
3.3.2	Código de inversión: RCP	77
3.3.3	Aplicación a la inversión del O_3	79
3.4	Inversión en no-ETL	81
3.4.1	Modelo de no-ETL: GRANADA	82
3.4.2	Aplicación a la inversión del O_3	90
Capítulo 4 Resultados: Concentraciones de O_3		97
4.1	Descripción de los datos	97
4.2	Perfiles individuales	98
4.2.1	Efectos del no-ETL	103
4.2.2	Efectos de la información <i>a priori</i>	106
4.2.3	Efectos de la regularización	108
4.3	Errores debidos a los parámetros de no-ETL	111
4.3.1	Latitudes medias	112
4.3.1.1	Efecto sobre las temperaturas vibracionales	113
4.3.1.2	Efecto sobre el ozono invertido	120
4.3.2	Verano e invierno polares	123
4.3.2.1	Efecto sobre las temperaturas vibracionales	123
4.3.2.2	Efecto sobre el ozono invertido	131

4.3.3	Discusión	133
4.4	Análisis de errores	135
4.5	Distribuciones globales	141
4.5.1	Modo UA1	141
4.5.2	Modo UA2	144
4.5.3	Modo UA3	145
4.5.4	Discusión de los resultados	146
Capítulo 5	Validación y comparación con modelos 2D y 3D	149
5.1	Introducción	149
5.2	Validación con HALOE y GOMOS	151
5.3	Comparación con modelos 2D y 3D	162
Capítulo 6	Resultados: Parámetros de no-ETL del O₃	167
6.1	Introducción	167
6.2	Errores instrumentales en la región de 5 μm	172
6.2.1	Otras fuentes de error	174
6.3	Obtención de la distribución naciente y de la desactivación colisional	174
6.3.1	Inversión	174
6.3.2	Cálculos “directos” de radiancias.	188
Capítulo 7	Conclusiones	197
Capítulo 8	Trabajo futuro	205
	Bibliografía	207
Apéndice A	Bandas vibracionales del O₃	227

Capítulo 1

Introducción

En la primera parte del capítulo se hace una breve descripción del contexto en el que se engloba el trabajo, intentando enlazar las palabras clave: atmósfera, ozono, MIPAS/ENVISAT y no-ETL. Se expone, muy someramente: desde el origen de la atmósfera hasta su posterior evolución; desde los primeros estudios atmosféricos hasta los más recientes; desde el comienzo de la carrera espacial, para tomar medidas atmosféricas, hasta el lanzamiento de ENVISAT (2002); y la importancia del tratamiento del no-ETL para el procesado de los datos en la alta atmósfera. Se presta especial atención al ozono, uno de los componentes minoritarios de la atmósfera, fundamental para el desarrollo de la vida en la Tierra. Gracias a las bandas de absorción en el ultravioleta, bloquea la llegada a la superficie de dicha radiación, con energía suficiente como para causar daños en la estructura de ADN de los seres vivos. El descubrimiento del agujero de ozono en los años 80 produjo un interés creciente en el estudio del citado gas. Numerosos han sido los satélites lanzados intentando inferir su distribución y comprender su comportamiento a lo largo de todo el globo. Sin embargo, hasta el lanzamiento de MIPAS a bordo de ENVISAT de la ESA, no eran muchos los que presentaban una completa cobertura temporal, tanto en condiciones diurnas como nocturnas, como espacial, de polo a polo. Aprovechando las características de MIPAS se exponen los objetivos y la motivación del estudio.

1.1 La atmósfera terrestre

Para centrar y poner en contexto el trabajo realizado resulta interesante repasar breve y rápidamente la evolución química de la atmósfera. Así, se puede decir que la atmósfera se formó hace aproximadamente unos 4600 millones de años a la vez que la formación de la Tierra misma. En sus orígenes, la composición de la atmósfera se limitaba principalmente a cuatro o cinco compuestos mayoritarios (vapor de agua, dióxido de carbono, dióxido de azufre y nitrógeno junto con otras pequeñas cantidades de hidrógeno molecular). A medida que la Tierra evolucionaba, los efectos de la presión erupciones volcánicas fueron expulsando de la atmósfera los gases más ligeros, mientras los más pesados quedaban retenidos por el efecto de la gravedad. Así, las moléculas de hidrógeno y los átomos de helio y neón, al ser demasiado ligeros, fueron expulsados de esta atmósfera

en formación. La radiación ultravioleta procedente del Sol provocó la fotodisociación de las moléculas de agua generando hidrógeno, que continuaba escapando, y oxígeno molecular que comenzó a reaccionar químicamente con el resto de especies (NH_3 y CH_4). Más tarde, hace más de 2000–2500 millones de años, con la aparición de los primeros seres vivos y su actividad fotosintética, empezaron a entrar en juego otros compuestos atmosféricos, fundamentales para el desarrollo de la vida, como el oxígeno y el ozono. Y no fue hasta hace unos 1000 millones de años cuando la atmósfera, a grandes rasgos, adquirió su composición química actual. Hoy en día no hay más que mirar a nuestro alrededor, y a nosotros mismos, para darse cuenta de los grandes vínculos que nos unen. Así, las plantas y otros seres fotosintéticos utilizan el CO_2 para devolvernos O_2 , mientras que la respiración de los animales realiza la acción inversa.

A grandes rasgos, la atmósfera está constituida en un 78% por N_2 , un 21% por O_2 y el 1% restante por gases como Ar, CO_2 , O_3 , H_2O , CH_4 , óxidos nitrosos y otros compuestos minoritarios. La distribución de la concentración, a grandes rasgos, de estos gases en la atmósfera y, debido a la atracción gravitatoria terrestre, hace que la mitad de la masa atmosférica se concentre en los primeros 5.5 km, descendiendo rápidamente su densidad con la altura que, en un 99%, se concentra en los primeros 15 km. Sin embargo, como se verá más adelante, los gases minoritarios juegan un papel fundamental en la explicación de los procesos atmosféricos.

Así, viendo los grandes vínculos que relacionan el desarrollo de la vida con la presencia de la atmósfera, y debido a los cambios que ésta ha sufrido en las últimas décadas, existe un interés creciente en el estudio de la misma. Sin embargo, el estudio de la composición química de la atmósfera de la Tierra comenzó mucho antes de que la química comenzase a considerarse como una ciencia. Así, cabe citar una frase que ya Homero escribió en su *Odisea*: “... La tormenta iba acompañada de truenos y relámpagos, y el aire estaba impregnado de azufre ...”. Este olor que señala Homero se sabe hoy en día que proviene del O_3 atmosférico. Pero no fue hasta finales del siglo XIX cuando comenzó la verdadera carrera hacia el estudio de la atmósfera. El principal problema con que se encontraron los primeros estudios atmosféricos era el señalado anteriormente, existían gases cuya concentración en la atmósfera era tan pequeña que

no podían detectarlos con los medios de la época. No fue hasta 1880 cuando se descubrió lo que sería la huella dactilar de los gases, es decir, las emisiones y absorciones de radiación electromagnética. Así, en 1920 G. M. Dobson construyó un espectrógrafo con un doble monocromador en el UV que le permitió medir por primera vez el ozono atmosférico de manera precisa. En 1948, el belga M. V. Migeotte (Migeotte, 1948) demostró que el metano también estaba presente en la atmósfera en un porcentaje ínfimo, una millonésima parte del volumen total. Así se siguieron detectando gases de concentraciones cada vez menores y en la década de 1950 ya se conocían 14 compuestos atmosféricos. Con la aparición de la química analítica se empezaron a detectar los radicales libres, compuestos con un número impar de electrones, gracias a una mejora de la precisión de las medidas. Hoy en día la precisión de los instrumentos permite medir compuestos con concentraciones de 1 en 10^9 partes por volumen.

En la actualidad existen numerosos estudios que relacionan la abundancia de algunos de estos gases, los llamados gases de efecto invernadero y los aerosoles, con la variabilidad climática. El incremento en la emisión de gases de efecto invernadero, a lo largo del siglo XX, es considerada como una de las causas más importantes del calentamiento global de la superficie de la Tierra (Mann y col., 1998; Boer y Yu, 2003). Estos resultados (ver figura 1.1) se basan en la reconstrucción de la tendencia de la temperatura a lo largo de los últimos milenios, y que muestran que, a lo largo del último siglo, se ha producido un calentamiento inusual (Mann y Jones, 2003; Stainforth y col., 2005). Esto ha llevado a que, en los últimos años, se hayan incrementado el número de misiones espaciales para el estudio de la atmósfera. Aunque el sondeo de la atmósfera comenzó con la aparición de la fotografía allá por el año 1839, no fue hasta la segunda mitad del siglo XIX cuando los sensores se montaron sobre globos sonda, y hasta la primera mitad del siglo XX cuando se empezaron a utilizar aviones y satélites artificiales.

La ESA (European Space Agency), desde su formación en 1973, ha lanzado numerosos satélites dedicados al estudio de la atmósfera. Uno de sus proyectos más ambiciosos hasta la fecha ha sido el lanzamiento de ENVISAT, el 1 de Marzo del 2002. ENVISAT es el mayor satélite científico construido en Europa y consta de 10 instru-

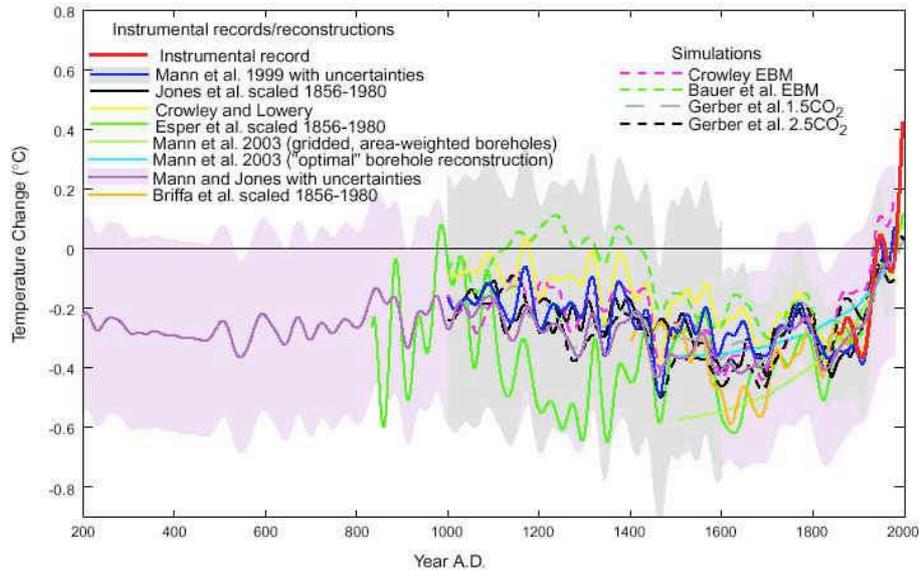


Fig. 1.1 Reconstrucción de la tendencia de la temperatura en el último milenio por diferentes estudios. Fuente: <http://wdc.cricyt.edu.ar/paleo/pubs/mann2003b/mann2003b.html>

mentos diseñados para aportar de manera continua medidas de los distintos gases en la atmósfera, de la distribución de masas de agua marinas, temperatura, coloración del mar, las corrientes y las olas, las superficies heladas, del espesor de la capa de ozono, entre otras. A bordo de este satélite se encuentra MIPAS (Michelson Interferometer for Passive Atmosphere Sounding) (Fisher y Oelhaf, 1996), un interferómetro de alta resolución espectral al que se presta especial atención en los capítulos venideros.

El sondeo remoto o teledetección de la atmósfera, mediante satélites espaciales orbitando alrededor de la Tierra, posee varias ventajas sobre sus precursores (medidas *in situ*, cohetes o globos sonda). Entre ellas se pueden citar: una mayor cobertura espacial del globo terráqueo y una prolongada cobertura temporal. Gracias a estas ventajas, las medidas aportadas usando la técnica de sondeo remoto o teledetección constituyen una base de datos continua que ayuda a la comprensión de los cambios que viene sufriendo la atmósfera en las últimas décadas, y que permiten discriminar las tendencias a largo plazo de las variaciones transitorias y estacionales. Para el sondeo remoto de la atmósfera existen diferentes técnicas de observación: 1) observación en el limbo; 2) observación en el nadir y 3) técnicas de ocultación. Mediante la observación en el limbo el satélite mide tangencialmente, en diferentes capas atmosféricas,

las emisiones o absorciones de los principales constituyentes atmosféricos. Los satélites que utilizan la técnica de observación en el nadir miden verticalmente, en dirección perpendicular a la superficie, las emisiones de los compuestos atmosféricos además de la de la superficie o, de la dispersión (“scattering”) solar. Un satélite que utiliza la técnica de ocultación mide, usando como fuente emisora el sol, una estrella u otros cuerpos celestes, la absorción de la radiación emitida por dichos cuerpos al atravesar la atmósfera. Para el sondeo de la alta atmósfera, donde la densidad es muy pequeña, la técnica de observación en el limbo presenta ventajas. Debido al mayor camino óptico que recorre la luz en la atmósfera, se puede inferir la concentración de constituyentes de muy baja densidad. Además, y por este mismo motivo, la señal recibida proviene de la región cercana al punto tangente de la línea de visión con la atmósfera, lo que permite obtener perfiles verticales de las especies con una gran resolución vertical. Otra ventaja con respecto a otros modos es que se evitan fuentes de iluminación exteriores como la superficie terrestre en el caso de nadir.

Con la aparición del sondeo remoto de la atmósfera terrestre desde plataformas espaciales se comenzó a estudiar las regiones por encima de los 20 km, hasta entonces poco exploradas de modo sistemático. La baja densidad de la media-alta atmósfera (50–120 km) hace que entre en juego otro factor importante en el análisis de las medidas, el no-Equilibrio Termodinámico Local (no-ETL) (López-Puertas y Taylor, 2001). Sin entrar en detalle en la naturaleza del ETL en este momento, digamos que en la baja atmósfera, donde la densidad es elevada, las colisiones moleculares son frecuentes (más importantes que los procesos radiativos) y el medio se puede considerar que se encuentra en Equilibrio Termodinámico “Local” (ETL). En las regiones superiores, más enrarecidas, las colisiones moleculares son insuficientes para acoplar la energía cinética (translacional) de las moléculas con su energía interna (vibro-rotacional). Las poblaciones de los niveles vibracionales de las moléculas atmosféricas, responsables de las emisiones infrarrojas, no vienen descritas por la relación de Boltzman a la temperatura cinética local y, entonces, se precisa de un modelo microscópico detallado (modelo de no-ETL) para describir dichas poblaciones.

1.2 Estructura térmica de la atmósfera

Las primeras divisiones de la atmósfera en capas se hicieron teniendo en cuenta la presencia de electrones e iones libres, pues las partículas ionizadas eran las más fácilmente detectables. Así, se distinguen dos zonas, la *atmósfera neutra* y la *ionosfera*. Esta segunda a su vez se divide, según el perfil de concentración electrónica, en las denominadas: capa D, que se extiende desde los 50 km hasta aproximadamente los 90–100 km y que desaparece durante la noche; capa E, aproximadamente entre 100 y 150 km; y la capa F, que a su vez se divide en F1 y F2 entre 150 y 300 km. Sin embargo, en la actualidad, una división más útil está basada en la estructura térmica de la atmósfera (ver figura 1.2), ya que la temperatura es un parámetro clave para multitud de procesos físicos que ocurren en la atmósfera y con los que está íntimamente correlacionada.

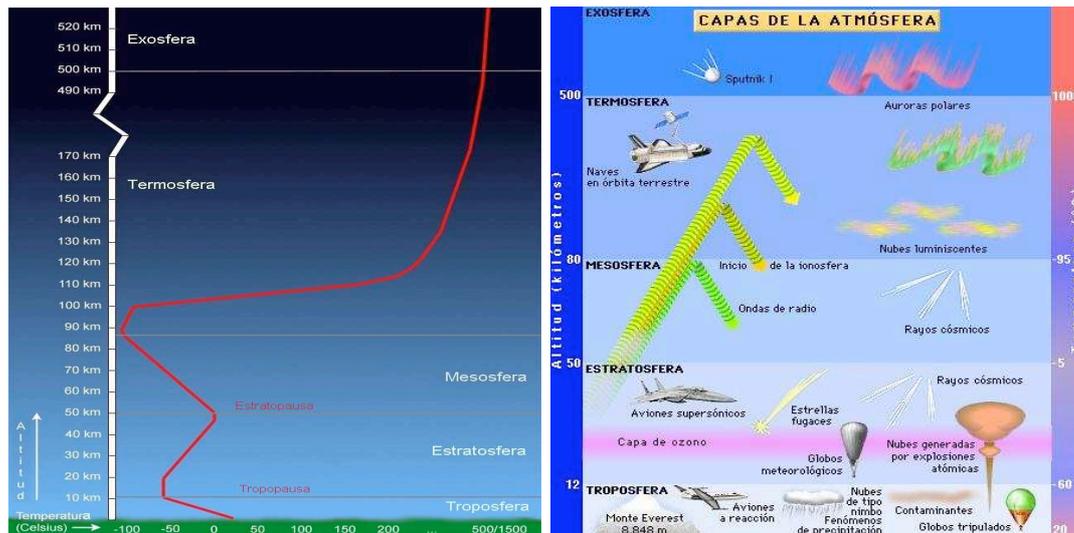


Fig. 1.2 Izquierda: representación de la estratificación de la atmósfera con la temperatura. Derecha: procesos que tienen lugar en las diferentes capas atmosféricas y plataformas de sondeo utilizadas.

La atmósfera terrestre es transparente a la radiación visible. Ésta llega a la superficie con facilidad produciendo un cierto calentamiento y re-emitiéndose posterior y principalmente en el infrarrojo. Esta radiación re-emitida por la superficie terrestre es re-absorbida principalmente por las capas atmosféricas bajas produciendo un cierto calentamiento de las mismas. Así, las capas de aire más próximas a la superficie de la Tierra están más calientes que las inmediatamente superiores, con un gradiente muy

pronunciado de temperatura y una discontinuidad en la misma superficie. Esta discontinuidad entre la temperatura de la superficie y la de la propia atmósfera garantiza un flujo neto constante a lo largo de la atmósfera, de otra manera, la atmósfera radiativa no estaría en situación estacionaria (Houghton, 1979). Este gradiente es inestable respecto al movimiento vertical (a esto se añade que la presión normalmente disminuye con la altura de forma exponencial (equilibrio hidrostático)) y, en consecuencia, la convección tiende a eliminarlo y a establecer un gradiente casi adiabático. En el caso concreto de la atmósfera terrestre, la temperatura de la baja atmósfera disminuye con la altura a una media de seis grados por kilómetro definiendo la primera capa, la **troposfera**. El hecho de que la convección deba hacer frente al excesivo gradiente de temperatura radiativa y a la discontinuidad superficial mencionada, hace que, en parte, la altura de la zona convectiva sea mayor en latitudes bajas que en altas (tanto la temperatura superficial como el flujo emergente son mayores en latitudes medias), lo que explica, en parte, la variación latitudinal de la altura de la tropopausa.

La capa de ozono, situada en torno a los 25 km, absorbe la radiación ultravioleta (UV) produciendo un punto de inflexión en el perfil de temperatura (Brasseur y Solomon, 1986). A ese primer punto de inflexión en el que la temperatura invierte su comportamiento se le denomina tropopausa, que marca la transición entre la troposfera y la siguiente capa, la **estratosfera**. La altura de la tropopausa varía dependiendo de la latitud (la inclinación de los rayos de Sol marcará la medida en que la superficie se calienta) desde los 9 km en los polos a los 18 km en el ecuador. La troposfera, en contraste con la estratosfera, se caracteriza por los importantes movimientos verticales de masas de aire y una mayor abundancia de vapor de agua. Además, es la capa que rige los fenómenos meteorológicos como las lluvias o los vientos. Por otra parte, el comportamiento de la estratosfera no viene definido por grandes movimientos convectivos, pues el ascenso de la temperatura con la altura señalado anteriormente lo inhibe. Se dice, por tanto, que está estratificada y de ahí el nombre de estratosfera. Pese a la ausencia de vientos en la dirección vertical, los vientos en la dirección horizontal son muy importantes (Houghton, 1979), lo que facilita que cualquier sustancia que alcance la estratosfera se distribuya más fácilmente a distintas latitudes y longitudes.

La abundancia relativa de ozono disminuye con la altura por encima de los 30–40 km, lo que marca el descenso del calentamiento producido por su absorción de radiación en el UV. Por este motivo la temperatura deja de aumentar con la altura a partir de la estratopausa, situada aproximadamente a 50 km, y que marca la transición entre la estratosfera y la **mesosfera**. La mesosfera contiene solo el 0.1% de la masa total de la atmósfera. Esto explica que la absorción de radiación solar no sea tan eficaz, como mecanismo de calentamiento atmosférico, como en la baja-media atmósfera (troposfera-estratosfera). Así, la temperatura desciende con la altura debido, fundamentalmente, al enfriamiento radiativo del CO₂ en el infrarrojo (López-Puertas y col., 1990). La mesopausa, límite superior de la mesosfera, es la parte más fría de la atmósfera y se encuentra en torno a los 85 km en verano y a 100 km en invierno. Por encima, y debido fundamentalmente a la absorción en el ultravioleta de las moléculas de oxígeno molecular, se vuelve a producir un incremento de la temperatura con la altura (al igual que ocurre en la estratosfera con la absorción de radiación ultravioleta por el ozono), definiendo una nueva capa, la **termosfera**. En el caso terrestre, la temperatura en la termosfera aumenta muy rápidamente con la altura, alcanzando valores de entre 500 y 2000 K a unas pocas escalas de altura por encima de la mesopausa, y dependiendo del ciclo diurno y del de actividad solar. Su composición es muy diferente a la de las capas inferiores. Los rápidos procesos de fotodisociación producen una disminución en la densidad relativa de N₂ y O₂, mientras que la densidad relativa de oxígeno atómico llega a ser comparable o incluso mayor a la de ambos compuestos alrededor de los 130 km. La difusión molecular adquiere un papel protagonista, produciendo una separación de los componentes atendiendo a su peso molecular o atómico (debido al efecto de la atracción gravitatoria terrestre) (Brasseur y Solomon, 1986). En alturas superiores, y debido a la conducción térmica, la temperatura permanece constante hasta la zona denominada exosfera, que se extiende desde los 640 km hasta, aproximadamente, los 9600 km, límite exterior de la atmósfera.

1.3 Distribución de los principales constituyentes atmosféricos

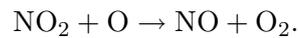
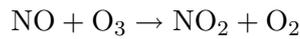
La atmósfera terrestre está constituida fundamentalmente por N_2 y O_2 . Sin embargo, existen muchos otros constituyentes que, pese a su baja concentración, juegan un papel muy importante en el balance energético y la fotoquímica. Veamos algunos compuestos que, por su importancia en los distintos procesos atmosféricos, merecen una mención especial.

El H_2O es uno de esos constituyentes minoritarios, con la peculiaridad adicional de que su concentración, en la actualidad, presenta grandes variaciones a pequeñas escalas temporales y espaciales. Los valores máximos se alcanzan sobre la superficie debido a la evaporación de los océanos. Su concentración disminuye rápidamente con la altura hasta niveles inferiores a la tropopausa y, a partir de aquí, permanece casi constante hasta los 80 km, donde su fotodisociación produce un descenso. Es uno de los gases que, por su concentración y sus fuertes bandas ro-vibracionales en el infrarrojo, más importancia tiene en su contribución al efecto invernadero (Henderson-Sellers y Robinson, 1986) jugando, además, un papel fundamental en el balance energético global de la atmósfera.

El CO_2 presenta en la actualidad fuentes tanto naturales (respiración, incendios forestales, descomposición de materia orgánica, entre otras), como antrópicas (quema de combustible fósil o industria (Marland y col., 1999)). Es uno de los gases más importantes en la atmósfera (Rind y col., 2001). En la troposfera, como gas de efecto invernadero, siendo el agente potencial más importante en el calentamiento climático (Houghton y col., 1996) y, por encima, por su contribución al enfriamiento radiativo a casi todas las alturas por debajo de 130 km. A estas alturas comienza a descender por la difusión molecular y por la fotodisociación en el ultravioleta.

El CH_4 es otro de los gases más importantes desde el punto de vista de su contribución al efecto invernadero (Etheridge y col., 1998). Se produce fundamentalmente por la descomposición de materia orgánica, quema de combustibles fósiles o quema de biomasa. Por el contrario, es destruido en la baja atmósfera (troposfera-baja estratosfera) por los radicales hidroxilo libres.

El NO_2 está íntimamente ligado al NO en la baja estratosfera mediante procesos fotoquímicos. Por ese motivo se habla muy comúnmente de ellos como NO_x ($\text{NO}_2 + \text{NO}$). Se generan fundamentalmente en océanos y bosques, aunque también presentan fuentes antrópicas como la producción de nylon y ácido nítrico y ciertas prácticas de agricultura (Machida y col., 1995). En la estratosfera el NO se genera por la oxidación de NO_2 , mientras que reacciona con el ozono generando NO_2 :



Durante el día el NO_2 se fotodisocia y reacciona con el oxígeno atómico generando NO , constituyendo así un ciclo catalítico. Este ciclo es uno de los más importantes procesos de pérdidas del oxígeno impar (O_3 y O) (Crutzen, 1970). Por otra parte, el NO constituye el principal elemento causante del enfriamiento radiativo en la termosfera.

El oxígeno atómico, O , está íntimamente ligado al ozono. Durante el día, en la estratosfera y mesosfera, ambos compuestos se pueden considerar en equilibrio fotoquímico (Kaufmann y col., 2003), pues la principal fuente de generación de oxígeno atómico es la fotodisociación del ozono y su mayor fuente de pérdida es la recombinación con el oxígeno molecular para generar ozono. Por este motivo presenta variaciones diurnas hasta los 85 km. A partir de esta altura se mantiene constante debido a la difusión molecular. Juega un papel fundamental en el enfriamiento radiativo en la termosfera transfiriendo energía cinética a energía interna de moléculas como el CO_2 y el NO , así como por su emisión en $63 \mu\text{m}$.

El CO , cuya concentración ha disminuido en las últimas décadas (Khalil, 1995), juega un papel muy importante en los procesos químicos de la estratosfera y troposfera al reaccionar con el radical hidroxilo. Por encima de éstas alturas, el tiempo de vida medio fotoquímico es muy largo en comparación con el dinámico, constituyendo así en un perfecto trazador para el estudio de los procesos dinámicos.

Aparte de los compuestos y elementos citados, la atmósfera está constituida por partículas en suspensión como aerosoles, que tienen una gran influencia en el clima pues influyen enormemente en la cantidad de radiación de onda corta que llega a la superficie; los halocarburos como, por ejemplo, los clorofluorocarbonos, cuyo origen es

principalmente antrópico. Estos compuestos comenzaron a producirse alrededor de los años 30 como perfectos refrigerantes pero no existen fuentes de pérdida en la troposfera, mientras que en la estratosfera se degradan por la radiación UV generando Cl. Son precisamente estos átomos de Cl los que, mediante ciclos catalíticos, destruyen al ozono (Anderson y col., 1989, 1989b), motivo por el cual se limitó su emisión con diversos tratados internacionales.

1.4 El ozono

El ozono fue descubierto sobre 1840 por el alemán Christian Friedrich Schönbein quien lo identificó por su fuerte olor (de hecho, su nombre procede de ahí, de las letras griegas $\omicron\zeta\epsilon\iota\nu$ (ozein) que significa “oler”), sugiriendo que este gas podría pertenecer al grupo de los cloruros o bromuros.

Más adelante, en 1845, dos químicos suizos, C. Marignac y M. de la Rive, sugirieron que podía provenir de una transformación del oxígeno, mientras que 20 años más tarde, se logró su composición química gracias a J. L. Soret.

La primera medida de este gas en la atmósfera la llevó a cabo André Houzeau en 1858 y, más tarde, Albert-Levy fue el primero que lo midió de forma continua en el periodo 1877-1907.

Por otro lado, los estudios de laboratorio llevados a cabo por Walter Noel Hartley en 1881 llevaron a la conclusión de que la absorción de la radiación UV con $\lambda \leq 300$ nm en la atmósfera, descubierto por Alfred Cornu en 1878, se debe al ozono. Posteriormente se observaron otras bandas de absorción del ozono, como la de J. Chappuis (1880) en 500–700 nm y William Huggins (1890) en 320–360 nm.

Las primeras medidas “in situ” de su concentración en la atmósfera se hicieron en 1920 por Charles Fabry y Henri Buisson usando las medidas de la radiación UV cerca del suelo, estimando un espesor de la capa de ozono de unos 3 mm. Por la misma época, el británico G.M.B. Dobson construyó un espectrógrafo con un doble monocromador en el UV que le permitió, no sólo medir por primera vez la columna atmosférica de ozono de forma precisa, sino también establecer la variación latitudinal y anual del mismo, descubriendo fuertes correlaciones entre la abundancia del ozono en la estratosfera y

las condiciones estacionales.

A partir de entonces, los mayores esfuerzos se dedicaron a intentar explicar la química que afecta a dicho gas. Así, en 1929, el matemático y geofísico británico Sidney Chapman sugirió que la formación del ozono provenía de la fotodisociación del oxígeno molecular a $\lambda \leq 200$ nm (Chapman, 1930).

Más tarde, con las medidas hechas por Paul Götz en 1929, se vio que el ciclo propuesto por Chapman era insuficiente para explicar la abundancia del ozono y se empezaron a sugerir la implicación de otras especies. El vapor de agua mesosférico o los compuestos HO_x , propuestos por Bates y Nicolet (1950) y demostrado por Hampson (1965). Los compuestos nitrogenados propuestos por Crutzen (1970) y, por último, compuestos del Cloro propuestos por Cicerone y Stolarki (1974). Un paso fundamental fue la consideración de los CFCs por parte de Mario Molina y Sherwood Roland en 1974 (Molina y Rowland, 1974). Con la inclusión de los CFCs se explicaron las bajas abundancias de ozono encontradas en la primavera Antártica en los años 80, en el desde entonces llamado “agujero de ozono”. Gracias a estos estudios Crutzen, Molina y Roland fueron galardonados con el premio Nobel de Química en 1995. Para evitar el más que esperado crecimiento del citado agujero se acordó la firma del Protocolo de Montreal en Septiembre de 1987, con la que se pretendía regular la emisión de los CFCs. A partir de entonces numerosas han sido las enmiendas y modificaciones del mismo como más tarde se expondrá.

1.4.1 *La molécula de ozono*

El ozono, cuyo símbolo químico es O_3 , es una molécula triatómica no lineal, compuesta por tres átomos de oxígeno con una energía de disociación de 8547 cm^{-1} . Posee tres modos de vibración no degenerados, que son (Banwell, 1983):

- Desplazamiento simétrico, con una energía de $\nu_1=1103.2 \text{ cm}^{-1}=9.06 \mu\text{m}$,
- Flexión, con una energía de $\nu_2=700.9 \text{ cm}^{-1}=14.2 \mu\text{m}$, y
- Desplazamiento antisimétrico, con una energía de $\nu_3=1042.1 \text{ cm}^{-1}=9.6 \mu\text{m}$.

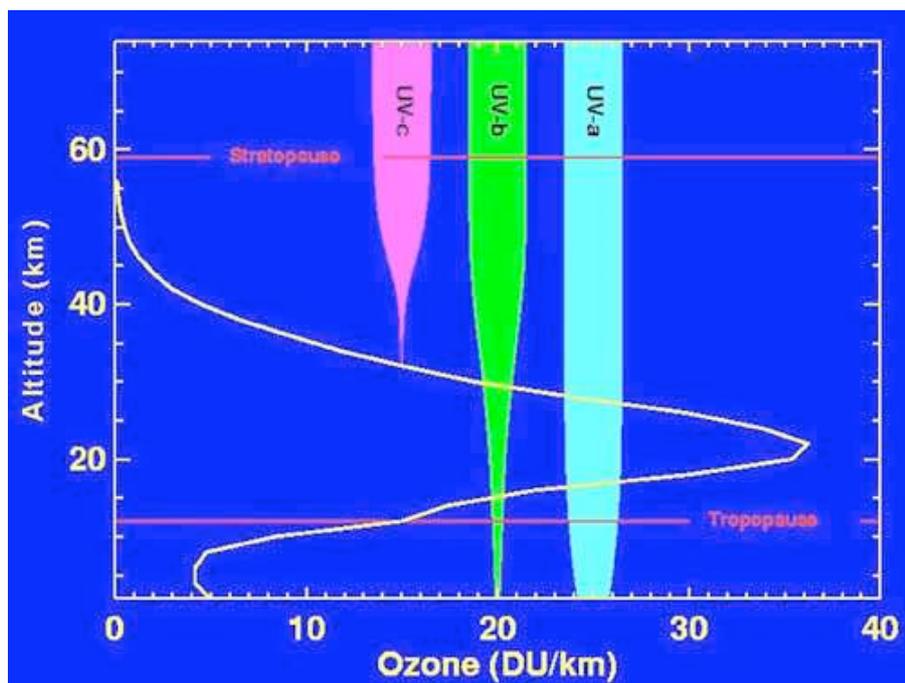


Fig. 1.3 Profundidad de penetración de los diferentes tipos de radiación UV en la atmósfera terrestre (www.ccpo.odu.edu).

El modo más energético es el ν_3 (Rothman y col., 2003) pero tiene una energía similar al ν_1 lo que unido a su anarmonicidad, hace que los niveles vibracionales superiores estén progresivamente más cercanos entre sí, provocando efectos de resonancia entre ambos y una gran contribución a la emisión en la región de $10 \mu\text{m}$, comunmente usada para medir el ozono en la atmósfera. La banda ν_2 , más débil, emite sobre los $14.2 \mu\text{m}$ y está bastante enmascarada por la emisión del CO_2 en $15 \mu\text{m}$.

La radiación ultravioleta juega un papel fundamental en las capas altas de la atmósfera donde fotodisocia a moléculas como el O_2 , O_3 y el N_2 . La radiación UV se puede dividir en tres intervalos dependiendo de cuán energética sea. Así, se puede hablar de UV-a ($320\text{--}400 \text{ nm}$), UV-b ($280\text{--}320 \text{ nm}$) y UV-c ($200\text{--}280 \text{ nm}$). La más energética, la banda *c*, tiene energía suficiente como para producir daños en el ADN de los seres vivos, pudiendo generar diferentes tipos de cáncer.

El ozono posee tres bandas fundamentales de absorción en el UV (Burrows y col., 1999): 1) Schumann ($175\text{--}200 \text{ nm}$) que se puede despreciar en la mesosfera pero es importante en la estratosfera; 2) la banda de Hurtle (242–310 nm) importante también

en la estratosfera, generando $O(^1D)$; y 3) la banda de Huggins (310–400 nm) en la estratosfera y troposfera, generando $O(^3P)$. Estas bandas de absorción son las que bloquean la llegada de radiación UV (sobre todo la más energética UV-c) a la superficie de la Tierra (ver figura 1.3).

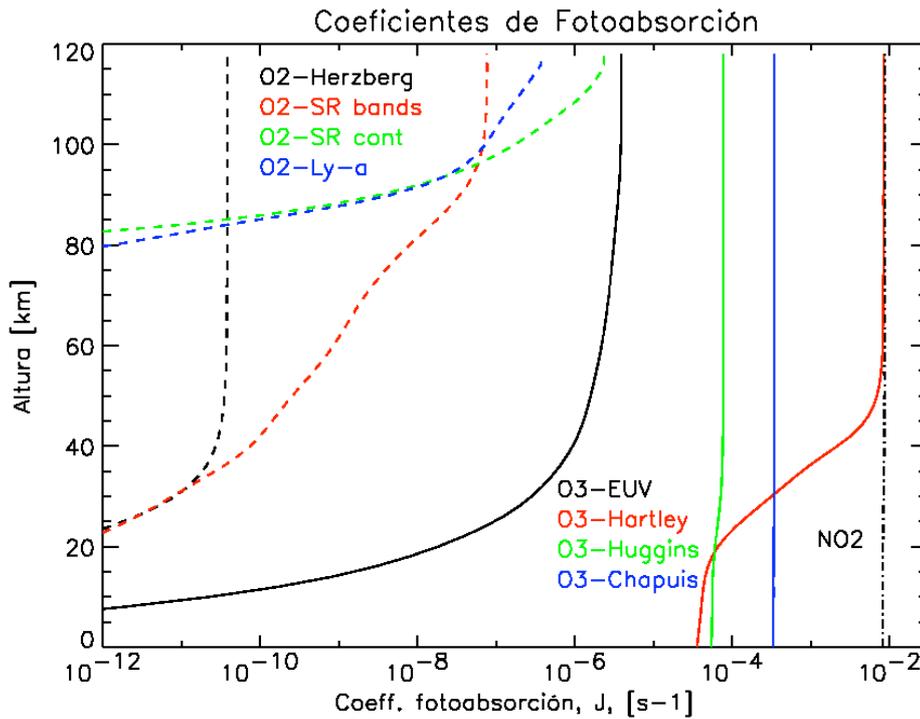


Fig. 1.4 Coeficientes de fotodisociación del ozono y del oxígeno molecular en sus diferentes bandas fundamentales de absorción.

Con éstos apuntes básicos sobre la molécula de ozono, se exponen cuales son los procesos básicos que controlan su distribución en la atmósfera.

1.4.2 El ozono en la atmósfera

La distribución del ozono en la atmósfera está controlada por tres procesos fundamentales: 1) la creación "in situ"; 2) la destrucción "in situ" (ambas químicas); y 3) el transporte de unas regiones a otras.

Como primer paso para la creación de ozono se precisa de la fotodisociación del oxígeno molecular (O_2) por la radiación UV a longitudes de onda menores que 240 nm (UV). Ésta genera átomos de oxígeno que, tras recombinarse con otra molécula de

oxígeno, dan lugar a la formación de una molécula de ozono (ver sección 1.4.2.1).

Así, dos de las claves fundamentales para la formación del ozono son: la presencia de radiación UV y de oxígeno molecular. Por ello, la creación de la mayor cantidad de ozono tiene lugar en la media-alta estratosfera, a una altura entre 20–40 km en la región de los trópicos (la altura del máximo, depende de la localización geográfica y de la época del año). Por encima y por debajo de estas alturas, los dos efectos (abundancia de O₂ y radiación UV) actúan en contraposición. Por encima, la abundancia de O₂ es menor y, por debajo, hay menos radiación ultravioleta, pues ésta es absorbida a medida que atraviesa la atmósfera. La creación de ozono en este intervalo de alturas produce la escasez de radiación ultravioleta en alturas más bajas (ver figura 1.3) provocando que se genere muy poco ozono troposférico. Así, los efectos beneficiosos para el desarrollo de la vida son dobles: por un lado, actúa como escudo protector, pues la radiación UV es suficientemente energética como para dañar las moléculas de ADN de los seres vivos, es decir, generar cáncer (Nachtway y Rundel, 1982.) y, por otro, la escasez de ozono troposférico es beneficioso pues el ozono es un gas de alta toxicidad.

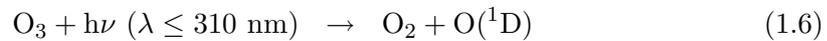
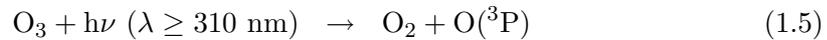
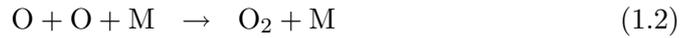
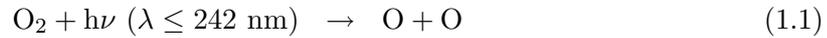
Así pues, la vida media del ozono estratosférico (tiempo medio que transcurre entre la creación y la destrucción de una molécula), es muy pequeña, del orden de una hora entre los 20–40 km (Brasseur y Solomon, 1986). Por el contrario, la del ozono troposférico es realmente larga, del orden de semanas o meses y, por este motivo, suele ser usado como gas traza en la troposfera.

Se explican aquí los principales procesos que intervienen en las producciones y pérdidas químicas, desde la primera teoría sobre el ciclo de Chapman (Chapman, 1930), hasta la posterior inclusión de la química heterogénea (Anderson y col., 1989a, b). Aún considerando todos los procesos químicos, no se explica la distribución espacio-temporal del ozono. Por ello se introducen los procesos dinámicos que, junto con los químicos, explican en gran medida los perfiles de ozono observados en la atmósfera.

1.4.2.1 Producciones químicas

Fue Chapman en 1930 (Chapman, 1930) el primero que propuso un ciclo químico para explicar las abundancias de ozono en la atmósfera. Propuso como proceso fundamental

de su producción la fotodisociación del oxígeno molecular en $\lambda \leq 242$ nm. El ciclo de Chapman consta de las siguientes reacciones:



Sin embargo, este ciclo sobreestima las abundancias de ozono debido a dos puntos claves que no se tienen en cuenta:

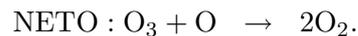
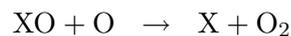
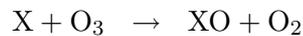
- La consideración de especies como Cl_x , Br_x , HO_x y NO_x , que contribuyen a la destrucción del ozono.

- La existencia de la circulación meridional (del ecuador hacia los polos), denominada circulación de Brewer-Dobson.

1.4.2.2 Pérdidas químicas

Existen procesos de pérdidas muy importantes no incluidos por Chapman que influyen notablemente en la destrucción del ozono (Brasseur y col., 1996). Estos procesos se pueden dividir en ciclos catalíticos como los que incluyen las especies Br_x , Cl_x , HO_x , NO_x y la química heterogénea de la que se hablará en la sección dedicada al agujero de ozono.

La fórmula general que rige el comportamiento de estos ciclos catalíticos, es:



La importancia de las especies que intervienen en los ciclos catalíticos depende de la región de la atmósfera considerada (Goody, 1995). La familia NO_x es dominante en la estratosfera media, mientras que la HO_x tiene una influencia mayor en la alta

estratosfera y baja mesosfera (Crutzen, 1970; Hunt, 1966). La familia Cl_x influye en un 20–30% en la destrucción del O_3 cerca de los 45 km y en algo más del 10% entre 20–30 km (Molina y Rowland, 1974). Mientras que la familia Br_x es importante en la baja estratosfera, sobre todo en el invierno de latitudes polares .

Otros factores que influyen en la importancia relativa de los diferentes ciclos son: 1) las latitudes y estaciones que marcan las tasas de fotólisis; 2) los procesos que afecten a las concentraciones de las especies activas p.e. NO_2/NO ; 3) procesos químicos homogéneos y heterogéneos que influyen en la transformación de las especies activas o atómicas en especies de mayor tiempo de vida medio; y 4) procesos físicos como la sedimentación y el transporte.

1.4.2.3 *Procesos dinámicos*

La distribución de ozono en la atmósfera no sólo depende de las producciones y pérdidas químicas, sino también de las variaciones producidas por los procesos de transporte como vientos meridionales, zonales o verticales (Holton, 2003).

Para el caso del ozono, la cantidad de radiación UV en la estratosfera es suficiente como para mantener el tiempo de vida medio químico mucho menor que el tiempo de vida medio dinámico y los efectos de la dinámica no se dejan notar (equilibrio fotoquímico). En la baja estratosfera, donde la radiación UV escasea, el transporte juega un papel fundamental en la distribución de ozono (Roelofs y Lelieveld, 1997).

Así, los procesos dinámicos que, fundamentalmente, afectan a la distribución de ozono son tres: 1) la circulación de Brewer-Dobson; 2) la corriente polar nocturna y, 3) la oscilación casi-bianual.

(a) **Circulación de Brewer-Dobson.**

Consta de tres etapas fundamentales (Brewer, 1949; Baldwin y col., 2001). La primera es un movimiento ascendente en las regiones tropicales, desde la troposfera a la estratosfera; la segunda, un movimiento hacia los polos a lo largo de la estratosfera; y la tercera, un descenso, en la troposfera en latitudes medias y en la estratosfera y troposfera en las regiones polares.

Ésta circulación se origina por el calentamiento solar en los trópicos y las

temperaturas más bajas de las regiones polares, produciendo el transporte meridional desde las fuentes (aire caliente), a los sumideros (aire frío). El aire que abandona la troposfera camino de la estratosfera en la región tropical es muy seco y pobre en ozono, pero muy rico en CFCs. Éstos son transportados a latitudes medias-altas, donde la radiación UV los disocia. Dan lugar así a las especies reactivas de Cl y Br que intervienen en los ciclos catalíticos que producen la destrucción del ozono.

El descenso en las regiones extratropicales produce una acumulación de ozono en la baja estratosfera. Efecto que se ve favorecido por la larga vida media del ozono en esas regiones.

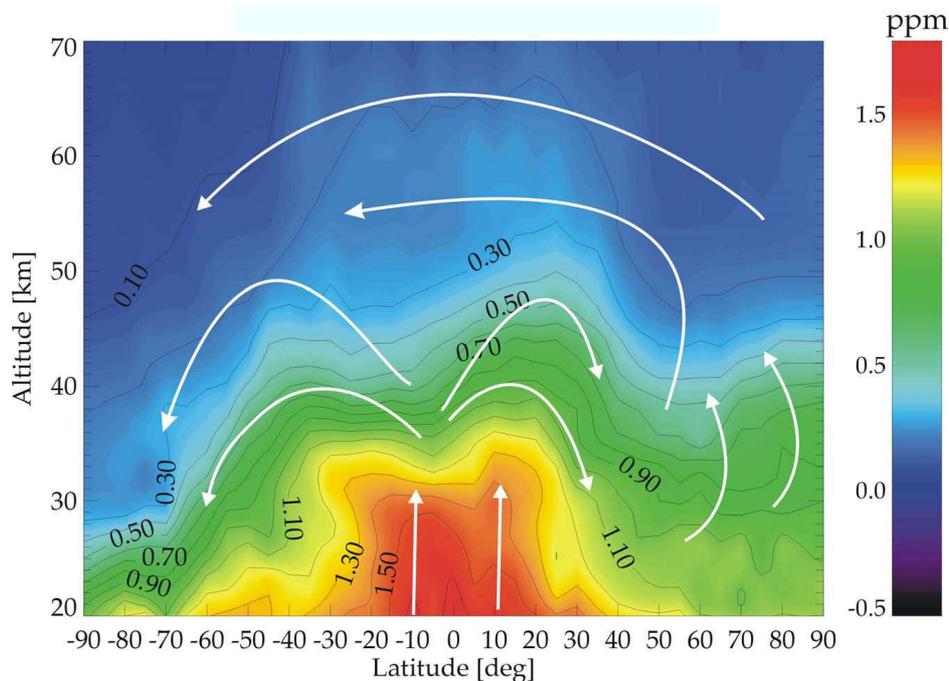


Fig. 1.5 Distribución de CH₄ medida por MIPAS el 11 de junio del 2003, sobre la misma se observan los efectos de la circulación meridional.

(b) Corriente polar nocturna.

En invierno, en la estratosfera, los vientos zonales (a lo largo de los paralelos) generalmente siguen la dirección de oeste a este (vientos de poniente). En las zonas donde la temperatura tiene sus mayores gradientes latitudinales estas corrientes de aire son aún mayores. En la estratosfera esta zona coincide, en invierno, con la región crepuscular, “polar night terminator”, esto es, en la región en torno a los 65° donde los

vientos de poniente se hacen más fuertes originando la denominada corriente polar nocturna (“polar night jet”) (Holton y col., 2003; Schoeberl y col., 1992). En el polo de invierno, el enfriamiento radiativo y la ausencia de radiación solar produce un descenso de las temperaturas. Dicho descenso se ve favorecido por el aislamiento de la región polar del resto de la atmósfera producido por la corriente polar nocturna. Además, evita la llegada de aire caliente y rico en ozono procedente de los trópicos, lo que favorece el descenso de temperaturas y la consiguiente formación de las nubes polares estratosféricas (a temperaturas inferiores a 192 K). En verano, estas corrientes desaparecen debido a la presencia de la luz solar y de las mayores concentraciones de O₃, que suavizan los gradientes de temperatura y provocan la inversión de la corriente de aire que se dirige hacia el este.

(c) QBO (Oscilación casi-bianual).

La principal fuente de la variabilidad interanual del ozono se debe a la QBO (García y Solomon, 1987), que: 1) afecta a la estructura térmica de la estratosfera y, por tanto, al balance fotoquímico de la misma; y 2) tiene mucha influencia sobre la circulación de Brewer-Dobson. Dicha oscilación fue descubierta por Reed en 1961 (Reed y col., 1961), y casi simultáneamente, pero de manera independiente por Veryard y Ebdon (Veryard y Ebdon, 1961).

Se genera por los efectos inherentes a la propagación de las ondas de gravedad tropicales desde la troposfera hasta la baja estratosfera (Dunkerton, 1997). Normalmente se observa entre 16–32 km (con un mayor efecto sobre el ecuador a unos 26 km).

El fenómeno consiste en una alternancia, casi periódica, en la dirección de los vientos zonales ecuatoriales del este y del oeste en la estratosfera tropical (ver figura 1.6), con un periodo de 26–28 meses. Dicha alternancia en la dirección de los vientos se propaga hacia abajo con un ritmo de 1 km/mes antes de ser disipados en la tropopausa. Los vientos del este son generalmente más fuertes y permanecen durante más tiempo en niveles superiores. Para los del oeste ocurre lo contrario, decaen más rápido en tiempo y persiste más tiempo en niveles inferiores (ver figura 1.6).

La QBO no solo afecta a la circulación en los trópicos, sino que también afecta, indirectamente, a través de la circulación de Brewer-Dobson a latitudes altas. Por

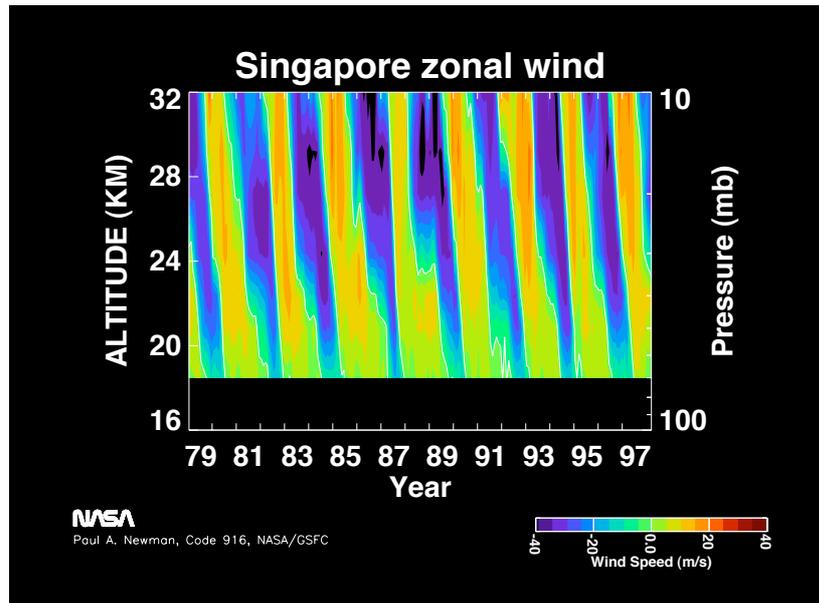


Fig. 1.6 Promedio temporal (de 1978–1998), frente a la altura, de la magnitud y dirección de los vientos en la estratosfera tropical sobre Singapur (1°N , 104°E). La barra de color indica la magnitud y dirección de los vientos. En color naranja-rojo se representan los vientos del oeste con un incremento en la velocidad. En color azulado se representan los vientos del este con un descenso en la velocidad.

debajo de 30 km el tiempo de vida medio dinámico del ozono es mucho menor que el fotoquímico y en su distribución se dejan notar los efectos de la QBO. Por encima de 30 km la fotoquímica es la que domina y la QBO producirá perturbaciones en la estructura de la temperatura.

En el periodo de descenso de los vientos del oeste se induce un movimiento de descenso en el ecuador y de ascenso en las regiones sub-tropicales. Durante esta fase se mantienen temperaturas más calientes en las capas superiores con vientos del oeste que en las inmediatamente inferiores con vientos del este. Así, la circulación de Brewer-Dobson se ve entorpecida durante esta fase. Todo lo contrario ocurre cuando domina la fase de descenso del este durante la que se favorece a la circulación meridional.

1.4.3 Distribución geográfica

Como se ha comentado anteriormente, la concentración de ozono, en términos generales, muestra valores bajos en la troposfera aumentando a medida que se asciende por la baja-media estratosfera, para volver a disminuir a medida que se sigue ascendiendo por la alta estratosfera-mesosfera, con un segundo máximo en torno a 90–95 km.

El máximo primario de ozono (Fig. 1.7) está situado a mayores alturas con valores menores en los trópicos que en las regiones polares. Los valores del máximo alcanzan unos 250–270 DU* en los trópicos mientras que puede llegar a alcanzar los 300–400 DU en los polos.

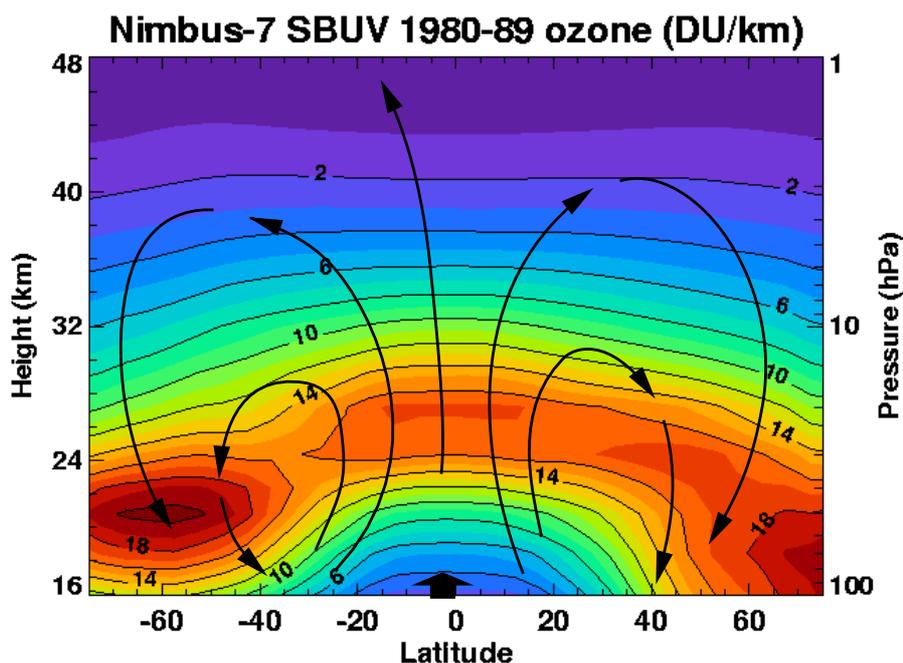


Fig. 1.7 Variación latitudinal del máximo primario del ozono promedio de los datos tomados por Nimbus-7 entre 1980–1989. Las flechas negras reflejan el patrón de circulación meridional desde la región tropical a los polos.

Estas variaciones latitudinales se deben fundamentalmente a la circulación de Brewer-Dobson que transporta aire desde las regiones tropicales hacia las polares, produciendo: 1) la elevación del máximo de ozono en los trópicos y disminuyendo su valor; y 2) el descenso del máximo y aumento de su concentración (respecto al hecho de considerar únicamente las producciones y pérdidas in situ) en las segundas.

*Existen diversas formas para expresar la concentración de un gas en la atmósfera: 1) Razón de mezcla, normalmente expresada en ppmv (partes por millón y por volumen), que indica el número de moléculas del gas que hay por cada millón de moléculas de aire en un elemento de volumen; 2) densidad, expresada en moléculas del gas por cm^{-3} ; 3) presión parcial, fracción de presión atmosférica del gas en cuestión; y 4) "DU" o unidades Dobson que mide la columna de ozono ($1 \text{ DU} = 10^{-5} \text{ m}$).

1.4.4 Variación temporal

Se pueden distinguir variaciones temporales a dos escalas diferentes: diurna (día/noche) y estacional.

La variación diurna se deja notar por encima de los 55–60 km. La ausencia de fotólisis como proceso de pérdida de ozono, unido al hecho de que todo el oxígeno atómico se recombina para formar O_3 , provocan que durante la noche la concentración de ozono aumente, con las mayores diferencias en la región del máximo secundario, en torno a los 90–95 km. Por encima de 85 km el perfil de oxígeno atómico no se ve modificado a escalas de tiempo de un día, pues los procesos de difusión molecular depositan O procedente de alturas superiores (Brasseur y Solomon, 1986). Así pues, en la región del máximo secundario la ausencia de fotólisis es el factor clave para explicar el aumento en la concentración de O_3 durante la noche.

En la variación estacional (ver figura 1.8) se aprecia un comportamiento diferente para ambos hemisferios. En el invierno del hemisferio norte, verano en el sur, se observan los valores más altos de la columna total de ozono en el polo norte, unos 400 DU. Moviéndonos hacia los trópicos se muestran los valores menores en esta región, en torno a unos 250 DU. Por otra parte, para las latitudes medias de ambos hemisferios se observan las menores variaciones estacionales, oscilando la columna total de ozono entre 300–350 DU. En el polo sur, verano, se observan unos valores de unos 300–350 DU. Para el caso del verano en el hemisferio norte, invierno en el sur, se miden en el polo norte unos valores menores que en el invierno, de unos 300–350 DU. En estas condiciones en los trópicos los valores han descendido hasta los 250–270 DU. En latitudes medias del hemisferio sur los valores son de unos 325 DU y de unos 350 DU en el polo.

Por otra parte, en el hemisferio sur aparece un comportamiento anómalo con unos valores muy bajos en la región polar en primavera. En torno a septiembre-octubre se alcanza unos valores mínimos de unos 200 DU, existiendo un anillo alrededor de esta región con valores muy altos, de unos 400 DU. En diciembre, la situación vuelve a normalizarse, el agujero de ozono desaparece recuperando unos valores de unos 300–350 DU.

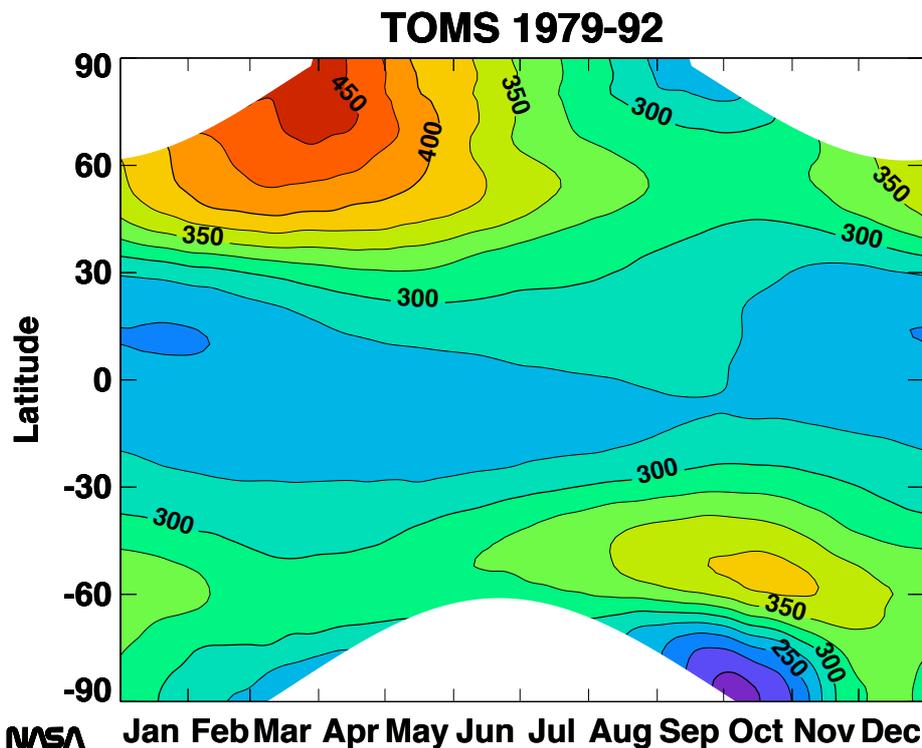


Fig. 1.8 Promedio de las medidas de TOMS de ozono entre los años 1979–1982. Se representa la variación latitudinal de la distribución de ozono a lo largo del año.

Estas diferencias entre ambos hemisferios, en las mismas condiciones estacionales, se deben fundamentalmente al comportamiento asimétrico de la circulación meridional (Brewer-Dobson) y, zonal, de oeste a este, denominada corriente nocturna polar (ver sección 1.4.2.3; Holton y col., 2003). Recapitulando, se puede decir:

- La región de los trópicos es la que muestra menor variación del ozono a lo largo del año, con unos valores medios de entre 220–300 DU.
- Existen variaciones de hasta un 50% en la columna total de ozono, según las estaciones, en las regiones polares.
- En el hemisferio norte se encuentran los valores máximos durante el final del invierno y el comienzo de la primavera.
- En el hemisferio sur, la presencia del agujero de ozono sobre la Antártida entre los meses de septiembre y octubre, provoca un descenso anómalo de las concentraciones de ozono hasta los ~ 200 DU. Mientras, en diciembre se recupera

llegando a los 300 DU. En latitudes medias en este hemisferio se observa la presencia del anillo de ozono alrededor del agujero de ozono (~ 400 DU) en la misma época. Los valores vuelven a la normalidad en el hemisferio sur en el verano polar, con unos valores de unos ~ 325 DU.

1.4.5 *El agujero de ozono*

En 1985, científicos de la “British Antarctic Survey” anunciaron que el ozono medido en la primavera Antártica era la mitad del que se había medido en los años 50–60 (Farman y col., 1985). Esta variación no coincidía con las primeras predicciones que hicieron basándose en la variación natural del O_3 en esa zona.

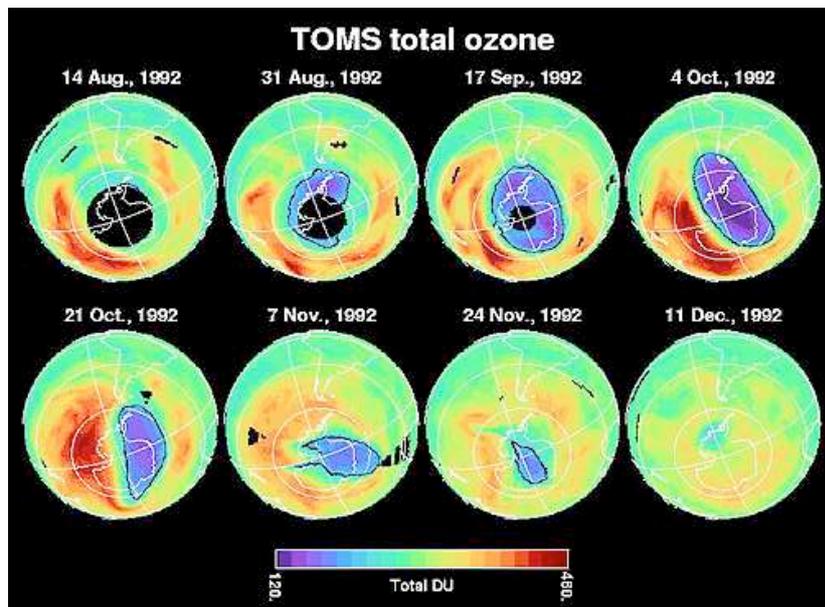
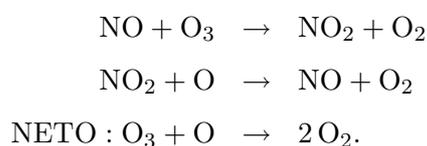


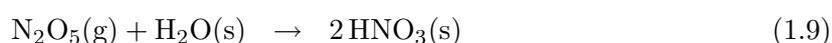
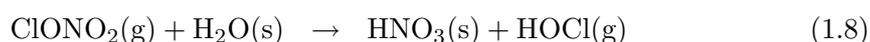
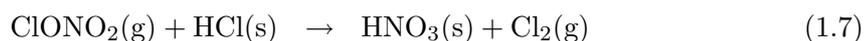
Fig. 1.9 Variación de la concentración de ozono en el invierno polar sur (www.ccpo.odu.edu).

Durante los años 80 se realizaron numerosos estudios para intentar explicar las excesivamente bajas concentraciones de O_3 observadas durante la primavera Antártica. Por aquel entonces, no se conocía el mecanismo capaz de reducir, tan rápidamente, la concentración de O_3 entre los 12–22 km. Solo se relacionaba el aumento considerable en la concentración de CFCs con las pérdidas de O_3 , pero en alturas superiores (30–35 km), donde una disminución en la concentración de O_3 apenas afectaba a la columna

total. De la misma manera, dicha disminución era poco probable basándose en los ciclos catalíticos del ClO_x , pues la mayor parte del Cl a esas alturas se transforma en especies no reactivas (ClONO_2 , HCl , Cl_2 o HOCl) que no reaccionan con el ozono. Tampoco se podía explicar mediante el ciclo catalítico del NO_x propuesto por Callis y col. (1986). Durante los años 80, cuando se descubrió el agujero de ozono, la actividad solar era máxima. Esto, unido al hecho de que la familia del NO_x tiene un origen fotoquímico, favorecía su formación. El NO_x formado se transporta posteriormente por la circulación de Brewer-Dobson hacia el polo de invierno, donde mediante ciclos catalíticos producen la destrucción del ozono en grandes cantidades, según los procesos:

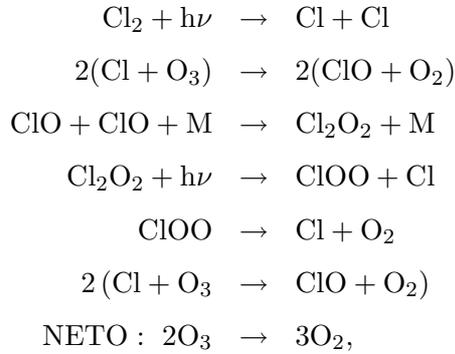


Las bajas concentraciones observadas no se pudieron explicar hasta que se introdujo un nuevo mecanismo: la química heterogénea. Ésta fue propuesta por primera vez por Crutzen y Arnold (1986), McElroy y col. (1986) y Solomon y col. (1986) y consiste en la producción de Cl reactivo (Cl , ClO), mediante las reacciones:

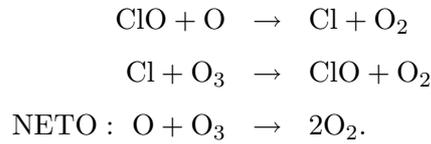


Este último proceso se denomina denoxificación pues produce una pérdida neta de NO_x generando HNO_3 , manteniendo unos niveles altos de las especies reactivas del cloro. Por el contrario, en ausencia de dicho proceso, el N_2O_5 se fotodisociaría rápidamente generando NO_2 que se recombinaría con el ClO produciendo ClONO_2 , neutralizando los efectos de las reacciones 1.7 y 1.8. Así pues, la liberación de ese Cl en forma reactiva a través de dicho mecanismo, produciría la rápida destrucción de ozono

mediante el siguiente ciclo catalítico (Anderson y col., 1989a, b):



y



La circulación de Brewer-Dobson (ver sección 1.4.2.3) transporta aire caliente y rico en ozono desde la alta troposfera-estratosfera tropical hacia los polos. El bloqueo de esta corriente de aire por la corriente polar nocturna (ver sección 1.4.2.3) provoca un aislamiento de la región polar, con el consiguiente enfriamiento de la misma. A temperaturas inferiores a 192 K se forman las nubes polares estratosféricas (PSCs), que proporcionan el medio sólido sobre el que tienen lugar las reacciones heterogéneas (Toon y Turco, 1991.).

De esta manera, el agujero de ozono se relacionó con la formación de las PSCs en la baja y fría estratosfera del vórtice polar. Existen dos tipos de PSCs, las de tipo II formadas por cristales de hielo de vapor de agua de $\sim 10 \mu\text{m}$, y las de tipo I cuya composición se conoce peor, pero que parecen formadas por NAT (trihidratos de ácido nítrico), con un tamaño de $\sim 1 \mu\text{m}$ (Del Negro y col., 1997). En septiembre, la llegada de los primeros rayos de sol sobre la Antártida no es suficiente para producir un calentamiento de la región polar pero sí para generar las especies reactivas del Cl.

Así, mediante la química heterogénea que tiene lugar sobre las PSCs se explicaba la localización temporal y espacial del agujero de ozono sobre la Antártida en primavera, pero no sobre el Ártico. Las diferencias fundamentales entre ambos hemisferios que

hacen que el agujero de ozono sea mucho más pronunciado en el polo sur, vienen ligadas a la climatología de ambas regiones polares, que a su vez se debe al diferente patrón de circulación.

- Polo norte.- Existen mayores irregularidades en la orografía y un mayor contraste de temperaturas entre las zonas de tierra y mar, lo que produce una mayor y más intensa actividad de las ondas planetarias. Esto da lugar a vientos meridionales (norte-sur) que contribuyen a fortalecer la circulación de Brewer-Dobson. Así, mayor cantidad de aire caliente y rico en ozono llega a la región polar Ártica y, por tanto, la corriente polar nocturna se ve debilitada. Esto produce a su vez que las temperaturas que se alcanzan en la región polar no sean tan frías como en el polo sur. Consecuentemente la formación de las PSCs es más escasa, y la química heterogénea poco importante con especies reactivas.
- Polo sur.- Existe un menor contraste de temperatura entre las zonas de tierra y mar, dando lugar a una actividad de las ondas planetarias mucho menor y a que los efectos de la corriente polar nocturna sean mucho mayores, mientras que los de la circulación de Brewer-Dobson menores. Así, las temperaturas alcanzadas en el vórtice polar son mucho menores, favoreciendo la formación de PSCs. Por ello, los efectos de los procesos catalíticos son mucho más notables.

1.4.5.1 *Predicciones futuras*

En 1985 se firmó un convenio para la protección de la capa de ozono, el Convenio de Viena. En él se acordó una serie de medidas para "... proteger la salud humana y el medio ambiente contra los efectos adversos resultantes o que pueden resultar de las actividades humanas que modifiquen o puedan modificar la capa de ozono". Con este convenio, firmado por veinte países, se pretendía fomentar la cooperación internacional, la investigación sobre asuntos ambientales y el intercambio de información entre los países vinculados. Lo novedoso de este convenio es que se creó antes que Farman y col., 1986 publicaran su artículo en *Nature*, advirtiendo de las concentraciones excesivamente bajas de ozono sobre la Antártida. Con los datos de este trabajo, posteriormente validados por satélites norteamericanos, se hizo más urgente el adoptar unas medidas

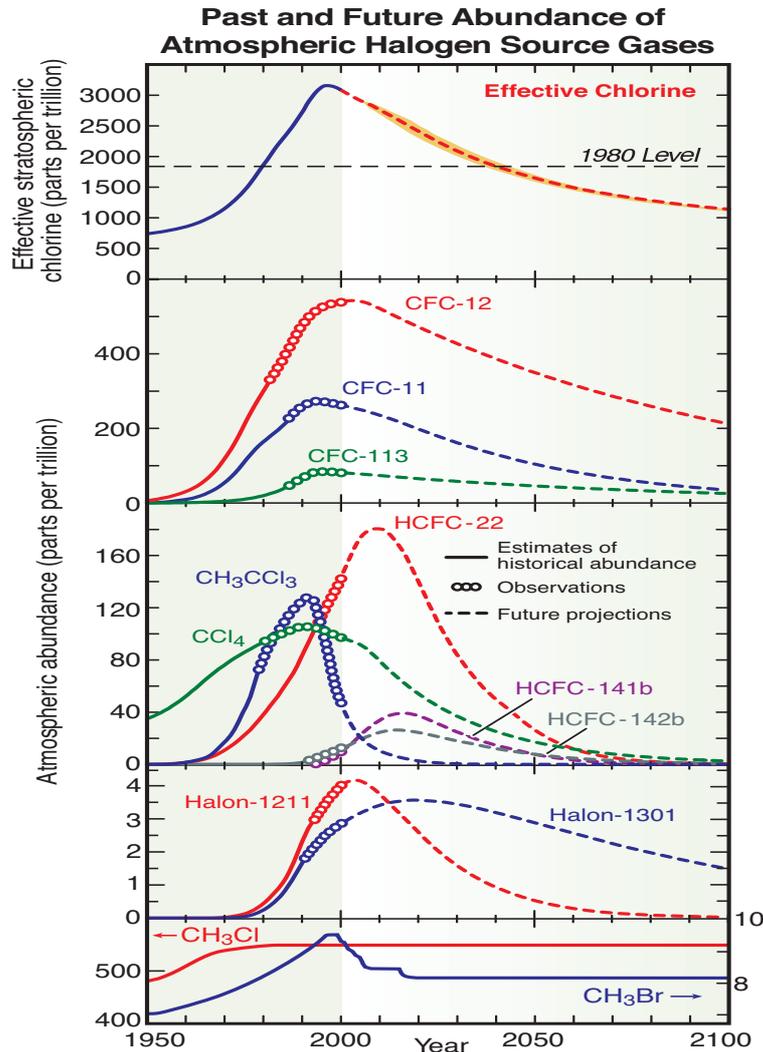


Fig. 1.10 Abundancias de los principales compuestos que destruyen la capa de ozono a lo largo de los últimos 50 años y predicciones futuras (fuente: www.al.noaa.gov/WWWHD/Pubdocs/Assessment02.html).

definitivas. Sobre estas bases se firmó el Protocolo de Montreal en 1987, que regula la emisión de los gases que pudiesen afectar a la capa de ozono. El Protocolo de Montreal se adoptó el 16 de Septiembre de 1987, en la sede de la Organización de Aviación Civil Internacional en Montreal, entrando en vigor el 1 de Enero de 1989, momento en el que fue ratificado por 29 países y Europa. Con la firma de este Protocolo se pretendía revisar los calendarios acordados inicialmente basándose en informes posteriores de científicos y tecnólogos.

Desde la firma del Protocolo de Montreal se han realizado numerosas enmiendas

tratando de disminuir las emisiones de los gases que reducen la concentración de ozono. Sin dichos acuerdos, y suponiendo un incremento del 3% anual en la concentración de las especies que producen la destrucción de la capa de ozono, en el año 2050 los compuestos activos de Cl llegarían a los 17 ppb (cinco veces el valor de los años 80). Ésto produciría una disminución de los valores actuales de ozono del 50% en latitudes medias del hemisferio norte y alrededor del 70% en el hemisferio sur, con el consiguiente incremento de radiación UV sobre la superficie, que sería doble en el hemisferio norte y cuadruple en el sur (SAOD, 1998). Con la firma del Protocolo de Montreal dicho número se redujo hasta los 9 ppb (en 1987). Más tarde, con la enmienda de Londres (1990) se reducía la concentración hasta los 4.6 ppb, con la de Copenhague (1992) a aproximadamente 2.2 ppb, la de Montreal (1997) a 2 ppb para el año 2050 (aproximadamente la existente en los años 80). La última, la de Beijing (1999) que entró en vigor el 25 de Febrero del 2002 introdujo medidas de control para la producción de HCFC y restricciones al comercio de dicha sustancia con países no vinculados al Protocolo, añadió además una nueva sustancia, el bromoclorometano.

Sin embargo, las predicciones sobre la recuperación de la capa de ozono a los niveles de los años 80 son algo inciertas, pues existen numerosas interconexiones entre el comportamiento del ozono, con gases como el CH_4 , N_2O , H_2O , aerosoles y con un posible cambio climático (SAOD, 1998). Por ello, aún recuperando la concentración de Cl de los años 80, no se puede asegurar la total recuperación de O_3 .

Aún con la considerable disminución de la emisión de CFCs a partir de la firma del Protocolo de Montreal y sus posteriores enmiendas, la eliminación de los mismos de la atmósfera no es instantánea. El tiempo de vida medio de alguno de estos compuestos puede llegar a ser de ~ 100 años. Los modelos de circulación global (GCM) actuales basados en dos medidas fundamentales: por un lado, la columna total de ozono entre los 60°S y los 60°N y, por otro, en los valores mínimos de la columna total presentes durante la formación del agujero de ozono (existen medidas desde los años 80) predicen (WMO, 2003) (ver figura 1.11):

- Los valores mínimos en la columna total de ozono sobre la Antártida se prevén entre los años 2005–2010.

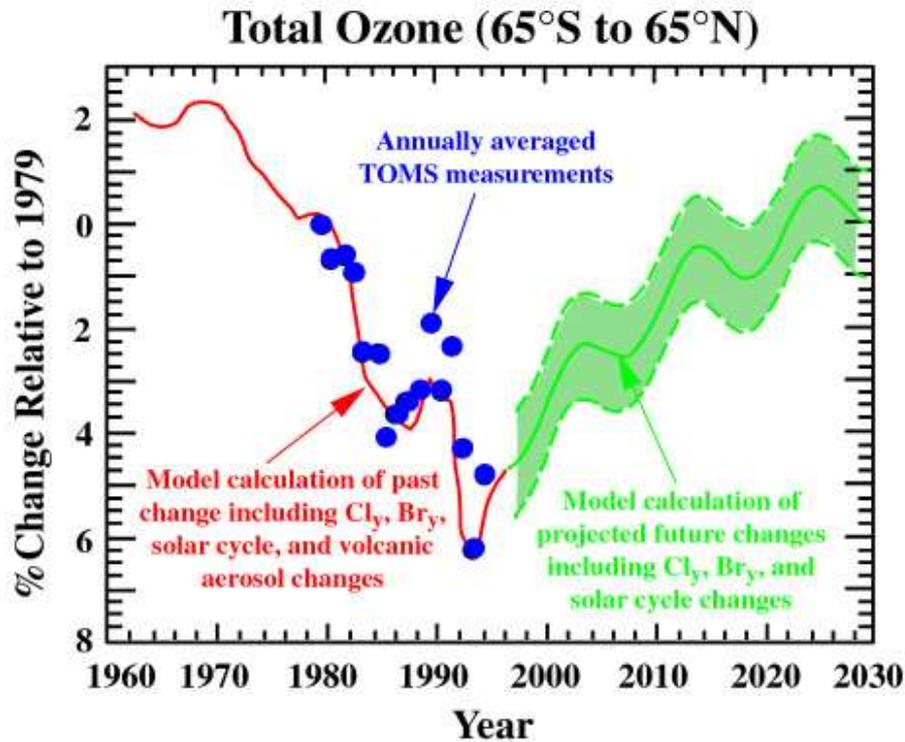


Fig. 1.11 Evolución en el tiempo de la abundancia total de ozono en el intervalo latitudinal de 65°N a 65°S, respecto a la abundancia del año 1979. Se muestran predicciones futuras, suponiendo la reducción en la concentración de las especies Cl_y y Br_y pactadas en el Protocolo de Montreal.

- Una recuperación sustancial de los valores de ozono no se producirá hasta la segunda mitad del siglo XXI.

Dichas predicciones dependen de los cambios futuros en el clima y en la composición atmosférica (Schnadt y col., 2002). La acumulación de gases de efecto invernadero como el CO₂, CH₄ y N₂O es previsible que causen unas temperaturas más templadas sobre la superficie y más frías a niveles estratosféricos. Temperaturas invernales más frías sobre los polos provocarán la creciente formación de PSCs, con la consiguiente destrucción de ozono. El incremento en las abundancias de metano y óxido nítrico (fuentes antrópicas) también podrían causar alteraciones en el balance químico, favoreciendo la destrucción de ozono. Incluso fenómenos naturales, como las erupciones volcánicas, podrían ralentizar el ya de por sí lento proceso de recuperación de la capa de ozono (Briffa y col., 1998; Geller y Smyshlyaev, 2002).

1.5 Medidas de ozono en la alta atmósfera

Se asciende en altura y el estudio se centra en la alta atmósfera, una de las regiones atmosféricas menos exploradas por su inaccesibilidad hasta la llegada de las técnicas de teledetección o sondeo remoto desde el espacio. Las primeras medidas de la concentración de ozono en la alta atmósfera (hasta ~ 70 km), las realizó Johnson y col., 1951, utilizando la técnica de espectroscopía de absorción en el ultravioleta (banda de Hartley). Desde entonces y utilizando la misma técnica, lograron obtener la distribución diurna de ozono: Van Hallen y Hopfield, 1952; Johnson y col., 1952; L'vova y col., 1964; Poloskov y col., 1966; Nagata y col., 1967; Weeks y Smith, 1968; Krueger, 1969, entre otros. Los primeros en intentar obtener la distribución nocturna de ozono fueron Carver y col. en 1967 y 1972 utilizando la técnica de ocultación de la luna. Con el paso del tiempo se fueron incorporando nuevas técnicas cada vez más sofisticadas, entre las que se pueden citar:

- Técnicas fotométricas de ocultación desde satélite (Venkateswaren y col., 1961; Fesenkov, 1967)
- Fotometría espectral midiendo las emisiones nocturnas (airglow) (Reed, 1968)
- Observaciones desde satélite de la radiación solar retro-dispersada (backscattered) (Rawcliffe y Elliot, 1966; Anderson y col., 1969).
- Observaciones desde suelo y con cohetes de sondeo de las emisiones del oxígeno molecular en $1.27 \mu\text{m}$ (Evans y Lewellyn, 1970 y 1972, López-Moreno y col., 1984, 1988).

Una de las primeras distribuciones mesosféricas globales de O_3 se obtuvo con el instrumento *Cryogenic Circular-Variable Filter Spectrometer* (Stair y col., 1974). Posteriormente siguieron otras medidas con sensores más sofisticados (Stair y col., 1985; Rawlins y col., 1993).

En las últimas décadas son varias las misiones espaciales lanzadas con el fin de intentar comprender mejor los procesos físicos que rodean al ozono. Sin embargo se hace patente la ausencia de medidas continuas y globales del ozono en la alta atmósfera. Se citan algunas de las misiones más destacadas:

SAGE II y III (Stratospheric Aerosol and Gas Experiment) fue lanzado a bordo de la plataforma espacial Earth Radiation Budget Satellite (ERBS) el 5 de octubre de 1984 y, a bordo de Meteor-3M, el 10 de diciembre del 2001. Ambos orbitaban a 650 km de altura, con una inclinación de 57° , y medían utilizando la técnica de ocultación solar. El primero disponía de siete canales centrados en 1020, 940, 525, 453, 448 y 385 nm, con una resolución vertical de 0.5 km. Mientras el canal del segundo se extendía entre 290–1030 nm, con una resolución vertical entre 0.5 y 1 km. Obtuvieron el O_3 con una precisión del 5% entre 6–85 km.

CIRRIS-1-A (Cryogenic Infrared Radiance Instrumentation for Shuttle) (Zhou y col., 1998) se lanzó a bordo del Discovery, orbitando a una altura de 260 km, en una misión que se extendió del 28 de abril al 6 de mayo de 1991. Midió tanto en condiciones diurnas como nocturnas, en el intervalo de alturas comprendido entre 60 y 100 km. El filtro usado para medir las emisiones infrarrojas del ozono engloba el intervalo espectral de 8.8–10 μm , con una resolución espectral de $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$. Los errores obtenidos en el O_3 eran del 25% en el caso diurno y del 50% en el nocturno.

HALOE (Halogen Occultation Experiment) (Russell y col., 1993) se lanzó con otros diez instrumentos a bordo del Upper Atmosphere Research Satellite (UARS), el 12 de septiembre de 1991. Utilizó la técnica de ocultación solar para medir diferentes compuestos atmosféricos, entre los que se encontraba el O_3 . La cobertura latitudinal va de los 80°S a los 80°N . Utiliza un radiómetro de banda ancha centrado en 9.6 μm para medir el O_3 , en el rango de alturas de 15 a ~ 80 km (actualmente se está intentando extender hasta los 100 km), con una resolución vertical de 2 km. Los perfiles de O_3 se obtienen con una exactitud del 6% entre 30–60 km y del 20–25% de 15–30 km y por encima de 60 km.

SSBUV (Solar Backscatter Ultraviolet) (Bhartia y col., 1995) voló ocho veces a bordo de ATLAS. Mediante observaciones en el nadir midió, en el ultravioleta, la transmitancia de la radiación solar modificada por la absorción del O_3 entre 250 y 340 nm, con 7 km de resolución vertical entre 20 y 55 km. Se utilizó durante la misión SSBUV-4 en 1992, con una cobertura latitudinal entre 30°S y 60°N , y en la SSBUV-5 durante 1993, entre 55°S y 60°N . Se obtuvieron distribuciones de O_3 con una precisión del 1–2%

y una exactitud de entre el 4–10%.

MAS (Millimeter wave Atmospheric Sounder) (Bevilacqua y col., 1996) formó parte del Atmospheric Laboratory for Applications and Science (ATLAS) de la NASA. Se lanzó en diversas misiones, del 24 de marzo al 2 de abril de 1992 con ATLAS1, del 8 al 17 de abril de 1993 con ATLAS2 y del 3 al 14 de noviembre de 1994 con ATLAS3, orbitando a 300 km de altura. Sondeó la atmósfera en el limbo entre 20 y 80 km, en condiciones diurnas, y hasta los 90 km en nocturnas. No mide las emisiones infrarrojas del ozono, sino las emisiones milimétricas de las transiciones rotacionales en 1846 GHz, obteniendo los perfiles de ozono con una resolución vertical de 3 km. La cobertura latitudinal dependía de la misión, pero englobaba de 70° en un hemisferio, hasta los 40° en el otro. Así, midió de 40°S a 70°N en ATLAS1 y 3 y de 70°S a 40°N en ATLAS2. El error total del O₃ obtenido fue del 15% por debajo de 30 km y entre 60–80 km, descendiendo al 8% entre 30–60 km.

MLS (Microwave Limb Sounder)(Barath y col., 1993) se lanzó por primera vez a bordo de UARS (Upper Atmosphere Research Satellite) el 12 de septiembre de 1992, y en una segunda misión a bordo de EOS (Earth Observing System) el 15 de julio del 2004. En esta última permaneció tomando medidas continuas 18 meses. Observó en el limbo en una órbita a una altura de 400 km, con una resolución vertical de 5 km. La cobertura latitudinal de las medidas fue, desde 34° de un hemisferio a 80° del otro, en condiciones tanto diurnas como nocturnas. Las líneas de ozono utilizadas estaban centradas en 206.13205 GHz (1.45 mm) y 184.37782 GHz (1.63 mm). La primera, usada para obtener el ozono estratosférico, y la segunda, el mesosférico (Pickett y col., 1992). El error del ozono obtenido es del 15% en todo el intervalo de alturas.

CRISTA (Cryogenic Infrared Spectrometers and Telescopes for the Atmosphere)(Offerman y col., 1999) fue lanzado a bordo de dos misiones diferentes, la ASTRONomical Shuttle PAllet Satellite (ASTRO-SPAS) en la misión STS-66 (1994) y STS-85 (1997). La órbita estaba situada a 300 km de altura con una inclinación de 57°. Dos fueron los periodos de observación, desde el 4 al 12 de noviembre de 1994 y del 8 al 16 de agosto de 1997. Obtuvo distribuciones globales del ozono mesosférico, de 50 a 95 km. El intervalo espectral cubierto fue de 4–71 μm , incluyendo el canal del ozono

en $9.6 \mu\text{m}$ ($979\text{--}1122 \text{ cm}^{-1}$). El intervalo latitudinal cubierto por ambas misiones fue, en condiciones diurnas, de 40°S – 61°N y de 18°S a 73°N para CRISTA-1 y CRISTA-2, respectivamente; mientras que en condiciones nocturnas fue de 52°S a 60°N y 73°N a 16°N . Se logró obtener el ozono con un error total del 30–40% en la alta mesosfera baja termosfera.

ATMOS (Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy) (Abrams y col., 1995) es un interferómetro de Fourier que emplea técnicas de ocultación solar para medir, en el limbo, el espectro de absorción solar al atravesar la atmósfera. Fue utilizado en las diferentes misiones de ATLAS. Se limitó a observaciones durante la salida y puesta del Sol (técnica de ocultación solar). Para obtener el ozono se utilizó el intervalo espectral de $1.8\text{--}5.2 \mu\text{m}$. Midió el ozono hasta 40–50 km, con una resolución vertical de 4–5 km. La cobertura latitudinal fue, de 55°S a 30°N con ATLAS-1, 50°S a 10°N con ATLAS-2 y 75°S a 65°N con ATLAS-3. La precisión y exactitud de las distribuciones de O_3 obtenidas son del 4 y del 10%, respectivamente.

SABER (Sounding of the Atmosphere using Broadband Emission Radiometry) (Mlynczak y col., 1998) es un radiómetro de banda ancha lanzado a bordo de la misión TIMED en diciembre del 2000. Orbita a 625 km de la Tierra, con una inclinación de 74.1° . Realiza observaciones en el limbo con diferentes canales en el cercano-medio infrarrojo, entre $1.27\mu\text{m}$ y $17\mu\text{m}$. El canal del O_3 está centrado en la emisión de $9.6 \mu\text{m}$. Barre continuamente la atmósfera, tanto en condiciones diurnas como nocturnas, con una completa cobertura latitudinal. Los perfiles de O_3 se obtienen con una exactitud del 20% entre 15–90 km y mayor del 30% entre 90–100 km.

GOMOS (Global Ozone Monitoring by Occultation of Stars) (Bertaux y col., 1991) utiliza la técnica de ocultación estelar para, mediante observaciones en el limbo, medir la absorción de la radiación procedente de una estrella al atravesar la atmósfera de la Tierra. Fue lanzado, junto con MIPAS y otros instrumentos, a bordo de ENVISAT, el 1 de marzo del 2002. Posee diferentes intervalos espectrales de observación centradas en 250, 675, 756–773, 926 y 952 nm, con dos fotómetros adicionales centrados en 470–520 nm y 650–700 nm. Mide tanto en condiciones diurnas como nocturnas, con una completa cobertura latitudinal, incluyendo los polos. El espaciado en altura entre las

medidas es de 1.7 km, y es capaz de medir desde los 10 a los 100 km. El error en el O_3 obtenido depende de la temperatura de la estrella utilizada. Para estrellas con temperaturas superiores a 7000 K los perfiles de O_3 se obtienen con una incertidumbre del 5% en todo el intervalo de alturas.

1.6 Motivación y objetivos de este trabajo

El ozono es uno de los principales emisores infrarrojos de la atmósfera terrestre y, a su vez, responsable de la estructura térmica de la estratosfera mediante la absorción de radiación en el UV. Sus bandas de absorción en esta región espectral actúan a su vez de escudo protector de dicha radiación en la superficie. Estas bandas, en sus longitudes de onda más cortas, poseen energía suficiente para dañar la estructura de ADN de los seres vivos, pudiendo producir diferentes tipos de cánceres (Nachtway y Rundel, 1982). Por este motivo es fundamental para el desarrollo de la vida en la Tierra.

En las últimas décadas, se ha incrementado considerablemente la emisión a la atmósfera de varios gases (CFCs o los denominados gases de efecto invernadero, entre otros) que tienen diversos efectos sobre la composición y estructura de la atmósfera, algunos de los cuales no se comprenden completamente todavía. Así, son necesarias medidas simultáneas y globales de las especies activas en la estratosfera y de gases que son fuentes, sumideros o reservas temporales de éstos, que nos ayuden a entender su distribución, los vínculos que los ligan y los fenómenos atmosféricos con los que se relacionan. Uno de los gases cuya distribución se ha visto modificada por los cambios atmosféricos mencionados es el ozono. Desde el descubrimiento del agujero de ozono en los años 80 (Farman y col., 1985), han sido numerosos los esfuerzos dedicados a entender el comportamiento atmosférico de dicho gas, no sólo de su distribución, sino también de su variabilidad y evolución (Russell y col., 1993; Rawlins y col., 1993; Zhou y col., 1998; Solomon, 1999; WMO, 2003). Han sido varias las misiones científicas espaciales y desde tierra, encaminadas a alcanzar dicho fin (Bhartia y col., 1995; Bevilacqua y col., 1996; Offerman y col., 1999; TOMS; OMI; SCOUT-O3).

El lanzamiento de MIPAS (Michelson Interferometer for Passive Atmosphere Sounding) (Fisher y Oelhaf, 1996) el 1 de marzo de 2002, a bordo de ENVISAT de la ESA,

constituyó un paso adelante en este sentido. MIPAS es un interferómetro de alta resolución (0.035 cm^{-1}), amplia cobertura ($14.6 \mu\text{m}$ – $4.15 \mu\text{m}$) espectral, y alta sensibilidad. Además, MIPAS ofrece una completa cobertura espacio-temporal global de la Tierra (de polo a polo y en condiciones tanto diurnas como nocturnas) de manera casi continua durante ya más de cuatro años. Estas características, hacen de MIPAS uno de los instrumentos más apropiados para el estudio del ozono.

La alta resolución y amplia cobertura espectral, permiten a MIPAS obtener medidas continuas, simultáneas y globales no sólo de O_3 , sino también de varios CFCs, H_2O , CH_4 , así como de familias de especies como la NO_y (principalmente NO , NO_2 , HNO_3 y N_2O_5) esto es, de prácticamente todos los componentes que intervienen en la química del O_3 . La evolución temporal de estos compuestos difiere entre la Antártida y el Ártico (como ejemplo sirvan especies como el O_3 , ClONO_2 y HNO_3). En este sentido MIPAS aporta medidas continuas en ambos polos (en diferentes condiciones estacionales), que ayudan a caracterizar los procesos químicos que tienen lugar en cada uno, así como su comportamiento y variabilidad en más detalle. Todos estos aspectos están ayudando a profundizar en el conocimiento de los procesos fotoquímicos y dinámicos que tiene lugar en la estratosfera a escala global, muchos de los cuales afectan al O_3 .

La alta resolución espectral de MIPAS es una ventaja respecto a instrumentos anteriores, que permite obtener el ozono con gran precisión. Así, con el uso de microventanas (Echle y col., 2000), pequeños intervalos espectrales usados en la inversión del ozono, permite: 1) evitar en gran medida la contribución radiativa de otras especies “contaminantes”; 2) usar sólo las bandas fundamentales de O_3 , lo que reduce de forma substancial los errores debidos a las incertidumbres en los parámetros de no-ETL; y 3) evitar la presencia de líneas ópticamente espesas que introduzcan grandes errores sistemáticos en los resultados, debidos fundamentalmente al error en la determinación de la temperatura. Allí donde no es posible evitar la contaminación de otras especies, se utilizan las concentraciones de dichos contaminantes derivadas de las mismas medidas de MIPAS, lo que constituye otra gran ventaja, pues se evita usar datos climatológicos. Así, con MIPAS se obtiene el ozono con una incertidumbre del 5–10% en la estratosfera y baja mesosfera y, de cerca del 20–30% en la alta mesosfera.

Una ventana espectral comúnmente utilizada para medir el ozono con radiómetros de banda ancha es la de $10 \mu\text{m}$. Las emisiones de las bandas vibracionales de O_3 en esta región se encuentran en condiciones de no-ETL en la mesosfera, a partir de los $\sim 60 \text{ km}$, por lo que es necesario un tratamiento del no-ETL para obtener su concentración con precisión. Los principales parámetros que controlan las poblaciones de los niveles vibracionales del ozono, como son, la distribución naciente resultante tras la recombinación y las tasas de desactivación colisional, no se conocen bien. Existe un casi completo desconocimiento sobre el primero, y las tasas de desactivación colisional sólo se han podido medir para niveles con $v_i=1$ (Menard y col., 1992). Mejorar nuestro conocimiento acerca de los parámetros de no-ETL del ozono ayudará pues a obtener concentraciones de O_3 más precisas.

Así, para radiómetros de banda ancha, el canal en $10 \mu\text{m}$ engloba la emisión, no sólo de las bandas fundamentales (v_1 y v_3), sino también la de bandas “calientes” de O_3 . Por ejemplo, el instrumento SABER ha de incluir más de 20 bandas vibracionales del ozono en su canal de $10 \mu\text{m}$, lo que requiere, para obtener el ozono con un error inferior del 20% en la estratosfera y 30% en la mesosfera, mejorar nuestro conocimiento en los parámetros de no-ETL (Mlynczak y Zhou, 1998).

MIPAS mide también en la región de $4.8 \mu\text{m}$ donde los niveles vibracionales del O_3 emiten en las bandas combinadas (v_1, v_2) y (v_1, v_3). La alta sensibilidad de MIPAS permite medir la radiancia procedente de niveles muy energéticos (poco poblados), hasta el equivalente a 3 cuantos v_3 , p.e. (102). Así, una vez obtenido el ozono desde la estratosfera hasta la baja termosfera de la región de $14.8 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$, las emisiones en $4.8 \mu\text{m}$ son de especial importancia para mejorar nuestro conocimiento sobre los procesos de no-ETL que gobiernan las emisiones infrarrojas del O_3 , principalmente la distribución naciente y las tasas de desactivación colisional.

Así, los objetivos que se han marcado en esta memoria son:

- Invertir y caracterizar, a partir de las medidas de las emisiones infrarrojas del O_3 en $14.8 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$ proporcionadas por MIPAS, la concentración de ozono desde la estratosfera hasta la mesosfera, de polo a polo y en condiciones tanto diurnas como nocturnas.

- Validar las distribuciones de ozono obtenidas con MIPAS con medidas independientes de otros instrumentos.
- Comparar las distribuciones globales de ozono medidas por MIPAS con las predichas por modelos 2D y 3D. Esta comparación nos ayudará a mejorar nuestro conocimiento sobre los procesos químicos y dinámicos que ocurren en la estratosfera y mesosfera terrestre. De especial importancia es el estudio de la zona de transición día-noche en las regiones polares, la variabilidad tanto diurna como estacional de su concentración, la circulación de Brewer-Dobson, y procesos dinámicos en la mesosfera relacionados con las ondas de marea y los efectos de la circulación meridional en el polo de invierno.
- Utilizando las medidas de MIPAS en otros intervalos espectrales (fundamentalmente $4.8 \mu\text{m}$) en los que MIPAS es sensible a ciertas bandas “calientes” de O_3 , inferir información acerca de los parámetros de no-ETL (distribución naciente de estados vibracionales tras la recombinación y tasas de desexcitación colisionales), que afectan a las poblaciones de los niveles vibracionales del O_3 .

Capítulo 2

Medidas de MIPAS

A lo largo de este capítulo se describen las principales características del instrumento MIPAS lanzado a bordo de ENVISAT, de la ESA, el 1 de marzo de 2002. Se comienza con la exposición de los principales objetivos científicos. Después se describen las características del instrumento, tipo, detectores, intervalos espectrales cubiertos, sensibilidad, entre otras muchas, así como las relativas a su modo de operación (tipo de órbita, cobertura espacio-temporal o sus distintos modos de observación). Se describe también el procesado de los datos de MIPAS desde su recepción en la estación de Kiruna (nivel 0), pasando por su caracterización espectral y geográfica (nivel-1b), hasta la obtención de los perfiles verticales de los diferentes constituyentes atmosféricos (nivel 2).

2.1 Objetivos científicos

MIPAS, Michelson Interferometer for Passive Atmosphere Sounding, es un interferómetro de alta resolución espectral (0.035 cm^{-1} , en el espectro no apodizado y 0.05 cm^{-1} , en el apodizado) para el sondeo remoto (teledetección) de la atmósfera de la Tierra (Fisher y Oelhaf, 1996). Fue lanzado con éxito el 1 de marzo de 2002, a bordo del satélite ENVISAT de la ESA (ver figura 2.1). MIPAS ha estado proporcionando medidas, de manera continuada, entre septiembre de 2002 y marzo de 2004 en el modo de alta resolución espectral. A partir de ese momento, diferentes problemas en el interferómetro han provocado que se tenga que reducir la resolución espectral hasta el 41%, modo en el que continúa operando hasta la fecha aunque solo al 35% de su capacidad.

Tres son los pilares básicos sobre los que se asientan los objetivos científicos en los que se basó el diseño de MIPAS:

- Química atmosférica: es necesario un mejor entendimiento de los procesos fotoquímicos que controlan la distribución de los principales gases que rigen el comportamiento de la media atmósfera, en particular el ozono y los compuestos

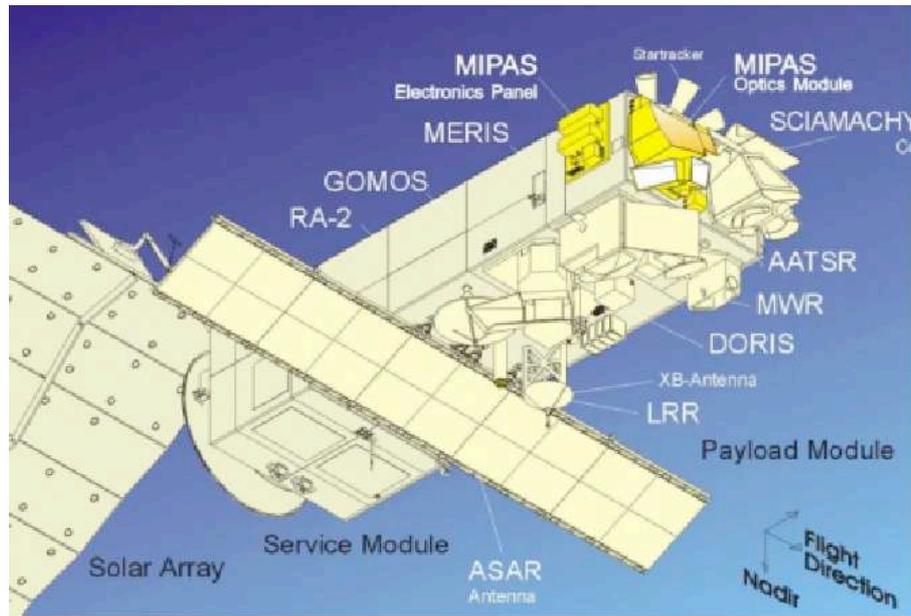


Fig. 2.1 Satélite ENVISAT y localización de MIPAS dentro del mismo.

químicos que controlan su abundancia.

- Climatología: es necesario un mejor entendimiento del comportamiento de especies cuyas variaciones temporales producen cambios en el transporte radiativo y que pueden afectar al clima.
- Meteorología: estudiando la influencia de los procesos dinámicos y radiativos que tienen lugar en la alta troposfera-baja estratosfera en otras regiones de la atmósfera, intentando inferir los vínculos que los unen.

Buscando la completa cobertura de estos objetivos científicos se decidió construir un interferómetro centrado en el infrarrojo medio orbitando sobre una plataforma espacial, en una órbita heliosíncrona, con observaciones en el limbo. Las ventajas en la elección del infrarrojo medio, como intervalo espectral en el que se centran las medidas, sobre otras regiones espectrales (visible o ultravioleta) son varias:

- Es en este intervalo espectral en el que tienen lugar las emisiones de la mayoría de las moléculas atmosféricas, entre ellas, aquellas que ayudan a dar respuesta a algunos de los objetivos científicos planteados (familia del NO_y , H_2O , O_3 ,

CO₂ entre otros).

- La señal atmosférica en este intervalo espectral suele ser mayor que la recibida en otros. El máximo de la función de Planck a 250 K (condiciones atmosféricas) se localiza en torno a 11 μm .
- Los interferómetros trabajando en el infrarrojo medio son de un tamaño mucho más reducido que los que operan en otros intervalos espectrales (el tamaño viene dictaminado por el límite de difracción y por la resolución espectral requerida, que depende de la distancia máxima entre los espejos que producen el interferograma).
- Los procesos de calibración del instrumento son mucho más accesibles mediante la observación al fondo de cielo (medidas frías) o a cuerpos negros (medidas calientes).

Retomando los objetivos científicos de MIPAS, se describen cuáles son las preguntas abiertas relativas a los mismos y en qué sentido MIPAS contribuye a resolverlas.

En las últimas décadas se ha incrementado considerablemente la emisión a la atmósfera de varios gases (CFCs o los denominados gases de efecto invernadero, entre otros) que tienen diversos efectos sobre la composición y estructura de la atmósfera, algunos de los cuales no se comprenden completamente todavía. Así, son necesarias medidas simultáneas y globales de las especies activas en la estratosfera y de gases que son fuentes, sumideros o reservas temporales de éstos, que nos ayuden a entender su distribución, los vínculos que los ligan y los fenómenos atmosféricos con los que se relacionan. En ese sentido MIPAS aporta medidas continuas, simultáneas y globales de varios CFCs, H₂O, CH₄, O₃, así como de familias de especies como la NO_y (principalmente NO, NO₂, HNO₃ y N₂O₅). La evolución temporal de estos compuestos difiere entre la Antártida y el Ártico (como ejemplo sirvan especies como el O₃, ClONO₂ y HNO₃). En este sentido MIPAS aporta medidas continuas en ambos polos (en diferentes condiciones estacionales), que ayudan a caracterizar los procesos químicos que tienen lugar en cada uno, así como su comportamiento y variabilidad en más detalle. Todos estos aspectos ayudarán a profundizar en el conocimiento de los procesos fotoquímicos y dinámicos que tiene lugar en la estratosfera a escala global.

Para cubrir muchos de los objetivos planteados resulta fundamental el estudio de los procesos dinámicos, pues el comportamiento de la mayoría de las especies citadas se explica mediante la interconexión entre procesos radiativos, químicos y dinámicos. La circulación de Brewer-Dobson es comúnmente aceptada y utilizada para explicar la distribución de ciertos gases en la estratosfera (O_3 y CH_4 , como claros ejemplos) (Brewer, 1949; Baldwin y col., 2001). Sin embargo, existen ciertos interrogantes relativos a este patrón de circulación en lo referente al origen de sus variaciones y ritmos de transporte alrededor de la tropopausa (McIntyre, 1999). En este sentido, las medidas de MIPAS de la temperatura, O_3 y H_2O , para inferir circulaciones adiabáticas mediante el estudio del calentamiento neto adiabático son de gran relevancia (Solomon y col., 1986). Un aspecto importante es la interconexión troposfera-estratosfera (Holton y col., 1995). En ese sentido, y gracias a su resolución vertical, MIPAS aporta medidas de un gran número de especies (H_2O , CH_4 , N_2O y CFCs) cuyos gradientes verticales cambian rápidamente alrededor de la tropopausa. Las perturbaciones de dichos gradientes son indicativas de los movimientos verticales. Así, se dispone de medidas de los gases anteriores cuyo origen está en la troposfera y de otros, como el O_3 y HNO_3 , cuyo máximo de distribución está en la estratosfera. Las interconexiones entre ambos grupos, ayudará a comprender el intercambio troposfera-estratosfera.

De especial interés son las regiones polares, las regiones menos entendidas hasta la fecha y sobre las que se ciernen diversos interrogantes relativos a los patrones de circulación. En el interior de la región polar nocturna se observan fuertes corrientes descendentes, desde la alta estratosfera-baja mesosfera a la baja estratosfera-troposfera durante el comienzo de la estación invernal (Siskind, 2000). MIPAS aporta en ese sentido medidas continuas de especies con largo tiempo de vida medio fotoquímico en estas regiones (CH_4 , N_2O y CO), cuyo comportamiento queda determinado por el transporte (Mahlman y col., 1984). La comparación de las medidas tomadas por MIPAS, con las predicciones realizadas por modelos de circulación general sobre su comportamiento y evolución temporal ayudarán a avanzar en el conocimiento sobre los patrones de circulación en las regiones polares.

En lo relativo a climatología son necesarias medidas globales y continuas. De esta

manera se estudia el comportamiento a escalas temporales más extensas (del orden de meses o años) de los distintos constituyentes atmosféricos en la troposfera y estratosfera, ligados con los cambios climáticos. El clima está determinado, fundamentalmente, por los patrones de circulación, la temperatura y la distribución de nubes y vapor de agua. A su vez, estos factores están controlados por la composición atmosférica de las capas cercanas a la superficie. MIPAS aporta medidas que permiten estudiar la variación anual de especies y, familias de especies como la Cl_y , HO_y y NO_y causantes de las variaciones anuales de ozono (Callis y col., (1986); Crutzen y Arnold (1986)) y, en parte, de la climatología. En este sentido MIPAS también aporta medidas de la distribución, estructura y composición de las nubes, incluidas las PSCs, que permitirán estudiar la química heterogénea, fundamental en los procesos de destrucción de ozono.

Reseñar también que, debido a la alta sensibilidad de MIPAS, se podrá medir la emisión de gases hasta la mesosfera–baja termosfera, aportando información fundamental de: temperatura, balance energético, química y dinámica de estas regiones. En este sentido, especialmente importantes son las medidas de H_2O , CH_4 , CO , CO_2 , O_3 y NO que MIPAS aporta desde la estratosfera hasta la mesosfera baja termosfera. A partir de las emisiones del CO_2 en 15 y 4.3 μm y del NO en 5.3 μm se determina el enfriamiento radiativo de la alta atmósfera (Funke y López-Puertas, 2000).

Los fenómenos dinámicos (los efectos de la circulación meridional en la región polar durante el invierno o, los fenómenos de marea en la mesosfera diurna) se estudian a partir de las distribuciones de gases traza como el CO , H_2O y NO_x , en estas regiones superiores.

Para obtener las concentraciones de estos compuestos, sin embargo, los datos de alta atmósfera requieren el tratamiento preciso del no-ETL. La alta sensibilidad de MIPAS, unida a su gran resolución espectral, permiten discernir la contribución de las diferentes especies e incluso de diferentes bandas de una misma especie, de gran utilidad para el estudio de la alta atmósfera y los procesos de no-ETL.

2.2 El interferómetro MIPAS

Comparado con otros tipos de interferómetros MIPAS posee, por su diseño, algunas ventajas: 1) ofrece una mejor resolución espectral en el infrarrojo, 2) posee muchas ventajas a la hora de la calibración radiométrica, y 3) debido a que no es un interferómetro de rendija no limita la entrada de la señal, por lo que ofrece una mayor sensibilidad y un campo de visión más amplio.

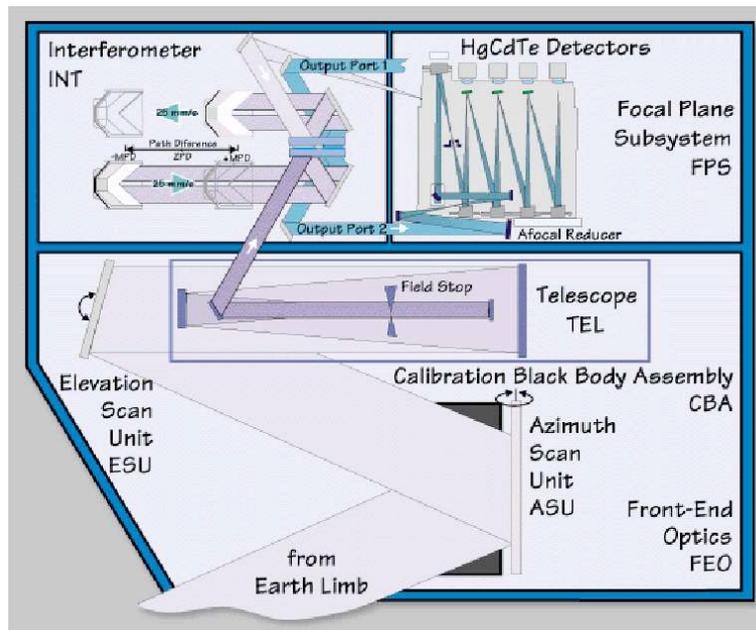


Fig. 2.2 Esquema del interferómetro MIPAS.

La radiación procedente de la atmósfera es recogida por MIPAS mediante un telescopio de entrada (ver figura 2.2). Un colimador, colima la señal y la dirige a uno de los puertos de entrada del interferómetro. En su interior, el haz de radiación colimado se divide en dos partes iguales mediante un espejo. El 50% de la señal es reflejada y el otro 50% transmitida. Estos dos haces son redirigidos a unos retro-reflectores que reflejan la señal de nuevo al espejo divisor donde son recombinados. Se produce una nueva división de la señal recombinada en dos fracciones que son reconducidas a los puertos de salida donde son medidas por los detectores infrarrojos (ver figura 2.3).

Si la distancia entre los retro-reflectores varía, también lo hace el camino óptico

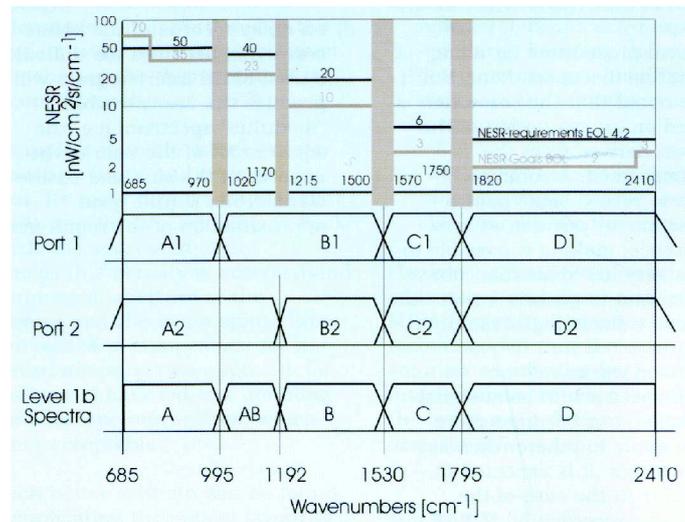


Fig. 2.3 Sensibilidad radiométrica e identificación de los intervalos espectrales cubiertos por los detectores (los números 1 y 2 indican los puertos de salida). En la parte inferior se observa la cobertura espectral de los filtros o bandas de MIPAS.

recorrido por el haz reflejado y transmitido y el patrón de interferencia cambia, generando un patrón de interferencia con máximos y mínimos en caso de tener interferencia constructiva o destructiva, respectivamente.

Los patrones de interferencia que se generan dependen, no sólo de la distancia del camino óptico de los haces reflejados y transmitidos (distancia entre los retroreflectores) sino también, de la longitud de onda y de la intensidad de la radiación medida. Por lo que el interferograma contiene información de la distribución espectral de la energía de la radiación colectada por el telescopio. Dicha información es recuperada sin más que aplicar la transformada inversa de Fourier al interferograma.

Para que la señal que sale del retro-reflector no se mezcle con la que entra, se utilizan dos puertos de salida donde se sitúan los detectores. Éstos son de mercurio-cadmio-telurio y deben ser mantenidos a una temperatura de 70 K para lograr su máxima sensibilidad. A su vez, para reducir al máximo la emisión térmica del módulo óptico, todo éste se mantiene a la temperatura más baja posible, en el caso de MIPAS a 210 K.

La resolución espectral queda determinada por la distancia máxima entre los retroreflectores, que en el caso de MIPAS es de 20 cm, determinando una resolución espectral de 0.035 cm^{-1} en el espectro no apodizado.

2.3 Procesado de los datos

Los datos del nivel 0 lo constituyen los interferogramas tomados por MIPAS y, enviados por ENVISAT, a la estación de KIRUNA (PDHS-K). Estos interferogramas son convertidos a formato digital mediante un conversor analógico-digital (ADC) a bordo del satélite antes de ser enviados a Tierra. El objetivo de este pre-procesado de los interferogramas es poder reducir la cantidad de datos para transmitirlos a Tierra, de 8Mbits/s sin pre-procesar, a menos de 550 kbits/s en formato digital. Una vez en formato digital se produce el filtrado numérico de los mismos (intentado detectar y eliminar el efecto de los rayos cósmicos entre otros).

Los detectores de menores longitudes de onda muestran claras no-linealidades en sus funciones respuesta. Estos canales son de especial importancia, pues a partir de sus medidas se obtienen la temperatura y presión. Por este motivo resulta fundamental la corrección de las no linealidades en las respuestas de los diferentes detectores utilizados. Esta corrección está basada en el estudio de las funciones de respuesta de los detectores. Para determinarlas se utilizan los valores máximos y mínimos de los interferogramas, con el fin de caracterizar la posición correcta de la curva de la función de respuesta de cada detector. Así se obtienen los coeficientes del ajuste polinómico con el que se escalan los interferogramas: $k = 1 + d_0 F + d_1 F^2 + d_2 F^3 + d_3 F^4$, donde k es la emisión de un cuerpo negro a una temperatura conocida, F es la señal medida en cada detector y d_i los coeficientes que se obtienen del ajuste polinómico. Las no-linealidades quedan caracterizadas mediante la medida de varios cuerpos negros a diferentes temperaturas (229.7, 234.9, 239.6 y 246.4 K). Los errores radiométricos asociados a las no-linealidades de los detectores son mayores a temperaturas más bajas y son del orden del 3% (Birk y Wegner, 2005).

A éstos pasos siguen la calibración radiométrica y espectroscópica de los espectros, así como caracterizarlos geográficamente. Se obtienen así los datos del nivel-1b. El siguiente paso en la cadena de procesado es la obtención de los perfiles individuales de los diferentes constituyentes atmosféricos, nivel 2. La calidad con la que se obtienen los resultados en este nivel depende de la precisión y consistencia de los espectros en el

nivel-1b.

La calibración espectroscópica consiste en la asignación de una frecuencia a cada punto de medida. Se realiza comparando la posición (en el espectro) medida de ciertas líneas atmosféricas, con su posición teórica (bien conocida). Algunas de las líneas espectrales utilizadas en la calibración espectroscópica son: las líneas del O_3 situadas en 802.5074 cm^{-1} , 1125.2085 cm^{-1} y las líneas del H_2O situadas en 1409.9686 cm^{-1} , 1672.475 cm^{-1} y 1966.2615 cm^{-1} .

La calibración radiométrica se realiza en dos pasos:

- 1) Determinación del nivel cero del instrumento (el denominado “offset”): es lo que constituye la “medida fría”. Así denominado porque se determina a partir de la medida del fondo de cielo con el instrumento. De esta manera se determina la emisión propia del instrumento. Las medidas del fondo de cielo se toman con una frecuencia de una cada cuatro barridos completos en altura. Se realizan en un modo de baja resolución espectral (10 veces inferior a la nominal), con lo que cada medida supone tan sólo 0.4 s.
- 2) Determinación del nivel de ganancia (“Gain calibration”): es lo que constituye la medida “caliente”. Consiste en la medida de la emisión de un cuerpo negro situado en el interior del instrumento a una temperatura controlada (250 K). Se realiza una vez a la semana. Al igual que en el caso anterior se realiza en un modo de baja resolución espectral y así, el tiempo estimado en tomar dicha medida es de tan solo 0.4 s.

Los procesos que causan desviaciones en las características esperadas (diseñadas) de los espectros en el nivel-1b son numerosos. Por ejemplo, desalineaciones en la óptica del instrumento, difracción, entre otros. Por ello se han realizado numerosos estudios de calibración y validación de los citados datos (Nett y col., 2002; Kiefer y col., 2002 entre otros). Dichos estudios muestran que los errores radiométricos no sobrepasan los límites pre-establecidos, del orden del 5% para las longitudes de onda menores de 1500 cm^{-1} y entre el 2-3% hasta los 2410 cm^{-1} (Birk y Wagner, 2002).

Uno de los aspectos importantes a la hora de modelar los espectros medidos es

la determinación de la función de línea instrumental (ILS), es decir, la respuesta del interferómetro a una señal monocromática. La ILS varía con la longitud de onda y determina la resolución espectral del instrumento (medida de la anchura a media altura de dicha función de línea instrumental). En el caso de un interferómetro ideal dicha respuesta es una función *sinc*. Sin embargo, desalineaciones en la óptica del instrumento, o entre el instrumento y la plataforma espacial sobre la que éste se asienta pueden causar distorsiones a este comportamiento. Así pues, la ILS es la función con la que el espectro atmosférico tiene que ser convolucionado para proporcionar el espectro observado por el instrumento.

La ILS de MIPAS se midió de manera precisa antes de su lanzamiento (respuesta del interferómetro a un pulso delta). Con estos datos se constuyó un modelo detallado que describe la función de línea instrumental (BOMEM Inc., 1992 y 1997). Sin embargo, esta función se viene validando regularmente en vuelo y se utilizan para ello líneas atmosféricas fuertes (con una relación señal ruido entre 10 y 30) pero no saturadas, que no estén influenciadas por líneas vecinas (dentro de un intervalo de 0.5 cm^{-1} alrededor del pico de la línea) en el intervalo de alturas de 40–50 km. La ILS se modela con un conjunto de parámetros fijos y dos parámetros ajustables. Normalmente para su inversión se utilizan entre una y dos líneas por filtro (líneas pertenecientes a las bandas láser del CO_2 , líneas de CO o N_2O). Mediante el modelo de cálculo directo se convolucionan la forma de la línea atmosférica simulada con la ILS a validar (proporcionada por el modelo existente). Se realiza un proceso iterativo minimizando por mínimos cuadrados las diferencias entre la línea atmosférica medida y modelada para cada punto espectral. Este proceso se realiza una vez el espectro está calibrado espectral y radiométricamente, de manera que la ILS está libre de otras fuentes de errores.

Cuando se trata de observaciones en el limbo, como es el caso de MIPAS, la determinación de la altura de apuntado que corresponde al punto tangente de observación es de crucial importancia. La calibración en la altura de apuntado se lleva a cabo mediante la observación, en las longitudes de onda del filtro D, del movimiento de una estrella a lo largo del campo de visión del instrumento. Para llevar a cabo esta calibración el instrumento se usa como un “interferómetro pasivo”, es decir, los retro-reflectores se

mantienen fijos a la distancia máxima mientras la estrella atraviesa el campo de visión del instrumento. La calibración del apuntado de MIPAS se obtiene correlacionando el tiempo que tarda la estrella en cruzar el campo de visión con el estimado a partir de la información orbital aportada por los sistemas de control de ENVISAT.

Las contribuciones al error en el apuntado del instrumento pueden provenir: del propio instrumento, de un desalineado del espejo azimutal y el de elevación, de un desalineado entre la plataforma y el instrumento, o de variaciones en la altura orbital de la plataforma. Por este motivo, dicha calibración en la línea de visión de MIPAS se lleva a cabo una vez cada mes. Diferentes estudios al comienzo de la misión mostraban una desviación entre la altura tangente estimada y real de más de 3 km (Clarmann y col., 2003b). Sin embargo, y gracias a una modificación en el sistema de apuntado de MIPAS, dicha incertidumbre se logró reducir a unos 900 m (Ridolfi, 2005; Raspollini y col., 2005).

Tabla 2.1 Características de los cinco filtros de MIPAS, intervalo espectral, valores de ruido apodizados (en $\text{nW}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$) y gases que absorben o emiten en cada uno de ellos.

Banda	Intervalo espectral (cm^{-1})	Ruido	Principales emisores o absorbentes
A	685-970	30	CO_2 , O_3 , CFC11, CFC12, CFC22, HNO_3 ClONO ₂ , HNO_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , CCl_4 OCS, SF_6 , aerosoles
AB	1020-1170	24	O_3 , N_2O , CFC12, aerosoles
B	1215-1500	12	N_2O , H_2O , CH_4 , HNO_3 , N_2O_5 , ClONO ₂ CF_4 , COF_2 , HCN
C	1570-1750	4	H_2O , NO_2 , O_3 , HNO_3 , NO
D	1820-2410	4	CO_2 , CO, NO, O_3 , N_2O , OH, NO^+ H_2O , OCS, COF_2

2.4 Cobertura espectral

El intervalo espectral cubierto por MIPAS es de 14.6–4.15 μm dividido en cinco filtros o bandas (ver tabla 2.1 y Fig. 2.5), cuya señal es colectada por varios detectores para lograr la máxima sensibilidad en todo el intervalo de longitudes de onda.

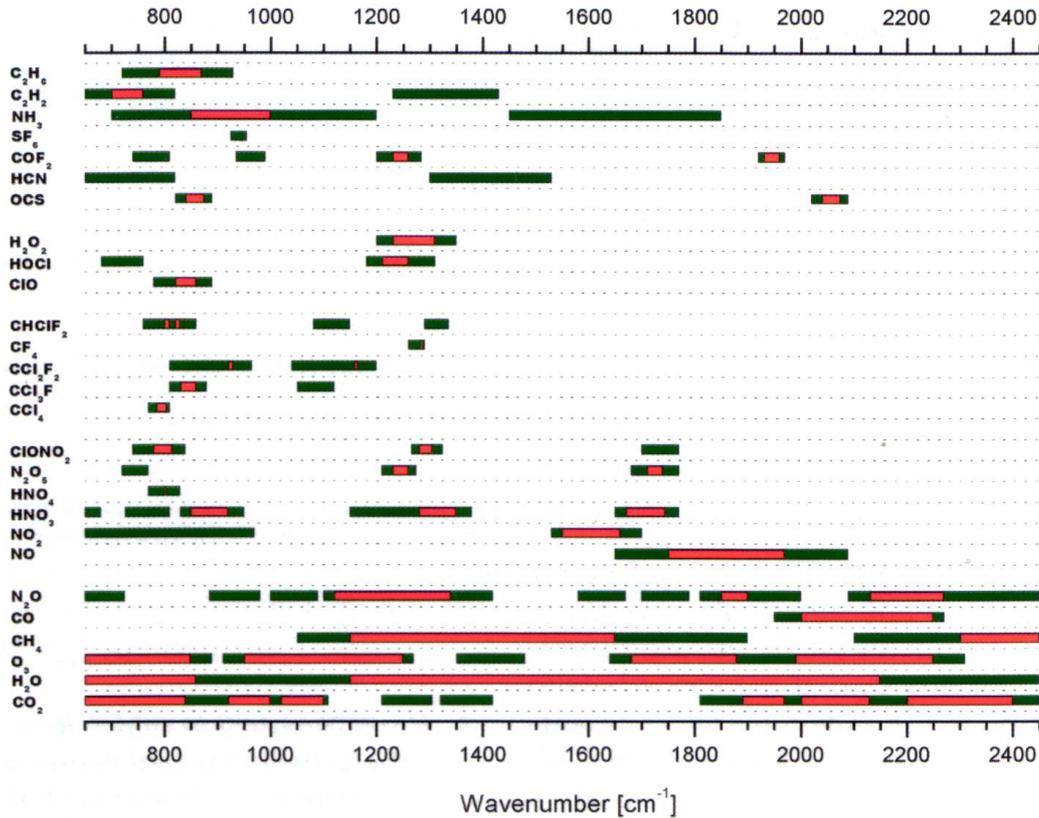


Fig. 2.4 Esquema de los intervalos espectrales en los que contribuyen los diferentes constituyentes atmosféricos en la región cubierta por MIPAS. En rojo se representan los más importantes para poder cubrir los objetivos científicos de MIPAS.

El límite inferior de su cobertura espectral, 685 cm^{-1} ó $14.6\mu\text{m}$, se estableció con el objetivo de inferir, de manera precisa, la temperatura a partir de las emisiones del CO_2 en $15\mu\text{m}$. El límite superior, 2410 cm^{-1} ó $4.15\mu\text{m}$, viene determinado por la baja sensibilidad en longitudes de onda mayores y está ligado al objetivo científico de cubrir la emisión del CO_2 en $4.3\mu\text{m}$, de especial importancia a la hora de determinar el balance energético en la media-alta atmósfera.

La división en bandas o filtros se basa en intentar mantener la mejor sensibilidad en

las regiones espectrales de mayor interés científico, al tiempo que conservar la mayor cobertura espectral posible (ver figura 2.4). La señal se mide utilizando cuatro detectores en cada uno de los dos puertos de salida (ver figura 2.2) que cubren los cinco filtros de MIPAS (dos en el filtro A, uno en AB, uno en B, dos en el filtro C y dos en el D), con información redundante en algunos de los detectores garantizando las medidas (en las regiones de mayor interés científico).

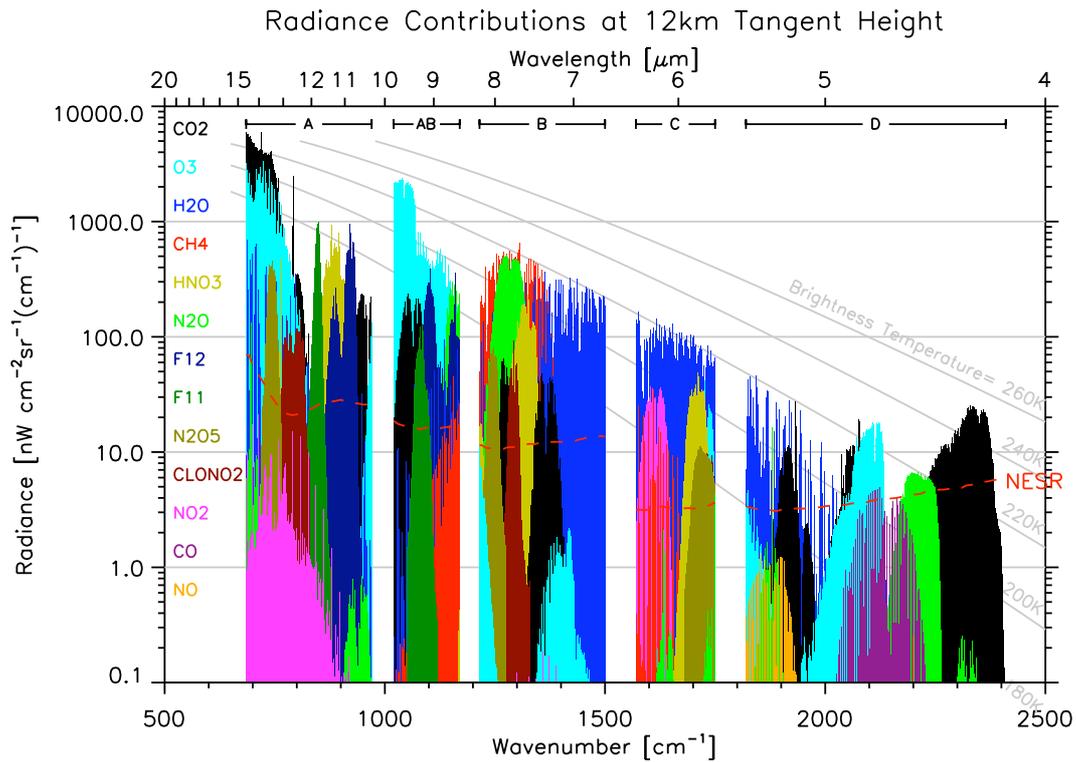


Fig. 2.5 Contribución de los diferentes constituyentes atmosféricos dentro de los filtros de MIPAS a una altura tangente de 12 km. En línea roja se representan los niveles de ruido de MIPAS.

El ruido espectral equivalente en la radiancia (NESR) (en el espectro apodizado) varía desde los 30 nW/(cm² sr cm⁻¹) para las longitudes de onda mayores (14 μm), hasta los 4 nW/(cm² sr cm⁻¹) en longitudes de onda menores (4 μm).

2.5 Cobertura espacio-temporal y modos de observación

Envisat gira en torno a la Tierra en una órbita polar heliosíncrona a una altura de ~800 km con una inclinación de 98.54°, pasando por el ecuador en la parte descendente

de la trayectoria (N-S) a las 10.00 a.m. (hora local). Las órbitas tienen un ciclo de repetición de 35 días, con un periodo orbital de 100.6 minutos esto es, alrededor de 14 órbitas diarias.

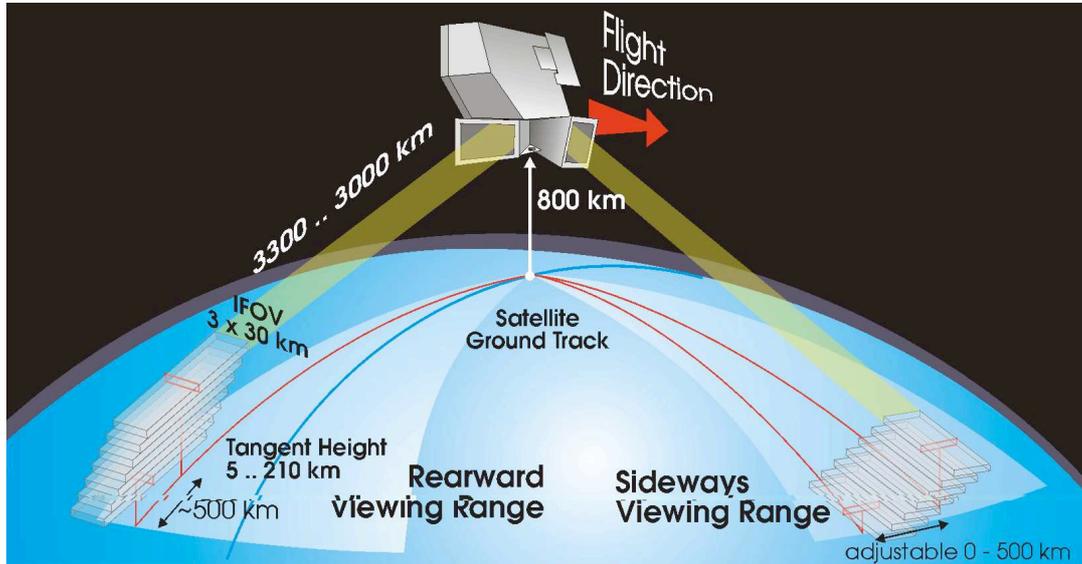


Fig. 2.6 Representación de la geometría de observación de MIPAS.

A lo largo de una órbita completa del instrumento el espejo de elevación le permite, mediante la observación en el limbo (ver figura 2.6), barrer en altura una determinada parte de la atmósfera. Durante dicho barrido, MIPAS es capaz de realizar correcciones para tener en cuenta posibles variaciones en la altura orbital del instrumento o la forma del geoide terrestre. El campo de visión del instrumento es de 30 km en la dirección horizontal y 3 km en la vertical.

El espaciado vertical de las medidas varía entre 1 km del modo de alta resolución, hasta los 3 km en el modo nominal. El espejo azimutal y las características de la órbita del satélite le permiten lograr la orientación, tanto en latitud como en longitud, de la parte de la atmósfera que se desea observar. Así, la estrategia seguida consiste, para una determinada localización geográfica, en fijar el espejo azimutal y variar el espejo de elevación para lograr el barrido en altura. MIPAS, en su modo nominal de observación (6–68 km), toma alrededor de 72 perfiles (del orden de 1000/día) registrados a 17 alturas en 85 s (4.5 s/espectro) (ver figura 2.7).

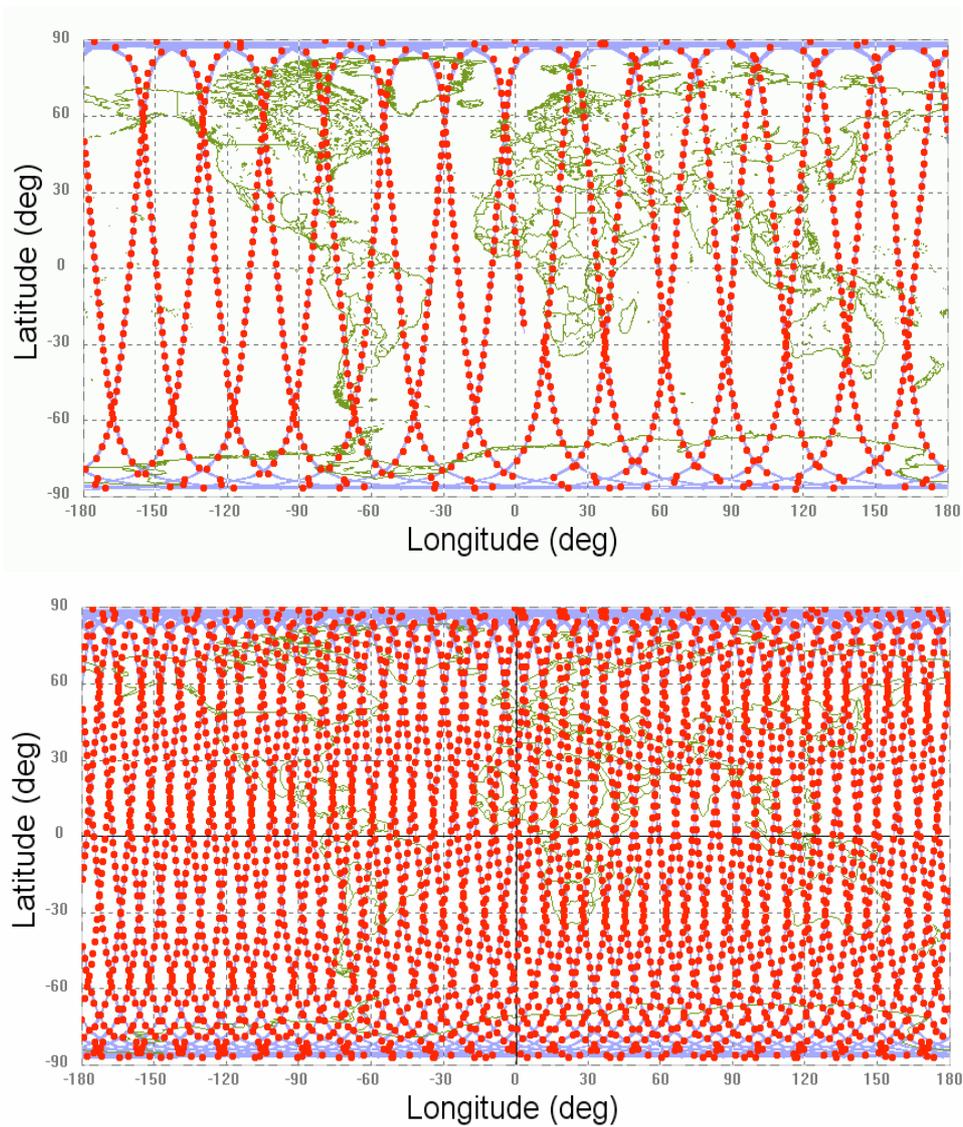


Fig. 2.7 Cobertura espacial de MIPAS en uno (panel superior) y tres días (panel inferior). Con los puntos rojos se representan los puntos de barrido de MIPAS.

Otra de las innovaciones que introduce MIPAS es que posee una cobertura espacio-temporal completa de la Tierra (ver figura 2.7), de polo a polo y a lo largo de todo el día (incluyendo la región nocturna polar), lo que permite estudiar la variabilidad espacio-temporal de los diferentes compuestos. En particular, a partir de la observación en los cinco filtros del instrumento, y de modo operacional, se obtienen perfiles de presión y temperatura, O_3 , H_2O , CH_4 , N_2O , HNO_3 y NO_2 , aunque como se puede ver en la

tabla 2.1 y figura 2.5, los diferentes filtros de MIPAS contienen información de muchos otros constituyentes atmosféricos (C_2H_2 , C_2H_6 , CO , NO^+ , SF_6 , HNO_4 , CCl_4 , $ClONO_2$, CFCs, aerosoles, entre otras especies).

Para cubrir todos los objetivos científicos, MIPAS utiliza varios modos de observación. Cada uno de ellos está ideado para cubrir un objetivo científico específico y poseen diferente cobertura y resolución espaciales, tanto vertical como horizontal (ver tabla 2.2).

Tabla 2.2 Características de los diferentes modos de observación de MIPAS. Cada modo puede estar subdividido en otros sub-modos (no incluidos en la tabla), centrados en diferentes regiones atmosféricas que contribuyan, con sus objetivos científicos específicos, al objetivo global del modo.

Modo de observación	Objetivo científico	Cobertura altura (km)	Espaciado ver. (km)	Espaciado horiz. (km)
Nominal	Química y dinámica estratosférica	6–68	3–8	530
Invierno polar	Química y dinámica en los polos	8–5	2–10	450
Interacción troposfera-estratosfera	Química troposférica e interacción troposfera-estratosfera	5–40	1.5–10	400
Alta atmósfera	Química y dinámica de la alta atmósfera, No-ETL	20–160	3–8	800
Dinámica	Procesos dinámicos a pequeña escala en la media atmósfera	8–50	3–8	500
Variaciones diurnas	Variaciones diurnas cerca del terminator	15–60	3	100

Son cuatro las escalas temporales de especial importancia cubiertas por MIPAS mediante sus diferentes modos: 1) escalas diurnas, 2) las que describen la química heterogénea (del orden de horas o días), 3) las variaciones estacionales, y 4) evoluciones temporales a mayor escala. Las de escala diurna son de especial importancia para los procesos de validación de las teorías fotoquímicas. Las variaciones estacionales proveen información de los procesos atmosféricos dinámicos, químicos y radiativos que se utilizan para validar los modelos de circulación general. Por otra parte, la cobertura a mayor escala temporal proporciona información sobre los cambios globales aunque son difíciles de garantizar debido a la degradación del instrumento con el paso del tiempo. Sin embargo, MIPAS ha permanecido tomando medidas de manera continuada entre septiembre de 2002 y marzo de 2004, en su modo nominal de resolución espectral y desde entonces, reduciendo la misma hasta el 41% y sólo al 35% de su capacidad.

Capítulo 3

Inversión de las medidas de MIPAS

En este capítulo se presentan los fundamentos teóricos tanto de la ecuación de transporte radiativo (ETR), como del problema de inversión. Tras ésto, se describe la metodología seguida para resolver ambos problemas en el tratamiento de los datos de alta atmósfera proporcionados por MIPAS. La inversión de O_3 se realiza en dos pasos: 1) inversión en ETL por debajo de 46 km y, 2) inversión en condiciones de no-ETL por encima de 46 km. Se describen ambos esquemas de inversión, junto con: 1) el modelo de transporte radiativo, KOPRA, utilizado para simular las radiancias y calcular sus derivadas respecto al parámetro a invertir; 2) el código de inversión propiamente dicho, RCP y 3) el modelo de no-ETL, GRANADA, utilizado para calcular las poblaciones de los niveles vibracionales del O_3 en no-ETL. Asimismo, se especifican los valores de regularización, la información *a priori* y las matrices de ocupación utilizadas en ambos procesos de inversión.

3.1 Las Ecuaciones del Transporte Radiativo y Equilibrio Estadístico

Cuando la radiación electromagnética atraviesa un medio interacciona con la materia. Dicha interacción produce que la radiación se vea atenuada (procesos de absorción o dispersión) o amplificada (procesos de emisión). En la parte infrarroja del espectro los procesos de dispersión no son importantes y se suelen despreciar frente a la absorción. Así pues, despreciando la dispersión, el cambio en la radiancia (L_ν) al atravesar un medio de espesor ds viene dado por:

$$dL_\nu = -n_a\kappa_\nu L_\nu ds + j_\nu n_a ds, \quad (3.1)$$

donde n_a es la densidad de átomos o moléculas del medio en ds , κ_ν es el coeficiente de absorción y j_ν el coeficiente de emisión. El primer término de la ecuación 3.1 indica la cantidad de radiación atenuada al atravesar el medio de espesor ds , mientras el segundo indica la cantidad emitida. La relación entre el coeficiente de absorción y el de emisión ayuda a definir una nueva magnitud, la función fuente, $J_\nu=j_\nu/\kappa_\nu$. Si se introduce la magnitud así definida en la ecuación 3.1, se tiene que la variación de la radiancia al

atravesar el medio de espesor ds en un punto P , en la dirección \mathbf{s} , viene dada por la expresión

$$\frac{dL_\nu(P, \mathbf{s})}{ds} = -\kappa_\nu n_a \left(L_\nu(P, \mathbf{s}) - J_\nu(P, \mathbf{s}) \right). \quad (3.2)$$

Si, además, se define la profundidad óptica entre dos puntos s' y s ($s > s'$), como

$$\tau_\nu(s, s') = \int_{s'}^s \kappa_\nu(s'') n_a(s'') ds'', \quad (3.3)$$

la ecuación 3.1 toma la forma

$$\frac{dL_\nu(s', s)}{d\tau_\nu} = L_\nu(s', s) - J_\nu(s', s). \quad (3.4)$$

Esta es la denominada ecuación de transporte radiativo, que es una ecuación diferencial de primer orden. Si se multiplica a ambos lados de la ecuación por el factor integrante, $\exp(-\tau_\nu)$, y se integra desde el punto de observación s hasta s_o , a lo largo de la dirección \mathbf{s} , se llega a la SOLUCIÓN FORMAL de la misma, que toma la forma

$$L_\nu(s, \mathbf{s}) = L_\nu(s_o, \mathbf{s}) \exp\left(-\tau_\nu(s_o, \mathbf{s})\right) + \int_{s_o}^s J_\nu(s', \mathbf{s}) \exp\left(-\tau_\nu(s', \mathbf{s})\right) \kappa_\nu(s') n_a(s') ds', \quad (3.5)$$

donde el primer término da cuenta de la radiación recibida en el punto de observación procedente de una fuente exterior al medio (el espacio o fondo de cielo para observaciones en el limbo, el Sol si se utilizan técnicas de ocultación solar o la superficie terrestre para observaciones en el nadir) tras ser atenuada por éste y, el segundo, la emisión de todas las moléculas del medio en cada una de las capas en la que se divide éste, desde s_o a s , con la consiguiente atenuación desde la posición de cada capa (s') al punto de observación (s).

Así pues, si se conoce cómo varía la densidad del medio, el coeficiente de absorción y la función fuente entre los puntos s y s_o , se conocerá la radiancia monocromática (L_ν).

Si el medio se encuentra en equilibrio termodinámico (ver, por ejemplo, López-Puertas y Taylor, 2001), entonces:

- La ley de distribución de velocidades de los átomos y moléculas responde a la de Maxwell-Boltzmann.
- El campo de radiación queda descrito por la función de Planck.

- La distribución de la población de las moléculas en los estados de energía interna de la misma viene dada por la ley de Boltzman.

En el caso de Equilibrio Termodinámico Local (ETL) la función fuente depende únicamente de la temperatura cinética local T y viene dada por la función de Planck,

$$J_\nu = B_\nu(T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}, \quad (3.6)$$

donde ν es la frecuencia, c es la velocidad de la luz, k la constante de Boltzmann y h la de Planck.

En no-ETL el campo de radiación no viene dado por la función de Planck y sólo se puede decir, que las propiedades radiativas de emisión de la materia vienen caracterizadas por la función fuente. Las poblaciones de los diferentes niveles vibracionales (T_v) no vienen dadas por la temperatura cinética (de equilibrio), sino por las denominadas temperaturas vibracionales, que se definen como un cociente de poblaciones:

$$\frac{n_v}{n_0} = \frac{g_v}{g_0} \exp\left(-\frac{E_v}{kT_v}\right), \quad (3.7)$$

donde n representa la población de los niveles vibracionales, g las degeneraciones de los mismos, y E_v la energía de cada nivel vibracional.

El no-ETL se presenta cuando el medio no se encuentra termalizado. Los procesos radiativos dominan sobre los colisionales, de manera que los fotones a lo largo de su camino óptico, ponen en contacto partes del sistema con diferentes temperaturas sin que los procesos colisionales puedan termalizarlo. Cuando la densidad es alta, dominan los procesos colisionales y se está en condiciones de ETL, como ocurre en la parte baja de la atmósfera. A medida que se asciende en altura y desciende la densidad, los procesos colisionales dejan de dominar sobre los radiativos y el no-ETL juega un papel fundamental.

Pueden darse casos en los que algunas bandas de una misma molécula se encuentren en ETL y otras en no-ETL. Dos niveles separados por una diferencia de energía pequeña, necesitan menos colisiones para termalizarse y, por tanto, es más probable que estén en ETL que dos niveles que estén separados por un salto de energía más

grande. Para los niveles que se encuentren en ETL, la obtención de las poblaciones se simplifica enormemente haciendo uso de la ley de distribución de Boltzmann con $T_v = T$. Para aquellos que se encuentren en no-ETL, las ecuaciones de equilibrio estadístico (EEE) (ver ecuación 3.14), quedan acopladas con la ecuación de transporte radiativo (ver ecuación 3.5) a través de la función fuente y el coeficiente de absorción (ecuaciones 3.12 y 3.13).

Consideremos el sistema más simple de dos estados vibracionales excitados de una molécula y tratemos de inferir la forma de la función fuente y del coeficiente de absorción en condiciones de no-ETL. Los procesos radiativos que pueblan o despueblan un cierto nivel vibracional son: emisión espontánea, emisión inducida y absorción. Los tres procesos quedan caracterizados mediante sus coeficientes de Einstein A_{21} , B_{21} y B_{12} , respectivamente (donde el sub-índice 2 denota el nivel superior y el 1 el nivel inferior de la transición, $E_2 > E_1$). Éstos quedan relacionados entre sí, mediante las relaciones de Einstein:

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{2h\nu^3}{c^2} \quad (3.8)$$

$$\frac{B_{12}}{B_{21}} = \frac{g_2}{g_1}, \quad (3.9)$$

donde g_1 y g_2 son las degeneraciones de los niveles.

Así, la variación de la radiancia media (alrededor del ángulo sólido $d\Omega$) vendrá dada por el ritmo neto de emisión de fotones, emitidos menos absorbidos, dentro del volumen del cilindro de longitud ds alrededor del ángulo sólido $d\Omega$

$$\frac{dL_\nu}{ds} \frac{d\Omega}{h\nu} = n_2 A_{21} \frac{d\Omega}{4\pi} + n_2 B_{21} L_\nu \frac{d\Omega}{4\pi} - n_1 B_{12} L_\nu \frac{d\Omega}{4\pi} \quad (3.10)$$

donde el término $h\nu$ se introduce para transformar la radiancia media en número de fotones medios y, $\frac{d\Omega}{4\pi}$ para contabilizar todos aquellos fotones que quedan englobados en el ángulo sólido $d\Omega$.

Si se introducen las relaciones entre los distintos coeficientes de Einstein en la ecuación 3.10 se obtiene

$$\frac{dL_\nu}{ds} d\Omega = \frac{h\nu B_{12}}{4\pi} \left(n_2 \frac{g_1}{g_2} \frac{2h\nu^3}{c^2} + \left(\frac{g_1}{g_2} n_2 - n_1 \right) L_\nu d\Omega \right) \quad (3.11)$$

e, identificando términos con la ecuación 3.2, se tienen las expresiones de la función fuente y el coeficiente de absorción en su forma más general:

$$J_\nu = \frac{2h\nu^3}{c^2} \left(\frac{n_1 g_2}{n_2 g_1} \exp\left(\frac{h(\nu - \nu_0)}{kT}\right) - 1 \right)^{-1}, \quad (3.12)$$

$$\kappa_\nu = \frac{h\nu}{4\pi} \frac{n_1}{n_a} B_{12} \left[1 - \frac{n_2}{n_1} \frac{\bar{n}_1}{\bar{n}_2} \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right] \quad (3.13)$$

donde las poblaciones expresadas con una raya superior indican que corresponden a sus valores en equilibrio, dados por la distribución de Boltzmann a la temperatura T (ver ecuación 3.7).

Como se desprende de las expresiones 3.12 y 3.13, tanto la función fuente como el coeficiente de absorción dependen del cociente de poblaciones. En el caso de ETL éste cociente viene dado por la ley de distribución de Boltzmann a la temperatura de la capa; en no-ETL, sin embargo, habrá que resolver las ecuaciones de equilibrio estadístico para obtener dichas poblaciones. La forma de dicha ecuación para este caso de dos niveles vibracionales viene dada por

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{B_{12} \bar{L}_\nu + p_t + p_{nt}}{A_{21} + B_{21} \bar{L}_\nu + l_t + l_{nt}}, \quad (3.14)$$

donde \bar{L}_ν representa la radiancia media, p denota las producciones térmicas* (subíndice t) y no térmicas (subíndice nt), l los procesos de pérdidas (con la misma notación respecto a procesos térmicos y no térmicos), A_{21} es el coeficiente de Einstein de emisión espontánea, B_{21} el de emisión inducida y B_{12} el de absorción.

A la solución del sistema de ecuaciones acopladas compuesto por la ecuación de transporte radiativo (Ec. 3.5) y las ecuaciones de equilibrio estadístico (Ec. 3.14) se puede llegar, bien por inversión, bien por iteración o bien por una fórmula mixta (ver por ejemplo López-Puertas y Taylor, 2001).

*Se denominan procesos V-T (vibracional-térmico) a aquellos que transforman energía procedente del nivel superior implicado en el mismo, en energía térmica translacional y, por lo tanto, estos conducen al ETL. Se denominan procesos V-V (vibracional-vibracional) a aquellos en los que la energía implicada en el proceso no se transforma en energía térmica translacional, sino que simplemente se redistribuye entre diferentes estados vibracionales, produciendo, normalmente, el alejamiento de las situaciones de ETL.

3.1.1 La formulación de las matrices de Curtis

Uno de los métodos más usuales para resolver el conjunto de ecuaciones formado por la ecuación de transporte radiativo y las ecuaciones de equilibrio estadístico es el de las matrices de Curtis. Este método se basa en dividir la atmósfera en capas homogéneas y en plantear la ecuación de transporte radiativo y las ecuaciones de equilibrio estadístico para cada capa, utilizando los fundamentos de la aproximación de Curtis-Godson (ver sección 3.3.1). La ecuación del transporte radiativo se revuelve expresando las tasas de calentamiento, en una determinada altura o capa, en términos de la función fuente de otras capas y de la radiancia en los límites de la región atmosférica considerada. Dichas tasas de calentamiento vienen dadas por la divergencia del flujo neto en cada capa. Donde a su vez, el flujo neto viene dado por la diferencia del flujo neto saliente (tanto hacia capas superiores como inferiores), que contribuye al enfriamiento de la capa considerada y el flujo neto entrante (tanto procedente de capas inferiores como superiores), que contribuye al calentamiento.

Para el caso del sistema simple de dos niveles vibracionales considerado anteriormente, sustituyendo el cociente de poblaciones (ecuación de equilibrio estadístico 3.14) en la ecuación 3.12, se tiene

$$J_\nu = \frac{\bar{L}_\nu + \epsilon_1 B_\nu}{1 + \epsilon_2}, \quad (3.15)$$

donde

$$\epsilon_1 = \frac{p_{tot}g_1}{A_{21}g_2} \exp\left(\frac{h\nu}{kT} - 1\right) \quad (3.16)$$

y

$$\epsilon_2 = \frac{l_{tot}}{A_{21}} \left(1 - \frac{p_{tot}g_1}{l_{tot}g_2}\right) \quad (3.17)$$

donde \bar{L}_ν es la radiancia media a la frecuencia ν , l_{tot} son las pérdidas totales debidas a los procesos colisionales (tanto procesos térmicos como no térmicos), p_{tot} son las producciones totales debidas a los procesos colisionales (térmicas y no térmicas).

La tasa de calentamiento se puede expresar en la forma (ver López-Puertas y Taylor,

2001)

$$h_{12} = 4\pi S n_a (\bar{L}_\nu - J_\nu) \quad (3.18)$$

donde S es la intensidad de la banda vibracional $S = \int_{\Delta\nu} \kappa_\nu d\nu$. Despejando \bar{L}_ν de la ecuación 3.18 y sustituyéndola en 3.15, se obtiene que para cada capa l ,

$$J_{\nu,l} = \frac{\epsilon_{1,l}}{\epsilon_{2,l}} B_{\nu,l} + \frac{1}{4\pi S_l n_{a,l} \epsilon_{2,l}} h_{12,l} \quad (3.19)$$

y

$$h_{12} = C_{12} J_\nu + \gamma_{12}. \quad (3.20)$$

La ecuación de transporte radiativo se resuelve considerando la contribución neta al calentamiento radiativo del resto de capas (subíndice j) a la capa l , en la forma

$$h_{12,l} = \sum_j C_{12,lj} J_{\nu,j} + \gamma_{12,l} \quad (3.21)$$

donde $C_{12,lj}$ es el elemento lj de la denominada matriz de Curtis, C_{12} , y $\gamma_{12,l}$ son las contribuciones a la capa l de otras posibles fuentes de calentamiento exteriores a la región atmosférica considerada, por ejemplo, radiación solar o radiación procedente de la superficie de la Tierra. Las condiciones de contorno que se consideran para la resolución del sistema se basan en considerar que la función fuente es igual a la de Planck en el límite inferior y, que la derivada de la función fuente es nula en el límite superior (López-Puertas y Taylor, 2001).

Los elementos diagonales de las matrices de Curtis representan el enfriamiento radiativo debido a la emisión de radiación de la capa l al espacio y, el resto de términos representan el intercambio neto de radiación con las capas superiores (elementos situados a la derecha de la diagonal) e inferiores (a la izquierda de la diagonal).

3.2 El problema de la inversión

En el tratamiento del problema de inversión de medidas atmosféricas se plantean dos problemas fundamentales: 1) el obtener un perfil continuo a partir de una serie de medidas discretas; y 2) la no linealidad de la ecuación que liga a los parámetros a invertir y los observados (Ec. 3.5).

Para simplificar la notación en el tratamiento del problema, expresamos la ecuación 3.5 como $\mathbf{y} = \mathbf{F}(\mathbf{x}) + \epsilon$, donde, \mathbf{y} es un vector de medidas de dimensión m ; \mathbf{x} representa el parámetro que se quiere invertir, de dimensión n ; \mathbf{F} es la función que representa el problema directo; y ϵ son los errores aleatorios (o instrumentales) de la magnitud \mathbf{y} . Linealizando el problema respecto a un estado de referencia \mathbf{x}_0 , se obtiene

$$\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x}_0) = \frac{\partial \mathbf{F}(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \epsilon = \mathbf{K}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \epsilon, \quad (3.22)$$

donde $K_{ij} = \partial F_i(x)/\partial x_j$ es la función peso (o jacobiano) de dimensiones $m*n$ ($i=0,1,\dots,m$ y $j=0,1,\dots,n$), que representa la derivada parcial de la radiancia simulada por el modelo directo con respecto al parámetro que se está invirtiendo, \mathbf{x} . Linealizado el problema, la inversión se trata como una transformación entre espacios lineales: el espacio de estados y el espacio de medidas. El espacio de estados es un espacio lineal de dimensión n , donde cada estado se representa como un punto o un vector definido desde el origen, x_0 , al punto de coordenadas x_1, x_2, \dots, x_n . El espacio de medidas es otro espacio lineal, donde cada una de las medidas se representan por un punto dentro de éste, y tiene dimensión m .

El acto de medida se puede entender como una transformación del espacio de estados al espacio de medidas. Mientras que el problema de inversión, como intentar encontrar los vectores correctos, en el espacio de estados, correspondientes a los vectores medidos representados en el espacio de medidas (transformación inversa a la anterior).

En términos generales, los m vectores filas de la matriz \mathbf{K} formarán un subespacio en el espacio de estados que podrá tener dimensión menor o igual que m . De hecho, la dimensión exacta del subespacio que forman las matrices peso (o jacobianos) en el espacio de estados es igual al rango de la matriz \mathbf{K} . Este subespacio, denominado rango, puede ser igual o no al espacio de estados. El rango de la matriz de jacobianos es p , de manera que si p es menor que n , existe entonces un espacio nulo, que no se puede determinar por las medidas y que pueden tomar cualquier valor.

Si se consideran ahora las componentes del espacio de estados dentro del espacio rango, que son las que se pueden determinar, se pueden presentar tres casos:

- $m > p$, el problema está sobredeterminado, pues hay más medidas que el rango de la matriz de jacobianos, con lo que hay más de una solución para determinar las componentes medibles de \mathbf{x} .
- Si $m = p$, posee solución única.
- Si $m < p$, entonces no existe solución para las componentes medibles, pues hay más incógnitas que ecuaciones. Las medidas representadas por \mathbf{K} , sólo pueden proveer información en p dimensiones sobre el espacio de estados.

Luego, uno de los aspectos importantes del problema de inversión es determinar la dimensión de ese denominado espacio nulo. Éste dirá de cuántas medidas se pueden hacer uso para obtener información del perfil del parámetro del que se está haciendo la inversión.

Una de las formas más comunes de resolver el problema de la inversión consiste en minimizar la suma cuadrática de las diferencias entre las medidas y los datos simulados con el modelo directo. Es decir, $[\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x})]^T \mathbf{S}_y^{-1} [\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x})]$ para el caso del problema no lineal y, $[\mathbf{y} - \mathbf{K}\mathbf{x}]^T \mathbf{S}_y^{-1} [\mathbf{y} - \mathbf{K}\mathbf{x}]$ para el lineal, donde \mathbf{S}_y es la matriz de covariancia del error de la medida, \mathbf{y} es el vector de medidas, \mathbf{K} son las funciones peso o jacobianos y $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ representa la simulación de las radiancias por el modelo de cálculo directo. Para el caso del problema lineal, la solución vendría dada por

$$\mathbf{x} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{y}. \quad (3.23)$$

En el tratamiento del problema no lineal no es tan simple llegar a una solución analítica del problema. Así se plantea una ecuación iterativa en la forma

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_i)^{-1} \mathbf{K}_i^T [\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x}_i)]. \quad (3.24)$$

Para determinar las componentes del parámetro que se invierte pertenecientes al espacio nulo se introduce la información *a priori* \mathbf{x}_a , generalmente información climatológica que se conoce de antemano (constituye la mejor estimación del parámetro a invertir antes de realizar las medidas, normalmente se obtiene de un promedio de medidas

anteriores).

Así planteado, la solución al problema de inversión no lineal trata de minimizar las diferencias, no sólo entre la solución y las medidas, sino también entre la solución y la información *a priori*, osea $(\mathbf{x} - \mathbf{x}_a)^T \gamma \mathbf{H} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_a) + [\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x})]^T \mathbf{S}_y^{-1} [\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x})]$. El factor γ pesa la importancia de las medidas frente a la información *a priori* y la matriz \mathbf{H} puede tomar varios valores.

Para el caso del método de la solución óptima (“optimal estimation”) (Rodgers, 2000) \mathbf{H} viene dada por $\mathbf{H} = \mathbf{S}_a^{-1}$ (donde \mathbf{S}_a es la matriz de covariancia de la información *a priori*), de manera que el rango permitido de variabilidad de la solución viene limitado por dicha matriz de covariancia. En este método se supone que se tiene cierto conocimiento *a priori* de la magnitud que se quiere invertir. El método de la solución óptima es el que proporciona el mejor consenso entre los errores aleatorios (contribución del error instrumental) y los grados de libertad (porciones de información linealmente independientes). Otra manera de elegir la matriz \mathbf{H} es basarse en el método de Twomey-Tikhonov de orden cero, que minimiza el cuadrado de las diferencias medias entre \mathbf{x} y \mathbf{x}_a (en este caso $\mathbf{H} = \mathbf{I}$). Sin embargo, en muchos casos no resulta fácil obtener la información *a priori* y, si ésta es incorrecta, el parámetro invertido vendrá afectado por la desviación de la información *a priori* respecto al valor real del parámetro (pues el resultado de la inversión se escala, en ambos casos, con el valor absoluto del *a priori*).

También se puede elegir \mathbf{H} tal que anule la derivada del cuadrado de las diferencias medias entre \mathbf{x} y \mathbf{x}_a , constituyendo entonces el método de Twomey-Tikhonov de orden 1. La ventaja de utilizar el método de Twomey-Tikhonov es que los resultados son independientes de la matriz covariancia de la información *a priori*. El principal inconveniente del método de Twomey-Tikhonov es que no se puede asignar un valor fijo a la matriz de regularización ($\mathbf{R} = \gamma \mathbf{H}$), pues ésta viene determinada por el mejor consenso entre los grados de libertad y el error aleatorio que se obtienen en la inversión a posteriori.

Así, introducido el espacio nulo y la información *a priori*, la solución al problema no lineal viene dada por

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{R})^{-1} \times$$

$$[\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y}_m - \mathbf{F}(\mathbf{x}_i)) - \mathbf{R}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_a)], \quad (3.25)$$

donde \mathbf{x}_i denota el valor del parámetro que se está invirtiendo en la iteración i , \mathbf{K} es la matriz jacobiana que representa la derivada parcial de la radiancia simulada respecto al parámetro de inversión, \mathbf{S}_y es la matriz de covarianza del ruido instrumental, \mathbf{R} es la matriz de regularización, $\mathbf{F}(\mathbf{x}_i)$ es la radiancia simulada por el modelo de transporte radiativo y \mathbf{x}_a es la información *a priori* del parámetro a invertir (información climatológica).

Al igual que se define la matriz de jacobianos (Ec. 3.22), se suele definir una matriz de ganancia, \mathbf{G} , como la equivalente a la primera pero invirtiendo los subespacios, es decir, marca la importancia que tiene la medida y_i en un determinado parámetro de inversión x_i . Viene dada por la expresión

$$\mathbf{G} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{R})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} = \mathbf{R}^{-1} \mathbf{K}^T (\mathbf{K} \mathbf{R}^{-1} \mathbf{K}^T + \mathbf{S}_y)^{-1}. \quad (3.26)$$

Además, se introduce la matriz “averaging kernel” definida como $\mathbf{A} = \mathbf{G}\mathbf{K}$, que va a caracterizar la calidad de los resultados de la inversión. Las filas de \mathbf{A} se pueden ver como una función de suavizado del perfil resultado de la inversión. Son funciones con el máximo en los niveles de altura apropiados (aquellos que contribuyen al resultado) y cuya anchura en dicha altura representa la resolución vertical. Las columnas de \mathbf{A} representan la respuesta de la inversión a una perturbación delta del parámetro que se está invirtiendo (en la sección 4.2 se presentan ejemplos de “averaging kernel” y se discuten para el caso concreto del O_3).

Otros aspectos importantes a reseñar del proceso de inversión son:

- Para aquellas alturas donde el área englobada por las curvas filas o columnas del “averaging kernel” sea cercanas a la unidad, la información proviene de las medidas y no del *a priori*.
- Para los picos del “averaging kernel” que tengan una anchura uniforme y comparable con la de la propia función peso original, la información proviene de esos niveles y el proceso de inversión se comporta bien.

Los residuos de los resultados se utilizan para identificar posibles fuentes de errores sistemáticos, quedando caracterizados por la magnitud χ^2 , definida como

$$\chi^2 = (\mathbf{x} - \mathbf{x}_a^T) \mathbf{R} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_a) + [\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x})]^T \mathbf{S}_y^{-1} [\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x})]. \quad (3.27)$$

Valores cercanos a la unidad indican un buen ajuste, mientras valores de varias unidades indican posibles fuentes de errores sistemáticos. Como se ha visto a lo largo de esta sección, en el tratamiento del problema no lineal no es tan simple llegar a una solución del problema y solo se puede lograr una solución iterativa. El método de Levenberg-Marquardt (Levenberg, 1944; Marquardt, 1963) permite acelerar la convergencia en el tratamiento del problema no lineal y consiste en introducir en la ecuación 3.25 un término extra (λ), en la forma

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_{i+1} = & \mathbf{x}_i + (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{R} + \lambda_i \mathbf{I})^{-1} \times \\ & [\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y}_m - \mathbf{y}(\mathbf{x}_i)) - \mathbf{R}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_a)], \end{aligned} \quad (3.28)$$

donde λ es un parámetro que se modifica en cada iteración según el siguiente criterio:

- Si χ^2 aumenta, se aumenta λ pero no se varía \mathbf{x}_i , y se comienza una nueva iteración. El proceso se repite hasta que disminuya el χ^2 .
- Si χ^2 disminuye, se calcula el nuevo \mathbf{x}_i y se disminuye λ para la siguiente iteración.

La resolución del sistema de ecuaciones planteado para el conjunto de capas atmosféricas en el que se discretiza el problema de inversión se puede realizar de varias formas. Presentamos aquí las dos opciones más comunes (ver Rodgers, 2000 para un tratamiento más completo).

(a) Ajuste global

El ajuste global consiste en realizar la inversión de manera simultánea en todas y cada una de las capas atmosféricas en las que se dispone de medidas (ver figura 2.6). El inconveniente fundamental es el alto coste computacional que exige, pues se trabaja con matrices de grandes dimensiones. La ventaja fundamental es que no exige ninguna suposición en el planteamiento matricial de partida como, por ejemplo se hace en los

tratamientos secuenciales. En el ajuste global se calculan, explícitamente, los distintos coeficientes de correlación entre los parámetros atmosféricos de las distintas capas.

(b) Método secuencial u “Onion Peeling”

Este método se suele usar para observaciones en el limbo. Consiste en realizar la inversión secuencialmente, empezamos por la capas superiores de la atmósfera hacia las inferiores. Se considera que la inversión parcial en cada capa es correcta (de manera que no se vuelve a recalcular) y se usa el resultado de la capa i para hacer la inversión en la capa inferior $i - 1$. El método se basa en la hipótesis de considerar que la radiancia en un determinado nivel, depende únicamente del parámetro de inversión de ese nivel y de los superiores. Así, la función peso (matriz de jacobianos) queda reducida a una matriz triangular superior y el sistema se puede resolver fácilmente por sustitución, desde las capas superiores a las inferiores. El principal problema que presenta es que si en la parte alta se tiene poca señal y los errores son altos, éstos se propagan hacia los niveles inferiores introduciendo errores elevados. Tampoco resulta muy útil si la atmósfera es ópticamente gruesa (transporte no lineal) en las alturas superiores donde se toman las últimas medidas.

3.3 Inversión en ETL

Basándose en los fundamentos teóricos presentados en las secciones anteriores procedemos a describir la inversión de ozono de las medidas de MIPAS. Ésta se ha dividido en dos pasos: 1) inversión entre $22 < h < 46$ km en condiciones de ETL; y 2) inversión entre $46 < h < 100$ km en condiciones de no-ETL, con la inclusión de un modelo de no-ETL. Esta división se ha realizado con dos objetivos: 1) tratar de optimizar el cálculo evitando la inclusión del modelo de no-ETL (con el alto coste computacional que exige) en todas las alturas; y 2) seleccionar en todo el intervalo de alturas, entre los 20–100 km, la emisión de las bandas de O_3 más apropiadas para realizar la inversión. En esta sección se describe la primera etapa, inversión en ETL, y la segunda se describe en la sección 3.4.2.

Como se puede ver en la figura 3.1 el esquema de inversión en ETL incluye tanto el modelo de cálculo de las radiancias medidas por MIPAS (modelo directo, KOPRA),

como el código de inversión en sí mismo (RCP). A partir de una atmósfera de referencia (información *a priori*), KOPRA calcula la radiancia en los intervalos espectrales (microventanas) seleccionadas (ver 3.1) y su derivada con respecto al parámetro a invertir (jacobianos). Ambas se suministran posteriormente al código de inversión (RCP) que, mediante la ecuación 3.28, actualiza el parámetro a invertir en cada iteración hasta lograr la convergencia.

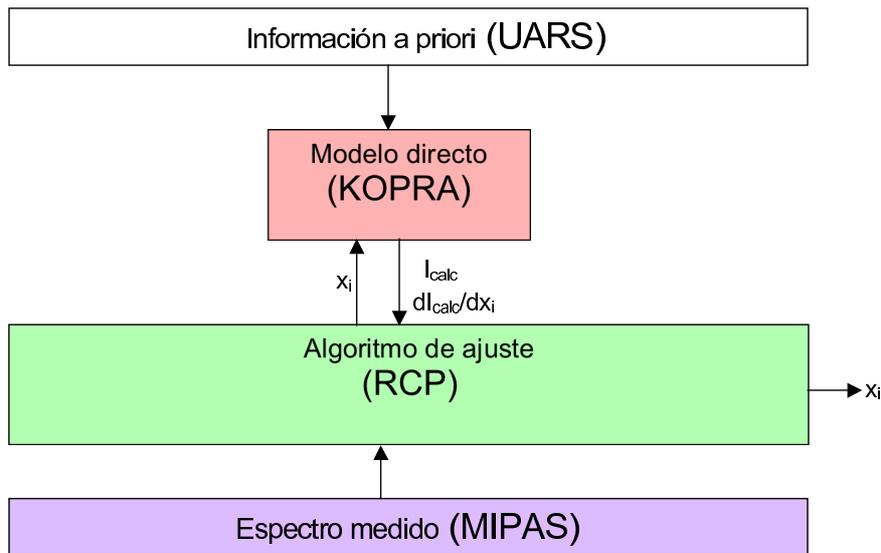


Fig. 3.1 Esquema utilizado en la inversión de los datos de MIPAS considerando equilibrio termodinámico local ($h < 46$ km).

3.3.1 Modelo de cálculo directo: KOPRA

KOPRA, Karlsruhe Optimized and Precise Radiative transfer Algorithm, es un modelo de transporte radiativo implementado por el IMK (Institut für Meteorologie und Klimaforschung) en Karlsruhe, Alemania, para el procesado de los datos de MIPAS y en el que el Instituto de Astrofísica de Andalucía ha participado incluyendo los procesos de no-ETL (Stiller y col., 2001).

El modelo de cálculo directo es uno de los puntos claves en los procesos de inversión. Los errores introducidos por el mismo en la simulación de radiancias y sus derivadas respecto a los parámetros a invertir se propagan a los perfiles invertidos. Por ello es fundamental que el modelo directo sea lo más exacto posible. A su vez, la gran cantidad

de datos proporcionados por MIPAS, instrumento para el que fue implementado KOPRA, exige de una gran rapidez de computación. Todas las aproximaciones incluidas en KOPRA (tanto en la caracterización de los diferentes parámetros atmosféricos como los relativos al transporte radiativo) han sido evaluadas exhaustivamente en Stiller y col., (2001), y se ha comparado con otros modelos de cálculo directo en von Clarmann y col., (2002).

KOPRA es un modelo de cálculo línea a línea capaz de resolver la ecuación de transporte radiativo en el infrarrojo. KOPRA proporciona no sólo las radiancias en los intervalos espectrales seleccionados, sino que realiza un cálculo casi-analítico de las derivadas de las citadas radiancias con respecto a diferentes parámetros atmosféricos e instrumentales (jacobianos).

KOPRA discretiza la ecuación de transporte radiativo (Ec. 3.5) en la forma:

$$L_\nu(x_{obs}) = \sum_{l=0}^L \left(\frac{\sum_{i,g} J_{l,ig} \kappa_{l,ig} u_{l,g}(x)}{\sum_{l,ig} \kappa_{l,ig} u_{l,g}(x)} \left[1 - \exp\left(-\sum_{ig} \kappa_{l,ig} u_{l,g}(x)\right) \right] \prod_{j>l} \exp\left(-\sum_{ig} \kappa_{j,ig} u_{j,g}(x)\right) \right) \quad (3.29)$$

donde $u_{l,g}$ es la cantidad de absorbente del gas (g) en la capa l , i es el índice que indica la discretización en frecuencia; l y j los índices de la discretización en altura (de un total de M capas atmosféricas), J es la función fuente y κ es el coeficiente de absorción.

El tratamiento de la ecuación de transporte radiativo discretizada se basa en la aproximación de Curtis-Godson (Curtis y col., 1956; Godson y col., 1953). Esta aproximación consiste en definir un camino homogéneo en el interior de cada capa atmosférica considerada. Cada una de las capas quedan caracterizadas por \bar{u} , \bar{p} y \bar{T} , densidad del gas, presión y temperatura medias, respectivamente.

KOPRA además es capaz de modelar el trazado de rayos mediante un desplazamiento diferencial del camino del mismo, suponiendo variaciones lineales del índice de refracción en cada intervalo de integración. Incluye el continuo atmosférico mediante un cálculo preciso de los coeficientes de absorción (incluyendo interpolaciones lineales en presión y temperatura desde las condiciones medidas en el laboratorio a las condiciones atmosféricas), perfiles de línea (mediante un perfil de tipo Voigt), e incluso puede

introducir el “line-mixing”[†].

Para optimizar el cálculo sin pérdida de precisión existen diferentes tipos de contribuciones a la radiancia observada que pueden tratarse como continuos: 1) el continuo generado por moléculas pesadas (CFCs, CH₃CCl₃, H₂CO, C₅H₈ entre otras) en las que las distintas líneas vibro-rotacionales no pueden ser resueltas y, por lo tanto, su contribución no puede ser modelada con un cálculo línea a línea, modelándose pues como un continuo; y 2) la contribución al espectro en el caso de bandas de absorción moleculares que se extienden en intervalos espectrales muy amplios pero variando lentamente con la frecuencia. Este tipo de continuo tiene diferentes orígenes físicos: bandas de absorción originadas por colisiones (N₂-N₂, N₂-O₂ y O₂-O₂) o la superposición de alas de líneas que constituyen fuertes bandas de absorción como, por ejemplo, la contribución de la banda ν_2 del H₂O en 6.3 μm o de la banda ν_3 del CO₂ en 4.3 μm . Así, se modela el continuo en emisión del H₂O de acuerdo con el modelo CKDv2.4 (Tobin, 1998), así como los continuos de O₂ (según el modelo de Thibault y col., 1997), de N₂ (según el modelo de Lafferty y col., 1996) y de CO₂ (Cousin y col., 1985).

KOPRA tiene en cuenta también la respuesta espectral del instrumento mediante la función de la forma instrumental de la línea apodizada (AILS), así como el campo de visión (FOV). Este último se puede incluir mediante tres aproximaciones: 1) considerando una iluminación homogénea del FOV; 2) a través de una función peso que considera la diferente sensibilidad del instrumento a lo largo del FOV; y 3) permite evaluar el efecto de la forma de la línea en un FOV iluminado, circular e inhomogéneo. KOPRA ofrece además otras muchas opciones de fácil inclusión en el cálculo de la radiancia, como la discretización en altura y espesor de las diferentes capas, inhomogeneidades horizontales, tratamiento de especies isotópicas, consideración de los efectos de no-ETL para distintas especies y bandas de una misma especie, entre otros muchos aspectos. Una descripción más detallada se encuentra en von Clarmann y col., (2002) y Stiller y col., (2000).

[†]Efecto producido por la mezcla de líneas en bandas muy densas, como la banda Q del CO₂ en 15 μm .

3.3.2 Código de inversión: RCP

RCP (Retrieval Control Program) realiza un ajuste global, no lineal, por mínimos cuadrados, utilizando un escalado de Levenberg-Marquardt (Levenberg, 1944; Marquardt, 1963), forzando a $\lambda = 0$ en la última iteración. Debido a que se quiere obtener un perfil continuo a partir de una serie de medidas discretas, se hace uso de una regularización de tipo Tikhonov de primer orden dependiente con la altura. Los valores de regularización se han seleccionado siguiendo el método descrito por Steck., (2002) y realizando ajustes posteriores para lograr el mejor consenso entre los grados de libertad obtenidos y el error aleatorio instrumental (error propagado al parámetro invertido debido al ruido del instrumento). Así, la modificación del parámetro a invertir dentro de cada iteración se realiza según la ecuación 3.28.

El proceso de inversión se realiza en pequeños intervalos espectrales (microventanas). El uso de dichas microventanas en lugar de intervalos espectrales más grandes viene motivado por: 1) utilizando estas pequeñas regiones espectrales se reduce considerablemente el coste computacional del proceso de inversión; y 2) en estos pequeños intervalos espectrales, y gracias a la gran resolución espectral de MIPAS, se puede aislar la emisión del gas a invertir.

Con este último punto los errores sistemáticos se ven considerablemente reducidos, pues se evitan en gran medida: líneas ópticamente espesas que constituyen una fuente importante de error en la inversión, debido a la temperatura, contribuciones de otros gases o, líneas de bandas “calientes” que propagan la incertidumbre que se tiene en los diferentes parámetros de no-ETL a los resultados.

En la inversión del ozono se ha intentado aislar la emisión de sus bandas fundamentales, menos afectadas por las incertidumbres en los diferentes parámetros de no-ETL. Las poblaciones de dichos niveles, en una determinada altura, dependen de la temperatura y del ozono de capas inferiores, pues están dominadas por la absorción de radiación emitida en alturas inferiores.

Se ha realizado una selección de microventanas dependiente de la altura, constituyendo lo que se denominan matrices de ocupación. Dichas matrices de ocupación se construyen con la máxima de minimizar los errores estimados en el proceso de in-

versión para cada altura (Clarmann y Echle, 1998; Echle y col., 2000). En las alturas inferiores las microventanas tienden a ser de una anchura menor que en alturas superiores. Este hecho refleja la diferente sensibilidad del espectro y las diferentes fuentes de error en la inversión. En la baja atmósfera, donde la señal procedente de la especie a invertir es mayor (espectro con mayor sensibilidad), el utilizar microventanas estrechas permite evitar la contribución de especies “contaminantes” (la densidad de líneas espectrales es mayor en la baja atmósfera donde la densidad de los distintos constituyentes atmosféricos es mayor). Por el contrario, en regiones superiores, las microventanas tenderán a una anchura superior, pues la señal procedente de la especie a invertir es menor (el espectro posee menor sensibilidad) y serán los errores aleatorios los que dominen en este caso (el aumentar la anchura de las microventanas permite mejorar la relación señal-ruido).

La inversión de ozono se inicia en nuestro caso con el análisis de los datos del nivel-1b (espectros calibrados en frecuencia, radiométricamente y geo-localizados) proporcionados por la ESA (versión 4.55) (Nett y col., 2002). Para evitar, en la medida de lo posible, el mayor número de fuentes de errores sistemáticos debidos a problemas de calibración o instrumentales, se realiza una mejora de la calibración espectral, para lo cual se comienza con la inversión del desplazamiento espectral en 40 km.

Posteriormente se realiza la inversión de temperatura y altura de apuntado (Clarmann y col., 2003a) con un tratamiento específico del no-ETL descrito en López-Puertas y col., (2004). Para evitar la propagación de errores sistemáticos debidos al desconocimiento en la abundancia de los constituyentes atmosféricos, solo transiciones de especies cuya densidad sea bien conocida, y que presenten poca variabilidad, se utilizan en la inversión de temperatura, tradicionalmente líneas del CO₂. Así, la temperatura se obtiene en un espaciado fijo en altura de 1 km entre 4–25 km y 2.5 km por encima, hasta los 100 km.

El esquema de inversión utilizado en el caso de la temperatura difiere de los esquemas habituales utilizados, en los que se obtiene la presión y las alturas tangentes relativas, es decir, distancia entre alturas de medida tangentes consecutivas. De esta manera, la altura tangente absoluta, es decir, distancia entre el punto de medida y la superficie de

la Tierra se obtiene de la consideración de equilibrio hidrostático o bien, se obtienen los constituyentes atmosféricos en función de la presión. En la inversión de temperatura y altura de apuntado descrita en Clarmann y col., (2003a), y utilizada en este estudio, se invierte cada altura tangente absoluta mientras que, la información de alturas tangentes relativas se obtiene implícitamente con la consideración del equilibrio hidrostático. La presión se obtiene igualmente de la consideración del equilibrio hidrostático en cada iteración, considerando un punto de referencia que en este caso es 20 km. La ventaja del método presentado es, fundamentalmente, la mayor rapidez de computación en el cálculo, con KOPRA, de las matrices jacobianas en el caso de expresarlas en función de la altura.

Con el método descrito se obtiene la temperatura con una incertidumbre de 2 K hasta los 60 km, aumentando gradualmente entre 2–10 K entre 60–80 km y de 10 K por encima. Por otra parte la incertidumbre en la altura de apuntado se ha estimado en 150 m, diferenciándose de la información que proporciona la ESA relativa a este parámetro en hasta 3 km (Clarmann y col., 2003a).

3.3.3 Aplicación a la inversión del O_3

En nuestro caso se utiliza, como información *a priori*, la climatología (conocimiento previo del parámetro a invertir inferido a través de la información aportada por medidas anteriores) de MIPAS, fundamentalmente UARS (Remedios y Parkes, 2003 comunicación personal). Esta climatología está dividida en cuatro estaciones y seis bandas latitudinales, de 90°N a 65°N, 65°N a 20°N, 20°N a 0°N y lo mismo en el hemisferio sur.

La inversión se realiza en un espaciado en altura fijo, de 1 km hasta los 44 km y 2 km por encima. Las medidas se toman con un espaciado de 3 km entre 18–40 km y 5 km por encima, por ello se utiliza una regularización de tipo Tikhonov de primer orden tratando de estabilizar el problema.

Los errores que se introducen en las simulaciones con el modelo de cálculo directo, de los continuos en emisión de aerosoles, N_2 u O_2 se propagan a los resultados de las

Tabla 3.1 Matriz de ocupación utilizada en la inversión de O₃ en LTE, desde los 20 km hasta los 50 km. La letra T indica que esa microventana es usada en la altura indicada; el signo “=” indica que no se usa.

Intervalo espectral (cm ⁻¹)	Cobertura en altura: 20 23 26 29 32 35 38 41 44 47 50 53 km
690.8250–691.0500	==TTTTTTTTTT
700.2750–700.3750	===TTTT=TT==
701.3250–701.4250	T==TTTT==TTT
703.0250–703.1750	=T==TTTT=TT=
705.9500–706.0750	==TT=TTTTTTT
709.0750–709.3500	===TT=====TTT
709.6250–709.8000	T=TT=TTTTTTT
709.8750–710.5500	==T=====TTTTT
715.3250–715.4500	TTTT==T==TTT
717.9500–718.0500	=T=====TTTT
730.1750–730.3250	=T==T=T=T=TT
732.2000–732.3250	==TTTTTTTTTT
732.9250–733.0250	TTT===TT==TT
734.7750–734.8750	=====TTTTTT=
735.2500–735.3500	=TT==T=TTTTT
738.8500–739.0000	TT==TTTTTTTT=
739.0250–739.1250	T=TTTTT=T=TT
746.6500–746.7250	===T=====
748.4000–748.5000	=T==TT=====
749.7250–749.8750	=TT===TT=TT=
752.8750–753.0000	=TT=====TT==
753.1250–753.2250	=====TTTTTT
757.2750–757.3750	=====T=TTTTTT
770.4750–770.5750	TTTTTTTTTT==T
785.2500–785.3750	TT=TTT=TTTT=
791.8500–791.9250	TTTTT=T====T
792.3250–792.4250	=====T====T==
813.3250–813.5000	=T==T=T=TT==
815.5250–815.7250	==TTTTTTTTTT
821.7000–821.8500	TTTTTTTTTT==

inversiones de los diferentes constituyentes atmosféricos. Para evitar posibles fuentes de error se incluyen junto con el ozono, como parámetros a invertir, tanto el continuo, como el nivel de cero del instrumento. La inversión del continuo se ha realizado obteniendo un perfil de su contribución en cada microventana hasta los 32 km, con un espaciado en altura de 1 km. Por encima de 32 km no se observa contribución del continuo por lo que se considera nulo (Clarmann y col., 2003a). En cuanto al nivel de cero del instrumento y, puesto que en las alturas inferiores está íntimamente correlacionado con el continuo, se obtiene por encima de 32 km. Puesto que no tiene por qué variar con la altura, pues es una contribución instrumental, se obtiene un valor para cada microventana en 40 km y se considera constante con la altura.

En la inversión de ozono en ETL se utiliza una matriz de ocupación restringida a la banda A de MIPAS y centrada en la emisión de su banda fundamental ν_2 (ver tabla 3.1 y figura 3.2). Dicha matriz de ocupación está compuesta por 30 microventanas que incluyen un total de 1217 puntos en frecuencia, con una anchura media de las microventanas de 0.148 cm^{-1} . La emisión de las bandas fundamentales se encuentra en ETL, en el peor de los casos, hasta los 55 km en el invierno polar. La banda ν_2 es la menos energética, y necesita menos colisiones para termalizarse y, por tanto, la separación del ETL de las poblaciones del nivel 010 ocurre en alturas superiores. Así evitamos errores debido a no considerar el no-ETL por debajo de 46 km. Hay, además, otro motivo para usar la banda ν_2 para invertir el O_3 en la región del máximo primario: el evitar la presencia de líneas ópticamente espesas, más comunes en las bandas más intensas ν_1 y ν_3 .

3.4 Inversión en no-ETL

A diferencia de con el caso de ETL, el modelo de radiancias ha de ser capaz de realizar dicho cálculo en condiciones de no-ETL. Para ello se modificó el código original KOPRA de manera que sea capaz de incluir en los cálculos dichas condiciones. También ha de ser capaz de calcular los jacobianos para los parámetros de no-ETL. El algoritmo de inversión propiamente dicho (RCP) no cambia. Nótese que la inversión en ETL realizada anteriormente se incluye ahora como información *a priori* a alturas inferiores

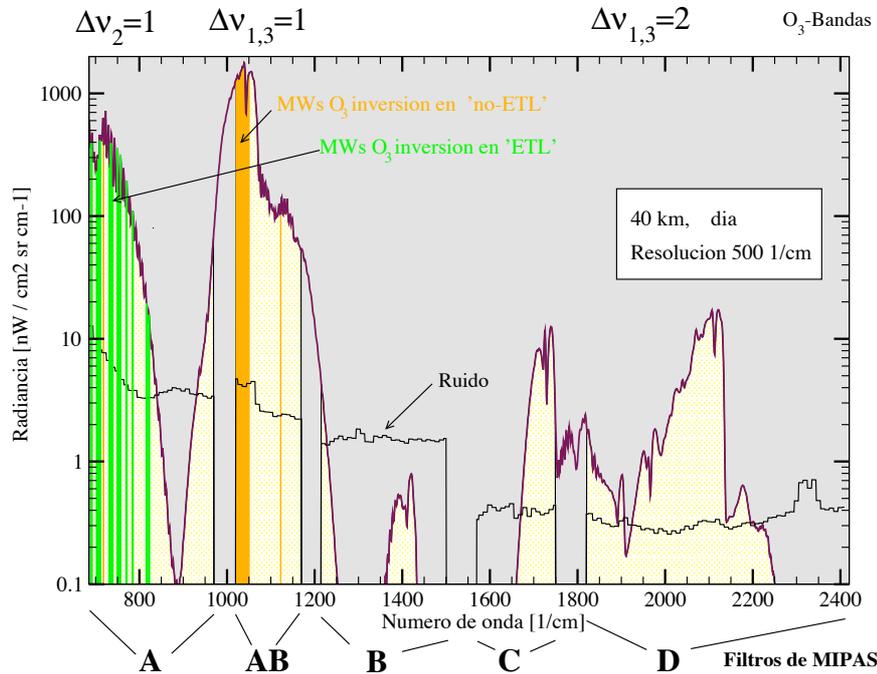


Fig. 3.2 Espectro diurno (40 km) sobre el que se representan las microventanas utilizadas en la inversión de ozono, tanto en la inversión en ETL (en verde), como en no-ETL (naranja). Se representan los niveles de ruido para todos los filtros de MIPAS.

a 46 km.

Como se puede ver en la figura 3.3, el esquema de inversión en no-ETL es similar al caso del ETL pero incluyendo un tratamiento específico del no-ETL, mediante la inclusión de un modelo que calcula la población en no-ETL de los niveles emisores para las condiciones especificadas en cada iteración; GRANADA en nuestro. A continuación se describe el modelo de no-ETL para el O_3 .

3.4.1 Modelo de no-ETL: GRANADA

GRANADA (Generic RAdiative traNsfer AnD non-LTE population Algorithm) es un código numérico que calcula las temperaturas vibracionales (esto es, poblaciones en no-ETL) de los niveles vibracionales de las moléculas atmosféricas a partir de los perfiles de las concentraciones de las especies y de la temperatura. El código resuelve el sistema de ecuaciones formado por: 1) las ecuaciones de equilibrio estadístico (EEE), para

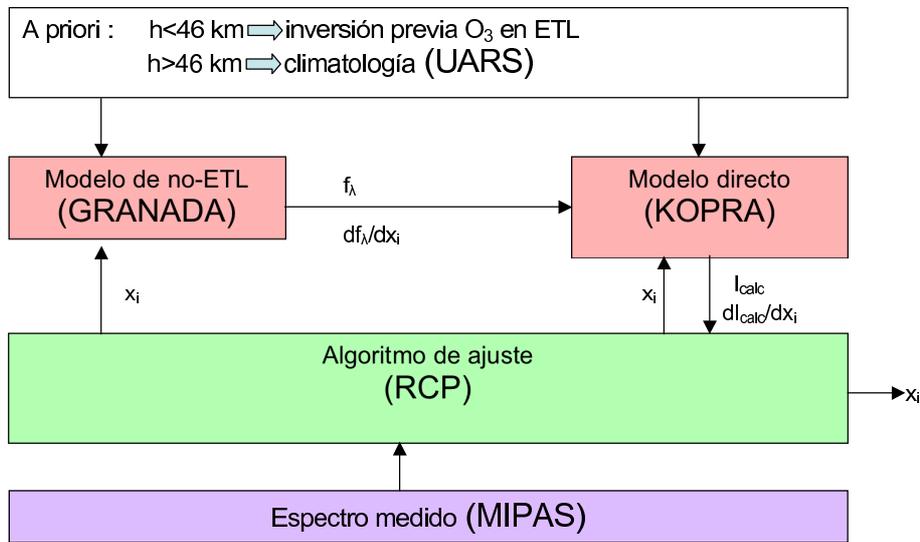


Fig. 3.3 Esquema utilizado en la inversión de los datos de MIPAS en condiciones de no-ETL ($h > 46$ km).

todos los niveles de energía seleccionados, y 2) la ecuación de transporte radiativo (ETR), para las bandas originadas entre dichos niveles. Incluye, pues, acoplamiento local entre todos los niveles, a través de las EEE, así como no local, mediante las ETR. El sistema de ecuaciones se puede resolver mediante un método iterativo (iteración- λ) o mediante inversión (método de la matrices de Curtis, ver sección 3.1.1). Todos los cálculos de transporte radiativo entre capas atmosféricas están basados en el código de transporte radiativo KOPRA (ver sección 3.3.1). El código es muy flexible y permite elegir: (i) las moléculas a considerar, sus niveles vibracionales y las bandas a incluir, los procesos colisionales tanto térmicos como no térmicos que afectan a la población de los niveles, acoplamiento entre las poblaciones de los mismos, procesos radiativos, método de resolución del sistema de ecuaciones, intervalos de altura y espaciado de las mismas, entre otras opciones de fácil inclusión (ver Funke y col., 2003).

A continuación se describen los aspectos del modelo relativos a las poblaciones de los niveles vibracionales del O_3 estudiados en este trabajo. En el modelo se han incluido 244 niveles vibracionales del O_3 , hasta el límite de disociación (8547 cm^{-1}) (ver figura 3.4). En cuanto a las bandas originadas entre los mismos, se han incluido un total de 608 transiciones (ver apéndice A). Se han incluido sólo aquellas transiciones en las que

el cambio total del número cuántico es a lo sumo tres ($\Delta(v_1+v_2+v_3)\leq 3$); salvo para aquellas en las que sólo cambia el modo v_2 , que es a lo sumo de 2 ($\Delta v_2\leq 2$), pues hasta la fecha no se han medido transiciones que impliquen cambios mayores en los números cuánticos.

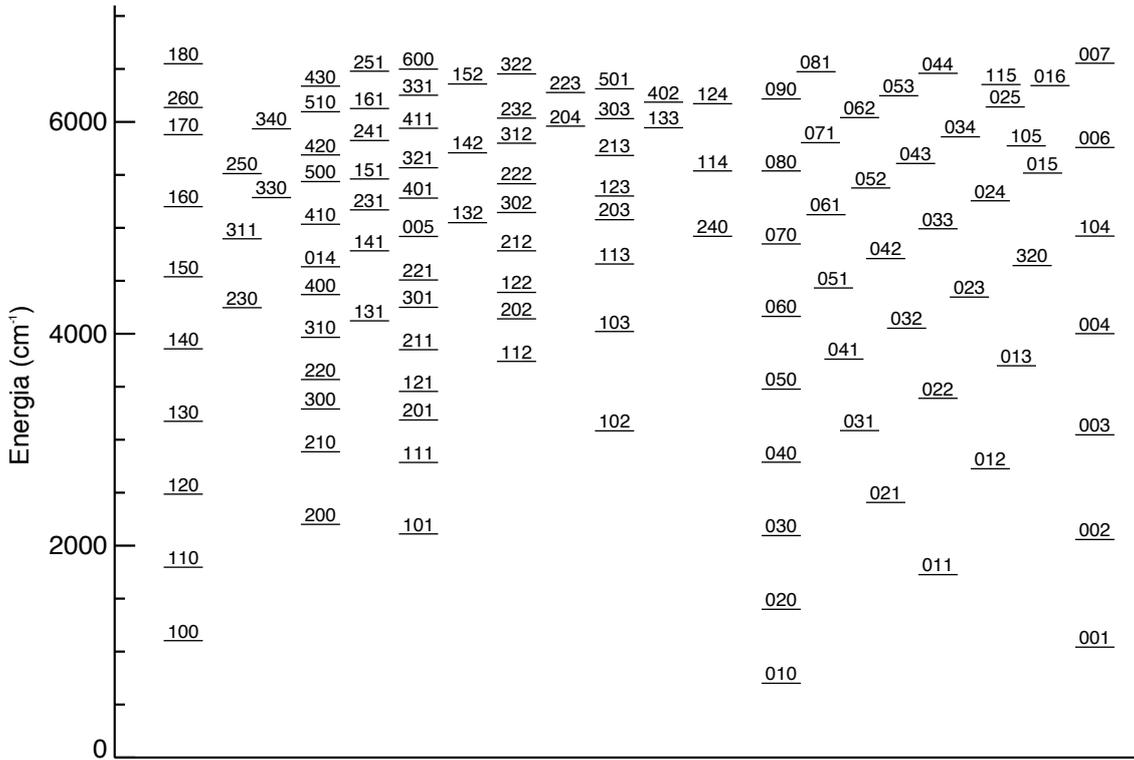
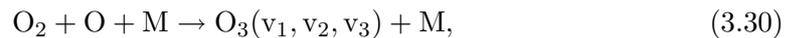


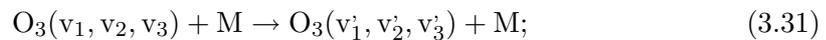
Fig. 3.4 Distribución de energía de los niveles vibracionales del ozono.

Los procesos colisionales y químicos, incluidos en el modelo de no-ETL de ozono, que rigen el comportamiento de la distribución de la energía interna de la molécula en sus 244 niveles vibracionales son:

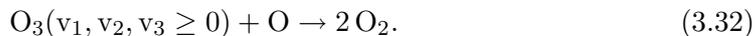
(i) la producción mediante la reacción de recombinación del oxígeno molecular y atómico,



(ii) la desactivación colisional,



y (iii) la pérdida por reacción química con el oxígeno atómico,



Respecto a la producción por recombinación, (Ec. 3.30), su constante de reacción se conoce razonablemente bien. En este trabajo se ha incluido el valor publicado por DeMore y col. (1997),

$$K_{3.30} = 6.0 \times 10^{-34} \left(\frac{300}{T} \right)^{2.3} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}.$$

Sin embargo, la distribución naciente de los estados vibracionales del O_3 resultante tras la recombinación es poco conocida. Esta distribución ha sido estudiada de forma intensiva desde los trabajos pioneros de Rosenberg y Trainor (1973) pero, aún así, existe en la actualidad una gran incertidumbre sobre la misma. En la sección 6.1 se presenta un revisión bibliográfica exhaustiva de la misma. En cuanto a su inclusión en el modelo de no-ETL, se ha intentado ser flexible y se han implementado varias formas de la misma. En concreto se han implementado distribuciones nacientes del tipo casi-gausiano centradas en una determinada energía vibracional, $E_0 - 1.5 \times \alpha$, que tienen la forma (ver Fig. 4.17)

$$f(v) = \frac{(E_0 - E_v)^{1.5} \exp((E_d - E_0 + E_v)/\alpha)}{\sum_v (E_0 - E_v)^{1.5} \exp((E_d - E_0 + E_v)/\alpha)}, \quad (3.33)$$

para $E_v < E_0$ y es nula a energías superiores. E_d es la energía de disociación (8547 cm^{-1}) y α es un parámetro que define la anchura de la distribución y toma normalmente valores cercanos a 200 cm^{-1} . También se han utilizado distribuciones nacientes en las que todas las moléculas de O_3 formadas resultan excitadas en un determinado nivel vibracional.

La desactivación de los niveles vibracionales muy energéticos (proceso 3.31) es un problema muy complejo y desconocido. Hemos de mencionar varios aspectos de interés: 1) las tasas de desactivación medidas hasta la fecha en el laboratorio se han limitado a los niveles menos energéticos ((100), (010), (001) y algunos niveles con dos cuantos), con prácticamente un completo desconocimiento para niveles de más de dos cuantos de excitación vibracional; 2) sólo se dispone de medidas de la tasa de relajación colisional para un limitado intervalo de temperaturas; y 3) la resonancia entre los modos v_1 y v_3

dificulta las medidas de las tasas de desactivación de los niveles donde están implicados ambos modos.

En la desactivación vibracional del O_3 con N_2 y O_2 (proceso 3.31) se han considerado los siguientes caminos de desactivación colisional:

- Intercambio vibracional $v_1 \leftrightarrow v_3$. La pequeña diferencia de energía entre los modos vibracionales v_1 y v_3 produce un fuerte acoplamiento entre ambos debido a la fuerte interacción de Coriolis. Esto hace que el intercambio entre v_1 y v_3 pueda considerarse como resonante, pues la tasa de intercambio vibracional $v_1 \leftrightarrow v_3$ es muy elevada, dos órdenes de magnitud más rápido que el intercambio de estos modos con el v_2 . Así pues, consideramos relajaciones de intercambio $v_1 \leftrightarrow v_3$, esto es, $(v_1, 0, v_3) \leftrightarrow (v_1 - 1, 0, v_3 + 1)$, que denominaremos con el sub-índice ‘r’.
- Transferencia vibracional entre los modos de desplazamiento ($v_{1,3}$) con el de torsión (v_2). El hecho de que la relajación $v_1 \leftrightarrow v_3$ sea mucho más elevada que la $v_1 \rightarrow v_2$ y $v_3 \rightarrow v_2$, justifica que no se distinga entre estas dos últimas relajaciones y, así, consideramos solo relajaciones del tipo $(v_d, v_2) \rightarrow (v_d - 1, v_2 + 1)$, donde $v_d = v_1 + v_3$, y le asignaremos el sub-índice ‘d2’.
- Relajación pura a través de los modos de desplazamiento $v_{1,3}$. Son transiciones del tipo $(v_d, v_2) \rightarrow (v_d - 1, v_2)$, y le asignamos el sub-índice ‘d’.
- Relajación pura a través del modo de torsión v_2 . Son desactivaciones del tipo $(v_d, v_2) \rightarrow (v_d, v_2 - 1)$ y le asignamos el sub-índice ‘2’.

Para las tasas de desactivación colisional de los niveles con sólo un cuanto excitado en los cuatro caminos descritos anteriormente se toman las medidas de Menard y col., (1992) y Menard-Bourcin y col., (1996). En dichos experimentos, sólo se lograron medir las tasas de desactivación para los niveles menos energéticos. Los valores incluidos y su dependencia con la temperatura son:

$$K_r = 1.15 \times 10^{-11} \left(\frac{300}{T} \right)^{0.78} \exp \left(- \frac{(\Delta E - 61)}{\alpha_r} \right) \quad (3.34)$$

$$K_{d2} = 0.62 \times 10^{-13} \sqrt{T} \exp\left(-\frac{23.8}{T^{0.333}}\right) \exp\left(-\frac{(\Delta E - 372)}{\alpha_{d2}}\right) \quad (3.35)$$

$$K_2 = 3.83 \times 10^{-12} \sqrt{T} \exp\left(-\frac{51}{T^{0.333}}\right) \exp\left(-\frac{(\Delta E - 701)}{\alpha_2}\right) \quad (3.36)$$

$$K_d = 3.1 \times 10^{-15} \sqrt{\frac{T}{300}} \exp\left(-\frac{(\Delta E - 1073)}{\alpha_d}\right), \quad (3.37)$$

donde T es la temperatura, ΔE la diferencia de energía implicada en la transición y α un parámetro que mide la energía media perdida en la transición que, según varios estudios teóricos (Troé, 1977; Endo y col., 1979; Troé, 1982) tiene un valor cercano a 200 cm^{-1} . Todas estas tasas vienen expresadas en cm^3s^{-1} .

La dependencia con la temperatura incluida coincide con la obtenida en los primeros estudios realizados por Landau y Teller en 1936 y más tarde por Schwartz y col. (1952). En estos estudios se supone un potencial de interacción repulsivo de forma exponencial que aumenta cuando la distancia entre las dos moléculas que colisionan disminuye. Así las tasas colisionales que propone toman la forma $K = A\sqrt{T} \exp\left(-\frac{B\Delta E^{2/3}}{\sqrt{T}}\right)$, donde A y B son constantes.

Poco se sabe sobre las tasas de desactivación que conllevan cambios de más de un cuanto de excitación vibracional. Tan solo las medidas de Menard-Bourcin y col., (1994, 1996) y Upschulte y col., (1994) han proporcionado alguna información sobre las tasas de desactivación colisional de los niveles 101, 200 y 002. De estos estudios se infirió que la tasa de desactivación para niveles con un número cuántico vibracional $v_i > 1$ viene dada de forma aproximada por el modelo de oscilador armónico, esto es: $K_{v_i \rightarrow v_i - 1} = v_i K_{1 \rightarrow 0}$, con $i=1-3$. En nuestro modelo se ha incluido la misma regla, escalando linealmente con el cuanto v_i para desexcitaciones a través del mismo modo vibracional, y con los productos de los números cuánticos implicados cuando se produce un cambio de modo en la desactivación. Así, para el proceso $v_2 \rightarrow v_2 - 1$ se escala con v_2 , mientras que para una transición del tipo $(v_1, v_2, v_3) \rightarrow (v_1 - 1, v_2 + 1, v_3)$ se escala con el producto $v_1(v_2 + 1)$.

En el modelo se permiten desactivaciones colisionales multicuánticas en las que el número total de cuantos, $v_1 + v_2 + v_3$, cambia en uno o a lo sumo en dos. Para éstas, las

tasas de desactivación se escalan con los números cuánticos implicados (como se ha explicado anteriormente) y, además, con una exponencial inversa con la energía implicada en la transición. Dicha exponencial, basada en el modelo del salto energético (Tardy y Rabinovitch, 1977), asocia más probabilidad a aquellas transiciones que impliquen un cambio de energía pequeño y resta probabilidad a aquellas que impliquen un cambio de energía más grande, acorde con las reglas de selección inferidas por Ewing (1987) para la desactivación colisional de cualquier molécula excitada.

Todas estas tasas descritas se refieren a los procesos de desactivación (procesos en sentido izquierda→derecha). Para las tasas de excitación colisional (sentido inverso) se utiliza el principio de reversibilidad microscópica (Tardy y Rabinovitch, 1977):

$$K_{lu} = K_{ul} \frac{g_u}{g_l} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (3.38)$$

donde u denota el estado superior, l el inferior, ΔE la diferencia de energía entre los niveles implicados en la transición, y g_u y g_l la degeneración de cada nivel (para el caso del ozono todos los niveles vibracionales tienen degeneración igual a uno).

La interacción del O_3 vibracionalmente excitado con el oxígeno atómico se produce tanto mediante procesos colisionales (proceso 3.31), como químicos (reacción 3.32). Para el proceso colisional se usan los valores de West y col., (1978) limitando la cascada de desexcitación a los caminos (Manuilova y col., 1998): 1) $v_1, v_3 \rightarrow v_2$; y 2) $v_2 \rightarrow v_2-1$. Así, para el intercambio $v_1, v_3 \rightarrow v_2$ se utiliza el valor $K_{d2} = 9.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ y para la desexcitación a través de v_2 , $K_2 = 3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Para las tasas de desactivación de los niveles con más de un cuanto de excitación vibracional se aplica un escalado similar al visto para la reacción 3.31. Para los procesos químicos sólo se consideran los casos: 1) si $v_d = 1$, entonces $K_{3.32} = 4.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, y 2) si $v_d > 1$, entonces se escala este valor con la energía según Rawlins y Armstrong (1987), del modo: $K_{3.32}(v_d > 1) = K_{3.32}(v_d = 1) \times \frac{5}{7} \times E_{v_1 v_2 v_3} \times 10^{-14}$.

Como acabamos de ver, el oxígeno atómico interviene en la desactivación del O_3 excitado vibracionalmente. MIPAS, sin embargo, no mide su concentración y hemos de estimarla. Afortunadamente, el oxígeno atómico está fotoquímicamente relacionado con el ozono, al menos en la región de nuestro estudio y en condiciones diurnas. Así,

en condiciones diurnas el oxígeno atómico se relaciona con el ozono mediante la consideración de equilibrio fotoquímico. Se considera como principal fuente de ozono el proceso de recombinación $O+O_2$ y como principales pérdidas su fotodisociación y las reacciones con el hidrógeno atómico. Con esto se obtiene

$$[O] = \frac{J_{O_3}[O_3] + k_{H-O_3}[H][O_3]}{k_{3.30}[O_2][M] - k_{3.32}[O_3]} \quad (3.39)$$

donde J_{O_3} es la tasa de fotólisis del ozono, K_{H-O_3} es la constante de reacción entre el hidrógeno atómico y el ozono, $K_{3.30}$ es la constante de la reacción de recombinación (Ec. 3.30) y $K_{3.32}$ es la constante de reacción de la pérdida química del ozono con el oxígeno atómico (Ec. 3.32).

Respecto a los procesos radiativos se ha incluido la emisión tanto espontánea como inducida para todas las bandas (ver apéndice A). Los coeficientes de Einstein se han calculado a partir de los datos espectroscópicos de la base de datos HITRAN (versión hitran2000 con actualizaciones posteriores, ver Rothman y col., 2003). HITRAN sin embargo no contiene información espectroscópica de todas las bandas del O_3 , para aquellas que no aparecen en dicha base de datos los coeficientes de Einstein se escalan con el número cuántico de acuerdo a la aproximación del oscilador armónico, en la forma $A_{v,v-1} = vA_{1,0} \left(\frac{\nu_{00v}}{\nu_{001}} \right)^3$ (Rawlins y col., 1981, Solomon y col., 1986), donde v es el número cuántico del nivel superior implicado en la transición, $A_{1,0}$ es el coeficiente de Einstein de la banda fundamental, y ν_{00v} , ν_{001} son las frecuencias centrales de las bandas excitadas y fundamental, respectivamente. Salvo las bandas fundamentales, el resto de bandas de O_3 son ópticamente delgadas en la región que nos ocupa. El intercambio de radiación entre capas o la absorción de flujo troposférico sólo es importante para dichas bandas fundamentales. El tratamiento del transporte radiativo se ha realizado mediante la formulación de las matrices de Curtis. El intercambio radiativo entre capas para las bandas excitadas del tipo 200–100 y 002–001 y más energéticas es despreciable (López-Puertas y Taylor, 2001). También se ha incluido la absorción de radiación solar para las principales bandas que emiten en $4.8 \mu\text{m}$: 101–000, 102–001, 002–000, 201–100, 200–000 y 111–010.

Las poblaciones de los niveles excitados del O_3 se han calculado con un espaciado en altura de 1 km entre los 10 y 44 km, de 2 km entre 44 y 100 km, y de 5 km por encima hasta los 120 km. Los límites del modelo se han fijado en 10 y 120 km. Éstos son suficientes para satisfacer las condiciones de contorno exigidas por el método de las matrices de Curtis (ver 3.1.1). El límite inferior es suficientemente bajo como para poder suponer que las bandas consideradas son ópticamente espesas y su emisión viene dada por una función de Planck a la temperatura local. Mientras que el límite superior es lo suficientemente alto como para satisfacer que la derivada de la función fuente es nula.

3.4.2 Aplicación a la inversión del O_3

La inversión de ozono en condiciones de no-ETL se realiza por encima de los 46 km fijando, con una regularización muy fuerte los resultados obtenidos en la inversión previa en ETL para las alturas inferiores. Por encima ($h > 46$ km) se utiliza como información *a priori* la climatología de UARS.

En las inversiones en condiciones diurnas el oxígeno atómico se obtiene mediante la consideración de equilibrio fotoquímico con el ozono, según la ecuación 3.39. En condiciones nocturnas el oxígeno atómico se obtiene, por debajo de 90 km, del modelo 2D (García y Solomon, 1983, 1994, García y col., 1992) y por encima, se utiliza el modelo NRLMSISE-00 (Picone y col., 2002). Este mismo modelo se utiliza para calcular las concentraciones de hidrógeno atómico. La tasa de fotólisis de O_3 , J_{O_3} , se ha calculado mediante el modelo fotoquímico TUV (Tropospheric Ultraviolet Visible) versión 4.0 (Madronich y Flocke, 1998). Las tasas colisionales para la reacción de recombinación y la reacción $O_3 + H$, son las proporcionadas por DeMore y col. (1997).

Como es bien conocido, la distribución de ozono presenta variaciones diurnas por encima de los 55–60 km. En condiciones nocturnas la ausencia de fotólisis produce que la concentración de ozono aumente. Utilizando los mismos valores de regularización de día que de noche, se obtienen en la inversión los mismos valores absolutos para el error aleatorio y la misma resolución vertical. Sin embargo, los mismos valores absolutos, constituyen contribuciones relativas mucho mayores en el caso diurno, pues la

concentración de ozono es menor. Por ello decidimos usar unos valores de regularización mayores en el caso diurno, intentando así evitar valores negativos del O_3 en la inversión diurna. De esta manera se logra discernir con claridad y precisión las variaciones diurnas en la distribución de O_3 .

Junto a la inversión del ozono se incluye como parámetro a invertir el nivel de cero del instrumento (“offset”). En este caso no se incluye el continuo pues, como comentamos en la inversión en ETL, no contribuye por encima de 32 km.

En la inversión en no-ETL se utilizan 30 microventanas distribuidas en los filtros A y AB de MIPAS (ver tabla 3.2 y figura 3.2). La banda v_2 (filtro A de MIPAS) se incluye, sobre todo, para la inversión entre los 46–50 km. Por encima, la relación señal-ruido de dicha banda no es buena y es la información de las bandas v_1 y v_3 , fundamentalmente ésta última que es la más intensa, la que aporta la información necesaria para realizar la inversión.

El número total de puntos de frecuencia incluidos en la matriz de ocupación es de 11554, con una anchura media de las microventanas de 0.733 cm^{-1} . A pesar de que con el uso de las microventanas se intenta evitar en lo posible la contribución de emisiones de otros gases, o bandas “calientes” del O_3 , en muchas ocasiones resulta difícil debido a la alta densidad de líneas en estas regiones espectrales. Así, en nuestro caso algunas de las microventanas utilizadas incluyen varias líneas de bandas calientes de O_3 y líneas de las bandas láser del CO_2 en $10 \mu\text{m}$. Por este motivo, se incluyen ambas especies en el modelo de no-ETL. Fundamentalmente, para el ozono son diez las bandas vibracionales (ver tabla 3.3) que contribuyen a la emisión en las microventanas seleccionadas. Mientras que para el caso del CO_2 son únicamente las bandas láser (para más información sobre el modelo de no-ETL del CO_2 ver López-Puertas y Taylor, 2001). Las figuras 3.5 y 3.6 muestran el porcentaje de contribución de cada banda y especie en las microventanas utilizadas, en condiciones diurnas y nocturnas. Se observa claramente como la mayor contribución a la radiancia procede de la emisión de la banda 001–000 (más del 50% del total) y en menor medida de la 100–000. También se observa la contribución de ciertas bandas excitadas como la 011–010, aunque dichas contribuciones en todos los casos son inferiores al 10%. Las bandas láser del CO_2 son

excitadas directamente por la absorción de radiación solar, por lo que su contribución aparece sólo en condiciones diurnas (en algunos casos dicha contribución llega a ser del orden del 30%) incrementando los valores de χ^2 (ver figura 3.8) pero apenas afectando a los valores de O₃ invertidos (ver figura 3.7).

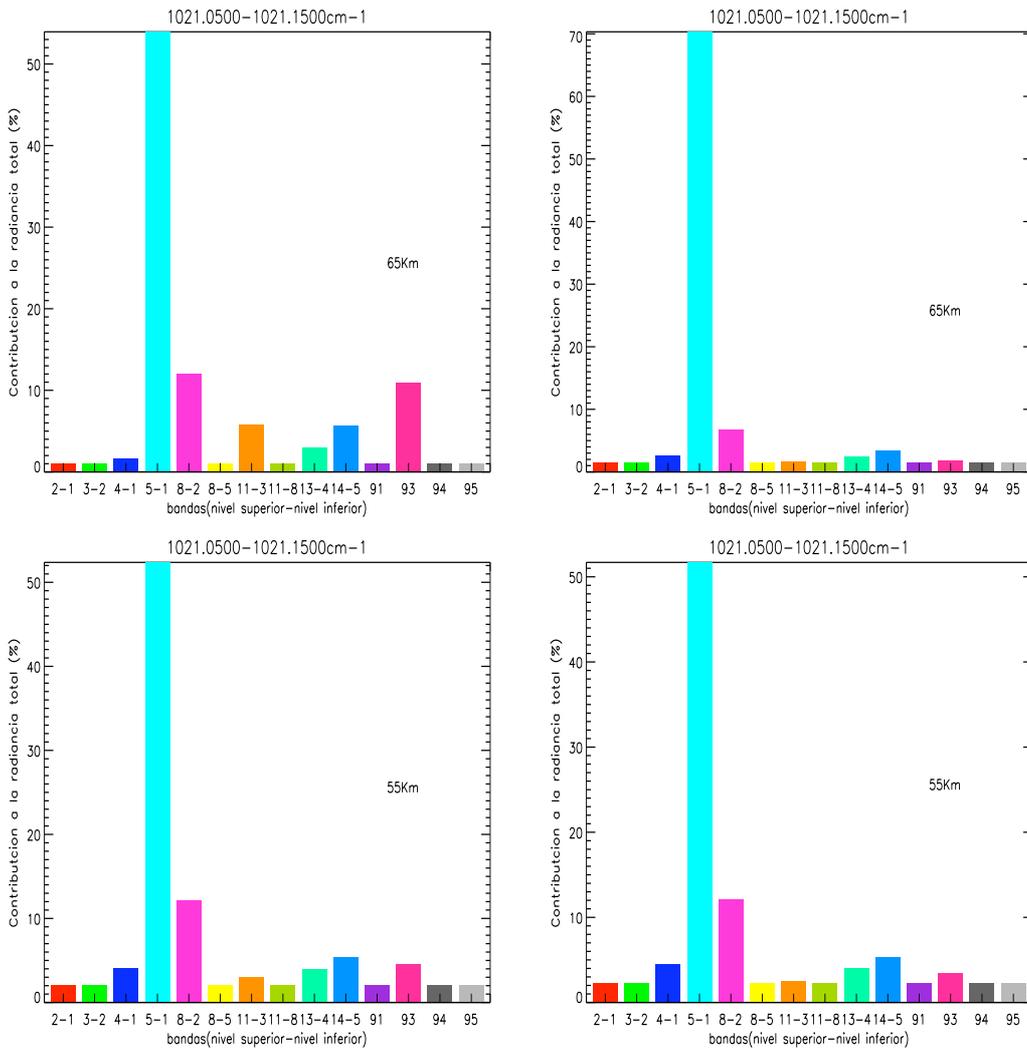


Fig. 3.5 Contribución porcentual a la radiancia de cada banda y especie incluidas en el modelo de no-ETL en la microventana y altura especificada. Las contribuciones 93, 94, 95 se refieren a las bandas láser del CO₂. Izquierda, condiciones diurnas y derecha, nocturnas.

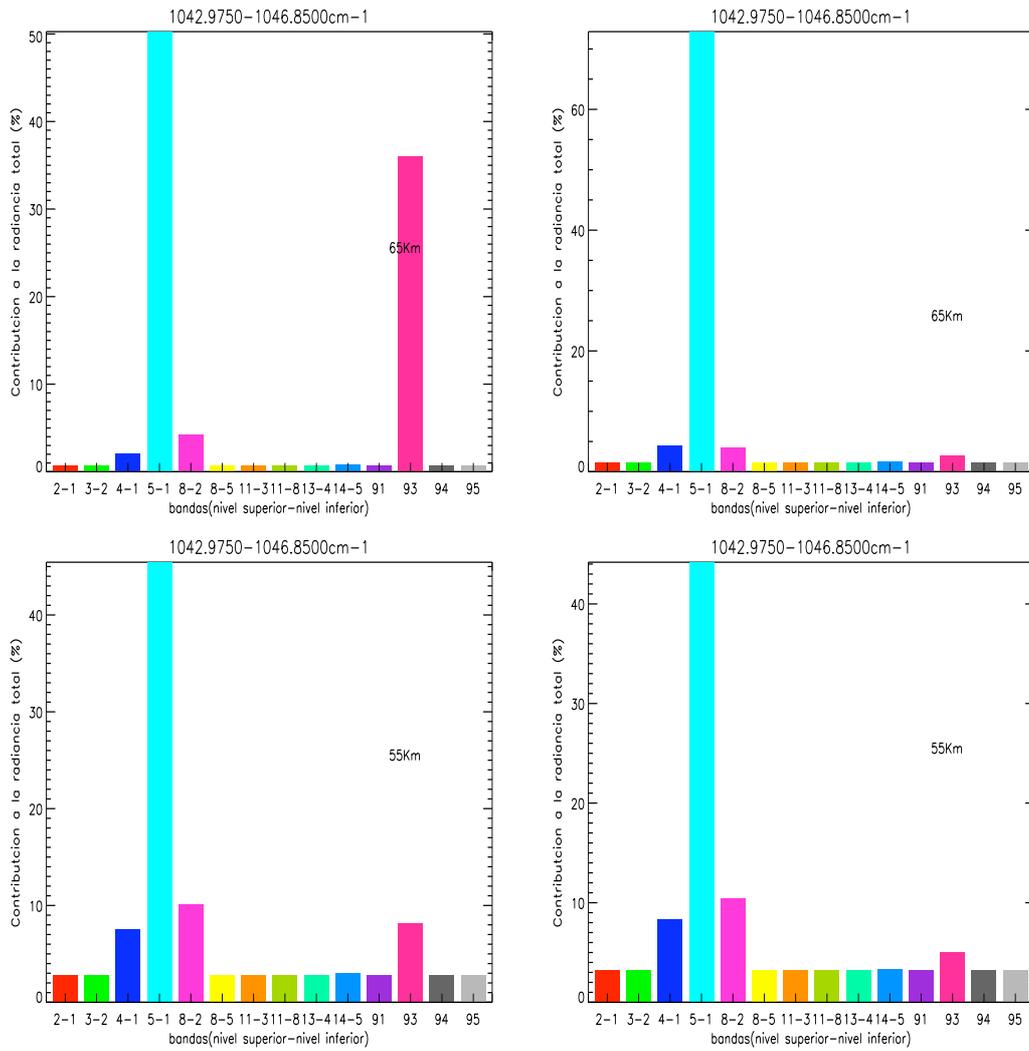


Fig. 3.6 Lo mismo que la figura 3.5 pero para otra microventana (intervalo espectral). Izquierda, condiciones diurnas y derecha, nocturnas.

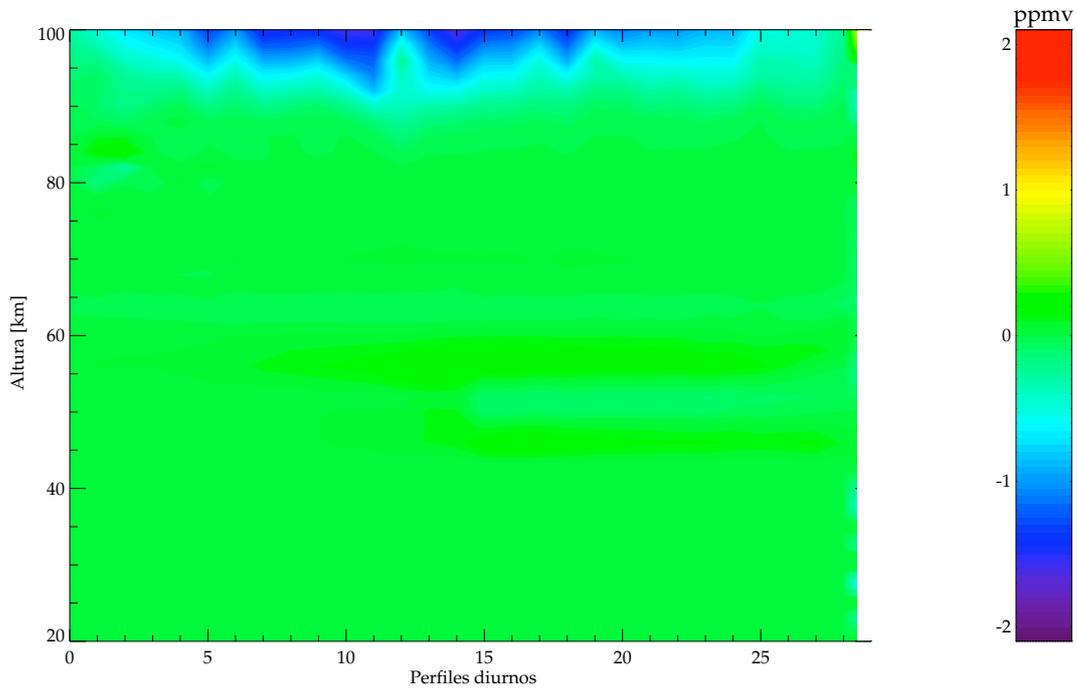


Fig. 3.7 Diferencias en la concentración de O₃ (perfiles diarios) debidas a incluir o no las bandas láser del CO₂ en 10 μm en no-ETL para la órbita 6691.

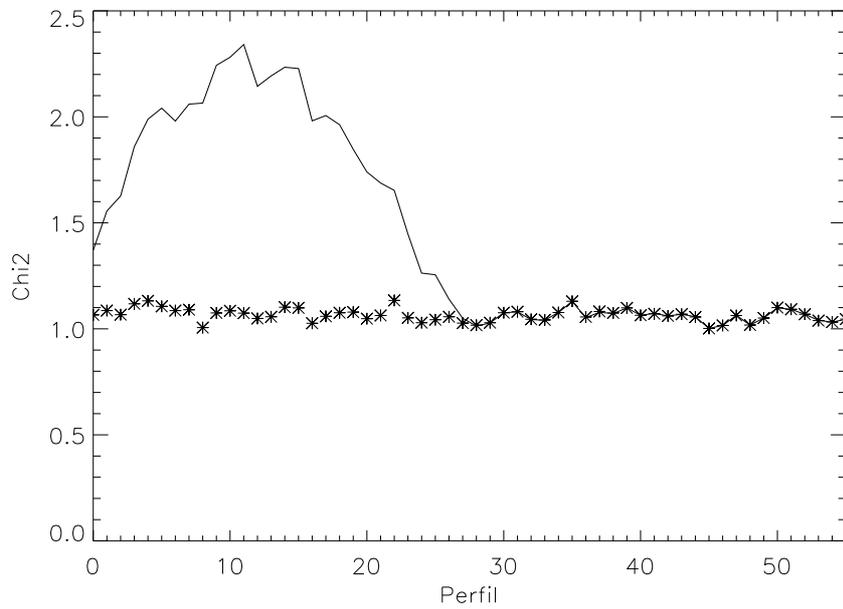


Fig. 3.8 Valores de χ^2 obtenidos en la inversión de la concentración de O₃ a lo largo de la órbita 6691 incluyendo las poblaciones del CO₂ en ETL (línea continua) y en no-ETL (asteriscos).

Tabla 3.3 Bandas consideradas (entre paréntesis se indica la notación HITRAN de los niveles superior–inferior) y especies incluidas en no-ETL en la simulación de radiancias en las microventanas utilizadas en el proceso de inversión.

Especie	Bandas
O ₃	010–000 (2–1)
O ₃	020–010 (3–2)
O ₃	100–000 (4–1)
O ₃	001–000 (5–1)
O ₃	011–010 (8–2)
O ₃	011–001 (8–5)
O ₃	021–020 (11–3)
O ₃	021–011 (11–8)
O ₃	101–100 (13–4)
O ₃	002–001 (14–5)
CO ₂	00011–00001 (9–1)
CO ₂	00011–10002 (9–3)
CO ₂	00011–02201 (9–4)
CO ₂	00011–10001 (9–5)

Capítulo 4

Resultados: Concentraciones de O₃

Las medidas de las emisiones infrarrojas del O₃ proporcionadas por MIPAS, en los diferentes modos de alta atmósfera, permiten obtener el ozono desde la estratosfera hasta la mesosfera/baja termosfera. En este capítulo se describen los resultados obtenidos, tanto perfiles individuales como distribuciones globales de la concentración de ozono. En todo proceso de inversión es importante evaluar la calidad de los resultados. Aquí se discuten los valores de los errores aleatorios, resolución vertical y “averaging kernel” que se obtienen para condiciones de latitudes medias diurnas e invierno polar. Se estudian los efectos del no-ETL, de la información *a priori* y de la regularización. Por encima de 55-60 km las tres bandas fundamentales del O₃, a partir de las cuales se obtiene el ozono, se encuentran en condiciones de no-ETL. Se han evaluado los errores debidos al no-ETL para condiciones normales de latitudes medias (tanto diurnas como nocturnas), y para condiciones extremas polares (verano e invierno). Asimismo, para la completa caracterización de los resultados, se presenta un cálculo exhaustivo de los errores sistemáticos introducidos en la inversión. Caracterizados los resultados, se presentan las distribuciones globales medidas para los distintos modos de alta atmósfera. Entre las distribuciones de julio de 2002 y junio de 2003 se observan similitudes, pero también algunas diferencias, mostrando los diferentes patrones de circulación y condiciones estacionales entre ambos periodos.

4.1 Descripción de los datos

Con el método descrito en el capítulo anterior se han analizado los datos de alta atmósfera proporcionados por MIPAS hasta la fecha en su modo de alta resolución espectral (0.035 cm⁻¹ no apodizado). Han sido un total de 23 órbitas, obtenidas en cuatro modos de observación diferentes:

- UA1: un total de once órbitas tomadas en dos periodos, el 1 de julio de 2002 y el 11 de junio de 2003, midiendo desde los 18 hasta los 100 km, en 21 puntos tangentes de observación espaciados en 3 km de 20 a 50 km, y 5 km entre 50 y 100 km.
- UA2: un total de cinco órbitas, tomadas el 13 de junio de 2003, midiendo desde 30 hasta 90 km en 18 puntos tangentes de observación y un espacio de 3 km

entre 30 y 52 km, y 4 km por encima hasta 90 km.

- UA3: siete órbitas, tomadas el 14 de junio de 2003, midiendo desde 40 hasta 130 km en 19 puntos tangentes de observación y un espaciado de 5 km.

El modo UA1 es el único que engloba toda la distribución de ozono con sus tres máximos, desde la estratosfera hasta la baja termosfera. Por este motivo el estudio se centra en este modo para exponer (discusión crítica de la calidad de los resultados), caracterizar (mediante un cálculo exhaustivo de errores) y comparar (con medidas independientes de otros instrumentos y modelos 2 y 3D) los resultados. Para el resto de los modos se muestran las distribuciones de O_3 obtenidas y se discuten sus principales características. En la siguiente sección se estudia el comportamiento de un perfil típico de ozono, en el que se distinguen sus tres máximos y se evalúa la calidad de los resultados. En las secciones 4.3 y 4.4 se analizan los errores debidos al no-ETL así como otras fuentes de errores sistemáticos. En la sección 4.5, se muestran las distribuciones globales de los diferentes modos de alta atmósfera y se comparan las distribuciones de O_3 de julio de 2002 y junio de 2003.

4.2 Perfiles individuales

En la figura 4.1 se puede ver un perfil típico de O_3 para condiciones de invierno polar (77.5°S , 62.7°W , ángulo cenital solar (sza)= 103.2°), invertido de los espectros de MIPAS en la órbita 06691 tomada el 11 de junio de 2003. Se distinguen claramente (ver figura 4.1b) los tres máximos de ozono. El máximo primario, que se encuentra en torno a los 30–35 km con unos valores relativamente bajos (6 ppmv) debido al aislamiento del vórtice polar de invierno. El máximo secundario está situado cercano a los 100 km, con unos valores elevados (10–12 ppmv) debido a la ausencia de fotólisis. Y el máximo terciario, situado en torno a los 60–65 km, con unos valores de ~ 2 ppmv. Este máximo está originado por procesos fotoquímicos (Marsh y col., 2001). La inclinación de los rayos solares en la transición día-noche del polo de invierno es tal que fotodisocia al O_2 pero no al H_2O , pues en estas condiciones la atmósfera es opaca a la radiación Ly- α responsable de la fotodisociación del H_2O . Teniendo en cuenta que el hidrógeno

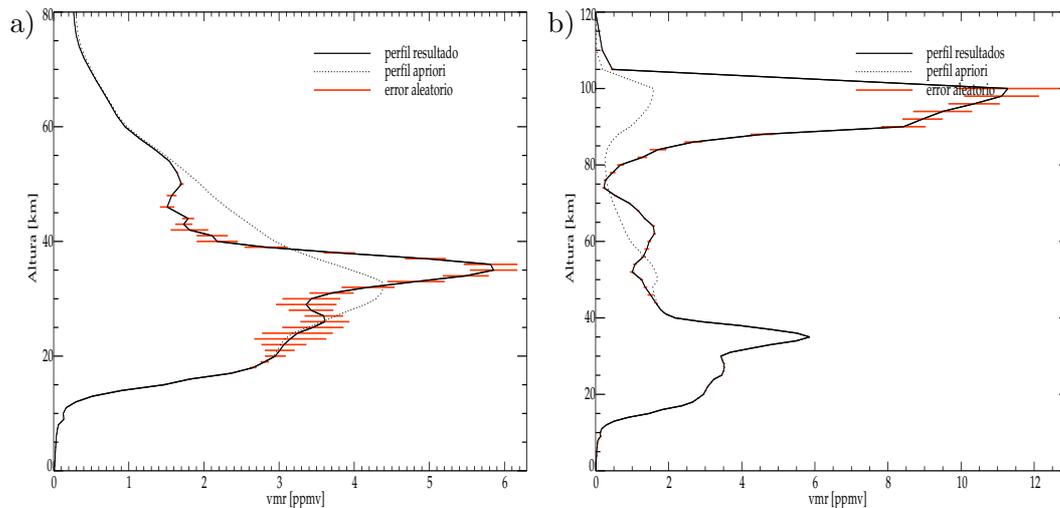


Fig. 4.1 Perfil de la concentración de ozono (en ppmv, partes por millón y por volumen) para condiciones polares nocturnas (77.5°S , 62.7°W , $\text{azs}=103.2^{\circ}$) tomado el 11 de junio de 2003. Las líneas horizontales representan el error aleatorio. Izquierda inversión en ETL (válido sólo hasta ~ 46 km), derecha en no-ETL. La concentración obtenida en no-ETL (panel b) coincide con el resultado de ETL por debajo de ~ 46 km.

impar (H , HO_2 y OH) es la principal fuente de pérdida del oxígeno atómico (ver sección 1.4.2.2) y que, a la vez, se está fotodisociando el O_2 , se tiene más oxígeno atómico capaz de recombinarse con el oxígeno molecular y generar más ozono. Se podría pensar que este hecho se debería producir de igual manera en la transición día-noche en cualquier región. Sin embargo, los procesos químicos que afectan al oxígeno atómico en estas alturas tienen tiempos de vida medios superiores a un día, por lo que solo se presentan en la región del invierno polar.

Los errores aleatorios obtenidos en la inversión esto es, la propagación del ruido del instrumento sobre el ozono invertido (ver ecuación 4.1), son inferiores al 15% para el caso de ETL ($h < 46$ km) (figura 4.2a), y al 20% en la inversión en no-ETL ($h > 46$ km) (figura 4.2c). Por otra parte, la buena resolución vertical, de 4–5 km en la región del máximo estratosférico (figura 4.2b) y 6–7 km en la alta atmósfera (figura 4.2d), permite discernir los tres máximos de ozono con gran claridad. Dichos valores se obtienen como medida de la anchura a media altura de las columnas de la matriz “averaging kernel”. En la figura 4.3 se puede ver la uniformidad de dichos vectores columnas para los casos de ETL (panel a) y no-ETL (panel b). Nótese que estos vectores son nulos para el caso de ETL por encima de ~ 46 km y por debajo de ~ 40 km para la inversión en no-ETL. El número de grados de libertad, o número de medidas linealmente independientes,

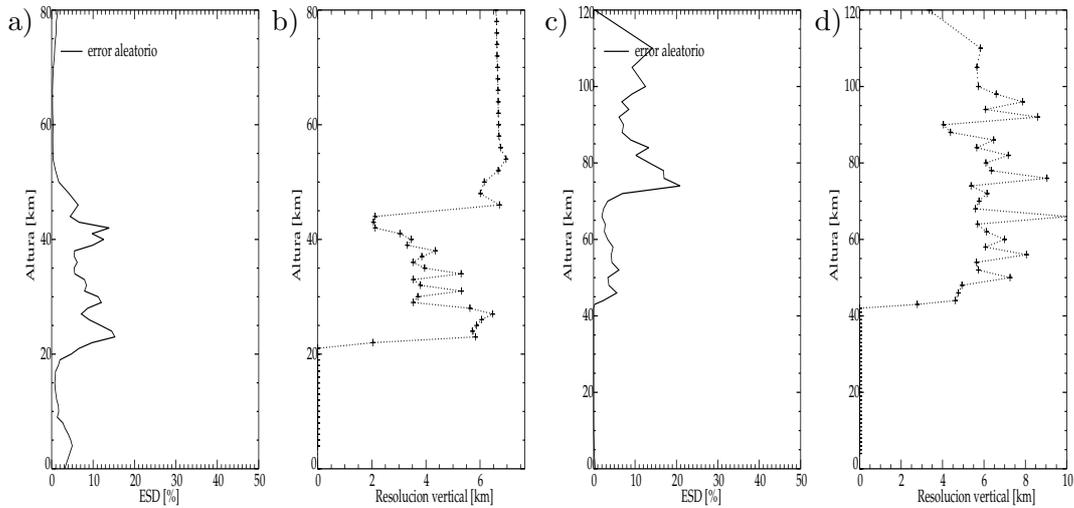


Fig. 4.2 Panel a: error aleatorio en la inversión en ETL; panel b: resolución vertical obtenida en ETL; panel c: error aleatorio en no-ETL; y panel d: resolución vertical en no-ETL. Estos valores corresponden al perfil mostrado en la figura 4.1. Los resultados son válidos: en ETL, hasta ~ 46 km, mientras los mostrados para el no-ETL por encima de 46 km.

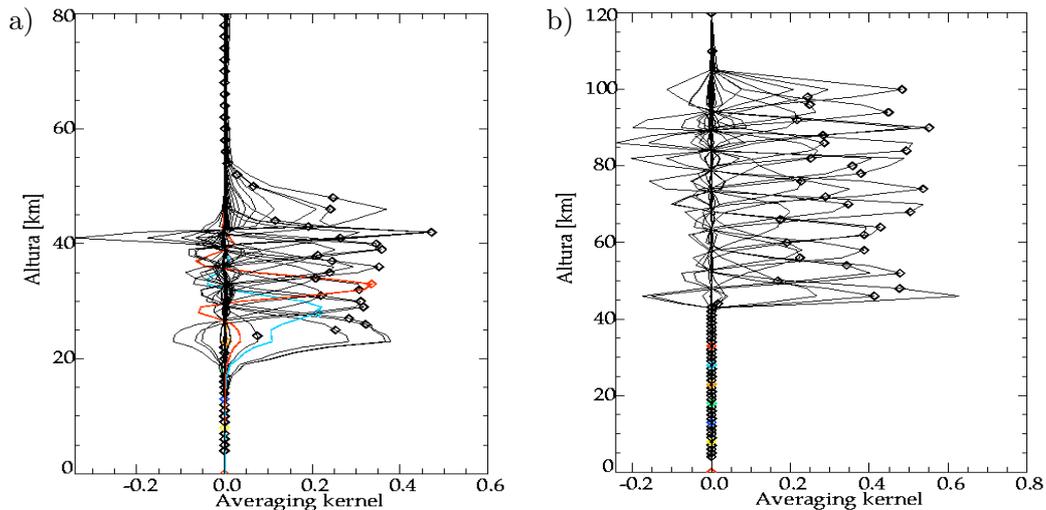


Fig. 4.3 Izquierda: matriz “averaging kernel” para la inversión en ETL (válido sólo hasta ~ 46 km). Derecha: lo mismo pero para la inversión en no-ETL (válido sólo por encima de ~ 46 km). Estos valores corresponden al perfil mostrado en la figura 4.1.

representadas mediante la traza de la matriz “averaging kernel” es de, 6.2 para la inversión en ETL y 9.8 en no-ETL, sumando 16 de un total de 19 alturas tangentes (medidas) utilizadas en la inversión.

En la figura 4.4 se muestran los resultados para un perfil de O_3 típico de latitudes medias diurnas ($13.2^\circ N$, $44.2^\circ W$, $sza=27.3^\circ$). Aquí el comportamiento es diferente. Se

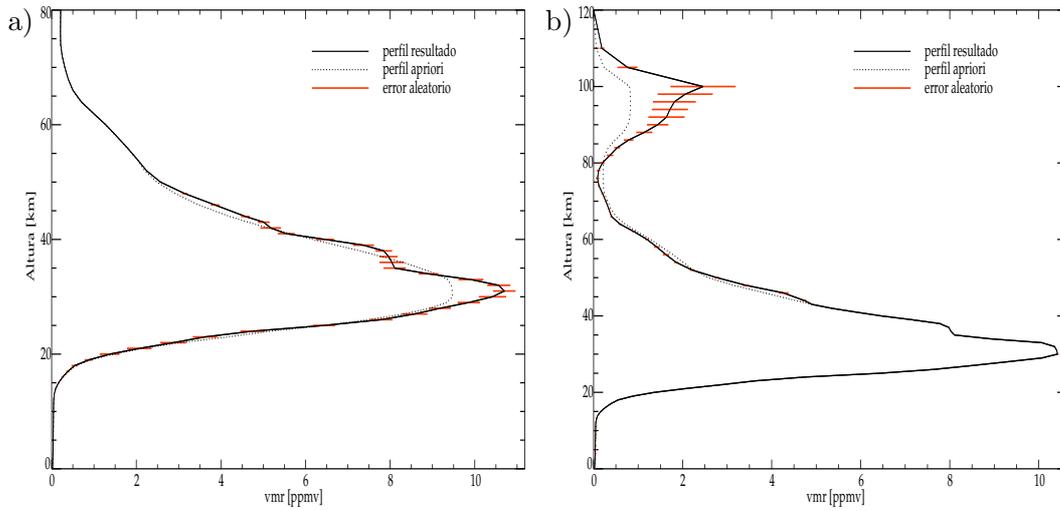


Fig. 4.4 Perfil diurno de ozono para latitudes medias (13.2°N , 44.2°W , $\text{sza}=27.3^{\circ}$) tomado el 11 de junio de 2003. Las líneas horizontales representan el error aleatorio de MIPAS. Izquierda inversión en ETL (válido sólo hasta ~ 46 km), derecha en no-ETL. La concentración obtenida en no-ETL (panel b) coincide con el resultado de ETL por debajo de ~ 46 km.

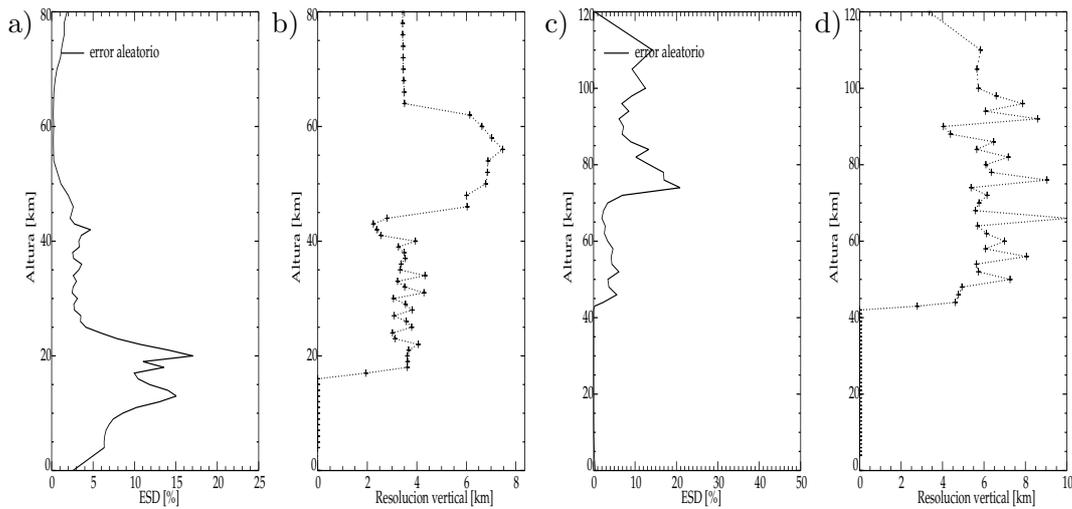


Fig. 4.5 De izquierda a derecha, error aleatorio en la inversión en ETL, resolución vertical obtenida en ETL (válidos sólo hasta ~ 46 km), error aleatorio en no-ETL y resolución vertical en no-ETL (válidos sólo por encima de ~ 46 km). Estos valores corresponden al perfil mostrado en la figura 4.4.

distinguen los dos máximos principales del ozono, el primario situado en torno a los 30 km, con unos valores altos, de 12 ppmv; y el secundario en 95 km, con valores bajos de 3 ppmv, debido a la fotodisociación del O_3 en dichas alturas. El error aleatorio en estas condiciones es inferior al 5% entre 20 y 46 km (ver figura 4.5a), inferior al 10% entre 45 y 70 km, con un pico del 45% debido a los valores tan bajos de ozono en

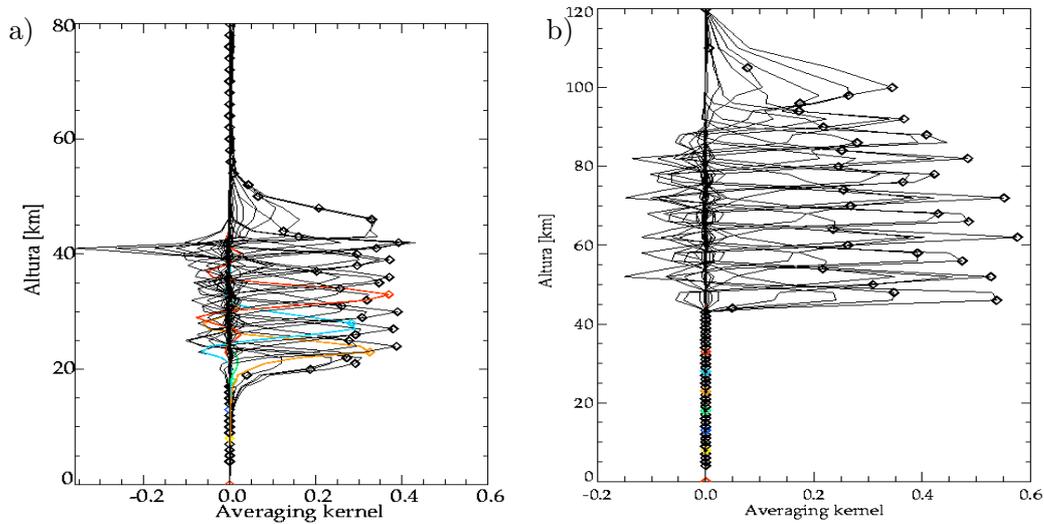


Fig. 4.6 Izquierda: matriz “averaging kernel” resultado para la inversión en ETL (válido sólo hasta ~ 46 km). Derecha: lo mismo pero para la inversión en no-ETL (válido sólo por encima de ~ 46 km). Estos valores corresponden al perfil mostrado en la figura 4.4.

torno a los 80 km y del 20% por encima (ver figura 4.5c). La resolución vertical en la región del máximo primario es mejor que para el caso del invierno polar (debido a la mayor temperatura) oscilando entre 3–4 km (Fig. 4.5b). Por el contrario, la peor resolución vertical del perfil diurno en la alta mesosfera, con valores de 5–8 km hasta los 90–95 km y llegando a ser mayor de 10 km por encima (ver figura 4.5d), se deben a los mayores valores de regularización utilizados en estas condiciones. Como se indicó en el capítulo anterior (ver sección 3.4.2), utilizamos unos valores de regularización mayores en condiciones diurnas para intentar reducir la contribución porcentual del error aleatorio (los mismos valores absolutos del error aleatorio, en condiciones diurnas y nocturnas, implican una contribución porcentual mucho mayor en condiciones diurnas debido a la menor concentración de O_3). Los grados de libertad son de 8.2 en la inversión en ETL y 10.0 en no-ETL. Por otra parte la matriz “averaging kernel” presenta una gran uniformidad en todas las alturas (ver figura 4.6), tanto en el caso de la inversión en ETL (panel a), como en alturas superiores en la inversión en no-ETL (panel b). En comparación con el caso de invierno polar, los valores de la “averaging kernel” en la estratosfera son ligeramente superiores debidos a la mayor temperatura, mientras en alturas superiores, por encima de 80–85 km, ocurre lo contrario debido a los mayores valores de regularización utilizados en la inversión en condiciones diurnas.

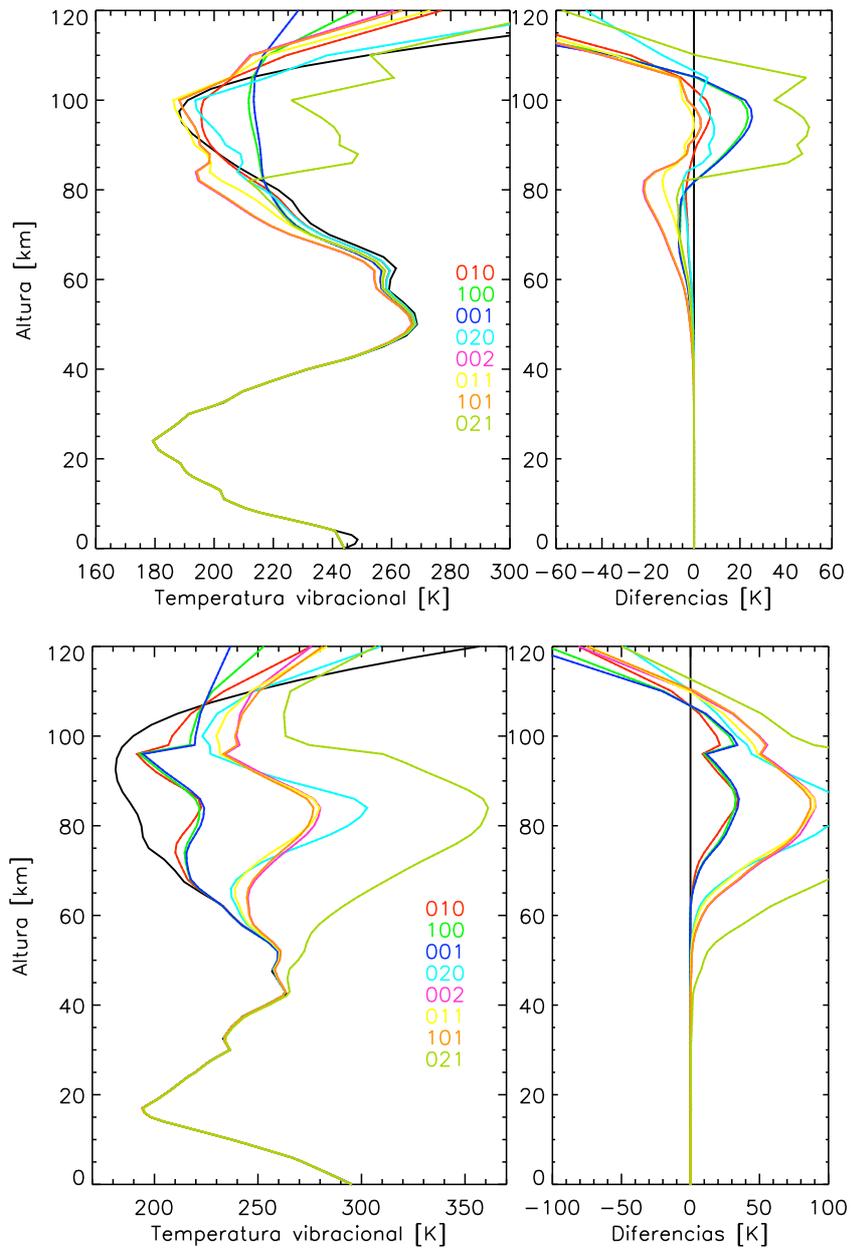


Fig. 4.7 Temperaturas vibracionales de los principales niveles del O_3 que contribuyen en las microventanas usadas en la inversión en no-ETL. La temperatura cinética se representa en negro. Arriba: invierno polar ($77.5^\circ S$, $62.7^\circ W$, $azs=103.2^\circ$); abajo: latitudes medias diurnas ($13.2^\circ N$, $44.2^\circ W$, $azs=27.3^\circ$).

4.2.1 Efectos del no-ETL

Uno de los factores que condiciona el error con el que se obtiene el ozono en la media-alta atmósfera, por encima de los 55–60 km, es el correcto tratamiento del no-ETL. La no inclusión del no-ETL en el esquema de inversión produce claras subestimaciones

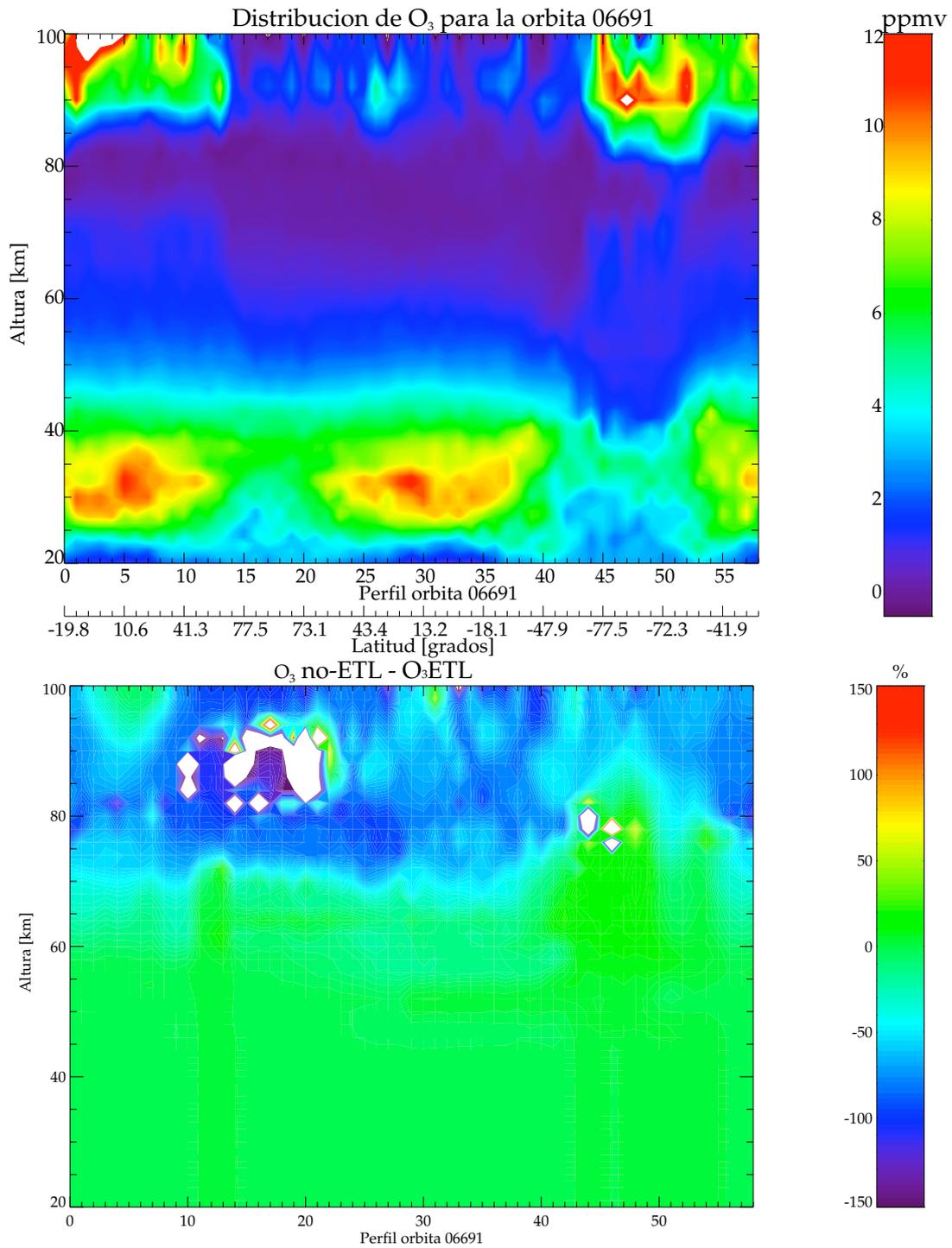


Fig. 4.8 Panel superior: distribución de O_3 a lo largo de la órbita 06691, tomada el 11 de junio de 2003 en el modo de alta atmósfera. Panel inferior: diferencias en la distribución obtenida incluyendo el modelo de no-ETL en el esquema de inversión y sin incluirlo.

(si las temperaturas vibracionales son inferiores a la cinética) o sobreestimaciones (si las temperaturas vibracionales son mayores a la temperatura de equilibrio) en el ozono obtenido. En la figura 4.7 se puede ver el comportamiento de las temperaturas vibracionales de los principales niveles emisores del O_3 (ver tabla 3.3) en las microventanas utilizadas en la inversión. La principal diferencia entre el caso de latitudes medias diurnas (figura 4.7a) y condiciones de invierno polar (figura 4.7b), es la altura de separación de las mismas respecto de la temperatura cinética (representada en negro). En latitudes medias, las temperaturas vibracionales de los principales niveles de O_3 que contribuyen en las microventanas utilizadas en la inversión en no-ETL, muestran una separación respecto de la temperatura cinética en torno a los 40–65 km, con unos valores superiores respecto de la temperatura de equilibrio debido a la mayor excitación producida por la reacción de recombinación. En condiciones polares, la separación se produce a los 50 km, los valores de las temperaturas vibracionales son menores que los de la temperatura cinética entre 50 y 80 km, debido a la alta temperatura de la baja mesosfera.

El comportamiento de las temperaturas vibracionales de los niveles fundamentales (100, 010 y 001) se ve afectado, principalmente, por la estructura de la temperatura y O_3 en alturas inferiores. Para el caso de las temperaturas vibracionales de los niveles más energéticos, el tratamiento de la distribución naciente de estados vibracionales y el posterior proceso de desexcitación en cascada son los puntos claves.

A la luz de estos resultados se pueden entender las diferencias (no-ETL)-(ETL) mostradas en la figura 4.8. En el perfil de condiciones diurnas mostrado (número 31 en la figura 4.8), el O_3 en ETL estaría sobre-estimado (pues las temperaturas vibracionales son mayores que la cinética) y lo contrario ocurre en el perfil de invierno polar (número 46 en la figura 4.8) entre los 50–80 km donde las temperaturas vibracionales son menores que la temperatura de equilibrio.

Para profundizar en la caracterización de los resultados, se muestran a continuación los efectos de la información *a priori* y de la regularización sobre el O_3 invertido.

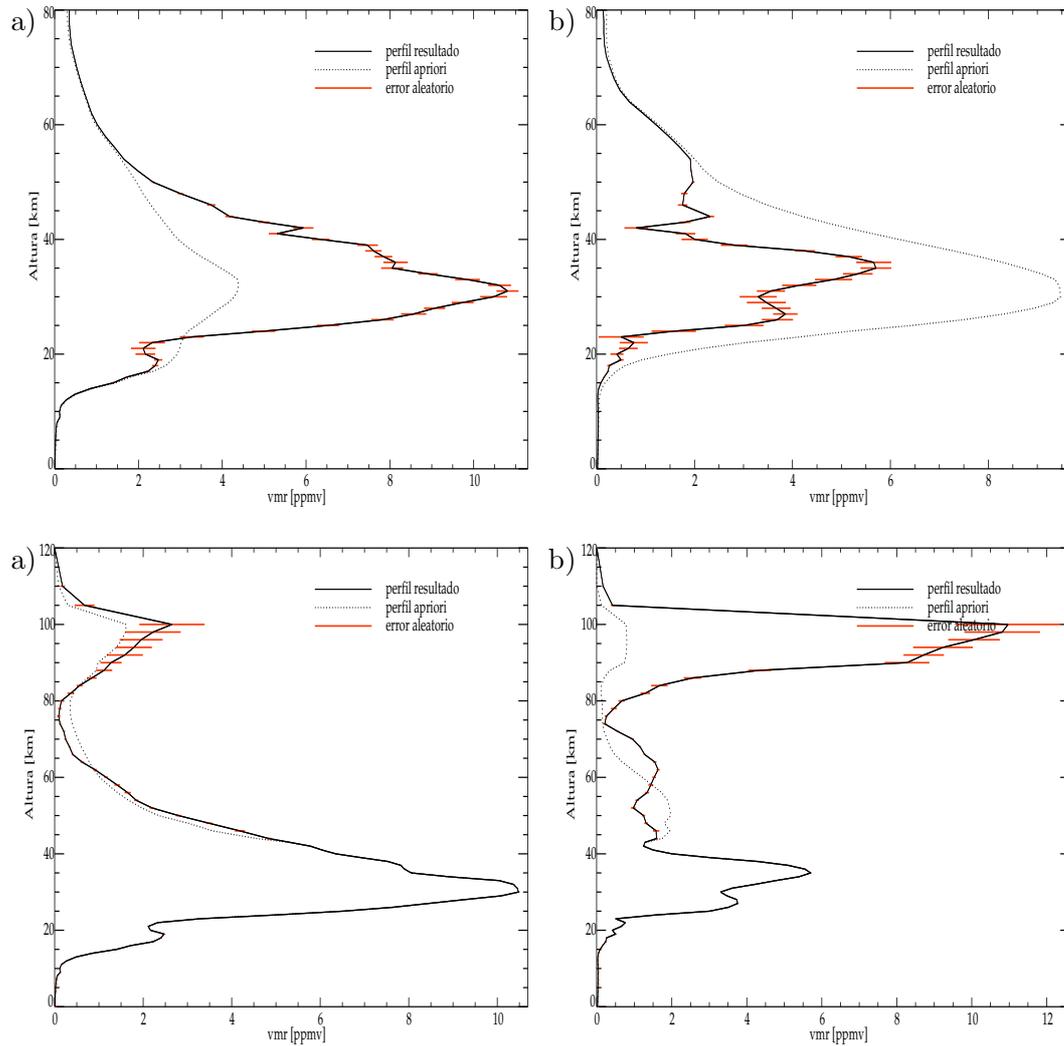


Fig. 4.9 Efecto de la información *a priori* en la inversión de O_3 . Paneles a y b, inversión en ETL (válido sólo hasta ~ 46 km); paneles c y d, en no-ETL (la concentración obtenida en no-ETL coincide con el resultado de ETL por debajo de ~ 46 km). Izquierda: latitudes medias diurnas; derecha: invierno polar. La línea de puntos representa la información *a priori*. El error aleatorio se representa mediante líneas horizontales.

4.2.2 Efectos de la información *a priori*

Como se ha comentado en la sección 3.3.2, en el proceso de inversión se utiliza una regularización de tipo Tikhonov de primer orden. Esto quiere decir, que no sólo se utiliza la información que proviene de los espectros tomados por MIPAS, sino que también, allí donde el espectro no contenga la suficiente información, se utiliza la información *a priori* climatológica (entendiendo el término climatológica, como la mejor estimación, previa a la inversión, de los distintos constituyentes atmosféricos obtenida de la recopi-

lación de medidas anteriores). El peso con que se pondera la información que proviene de una u otra parte depende de los valores de regularización. Así, si los valores de regularización son muy elevados, el resultado de la inversión queda fijado por la forma del perfil *a priori*. Entonces el error instrumental (aleatorio) propagado a los resultados es menor, la resolución vertical es peor y los valores de la matriz “averaging kernel” son menores.

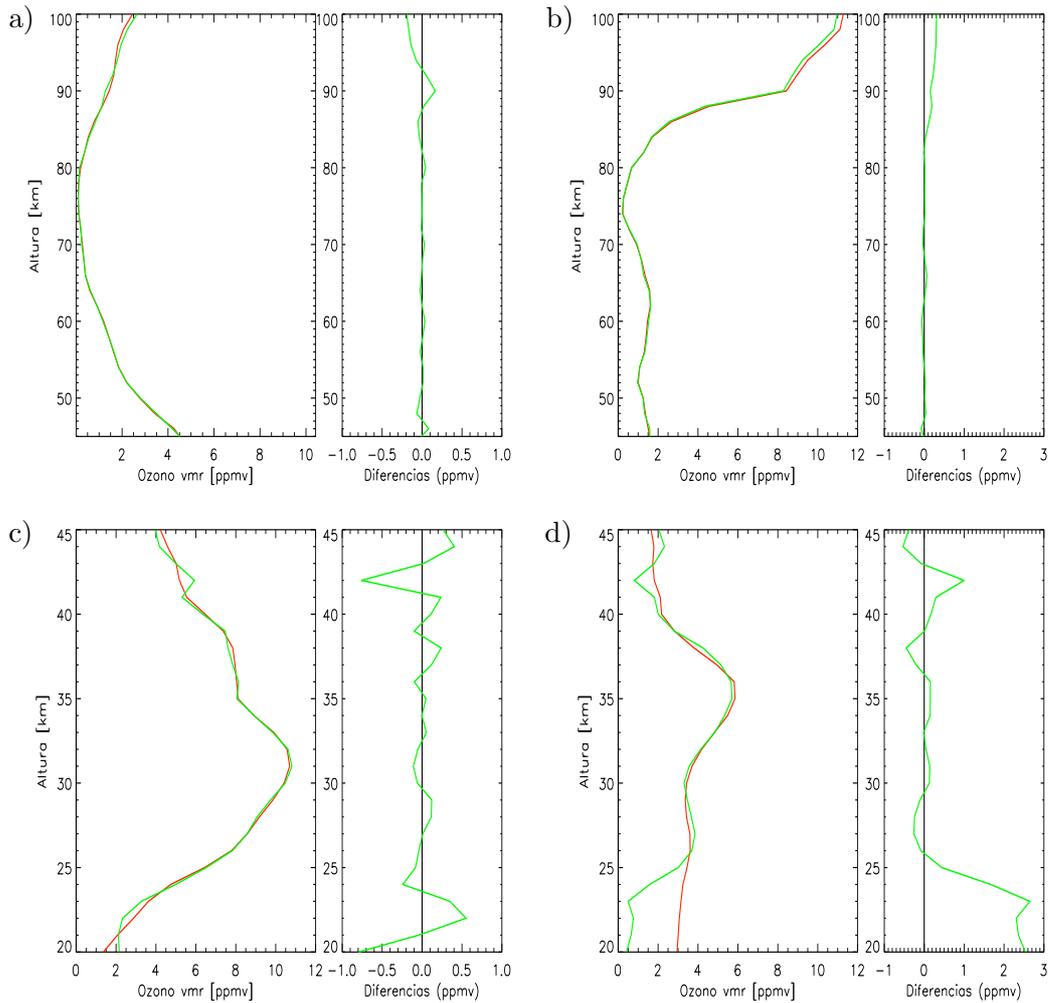


Fig. 4.10 Comparación de los perfiles de O_3 obtenidos con diferente información *a priori*. Para latitudes medias diurnas se utiliza la del invierno polar y viceversa. En rojo caso nominal, en verde con la información *a priori* modificada. Arriba: inversión en no-ETL, abajo: inversión en ETL. Izquierda: latitudes medias diurnas, derecha: invierno polar.

Para cuantificar el efecto de la influencia de la información *a priori*, se han utilizado

los dos casos mostrados en la sección anterior, cuyo comportamiento como se pudo ver es sustancialmente diferente, intercambiando el perfil *a priori*. Esto es, para la inversión en latitudes medias diurnas (figuras 4.9a y c) se utiliza una información *a priori* de invierno polar y viceversa (figuras 4.9b y d). En el caso de la inversión en ETL (entre 20 y 46 km) (figuras 4.10c y d) se puede ver cómo la información *a priori* apenas afecta a los resultados por encima de 25 km, con diferencias inferiores a 0.5 ppmv. Por debajo de esta altura los efectos son mucho más claros, del orden de 2.5 ppmv en el invierno polar (figura 4.10d) y 0.5 ppmv para latitudes medias (figura 4.10c). Esto se debe a los elevados valores de regularización que se utilizan entre 22–25 km (intentando evitar los efectos negativos en la inversión debido a la presencia de nubes), lo que produce que el perfil resultado tome la forma del *a priori*. En la inversión en no-ETL, la influencia del perfil *a priori* se deja notar en la mesosfera produciendo cambios de un 3%, en el caso del invierno polar (figura 4.10b). Para el caso de latitudes medias los cambios son del 10% (figura 4.10a). El error aleatorio, los grados de libertad y la resolución vertical no se ven afectados significativamente por el cambio de la información *a priori*.

4.2.3 Efectos de la regularización

Como se ha comentado en la sección anterior, la regularización pesa la influencia de la información *a priori* respecto a la que proviene de las medidas. Para cuantificar sus efectos, y comprobar que se utilizan unos valores adecuados (aquellos con los que se logra el mejor consenso posible entre los grados de libertad obtenidos y los valores de error aleatorio), se muestran los dos perfiles con los que se vienen trabajando con los valores de regularización nominales, y los mismos multiplicados por un factor cinco. Como se puede ver en las figuras 4.11 y 4.12, el utilizar unos valores de regularización más elevados acerca los resultados al perfil *a priori*. Para la inversión en ETL, es decir, por debajo de 46 km, el perfil de latitudes medias se ve modificado en 0.5 ppmv (ver figura 4.12c). Para el caso del invierno polar (ver figura 4.12d), los efectos son mayores llegando a ser del orden de 1 ppmv.

Para la inversión en no-ETL, entre 46 y 100 km, en latitudes medias diurnas el máximo cambio es del orden del 25% en 95 km (ver figura 4.12a). Para el caso del

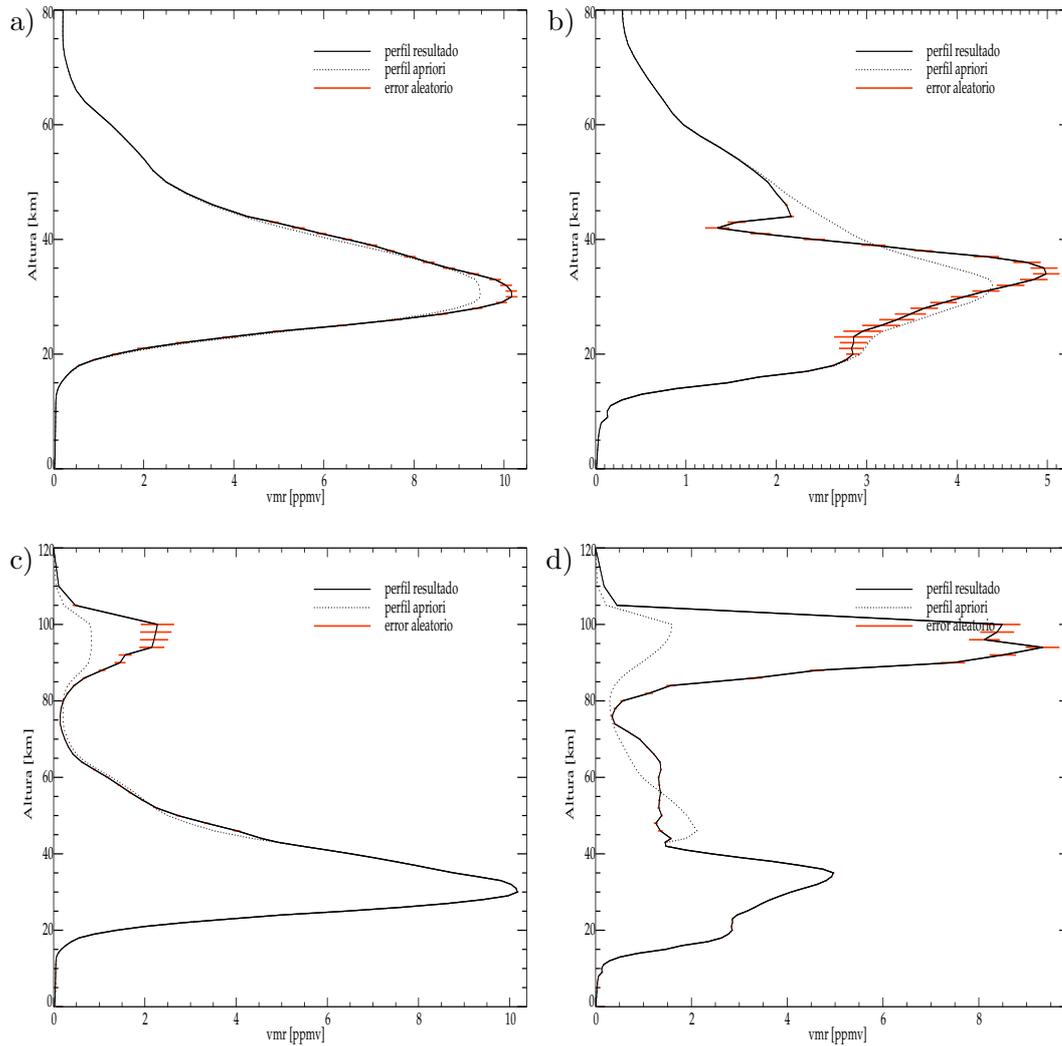


Fig. 4.11 Efecto de los valores de regularización en la inversión de O₃. Panel superior, inversión en ETL (válido sólo hasta ~ 46 km); inferior en no-ETL (la concentración obtenida en no-ETL coincide con el resultado de ETL por debajo de ~ 46 km). Izquierda: latitudes medias diurnas; derecha: invierno polar. La línea de puntos representa la información *a priori*. El error aleatorio (o instrumental) se representa mediante líneas horizontales.

invierno polar los cambios máximos llegan a ser del orden de 3 ppmv (25%) (ver figura 4.12b). La pérdida de información resulta evidente en los valores de los grados de libertad, resolución vertical, error instrumental (aleatorio) y “averaging kernel”. Así, en el caso de latitudes medias, de un total de 18 grados de libertad se pasa a 11. De unos valores de resolución vertical de 3–4 km en la estratosfera, a 5–6 km, y de los 5–8 km que se obtienen en alturas superiores a 6–10 km, siendo mayor de 10 km por encima de 80 km. Los valores de la “averaging kernel” se ven reducidos en un factor

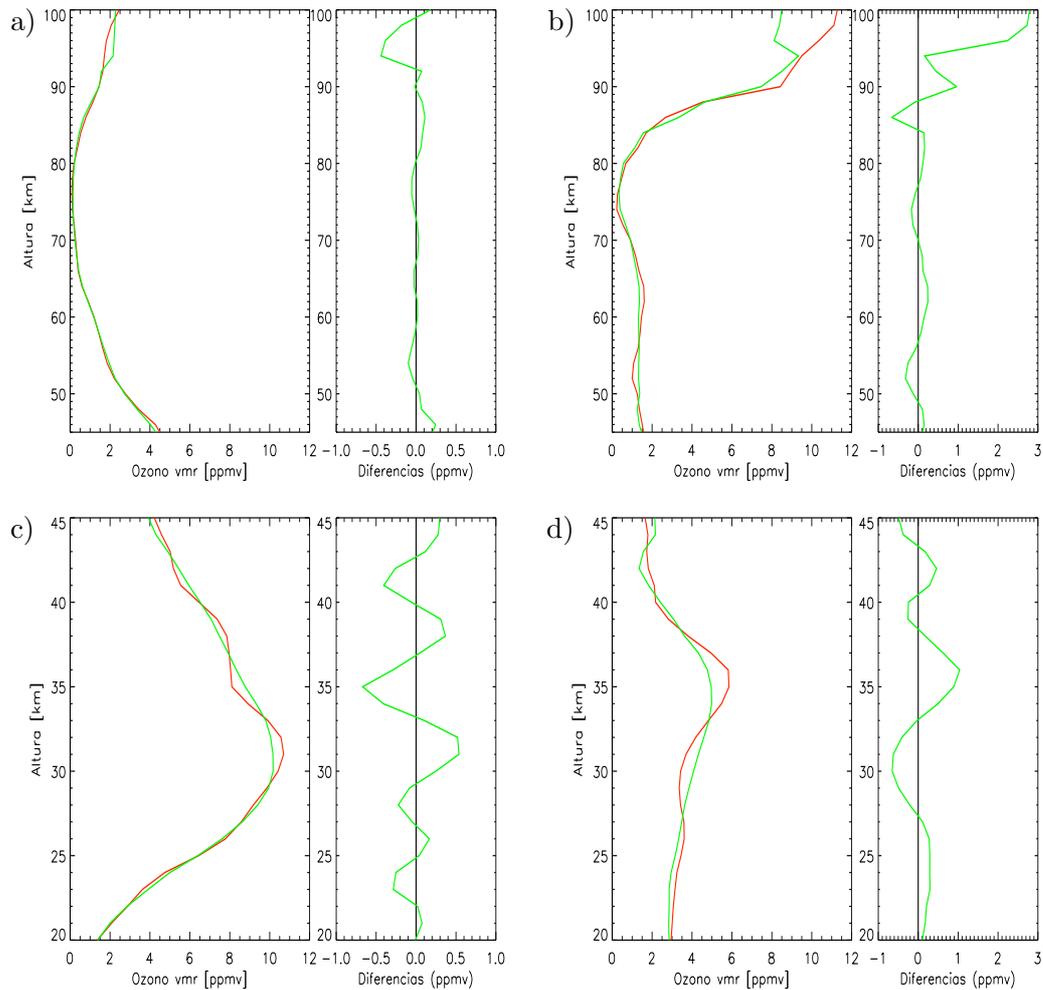


Fig. 4.12 Comparación de los perfiles de O_3 utilizando diferentes valores de regularización. En rojo caso nominal, en verde con los valores de regularización multiplicados por un factor 5. Arriba: inversión en no-ETL, abajo: inversión en ETL. Izquierda: latitudes medias diurnas, derecha: invierno polar.

2. Para el invierno polar, los efectos son similares, se pasa de 16 grados de libertad a menos de 10, se empeora la resolución vertical en más de 2 km en todo el intervalo de alturas, alcanzando valores superiores a 10 km entre 50–100 km, y se reducen los valores de la “averaging kernel” en un factor superior a dos.

En el caso de utilizar unos valores de regularización inferiores al caso nominal (no mostrado aquí), los valores del error aleatorio propagado al perfil resultante serían superiores, los grados de libertad serían mayores pudiendo ser incluso mayores que el número de alturas tangentes utilizadas en la inversión. Ésto querría decir que el problema está sobredeterminado existiendo más de una solución, produciendo efectos

oscilantes, no necesariamente reales, en el perfil resultado. Así pues, los valores de regularización tomados como nominales proporcionan el mejor compromiso entre la resolución vertical (número de grados de libertad) y el error aleatorio.

4.3 Errores debidos a los parámetros de no-ETL

En esta sección se han caracterizado los errores que las incertidumbres en los parámetros de no-ETL del ozono introducen en el ozono invertido de los datos de MIPAS. El estudio se ha realizado para condiciones normales de latitudes medias (diurnas y nocturnas) y para condiciones extremas polares (verano e invierno). Los principales parámetros que introducen incertidumbres en el cálculo de las poblaciones de los niveles vibracionales del ozono y, por tanto, en la inversión son: la distribución de estados vibracionales resultante tras la recombinación, y las tasas de desactivación colisional.

Las medidas realizadas hasta la fecha de las tasas colisionales V-V y V-T no son muy precisas. Poco o casi nada se sabe de los procesos colisionales que impliquen a niveles con más de un cuanto de excitación vibracional, y de igual manera la distribución naciente de los estados vibracionales tampoco es bien conocida (ver en sección 6.1 una discusión detallada del estudio actual de estos parámetros). Como se muestra en las siguientes secciones, el error debido al no-ETL se puede reducir si sólo se utilizan las bandas fundamentales, pues éstas están menos afectadas por el no-ETL.

Las incertidumbres para los procesos de desactivación colisional $O_3(v_1, v_2, v_3)+M$ con $v_1+v_2+v_3=1$ son de un 20% (Menard y col., 1992 y Menard-Bourcin y col., 1996). No existen medidas de las tasas de desactivación colisional que impliquen a los niveles vibracionalmente excitados del O_3 con un número de cuantos mayor que 2. Tan solo Menard-Bourcin y col., (1996) lograron inferir un escalado con el número cuántico para niveles con $v_1+v_3=2$. Por ello, vamos a suponer que la incertidumbre en los procesos de desactivación para los niveles del O_3 con $v_1+v_2+v_3>1$ es alta, del 100%. Para la tasa de la reacción de recombinación la incertidumbre proporcionada por DeMore y col., (1997) es del 20%.

Para evaluar los errores inducidos por estos parámetros se han realizado inversiones del O_3 utilizando los valores nominales de los parámetros y sus valores nominales modifi-

cados por el error asociado al mismo. La diferencia entre los perfiles de ozono invertidos se ha considerado como el error inducido por el parámetro.

Los parámetros de no-ETL afectan a las poblaciones de los niveles del O_3 y éstos a la concentración de O_3 invertido. Así pues, para estudiar los errores inducidos por los parámetros resulta útil conocer sus efectos sobre las poblaciones (temperaturas vibracionales). Por otra parte, los errores inducidos en el O_3 dependen también de la región espectral seleccionada, pues ésta nos determina qué niveles contribuyen. En nuestro caso, la mayor contribución viene de la banda fundamental v_3 y, en menor medida de la v_1 . Así pues, prestamos mayor atención a los errores inducidos a la población de estos niveles. A continuación se describen los errores obtenidos para distintas condiciones. En cada caso, se discuten, primero, las características del perfil de ozono, luego el efecto de los errores de los parámetros de no-ETL sobre las temperaturas vibracionales, y se finaliza con el error inducido en el ozono.

4.3.1 *Latitudes medias*

Para el caso de latitudes medias se trabaja con dos perfiles tomados el 11 de junio de 2003. Uno diurno ($30.3^\circ N$, $17.5^\circ W$) y $azs=25.1^\circ$; y otro nocturno ($18.3^\circ N$, $173.3^\circ E$) y $azs=121.7^\circ$. Para el caso diurno, los resultados (ver figura 4.13) se obtienen con un total de 17 grados de libertad de un total de 20 alturas tangentes medidas. La resolución

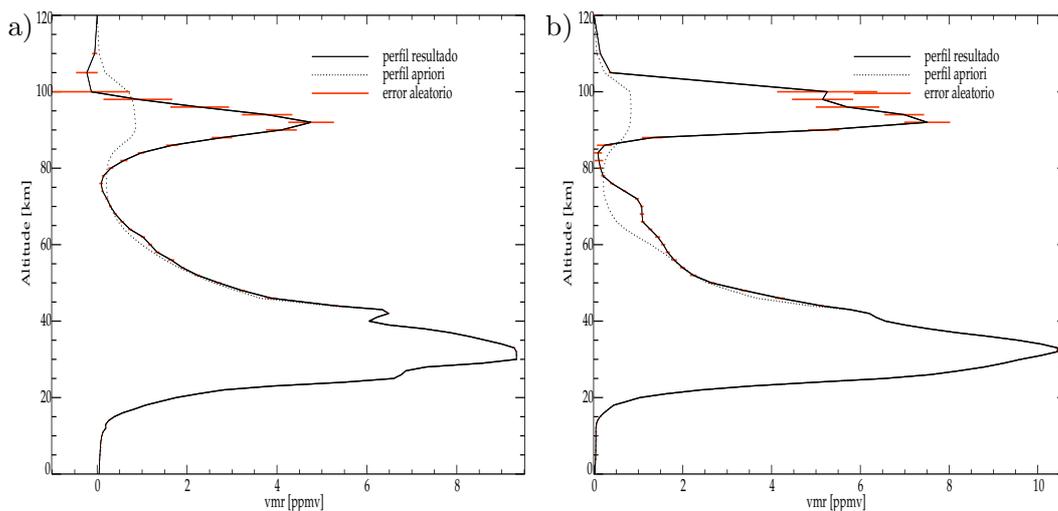


Fig. 4.13 Perfiles de ozono para el caso de latitudes medias. Izquierda, condiciones diurnas; derecha, nocturnas.

vertical es de 3–4 km desde 20 a 40 km, 5–7 km hasta 80 km, 8–10 km entre 80 y 90 km, y mayor de 10 km por encima. El error aleatorio es inferior al 5% por debajo de 40 km, y entre un 15 y un 20% entre 40 y 90 km. Por otra parte, para el caso nocturno se obtienen 19 grados de libertad de un total de 20 alturas tangentes utilizadas en el proceso de inversión. La resolución vertical oscila entre 3–5 km de los 20 a los 40 km, y entre 5 y 7 km por encima. El error aleatorio del instrumento es menor a un 5% por debajo de 40 km y del 10 % entre 40 y 100 km.

4.3.1.1 Efecto sobre las temperaturas vibracionales

En la figura 4.14 (panel a condiciones diurnas y panel b nocturnas) se muestra la variación de las temperaturas vibracionales de los principales niveles emisores de ozono en las microventanas utilizadas en la inversión, al aumentar en un 20% las tasas de desactivación colisional que afectan a los niveles con $v_i=1$. Dicho aumento produce una disminución de las temperaturas vibracionales de los niveles de las bandas fundamentales por encima de 60 km. Para los niveles 001 y 100 la máxima variación se produce a los 70 km, con una disminución de 1.5 K (1 K en condiciones nocturnas). Mientras que para el nivel 010 la máxima variación se alcanza entre 80–85 km, con una disminución de 2.3 K (2 K en condiciones nocturnas). Para el resto de niveles los cambios son menores, siendo inferiores a 1 K en el caso diurno y de 2 K en el nocturno.

En el caso de aumentar las tasas de desactivación colisional que impliquen a niveles con más de un cuanto de excitación vibracional en un 100% (figura 4.15), las variaciones se producen principalmente en las temperaturas vibracionales de los niveles más energéticos. Para los niveles de las bandas fundamentales, tan solo la temperatura vibracional del nivel 010 aumenta en 1 K en 85 km, tanto en condiciones diurnas como nocturnas. Esto se debe a que se aumentan las tasas de desactivación vibracional de los procesos que pueblan a este nivel, desde niveles superiores, pero no la del que lo despuebla, el de la banda fundamental que se estudió en el caso anterior. Las mayores variaciones se producen para la temperatura vibracional del nivel 020 en 80 km, con una disminución de 19 K para el caso diurno y algo menos de 15 K para el nocturno, pues la cascada de desactivación se produce fundamentalmente a través de este modo,

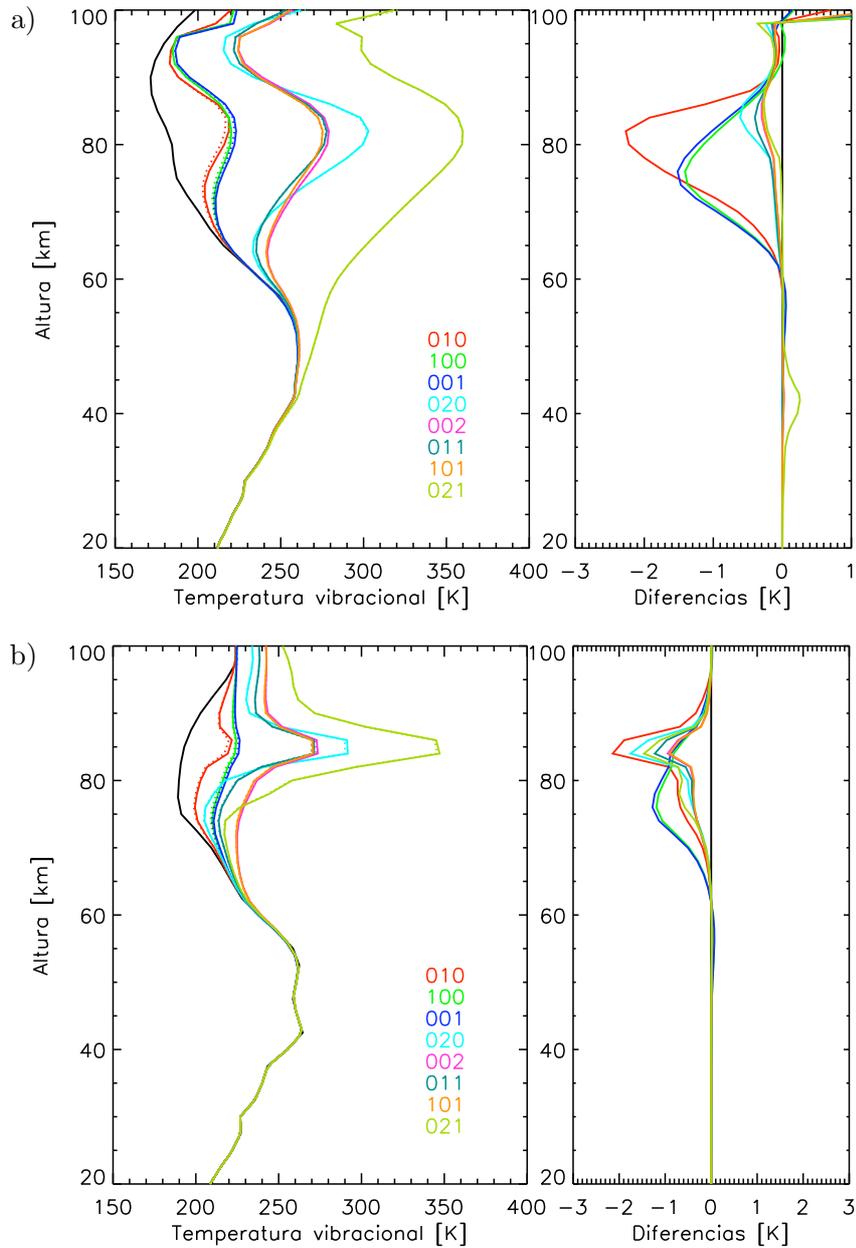


Fig. 4.14 Temperaturas vibracionales de los principales niveles emisores del ozono en las microventanas utilizadas en el proceso de inversión. Las líneas continuas representan el caso nominal y las de puntos el aumento de las tasas de relajación colisionales con $v_i=1$ en un 20%. La temperatura cinética se representa en color negro. Arriba, latitudes medias diurnas; abajo, latitudes medias nocturnas.

con unas tasas colisionales dos órdenes de magnitud superior que para los otros caminos de desactivación (Sección 3.4.1). Para el resto de niveles, todas las temperaturas vibracionales disminuyen, entre 45 y 90 km en el caso diurno y entre 55–90 km para el nocturno.

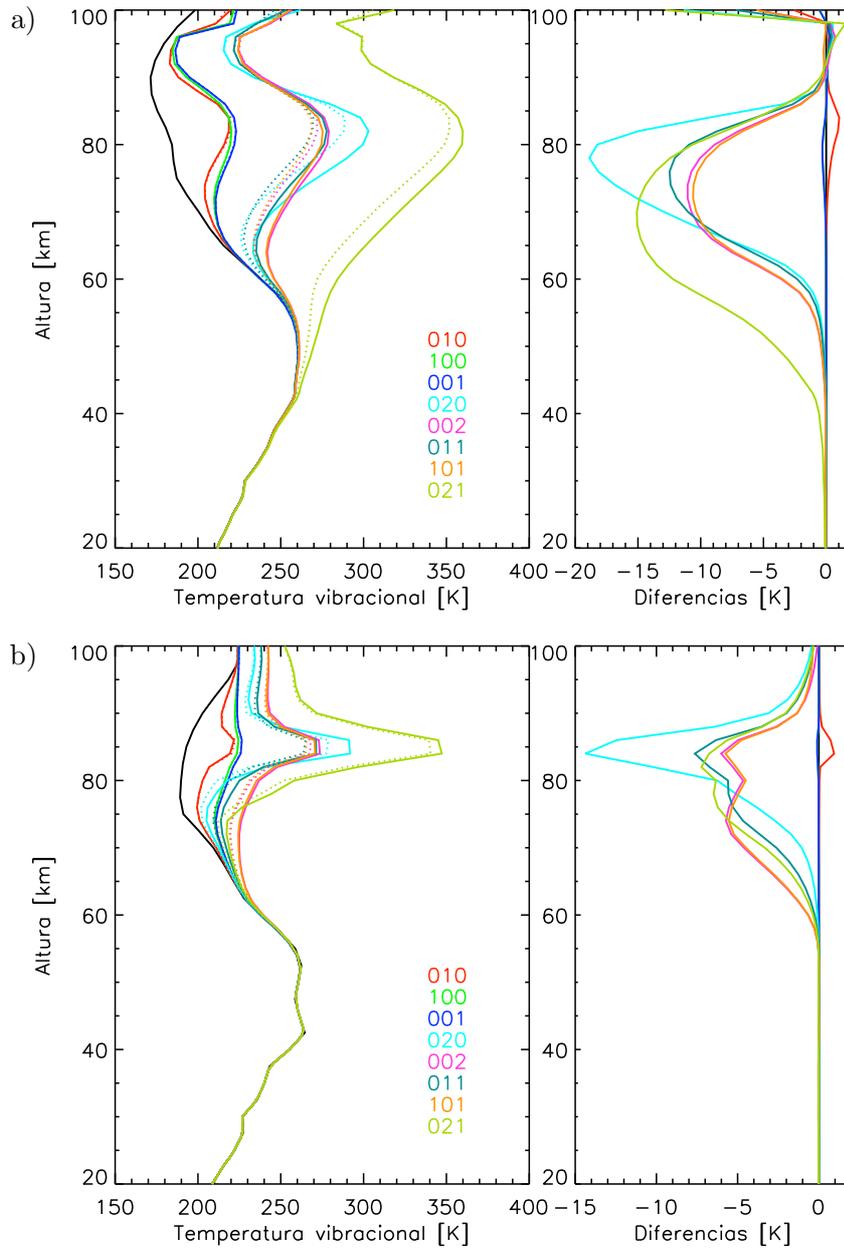


Fig. 4.15 Temperaturas vibracionales de los principales niveles emisores del ozono en las microventanas utilizadas en el proceso de inversión. Las líneas continuas representan el caso nominal y las de puntos el aumento de las tasas de relajación colisionales con $v_i > 1$ en un 100%. La temperatura cinética se representa en color negro. Izquierda, latitudes medias diurnas; derecha, latitudes medias nocturnas.

Otro de los procesos que puede introducir incertidumbres en el cálculo de las temperaturas vibracionales del O_3 (ver sección 6.1) es la eficiencia en la reacción de recombinación. Así, un incremento de la tasa de recombinación de un 20% (DeMore y col., 1997) produce un incremento de las temperaturas vibracionales de todos los

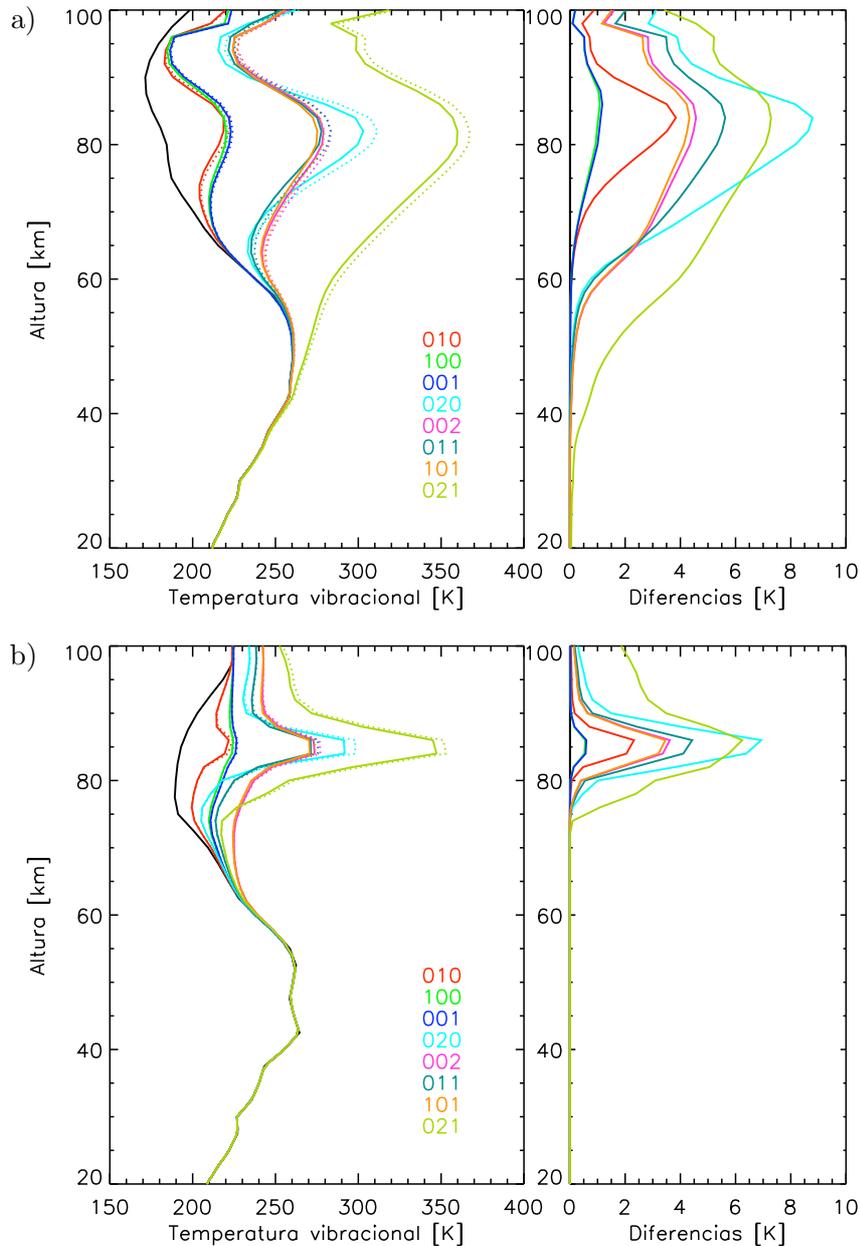


Fig. 4.16 Temperaturas vibracionales de los principales niveles emisores del ozono en las microventanas utilizadas en el proceso de inversión. Las líneas continuas representan el caso nominal y las de puntos el aumento del ritmo de recombinación en un 20%. La temperatura cinética se representa en color negro. Arriba, latitudes medias diurnas; abajo, latitudes medias nocturnas.

niveles (ver figura 4.16). Los cambios menores se vuelven a producir en las bandas fundamentales, apreciándose por encima de los 65 km. Se observa un aumento de 3.5 K en la temperatura vibracional del nivel 010, en torno a los 85 km, y de 1 K para los niveles 100 y 001, en el caso diurno. Para el caso nocturno el comportamiento es similar

pero los efectos son menos significativos, con un aumento de 0.5 K para los niveles 100 y 001, y 2 K para el 010. Reseñar también que, como se puede apreciar en el caso nocturno, la reacción de recombinación no es importante por debajo de los 70–75 km, pues prácticamente no existe oxígeno atómico. Para los niveles más energéticos, los mayores cambios se vuelven a apreciar para el nivel 020, con un aumento de 9 K en torno a los 85 km en condiciones diurnas (7 K en condiciones nocturnas).

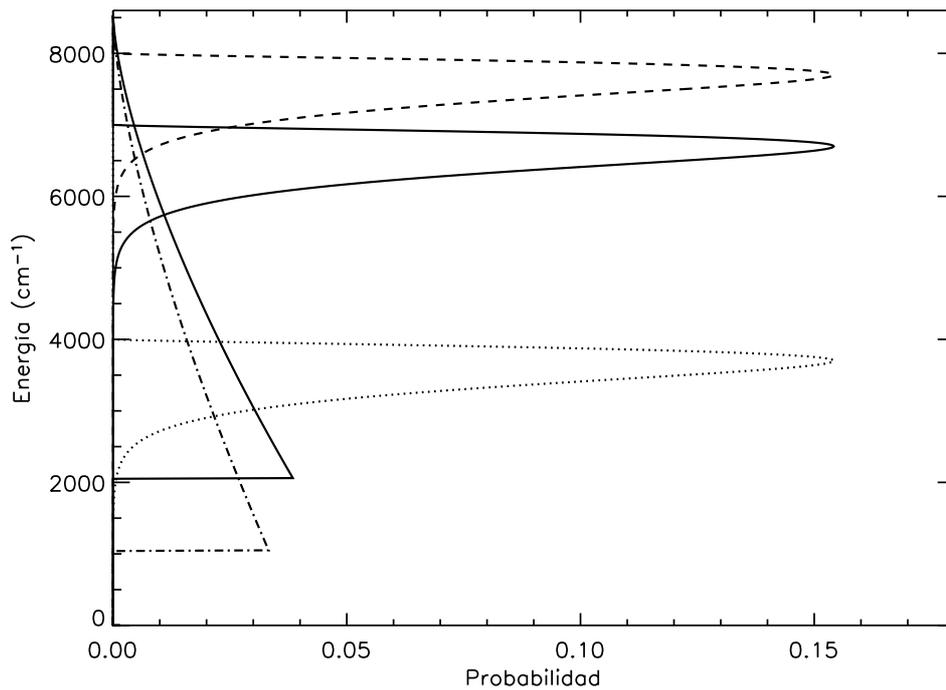


Fig. 4.17 Distribuciones nacientes del $O_3(v_1,v_2,v_3)$ consideradas en el estudio. De tipo casi-gausiano con $E_0 = 4000$ y 7000 cm^{-1} (líneas a puntos y discontinua, respectivamente) y tipo “zero surprisal” considerando que sólo se excitan los niveles en o por encima de $v_3=1$ y $v_3=2$ (líneas a puntos y trazos). Nótese que los máximos de las distribuciones casi-gaussianas están en $E_0 - 1.5 \alpha$ ($\sim 300 \text{ cm}^{-1}$).

Otro de los parámetros que introduce incertidumbres en los resultados de ozono es la forma de la distribución naciente del O_3 vibracionalmente excitado tras el proceso de recombinación ($O_3(v_1,v_2,v_3)$). En la inversión nominal se considera una distribución casi-gaussiana con $E_0=4000 \text{ cm}^{-1}$. En este estudio se consideran las distribuciones nacientes mostradas en la figura 4.17.

Una distribución que pueble con mayor probabilidad los niveles inferiores produce (ver figura 4.18), en comparación con el caso nominal, una disminución de las

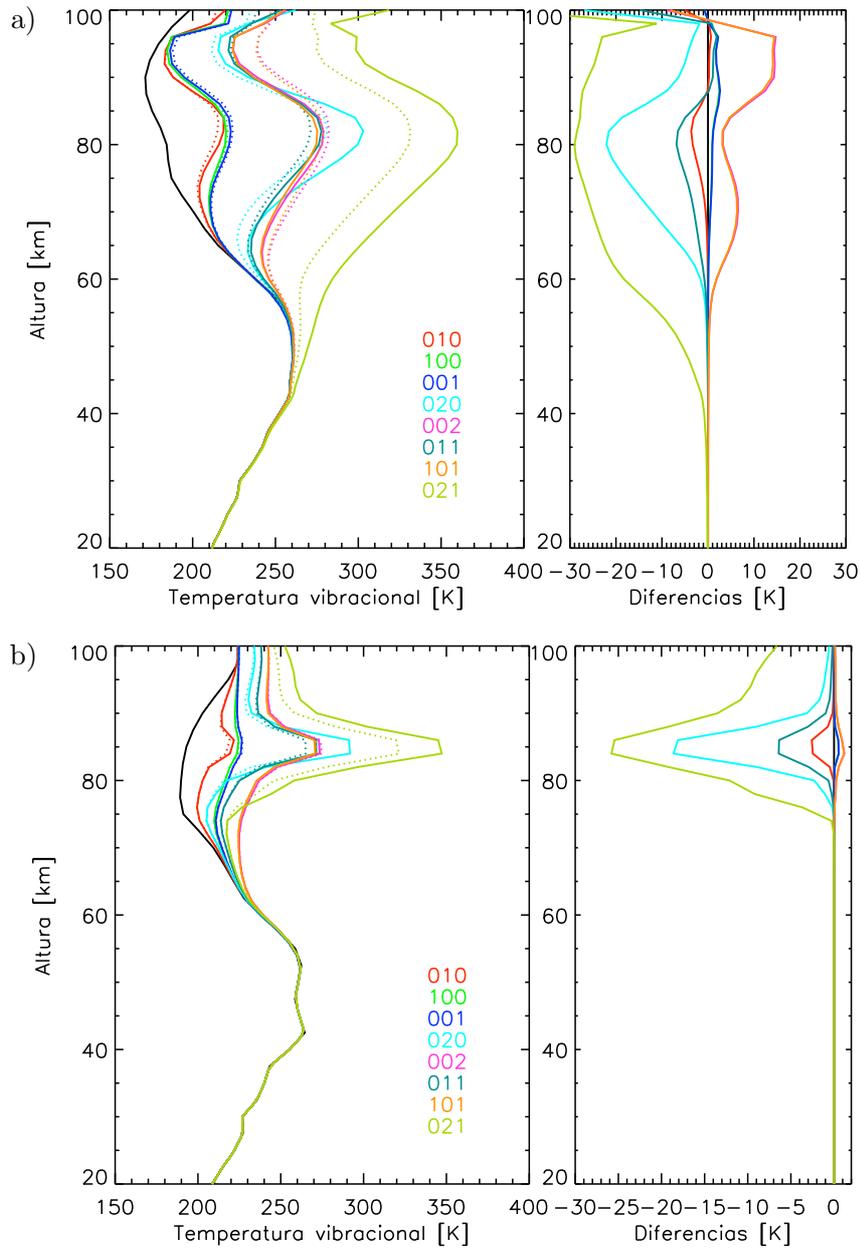


Fig. 4.18 Temperaturas vibracionales de los principales niveles emisores del ozono en las microventanas utilizadas en el proceso de inversión. Las líneas continuas representan el caso nominal y las de puntos el utilizar una distribución naciente que pueble con mayor probabilidad los niveles inferiores. La temperatura cinética se representa en color negro. Arriba, latitudes medias diurnas; abajo, latitudes medias nocturnas.

temperaturas vibracionales de los niveles con varios cuantos de excitación en v_2 . Así, se observa una disminución de 4 K para el nivel 010 en 85 km (2 K en condiciones nocturnas). Para los niveles más energéticos las mayores variaciones vuelven a ser para el nivel 021, con una disminución de hasta 30 K en 80 km (25 K en condiciones nocturnas),

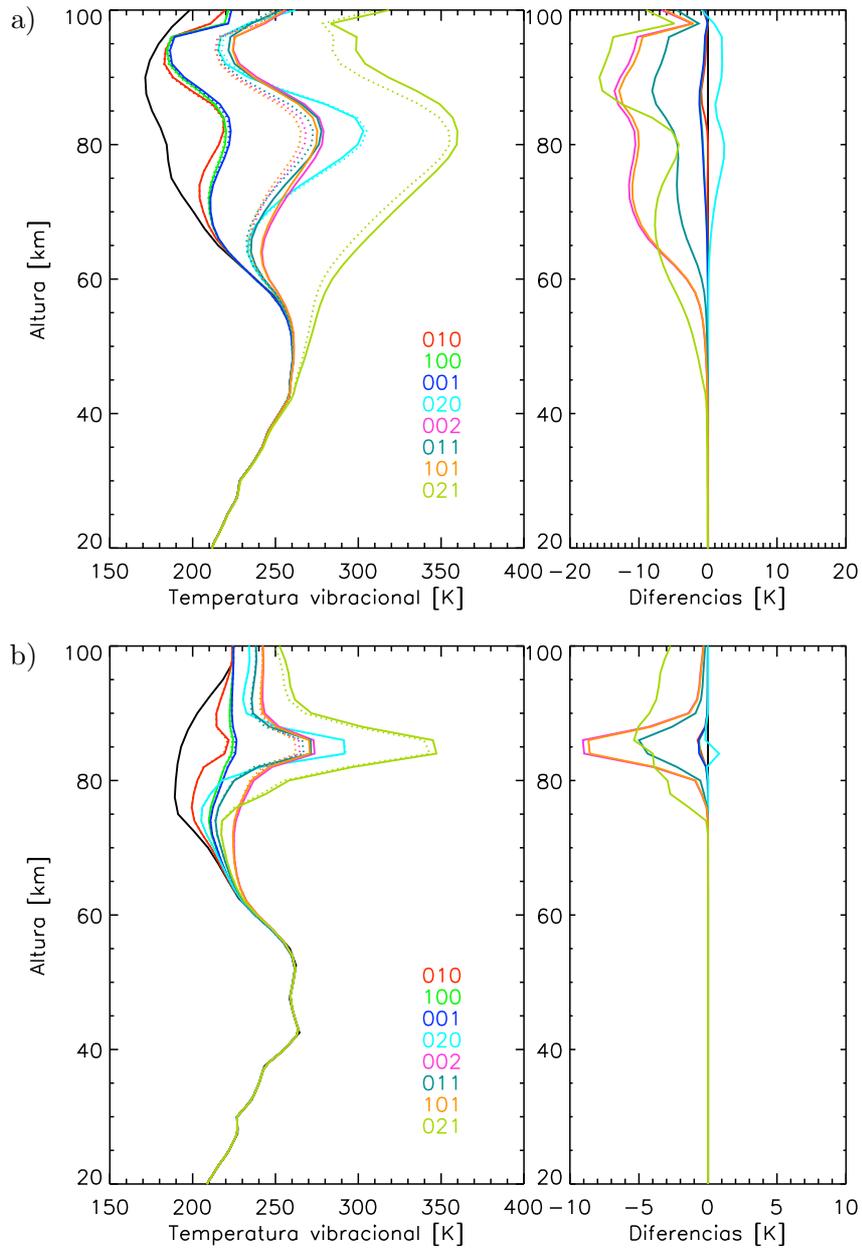


Fig. 4.19 Temperaturas vibracionales de los principales niveles emisores del ozono en las microventanas utilizadas en el proceso de inversión. Las líneas continuas representan el caso nominal y las de puntos el considerar que el ozono tras la recombinación se forma en una distribución gaussiana alrededor de $E=7000 \text{ cm}^{-1}$. La temperatura cinética se representa en color negro. Arriba, latitudes medias diurnas; abajo, latitudes medias nocturnas.

20 K para el nivel 020 y menos de 5 K para el nivel 011, tanto en condiciones diurnas como nocturnas. Por el contrario se observa un incremento en las temperaturas vibracionales de niveles sin cuantos en v_2 cercanos en energía al máximo de la distribución

naciente. Por ejemplo se observa un incremento en las temperaturas vibracionales de los niveles 101 y 002 de 15 K en 90 km, y 3 K para los niveles 100 y 001 en 85 km.

Este diferente comportamiento se debe al esquema de desactivación colisional considerado. Éste favorece la redistribución inicial de los cuantos entre los modos v_1 y v_3 , para su posterior desactivación a través del modo v_2 .

Si se utiliza una distribución naciente casi-gaussiana con $E_0=7000\text{ cm}^{-1}$ (ver figura 4.19), se produce una disminución de las temperaturas vibracionales de casi todos los niveles. Las temperaturas vibracionales de los niveles de las bandas fundamentales, 001, 100 y 010, disminuyen en 2 K (1 K en nocturnas) en torno a los 85 km. Como en el caso anterior, los cambios para los niveles más energéticos se dejan notar por encima de los 50 km en el caso diurno, mientras que para el nocturno por encima de los 75 km. La disminución mayor vuelve a ser para la temperatura vibracional del nivel 021 con alrededor de 16 K, y 13 K para la 002 y 101. Solo el nivel 020 muestra un incremento de 2 K a partir de los 70 km (1 K en condiciones nocturnas). En el caso nocturno el descenso más pronunciado se observa en los niveles 002 y 101 con 19 K en 85 km, 5 K para el 021 y 011.

4.3.1.2 Efecto sobre el ozono invertido

Los errores inducidos en el ozono invertido están en estrecha relación con los cambios producidos en las temperaturas vibracionales. Así, si el efecto es un aumento de las temperaturas vibracionales, menor es el ozono obtenido en la inversión y viceversa. El utilizar microventanas en el proceso de inversión centradas en la emisión de las bandas fundamentales produce que sólo el error asociado a éstas se propague al ozono invertido.

Las incertidumbres existentes en las tasas de desactivación colisional para los niveles de las bandas fundamentales, conllevan errores, en el ozono invertido de MIPAS, del orden del 7% en 75 km para condiciones diurnas ($\sim 6\%$ en condiciones nocturnas) (ver figura 4.20). El error en el O_3 invertido asociado a las incertidumbre en las tasas colisionales de los niveles con $v_i > 1$ es inferior al 4% en condiciones diurnas (inferior al 2% en condiciones nocturnas) (ver figura 4.21). Como cabría esperar, los errores asociados a las incertidumbres en los parámetros de no-ETL son mayores para condiciones diurnas,

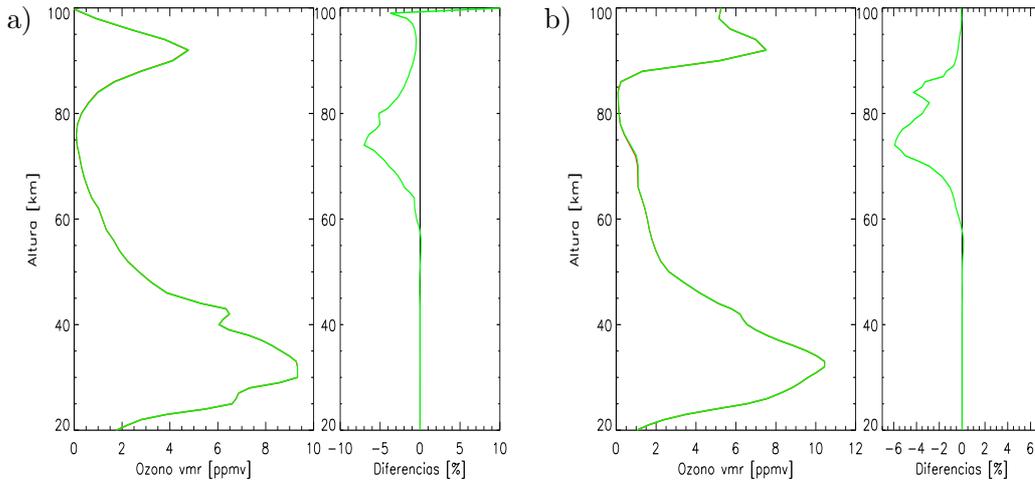


Fig. 4.20 Perfiles de ozono invertidos y diferencias entre el caso nominal y el aumento de las tasas de desexcitación colisiones con $v_i=1$ en un 20%. Izquierda, latitudes medias diurnas; derecha, latitudes medias nocturnas. En rojo se representa el caso nominal y en verde el perturbado.

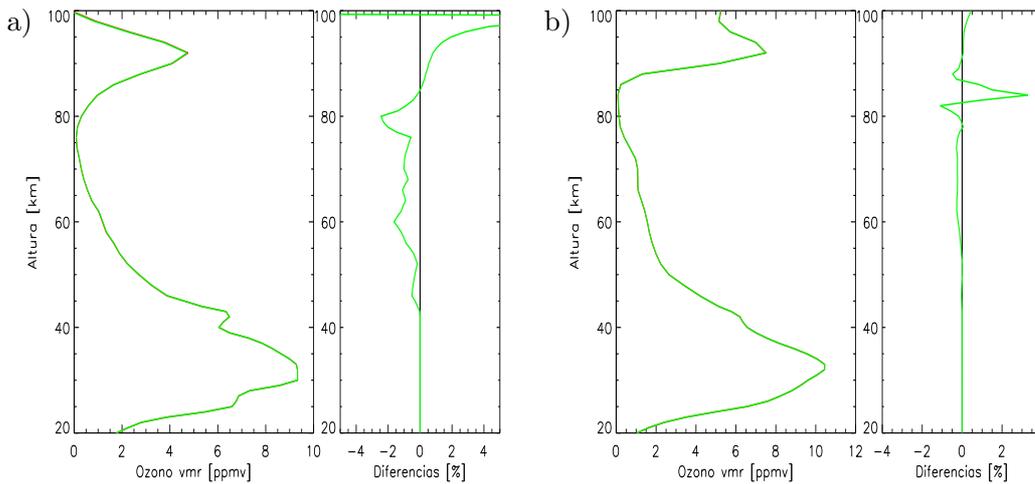


Fig. 4.21 Perfiles de ozono invertidos y diferencias entre el caso nominal y el aumento de las tasas de relajación colisionales con $v_i > 1$ en un 100%. Izquierda, latitudes medias diurnas; derecha, latitudes medias nocturnas. En rojo se representa el caso nominal y en verde el perturbado.

donde los efectos de no-ETL son mayores.

La incertidumbre en la tasa de recombinación produce un error de un 2–4% en torno a 80–100 km para condiciones diurnas (ver figura 4.22) y, ningún cambio apreciable en condiciones nocturnas (salvo en la región de 80–85 km donde las altas diferencias relativas se deben a la baja concentración de O_3).

Los errores más significativos están asociados a variaciones en el tratamiento de la distribución naciente de los estados vibracionales. El utilizar una distribución naciente

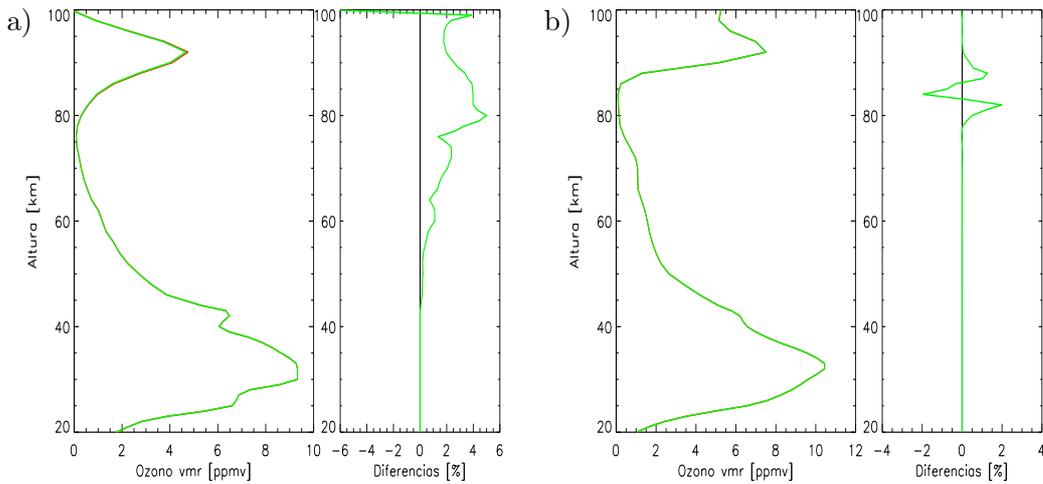


Fig. 4.22 Perfiles de ozono invertidos y diferencias entre el caso nominal y el aumento de la tasa de recombinación en un 20%. Izquierda, latitudes medias diurnas; derecha, latitudes medias nocturnas. En rojo se representa el caso nominal y en verde el perturbado.

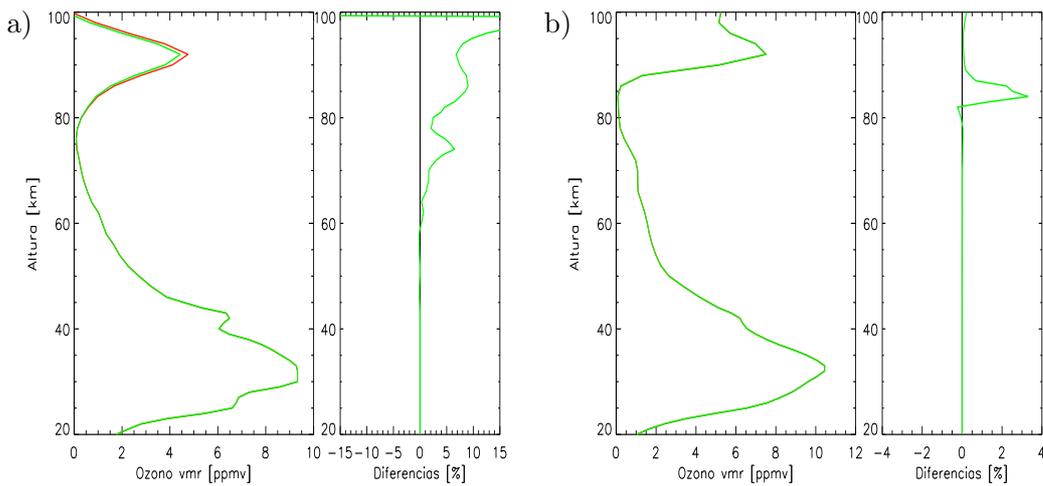


Fig. 4.23 Perfiles de ozono invertidos y diferencias entre el caso nominal y la consideración de la distribución naciente como una distribución que pueble con mayor probabilidad los niveles inferiores. Izquierda, latitudes medias diurnas; derecha, latitudes medias nocturnas. En rojo se representa el caso nominal y en verde el perturbado.

que pueble con mayor probabilidad los niveles inferiores (ver figura 4.23), en lugar de utilizar la nominal (distribución casi-gausiana con $E_0=4000 \text{ cm}^{-1}$), produce un descenso del ozono invertido de entre un 5–10% entre 85–95 km. El situar el máximo de la distribución a mayores energías ($E_0=7000 \text{ cm}^{-1}$) del valor nominal (ver figuras 4.24) apenas afecta al ozono invertido, con incertidumbres menores que 5%.

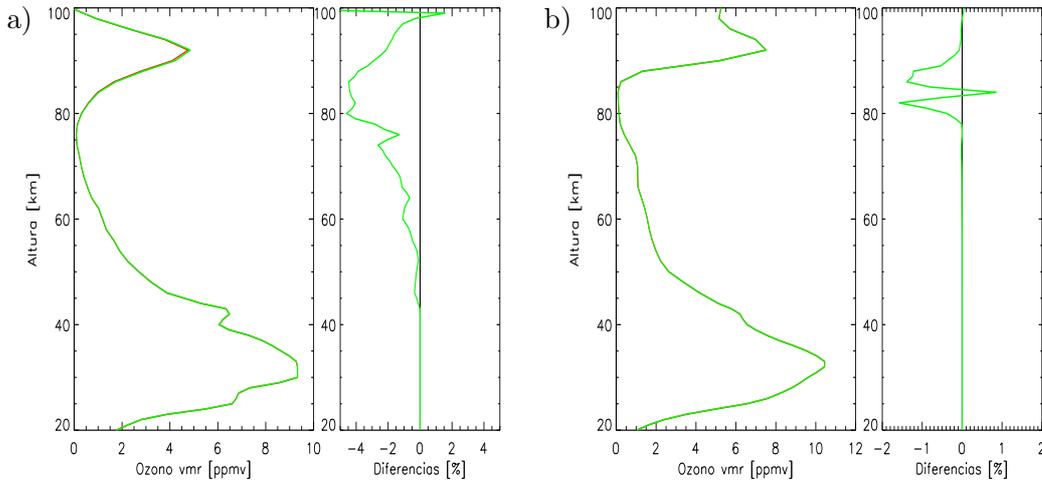


Fig. 4.24 Perfiles de ozono invertidos y diferencias entre el caso nominal y el considerar que el ozono tras la recombinación se forma en una distribución gaussiana alrededor de $E=7000\text{ cm}^{-1}$. Izquierda, latitudes medias diurnas; derecha, latitudes medias nocturnas. En rojo se representa el caso nominal y en verde el perturbado.

4.3.2 Verano e invierno polares

Para el caso de condiciones polares (verano e invierno) se trabaja con dos perfiles del modo UA1 (11 de junio de 2003) situados en $(89.1^\circ\text{N}, 59.9^\circ\text{E})$ y $\text{azs}=66.3^\circ$; y $(85.9^\circ\text{S}, 73.2^\circ\text{W})$ y $\text{azs}=111.9^\circ$, respectivamente.

En el caso de verano polar, el perfil de O_3 invertido (ver figura 4.25a) se obtiene con 18 grados de libertad de un total de 20 alturas tangentes utilizadas. La resolución vertical oscila, entre los 3–4 km de 20 a 40 km, 5–7 km hasta los 90 km, y 8 km por encima. El error aleatorio es inferior al 5% para la inversión en ETL y entre un 10–20% en alturas superiores. Para el caso de invierno polar (ver figura 4.25b), el número de grados de libertad es de 18, con unos valores de resolución vertical que van de los 3.5–4.5 km en la estratosfera, a 6–8 km entre 45–100 km. El error aleatorio es del orden del 10% hasta los 60 km y entre el 15–20%, entre los 60 y los 100 km.

4.3.2.1 Efecto sobre las temperaturas vibracionales

Se estudia ahora qué errores introducen las incertidumbres en los diferentes parámetros de no-ETL en las temperaturas vibracionales en condiciones polares.

Para el caso de las tasas de desactivación vibracional, los efectos se dejan notar desde alturas inferiores (40–45 km) en el invierno polar, mientras que para el caso de verano no se aprecian hasta los 60–65 km. Sin embargo, los errores inducidos son mayores en

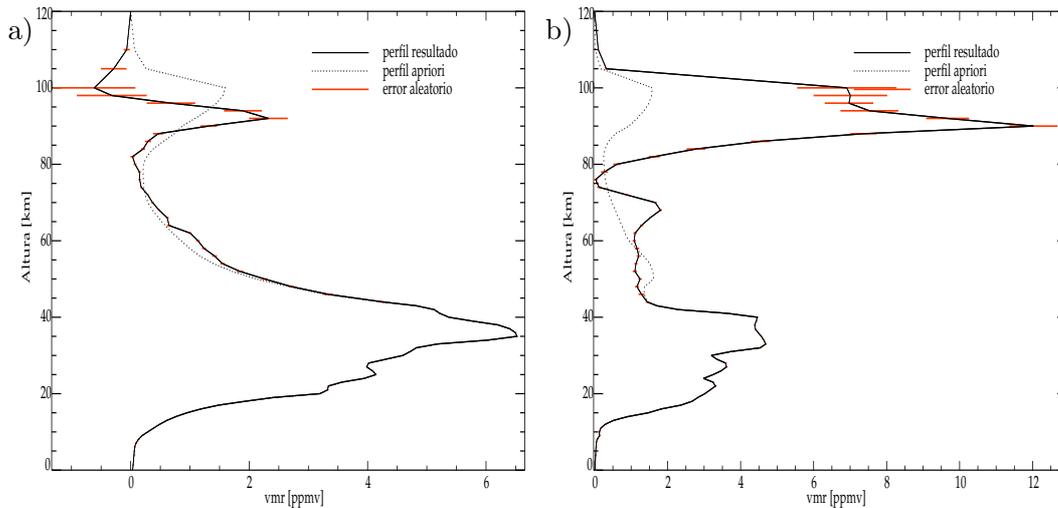


Fig. 4.25 Perfiles de concentración de ozono para el caso de condiciones polares. Izquierda, verano polar; derecha, invierno polar.

el caso de verano que de invierno polar, debido a que los efectos de no-ETL son mayores en condiciones diurnas.

Por el contrario, los efectos de la reacción de recombinación se dejan notar desde alturas inferiores en el verano polar pues, en el invierno polar, debido a la ausencia de fotólisis, prácticamente no hay oxígeno atómico por debajo de los 85 km. Por otra parte, las razones que se dieron para explicar el comportamiento de las temperaturas vibracionales ante la variación de los parámetros de no-ETL en el caso de latitudes medias son también aplicables a condiciones polares. Tan sólo habrá que tener en cuenta el diferente comportamiento de las temperaturas vibracionales respecto a la cinética en el caso del invierno polar.

Un incremento del 20% en las tasas de desactivación colisional que afectan a los niveles de las bandas fundamentales, produce un error en las temperaturas vibracionales de los niveles 100 y 001 de 2 K, y más de 3 K para el 010 en 80 km para el verano polar (ver figura 4.26a). Para el resto de niveles, los efectos son inferiores a 1 K. En invierno polar (ver figura 4.26b), los efectos se dejan notar por encima de los 40 km, pero con unos valores inferiores. Tan sólo se produce un aumento de 0.6 K para las temperaturas vibracionales de los niveles 100 y 001 con el máximo en 70 km, y el mismo valor máximo pero en 90 km para el nivel 010. Para las temperaturas vibracionales del resto de niveles más excitados, los efectos son inferiores a 0.2 K en todas las alturas. Merece la pena

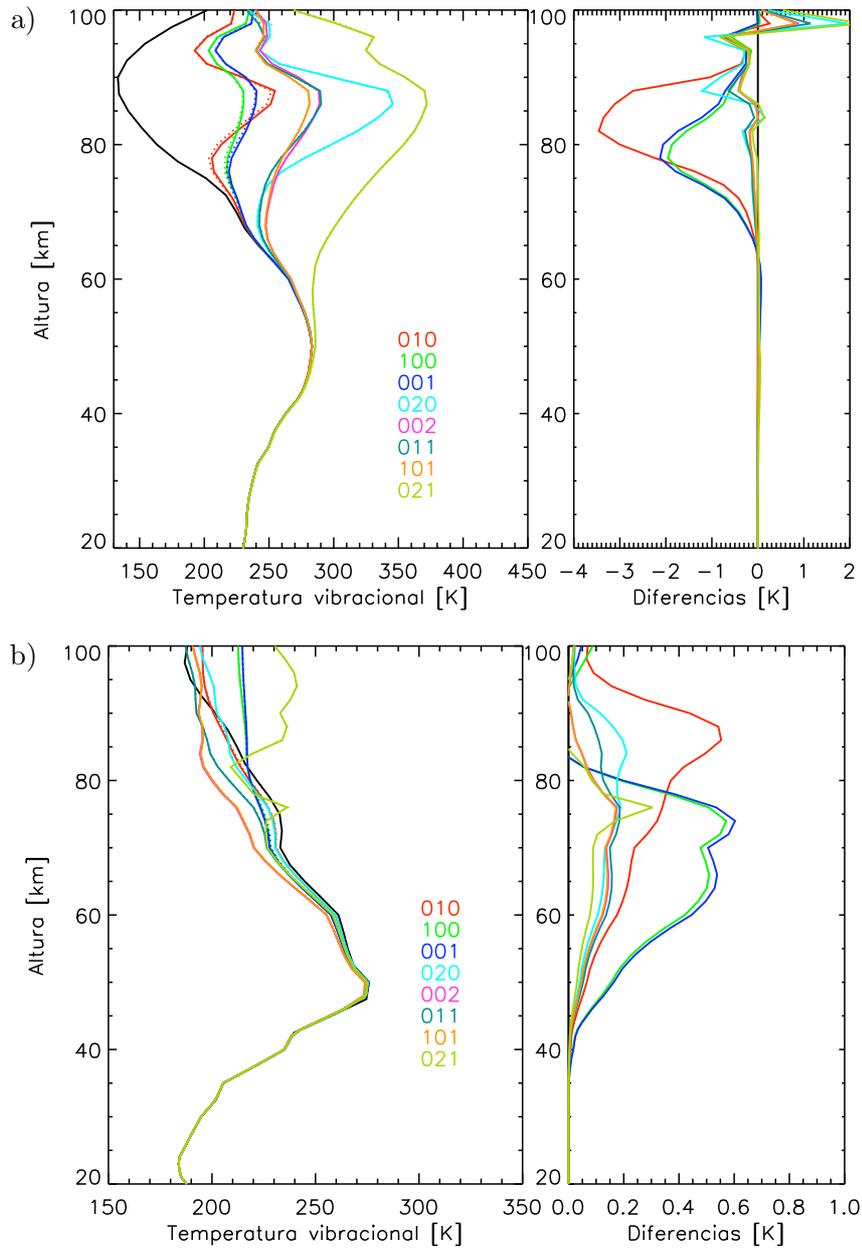


Fig. 4.26 Temperaturas vibracionales de los principales niveles emisores del ozono en las microventanas utilizadas en el proceso de inversión. Las líneas continuas representan el caso nominal y las de puntos el aumento de las tasas de relajación colisionales de las bandas fundamentales en un 20%. La temperatura cinética se representa en color negro. Arriba, verano polar; abajo, invierno polar.

observar el diferente comportamiento en la respuesta de las temperaturas vibracionales entre los casos de verano e invierno polar. Mientras en el verano se observa una disminución de las temperaturas vibracionales de los niveles de estudio, en el invierno, se observa un aumento. Este hecho se debe al valor de las temperaturas vibracionales

respecto de la cinética. Mientras en el verano polar las temperaturas vibracionales son mayores que la cinética, en el invierno son menores. Al aumentar las tasas colisionales de los procesos V-T, las temperaturas vibracionales tienden al equilibrio, disminuyendo su valor en el caso del verano polar y aumentándolo en el de invierno.

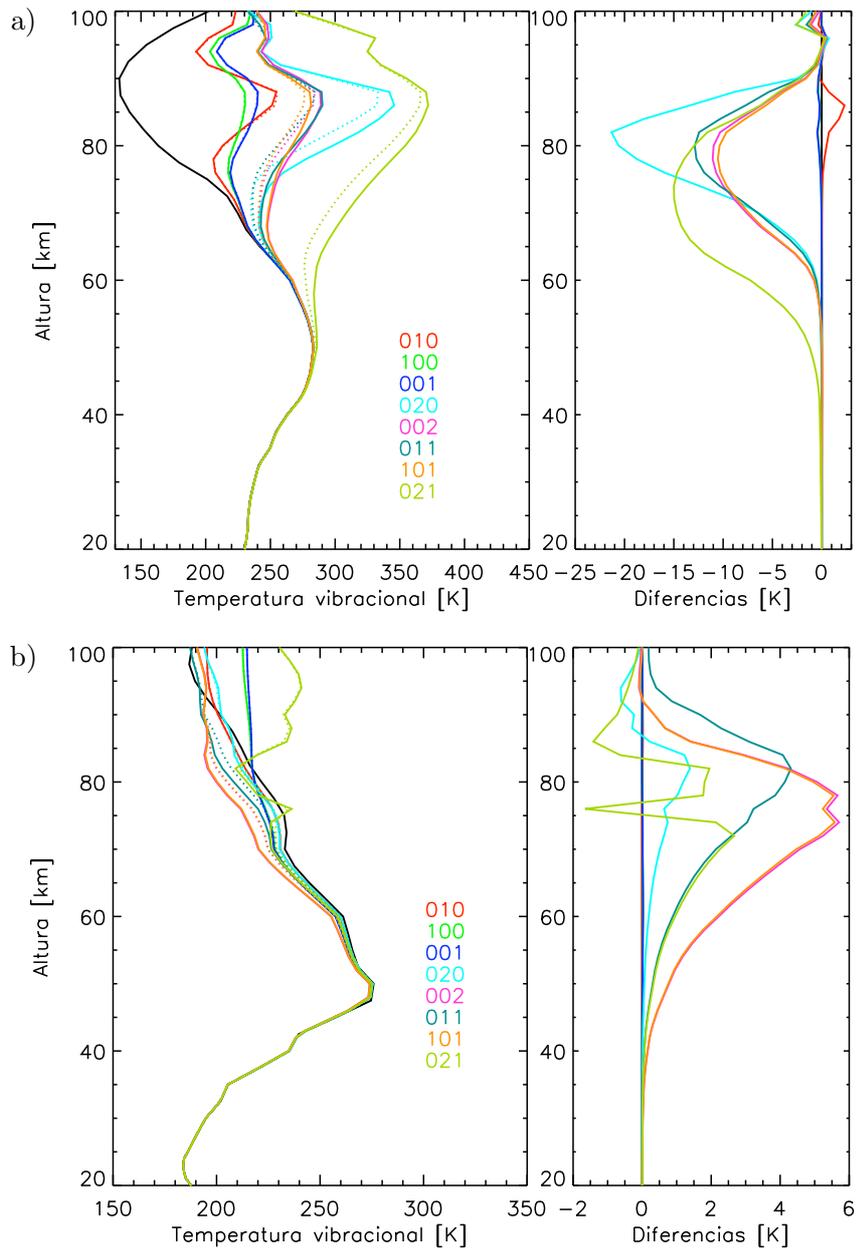


Fig. 4.27 Temperaturas vibracionales de los principales niveles emisores del ozono en las microventanas utilizadas en el proceso de inversión. Las líneas continuas representan el caso nominal y las de puntos el aumento de las tasas de relajación colisionales para los niveles con $v_i > 1$ en un 100%. La temperatura cinética se representa en color negro. Arriba, verano polar; abajo, invierno polar.

Si ahora se incrementan las tasas de desactivación colisional para todos los niveles que impliquen más de un cuanto de excitación vibracional en un 100%, las bandas fundamentales son las menos afectadas. Tan sólo se aprecia un incremento de la temperatura vibracional del nivel 010 de 2 K en 85 km, en el caso de verano polar (ver figura 4.27a). Para el resto de niveles excitados, el comportamiento de las temperaturas vibracionales queda definido por la tendencia hacia la temperatura cinética, debido al incremento de las tasas colisionales de los procesos V-T. Las variaciones máximas se aprecian en la temperatura vibracional del nivel 020, con un descenso del valor nominal de 20 K alrededor de los 80 km en verano polar y 15 K para 021 en 70 km. El resto de las temperaturas vibracionales disminuyen sus valores, con máximos de 10 K en 70 km. En el caso de invierno polar (ver figura 4.27b), no se aprecian variaciones en las temperaturas vibracionales de los niveles de las bandas fundamentales y los efectos, apreciables sólo por encima de los 40-45 km, son máximos en el caso de los niveles 002 y 101, con 6 K en 75 km. Para el nivel 011, la temperatura vibracional aumenta con un máximo de 4 K en 80 km. Para el resto de niveles los efectos máximos son de 2 K.

En el tratamiento de la reacción de recombinación, un aumento de un 20% en la tasa de recombinación (ver figura 4.28) produce un incremento máximo en las temperaturas vibracionales en condiciones de verano de 14 K para el nivel 020 en 85 km (menor que 2 K en 95 km en invierno), 8 K para 021 (3 K en invierno) y entre 4 y 6 K para el resto de los niveles más energéticos (1 K en invierno). Para los niveles de las bandas fundamentales se aprecia un máximo, en verano, de 8 K en el nivel 010 en 85 Km, y 1 K para la diada (100-001). En el caso de invierno polar no se aprecian variaciones.

Siguiendo con el tratamiento de la distribución naciente, el favorecer la formación del ozono en los niveles inferiores produce, para el caso del verano polar (ver figura 4.29a), una disminución en las temperaturas vibracionales de los niveles 021, 020 de 30 K y 9 K para el 011 y 010 en 85 km. Por el contrario, se observa un incremento de 15 K para la temperatura vibracional de los niveles 101 y 002 y tan solo 3 K para la diada (100-001) en 95 km. Para el invierno polar (ver figura 4.29b), el comportamiento de las temperaturas vibracionales es similar pero con unos efectos inferiores; tan solo 10 K para el nivel 021, 2 K y 1 K para 020 y 011, respectivamente. No se aprecian

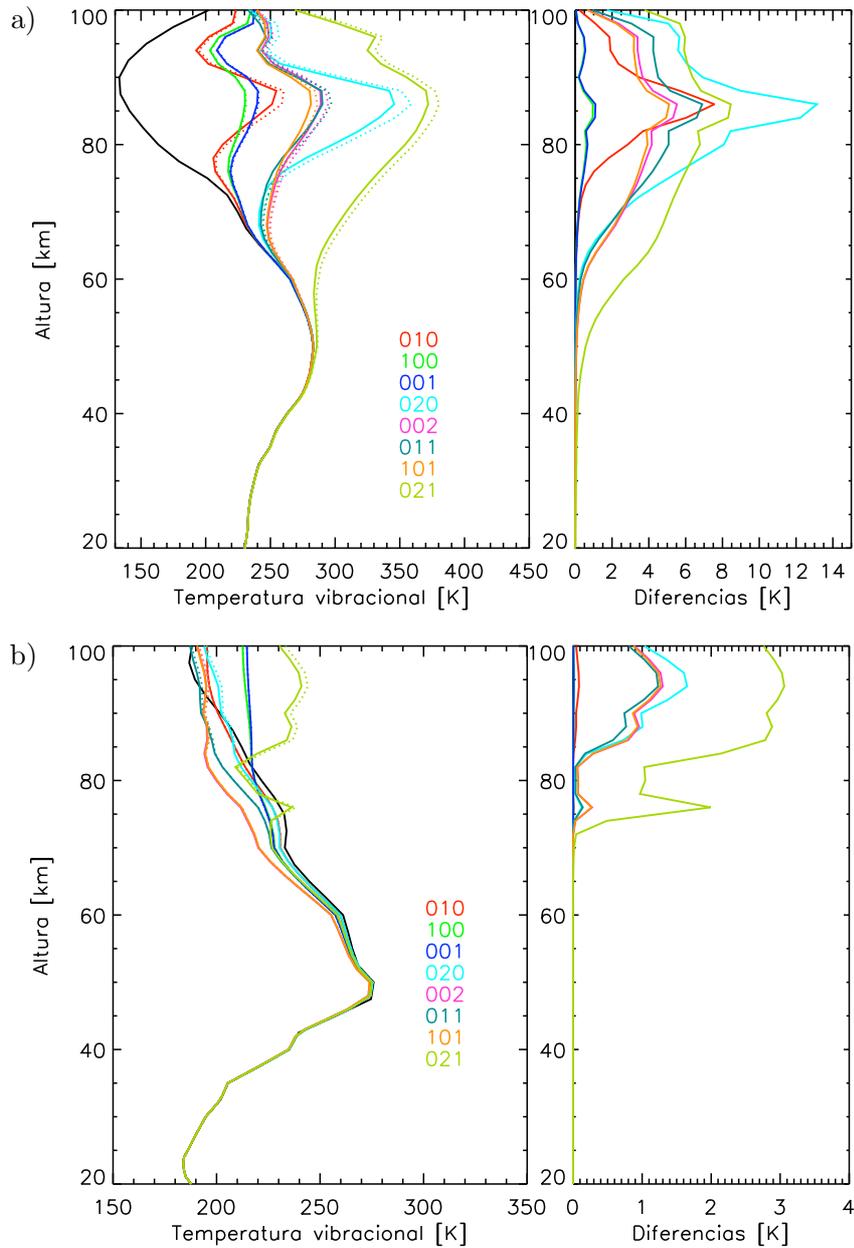


Fig. 4.28 Temperaturas vibracionales de los principales niveles emisores del ozono en las microventanas utilizadas en el proceso de inversión. Las líneas continuas representan el caso nominal y las de puntos el aumento del ritmo de recombinación en un 20%. La temperatura cinética se representa en color negro. Arriba, verano polar; abajo, invierno polar.

variaciones para el caso de los niveles de las bandas fundamentales y las temperaturas vibracionales de los niveles 101 y 002 aumentan en 2 K en 95 km.

Si se sitúa la distribución naciente en energías superiores al caso nominal ($E_0=4000 \text{ cm}^{-1}$), por ejemplo $E_0=7000 \text{ cm}^{-1}$, se produce, para el caso de verano polar (ver figura

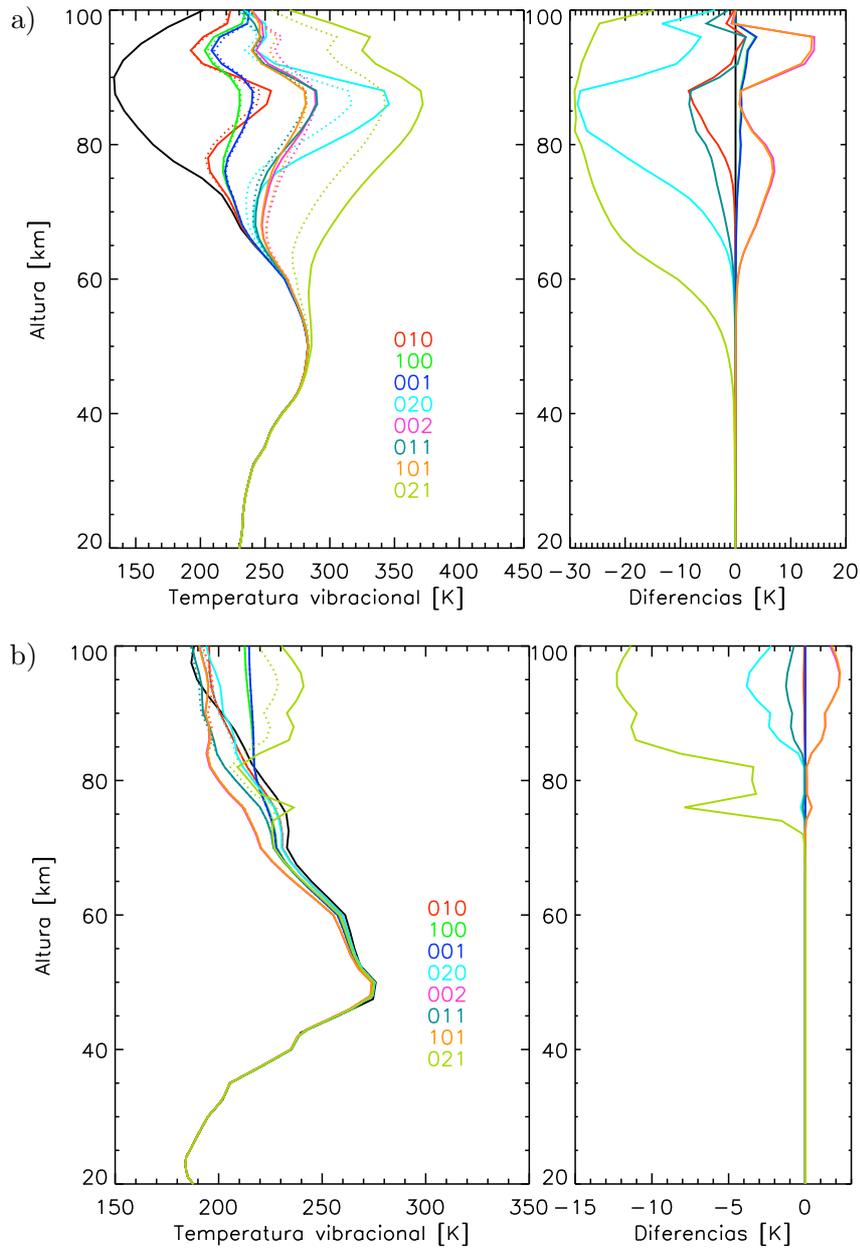


Fig. 4.29 Temperaturas vibracionales de los principales niveles emisores del ozono en las microventanas utilizadas en el proceso de inversión. Las líneas continuas representan el caso nominal y las de puntos el utilizar una distribución naciente que favorece la formación de ozono en los niveles inferiores. La temperatura cinética se representa en color negro. Arriba, verano polar; abajo, invierno polar.

4.30a), una disminución de los valores de las temperaturas vibracionales de hasta 20 K para el nivel 021 en 90 km (6 K para el caso de invierno (ver figura 4.30b)), 17 K para los niveles 002 y 101 (5 K en invierno), 13 K para 011 (tan solo 2 K en invierno) y menos de 2 K para los tres niveles de las bandas fundamentales (no se aprecian variaciones en

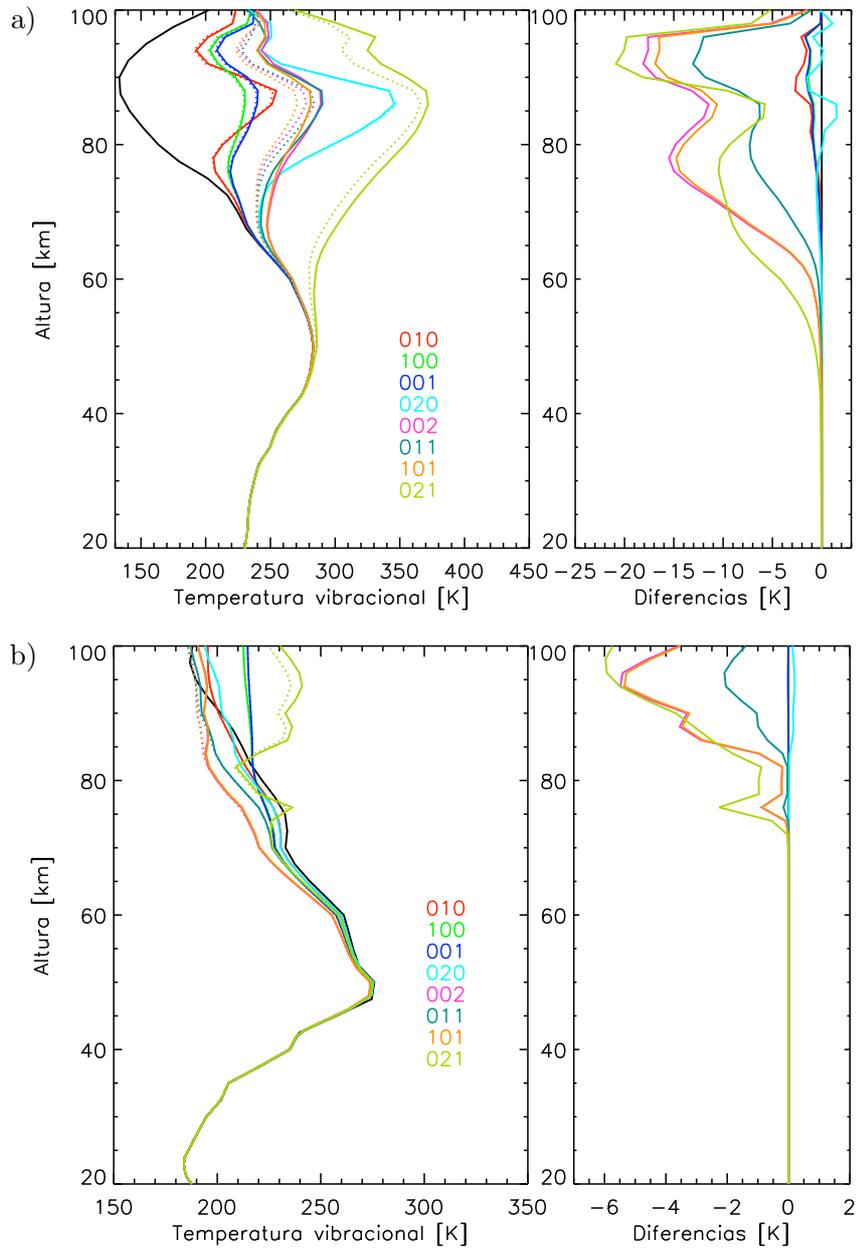


Fig. 4.30 Temperaturas vibracionales de los principales niveles emisores del ozono en las microventanas utilizadas en el proceso de inversión. Las líneas continuas representan el caso nominal y las de puntos el considerar que el ozono tras la recombinación se forma en una distribución gaussiana alrededor de $E=7000\text{ cm}^{-1}$. La temperatura cinética se representa en color negro. Arriba, verano polar; abajo, invierno polar.

invierno).

4.3.2.2 Efecto sobre el ozono invertido

El incremento de un 20% en las tasas de desactivación colisionales para los niveles de las bandas fundamentales produce, en condiciones de verano polar (ver figura 4.31a), un incremento en el ozono invertido inferior al 5% en la región del máximo secundario. En invierno (ver figura 4.31b), el ozono obtenido disminuye en un $\sim 2\%$ entre 40 y 80 km, no apreciándose cambios en alturas superiores.

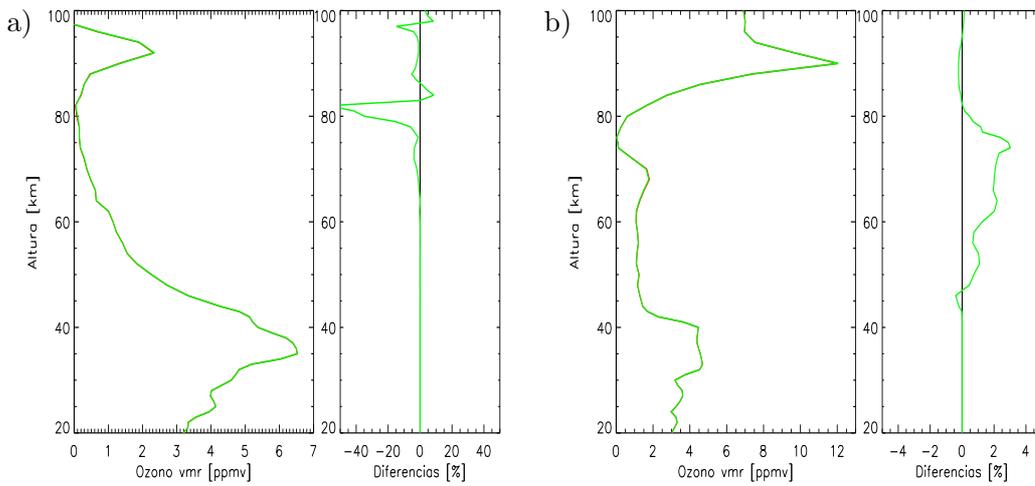


Fig. 4.31 Perfiles de ozono invertidos y diferencias entre el caso nominal y el caso en el que las tasas de desactivación colisiones de los niveles con un solo cuanto de excitación vibracional se incrementan en un 20%. Izquierda, verano polar; derecha, invierno polar. En rojo se representa el caso nominal y en verde el perturbado.

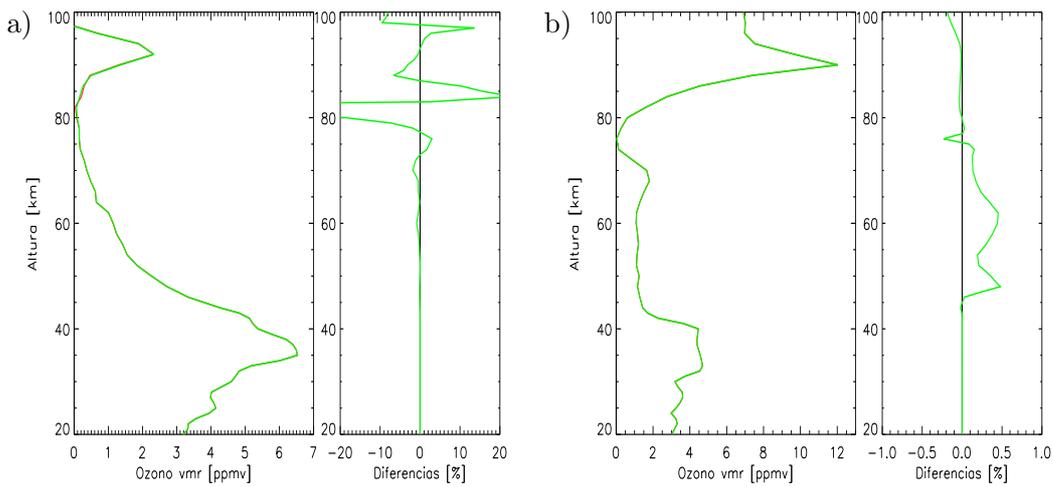


Fig. 4.32 Perfiles de ozono invertidos y diferencias entre el caso nominal y el caso en el que las tasas de desactivación colisional con $v_i > 1$ se incrementan en un 100%. Izquierda, verano polar; derecha, invierno polar. En rojo se representa el caso nominal y en verde el perturbado.

Los efectos producidos por un incremento de un 100% en las tasas colisionales que impliquen más de un cuanto de excitación, presenta un comportamiento similar pero con efectos inferiores al caso anterior; tan solo un aumento del 3% en verano (ver figura 4.32a) y no más del 0.5% en invierno (ver figura 4.32b).

El incremento de la tasa de recombinación en un 20% produce una disminución del 3% del ozono invertido entre 60–80 km en el verano polar (ver figura 4.33), con un efecto oscilante en alturas superiores. Apenas se aprecian diferencias para el caso del invierno polar.

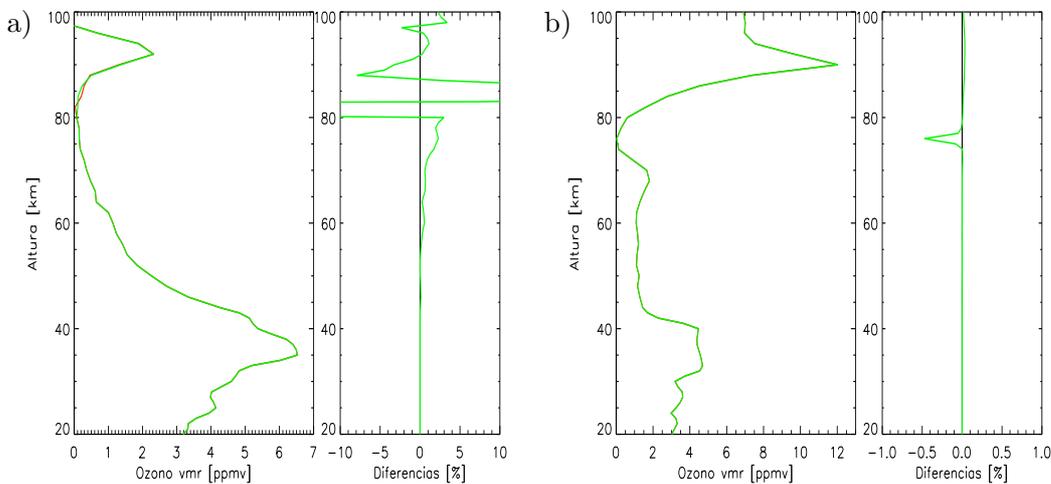


Fig. 4.33 Perfiles de ozono invertidos y diferencias entre el caso nominal y el caso en el que el ritmo de recombinación se aumenta en un 20%. Izquierda, verano polar; derecha, invierno polar. En rojo se representa el caso nominal y en verde el perturbado.

Para el caso de modificar la posición en energía de la distribución naciente de estados vibracionales tras la recombinación, no se observan cambios para el caso del invierno polar (ver figuras 4.34b, 4.35b). Para el verano polar, el situar la distribución en energías inferiores a la nominal (ver figura 4.34a) produce una disminución en el ozono invertido, por encima de los 85 km, del orden del 5%. Si se sitúa la distribución en energías superiores al caso nominal (ver figuras 4.35a), se obtiene un ozono mayor, amplificándose los efectos a medida que se sitúa el pico de distribución en energías superiores. Las diferencias máximas en este caso son del $\sim 7\%$ en la región del máximo secundario.

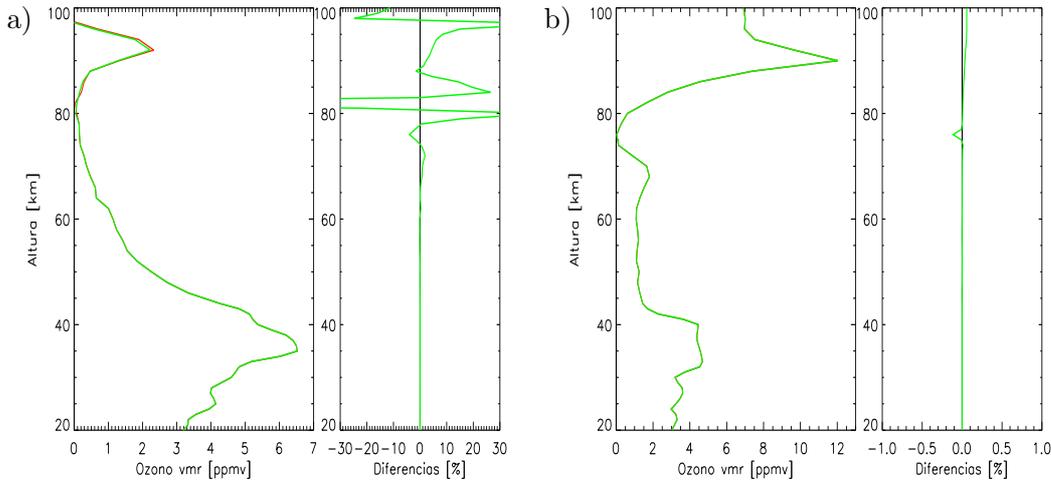


Fig. 4.34 Perfiles de ozono invertidos y diferencias entre el caso nominal y en el que se considera la distribución naciente que favorece la formación de ozono en los niveles inferiores. Izquierda, verano polar; derecha, invierno polar. En rojo se representa el caso nominal y en verde el perturbado.

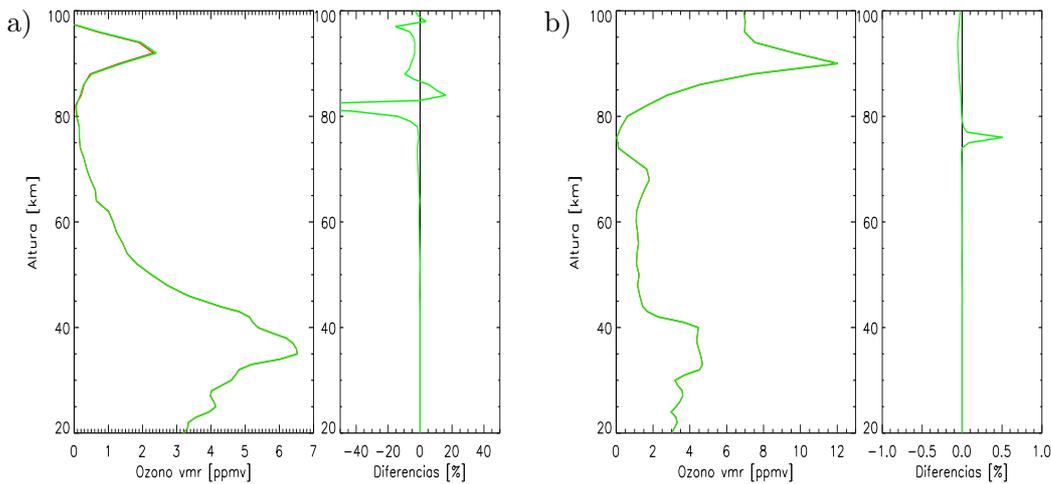


Fig. 4.35 Perfiles de ozono invertidos y diferencias entre el caso nominal y el considerar que el ozono tras la recombinación se forma en una distribución gaussiana alrededor de $E=7000 \text{ cm}^{-1}$. Izquierda, verano polar; derecha, invierno polar. En rojo se representa el caso nominal y en verde el perturbado.

4.3.3 Discusión

A lo largo de esta sección se han evaluado los errores debidos al no-ETL en el ozono medido por MIPAS. Dichos errores se reducen considerablemente utilizando la información de las bandas fundamentales en la inversión del ozono, menos afectadas por el no-ETL. Así, y puesto que el O_3 se obtiene a partir de la información de las bandas fundamentales ν_2 y ν_3 , son las incertidumbres que afectan a éstas, las que se propa-

gan al ozono invertido. En el estudio se han tratado cuatro condiciones climatológicas diferentes, dos pertenecientes a latitudes medias (diurnas y nocturnas) y otras dos a condiciones extremas polares (verano e invierno).

En el caso de **latitudes medias** los errores en el ozono invertido, asociados a las incertidumbres en las tasas de desactivación colisional, presentan valores máximos del 10% en el mínimo del perfil de ozono, en torno a 80 km (es decir, valores relativos considerables pero absolutos muy pequeños). Por el contrario, los errores más significativos son los asociados a las incertidumbres en la constante de la reacción de recombinación y la distribución naciente que, en condiciones diurnas, entre 80–100 km, son del orden del 2–4% (no superiores al 1–3% en condiciones nocturnas), y del 5–7% (2–4% en condiciones nocturnas), respectivamente.

En condiciones extremas **polares** los errores sobre el ozono invertido, asociados al no-ETL, se dejan notar desde alturas inferiores en el invierno, aunque los efectos son menores que en verano e incluso que en latitudes medias. Por el contrario, los mayores errores (relativos) se observan en el verano polar, aunque con valores absolutos menores debido a la baja concentración de O_3 en la región del máximo secundario en estas condiciones. Así, en el caso de invierno polar, se observan incertidumbres del 2–4% entre los 45–80 km asociadas a las incertidumbres en las tasas de desactivación colisional que afectan a los niveles con $v_1+v_2+v_3=1$. Para el resto de parámetros de no-ETL, los errores asociados son menores en todas las alturas.

En el caso de verano polar, los errores asociados por debajo de 70–80 km son despreciables. En la región del mínimo de la distribución de O_3 aparecen errores del 40% (no superiores a 0.1 ppmv en valores absolutos), debidos a los valores tan bajos (cerca de cero) en el perfil de O_3 . Mientras que en alturas superiores, los mayores errores son los asociados a la tasa de desactivación vibracional de los niveles con $v_1+v_2+v_3=1$ y a la forma de la distribución naciente. Los errores asociados a estos parámetros son del orden del 5% entre los 80–100 km.

Por su importancia merece especial mención el error debido al perfil de oxígeno atómico, no incluido en el estudio de sensibilidad realizado. Durante el día, ambas especies se encuentran en equilibrio fotoquímico, de manera que el oxígeno atómico se

calcula a partir del ozono que se obtiene en cada iteración a partir de la expresión 3.39. Sin embargo, las magnitudes incluidas en dicha expresión propagan un error al ozono obtenido. Un error del 15% en las tasas de fotólisis del ozono (banda de absorción de Hartley) da lugar a un error del orden del 2–4% (Mlynczak y Zhou, 1998). La incertidumbre en la tasa de reacción, $H+O_3$, del 70% (DeMore y col., 1997) produce un error en el ozono obtenido, en la región entre 80–85 km, del orden del 5%. Mientras que el 20–30% de incertidumbre en la tasa de la reacción de recombinación, produce un error del orden de 4–8%. Así, el error total diurno en el O_3 invertido debido al oxígeno atómico es del 5-10%.

Durante la noche, el error debido al oxígeno atómico aumenta debido a que se utilizan los valores de la climatología. Así, si asumimos una incertidumbre del 50% (Thomas, 1990) en el perfil de oxígeno atómico, obtendremos un error del 15% en 85 km, 20% en 90 km y del 25% en 95 km.

4.4 Análisis de errores

Se presenta aquí un análisis y evaluación de los principales errores introducidos en la inversión de ozono. Los errores que se consideran se engloban en dos tipos: 1) errores aleatorios, aquellos que tienen una contribución aleatoria en el perfil invertido, y 2) errores sistemáticos, aquellos que contribuyen al perfil invertido generando claras tendencias respecto al valor verdadero.

Los errores aleatorios son debidos fundamentalmente a la propagación del ruido del propio instrumento (ver tabla 2.1) sobre el parámetro invertido. En cuanto a los errores sistemáticos, la mayor parte de ellos provienen de las aproximaciones utilizadas en el cálculo de la radiancias y de las incertidumbres en los parámetros de entrada que se utilizan en el cálculo de las mismas. Existen numerosas fuentes de errores sistemáticos. Los más importantes y considerados aquí son:

- Error debido a otras especies (distintas a la invertida) que contribuyen a la radiancia en las regiones espectrales seleccionadas para la inversión de ozono. La estimación de dicho error se basa en la variabilidad de dichos gases, estimada

por la climatología usada (Remedios, 1999). Si el gas se obtiene de las medidas de MIPAS, entonces se utiliza el error obtenido en la propia inversión.

- Propagación del error de la temperatura. Dicho error se obtiene del propio proceso de inversión realizado en pasos previos. Es del orden de 2 K por debajo de 60 km, entre 2 y 10 K entre 60–80 km, y de 10 K por encima (López-Puertas y col., 2004).
- Error en el apuntado del instrumento, del orden de 150 m. Basado en el error obtenido en la inversión previa del mismo (Clarmann y col., 2003a).
- Propagación del error debido a la incertidumbre en los datos espectroscópicos (intensidad, posición y anchura de las líneas infrarrojas). Dicho error se estima, en el peor de los casos, en un 7% (basado en la estimación aportada por Flaud y col., 2003a, b, c).
- Error de ganancia instrumental. Dicho error se estima en un 1% (Birk y Wagner, 2002).
- Error debido a la incertidumbre de los resultados previos en la inversión de la calibración espectral. Es del orden de 0.0005 cm⁻¹ (Clarmann y col., 2003a).

Dada la matriz de ganancia (ver ecuación 3.26), el error instrumental (o aleatorio) se estima calculando cuál es la contribución de su matriz de covariancia (\mathbf{S}_y) en el espacio de estados que engloba al parámetro invertido, según la expresión

$$\mathbf{S}_\epsilon = \mathbf{G}\mathbf{S}_y\mathbf{G}^T, \quad (4.1)$$

donde \mathbf{G} es la matriz de ganancia y \mathbf{S}_y es la matriz de covariancia del ruido instrumental medida. Por otra parte, para los errores sistemáticos, las incertidumbres (δ_i) en las magnitudes (\mathbf{a}_i) utilizadas en el modelo de cálculo directo, se propagan al parámetro invertido \mathbf{x} , según la expresión

$$\Delta\mathbf{x}_i = \mathbf{G}\left(\mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{a}_i + \delta) - \mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{a}_i)\right), \quad (4.2)$$

donde \mathbf{G} vuelve a ser la matriz de ganancia y $\mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{a})$ es la radiancia simulada con el modelo de cálculo directo utilizando tanto el parámetro \mathbf{x} (tomando el valor de la última iteración), como otras magnitudes atmosféricas, \mathbf{a}_i , que se suponen conocidas

(bien porque han sido medidas por MIPAS, bien por haberse medido en otras misiones (información climatológica), o bien porque han sido medidas en el laboratorio). El error total en el ozono invertido se calcula como la suma cuadrática de cada una de las contribuciones individuales.

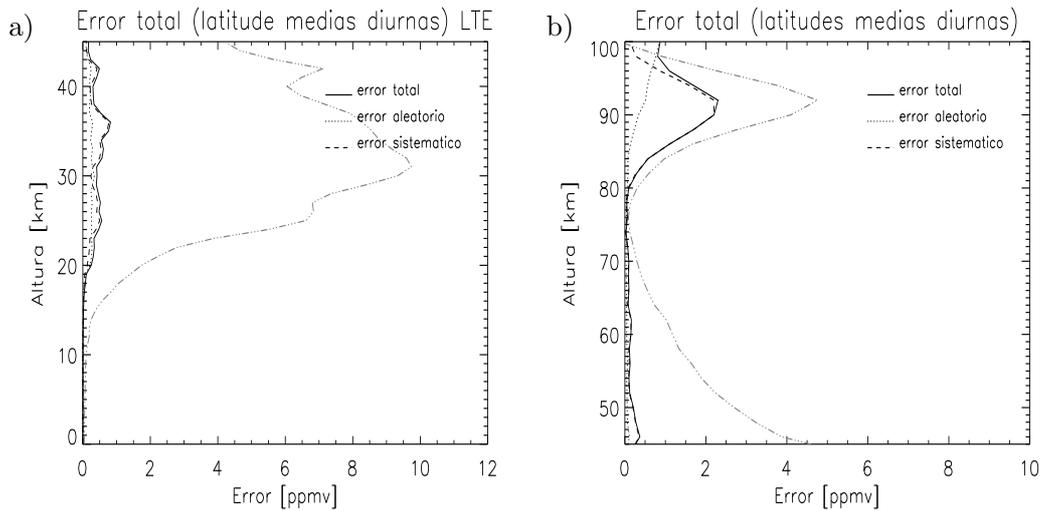


Fig. 4.36 Error aleatorio (línea de puntos), sistemático (línea de trazos) y total (línea continua) del perfil de ozono obtenido en la inversión (línea de trazos y puntos). Izquierda, inversión en ETL; derecha, inversión en no-ETL. Caso de latitudes medias diurnas.

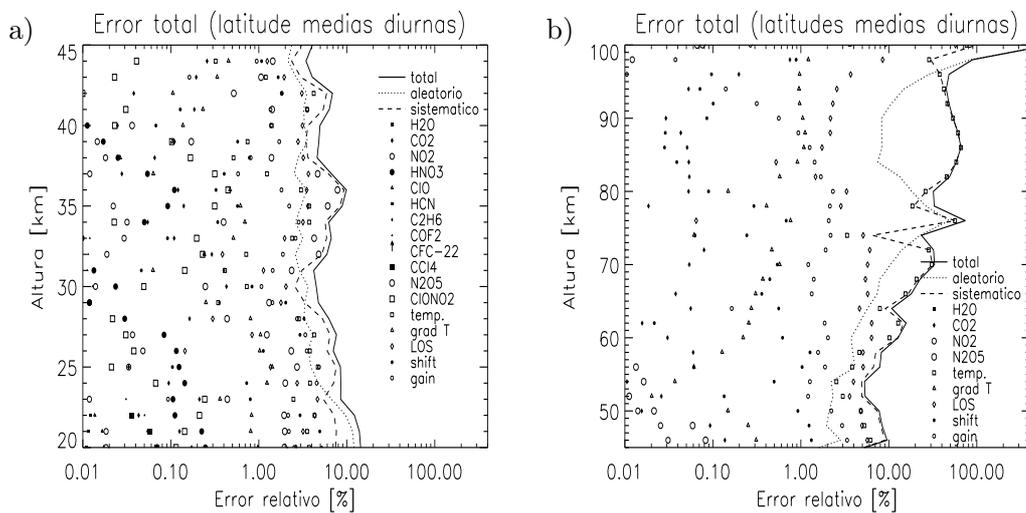


Fig. 4.37 Contribución porcentual del error aleatorio (línea de puntos), sistemático (línea de trazos) y total (línea continua). Con símbolos se representan las contribuciones de los distintos errores sistemáticos. Izquierda, inversión en ETL; derecha, inversión en no-ETL. Caso de latitudes medias diurnas.

Como se puede ver en las figuras 4.36 a 4.42, correspondientes a los errores aso-

ciados en el caso de latitudes medias y polares, prácticamente no existen diferencias ni en las principales fuentes que contribuyen, ni en la magnitud del error, para las diferentes condiciones atmosféricas por debajo de 60 km. Solo en el invierno polar

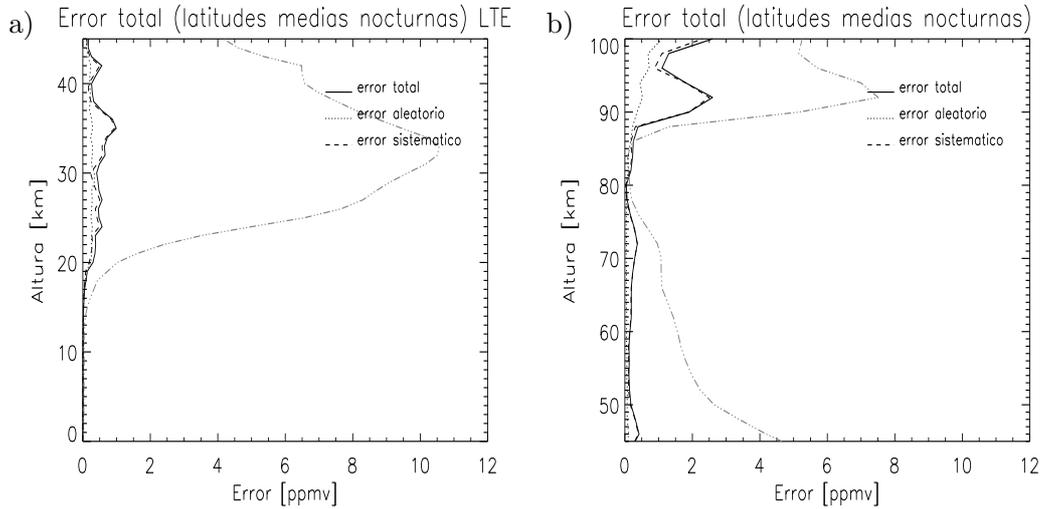


Fig. 4.38 Lo mismo que la figura 4.36 pero para el caso de latitudes medias nocturnas.

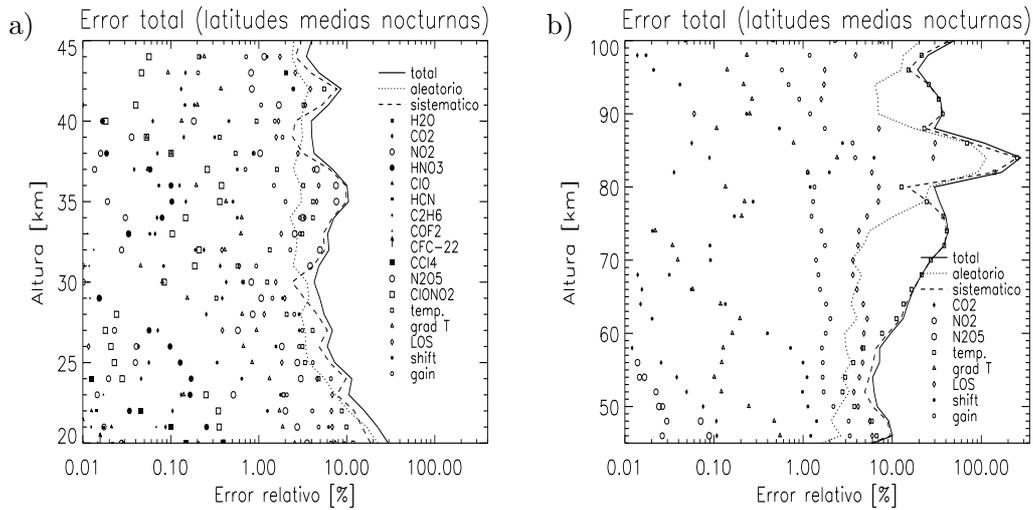


Fig. 4.39 Lo mismo que la figura 4.37 pero para el caso de latitudes medias nocturnas.

el error es mayor debido a las bajas temperaturas. Para alturas superiores, los errores porcentuales diurnos son mayores (aunque menores en valores absolutos) debido a la menor concentración de O_3 y la baja relación señal-ruido. En la estratosfera, las

mayores contribuciones al error total se deben al error instrumental, temperatura y altura de apuntado y la ganancia instrumental.

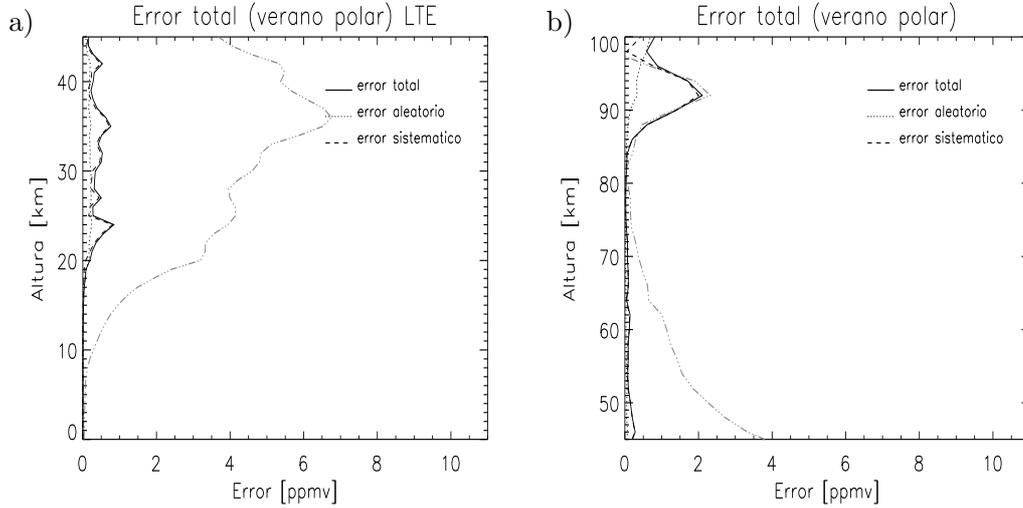


Fig. 4.40 Lo mismo que la figura 4.36 pero para el caso de verano polar.

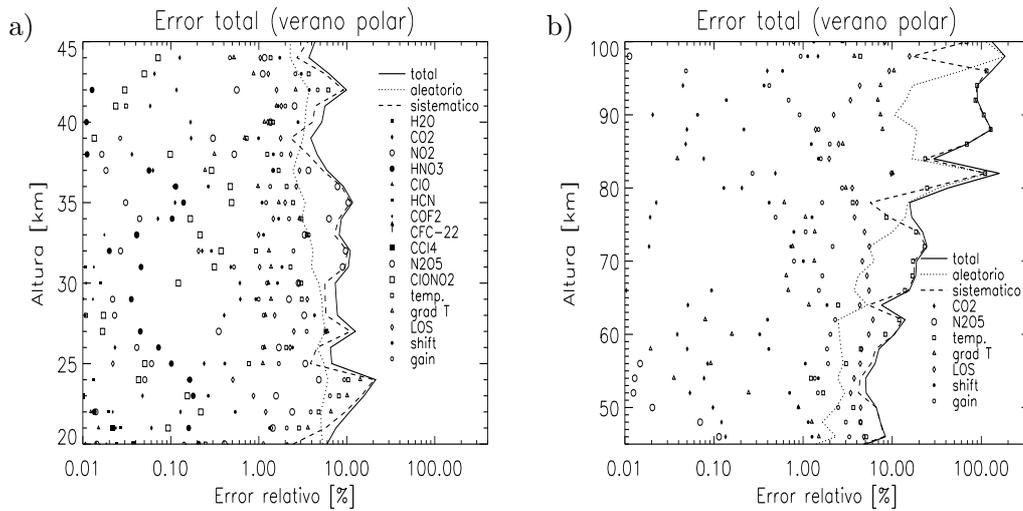


Fig. 4.41 Lo mismo que la figura 4.37 pero para el caso de verano polar.

El error total no supera en general el 5–10% en la región del máximo primario (salvo en el caso de invierno polar que llega al 15%, Figs. 4.42 y 4.43); y el 20–30% en la mesosfera (salvo en el verano polar que es del orden del 80–90% por encima de los 90 km, Figs. 4.40 y 4.41). La precisión con la que se obtiene el ozono en la mesosfera

queda limitada por el error en la temperatura y la altura de apuntado.

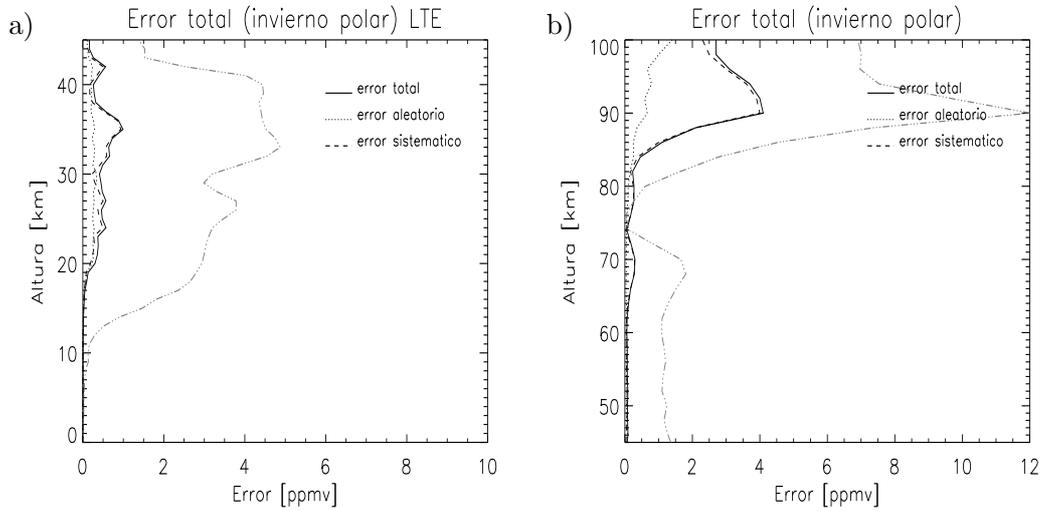


Fig. 4.42 Lo mismo que la figura 4.36 pero para el caso de invierno polar.

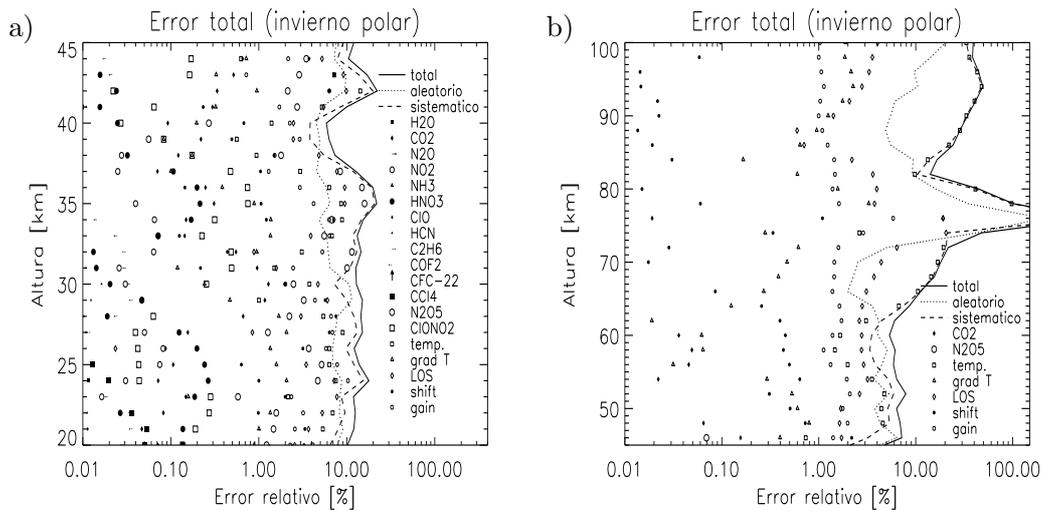


Fig. 4.43 Lo mismo que la figura 4.37 pero para el caso de invierno polar.

El error debido a las especies que contribuyen a la radiancia en las microventanas seleccionadas se debe fundamentalmente al CO_2 . El no incluir dicho gas en el modelo de no-ETL junto al ozono, aumenta la abundancia de O_3 durante el día en 0.5 ppmv por encima de 90 km (ver figura 3.7).

Como se ha visto en el estudio de sensibilidad (ver secciones 4.3.1.2 y 4.3.2.2), el

error debido a la incertidumbre en los parámetros de no-ETL solo es apreciable en la mesosfera (sólo en el invierno polar son apreciables por encima de 50 km, aunque con valores menores). El usar la información procedente sólo de las bandas fundamentales hace que el error se vea considerablemente reducido. Así, el error total estimado debido al no-ETL es del 7–10% entre 80 y 100 km. Sólo en el caso del invierno polar pueden apreciarse por encima de 45–50 km, aunque con valores inferiores a 0.1 ppmv (1–2%) debido a la baja concentración de O₃ en estas condiciones.

4.5 Distribuciones globales

Una vez presentadas las características de los perfiles individuales del O₃ invertido (ver sección 4.2) y evaluada la calidad de los resultados (Secciones 4.2.2 y 4.2.3), se muestran a continuación las distribuciones globales tomadas por MIPAS (en el modo de alta resolución espectral, 0.035 cm⁻¹), en los diferentes modos de observación de la alta atmósfera.

Los resultados se presentan como promedios zonales de todas las órbitas tomadas en cada uno de los modos. Los promedios se realizan en mallas de 5° de latitud por 5° de longitud, diferenciando las condiciones diurnas de las nocturnas. En las siguientes subsecciones se describen las características de la inversión de los datos de los diferentes modos y en la sección 4.5.4 se discuten y comparan los resultados obtenidos.

4.5.1 Modo UA1

El modo UA1 es el único que engloba totalmente la distribución de ozono con sus tres máximos. Se disponen de once órbitas tomadas en dos periodos, el 1 de julio de 2002 y el 11 de junio de 2003, midiendo desde los 18 hasta los 100 km. La distribución geográfica de las medidas de este modo se presenta en la la figura 4.44, y las distribuciones de ozono en las figuras 4.45 y 4.46.

En dichas distribuciones se pueden apreciar todas las características típicas de la distribución de ozono. El máximo primario en la estratosfera, presenta los valores máximos en los trópicos (12 ppmv), menores en el polo de verano (6 ppmv) e incluso menores en el de invierno (4 ppmv). El máximo secundario muestra su variación diurna

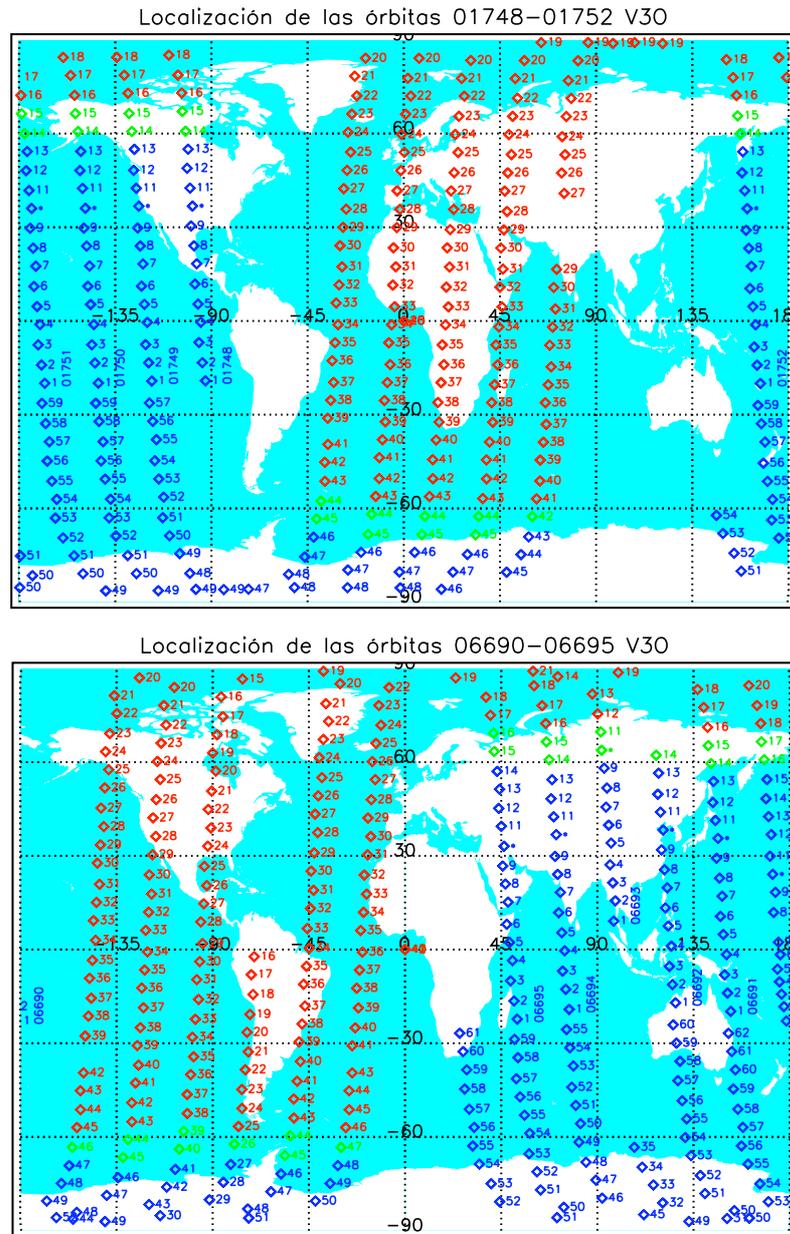


Fig. 4.44 Distribución geográfica de las medidas de MIPAS en el modo UA1 de alta atmósfera. Arriba: medidas del 1 de julio de 2002; abajo: medidas del 11 de junio de 2003. Los puntos azules representan medidas nocturnas, los rojos diurnas y los verdes transiciones día-noche.

(de unos 4 ppmv) y valores máximos en el polo de invierno, además de un incremento en el ecuador debido a fenómenos dinámicos de marea. Este aumento se explica por la deposición de aire rico en oxígeno atómico, procedente de alturas superiores que, tras recombinarse con el O₂, produce un aumento en la concentración de O₃. Incluso se

distingue el máximo terciario (2 ppmv) situado en la región crepuscular polar nocturna, en torno a los 65–70 km.

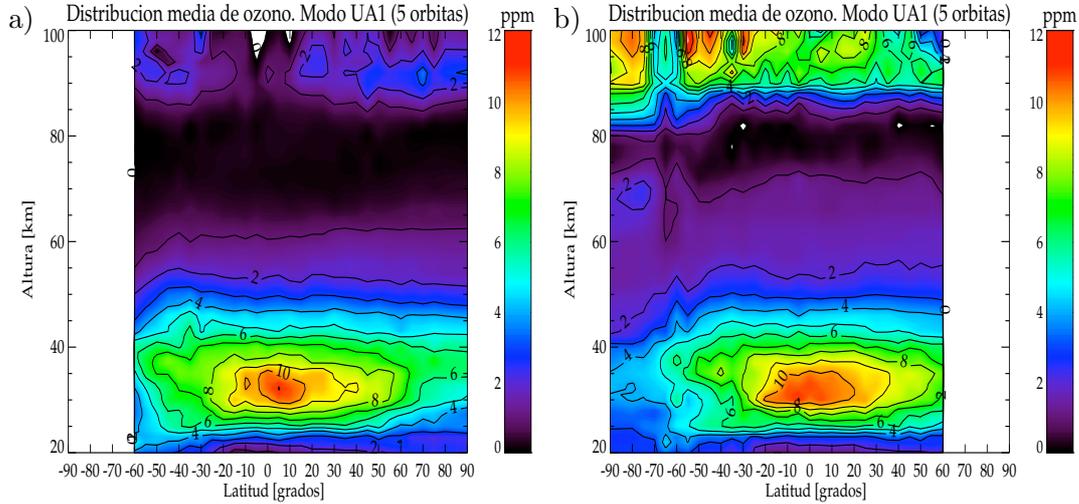


Fig. 4.45 Distribución de ozono promedio de las 5 órbitas tomadas, en el modo UA1 ($18 < h < 100$), el 1 de julio de 2002. Panel a: condiciones diurnas; panel b: condiciones nocturnas.

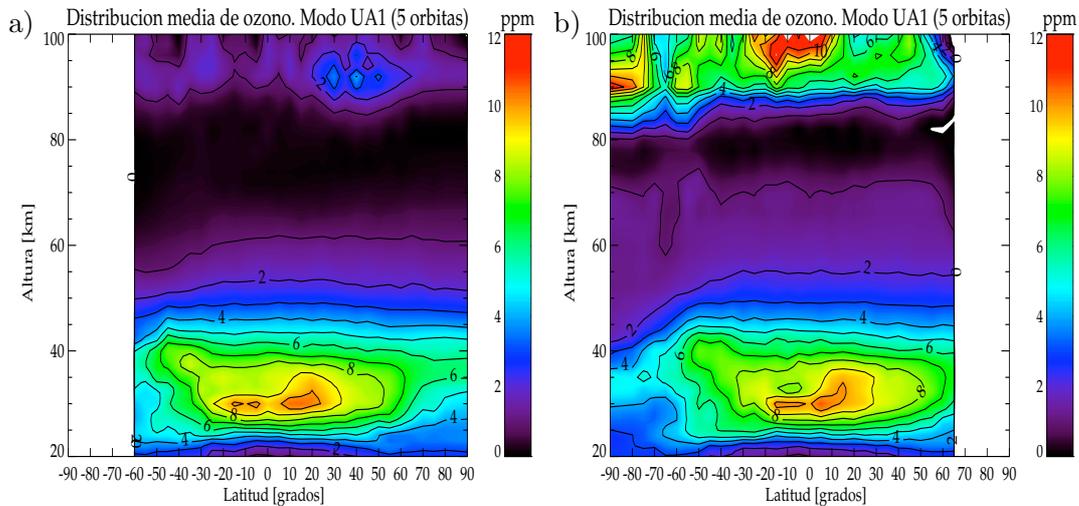


Fig. 4.46 Distribución de ozono promedio de las 6 órbitas tomadas, en el modo UA1 ($18 < h < 100$), el 11 de junio de 2003. Panel a: condiciones diurnas; panel b: condiciones nocturnas.

También se pueden apreciar los efectos de la circulación de Brewer–Dobson (ver sección 1.4.2.3). Por un lado, en la estratosfera, con un aumento en la altura del máximo primario en latitudes medias y un descenso en latitudes polares del hemisferio sur. Así, mientras en la región entre los $0\text{--}30^\circ\text{S}$ los valores máximos de la distribución se observan

en ~ 30 km, entre los 30 – $55^\circ S$ ascienden hasta los 40 km, para volver a descender en altura desde los $55^\circ S$ al polo de invierno, aumentando en éste su concentración debido a la deposición de O_3 procedente de latitudes medias (ver figura 4.46). Por otro, en la mesosfera, con un incremento en la concentración de ozono en la región de invierno polar, debido a la deposición de aire rico en oxígeno atómico procedente de alturas superiores.

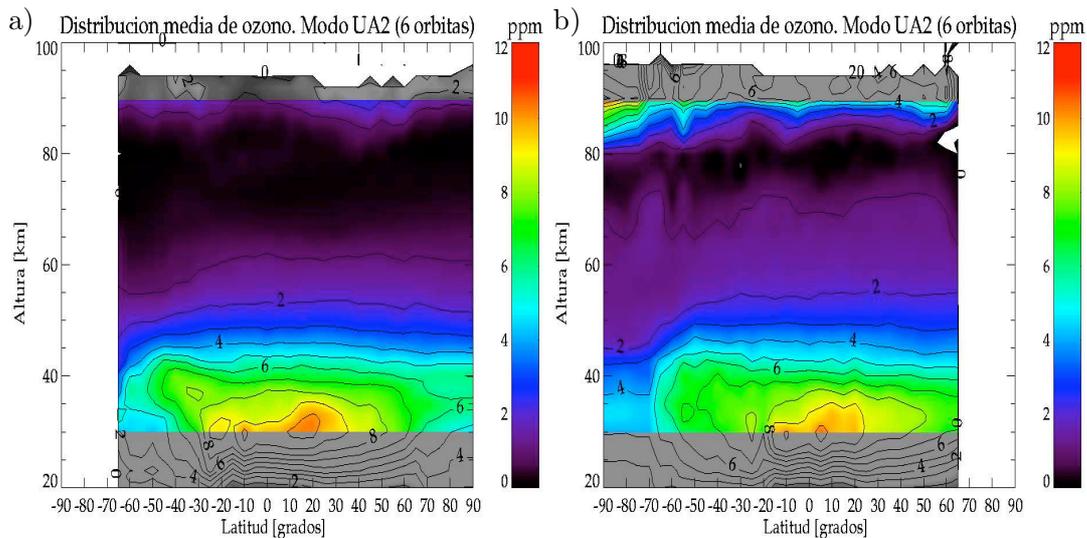


Fig. 4.47 Distribución de ozono promedio de las 5 órbitas tomadas, en el modo UA2($30 < h < 90$), el 13 de junio de 2003. La zona gris indica la región no cubierta por los datos y donde se han utilizado los valores climatológicos. Panel a: condiciones diurnas; panel b: condiciones nocturnas.

4.5.2 *Modo UA2*

Este modo fue diseñado para el estudio de los procesos dinámicos, a partir de las medidas de la distribución de CO, de ahí que no englobe la distribución completa de O_3 . Para este modo se dispone de un total de cinco órbitas, tomadas el 13 de junio de 2003, midiendo desde los 30 hasta los 90 km. En este modo la inversión se realiza en ETL entre los 30 y los 50 km y en no-ETL entre los 50 y los 90 km, distinguiendo, con diferentes valores de regularización, la inversión en condiciones diurnas y nocturnas (ver figuras 4.47a y b) (al igual que en el modo UA1). Por debajo de 30 km se ha utilizado los valores de la climatología. En general se obtienen 6 grados de libertad en la inversión en ETL y 10 en no-ETL, es decir, del orden de 16 grados de libertad de

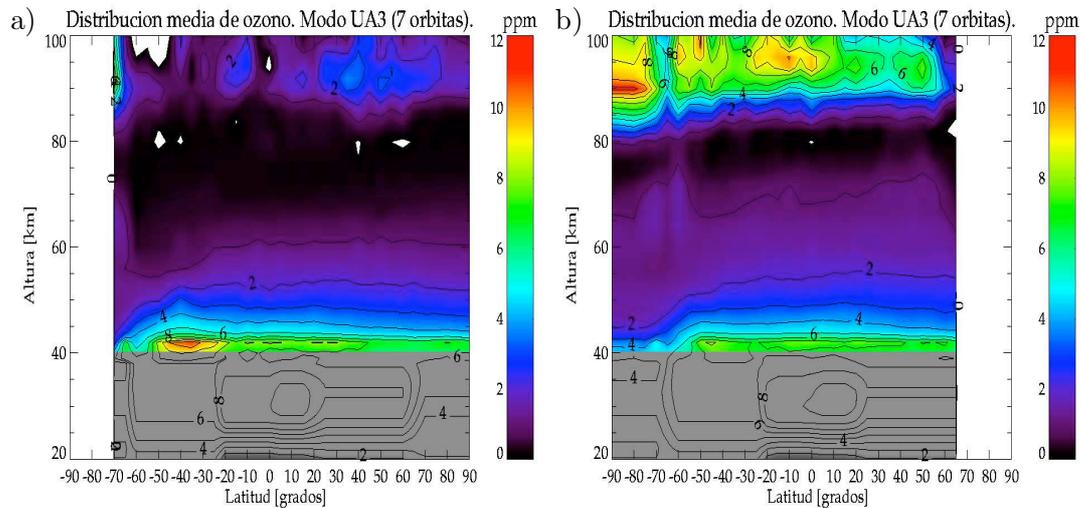


Fig. 4.48 Distribución de ozono promedio de las 7 órbitas tomadas, en el modo UA3 ($40 < h < 130$), el 14 de junio de 2003. La zona gris indica la región no cubierta por los datos y donde se han utilizado los valores climatológicos. Panel a: condiciones diurnas; panel b: condiciones nocturnas.

un total de 18 alturas tangentes (medidas). El error aleatorio es del 5% en la inversión en ETL y asciende al 10–20% en no-ETL. Por otra parte, la resolución vertical oscila entre 3–4 km entre los 30 y los 45 km, y entre 5–6 km entre 45–90 km.

4.5.3 *Modo UA3*

El objetivo científico de este modo es la determinación del NO termosférico, de ahí que nuevamente no se englobe toda la distribución de O_3 . Para este modo se dispone de siete órbitas, tomadas el 14 de junio de 2003, midiendo desde los 40 hasta los 130 km. La inversión se realiza entre los 40 y los 100 km. Por debajo de los 40 km se han utilizado los valores climatológicos. En este caso incluimos el tratamiento de no-ETL en todas las alturas, distinguiendo como en el resto de modos, la inversión en condiciones diurnas de las nocturnas (ver figuras 4.48a y b). Así, se obtienen 11–12 grados de libertad de un total de 14 alturas tangentes utilizadas en la inversión. El error aleatorio es del 10–20% en todo el intervalo de alturas, con una resolución vertical del orden de 5 km entre 40–50 km y 6–8 km entre 50–100 km.

4.5.4 *Discusión de los resultados*

Comparando las distribuciones de ozono medidas el 1 de julio de 2002 y en junio de 2003 se observan similitudes pero también algunas diferencias. Por un lado, todas las distribuciones muestran las características típicas de la distribución de ozono, tanto espaciales como temporales. Las diferencias se aprecian principalmente en los valores absolutos, que se pueden deber a la variabilidad de la circulación meridional y/o a las diferentes épocas (condiciones de iluminación) de las medidas.

En la región del máximo primario, mientras en julio de 2002 se observan valores de 10 ppmv, en junio de 2003 los valores son menores en 1–2 ppmv, en ciertas regiones. Ésto puede deberse, tanto a las diferentes condiciones de iluminación solar, como a los efectos de la circulación de Brewer-Dobson. Los efectos de esta última parecen más notables en junio de 2003. En las distribuciones tomadas en este periodo se aprecia una elevación en la altura del máximo primario, desde la región ecuatorial a latitudes medias, generando un mayor gradiente latitudinal en latitudes medias del hemisferio sur. Efectos similares se observan en la distribución de ozono medida por HALOE para los mismos periodos (ver Figura 4.49).

Para discriminar los efectos dinámicos de los inherentes a las propias condiciones estacionales, se han estudiado las distribuciones de CH_4 , un gas traza cuya distribución está determinada fundamentalmente por los fenómenos dinámicos y no fotoquímicos. En la figura 4.50 se muestran las distribuciones de CH_4 obtenidas de los datos de MIPAS en las mismas órbitas del modo UA1 que el O_3 . Se observa como, los efectos de la célula de Brewer-Dobson parecen diferentes en julio de 2002 y junio de 2003. En ésta última se observan dos claras ramas ascendentes en la región ecuatorial que producen el ascenso del máximo de la distribución de CH_4 en la región entre 20 y 40 km. En la distribución de CH_4 de julio de 2002, aunque los efectos dinámicos se dejan notar, fundamentalmente, en el trópico del hemisferio norte entre 50–60 km, apenas se aprecia en la rama del trópico del hemisferio sur.

En la región de 60–80 km, las variaciones diurnas en la distribución de O_3 son muy similares en ambos periodos, con un incremento en las distribuciones nocturnas de 1–2 ppmv.

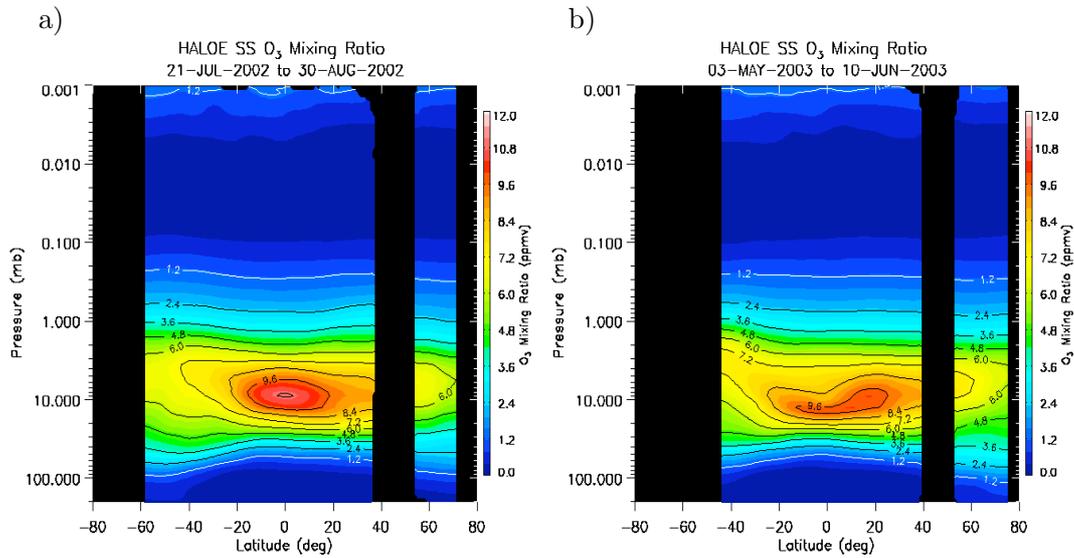


Fig. 4.49 Distribuciones de ozono medidas por HALOE en la región del máximo primario. Izquierda: distribución media de ozono medida entre el 21 de julio y el 30 de agosto de 2002, derecha: distribución media de ozono medida entre el 3 de mayo y el 10 de junio de 2003. <http://haloedata.larc.nasa.gov/home/index.php>; Groob y Russell, 2005.

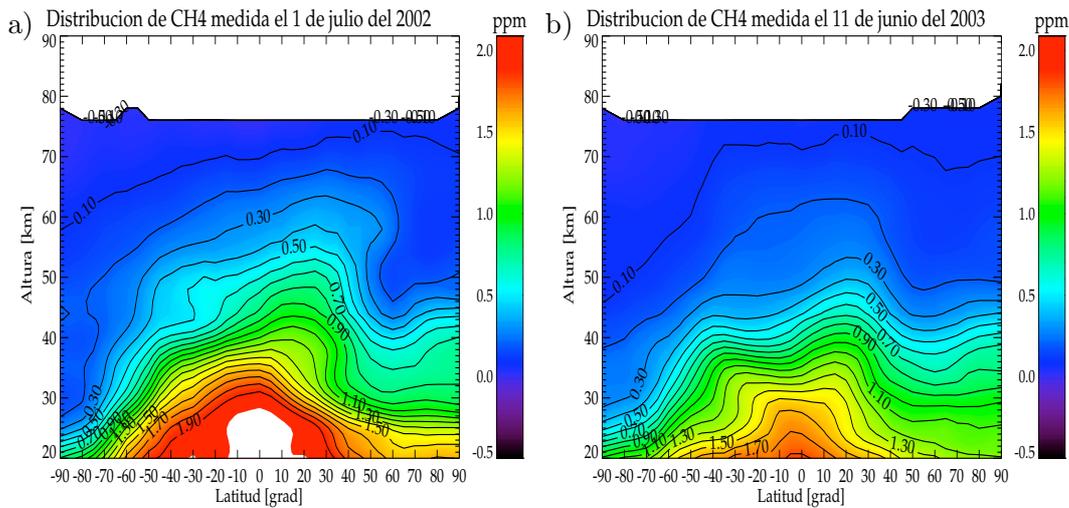


Fig. 4.50 Distribuciones medias de CH_4 medidas por MIPAS. Izquierda: el 1 de julio de 2002, derecha: el 11 de junio de 2003.

En el máximo terciario de ozono, en la región del crepúsculo polar nocturno, se vuelven a encontrar claras diferencias entre ambos periodos. En julio de 2002 dicho máximo está mejor definido y localizado (con unos valores de 2–3 ppmv alrededor de los 70 km); mientras que en junio de 2003 aparece mucho más difuminado, con unos valores menores (en torno a 1–2 ppmv). Estas diferencias pueden deberse, en principio, a las

diferentes épocas y condiciones de iluminación y/o a la variabilidad interanual. Con respecto a estos puntos, los modelos 2D predicen diferencias poco significativas (García y Solomon, 1994). Sin embargo, como indica Hartogh y col., (2004) la magnitud del máximo terciario varía de año a año, debido a variaciones en la circulación meridional que influyen en la distribución del H_2O en la mesosfera.

En la región del máximo secundario, se vuelven a observar claras diferencias. Así, el efecto producido por los fenómenos de marea sobre la distribución de ozono en el ecuador es mucho más claro en junio de 2003, que en julio de 2002. En junio de 2003 se observa un claro incremento en los valores de O_3 , en la región ecuatorial diurna, debido a la deposición de oxígeno atómico procedente de alturas superiores. En la distribución de julio de 2002 los incrementos en la distribución de ozono parecen más claros en otras latitudes, entre los 20–30°S y los 40–60°S. En junio de 2003 también se observa el incremento de O_3 entre 40–60°S pero con unos valores inferiores (diferencias de 1–2 ppmv).

Por otra parte, en ambos periodos se observa claramente los efectos de la circulación meridional sobre el máximo secundario de O_3 en el polo de invierno. La circulación meridional, procedente del polo de verano, produce la deposición de oxígeno atómico desde la termosfera en la región de 90–100 km que, tras recombinarse con el O_2 , da lugar a la formación de O_3 .

Así pues, a lo largo de este capítulo se ha demostrado la calidad del ozono medido por MIPAS desde la estratosfera hasta la mesosfera-baja termosfera. Las distribuciones globales de O_3 medidas, de polo a polo y tanto en condiciones diurnas como nocturnas, muestran características pocas veces observadas hasta la fecha: como los efectos de los fenómenos de marea en la región ecuatorial, los efectos de la circulación meridional en la región del máximo secundario del polo de invierno o el máximo terciario. Con objeto de validar estos resultados, en el capítulo siguiente se comparan estas medidas con medidas de otros instrumentos como HALOE y GOMOS; y con simulaciones de modelos de circulación general 2 y 3D (García-Solomon y ROSE, respectivamente).

Capítulo 5

Validación y comparación con modelos 2D y 3D

En este capítulo se describe el proceso de validación de los perfiles verticales de ozono medidos por MIPAS, con las medidas de otros instrumentos como HALOE y GOMOS. A la vez se comparan las distribuciones globales medidas, en el modo de alta atmósfera UA1, con las distribuciones simuladas con modelos 2D y 3D, García-Solomon y ROSE, respectivamente. Las comparaciones con HALOE se centran en la región de la estratosfera y baja mesosfera. Con GOMOS se compara desde los 20 a los 100 km. En las comparaciones se han tenido en cuenta las diferentes resoluciones verticales de los instrumentos. El buen acuerdo logrado en el proceso de validación, en todo el intervalo de alturas, da fiabilidad al modelo de no-ETL utilizado en la inversión de los datos de MIPAS. Una vez validados los resultados, se comparan las distribuciones globales de O₃ con los modelos de circulación general. Estas comparaciones permiten mejorar nuestro conocimiento de los procesos químico-dinámicos que afectan a su distribución. En este capítulo se presentan las diferencias fundamentales de las distribuciones obtenidas con MIPAS y las simuladas, intentando explicar los orígenes de las mismas.

5.1 Introducción

Las medidas de los distintos constituyentes atmosféricos aportadas por los satélites, mediante técnicas de teledetección, son de esencial importancia para mejorar nuestros conocimientos de los procesos fotoquímico-dinámicos que tienen lugar en la atmósfera, pues dichos datos presentan una mayor cobertura espacio-temporal que cualquier otro tipo de medidas. La cobertura temporal de los datos aportados, tanto día a día como a mayor escala, contribuyen a resolver los distintos interrogantes abiertos sobre diferentes procesos atmosféricos.

Así, las variaciones diurnas de los distintos constituyentes atmosféricos ayudan a validar los modelos fotoquímicos. Escalas de tiempo del orden de días o semanas facilitan la comprensión de la química heterogénea, causante de la rápida destrucción de ozono en la primavera Antártica. Variaciones a escalas temporales del orden de semanas o meses ayudan a mejorar nuestro conocimiento de los procesos dinámicos.

Por otra parte, escalas temporales anuales permiten comparar con modelos climáticos, aportando información de cambios globales a largo plazo o, tratado de explicar las posibles interconexiones con los procesos que actúan a menor escala temporal, por ejemplo, la posible correlación entre la amplitud de los fenómenos de mareas con el ciclo de actividad solar en la mesosfera/baja termosfera (MBT). Las medidas continuas de los distintos constituyentes atmosféricos como las aportadas por MIPAS, desde la troposfera hasta la MBT, con una completa cobertura espacio-temporal son de esencial importancia. Sin embargo, y pese a su importancia, no son frecuentes.

La comparación de las medidas proporcionadas por diferentes instrumentos contribuyen a la validación de las mismas. Estos estudios ayudan a detectar posibles desviaciones sistemáticas en las distribuciones medidas, por ejemplo, debidos a una asignación errónea de la altura de apuntado del instrumento, errores en los datos espectroscópicos u otras posibles fuentes de error. Una vez que los datos han sido validados mediante la comparación con medidas independientes de otros instrumentos, pueden aportar un avance significativo en el entendimiento global de diferentes procesos atmosféricos, mediante las comparaciones con modelos fotoquímicos o de circulación general.

Históricamente, las comparaciones realizadas entre distribuciones de O_3 medidas y simuladas con modelos han dado como resultado claras subestimaciones de los modelos en la MBT. Solomon en 1983 fue una de los primeros en comparar las distribuciones mesosféricas de O_3 proporcionadas por su modelo (García y Solomon, 1983) con medidas (fundamentalmente lídares), obteniendo claras subestimaciones. Posteriormente apareció el problema del déficit del ozono, consistente en claras subestimaciones de los modelos en torno a 40 km (Siskind y col., 1995). Los modelos siguieron evolucionando e incluyendo nuevos procesos (como la química heterogénea, los ciclos catalíticos o fenómenos dinámicos de mareas entre otros) que, poco a poco, avanzaban en el conocimiento de los procesos fotoquímicos que afectan al ozono y que, actualmente, proporcionan un mejor consenso entre modelos y medidas (Mlynczak y col., 2000, Marsh y col., 2002, Kaufmann y col., 2003).

Los modelos 1D no son suficientes para el completo entendimiento de las distribu-

ciones de ciertos gases, pues no consideran la variación latitudinal de la iluminación solar o el efecto de la circulación meridional (solamente se incluye la difusión vertical). Para remediar las deficiencias de éstos se introducen los modelos 2D, que proporcionan medias zonales (en longitud) incluyendo efectos dinámicos. La fiabilidad de dichos modelos 2D revierte en la necesidad de parametrizar el efecto de los movimientos longitudinales a menor escala que la propia variabilidad (longitudinal) natural del gas. En cualquier otro caso se hacen necesarios los modelos 3D, que incluyen cálculos explícitos del origen y evolución de los fenómenos dinámicos. Burrage (1995) demostró la variabilidad anual de la amplitud de las ondas que producen los fenómenos de mareas, por lo que la comprensión de la variabilidad del ozono en la región de su máximo secundario requiere del conocimiento y comprensión de la variabilidad de dichos fenómenos. Para éste último punto, siguen siendo cruciales las comparaciones de las distribuciones de los distintos constituyentes atmosféricos medidas y simuladas.

Por otra parte, un mejor conocimiento de los procesos que afectan a la distribución de ozono y, puesto que el ozono es un absorbente muy eficiente en el ultravioleta y a la vez reacciona con alta exotermicidad en la MBT con especies como el H u O, conllevará un mejor entendimiento del balance energético de dicha región.

5.2 Validación con HALOE y GOMOS

El instrumento MIPAS (ver sección 1.6), las distribuciones de ozono medidas (ver secciones 4.2 y 4.5) y el método de inversión utilizado (ver sección 3.3.2) se han descrito y caracterizado en capítulos anteriores. Por otra parte, en la sección 1.5 se describieron brevemente los perfiles de O₃ medidos por HALOE. Éstos se extienden desde los 20 hasta los 80–90 km con una resolución vertical de ~2 km. Los errores asociados a éstos perfiles varían del 9% en la estratosfera media, ascendiendo al 20–25% en la baja estratosfera y mesosfera. Los perfiles de ozono medidos por HALOE/UARS ya han sido validados anteriormente (Manney y col., 2001; Randall y col., 2003) mostrando buenos acuerdos con las medidas de otros instrumentos (diferencias máximas del orden del 10–15% en la región del máximo primario de O₃).

El estudio de validación que aquí se muestra se realiza tanto en condiciones de salida como de puesta del sol (HALOE utiliza la técnica de ocultación solar), entre los 20 y los 80 km. Por encima de esta altura los errores que se asocian a HALOE son muy elevados. Se muestran tanto perfiles individuales (ver figuras 5.1–5.4) como diferencias medias (ver figura 5.5) de las coincidencias encontradas con los datos de MIPAS en el primer periodo del modo UA1 (1 de Julio de 2002). El criterio para la búsqueda de coincidencias consiste en construir mallas de 5° de latitud y 20° de longitud, con una diferencia en tiempo en la toma de medidas entre los diferentes instrumentos de, como máximo, 10 h. En los gráficos de comparación de los perfiles individuales se muestra el criterio de coincidencias satisfecho en cada caso. Se muestra la geolocalización del perfil de MIPAS (latitud, longitud y ángulo cenital solar) y la diferencia con el perfil medido por HALOE, así como la diferencia en tiempo de las medidas de ambos instrumentos.

Otro de los aspectos importantes que hay que tener en cuenta en la validación son los errores de ambos instrumentos y la diferente resolución vertical. En los gráficos se muestran los errores estimados de los perfiles de HALOE, con barras horizontales sobre el perfil rojo (HALOE) y, la resolución vertical de MIPAS, mediante líneas verticales azules sobre el perfil azul (MIPAS).

Como se puede observar en las figuras 5.1–5.4 la coincidencia es muy buena en todo el intervalo de alturas, siendo las mayores diferencias del orden de 1 ppmv. En la región del máximo primario las comparaciones de los perfiles individuales muestran un perfecto acuerdo, tanto en condiciones de puesta (5.1 y 5.2) como salida (5.3 y 5.4) del Sol. En general, en la citada región, las diferencias son del orden de ~ 0.3 ppmv, aunque en la figura 5.2b se observa una sobreestimación de MIPAS del orden de 1 ppmv. Ascendiendo en altura, se observa una sobreestimación sistemática de MIPAS (1 ppmv), en la región entre 40 y 50 km. Dicha sobreestimación puede deberse a: 1) puesto que dicha región coincide con aquella en la que se entremezclan los resultados en ETL y no-ETL, puede deberse a los efectos de la regularización en la inversión de no-ETL. Si la regularización es demasiado fuerte en esa zona, el O_3 obtenido puede estar demasiado influenciados por la información a priori o por los resultados previos en ETL; 2) inconsistencias en la calibración de los espectros del nivel-1b de los filtros A

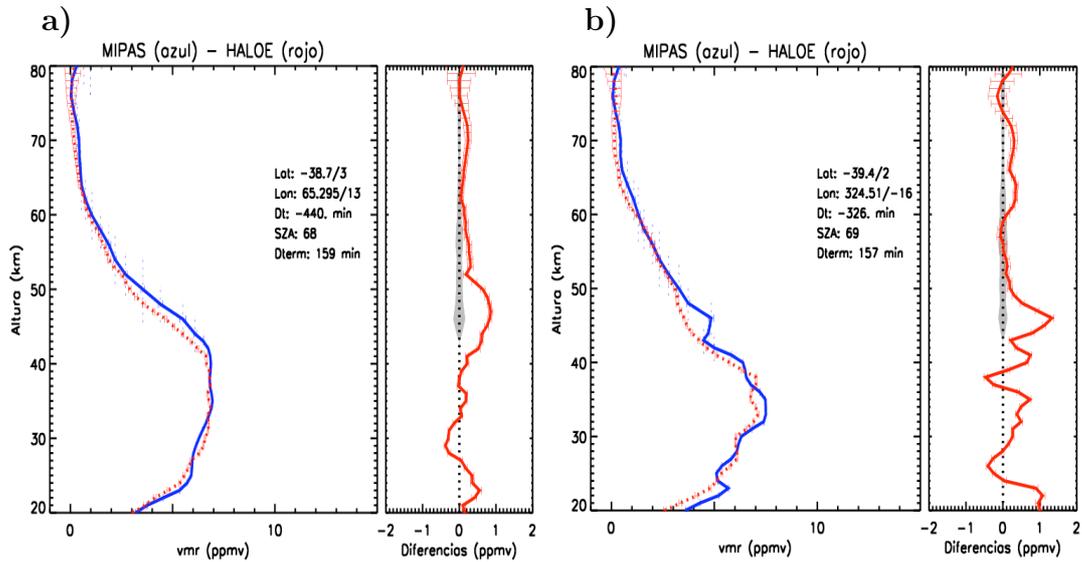


Fig. 5.1 Comparación MIPAS (azul) y HALOE (rojo) de dos perfiles individuales de las concentraciones de O_3 acompañados de las diferencias (MIPAS-HALOE), para condiciones de ocultación solar (atardecer), “sunset”. Las líneas horizontales rojas sobre el perfil rojo indican el error estimado para HALOE, mientras que las líneas verticales azules sobre el perfil azul indican la resolución vertical del perfil de MIPAS.

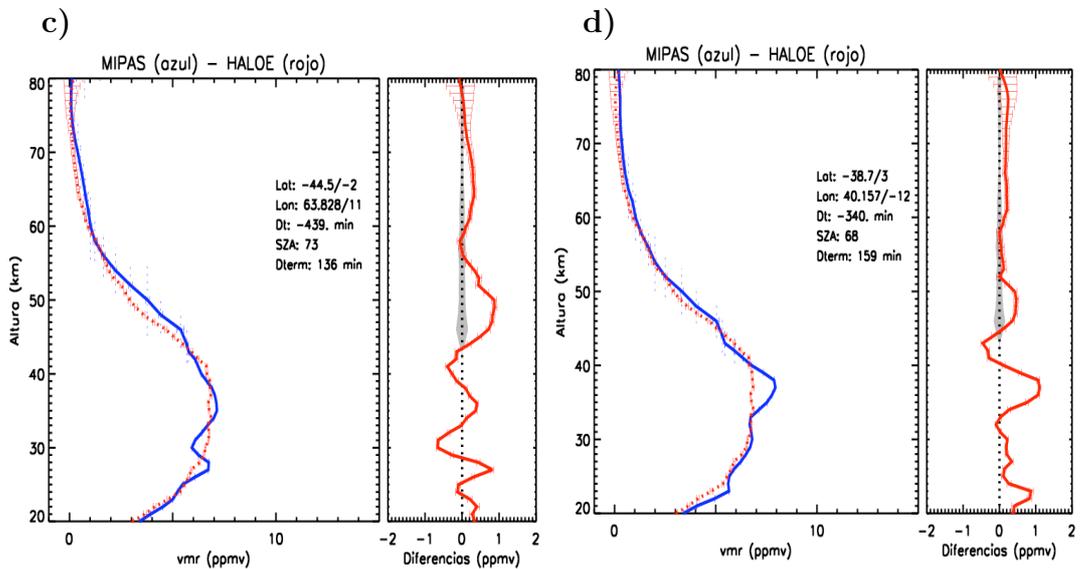


Fig. 5.2 Lo mismo que en la figura anterior pero mostrando otro par de coincidencias. Condiciones de ocultación solar, “sunset”.

y AB, ya que en este intervalo de alturas es en el único en el que se utiliza información procedente de ambos filtros; ó 3) inconsistencias entre los datos espectroscópicos de las diferentes bandas vibracionales del O_3 . Basándonos en el estudio realizado por Glatthor

y col. (2005) una combinación de los dos últimos puntos puede ser la causante de las diferencias.

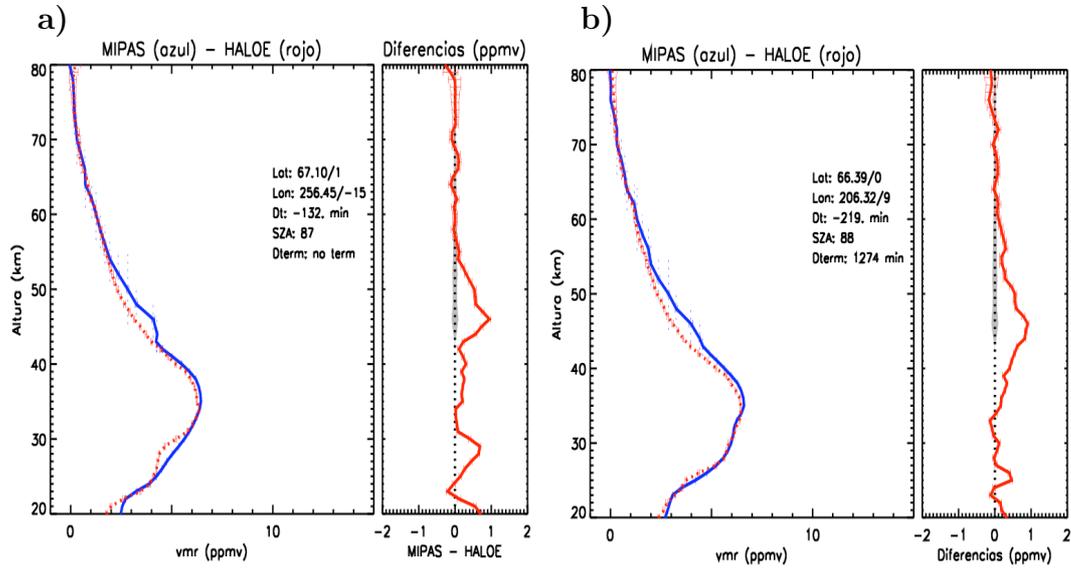


Fig. 5.3 Lo mismo que en la figuras anteriores pero mostrando otro par de coincidencias. Condiciones de ocultación solar, "sunrise".

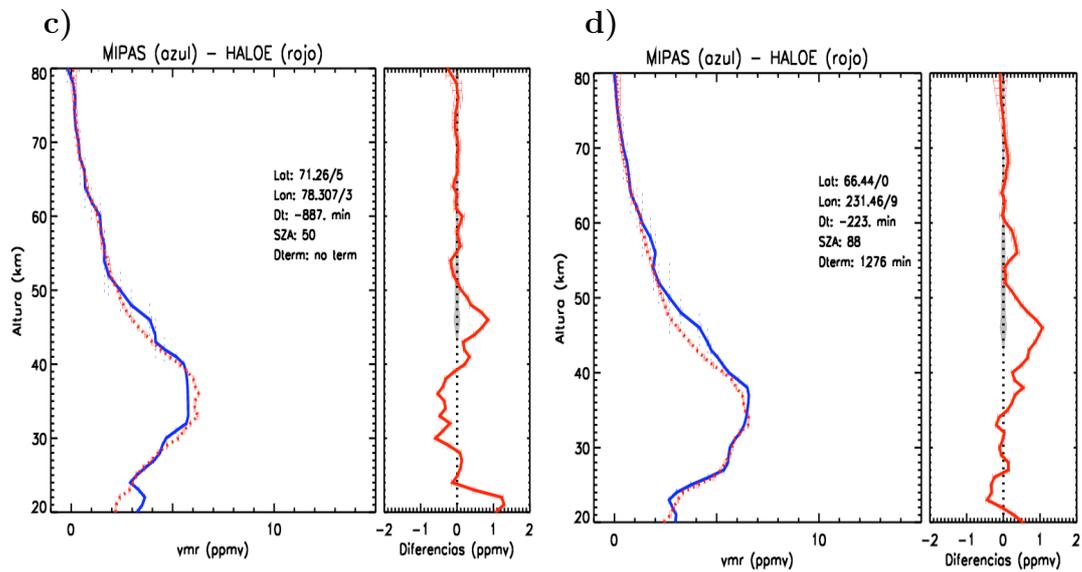


Fig. 5.4 Lo mismo que en las figuras anteriores pero mostrando otro par de coincidencias. Condiciones de ocultación solar, "sunrise".

Además, los resultados y pruebas mostrados en la sección 4.2 (donde se mostraba

la influencia de la información a priori y de los valores de la regularización sobre los resultados de la inversión) parecen descartar el primer punto. Por encima de 50 km se vuelve a apreciar un perfecto acuerdo.

Con todas las coincidencias encontradas se realiza un estudio estadístico distinguiendo las condiciones de amanecer (“sunrise”) y atardecer (“sunset”). En los gráficos de diferencias medias (figura 5.5) se especifica el número de perfiles comparados (17 coincidencias en el caso de atardecer y 25 al amanecer), la geolocalización media de MIPAS (puesta solar: $\text{Lat}=67^\circ\pm 2^\circ$; $\text{Long}=150^\circ\pm 106^\circ$ y ocultación solar: $\text{Lat}=-42^\circ\pm 3^\circ$; $\text{Long}=155^\circ\pm 125^\circ$), así como la media de las diferencias de las latitudes y longitudes de los perfiles medidos por MIPAS menos los medidos por HALOE con la correspondiente desviación estándar (puesta solar: $d\text{Lat}=1^\circ\pm 2^\circ$; $d\text{Lon}=-1^\circ\pm 11^\circ$ y ocultación solar: $d\text{Lat}=0^\circ\pm 3^\circ$; $d\text{Lon}=-1^\circ\pm 10^\circ$). Con barras horizontales rojas sobre el perfil medio se muestra la varianza de las diferencias. Como se ha podido apreciar en las comparaciones individuales, el estudio estadístico muestra que en la región del máximo primario la coincidencia es muy buena, situando ambos instrumentos el máximo de la distribución de ozono a la misma altura. Se observan diferencias en el máximo de la distribución del orden de 0.2–0.3 ppmv. En la región entre 60 y 80 km y, en el gráfico de diferencias medias (ocultación solar o atardecer, *sunset*) (ver figura 5.5) se puede observar una sobreestimación de MIPAS de unos 0.3 ppmv. Estas diferencias se deben al criterio de coincidencia en tiempo (10 h), que hacen apreciables las variaciones diurnas en los perfiles de O_3 por encima de los 60 km. Por su parte, tanto en condiciones de amanecer como atardecer, se aprecia una sobreestimación sistemática de MIPAS, que no se puede explicar con la varianza de las diferencias (barras horizontales rojas sobre el perfil de diferencias medias) del orden de 1 ppmv en 45 km. Dicha sobreestimación y según lo comentado anteriormente se atribuye a un error sistemático debido a un error de calibración en los espectros del nivel-1b de las diferentes bandas (A y AB) de MIPAS, así como a un sesgo producido por la información espectroscópica de las bandas vibracionales (ν_2 y ν_3) del ozono utilizadas en la inversión.

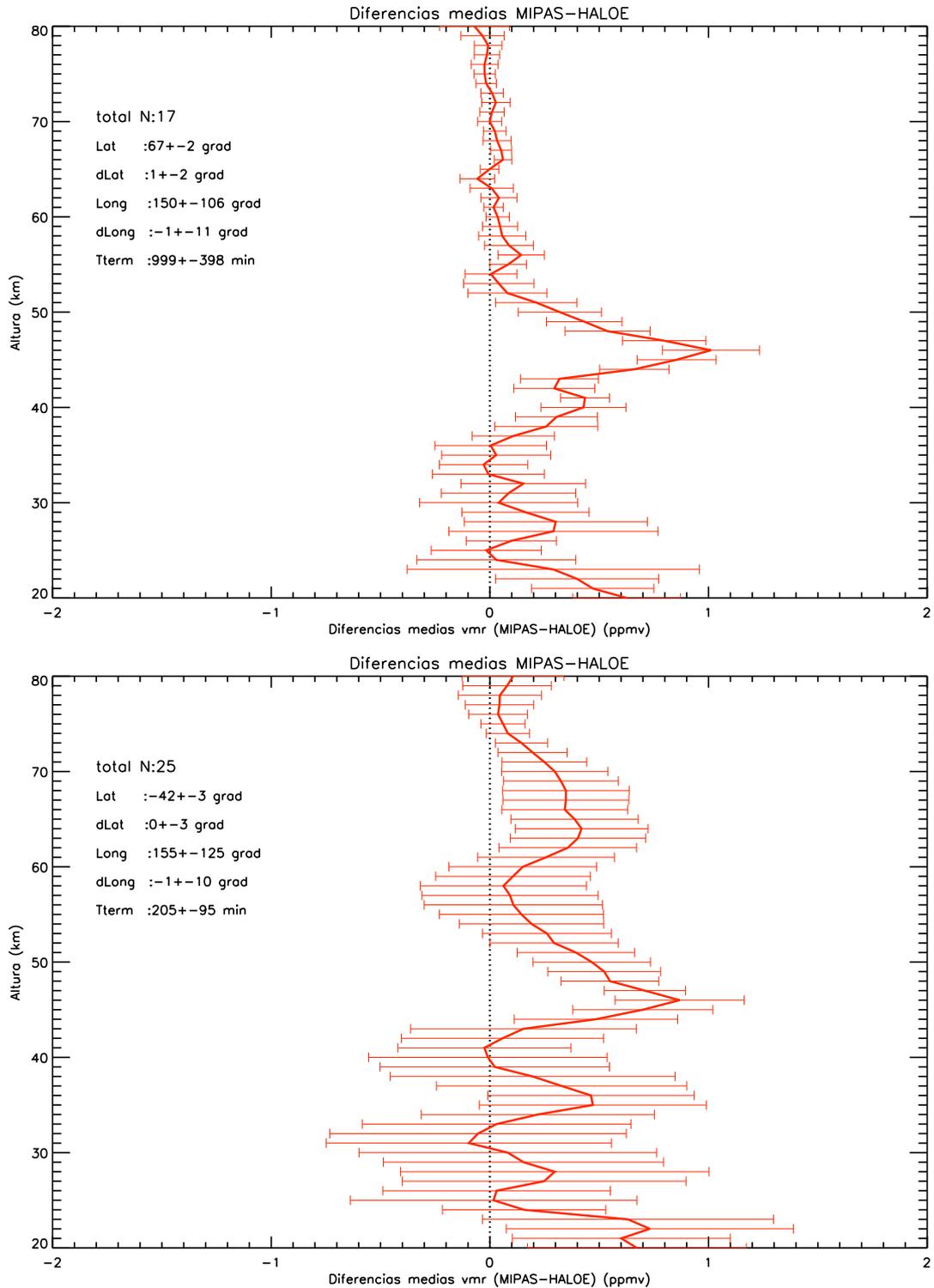


Fig. 5.5 Diferencias medias MIPAS-HALOE, panel superior: puesta solar, "sunrise", panel inferior: ocultación solar, "sunset". Las barras horizontales muestran la varianza de las diferencias.

Por sus características, MIPAS y GOMOS (ver sección 1.5) ofrecen una oportunidad única para la validación de los perfiles de ozono, desde la estratosfera hasta la alta mesosfera–baja termosfera, tanto en condiciones diurnas como nocturnas y con una completa cobertura espacial. Sobre GOMOS tan solo se dieron unos breves apuntes en la sección 1.5 por lo que se describen ahora algunas características adicionales.

GOMOS utiliza la técnica de ocultación estelar para medir el ozono desde los 10 a los 100 km, con una resolución vertical de 1.7 km. Dicha técnica no requiere la presencia del Sol por lo que GOMOS mide tanto en condiciones diurnas como nocturnas, realizando varios cientos de observaciones diarias con una completa cobertura espacial (de polo a polo). La cobertura geográfica de las medidas depende de la disponibilidad de las estrellas adecuadas (las suficientemente brillantes que propaguen el mínimo error al O_3 medido), lo cual varía a lo largo de la órbita de la Tierra alrededor del Sol. En el 2003, la cobertura latitudinal se limitó a -79.9°S a 89.7°N (Bertaux y col., 2004). El error propagado al perfil de ozono depende de la magnitud de la estrella seleccionada. En el mejor de los casos las estrellas seleccionadas (aquellas con temperaturas superiores a los 7000 K) proporcionan perfiles de ozono con incertidumbres del orden del 5% en todo el intervalo de alturas. Los procesos de validación que se han realizado previamente (Meijer y col., 2004) muestran buenos acuerdos con otros instrumentos, salvo un ligero sesgo negativo del orden del 5% en las medidas de GOMOS.

Los resultados que se comparan aquí corresponden al modo UA1 (ver sección 4.1) de MIPAS en ambos periodos, el 1 de julio de 2002 y el 11 de junio de 2003. Aunque GOMOS realiza observaciones con ángulos cenitales solares entre 20° y 150° por la disponibilidad de las estrellas adecuadas, tan solo las medidas en las transiciones día-noche (ángulos cenitales solares entre 90° – 100°) o nocturnas (ángulos cenitales solares mayores que 108°) son fiables (Bertaux, 2004; Meijer y col., 2004). Así pues, las comparaciones se realizan para condiciones nocturnas (ángulo cenital solar superior a 108°) buscando las coincidencias de los perfiles medidos por ambos instrumentos desde los 50°S a los 60°N (en intervalos de 20 – 30° en ambos hemisferios), longitud ($\pm 120^\circ$) y hora local (± 1 h) especificadas en los gráficos (un estudio completo se puede apreciar en Verronen y col., 2005).

En estas condiciones se han comparado 28 perfiles de GOMOS (versión 5.4b) con 113 de MIPAS para el primer periodo y 7 de GOMOS (versión 6.0a) con 83 de MIPAS para el segundo (en este segundo periodo el número de coincidencias se vio reducido por problemas en el apuntado de GOMOS). En la inversión de GOMOS se obtienen concentraciones absolutas (cm^{-3}), mientras que en MIPAS obtenemos concentraciones relativas (ppmv). Así pues, se ha utilizado la ecuación del gas ideal para transformar los perfiles de densidad medidos por GOMOS a razón de mezcla (vmr), usando la temperatura y presión de los perfiles de MIPAS más cercanos al de GOMOS. Por encima de 70 km, se ha usado la temperatura de MSIS (Picone y col., 2002). El estudio se realiza comparando los perfiles medios, tanto de MIPAS como de GOMOS para cada banda latitudinal.

Otro de los efectos tenidos en cuenta en la validación con GOMOS es la diferente resolución vertical e información “*a priori*” de ambos instrumentos. La estrategia seguida consiste en degradar el perfil con mejor resolución vertical (más pequeña), que en este caso es GOMOS, para igualarla a la del instrumento con peor resolución vertical, que en este caso es MIPAS. Con este objetivo, se aplica la matriz “averaging Kernel” de MIPAS al perfil de GOMOS según Rodgers y Connor, (2003) en la forma:

$$\mathbf{G}_{\text{conv}} = \mathbf{A}_{\text{mip}} + \mathbf{K}_{\text{mip}}(\mathbf{G}_{\text{nom}} - \mathbf{A}_{\text{mip}}), \quad (5.1)$$

donde \mathbf{G}_{conv} representa el perfil de GOMOS degradado a la resolución vertical de MIPAS, \mathbf{A}_{mip} es la información a priori de MIPAS, \mathbf{K}_{mip} es la matriz “averaging Kernel” de MIPAS y \mathbf{G}_{nom} es el perfil nominal de GOMOS sin degradar.

Como se puede ver en las figuras 5.6–5.11 el acuerdo entre GOMOS y MIPAS es bastante bueno. En términos generales ambos instrumentos reproducen la estructura típica de los perfiles de ozono, situando los máximos de la distribución en las mismas alturas. En la región del máximo primario el ozono de MIPAS es mayor que el de GOMOS, aunque las diferencias no son superiores al 15–20%. Estas diferencias se mantienen hasta la región del mínimo de la distribución, donde GOMOS es mayor, con diferencias relativas superiores al 50%, aunque con valores absolutos inferiores a 0.5 ppmv. En la región del máximo secundario, por encima de los 90 km, MIPAS

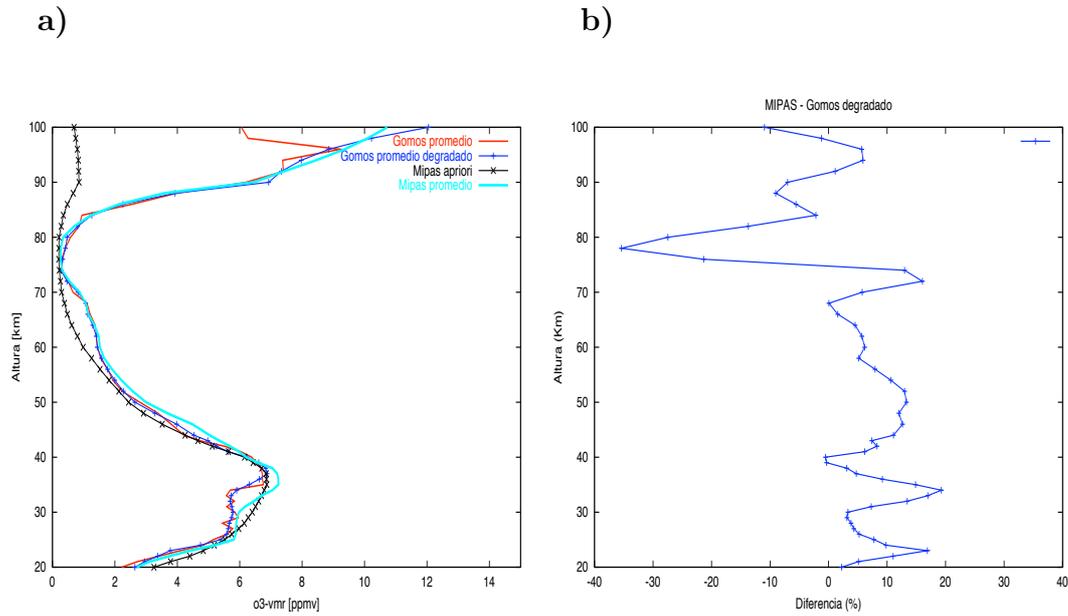


Fig. 5.6 Izquierda: comparación MIPAS (N=12) GOMOS (N=4) en el intervalo de latitudes: 50–30° S, longitudes: 153–254° E y hora local: 22.4–23.1. Las líneas de puntos representan los perfiles individuales de GOMOS sin degradar. Derecha: diferencias relativas $((\text{MIPAS}-\text{GOMOS}(\text{degradado})) * 100 / \text{GOMOS}(\text{degradado}))$.

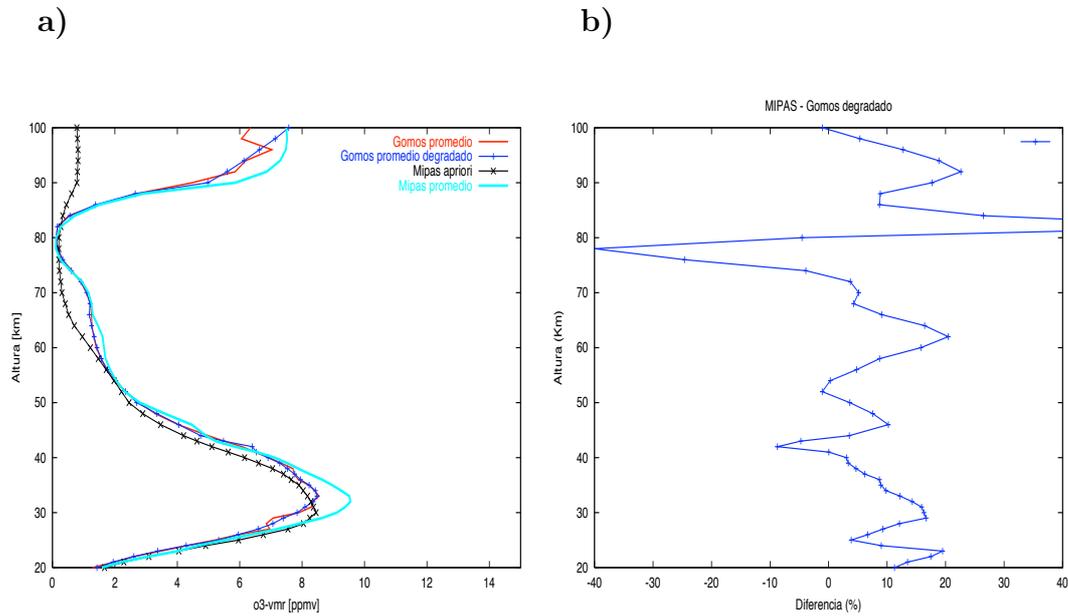


Fig. 5.7 Izquierda: comparación MIPAS (N=20) GOMOS (N=5) en el intervalo de latitudes: 30–0° S, longitudes: 146–262° E y hora local: 22.1–23.7. Las líneas de puntos representan los perfiles individuales de GOMOS sin degradar. Derecha: diferencias relativas $((\text{MIPAS}-\text{GOMOS}(\text{degradado})) * 100 / \text{GOMOS}(\text{degradado}))$.

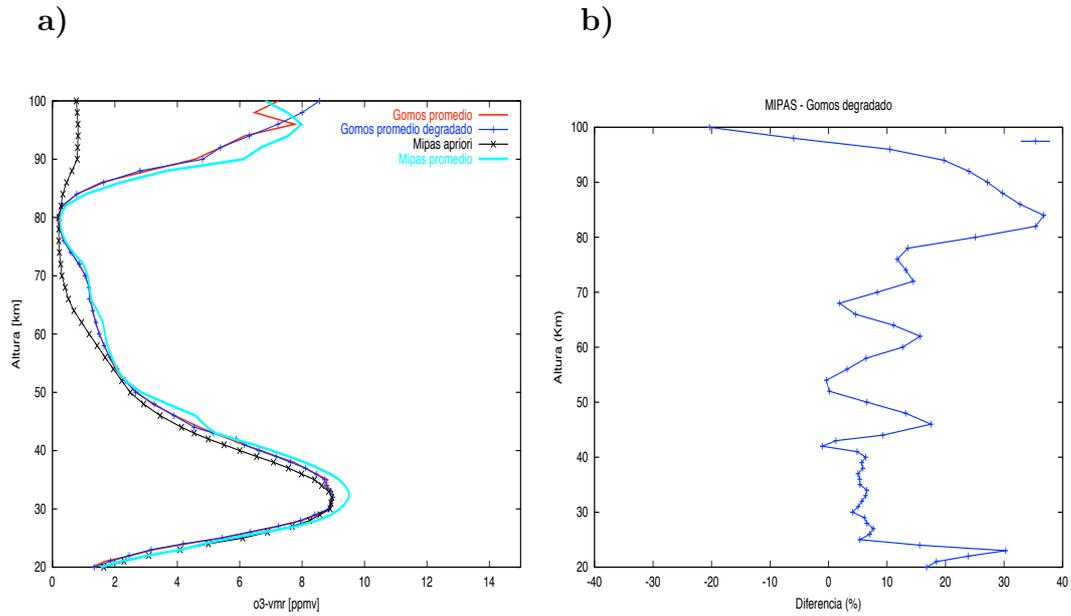


Fig. 5.8 Izquierda: comparación MIPAS (N=14) GOMOS (N=8) en el intervalo de latitudes: 10–25° N, longitudes: 137–248° E y hora local: 22.2–22.9. Las líneas de puntos representan los perfiles individuales de GOMOS sin degradar. Derecha: diferencias relativas $((\text{MIPAS}-\text{GOMOS}(\text{degradado})) * 100 / \text{GOMOS}(\text{degradado}))$.

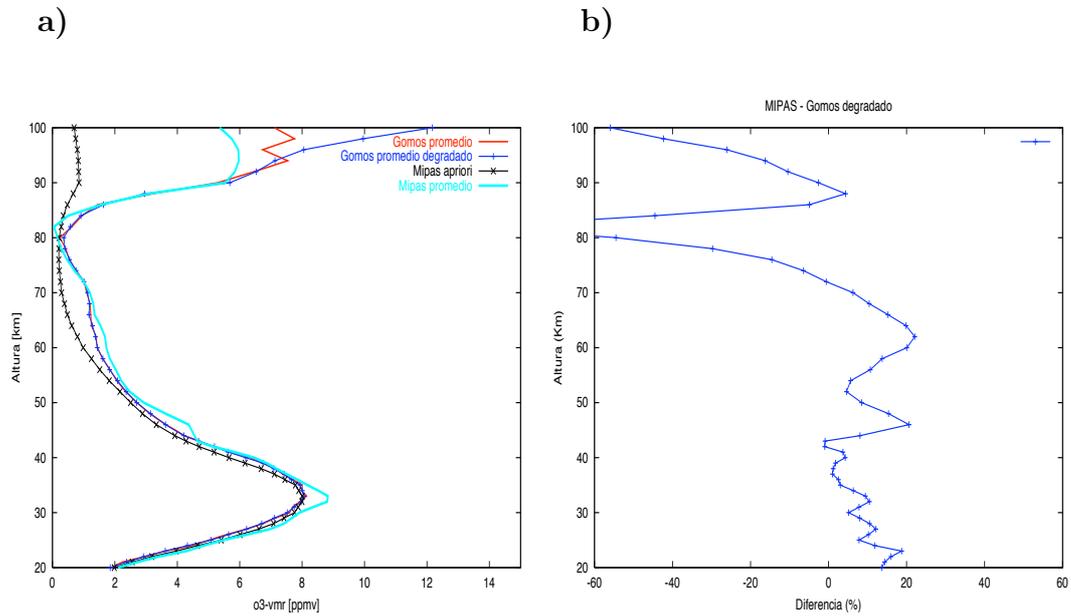


Fig. 5.9 Izquierda: comparación MIPAS (N=19) GOMOS (N=6) en el intervalo de latitudes: 25–50° N, longitudes: 133–236° E y hora local: 21.6–22.3. Las líneas de puntos representan los perfiles individuales de GOMOS sin degradar. Derecha: diferencias relativas $((\text{MIPAS}-\text{GOMOS}(\text{degradado})) * 100 / \text{GOMOS}(\text{degradado}))$.

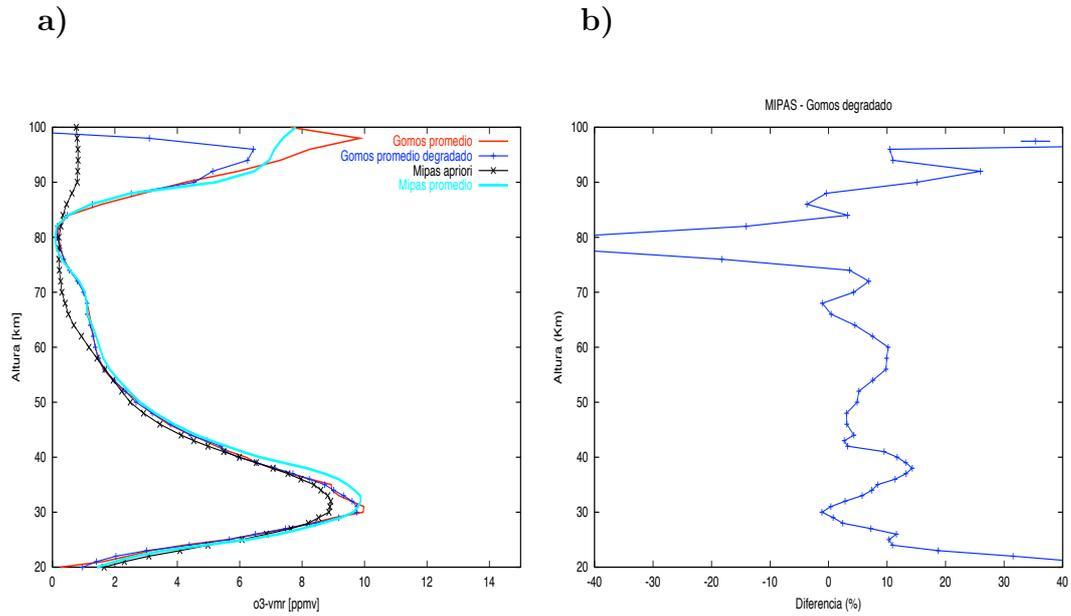


Fig. 5.10 Izquierda: comparación MIPAS (N=17) GOMOS (N=3) en el intervalo de latitudes: 0–30° N, longitudes: 21–187° E y hora local: 22.2–23.1. Las líneas de puntos representan los perfiles individuales de GOMOS sin degradar. Derecha: diferencias relativas $((\text{MIPAS}-\text{GOMOS}(\text{degradado})) * 100 / \text{GOMOS}(\text{degradado}))$.

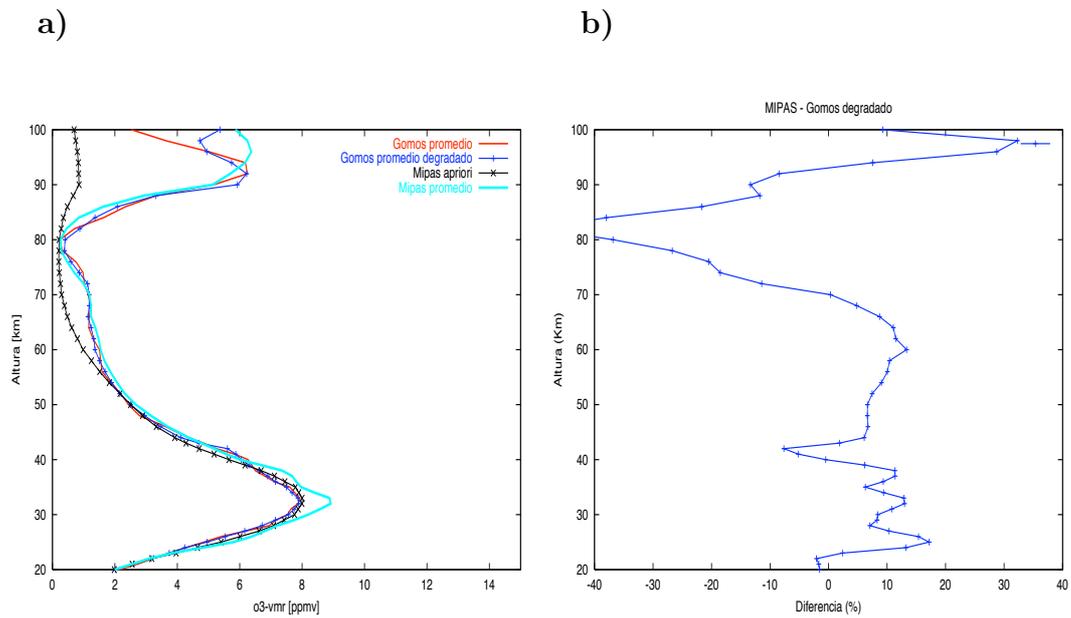


Fig. 5.11 Izquierda: comparación MIPAS (N=12) GOMOS (N=3) en el intervalo de latitudes: 30–60° N, longitudes: 44–171° E y hora local: 22.0–22.3. Las líneas de puntos representan los perfiles individuales de GOMOS sin degradar. Derecha: diferencias relativas $((\text{MIPAS}-\text{GOMOS}(\text{degradado})) * 100 / \text{GOMOS}(\text{degradado}))$.

vuelve a proporcionar mayores valores de ozono, con diferencias del orden del 20–30%. Solo en el intervalo de latitudes de 25–50°N (ver figura 5.9), los valores proporcionados por GOMOS en la región del máximo secundario son superiores a los proporcionados por MIPAS, con diferencias del orden del 50%. Como se puede ver en los gráficos, el degradar los perfiles de GOMOS a la resolución vertical de MIPAS afecta, sobre todo, en la región del mínimo de la distribución (en torno a 80 km) y a la región del máximo secundario (por encima de 90 km) (ver por ejemplo, línea azul y roja en la figura 5.9).

En resumen, las diferencias obtenidas entre MIPAS y GOMOS, que utiliza un método de medida completamente diferente al de MIPAS y libre de efectos de no-ETL, son muy pequeñas y proporcionan robustez y fiabilidad al modelo de no-ETL utilizado en el proceso de inversión de las medidas de MIPAS.

5.3 Comparación con modelos 2D y 3D

El modelo de García-Solomon (García y Solomon, 1983, 1994, García y col., 1992) es un modelo 2D para el estudio de la atmósfera media-alta entre los 16–116 km teniendo en cuenta los procesos dinámicos, radiativos y fotoquímicos. Es capaz de obtener la distribución de un amplio conjunto de familias y especies: O_x (O y O_3), HO_x (H, OH y HO_2), NO_x (N, NO y NO_2), H_2O_2 , HNO_3 , CH_4 , H_2O , N_2O y H_2 . El oxígeno, nitrógeno e hidrógeno impar son tratados como familias de especies debido al rápido intercambio de concentración entre los miembros de la familia. El tratamiento fotoquímico incluye más de 50 reacciones. Las ecuaciones dinámicas se resuelven en un espaciado uniforme de 7.16° de latitud, en el intervalo que va de los 89.5°S a los 89.5°N.

Del modelo 2D de García-Solomon se ha extraído la distribución de ozono para el día 1 de julio con el fin de comparar con las medidas de MIPAS (ver figuras 5.12 y 5.13). Las distribuciones obtenidas a partir de los datos de MIPAS concuerdan bastante bien con las simuladas por el modelo. Las principales características de la distribución de ozono aparecen en ambas representaciones. En valores absolutos se encuentran diferencias de ~ 0.5 ppmv en la estratosfera, siendo MIPAS mayor. Tanto en condiciones diurnas como nocturnas se aprecian los efectos dinámicos de la circulación meridional, con la extensión del máximo primario tropical a latitudes medias en la alta estratosfera. En

condiciones nocturnas (figura 5.12) se observa un perfecto acuerdo en la reproducción de la variabilidad diurna en la distribución de ozono, con un incremento de 1.5–2 ppmv entre 60–80 km. Además, ambas distribuciones muestran la presencia del máximo

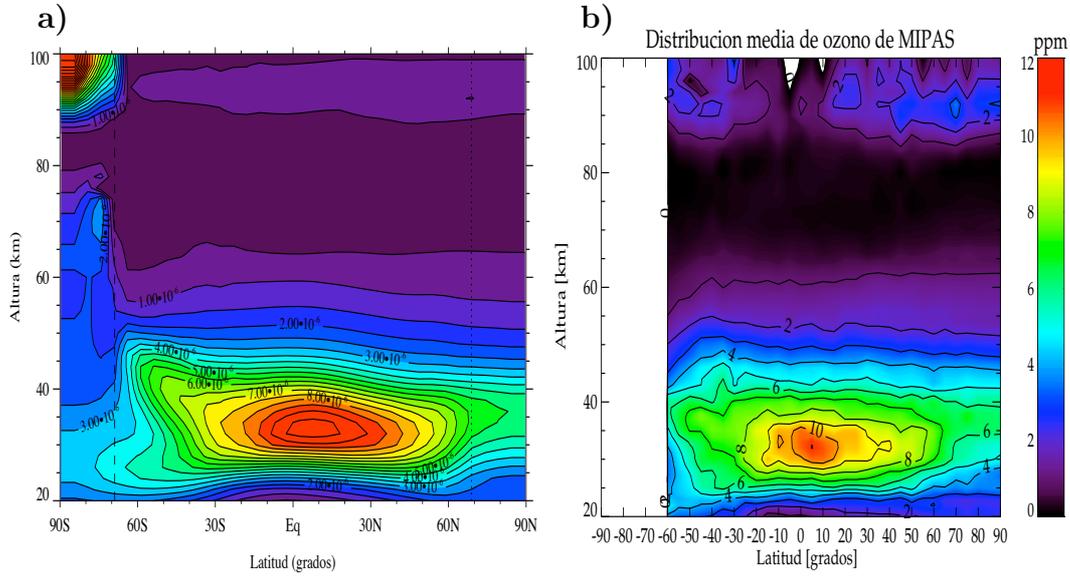


Fig. 5.12 Comparación de las distribuciones zonales de la concentración de O₃ de MIPAS con el modelo 2D de García-Solomon para el solsticio de verano del hemisferio norte (1 de julio), condiciones diurnas. Izquierda: modelo de García-Solomon (en ppv); derecha: medidas de MIPAS (en ppmv). Las líneas de trazos verticales indican la transición a la región crepuscular polar nocturna.

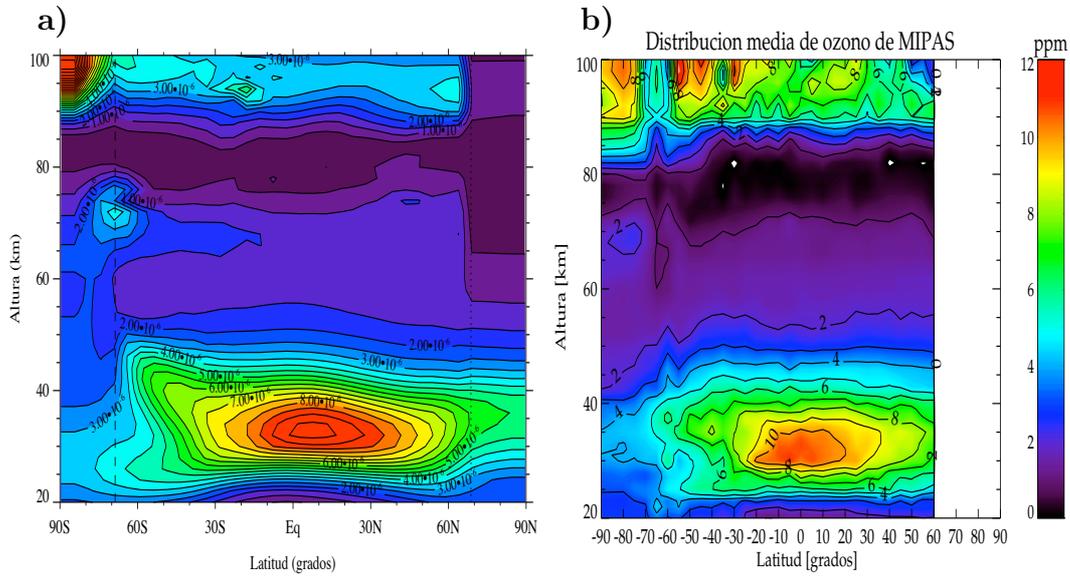


Fig. 5.13 Lo mismo que la figura anterior (Fig. 5.12) pero para condiciones nocturnas.

terciario en la región crepuscular polar nocturna del polo sur en torno a los 65–70 km (ver figura 5.12). En la alta mesosfera baja termosfera, las diferencias son de unos 3–4 ppmv, MIPAS mayor, reduciéndose considerablemente en la región polar sur. En condiciones diurnas, en la región del máximo secundario, las diferencias son de ~ 1.5 ppmv (ver figura 5.13). Estas diferencias se deben a que el modelo 2D de García-Solomon no considera adecuadamente la deposición de oxígeno atómico procedente de alturas superiores desde la termosfera a la alta mesosfera. Así, se entiende la subestimación sistemática por parte del modelo de la distribución de ozono en la región del máximo secundario.

Los modelos 2D, aunque reproducen bastante bien las distribuciones globales de las especies tienen diversas limitaciones. ROSE (Research for Ozone in the Stratosphere and its Evolution) (Rose and Brasseur, 1989) es un modelo 3D que trata la química y el transporte de los principales constituyentes atmosféricos (27 especies), desde la estratopausa a los 110 km (Smith y Ortland, 2001, Marsh y col., 2001 y Smith y col., 2003). El tratamiento de la fotoquímica se basa, al igual que el modelo de García-Solomon, en la consideración de familias de especies incluyendo más de 101 reacciones fotoquímicas. Incluye una resolución espacial de 5° de latitud, 11.2° de longitud y 1.3 km en la dirección vertical. Posee un tratamiento explícito de los efectos del transporte a través de regiones en las que las propiedades químicas y fotoquímicas de las especies pueden cambiar.

Se ha comparado la distribución media nocturna medida por MIPAS el 11 de junio de 2003, entre 50 y 100 km, con la predicción del modelo ROSE. En términos generales la simulación de ROSE reproduce mucho mejor que García-Solomon las medidas de MIPAS en la alta mesosfera-baja termosfera (ver Figura 5.14). Al igual que en el caso del modelo 2D de García-Solomon, en la región de 60–80 km donde se aprecia la variabilidad diurna en la concentración de ozono, se vuelve a obtener un muy buen acuerdo. En ambos casos se observan los mismos valores de 1.5–2 ppmv. Se aprecia el máximo terciario, situado exactamente en la región crepuscular polar nocturna (60° – 75°), en torno a los 70 km, con unos valores en torno a 2 ppmv. Así como el máximo secundario, entre los 90–100 km, con unos valores que oscilan entre 4–10 ppmv. Sin

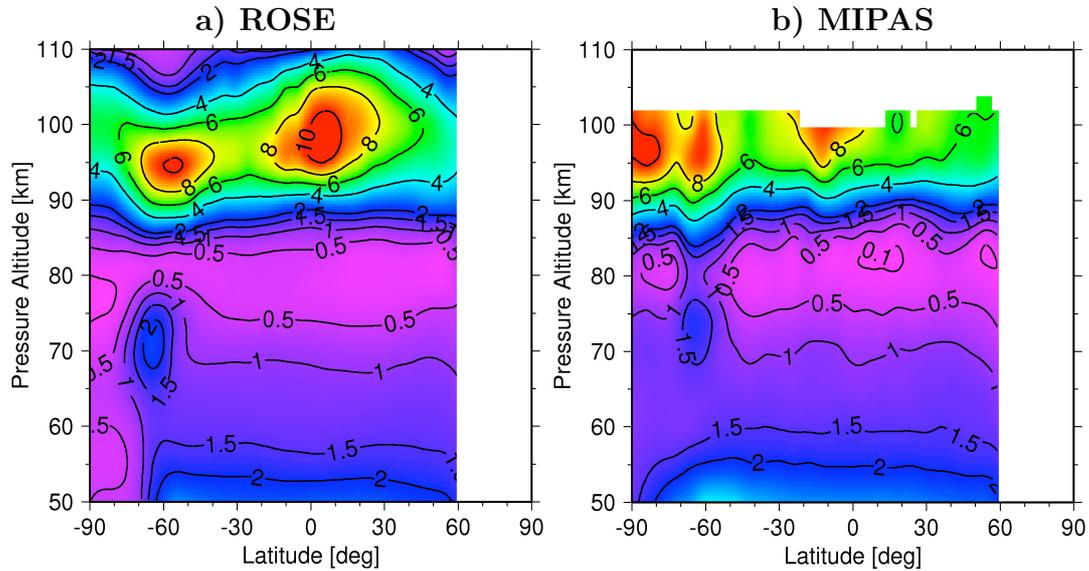


Fig. 5.14 Izquierda: distribución de ozono simulada con ROSE, derecha: ozono obtenido de los datos de MIPAS. Condiciones nocturnas.

embargo hay algunas diferencias entre los valores absolutos de ambas distribuciones en algunas regiones. Por ejemplo, en el invierno polar (70°S – 90°S) ROSE muestra valores inferiores a MIPAS en ~ 0.5 ppmv entre los 50 y los 75 km y del orden de 2–3 ppmv en la región del máximo secundario. También se observan diferencias en esta misma región (90–100 km) en torno a la región ecuatorial. En ROSE, el incremento de ozono debido a los fenómenos de marea se observa entre los 20°S y los 30°N , mientras que en MIPAS solo se aprecia entre los 30°S y los 10°N . En ambas distribuciones se observa un incremento parecido en torno a los 60°S en el máximo secundario.

Las diferencias observadas entre ambas distribuciones pueden ser debidas a la variabilidad del oxígeno atómico en la región del máximo secundario de ozono o a la incompleta cobertura longitudinal de los datos de MIPAS. Para solventar estos interrogantes y completar el estudio, se disponen de medidas de MIPAS en tres periodos de tiempo diferentes con un completa cobertura longitudinal (tres días consecutivos de medidas en cada periodo) que se tiene previsto analizar como trabajo futuro.

Capítulo 6

Resultados: Parámetros de no-ETL del O₃

La gran cobertura espectral de MIPAS (4-14 μm), unida a su gran resolución espectral (0.035 cm^{-1}) hacen de este instrumento una herramienta de gran utilidad para el estudio del no-ETL. Se comienza el capítulo con una recapitulación de los estudios y resultados existentes de los parámetros de no-ETL del O₃. Más tarde se evalúan las medidas diurnas de MIPAS en la región de 4.8 μm . En condiciones diurnas, la radiancia en dicha región presenta un incremento respecto a las medidas nocturnas, en contra del descenso en la abundancia de O₃. Este incremento en la radiancia se debe al efecto de la reacción de recombinación del O₃. La alta exotermicidad de esa reacción produce que el ozono se forme vibracionalmente excitado. Son numerosos los estudios existentes que tratan de conocer la forma de dicha distribución naciente de estados vibracionales y el posterior proceso de desexcitación. MIPAS es sensible a la radiancia procedente de ciertas bandas excitadas de O₃. Utilizando los resultados de presión y temperatura, altura de apuntado y ozono invertidos de los datos de MIPAS, se ha obtenido información para dos parámetros de no-ETL: 1) la distribución naciente de estados vibracionales, y 2) la tasa de desexcitación colisional de los mismos.

6.1 Introducción

Las primeras medidas de las emisiones vibro-rotacionales del O₃ en 9.6 μm fueron realizadas en 1973 y 1974 por Stair y col. (1975) utilizando cohetes de sondeo. Más tarde, se realizaron medidas con instrumentos más avanzados (Stair y col., 1983, 1985; Grossman y col., 1985; Ulwick y col., 1985; Adler-Golden y col., 1990). Stair y col. (1985) llevaron a cabo medidas (tanto diurnas como nocturnas) de las emisiones del O₃ en 4.8 μm entre 10-60 km.

Los primeros intentos de inferir la población de los niveles vibracionales más bajos del O₃ fueron realizados, a partir de las medidas de Stair y col. (1985) (en 9.6 μm), por Green y col. (1986). Posteriormente, en 1990, Adler-Golden y Smith determinaron, a partir de las emisiones atmosféricas nocturnas del O₃, las poblaciones vibracionales de los niveles hasta $v_3=7$ (Adler-Golden y Smith, 1990).

Con la publicación de los primeros estudios que trataban de calcular las poblaciones

vibracionales del O₃ utilizando las medidas de las emisiones infrarrojas en 9.6 μm y 4.8 μm , se estimularon varios estudios teóricos (modelos) (Yamamoto, 1977; Gordiets y col., 1978; Rawlins, 1985; Mlynczak y Drayson, 1990a,b; Manuilova y Shved, 1991).

De esta manera surgieron las primeras pruebas de que las emisiones del O₃ se encontraban en condiciones de no-ETL. Solomon y col. (1986) mostraron, usando las medidas de LIMS, que las emisiones del modo de desplazamiento antisimétrico se encontraba en no-ETL en la mesosfera (por encima de 60–65 km). A dicha conclusión llegaron comparando las diferencias día–noche, en radiancia integrada, con las predichas por los modelos fotoquímicos.

Rawlins y col. observaron en 1985 las emisiones infrarrojas del O₃ en la alta mesosfera-baja termosfera sobre Alaska, en condiciones aurales. No encontraron indicios de que el incremento en la radiancia diurna por debajo de los 110 km se debiese a dichas condiciones aurales, aunque sí significativamente por encima; por lo que se pensó en el no-ETL como posible causa. Rawlins y col. (1985), Solomon y col. (1986), y Green y col. (1986) fueron los primeros en demostrar que para poder reproducir las medidas de las emisiones infrarrojas del O₃ era necesaria la consideración de bandas vibracionalmente excitadas, así como su tratamiento en condiciones de no-ETL. La mayoría de los estudios relativos a los parámetros de no-ETL del O₃ se han realizado para explicar las medidas de instrumentos, en condiciones muy concretas y en intervalos espectrales muy limitados. Aún con esto, todavía no ha logrado ningún experimento dar una respuesta satisfactoria a las siguientes cuestiones relativas a los modelos de O₃:

- ¿Cuál es la distribución naciente de estados vibracionales tras la recombinación (forma y localización en energía)?
- ¿Cuáles son las tasas de desactivación vibracional para niveles con más de un cuanto de excitación ($v_1+v_2+v_3>1$)?

Para intentar responder a estas preguntas se han utilizado medidas de las emisiones infrarrojas del O₃ tanto en el laboratorio como con instrumentación a bordo de satélites.

Las medidas de laboratorio muestran que el ozono se forma vibracionalmente excitado tras la recombinación. La alta exotermicidad del proceso produce que parte de la

energía liberada se transfiera a energía vibracional del O_3 . Los primeros en demostrar este hecho fueron, Hochenadel y col. (1963). Von Rosenberg y Trainor (1973, 1974, 1975) concluyeron que el 50% de la energía liberada en el proceso de recombinación se invertía en producir ozono vibracionalmente excitado. Kleindienst y Blair (1977) concluirían más tarde que ese porcentaje era del 70% y que el O_3 resulta excitado en los modos v_2 y v_3 . Joens y col. (1982) no sólo aportaron datos de la distribución naciente, sino también del posterior proceso de desactivación. Señalaron que el ozono se producía vibracionalmente excitado en los modos v_1 y v_3 y que la posterior desactivación se producía a través del modo v_2 . Utilizando los datos del experimento COCHISE (Cold Chemi-excitation Infrared Simulation Experiment) Rawlins y Armstrong (1985) llegaron a la misma conclusión que Joens y col. (1982). Es decir, el ozono se forma vibracionalmente excitado en los modos v_1 y v_3 (observaron hasta el $v_3=6$), para desactivarse posteriormente a través de v_2 . Rawlins y Armstrong (1987), basándose en medidas posteriores de COCHISE, sugirieron la conocida como, distribución naciente de Rawlins, que asigna una mayor probabilidad de excitación a los estados menos energéticos, en la forma:

$$f(v) = \frac{(1 - E_v/E_D)^{-1.5}}{\sum_{v=1}^7 (1 - E_v/E_D)^{-1.5}},$$

donde E_D representa la energía de disociación de la molécula de ozono, E_v es la energía da cada nivel vibracional, y $f(v)$ es la función densidad de probabilidad de que se genere una molécula de ozono en el nivel v después del proceso de recombinación.

El otro camino seguido para inferir información sobre los parámetros de no-ETL del ozono ha sido mediante el sondeo remoto de la atmósfera o teledetección. A partir de las medias proporcionadas por el instrumento HIRIS, Stair y col. (1983) lograron identificar la emisión de niveles vibracionalmente excitados hasta $v_3=3$. Rawlins y col. (1985a) sugirieron que para poder explicar dichas radiancias era necesario considerar una distribución naciente en la que también resultaba excitado el modo v_1 .

Con las medidas del instrumento SPIRE, Green y col. (1986) ajustaron los espectros medidos considerando los niveles vibracionalmente excitados hasta $v_3=6$. Además, fueron los primeros en sugerir que las bandas fundamentales también se encuentran

excitadas por absorción de radiación procedente de capas inferiores. Pemberton en 1993, usando una distribución naciente de equipartición y suponiendo una desactivación posterior solo permitida a través del modo v_3 , logró ajustar los datos de LIMS.

Adler-Golden y Smith (1990) ajustaron los datos de SPIRIT-1 utilizando una distribución naciente que poblaba los niveles hasta con 7 cuantos de excitación vibracional, encontrando indicios de cierta excitación en niveles del modo de flexión (v_2).

Koutoulaki en 1998 analizó los datos de ISAMS en 10 μm y concluyó que el ozono se forma vibracionalmente excitado, solo en el modo v_3 , asociando menor probabilidad a los niveles más energéticos.

Para responder a la segunda pregunta planteada anteriormente, sobre el proceso de desactivación, se han realizado numerosos estudios de laboratorio. La mayoría de las medidas y modelos están de acuerdo en suponer cuatro caminos principales de desactivación ($v_1 \leftrightarrow v_3$; $v_{1,3} \rightarrow v_2$, $v_{1,3} \rightarrow v_{1,3} - 1$, y $v_2 \rightarrow v_2 - 1$), aunque también es común, debido al fuerte acoplamiento entre los modos v_1 y v_3 , considerarlos como un único nivel v_d de energía media entre ambos. Se han realizado varios experimentos en el laboratorio que proporcionan medidas de las tasas de desactivación colisional para estos cuatro caminos (West y col., 1978; Adler-Golden y Steinfield, 1980; Doyennette y col., 1990; Menard Bourcin y col., 1991; Zeninari y col., 2000). La dependencia con la temperatura de dichas tasas de desactivación colisional con N₂ y O₂ fueron inferidas por Menard y col. (1992) en el intervalo de 200-300 K y por Upschulte y col. (1994) para 90 K.

Por otra parte, existen pocas medidas de las tasas de desactivación para los niveles con más de un cuanto vibracional. Tan solo Menard-Bourcin y col. (1994 y 1996) y Upschulte y col. (1994) midieron las tasas de desactivación colisional para los niveles (200), (101) y (002) infiriendo para éstos unas tasas colisionales con valores iguales a los de las bandas fundamentales escaladas con el número cuántico (ver sección 3.4.1).

En este capítulo se analizan las medidas diurnas de MIPAS en la región espectral de 4.8 μm (ver figuras 6.1 y 6.2). En los datos diurnos de 4.8 μm se aprecia un claro aumento de la radiancia entre los 50 y los 90 km (ver figura 6.3), contrario a la menor concentración de O₃ diurna. Este aumento se debe a la mayor excitación vibracional

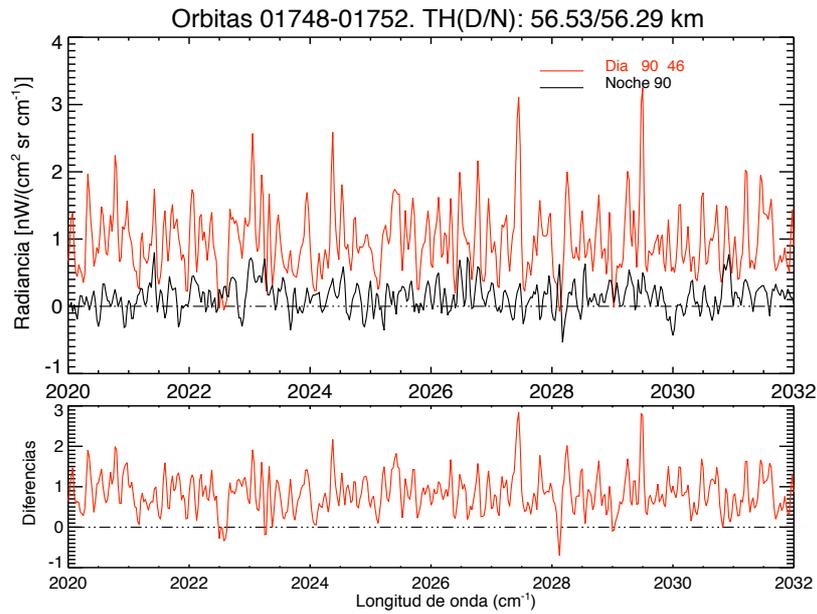


Fig. 6.1 Espectro de MIPAS en la región espectral de $4.9 \mu\text{m}$ tomado a una altura tangente de $\sim 56 \text{ km}$ donde se observa la emisión de la banda 102–001 del O_3 . Panel superior: comparación del espectro promedio diurno (rojo) y nocturno (negro) utilizando 90 espectros individuales en cada caso tomados el 2 de julio de 2002 entre 65°N – 65°S . Los niveles de ruido son del orden de $0.4 \text{ nW}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$. Panel inferior: Diferencias día–noche.

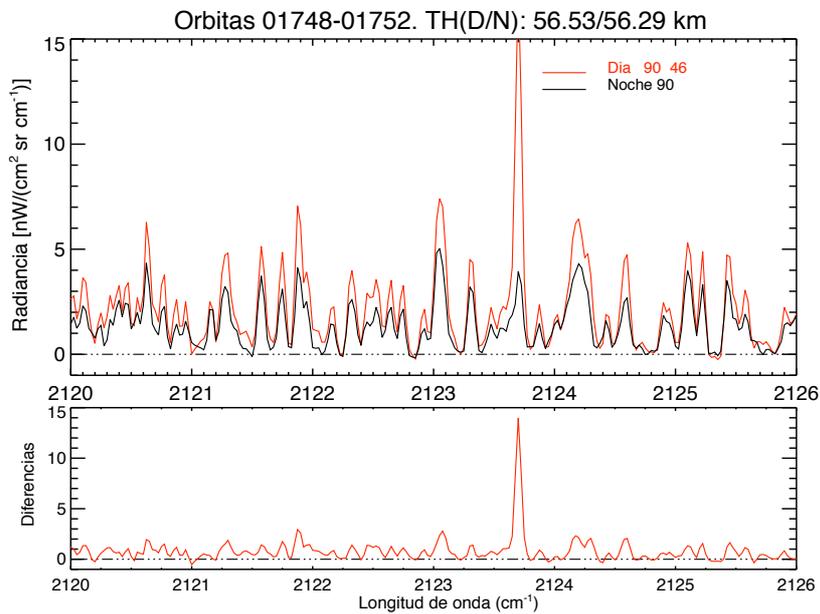


Fig. 6.2 Igual que la figura 6.1 pero en la región espectral de $4.7 \mu\text{m}$ donde se observa la emisión de la banda 101–000 del O_3 . La línea más intensa corresponde a la transición P5 de la banda 1–0 del CO .

producida por la reacción de recombinación. En el caso nocturno, la ausencia de oxígeno atómico por debajo de 90 km (se ha recombinado para formar O_3), hace que el O_3 esté menos excitado. Por encima de 90 km, el oxígeno atómico no varía significativamente en periodos de un día, pues los procesos de difusión depositan O procedente de alturas superiores en esta región. Por otra parte, en la región de $10 \mu m$, donde la mayor contribución viene de las bandas fundamentales, que están menos afectadas que las bandas “calientes” por la exotermicidad de la reacción de recombinación, la radiancia nocturna es mayor que la diurna, reflejando la mayor concentración de ozono.

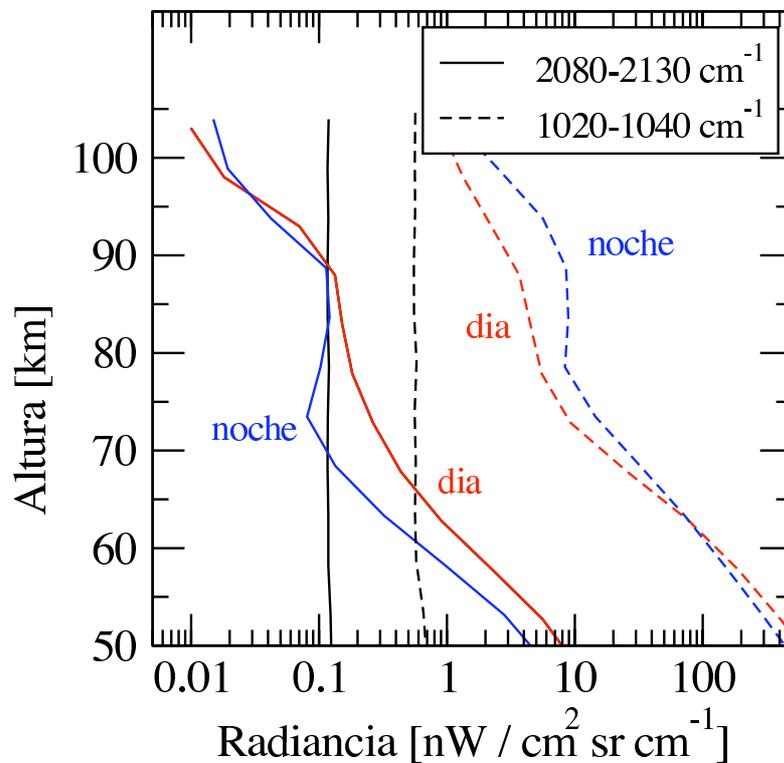


Fig. 6.3 Radiancia promediadas en el intervalo espectral 2080–2130 cm^{-1} (líneas continuas) y en el 1020–1040 cm^{-1} (líneas de trazos) para todos los perfiles (135) de MIPAS medidos en el modo UA1 el 11 de junio de 2003, en condiciones diurnas y nocturnas. Las líneas verticales representa el ruido del instrumento en ambos intervalos.

6.2 Errores instrumentales en la región de $5 \mu m$

En este capítulo se trata en muchos casos con radiancias cercanas a los niveles de ruido del instrumento. Por este motivo resulta necesario realizar una caracterización

precisa de los errores instrumentales. En concreto, los errores de calibración, incluido el nivel de cero del instrumento así como los errores introducidos por la corrección de la no-linealidad en las respuestas de los detectores.

El nivel de cero del instrumento suele tener dos orígenes principales. Por un lado puede deberse a la emisión térmica del propio instrumento y, por otro, a la luz difusa presente en la óptica del instrumento. Para determinar los niveles de cero, MIPAS realiza medidas del fondo de cielo una vez cada cuatro perfiles atmosféricos. Para el intervalo espectral de 1890-1900 cm^{-1} dichas medidas indican una emisión térmica del instrumento de 0.1 $\text{nW}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$ con un error menor que 0.05 $\text{nW}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$ (A. Kleinert comunicación personal, 2004). Sin embargo, se ha realizado además un análisis de varios intervalos espectrales de la banda D de MIPAS tratando de verificar dicho efecto. Así, se han seleccionado las regiones espectrales 1878–1880 y 2155–2157 cm^{-1} , en las que no se observa la contribución de ningún gas atmosférico. Se han promediado 2800 espectros del modo nominal de observación de MIPAS. Los valores de radiancia obtenidos son similares a la emisión térmica (0.08 $\text{nW}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$), lo que indica que el nivel cero del instrumento está por debajo de este valor. Suponiendo que estos valores no cambian de forma significativa en las regiones inmediatamente adyacentes, se puede concluir que los niveles de cero del instrumento, en las microventanas utilizadas en la inversión de los parámetros de no-ETL son como mucho de 0.1 $\text{nW}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$.

Otras fuentes de error que pueden afectar a la precisión de las radiancias medidas son las introducidas en las correcciones de la no-linealidad en las respuestas de los distintos detectores. Dichos errores se estiman en 0.3–0.4 $\text{nW}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1}) + 1\%$ en el filtro o banda D de MIPAS (valores proporcionados por M. Birk y L. Moreau (2005), en comunicación personal, Nett y col., 2002). Para su estimación se ha comparado la radiancia simulada en condiciones nocturnas con la radiancia medida por MIPAS en los intervalos espectrales en los que se trabaja en el caso diurno. Durante la noche, la emisión de la banda 101 se encuentra en ETL hasta los 70 km. Por lo que las diferencias entre las radiancias medidas y simuladas no deberían exceder las incertidumbres inducidas por los del ozono invertido del filtro AB, estimados en un 20 %. Para valores

de radiancia muy pequeños ($0-2 \text{ nW}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$), esta diferencia toma valores de $0.1 \text{ nW}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1}) + 20\%$, que están por debajo de la estimación del error debido a la no-linealidad. Esto parece indicar que los errores reales debidos a la no-linealidad están por debajo de la estimación de M. Birk y L. Moreau y que son del orden del error en el cero del instrumento.

6.2.1 Otras fuentes de error

Además de los efectos anteriores se han analizado otras dos posibles fuentes de errores: el perfil de oxígeno atómico considerado y la información espectroscópica utilizada. El oxígeno atómico no es importante aquí, pues en condiciones diurnas, éste se calcula en equilibrio fotoquímico con el ozono obtenido en el proceso de inversión. Además, las colisiones con el oxígeno atómico no son importantes en este intervalo de alturas, pues por debajo de 85-90 km los procesos colisionales del O₃ están dominados por el N₂ y O₂.

En cuanto a la información espectroscópica, se ha utilizado la base de datos HITRAN (versión hitran2000 con actualizaciones posteriores, ver Rothman y col., 2003). La incertidumbre en la intensidad de las líneas en el intervalo espectral $1850-2300 \text{ cm}^{-1}$ es del 6% (Barbe y col., 1994). Dicha incertidumbre no es significativa en nuestro estudio (ver Kaufmann y col., 2005).

6.3 Obtención de la distribución naciente y de la desactivación colisional

Analizando la radiancia medida por MIPAS en el intervalo espectral $1970-2130 \text{ cm}^{-1}$ desde los 20 hasta los 70 km, se ha intentado obtener información tanto de la distribución naciente de estados vibracionales, como de una de las principales tasas de desactivación colisional de los niveles excitados ($v_1+v_2+v_3>1$).

6.3.1 Inversión

La inversión de los diferentes parámetros se ha realizado usando un factor de escalado, es decir, el factor por el cual se debe multiplicar el valor nominal utilizado en el modelo para ajustar las medidas de MIPAS en todo el intervalo de alturas.

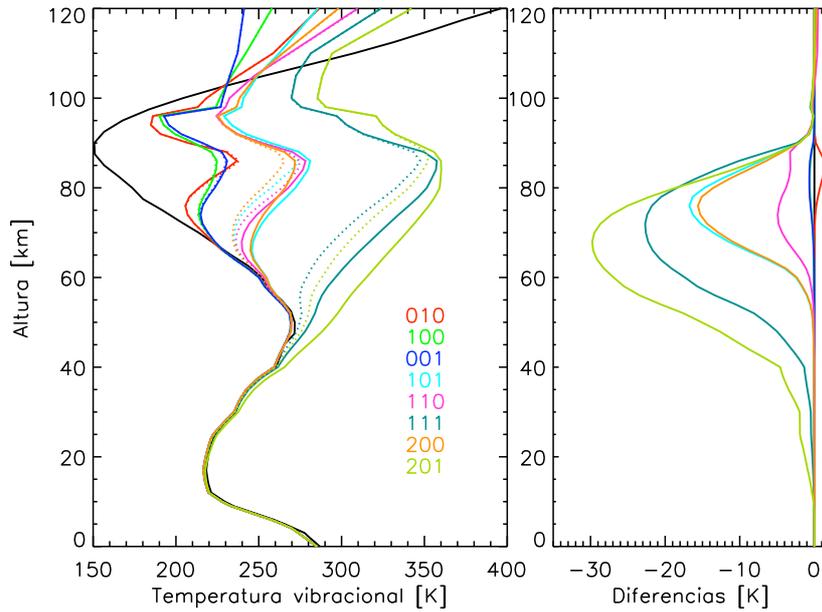


Fig. 6.4 Efecto sobre las temperaturas vibracionales del O_3 del incremento de la tasa de desactivación colisional K_{d2} en un factor 5.

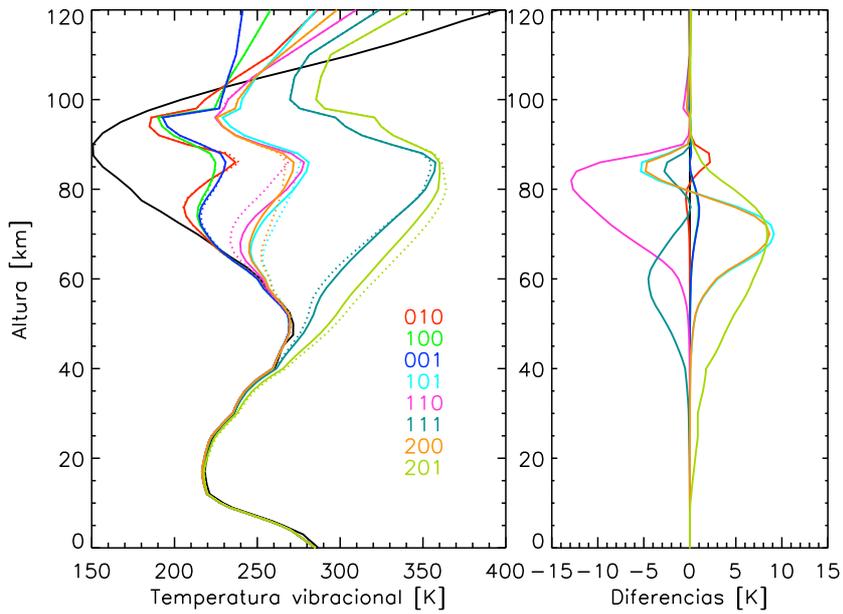


Fig. 6.5 Lo mismo que la figura 6.4 pero en el caso de incrementar K_2 en un factor 5.

Como se comentó en la sección 3.4.1, para caracterizar la distribución naciente de los estados vibracionales se utilizan dos factores: 1) la forma de dicha distribución (por ejemplo, casi-gausiana o centrada en un cierto nivel vibracional), y 2) la energía

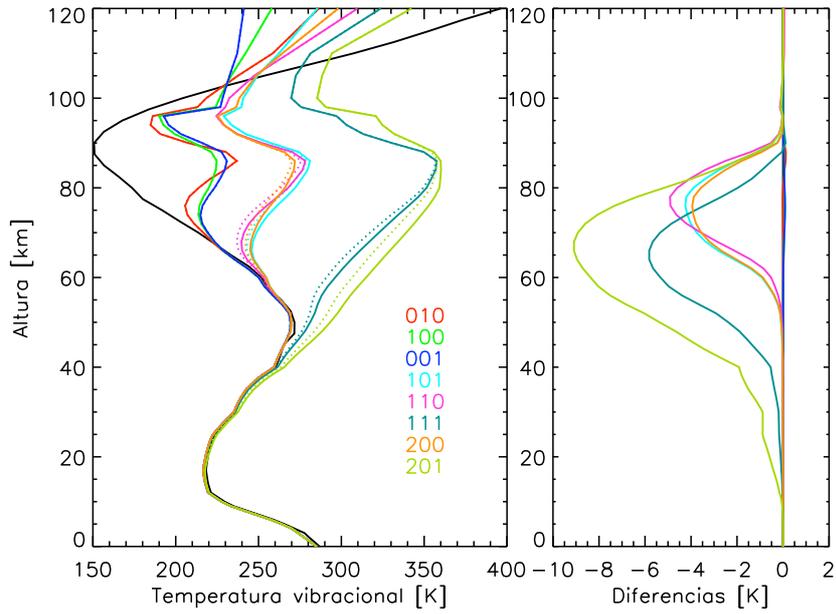


Fig. 6.6 Lo mismo que la figura 6.4 pero en el caso de incrementar K_d en un factor 5.

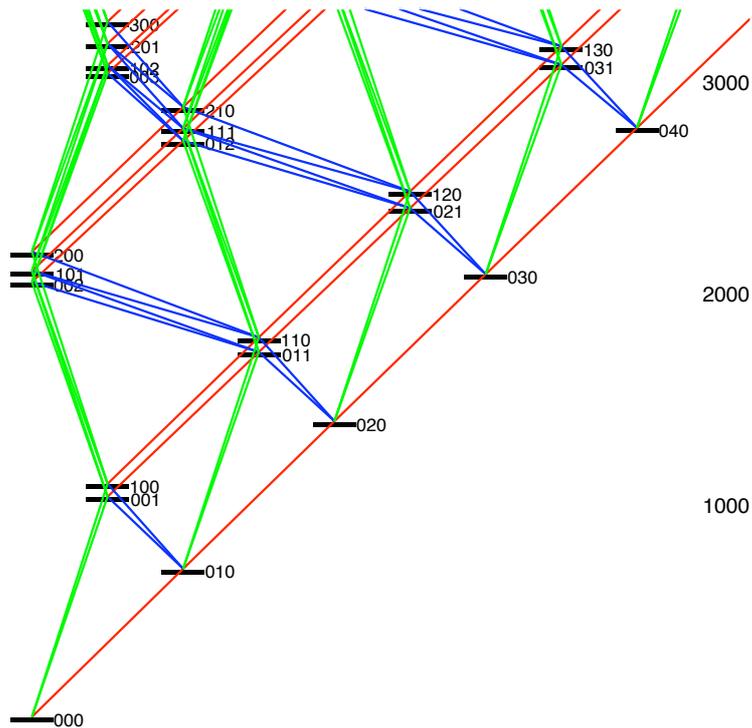


Fig. 6.7 Cadena de desactivación colisional de los niveles vibracionales del O_3 aquí estudiados. En verde se representan las transiciones del tipo $v_{1,3} \rightarrow v_{1,3}-1$ (K_d), en rojo transiciones del tipo $v_2 \rightarrow v_2-1$ (K_2) y en azul las del tipo $v_{1,3} \rightarrow v_2$ (K_{d2}).

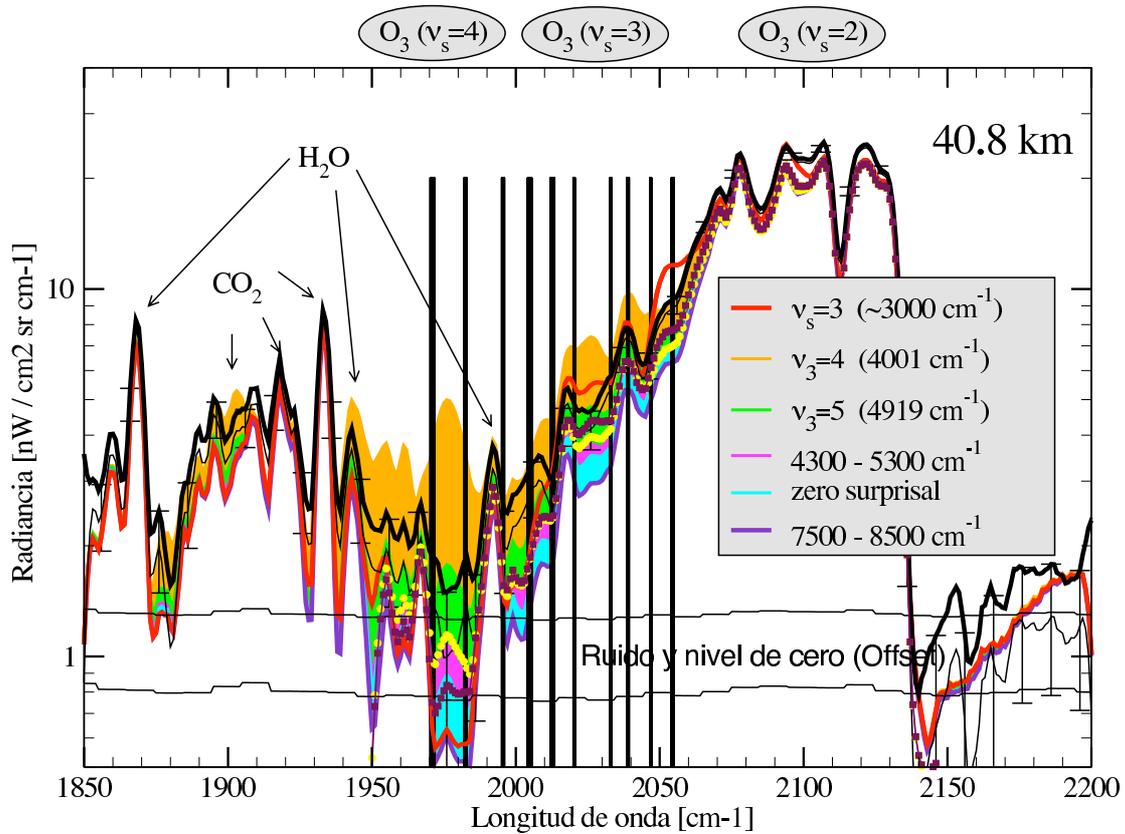


Fig. 6.8 Espectro degradado de MIPAS en la región 1850–2200 cm^{-1} a una altura tangente de 40.8 km para un perfil diurno de la órbita 06691 (49.2°N, 40.6°W, $\text{azs}=33.3^\circ$). En diferentes colores se muestran los efectos de considerar distintas distribuciones nacentes del O_3 sobre la radiancia total. En la parte superior se indica el tipo de transiciones que contribuyen a la radiancia en el intervalo espectral considerado. Se muestran las contribuciones de otros gases, los niveles de ruido y la estimación de los valores del nivel de cero del instrumento. Con líneas verticales se muestran algunas de las regiones espectrales utilizadas en la inversión.

E_0 de la distribución (Ec. 3.33). En lo sucesivo, cuando se hable de inversión de la distribución naciente de estados vibracionales, nos referimos a la inversión de la energía E_0 para una distribución casi-gausiana con una anchura a media altura fija en un valor de $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ (Ec. 3.33, Fig. 4.17).

Por otra parte, en lo relativo al proceso de desactivación, se intenta obtener información de las tasas de desactivación colisional K_2 y/o K_{d2} (ver figura 6.7), es decir, a través del modo v_2 ($v_2 \rightarrow v_2-1$) o cambiando de modo, $v_{1,3} \rightarrow v_2$, respectivamente.

Previo a la inversión, hemos realizado un estudio de sensibilidad de las temperaturas vibracionales de los niveles emisores que contribuyen en el intervalo espectral a variaciones de las diferentes tasas de desactivación. De esta manera se selecciona la tasa a

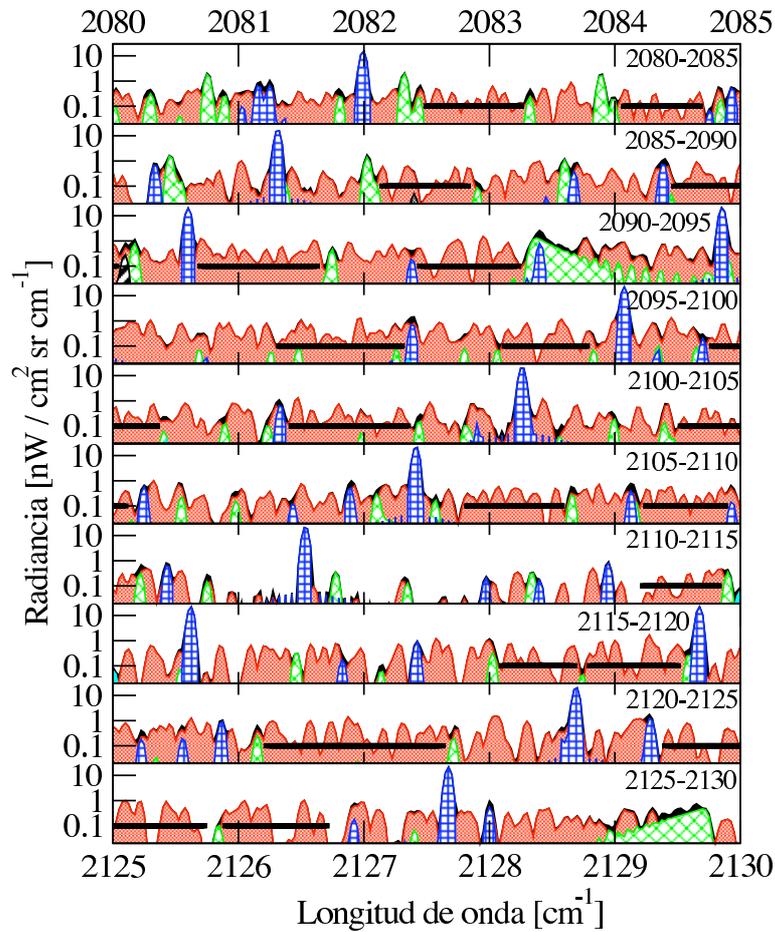


Fig. 6.9 Radiancia diaria simulada en el intervalo espectral 2080–2130 cm^{-1} a una altura tangente de 60 km, para el mismo perfil diario de la figura 6.8. En rojo se representa la contribución del O_3 , en azul el CO , en verde el CO_2 y en negro el H_2O . Con líneas negras horizontales se indican las regiones espectrales utilizadas en la inversión.

invertir. La tasa de desactivación K_2 afecta más directamente a los niveles con cuantos v_2 (tipo $(v_1, 0, v_3)$, por ejemplo, 101 ó 102) que a los que no tienen. De la misma forma, la tasa K_{d2} afecta en mayor medida a éstos últimos que a los primeros. Por supuesto, un cambio en la tasa K_2 también afecta a los niveles con excitación (v_1, v_3) , pues una mayor tasa K_2 produce una despoblación de los niveles tipo $(v_1 + v_3, v_2)$ (210, 111, 012), que son el eslabón anterior al nivel (1,0,1) en la cadena de desactivación (ver figura 6.7). Sin embargo, el balance global es que estos niveles (v_1, v_3) son más sensibles a K_{d2} que a K_2 . El efecto de K_d es también menor puesto que esta tasa es sensiblemente menor que K_{d2} . En concreto, un incremento en un factor 5 de K_d produce un aumento de la

temperatura vibracional del nivel 101 del orden de 10 K en 65 km (ver figura 6.6). El mismo aumento para K_2 produce una disminución de 5 K en la temperatura vibracional del nivel 101 (ver figura 6.5). Mientras que el mismo incremento en K_{d2} (ver figura 6.4) produce una disminución de la temperatura vibracional del citado nivel de casi 20 K en los 65 km. Por este motivo, se ha seleccionado K_{d2} como parámetro de inversión, pues la población de los niveles que emiten en la región espectral de estudio muestran mayor sensibilidad a este parámetro que a cualquier otra tasa de desactivación colisional.

En este trabajo se ha realizado la inversión *simultánea* de la distribución naciente y la tasa de desactivación vibracional K_{d2} . Previo a dicha inversión se ha analizado la radiancia medida por MIPAS en la región de 4.8 μm donde se originan muchas bandas excitadas de O_3 , aunque también incluye la presencia de líneas de emisión de otros gases, fundamentalmente, CO , CO_2 y H_2O . Con el uso de microventanas se ha intentado aislar al máximo la emisión del O_3 frente a la del resto de gases. Aprovechando la gran resolución espectral de MIPAS e intentando evitar las líneas emitidas por dichas especies, se han seleccionado 30 microventanas (ver tabla 6.1) desde los 20 hasta los 70 km. El criterio para la elección de las mismas se basa en imponer que al menos el 80% de la radiancia en cada punto de frecuencia provenga del O_3 . Como se puede ver en las figuras 6.8 y 6.9, la contribución de otros gases en las microventanas seleccionadas es pequeña, inferior al 20%. La mayor parte de esta contribución procede del CO y en menor medida del CO_2 . Por otra parte, la contribución del H_2O se puede despreciar salvo en la región alrededor de 2091 cm^{-1} .

Por otra parte son numerosas las bandas de O_3 que emiten en las regiones de estudio (102–001, 002–000, 101–000 entre otras) (ver figuras 6.1 y 6.2). En los intervalos espectrales seleccionados se distinguen claramente dos regiones, 1970–2055 y 2080–2130 cm^{-1} , que suministran información en alturas distintas, 20–50 km y 50–70 km, respectivamente (ver tabla 6.1). La distribución en altura de las distintas microventanas obedece a que distintas bandas vibro-rotacionales contribuyen a distintas alturas. En cuanto a los límites de las regiones, la altura inferior queda limitada por aquella donde la separación de las temperaturas vibracionales de los niveles emisores son cercanas a la temperatura cinética (ETL). Mientras que la altura superior es aquella donde la relación

Tabla 6.1 Intervalos espectrales utilizados en la inversión simultánea de la distribución naciente y la tasa de desactivación colisional K_{d2} , desde los 20 km hasta los 73 km. La letra 'T' indica que esa microventana se usa en las alturas indicadas en la cabecera de la tabla. El signo '=' indica que no se usa en dicha altura.

Intervalo espectral (cm ⁻¹)	Alturas: 20–50 km	Alturas: 50–73 km
1970.275–1971.750	T	=
1981.975–1983.000	T	=
1995.100–1996.050	T	=
2004.100–2005.575	T	=
2012.000–2013.475	T	=
2019.950–2020.600	T	=
2032.650–2033.300	T	=
2038.500–2039.375	T	=
2046.550–2047.175	T	=
2054.000–2055.000	T	=
2082.475–2083.275	=	T
2084.050–2084.700	=	T
2087.125–2087.850	=	T
2089.450–2090.050	=	T
2090.675–2091.650	=	T
2092.425–2093.250	=	T
2096.300–2097.325	=	T
2098.100–2098.800	=	T
2099.750–2100.375	=	T
2101.400–2102.375	=	T
2104.500–2105.125	=	T
2109.225–2109.900	=	T
2114.200–2114.850	=	T
2118.075–2118.700	=	T
2118.775–2119.525	=	T
2121.200–2122.650	=	T
2124.375–2125.750	=	T
2125.875–2126.725	=	T
2128.075–2128.900	=	T

señal–ruido del espectro medido en cada región espectral es cercana a la unidad.

La primera región espectral, 1970–2055 cm^{-1} , utilizada entre los 20–50 km, es sensible a niveles más energéticos, fundamentalmente a la emisión de las bandas 102–001 y 201–001. Esto implica que su emisión muestre una separación del ETL desde alturas inferiores pero, por otro lado, que la relación señal–ruido de la emisión de las citadas bandas se pierda por encima de los 50 km. La contribución de otras bandas como: 002–000, 101–000 ó 200–000 se encuentran en ETL entre los 20–50 km (ver figura 6.10), pero su contribución se conoce pues utilizamos la temperatura y presión (López Puertas y col., 2004; von Clarmann y col., 2003), apuntado (altura) (von Clarmann y col., 2003) y O_3 (Gil-López y col., 2005) obtenidos de MIPAS en otras regiones espectrales.

Por otra parte, en la región espectral 2080–2130 cm^{-1} , utilizada de 50 a 70 km, los niveles emisores son menos energéticos (101–000, 002–000 ó 111–010). La altura de separación de sus temperaturas vibracionales respecto a la temperatura de equilibrio se produce alrededor de los 50 km (ver figura 6.11), aunque la relación señal–ruido de las medidas de MIPAS en estas bandas es mayor que la unidad hasta alturas superiores (hasta ~ 70 km).

En cuanto al modelo de no-ETL utilizado en la inversión, se ha incluido el modelo GRANADA con las siguientes especies: 1) el O_3 con 253 niveles vibracionales, hasta el límite de fotodisociación (8547 cm^{-1}), considerando la emisión de 83 bandas vibracionales y una distribución naciente casi-gausiana y un valor de $E_0=3500$ cm^{-1} (como información *a priori* del parámetro a invertir); 2) CO_2 (tanto isótopo principal como sus cinco isótopos minoritarios) con 69 bandas vibracionales para el isótopo principal y 25, 17, 15, 2 y 2 para el resto de isótopos minoritarios; 3) CO con dos bandas vibracionales (2–1 y 1–0); y 4) el vapor de agua con sus tres isótopos principales con 6, 3 y 2 bandas vibracionales respectivamente (para más información sobre el modelo del O_3 ver sección 3.4.1, para el CO_2 , CO y H_2O ver López-Puertas y Taylor (2001)).

Para el CO solo se considera el isótopo mayoritario, la contribución del resto de isótopos son dos órdenes de magnitud inferiores a la del principal y, por lo tanto, no se incluyen en los cálculos (ver Kaufmann y col., 2005).

Con el método descrito se ha realizado la inversión, simultánea, de la distribución

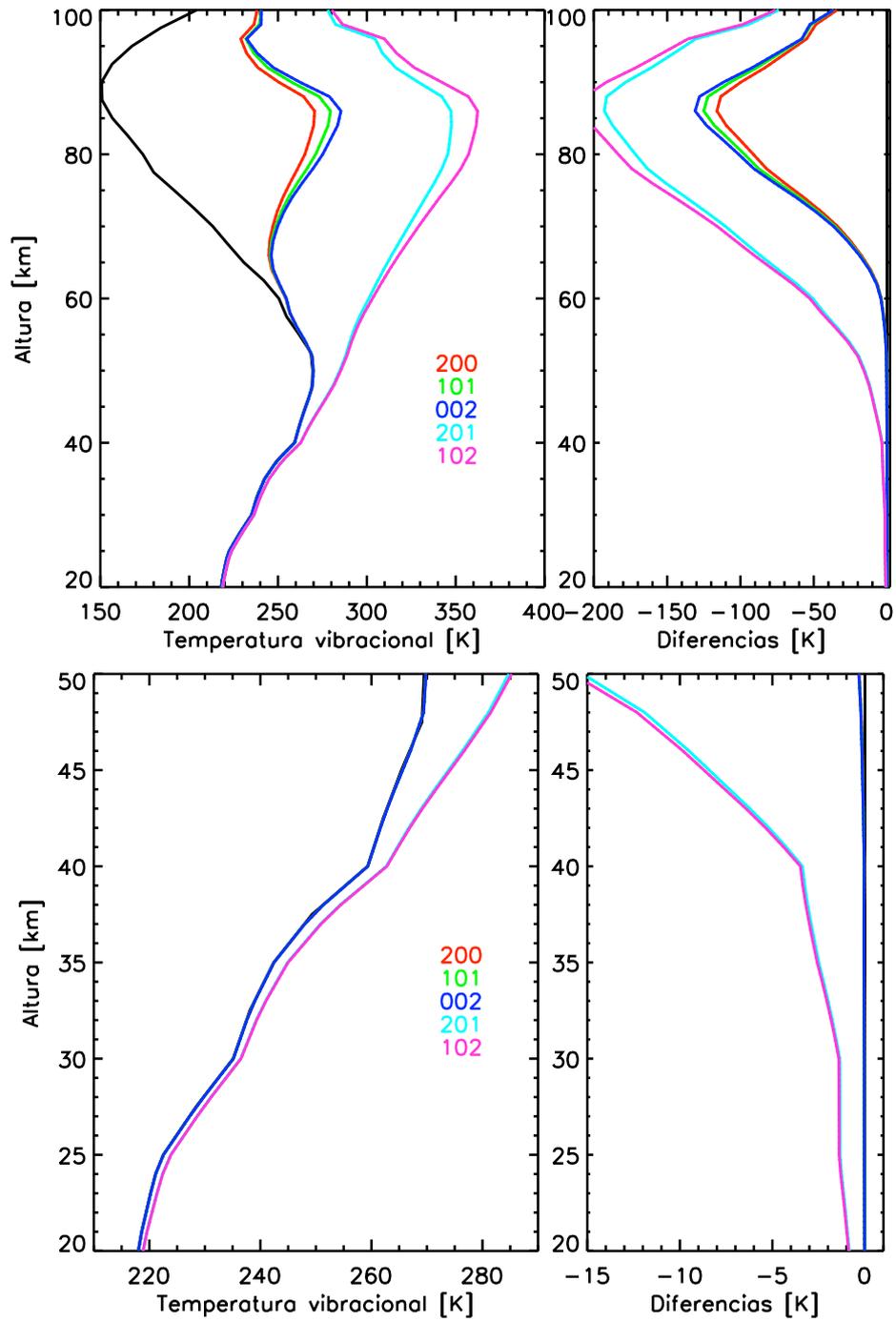


Fig. 6.10 Temperaturas vibracionales de los principales niveles del O_3 que contribuyen a la región 1970–2055 cm^{-1} . Panel superior: de 20 a 100 km; panel inferior: limitándonos a la región 20–50 km donde se observa la emisión en no-ETL de los niveles 201 y 102. La temperatura cinética se representa en línea negra. Los paneles de diferencias muestran la separación de las temperaturas vibracionales respecto de la cinética.

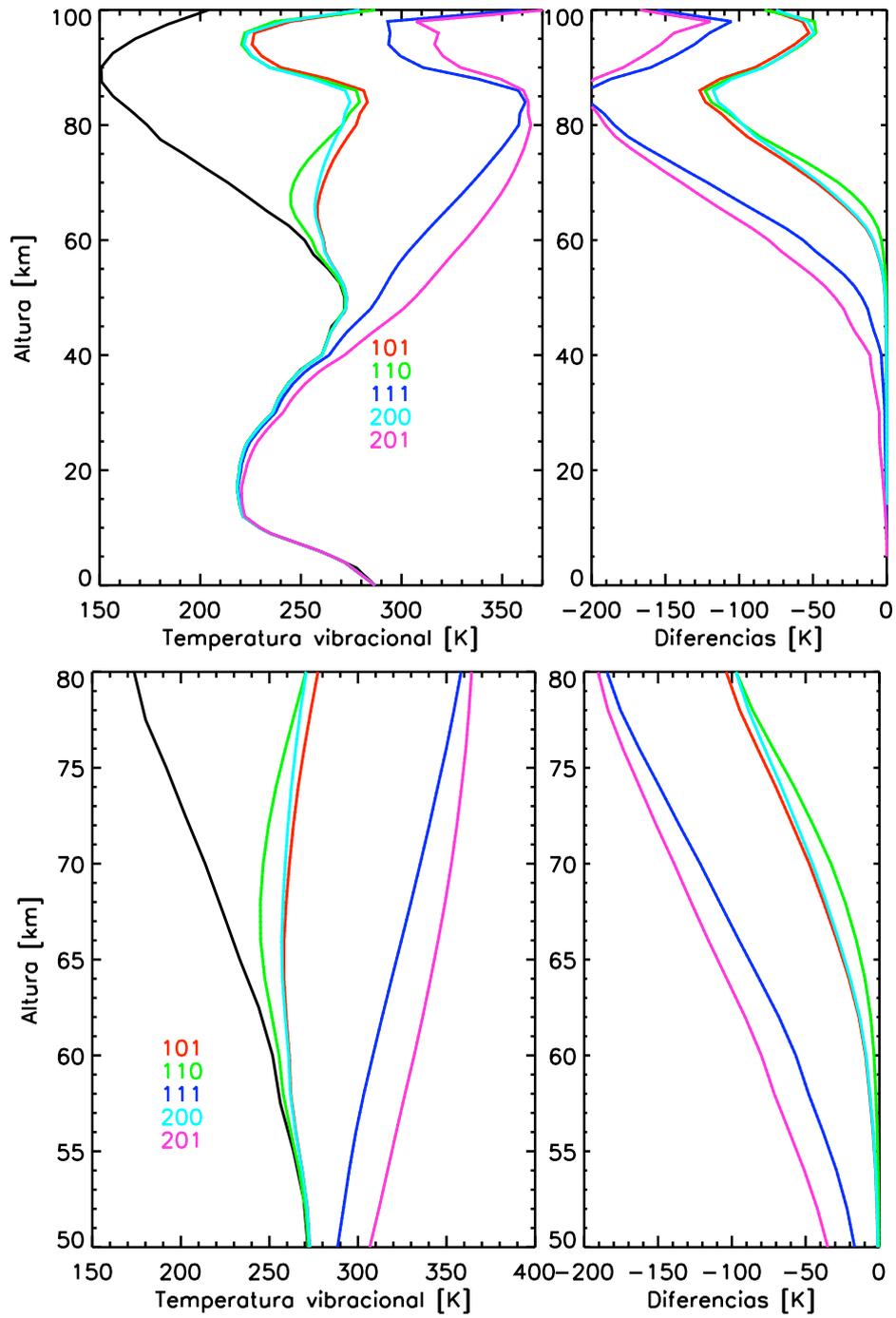


Fig. 6.11 Igual que la figura 6.10 pero para los niveles que contribuyen principalmente en la región 2080–2130 cm^{-1} . Panel superior: de 20 a 100 km; inferior: limitándonos a la región 50–80 km donde se observa la emisión en no-ETL de las bandas 101, 201, 200 y 111.

naciente de estados vibracionales y del factor de escalado de la tasa de desactivación colisional K_{d2} . En la figura 6.12 se representan los resultados de las inversiones realizadas para todos los perfiles diurnos de la órbita 06691 de MIPAS en el modo UA1 (11 de junio de 2003). Los resultados indican que para ajustar las radiancias medidas por MIPAS es necesario: 1) multiplicar la tasa de desactivación colisional, K_{d2} , por un factor 0.6–0.8, y 2) utilizar una distribución naciente casi-gausiana con $E_0 \sim 4040 \text{ cm}^{-1}$ (ligeramente superior a 4000 cm^{-1}).

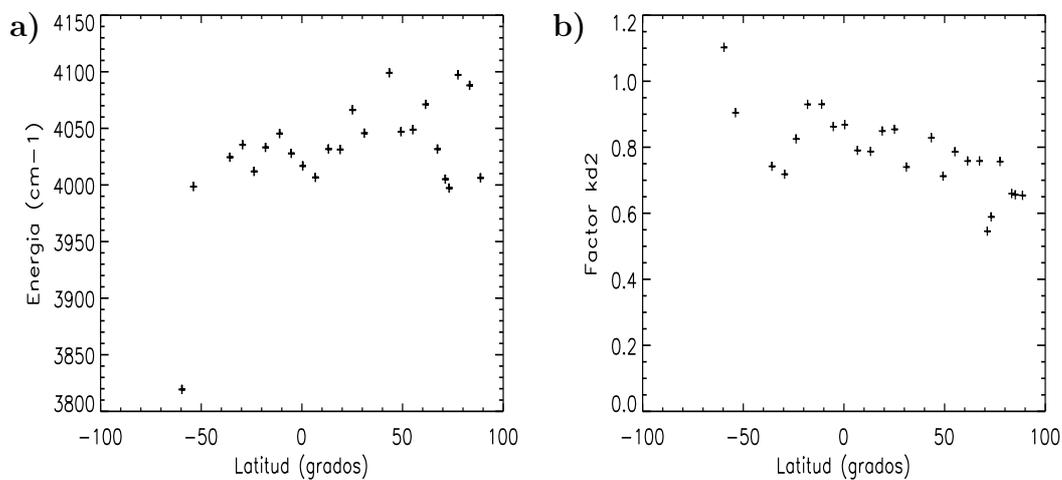


Fig. 6.12 Resultados de la inversión simultánea de la energía E_0 para la distribución naciente casi-gausiana de estados vibracionales (izquierda) y del factor de escalado de la tasa de desactivación colisional K_{d2} (derecha), para todos los perfiles diurnos de la órbita 06691 de MIPAS (11 de junio de 2003).

Dado que estamos invirtiendo dos parámetros simultáneamente y que ambos pueden estar correlacionados, se probó la fiabilidad de la inversión variando la información *a priori*. En este caso se ha utilizado una distribución naciente casi-gausiana con $E_0 = 5500 \text{ cm}^{-1}$ (frente a 3500 cm^{-1} del caso nominal) y una tasa de desactivación colisional un factor 2 menor que el caso nominal. La figura 6.13 muestra los resultados de ambos parámetros obtenidos en este caso. Como se puede observar, se obtiene el mismo resultado para el factor de escalado de K_{d2} , pero la distribución naciente parece mostrar dos posibles soluciones, un valor de E_0 alrededor de 4000 y otro en torno a 5000 cm^{-1} . La primera está en concordancia con los resultados del caso nominal, pero no así la segunda, que muestra cierta influencia de la información *a priori*, aunque con el mismo comportamiento que el caso nominal en la respuesta a dicha información. Es

decir, en el caso nominal, la inversión sube el valor *a priori* de la E_0 utilizada, mientras

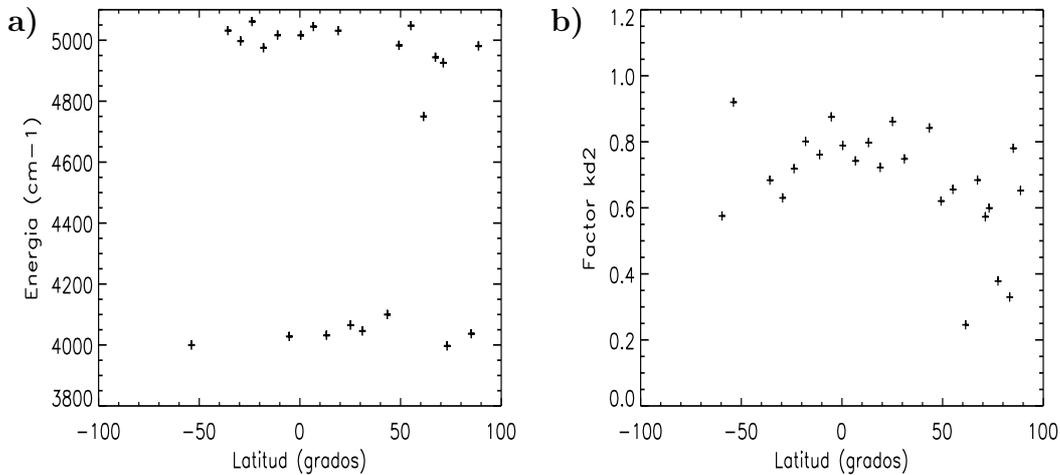


Fig. 6.13 Lo mismo que la figura 6.12 pero modificando la información *a priori* de los parámetros a invertir. En este caso se utiliza una distribución casi-gausiana con $E_0=5500 \text{ cm}^{-1}$ y la tasa de desactivación colisional nominal K_{d2} reducida en un factor 2. Para el caso nominal $E_0=3500 \text{ cm}^{-1}$ y el factor de escalado para $K_{d2}=1$.

que al modificar el valor *a priori* y situarlo en energía superiores la inversión baja E_0 hacia la misma solución que muestra el caso nominal.

Para profundizar en la validación de estos resultados (es la primera vez que se realiza la inversión de parámetros de no-ETL) y entender por qué el valor de la energía E_0 de la distribución naciente varía entre 4000 y 5000 cm^{-1} , se han realizado cálculos “directos” (simulación de radiancias) variando los parámetros de inversión y se han comparado con las medidas por MIPAS. Los resultados se presentan para las radiancias medias en cada región espectral ($1970\text{--}2055$ ó $2080\text{--}2130 \text{ cm}^{-1}$) por separado, pues como se muestra en la tabla 6.1, cada región espectral se utiliza en distintas alturas.

El estudio se ha realizado para varios perfiles. Presentamos aquí un análisis detallado para un perfil diurno de la órbita 06691 del modo de alta atmósfera (UA1) correspondiente a (49.2°N , 40.6°W , y $azs=33.3^\circ$). Un resumen de los resultados para otros perfiles se muestra más adelante (ver sección 6.3.2).

En los cálculos de radiancias se han utilizado los resultados previos de presión y temperatura, altura de apuntado y ozono de los mismos datos de MIPAS para dicho perfil. La concentración de oxígeno atómico se ha obtenido suponiendo equilibrio fotoquímico con el ozono derivado, al igual que se hace en el proceso de inversión del

propio ozono. Las simulaciones se han realizado con el código de cálculo de radiancias, KOPRA, incluyendo en el modelo de no-ETL las especies y bandas incluidas en el proceso de inversión descrito anteriormente.

También se han calculado las incertidumbres de la radiancia simulada, que proceden fundamentalmente de los errores en el ozono y en la temperatura invertidos. A éstos hay que añadir los propios errores instrumentales de las medidas. Para el ozono, teniendo en cuenta los resultados de las inversiones, se ha incluido un error del 15% de los 20 a los 45 km y del 25% por encima (ver Gil-López y col., 2005 o sección 4.4 de este mismo trabajo). Para la temperatura y, basándose nuevamente en los resultados de las inversiones previas, se incluye un error de 2 K hasta los 60 km, un incremento gradual de 2 a 10 K desde los 60 a los 80 km y 10 K por encima (López-Puertas y col., 2004). Por otra parte, el error de las medidas contribuye apreciablemente por encima de 50 km y se debe, fundamentalmente, al nivel de cero del instrumento (estimado en 0.1 nW/(cm² sr cm⁻¹), ver sección 6.2).

Las radiancias calculadas utilizando los resultados de la inversión inicial (distribución naciente (NSD) casi-gausiana con $E_0=4000$ cm⁻¹ y factor de $K_{d2}=0.7$) concuerdan con las radiancias medidas por MIPAS en el intervalo 1970–2055 cm⁻¹ (ver figura 6.14). Sin embargo, subestiman significativamente las medidas en 2080–2130 cm⁻¹ a alturas superiores ($h>50$ km). Este hecho parece indicar que la región espectral 1970–2055 cm⁻¹ posee una mayor sensibilidad a estos parámetros que la 2080–2130 cm⁻¹ y, que el proceso de inversión toma la información principalmente de la primera.

Al mismo tiempo, esto explica los resultados de la inversión de la distribución naciente obtenida anteriormente al modificar la información *a priori* (figura 6.13): la figura 6.14 (panel inferior) muestra cómo la radiancia calculada con un factor de escalado para K_{d2} de 0.7 y distribuciones casi-gaussianas con valores de E_0 de 4000 ó 5000 cm⁻¹ (las líneas correspondientes a éstos casos, verde y azul de trazos y puntos, están superpuestas), proporcionan valores muy similares en la región 1970–2055 cm⁻¹, entre los 20 y 50 km. Así, utilizando como información *a priori* para la distribución naciente una distribución en 3500 cm⁻¹ (caso nominal), la inversión proporciona re-

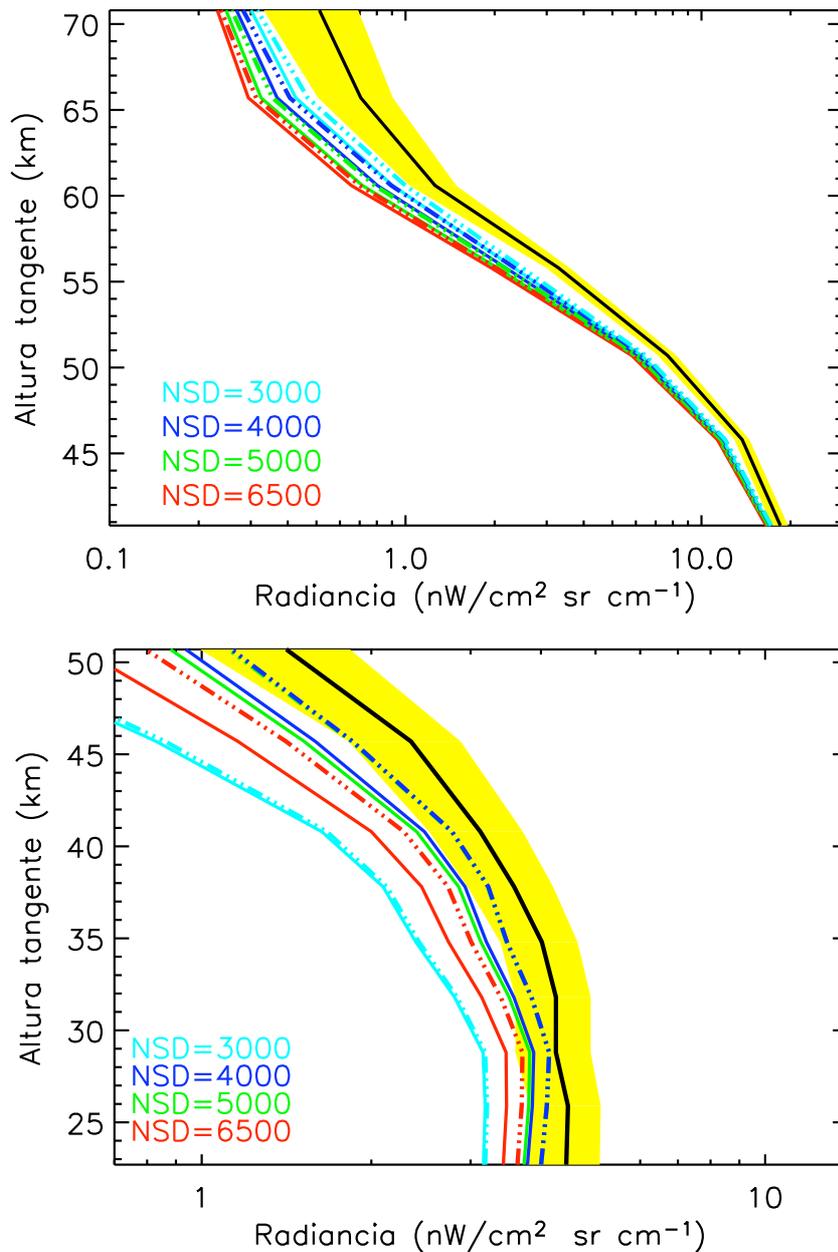


Fig. 6.14 Radiancia media medida por MIPAS (línea negra) y radiancias simuladas para distintas distribuciones nacientes (NSD, en cm^{-1}) casi-gaussianas y factores de escalado de K_{d2} de 1 (líneas continuas) y 0.7 (líneas de trazos y puntos). La región sombreada amarilla representa los errores introducidos por la temperatura y el O_3 en las simulaciones de radiancia y el error de las medidas. Panel superior: 50–70 km (intervalo 2080–2130 cm^{-1}); inferior: 20–50 km (intervalo 1970–205 cm^{-1}).

sultados en 4000 cm^{-1} , aumentando el valor *a priori*. Por otra parte, al elevar la información *a priori* hasta 5500 cm^{-1} , los resultados de la inversión descienden el valor hasta 5000 cm^{-1} y, en ciertos casos, hasta 4000 cm^{-1} , donde los residuos totales (te-

niendo en cuenta las dos regiones espectrales) son menores (en 2080–2130 cm⁻¹ una NSD=4000 cm⁻¹ proporciona un mejor ajuste que la de 5000 cm⁻¹). Por ello, la inversión nominal no sube la E_0 de la distribución naciente más allá de 4000 cm⁻¹, mientras que al modificar el *a priori* sí es capaz de bajarla en algunos casos hasta ese valor. Así pues, el proceso de inversión parece funcionar correctamente, aunque obtiene los parámetros ajustando principalmente la radiancia en la región espectral 1970–2055 cm⁻¹ y da poco peso a la radiancia en el intervalo 2080–2130 cm⁻¹.

6.3.2 Cálculos “directos” de radiancias.

Entendidos los resultados de la inversión, tratamos de encontrar ahora si existen otro u otros par/es de valores de los parámetros de estudio que expliquen las medidas de MIPAS en ambas regiones espectrales. Para ello se ha ampliado el cálculo de radiancias a otras posibles combinaciones de los parámetros de no-ETL del O₃: 1) distribuciones nacentes con valores de E_0 de 3000, 4000, 5000 y 6500 cm⁻¹; y 2) factores de escalado para K_{d2} de 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 (ya mostrado) y 1. Los cálculos se han realizado para el mismo perfil y con las mismas características en el código de transporte radiativo y en el modelo de no-ETL que para el caso mostrado en la sección anterior (ver figura 6.14).

Los resultados muestran que la situación de E_0 para la distribución naciente con respecto a la energía de los niveles que emiten en un determinado intervalo espectral tiene un efecto muy importante sobre la radiancia en dicho intervalo (ver figuras 6.14 y 6.15). En concreto, se puede apreciar que: 1) los valores de radiancia en un intervalo espectral son tanto mayores cuánto más cercano esté el valor E_0 de la distribución a los niveles que emiten en dicho intervalo; 2) situar la distribución (E_0) por debajo de la energía de los mismos, produce claras subestimaciones, pues dichas distribuciones no excitan suficientemente los niveles emisores; y 3) situar la distribución naciente (E_0) muy por encima de la energía de los niveles emisores vuelve a producir un descenso en la radiancia pues, éstos se desactivan más rápidamente, bien por colisiones o bien por radiación. Entre los puntos 2 y 3 existe un punto de inflexión (punto 1) que invierte la tendencia de los valores de radiancia de creciente a decreciente.

Por otra parte, disminuir el factor de escalado de K_{d2} produce un incremento en los

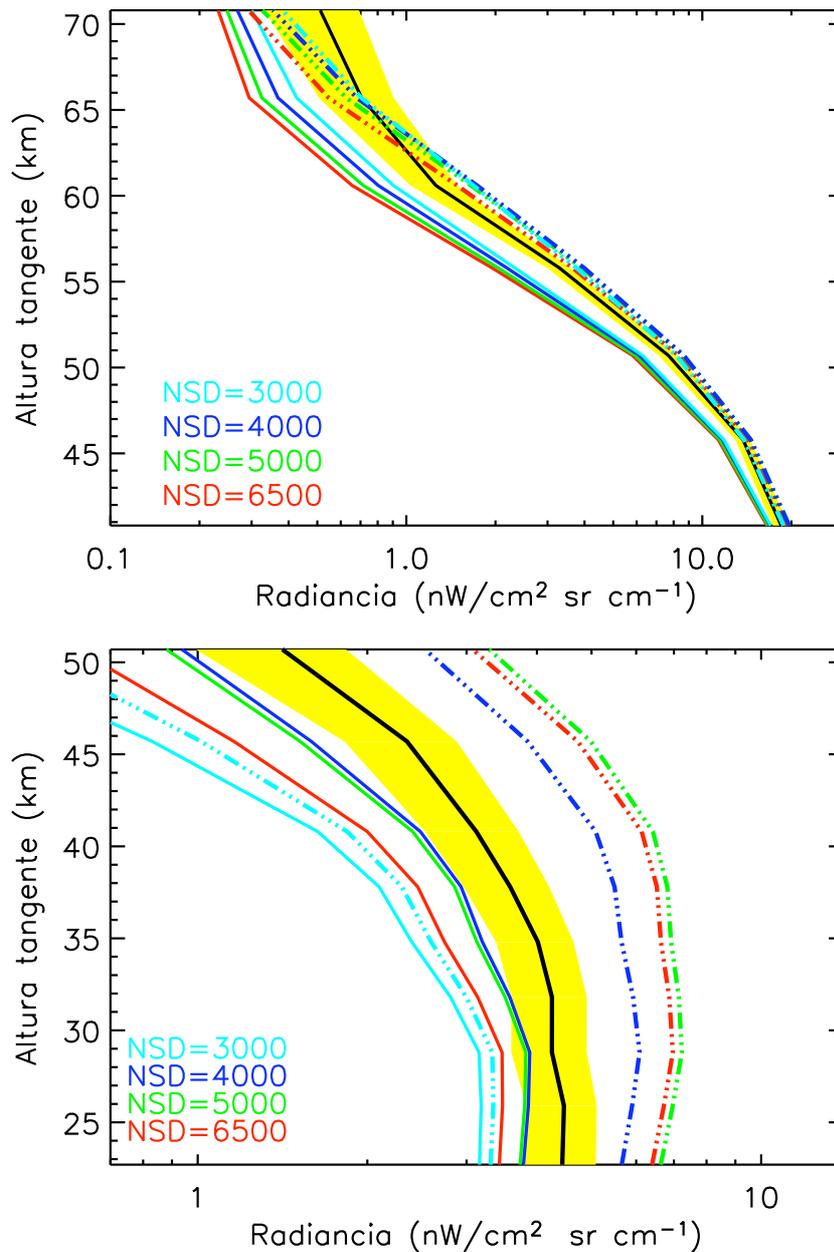


Fig. 6.15 Lo mismo que la figura 6.14 pero para factores de escalado de $K_{d2}=1$ (líneas continuas) ó 0.1 (líneas de puntos y trazos).

valores de radiancia, tanto mayor cuanto más pequeño sea dicho factor. Esto se debe a que los procesos colisionales de desactivación son menos eficientes dando lugar, por consiguiente, a una mayor excitación molecular.

Como se puede ver en la figura 6.15, el utilizar los valores nominales de la tasa

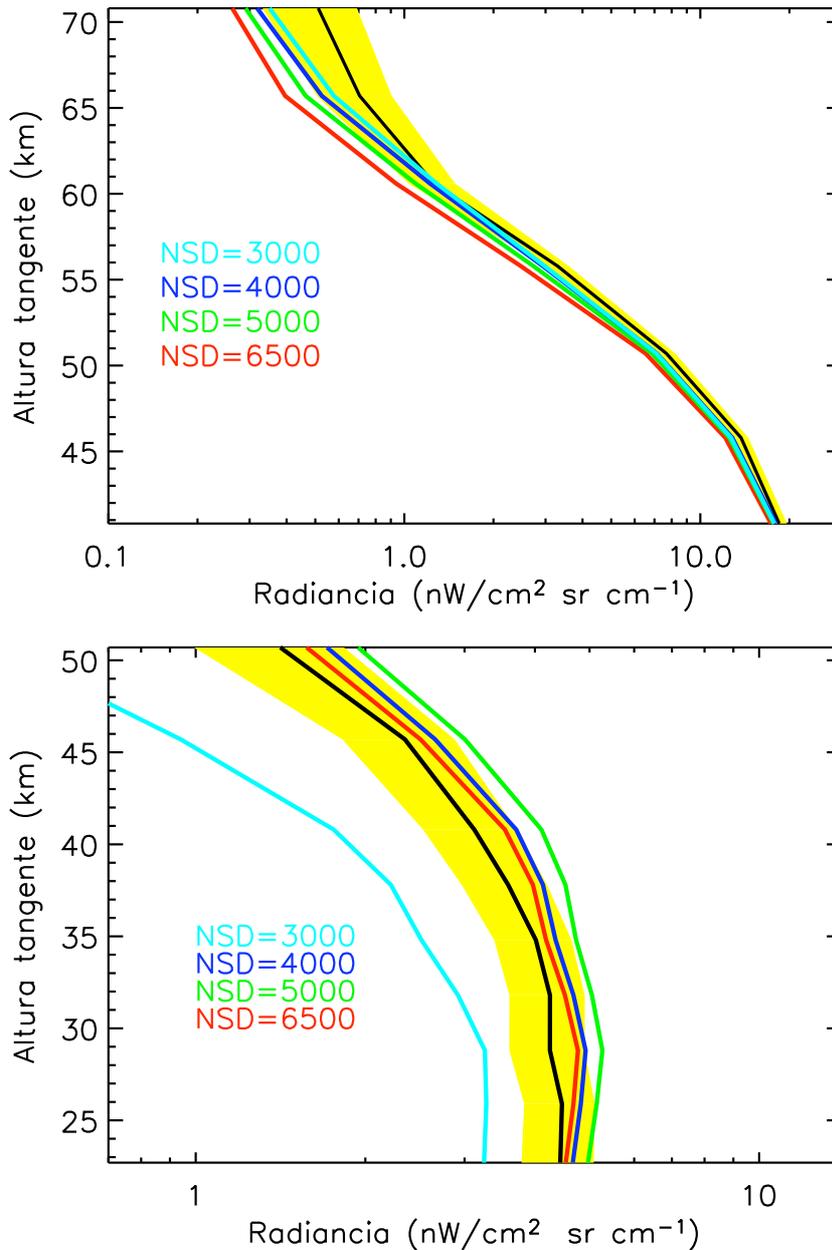


Fig. 6.16 Lo mismo que la figura 6.15 pero utilizando otro valor del factor de escalado de K_{d2} , en este caso 0.3.

de desactivación colisional ($K_{d2}=1$) subestima claramente las radiancias medidas, en ambas regiones espectrales para todas las alturas. Sin embargo, un factor de escalado para K_{d2} de 0.1 produce el efecto contrario, es decir, claras sobreestimaciones. Sólo la combinación $K_{d2}=0.1$ y $E_0=6500 \text{ cm}^{-1}$ ajusta la radiancia medida por MIPAS en el intervalo espectral $2080\text{--}2130 \text{ cm}^{-1}$ (50–70 km). Esto indica que el valor correcto

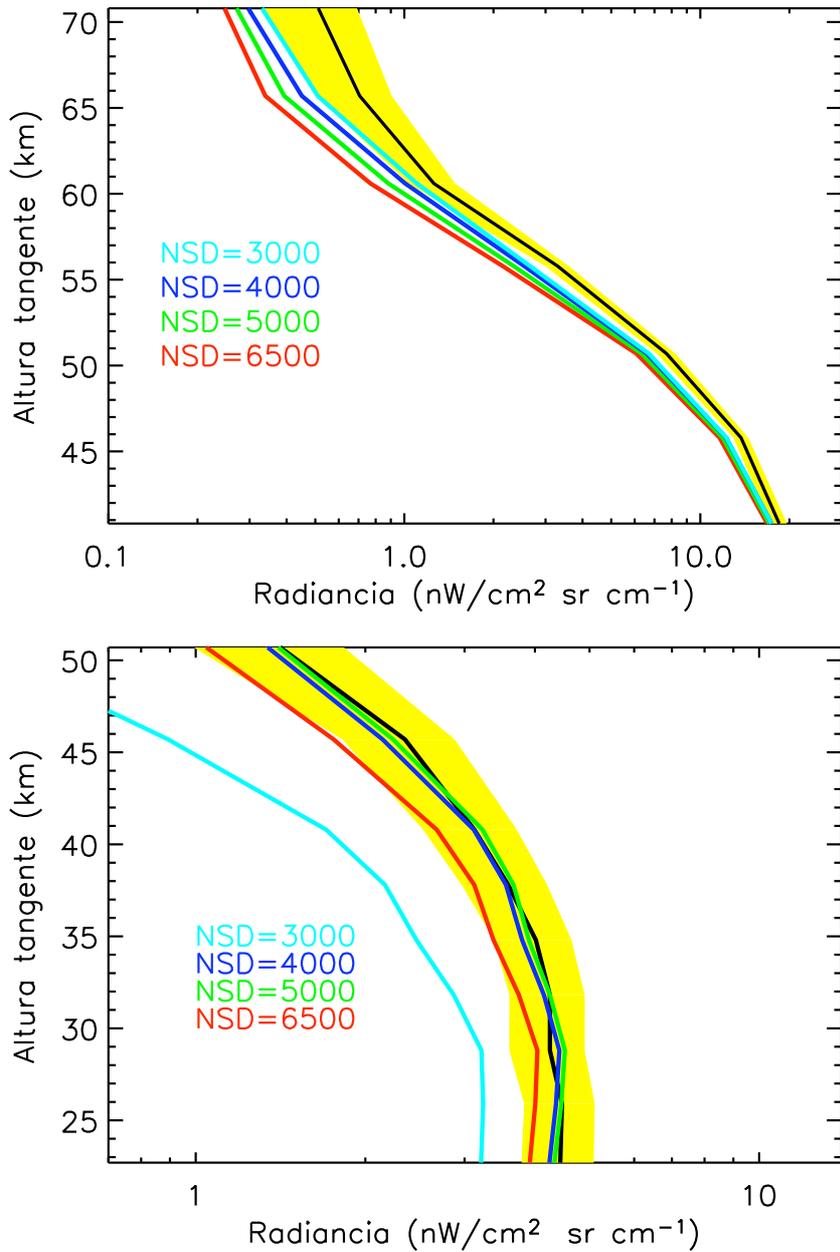


Fig. 6.17 Lo mismo que la figura 6.15 pero utilizando otro valor del factor de escalado de K_{d2} , en este caso 0.5.

del factor de escalado para K_{d2} se encuentra acotado entre un límite inferior de 0.1 y superior de 1.

Para un valor intermedio del factor de escalado para K_{d2} , esto es 0.3, la combinación que mejor explica la radiancia globalmente (en ambas regiones espectrales) es $E_0=4000$ cm⁻¹ y $K_{d2}=0.3$ (figura 6.16). La combinación (6500 cm⁻¹ y 0.3) ajusta mejor en la

región de 20 a 50 km pero subestima claramente la radiación en alturas superiores.

Si repetimos el cálculo con un factor de escalado de 0.5 (ver figura 6.17) se tiene un perfecto acuerdo en la región inferior (20–50 km) para distribuciones nacientes en 4000 y 5000 cm⁻¹, pero no así en alturas superiores, donde se vuelven a observar claras subestimaciones.

Así pues, el mejor consenso entre radiancia media medida y simulada lo proporcionan una distribución naciente casi-gausiana (con una anchura a media altura de ~600 cm⁻¹) con un valor para E_0 de 4000 cm⁻¹ y una tasa colisional K_{d2} reducida en un factor 0.3.

Estos resultados pueden parecer inconsistentes con los obtenidos previamente con las inversiones ($E_0=4000$ cm⁻¹ y $K_{d2}=0.7$). Esta aparente inconsistencia se debe, como comentamos anteriormente, a la diferente sensibilidad de las regiones espectrales con las que trabajamos. Mientras la inversión proporciona el conjunto de parámetros que generan menores errores absolutos, es decir, intenta ajustar la información que procede de las regiones con una mayor sensibilidad, con los cálculos directos hemos tratado de lograr el mejor consenso en ambas regiones, simultáneamente, independientemente de la sensibilidad de las dos regiones espectrales. Para demostrar una vez más la viabilidad de la inversión, evitando el problema de la diferente sensibilidad en las distintas regiones espectrales, hemos realizado inversiones utilizando sólo la información del intervalo 2080–2130 cm⁻¹ (el menos sensible). Así, hemos invertido el factor de escalado para K_{d2} fijando E_0 en distintos valores. El estudio se ha realizado para tres perfiles diurnos de la órbita 06691 del modo UA1 de MIPAS.

Los resultados se muestran en la figura 6.18 donde se puede apreciar que concuerdan con los cálculos directos obtenidos anteriormente (ver paneles superiores de las figuras 6.15–6.17). Incluso, el factor de escalado para K_{d2} que se obtiene en esta inversión fijando la NSD con $E_0=4000$ cm⁻¹, 0.3, concuerda con los resultados anteriores obtenidos con la simulación de radiancias. Así pues, con estos resultados demostramos la fiabilidad de la inversión de parámetros de no-ETL. No obstante, se ha de ser muy cuidadoso en la elección de las regiones espectrales que proporcionan la máxima información y comprobar que un excesivo peso dado a unas no enmascare la información de otras.

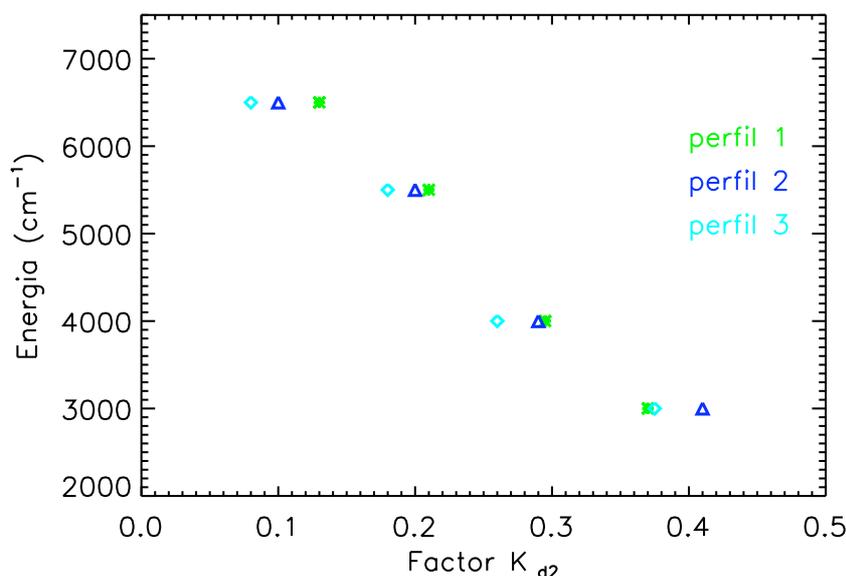


Fig. 6.18 Resultados de la inversión del factor de escalado K_{d2} para distintos valores (fijados en el modelo) de E_0 para tres perfiles diurnos de la órbita 06691 del modo UA1. Perfil 1: (49.2°N, 40.6°W, azs=33.3°); perfil 2: (18.9°N, 42.8°W, azs=24.9°); y perfil 3: (13.2°N, 44.2°W, azs=27.8°).

Todos estos resultados, tanto los obtenidos en las inversiones como en el estudio de radiancias, se han obtenido variando la energía (E_0) de la distribución naciente de estados vibracionales, pero se ha mantenido constante la forma de dicha distribución: de tipo casi-gausiano con una anchura a media altura de 600 cm^{-1} (Ec. 3.33). Sin embargo, históricamente se han tratado también distribuciones nacies en las que todas las moléculas resultan excitadas en un sólo nivel vibracional del modo v_3 (Joens y col., 1982; Rawlins y Armstrong, 1985). Así pues parecía interesante analizar esta posibilidad. En la figura 6.19 se puede ver cómo el utilizar una distribución naciente centrada en $v_3=3$ con los valores nominales de las tasas de desactivación colisional produce un perfecto acuerdo en ambas regiones, incluso mejor que el caso anterior de $E_0=4000 \text{ cm}^{-1}$ y $K_{d2}=0.3$.

Para cerciorarnos de los resultados obtenidos se ha extendido el análisis a otros dos perfiles diurnos de la órbita 06691 del modo UA1 de MIPAS (11 de junio de 2003). Estos perfiles se sitúan en (55.1°N, 38.9°W) y (18.9°N, 48.8°W) con ángulos cenitales solares de 36.9° y 24.9° respectivamente. Los cálculos de radiancias se han realizado para todas las combinaciones de distribuciones nacies (E_0) y K_{d2} mencionados anteriormente. Los resultados para estos dos nuevos perfiles coinciden con los presentados

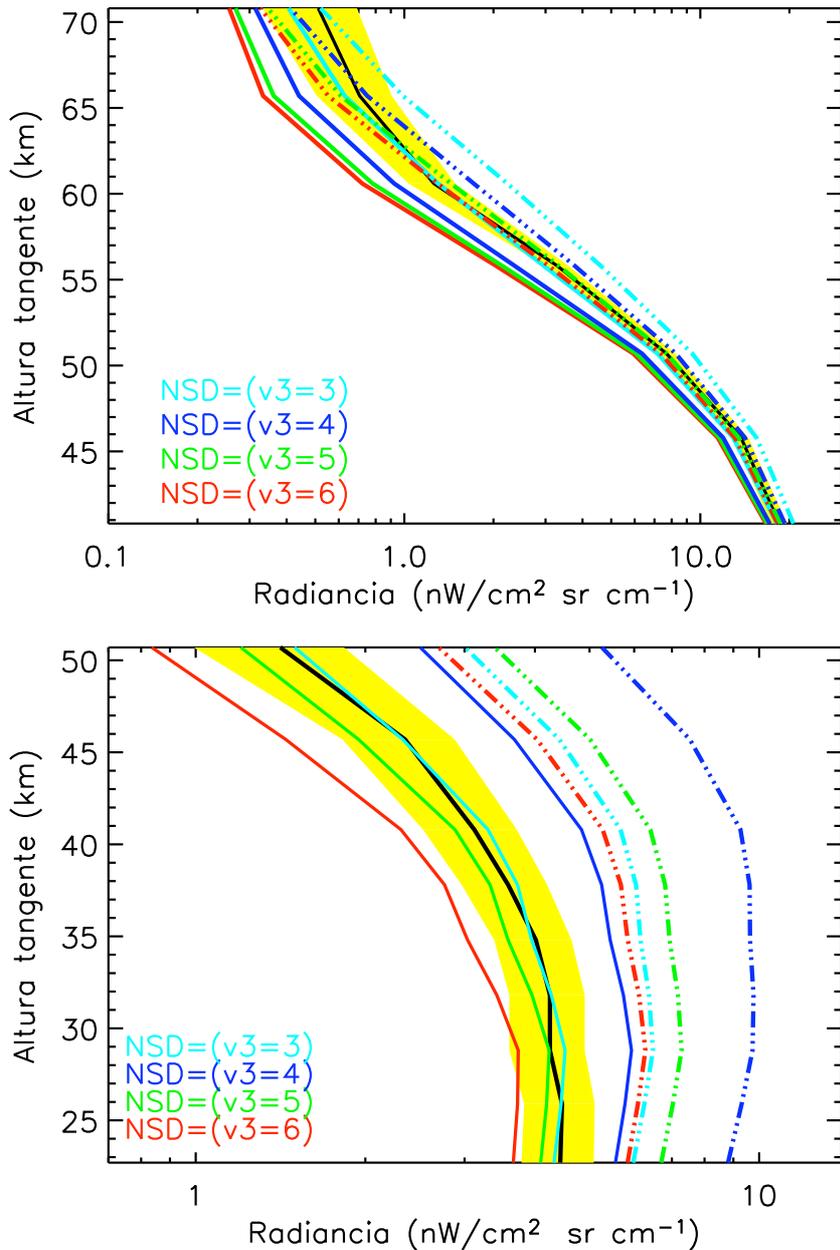


Fig. 6.19 Lo mismo que las figuras anteriores (6.14–6.15), pero utilizando distribuciones nacientes limitadas a un cierto nivel vibracional $v_3=3$. Los valores del factor de escalado de la tasa de desactivación vibracional (K_{d2}) son de 1 (líneas continuas) ó 0.3 (líneas de trazos y puntos).

anteriormente. Los mejores ajustes globales (en ambas regiones) se obtienen para una distribución naciente limitada al nivel vibracional $v_3=3$ con los valores nominales de las tasas de desactivación colisional (ver figuras 6.20a–d). El utilizar distribuciones nacientes casi-gaussianas, con una anchura a media altura de $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$, un valor de E_0

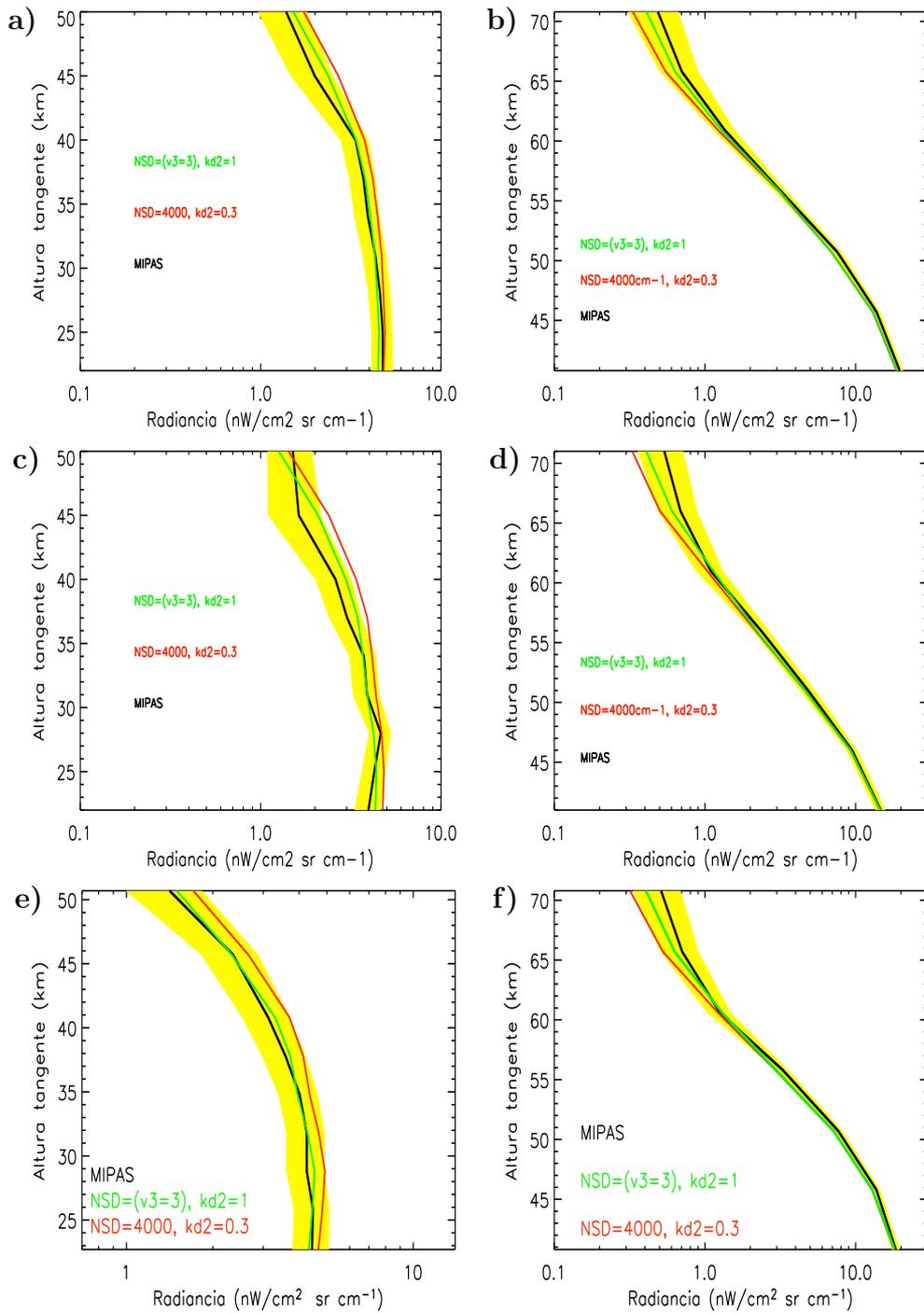


Fig. 6.20 Radiancia media medida por MIPAS (línea negra) y simuladas con una NSD = 4000 cm^{-1} y un factor de escalado de $K_{d2}=0.3$ (línea roja) y con una distribución naciente limitada al nivel $v_3=3$ y un factor de escalado de $K_{d2}=1$ (línea verde). La región sombreada amarilla representa los errores introducidos en las simulaciones y las medidas. Para el intervalo 1970–2055 cm^{-1} (20–50 km) (izquierda) y 2080–2130 cm^{-1} (50–70 km) (derecha). Panel superior: perfil (55.1°N, 38.9°W, azs=36.9°); intermedio: (18.9°N, 42.8°W, azs=24.9°); e inferior: perfil nominal (49.2°N, 40.6°W, azs=33.3°).

de 4000 cm^{-1} y la reducción de K_{d2} en un factor 3, también produce un buen acuerdo, al igual que con el perfil anterior. Tan solo en la región 25–50 km se observa una ligera sobreestimación (ver figuras 6.20a, c).

Así pues, resumiendo, la gran resolución espectral de MIPAS y la alta sensibilidad de sus espectros, nos ha permitido obtener las siguientes conclusiones:

- El utilizar distribuciones nacientes en los niveles más energéticos ($>5500 \text{ cm}^{-1}$) con el modelo nominal de desactivación (escalado de Landau-Teller para las tasas colisionales de los niveles $v_1+v_2+v_3>1$ y el modelo del salto energético, ver sección 3.4.1), produce claras subestimaciones de la radiancia medida.
- Las medidas de MIPAS se pueden explicar mediante distribuciones nacientes limitadas a $v_3=3$ con los valores nominales de las tasas de desactivación colisional.
- Las medidas también se pueden explicar mediante una distribución casi-gausiana con $E_0=4000 \text{ cm}^{-1}$ (con una anchura a media altura de $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$) pero, en este caso, la tasa de desactivación colisional K_{d2} hay que reducirla en un factor ~ 0.3 .

Capítulo 7

Conclusiones

MIPAS (Michelson Interferometer for Passive Atmosphere Sounding) es un interferómetro de alta resolución espectral, lanzado el 1 de marzo de 2002 a bordo de ENVISAT de la ESA, cuyos principales objetivos científicos son: 1) el estudio de la química y dinámica estratosférica (principalmente el O_3); 2) el estudio del intercambio alta troposfera/baja estratosfera; 3) el estudio de la alta mesosfera y baja termosfera; y 4) contribuir a los estudios climatológicos y de predicción del tiempo. Respecto a sus predecesores tiene las ventajas de: 1) su extensa cobertura y alta resolución espectral (pudiendo medir más de 20 constituyentes atmosféricos), 2) una alta sensibilidad y un amplio campo de visión, y 3) una completa cobertura espacio-temporal (de polo a polo y tanto en condiciones diurnas como nocturnas). Estas características lo convierten en un instrumento ideal para estudiar la media-alta atmósfera. A continuación se enumeran las principales conclusiones que se han obtenido del estudio de las medidas de las emisiones infrarrojas del O_3 en 14.6, 10 y 4.7 μm de la alta atmósfera proporcionadas por MIPAS.

1. Inversión del ozono desde la estratosfera hasta la alta mesosfera/baja termosfera.

Se ha invertido el ozono de los espectros de MIPAS en la región de 20 a 100 km, con una cobertura latitudinal completa (de polo a polo), tanto de día como de noche, en dos periodos, julio de 2002 y junio de 2003. En la inversión se han utilizado pequeños intervalos espectrales (microventanas) centrados en 14.6 y 10 μm . De los espectros en 14.6 μm , donde contribuye la banda fundamental ν_2 , se ha obtenido el ozono de los

20 a los 46 km. En esta región la banda v_2 se pueden considerar en ETL. De 46 a 100 km, el O_3 se ha obtenido de la emisión de la banda v_3 en $9.6 \mu\text{m}$. Esta banda muestra claros efectos de no-ETL por encima de los 60–65 km, por lo que ha sido necesario realizar la inversión en condiciones de no-ETL. El ozono obtenido muestra las siguientes características:

- Tiene una resolución vertical de 4–5 km entre 20–40 km, y de 6–8 km por encima, hasta los 100 km.
- El error instrumental es del 5–10% para la inversión en ETL (estratosfera), y del orden del 20% de 46 a 100 km, donde la inversión se realiza en no-ETL.
- El ozono obtenido no se ve afectado significativamente por la información *a priori* usada en la inversión. Solo para latitudes medias la influencia del *a priori* es de 0.2 ppmv (10%) en 90 km.
- Se han utilizado los valores de regularización que proporcionan el mejor consenso entre el error instrumental y la resolución vertical.

2. Análisis de errores sistemáticos.

La alta resolución espectral de MIPAS ha permitido invertir el O_3 usando sólo sus bandas fundamentales, lo que ha reducido de forma substancial los errores debidos a las incertidumbres en los parámetros de no-ETL. Aún así, se ha realizado un análisis exhaustivo de los errores de no-ETL. Los principales resultados son:

- Estos errores son despreciables por debajo de 60–65 km. Sólo en el caso del invierno polar pueden apreciarse por encima de 45–50 km, aunque con valores inferiores a 0.1 ppmv (1–2%) debido a la baja concentración de O_3 en estas condiciones.
- Los errores asociados a las incertidumbres de las tasas de desactivación colisional son, en promedio, de 0.1–0.3 ppmv, es decir, del 3–6% en la alta mesosfera, salvo en la región de 80 km donde al ser la concentración de O_3 tan baja, el porcentaje puede llegar a ser del 10%.
- El error inducido por la incertidumbre en la distribución naciente es del orden

de 0.2–0.3 ppmv entre 80–100 km, es decir, del 5–7% en condiciones diurnas y del 1–3% en condiciones nocturnas. En el caso de invierno polar dicho error es despreciable.

- Los errores del O₃ invertido asociados a las incertidumbres en la constante de la reacción de recombinación son de 0.1 ppmv entre 80–100 km, esto es del 2–4%, salvo en el verano polar donde pueden ascender al 5% entre 80–90 km.
- Así, el error total debido al no-ETL es del orden del 7–10% entre 85–100 km.
- Los errores introducidos por el perfil de oxígeno atómico son del 5–10% en condiciones diurnas. Sin embargo, en condiciones nocturnas dicho error es del 15–20% en la alta mesosfera.

También se ha realizado un estudio exhaustivo de otras fuentes de errores sistemáticos, siendo las principales: el error debido a la “contaminación” de otras especies, el error de la temperatura, error de apuntado en altura, errores espectroscópicos, y errores de calibración (nivel de cero del instrumento y ganancia instrumental). De este estudio se concluye:

- El error total no supera el 5–10% en la estratosfera, salvo en el invierno polar que puede llegar al 15%.
- En la alta mesosfera el ozono se obtiene con un error de 2 ppmv, es decir, del 20–30%, salvo alrededor de 80 km o en el caso del verano polar donde la contribución porcentual es mayor debido a la baja concentración de O₃.

3. Principales resultados de la distribución de ozono.

El ozono medido por MIPAS muestra las características de su distribución, tanto en altura como en latitud, a saber:

- El máximo primario, situado entre 20–40 km, con valores máximos en los trópicos, menores en el polo de verano e incluso menores en el de invierno.
- El máximo secundario, en torno a 85–100 km, que muestra una variación diurna y valores máximos en el polo de invierno; estos últimos medidos por primera vez.

- El máximo terciario, situado alrededor de 65–70 km, en la región crepuscular nocturna.

Sobre estas características esperadas, en las distribuciones de O₃ medidas por MIPAS se puede apreciar además: 1) los efectos de la circulación de Brewer-Dobson sobre el máximo primario; 2) un incremento en la concentración de ozono, en la alta mesosfera del invierno polar, debido al transporte de oxígeno atómico desde la termosfera a la alta mesosfera; y 3) un incremento en la concentración de ozono en la alta mesosfera, región ecuatorial nocturna, debido a los efectos de los fenómenos dinámicos de marea.

4. Validación de las concentraciones de O₃.

Se ha realizado una validación del ozono derivado de MIPAS con las medidas de los instrumentos HALOE (UARS) y GOMOS (ENVISAT). Los resultados muestran la buena calidad de las medidas de ozono de MIPAS. La validación con HALOE se ha realizado entre los 20 y 80 km y se concluye:

- En la región del máximo primario (20–40 km) se obtiene un perfecto acuerdo con diferencias máximas de 0.3 ppmv, siendo MIPAS mayor.
- En 40 km se obtiene una sobreestimación sistemática de MIPAS del orden de 1 ppmv. Ésta puede deberse a: 1) inconsistencias en los datos espectroscópicos de las bandas fundamentales ν_2 y ν_3 del O₃, y/o 2) a una inconsistencia entre las calibraciones de los filtros A y AB de MIPAS.
- Entre los 50–80 km, donde se observan las variaciones diurnas de los perfiles de O₃, el acuerdo vuelve a ser excelente con diferencias prácticamente nulas.

La validación con GOMOS se ha realizado entre 20 y 100 km, y se concluye:

- En la estratosfera-baja mesosfera las medidas de ambos instrumentos coinciden con diferencias del orden del 10–15%, dentro del margen de error de ambos instrumentos.
- En la región del mínimo de ozono, entre los 80–85 km, las diferencias son pequeñas (no exceden de 0.2–0.5 ppmv), también dentro del margen de error.

- En la región del máximo secundario, en la alta mesosfera, las diferencias son de 1–2 ppmv (20–30%), de nuevo dentro de las incertidumbres de ambas medidas.

Los buenos acuerdos obtenidos en estos trabajos de validación proporcionan robusted al esquema de inversión de no-ETL utilizado en el análisis de los datos de MIPAS y fiabilidad al modelo de no-ETL incluido en el mismo.

5. Comparación con modelos 2D y 3D.

Las distribuciones globales obtenidas se han comparado con las simuladas por los modelos 2D (García-Solomon) y 3D (ROSE). Las comparaciones con el modelo de García-Solomon (2D) indican:

- Diferencias de 0.5 ppmv en la región del máximo primario, siendo MIPAS mayor.
- En la región entre 60 y 80 km, donde se aprecia la variabilidad diurna de los perfiles de O₃, se observa un perfecto acuerdo.
- Ambas distribuciones reproducen las características esperadas para el máximo terciario en la región crepuscular polar nocturna (65–70 km), con valores de 2–3 ppmv.
- En la región del máximo secundario (alta mesosfera baja termosfera) se observa una subestimación sistemática del modelo, con diferencias de 1.5 ppmv para condiciones diurnas y de 3–4 ppmv para las nocturnas. Muy posiblemente estas subestimaciones se deban a que el modelo no considera adecuadamente el transporte de oxígeno atómico desde la termosfera a la alta mesosfera.

De las comparaciones con el modelo 3D (ROSE), se puede concluir:

- En términos generales, las comparaciones muestran un mejor acuerdo que con el modelo 2D de García-Solomon.
- En las regiones en las que se observan las variaciones diurnas (60–80 km), y en el máximo terciario, se vuelve a obtener un perfecto acuerdo.
- En la región del máximo secundario (90–100 km), en términos generales, se

aprecia un buen acuerdo. Sin embargo, aparecen diferencias en algunas regiones como en el polo de invierno, donde ROSE subestima los valores medidos por MIPAS en unos 0.5 ppmv entre los 50–75 km y entre 2–3 ppmv entre 90–100 km. Los efectos de las ondas de marea se aprecian en ambas distribuciones, aunque en ROSE se dejan notar entre los 20°S–30°N mientras que en MIPAS se aprecian entre los 30°S–10°N. Estas diferencias pueden deberse a: 1) la falta de cobertura longitudinal completa de los datos de MIPAS invertidos, y/o 2) a la variabilidad del oxígeno atómico en esta región.

6. Medidas de los parámetros de no-ETL del O₃.

Las medidas de MIPAS en la región de 4.8 μm proporcionan información sobre las poblaciones de niveles muy energéticos (con $v_1+v_3=2, 3$). El utilizar un modelo estándar de no-ETL para el O₃, con una distribución naciente casi-gausiana (situada en energías superiores a 6500 cm^{-1}) y el modelo colisional usado en el análisis de medidas previas, subestima significativamente la radiancia medida por MIPAS entre 20–70 km. Los errores en las radiancias calculadas ($\sim 20\text{--}30\%$) y en las medidas ($\sim 10\%$) no pueden explicar estas diferencias. La alta resolución espectral de MIPAS, junto a su elevada sensibilidad, ha permitido aislar la emisión del O₃ frente a la de otros gases (CO₂, CO y H₂O) y diferenciar la contribución de los diferentes niveles vibracionales de O₃. A partir de la información obtenida de las poblaciones de estos niveles se ha profundizado en el conocimiento de los procesos que las controlan: la distribución naciente y la posterior desactivación colisional.

Para ello se han utilizado dos métodos: la inversión (aplicada por primera vez a parámetros de no-ETL) y el tradicional cálculo directo de radiancias. Se han utilizado dos regiones espectrales (1970–2050 y 2080–2130 cm^{-1}) sensibles a diferentes niveles vibracionales. Se ha comprobado que la inversión es de gran utilidad para restringir los límites de los parámetros invertidos, a pesar de la dificultad del problema tratado (pues dichas poblaciones no sólo dependen de los dos parámetros estudiados). Sin embargo, hay que tener especial cuidado al ponderar la información suministrada por las diferentes regiones espectrales. Con el cálculo directo se han corroborado los resultados

de la inversión, demostrando pues, que la inversión de parámetros de no-ETL a partir de los datos de MIPAS funciona.

Del estudio de la radiancia medida por MIPAS en la región de $4.8 \mu\text{m}$ entre 20 y 70 km se ha concluido que las medidas se pueden explicar si:

- Se utiliza una distribución naciente casi-gausiana, con una anchura a media altura de unos $600\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$, con $E_0=4000 \text{ cm}^{-1}$, y una tasa de desactivación colisional de los niveles $(v_1, v_3) \rightarrow v_2$ reducida en un factor 3.
- Se utiliza una distribución naciente limitada al nivel vibracional $v_3=3$ y los valores nominales de la tasa de desactivación colisional $(v_1, v_3) \rightarrow v_2$.

Debido a que la distribución naciente y la tasa de desactivación colisional actúan de forma contraria sobre las poblaciones, no se tiene una solución única para ambos parámetros. Así, aunque se han descartado muchas posibles combinaciones, las dos soluciones propuestas pueden no ser únicas. En este sentido, si se supone un esquema colisional diferente, no se descarta que se puedan obtener nuevas soluciones. De cualquier forma, las soluciones obtenidas son muy útiles, pues nos garantizan que las poblaciones de los niveles vibracionales hasta $v_1+v_3=2, 3$ del ozono derivadas son las correctas y, por tanto, son las adecuadas para su inclusión en los esquemas de inversión de no-ETL del O_3 .

Así pues, resumiendo, a lo largo de este trabajo se ha demostrado que los datos aportados por MIPAS constituyen una fuente importante de información, no sólo de las distribuciones de ozono, sino también sobre los procesos de no-ETL que afectan a los niveles vibracionales del O_3 .

Capítulo 8

Trabajo futuro

El trabajo presentado en esta memoria se pretende extender en el futuro, tanto para los datos presentados, como para los datos de alta atmósfera tomados por MIPAS durante el 2005, en los siguientes aspectos:

- Realizar la validación del O_3 medido por MIPAS con las distribuciones de ozono medidas por otro de los instrumentos pioneros en las medidas de la media-alta atmósfera, SABER. El canal utilizado por SABER (radiómetro de banda ancha) para obtener el O_3 se centra en la emisión de su banda fundamental v_3 en $9.6 \mu\text{m}$. Mide los perfiles de ozono desde los 15 a los 100 km, tanto en condiciones diurnas como nocturnas con una completa cobertura latitudinal. De ahí el interés en los procesos de validación con este instrumento. (Los datos de SABER del O_3 se acaban de procesar recientemente).
- MIPAS, después de dos años de medidas continuas, sufrió un problema con los espejos del interferómetro, lo que conllevó la reducción de su resolución espectral al 41%. Esta modificación exige adaptar el código de inversión a la nueva resolución espectral. Así, dicha adaptación se plantea como uno de los primeros objetivos del trabajo futuro.
- Una vez adaptado el código, se plantea invertir el O_3 de los nuevos datos tomados por MIPAS durante el año 2005. Se disponen de cuatro periodos estacionales con tres días de medidas (~ 3000 perfiles) en cada periodo, lo que permite obtener distribuciones de O_3 con una mejor cobertura longitudinal y temporal.

- Con estos datos se pretende ampliar la comparación con ROSE presentada en este trabajo. La mayor cobertura longitudinal de los nuevos datos permitirá profundizar en el estudio de los efectos de mareas sobre la concentración de O₃ en la alta mesosfera/baja termosfera, así como en los efectos de la circulación meridional sobre el máximo secundario de ozono en el polo de invierno.
- Extender el análisis de los procesos de no-ETL del O₃ en varios aspectos:
 - (1) Utilizando la misma región espectral analizada en este trabajo, en 4.8 μm , considerando otros esquemas de desactivación colisional en el modelo de no-ETL. En concreto: (i) tratar la relajación de los niveles energéticos mediante la teoría clásica SSH (Schwartz-Slawsky-Herzfeld) (Schwartz et al., 1952); (ii) incluyendo procesos de desactivación vibración–vibración (V–V) con oxígeno molecular; y (iii) suponiendo redistribución de cuantos $v_2 \rightarrow (v_1, v_3)$ [hasta ahora sólo se ha considerado esta desactivación en sentido inverso, $(v_1, v_3) \rightarrow v_2$].
 - (2) Analizando los espectros de MIPAS en la región de 950–970 cm^{-1} (filtro A) y 1020–1045 cm^{-1} (filtro AB) donde contribuyen bandas “calientes” v_3 del O₃.

Bibliografía

- Abrams, m. C., M. R. Gunso, A. Y. Chang, C. P. Rinsland, and R. Zander, Remote sensing eaarth's atmosphere from space with high resolution Fourier transform spectroscopy: Development Tract molecule Spectroscopy Experiment, 1996. *Appl. Opt.*, **in press**, 1996.
- Adler-Golden, S. M., D. R. Smith, Vibrational energy transfer in ozone by infrared-ultraviolet resonance, 1980. *Chem. Phys. Lett.*, **76**, 479-484.
- Adler-Golden, S. M., D. R. Smith, Identification of 4- to 7-quantum ν_3 bands in the atmospheric recombination spectrum of ozone, 1990. *Planet. Space Sci.*, **38**, 1121-1132.
- Anderson, G. P., Barth, C. A., Cayla, F., and London, J., Satellite observations of the vertical ozone distribution in the upper atmosphere, 1969. *Annl. Geophys.*, **25**, 341.
- Anderson, J. G., W. H. Brune, y M. H. Proffitt, Ozone destruction by chlorine radicals within Antartic vortex: The spatial and temporal evolution of ClO-O₃ anticorrelation based on in-situ ER-2 data, 1989. *J. Geophys. Res.*, **94**, 11465-11479.
- Anderson, J. G., W. H. Brune, S. A. Lloyd, D. W. Toohey, S. P. Sander, W. L. Starr, M. Loewenstein, y J. R. Podolske, Kinetiics of O₃ destruction by ClO and BrO within Antartic Vortex: An analysis based on in-situ ER-2 data, 1989. *J. Geophys. Res.*, **94**, 11480-11520.
- Baldwin, M. A., y col., The quasi-biennial oscillation, 2001. *Rev. Geophys.*, **39**, 179-229.

- Barath, F. T., et al., The Upper Atmosphere Research Satellite Microwave Limb Sounder instrument, 1993. *J. Geophys. Res.*, **98**, 10751-10762.
- Barbe, A., J. J. Plateaux, S. Bouazza, O. Sulakshina, S. Mikhailenko, V. Tyuterev, S. Tashkun, Experimental and theoretical study of absolute intensities of ozone spectral lines in the range 1850-2300 cm^{-1} , 1994. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **52**, 341-355.
- Barthia, P. K., R. D. McPeters, c. L. Mateer, l. E. Flynn, and C. Wellemeyer, Algorithm for estimation of vertical profile from the backscatter ultraviolet (BUV) technique, 1995. *J. Geophys. Res.*.
- Bates D. R., y M. Nicolet, The Photochemistry of Atmospheric Water Vapor, 1950. *J. Geophys. Res.*, **55**, 301.
- Bertaux J. L., G. Megie, T. Widemann, E. Chassefiere, R. Pellinen, E. Kyrölä, S. Korpela, and P. Simon, Monitoring of ozone trend by stellar occultations: The gomos instrument, 1991. *Adv. Space Res.*, **11**, 237-242.
- Bertaux J. L. Summary of GOMOS validations presented at ACVE-2 and recommendations, in: Proceedings of Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2), 2004. *ACVE-2*, 3-7.
- Bevilacqua R. M., D. L. Kriebel, T. A. Pauls, C. P. Aellig, D. E. Siskind, M. Daehler, J. J. Olivero, S. E. Puliafito, G. K. Hartmann, N. Kämpfer, A. Berg, and C. L. Croskey, MAS measurements of the latitudinal distribution of water vapor and ozone in the mesosphere and lower thermosphere, 1996. *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 2317-2320.
- Boer y Yu, Climate sensitivity and responses, 2003. *Climate Dynamics*, **20**, 415-429 .
- BOMEM Inc., Quebec, Canada, MIPAS Michelson Interferometer for Passive Atmosphere Sounding, POEM Phase B, Determination of Instrumental Line Shape and Spectral Characteristics in the Performance Model, 1992. *MIP-BM-TN-62120-0005*.
- BOMEM Inc., MIPAS In-flight Spectral Calibration and ILS retrieval, June 1997. *MIP-BM-TN-62120-0005*, Issue 2A.
- Brasseur, G. P. y S. Solomon, *Aeronomy of the middle atmosphere*, 1986. *Publishing*

company, Dordrecht, 2nd edition.

- Brasseur, G. P. y col., *Atmospheric Chemistry and global change*. Oxford University Press, 1999. *Oxford University Press*, , .
- Brewer, A.W., Evidence for a world circulation provided by the measurements of helium and water vapour distribution in the stratosphere, 1949. *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.*, **75**, 351-363.
- Briffa, K. R.; P. D. Jones, F. H. Schweingruber, y T. J. Osborn, Influence of volcanic eruptions on Northern Hemisphere summer temperature over the past 600 years, 1998. *Nature*, **393 (6684)**, 450-455.
- Burrows J. P., A. Richter, A. Dehn, B. Deters, S. Himmelmann, S. Voigt y J. Orphal, Atmospheric remote sensing reference data from GOME-2. Temperature-Dependent absorption cross sections of O₃ in the 231–794 nm range, 1999. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **61**, 509–517.
- Callis, L. B., y col., Stratospheric photochemical studies using Nimbus 7 data. I Ozone photochemistry. II Development of inferred trace species distribution, 1986 *J. Geophys. Res.* , **9**, 1153-1197.
- Callis, L. B., y M. Natarajan, The Antarctic ozone minimum: Relationship to odd nitrogen, odd chlorine, the final warming, and the 11-year solar-cycle, 1986. *J. Geophys. Res.* , **91**, 771-796.
- Carver, J. H., Horton, B. H., and Burger, F. G., Rocket determination of the night ozone distribution and the lunar ultraviolet flux, 1967. *Space Research*, **VII**, 1020.
- Carver, J. H., Horton, B. H., O'Brien, R. S. and Rofe, B., Ozone determination by lunar rocket photometry, 1972. *Planet Space Sci.*, **20**, 217.
- Chapman, S., A theory of upper atmosphere ozone, 1930. *Mem. R. Meteorol. Soc.*, **3**, 103-125.
- Cicerone R.J, Halogens in the Atmosphere, 1981. *Rev. Geophys. and Space Phys.*, **19**, 123-139.
- Clough SA. The water vapour continuum and its role in remote sensing. In: Optical remote sensing of the atmosphere. *OSA Technical Digest series*. Washington

DC: Optical Society of America, **2**, 76-8.

- Cousin, C., R. Le Doucen, C. Boulet, and A. Henry, Temperature dependence of the absorption in the region beyond the 4.3 μm band head of CO₂. 2: N₂ and O₂ broadening, 1985. *Appl. Opt.*, **24**, 3899–3907.
- Crutzen, P. J., The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content, 1970. *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **96**, 320.
- Crutzen, P. J. y F. Arnold, Nitric-acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere: A major cause of the spring ozone hole, 1986. *Nature*, **324**, 651-655.
- Curtis AR. The computation of radiative heating rates in the atmosphere, 1956. *Proc. R. Soc. London*, **A**, 236-156-9.
- Del Negro, L. A., D. W. Fahey, S. G. Donnelly, R. S. Gao, E. R. Keim, R. C. Wamsley, E. L. Woodbridge, J. E. Dye, D. Baumgardner, B. W. Gandrud, J. C. Wilson, H. H. Jonsson, M. Loewenstein, J. R. Podolske, C. R. Webster, R. D. May, D. R. Worsnop, W. Tabazadeh, M. A. Tolbert, K. K. Kelly, y K. R. Chen, Evaluating the role of NAT, NAD, and liquid H₂SO₄/H₂O/HNO₃ solutions in Antarctic polar stratospheric cloud aerosol: Observations and implications, 1997. *J. Geophys. Res.*, **102**, 13255-13282..
- DeMore, W. B., S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, and M. J. Molina, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, 1997. *JPL Publication*, **97-4**.
- Doyennette, L., J. Menard, F. Menard-Bourcin, Coriolis assisted intermode vibrational energy transfer in O₃-M gas mixtures (M=O₂, N₂, Ar) from infrared double-resonance measurements, 1990. *Chem. Phys. Lett.*, **170**, 197..
- Dunkerton, T. J., The role of gravity waves in the quasi-biennial oscillation, 1997. *J. Geophys. Res.*, **102**, 26053-26076.
- Echle G. y col., Optimized spectral microwindows for data analysis of the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding on the Environmental Satellite, 2000. *Applied Optics*, **39**, 5531-5540.
- Endo, H., K. Glanzer y J. Troe, Shock wave study of collisional energy transfer in the

- dissociation of NO₂, ClNO, O₃ and N₂O, 1979. *J. Phys. Chem.*, **83**, 2083-2090.
- Etheridge, D. M., L. P. Steele, R. J. Francey, y R. L. Langeufelds, Atmospheric methane between 1000 A.D. and present: Evidence of anthropogenic emissions and climate variability, 1998. *J. Geos. Res.-Atmos.*, **103**, 15979-15993.
- Evans, W. F. j., and Llewellyn, E. J., Molecular oxygen emission in the airglow, 1970. *Annis. Geophys.*, **26**, 167.
- Evans, W. F. j., and Llewellyn, E. J., Measurements of mesospheric ozone from observations of the 1-27 μ m band, 1972. *Radio Sci.*, **7**, 45.
- Ewing, G., E., Selection rules for vibrational energy transfer: Vibrational predissociation of Van Der Waals molecules, 1987. *J. Phys. Chem.*, 611-614.
- Farman, J. C., B. G. Gardiner y J. D. Shanklin, Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction, 1985. *Nature*, **315**, 207-10.
- Fesenkov, V. G., A satellite technique for sounding the optical properties of the atmosphere, 1967. *Soviet Astron. AJ.*, **11**, 1.
- Fisher, H., y Oelhaf, H., Remote sensing of vertical profiles of atmospheric trace constituents with MIPAS limb-emission spectrometers, 1996. *Appl. Opt.*, **35**, 2787-2796.
- Flaud, J. M., Perrin, A., Orphal, J., Qingli Kou, Flaud, P.-M., Dutkiewicz, Z. y Piccolo, C., New analysis of the $\nu_5+\nu_9-\nu_9$ hot band of HNO₃, 2003. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **77**, 355-364.
- Flaud, J. M., Piccolo, C., Carli, B., Perrin, A., Coudert, L. H., Teffo, J.-L., y Brown, L. R., Molecular line parameters for the MIPAS (Michelson Interferometer for Passive Atmosphere Sounding) experiment, 2003. *J. Atm. and Oceans Optics*, **16**, 172-182.
- Flaud, J. M., Wagner, G., Birk, M., Camy-Peyret, C., Claveau, C., De Backer-Barilly, M. R., Barbe, A., y Piccolo, C., The ozone absorption around 10 μ m, 2003. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **108**, No. D9, 4269.
- Funke, B. y M.López-Puertas, Nonlocal thermodynamic equilibrium vibrational, rotational, and spin state distribution of NO ($\nu=0,1,2$) under quiescent atmospheric conditions, 2000. *J. Geophys. Res.*, **105**, 4409-4426.

- Funke, B., F.J. Martín-Torres, M.López-Puertas, M. Höpfner, F. Hase, M. Á. López-Valverde, and M. García-Comas, A generic non-LTE population model for MIPAS-ENVISAT data analysis, 2002. *Geophys. Res. Abstracts. Abstracts of the Contributions of the European Geophysical Society, Nice, France, 21-26 April 2002*, **CD-ROM**, 1029-7006.
- García, R. R., A numerical model of the zonally averaged dynamical and chemical structure of the middle atmosphere, 1983. *J. Geophys. Res.*, **88 (C2)**, 1379-1400.
- García, R.R., and S. Solomon. A possible relationship between interannual variability in Antarctic ozone and the quasi-biennial oscillation, 1987. *Geophys. Res. Lett.*, **14**, 848-851.
- García, R.R., F. Stordal, S. Solomon, and J. T. Kiehl, A new numerical model of the middle atmosphere 1, Dynamics and transport of tropospheric source gases, 1992. *J. Geophys. Res.*, **97**, 12,967.
- García, R.R., y S. Solomon. A new numerical model of the middle atmosphere 2. Ozone and related species, 1994. *J. Geophys. Res.*, **99**, 12937-12951.
- Geller M. y S.Smyshlyaev, A model study of total ozone evolution 1979-2000, the role of individual natural and anthropogenic effects, 2002. *Geophysical Research Letters*, **29**, 22, 2048 *Geophys. Res. Lett.*, **29**, 2048.
- Gil-López, S., M. López-Puertas, M. Kaufmann, B. Funke, M. García-Comas M. Koukoulis, N. Glatthor, U. Grabowski, M. Höpfner, G. Stiller, T. von Clarmann, The retrieval of stratospheric and mesospheric O₃ from high resolution MIPAS spectra at 15 and 10 μm, 2005. *Aceptado en Adv. Space Res.*
- Godson WL. The evaluation of infra-red radiative fluxes due to atmospheric water vapour, 1953. *Q. J. Roy Meteorol Soc.*, **79**, 367-79.
- Goody, R. M., Principles of atmospheric physics and chemistry, 1995. *Oxford University Press., New York.*
- Gordiets, B. F., M. N. Markov y L. A. Shelepin, Ir radiation of the upper atmosphere, 1978. *Planet. Space Sci.*, **26**, 933.
- Green, B. D., W. T. Rawlins, y R. M. Nadile, Diurnal variability of vibrationally

- excited mesospheric ozone as observed during the SPIRE mission, 1986. *Chem. Phys. Lett.*, **23**, 457-462.
- Green, G. J., J. Shi y J. R. Barker, Photochemical kinetics of vibrationally excited ozone produced in the 248 nm photolysis of O₂/O₃ mixtures, 2000. *J. Phys. Chem.*, **104**, 6218-6226.
- Groob, J. U., y J. M. Russell III, Technical note: A stratospheric climatology for O₃, H₂O, CH₄, NO_x, HCl and HF derived from HALOE measurements, 2005. *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 2797-2807.
- Grossmann, K. U., H. G. Gruckelmann, D. Offermann, P. Schwabbauer, R. Gyger, K. Kuenzi, G. K. Hartmann, C. A. Barth, R. Thomas, A. F. Chijov, S. P. Perov, V. A. Yushkov, P. Glode,y K. H. Grasnick, Middle atmosphere abundances of water vapor and ozone during MAP/WINE, 1987. *J. Atmos. Terr. Phys.*, **49(7/8)**, 827-841.
- Hampson, J., Chemiluminescent Emission Observed in the Stratosphere and Mesosphere, 1965. *Paris: Presses Universitaires de France*, 393.
- Henderson-Sellers, A., y P. J. Robinson, Contemporary Climatology, 1986. *John Wiley Sons, Inc., New York.*, 439.
- Hochanadel, C. J., J. A. Ghormley, y J. W. Boyle, Vibrationally excited ozone in the pulse radiolysis and flash photolysis of oxygen, 1968. *J. Chem. Phys.*, **48(6)**, 2416-2420.
- Holton, J. R., *An introduction to dynamic meteorology*, 1992. *Academic Press*, New York.
- Holton, J. R., Haynes, P. H., McIntyre, M. E., Douglass, A. R., Rood, R. B., Pfister, L., Stratosphere-troposphere exchange, 1995. *Revs. Geophys.*, **33**, 403-439.
- Houghton, J. T, *Physics of atmospheres*, 1979. University Press, Cambridge, EEUU.
- Houghton, J. T, L. G. M. Fillo, B. A. Callander, N. Harris, A. Kattenberg, y K. Maskell, Climate change 1995: The Science of Climate change, Intergovernmental Panel on Climate change, 1995. *Cambridge University Press*, Cambridge G.B. 572.
- Hunt, B.G., Photochemistry of ozone in a moist atmosphere, 1966. *J. Geophys. Res.*, **71**, 1385-1398.

- Holtan, J. R. y col., *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, 2003. *Amsterdam:Academic Press, Cop.*.
- Joens, J. A., James B. Burkholder, and Edward J. Bair, Vibrational relaxation in ozono recombination, 1982. *J. Chem. Phys.*, **76**, 5902.
- Johnson, F. S., Purcell, J. D., and Tousey, R., Measurements of the vertical distribution of atmospheric ozone from rockets, 1951. *J. Geophys. Res.*, **56**, 583.
- Johnson, F. S., Purcell, J. D., Tousey, R., and Watanave K., Direct measurements of the vertical distribution of atmospheric ozone to 70 km altitude, 1952. *J. Geophys. Res.*, **57**, 157.
- Kaufmann, M., Gusev, O., Grossmann, K. U., Martín-Torres, F. J., Marsch, D. R., Kutepov, A. A., Satellite observations of daytime and nighttime ozone in the mesosphere and lower thermosphere, 2003. *J. Geophys. Res.*, **108 (ACH)**, 9–1.
- Kaufmann, M., S. Gil-López, M. López-Puertas, B. Funke, M. García-Comas, N. Glatthor, U. Grabowski, M. Höpfner, G. P. Stiller, T. von Clarmann, M. E. Koukouli, L. Hoffmann, M. Riese, Vibrationally excited ozone in the middle atmosphere, 2005. Submitido en *Journal of Atmospheric and Solar Terrestrial Physics*.
- Khalil, M. A. K., Decline in Atmospheric carbon monoxide raises questions about its cause, 1995. *Earth in Space*, **Vol. 8, No. 3**.
- Kiefer M., G. Mengistu Tsidu, T. v. Clarmann, H. Fischer, U. Grabowski, F. Hase, M. Höpfner and G. Stiller INFLIC: Inflight Characterization and Validation of MIPAS/Envisat Level-1b Data Products, 2002. *ENVISAT Calibration Review – Proc. of the European Workshop, 9 – 13 September 2002, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, CD-ROM, SP-520*, edited by H. Sawaya-Lacoste, ESA Publications Division, ESTEC, Postbus 299, 2200 AG Noordwijk, The Netherlands, 2002.
- Kleindienst, T., J. R. Locker, y E. J. Blair, Metaestable intermediate in the formation of ozone by recombination, 1980. *J. Photochem.*, **12**, 67-74.
- Krueger, A. J., Rocket measurements of ozone over Hawaii, 1969. *Annis. Geophys.*, **25**, 307.
- Lafferty WJ., Solodov AM, Weber A., Olson WB., Hartmann J-M., Boulet C., Infrared collision-induced absorption by N₂ near 4.3 μm for atmospheric applications: mea-

- surements and empirical modeling, 1996. *Appl. Opt.*, **35(30)**, 5911-7.
- Landau L. y E. Teller, *Phys. Z. Sowjetunion*, 1936. , **10**, 34.
- Levenberg, K., A method for the solution of certain non-linear problems in least squares, 1944. *Quart. Appl. Math.*, **2**, 164-168.
- López-Moreno, J.J., S. Vidal, R. Rodrigo, E. J. Lewellyn, Rocket-borne photometric measurements of O₂ (1 Delta g) green line, and OH Meinel bands in the night glow, 1984. *Annales geophysical (ISSN 0755-0685)*, **2**, Jan-Feb.
- López-Moreno, J.J., R. Rodrigo, F. Moreno, M. López-Puertas, A. Molina, Rocket measurements of O₂ infrared atmospheric system in the nightglow, 1988. *Planetary and Space Science*, **36**, 459-467.
- López-Puertas M. , M. A. López-Valverde y F. W. Taylor, Studies of Solar heating by CO₂ in the Upper Atmosphere Using a Non-LTE Model and Satellite Data, 1990. *Journl of the atmospheric Science*, **47**, 809-823.
- López-Puertas, M., y Taylor, F. W., *Non-LTE radiative transfer in the Atmosphere*, 2001. *Series on Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics*, **Vol. 3** .
- López-Puertas, M., T. von Clarmann, H. Fischer, B. Funke, M. García-Comas, S. Gil-López, N. Glatthor, U. Grabowski, M. Höpfner, M. Kaufmann, S. Kellmann, M. Kiefer, M. Koukouli, A. Linden, M.A. López-Valverde, G. Mengistu Tsidu, M. Milz, T. Steck, G.P. Stiller, D.Y. Wang, Mesospheric and lower thermospheric temperature and CO₂ as measured by MIPAS/ENVISAT *Geophys. Res. Abstracts*, **6**, abstracts of the Contributions of the EGU General Assembly, Nice, France, 25-30 April 2004, **CD-ROM**.
- López-Puertas M. , M. E. Koukouli, B. Funke, S. Gil-López, N. Glatthor, U. Grabowski, G. P. Stiller, T. von Clarmann, Evidence for CH₄ 7.6 um non-local thermodynamic equilibrium emissino in the mesosphere, 2005. *Geophysical Research Letters*, 2005., **32**, 4805.
- L'vova, A. A., Mikirov, A. Y. E. and Poloskov, S. M., Rocket invetigation of the vertical ozone distribution above the level of maximum concentration during the total solar eclipse of February 15, 1961. *Geoman. Aeron*, **4**, 839.
- Madronich, S., and S. Flocke, The role of solar radiation in atmospheric chemistry, 1998.

Handbook of Environmental Chemistry, edited by P. Boule, pp. 1–26, Springer-Verlag, Heidelberg, 1998..

- Machida, T., T. Nazakawa, Y. Fujii, S. Aoke, y O. Watanobe, Increase in atmospheric nitrous oxide concentrations during the last 250 years, 1995. *Geos. Res. Lett.*, **22**, 2921-2924.
- Mahlman, J. D., Andrews, D. G., Hartmann, D. L., Matsuno, T., Murgatroyd, R. G., Transport of trace constituents in the stratosphere, 1984. *In: Dynamics of the Middle Atmosphere; ed. J. Holton, T. Matsuno; Tokyo, Terrapub, Dordrecht, Reidel*, 387-416.
- Mann, M.E., Raymond S. Bradley, y Malcolm K. Hughes, Global scale temperature patterns and climate forcing over the past six centuries, 1998. *Nature*, **392**, 779-787.
- Mann, M.E., y Philip D. Jones, Global surface temperatures over the past two millennia, 2003. *Geophys. Res. Letters*, **30**, No. 15, 1820.
- Manney, G. L., y col. Comparison of satellite ozone observations in coincident air masses in early November 1994, 2001. *J. Geophys. Res.*, **106**, (D9), 9923-9943.
- Manuilova, R. O., y G. M. Shved, The 2.7 and 6.3 μ m H₂O band emissions in the middle atmosphere, 1985. *J. Atmos. Terr. Phys.*, **48**, 729-748.
- Manuilova, R. O., O. A. Gusev, A. A. Kutepov, T. von Clarmann, H. Oelhaf, G. P. Stiller, A. Wegner, M. López-Puertas, F. J. Martín-Torres, G. Zaragoza y J. M. Flaud, Modelling of non-LTE limb spectra of i.r. ozone bands for the MIPAS space experiment, 1998. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **59**, 405–422.
- Marland, G. R., R. J. Andres, T. A. Bode, C. Johnson y A. Brenkert, Global, regional and national CO₂ emissions estimates from fossil fuel burning, cement production, and gas flaring, 1999. *CDIAC*.
- Marquardt, D. W., An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters, 1963. *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, **11** (2), 431–441.
- Marsh y col., The existence of a tertiary ozone maximum in the high-latitude middle mesosphere, 2001. *J. Geophys. Res.*, **28**, 4531.
- McElroy, M. B., R. J. Salawitch, S. C. Wofsy, y J. A. Logan, Reductions of Antarctic

- ozone due to synergistic interactions of chlorine and bromine, 1986. *Nature*, **321**, 759-762.
- McElroy, M. B., R. J. Salawitch, y S. C. Wofsy, Antarctic O₃: Chemical mechanisms for the spring decrease, 1986. *Geophys. Res. Lett.*, **13**, 1296-1299.
- McIntyre, M. E., How far have we come in understanding the dynamics of the middle atmosphere?, 1999. *Proc. 14th ESA Symp. on European Rocket and Balloon Programmes and Related Res.*, (Europ. Space Agency SP-437, Sept. 1999), ed. B. Kaldeich-Schürmann; Noordwijk, European Space Agency, 581-590.
- Meijer, Y. J., Swart, D. P. J., Allaart, M., Andersen, S. B., Bodeker, G., Boyd, Braathena, G., Calisessa, Y., Calude, H., Dorokhov, V., von der Gathen, P., Gil, M., Godin-Beekmann, S., Goutail, F., Hansen, G., Karpetchko, A., Keckhut, P., Kerlder, H. M., Koelmeijer, R., Kois, B., Koopman, R. M., Lambert, J.-C., Leblanc, T., Visconti, G., Yela, M., Pole to pole validation of ENVISAT-GOMOS ozone profiles using data from ground based and balloon-sonde measurements, 2004. *J. chem. Res.*, **109 (D23)**, art. no. D23305.
- Menard-Bourcin, F., L. Doyennette, J. Menard, Vibrational relaxation of ozone in O₃-O₂ and O₃-N₂ gas mixtures from infrared double-resonance measurements, 1991. *J. Chem. Phys.*, **94**, 1875.
- Ménard y col. Vibrational relaxation of ozone in O₃ - O₂ and O₃ - N₂ gas mixtures from infrared double-resonance measurements in the 200-300 K temperature range, 1992. *J. chem. Phys.*, **96**, 5773-5780.
- Menard-Bourcin, F., L. Doyennette, J. Menard, Vibrational energy transfers in ozone excited into the 101 state from double-resonance measurements, 1994. *J. Chem. Phys.*, **101**, 8636.
- Ménard-Bourcin, F., Boursier, C., Doyennette, L., Menard, J., Vibrational energy transfer in ozone excited to the (101) state: Double-resonance measurements and semiclassical calculations in the 200-300 K temperature range, 1996. *J. chem. Phys.*, **100**, 15015.
- Migeotte, M. V., Spectroscopic evidence of Methane in the Earth's atmosphere, 1948. *Physical Review*, **73**, 519-520.

- Mlynczak, M.G., and S. Roland Drayson, Calculation of Infrared Limb Emission by Ozone in the Terrestrial Middle Atmosphere 1. Source Functions, 1990. *J. Geophys. Res.*, **95**, 16497–16511.
- Mlynczak, M.G., and S. Roland Drayson, Calculation of Infrared Limb Emission by Ozone in the Terrestrial Middle Atmosphere 2. Emission Calculations, 1990. *J. Geophys. Res.*, **95**, 16513–16521.
- Mlynczak, M.G., and D.K. Zhou, Kinetic and spectroscopic requirements for the measurement of mesospheric ozone at 9.6 μm under non-LTE conditions, 1998. *J. Geophys. Res.*, **25**, 639–642.
- Molina, M. J., y F. S. Rowland, Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone, 1974. *Natura*, **249**, 810.
- Nachtway, D. S. y R. D. Rundel, Ozone change: biological effects, 1982. *Stratospheric ozone and man*, vol. **2**, ed. F.A. Bower and R. B. Ward, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Nagata, T., Tohmatsu, T. and Tsuruta, H, Observations of mesospheric ozone density in Japan, 1967. *Space Research*, **VII**, 639.
- Nett, H., G. Perron, M. Sanchez, A. Burgess, and P. Mosner, MIPAS in-flight calibration and processor verification, 2002. *ENVISAT Calibration Review – Proc. of the European Workshop, 9 – 13 September 2002, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, CD-ROM, SP-520*, edited by H. Sawaya-Lacoste, ESA Publications Division, ESTEC, Postbus 299, 2200 AG Noordwijk, The Netherlands, 2002.
- Offerman D., K. U. Grossmann, p. Barthol, P. Knieling, M. Riese, and R. Trant, Cryogenic infrared Spectrometers and Telescopes for the Atmosphere (CRISTA) experiment and middle atmosphere variability, 1999. *J. Geophys. Res.*, **104**, 16311-16325.
- OMI, Ozone Monitoring Instrument, <http://www.knmi.nl/omi/research/science/>.
- Picket, H. M., D. B. Peterson, and J. S. Margolis, Absolute absorption of ozone in the Midinfrared, 1992. *J. Geophys. Res.*, **97**, 20787-20793.
- Picone, J., A. Hedin, D. Drob, and A. Aikin, NRLMSISE-00 empirical model of the atmosphere: Statistical comparisons and scientific issues, 2002. *J. Geophys. Res.*,

107 (A12), 1468, doi:10.1029/2002JA009, 430.

- Poloskov, S. M., L'vova, A. A. and Mikirov, A. E., Rocket measurements of ozone profiles above the level of maximum concentration, 1966. *Space Research*, **VII**, 6425.
- Randall, C. E., y col., Validation of POAM III ozone: comparisons with ozonesonde and satellite data, 2003. *J. Geophys. Res.*, **108**, (D12), 4367.
- Raspolini P., C. Bellotti, A. Burgess, B. Carli, M. Carlotti, S. Ceccherini, B. M. Dinelli, A. Dudhia, J-M. Flaud, B. Funke, M. Höpfner, M. López-Puertas, V. Payne, C. Piccolo, J. J. Remedios, M. Ridolfi, R. Spang, MIPAS Level 2 Operational Analysis with ORM Code, 2005. *En preparación*.
- Rawcliffe, R. D., and Elliot, D. D., Latitude measurements of ozone at high altitude deduced from a satellite measurement of the earth's radiance at 2840 Å, 1966. *J. Geophys. Res.*, **71**, 5077.
- Rawlins, W. T., G. E. Caledonia, y J. P. Kennealy, Observation of spectrally resolved infrared chemiluminescence from vibrationally excited O₃(v₃), 1981. *J. Geophys. Res.*, **86**, 5247-5252.
- Rawlins, W. T., Chemistry of vibrationally excited ozone in the upper atmosphere, 1985. *J. Geophys. Res.*, **90**, 5202-5208.
- Rawlins, W. T., Armstrong, R. A., Dynamics of vibrationally excited ozone formed by three-body recombination. I. Spectroscopy, 1987. *J. chem. Phys.*, **90**, 12283.
- Rawlins, W. T., Caledonia, G. E., Armstrong, R. A., Dynamics of vibrationally excited ozone formed by three-body recombination. II. Kinetics and mechanism, 1987. *J. chem. Phys.*, **87**, 5209.
- Rawlins, W. T., A. M. Woodward, and D. R. Smith, Aeronomy of infrared ozone fluorescence measured during an aurora by the SPIRIT 1 rocket-borne interferometer, 1993. *J. chem. Phys.*, **98**, 3677-3691.
- Reed, R. J., W. J. Campbell, L. A. Rasmussen, y D. G. Rodgers, Evidence of downward-propagating annual wind reversal in the equatorial stratosphere, 1961. *J. Geophys. Res.*, **66**, 813-818.
- Reed, E. I., A night measurements of mesospheric ozone by observations of ultraviolet

- airglow, 1968. *J. Geophys. Res.*, **73**, 2951.
- Remedios, J. J., Extreme Atmospheric Constituent Profiles for MIPAS, 1999. *Proceedings of the European symposium on atmospheric measurements from space*, ESTEC, Netherlands, 20-22, **Vol. 2**, 779-783.
- Ridolfi M., Characterisation of MIPAS Line of Sight (LOS) pointing error, 2005. *TN contract ESA ESRIN*, **no. 17580**.
- Rind D., J. Lerner y C. McLinden, Changes in tracer distributions in the doubled CO₂ climate, 2001. *J. Geophys. Res.*, **106**, 28061–28079.
- Rodgers, C.D., *Inverse methods for atmospheric sounding: Theory and practice*, 2000. *Series on Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics*, **Vol-2** .
- Rodgers, C. D., Connor, B. J, Intercomparison of remote sounding instruments, 2003. *J. Gaophys. Res.*, **108**, D3.
- Roelofs, G. J., y J. Ielievel, Model study of the influence of cross-tropopause O₃ transports on tropospheric O₃ levels, 1997. *Tellus*, **49B**, 38–55 .
- Rose K y G. Brasseur, A three-dimensional model of chemistry active trace species in the middle atmosphere during disturbed winter conditions, 1989. *J. Geophys. Res.*, **94**, 16387–16403.
- Rosen, D. I., and T. A. Cool, Vibrational deactivation of O₃ molecules in gas mixtures, 1975. *J. Chem. Phys.*, **62**, 466.
- Rothman , L., Barbe, A., Benner, D., Brown, L., Camy-Peyret, C., Carleer, M., Cahnce, K., Clerbaux, C., Dana, V., Fayt, A., Flaud, J.M., Gamache, R., Goldman, A., Jacquemart, D., Jucks, K., Lafferty, W., Mandin, J. Y., Massie, S., Nemtchinov, V., Newnham, D., Perrin, A., Rinsland, C., Schroeder, J., smith, K., Smith, m., Tang, K., Toth, R., Auwera, J. V., Varanasi, P., Yoshino, K., The HITRAN molecular spectroscopic database: Edition of 2000 including updates of 2001, 2003. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **82**, 5.
- Russell, J. M. III, L. L. Gordley, J. H. Park, S. R. Drayson, D. H. R. J. Cicerone, A. F. Tuck, J. E. Frederick, J. E. Harries, and P. Crutzen: The Halogen Occultation Experiment, 1993. *J. Geophys. Res.*, **98**, 10777-10797.
- Schoeberl, M. R., L. R. Lait, P. A. Newman, J. E. Rosenfield, The structure of polar

- vortex, 1992. *J. Geos. Res.*, **97**, 7859-7882.
- Schwartz R. N., Z. I. Slawsky, y K. F. Herzfeld, 1952. *J. Chem. Phys.*, **20**, 1591.
- SCOUT-03, Stratospheric Climate Links with EMphasis on the Upper Troposphere and Lower Stratosphere (SCOUT-03), <http://www.ozone-sec.ch.cam.ac.uk/scout-03>, 2006.
- Siskind, D. E., On the coupling between middle and upper atmospheric odd nitrogen, 2000. *Atmospheric Science Across the Stratopause, Geophys. Monogr. Ser.*, **123**, 101-116, AGU, Washington, D. C.
- Schnadt, C., M. Dameris, M. Ponater, R. Hein, V. Grewe y B. Steil, Interaction of atmospheric chemistry and climate and its impact on stratospheric ozone, 2002. *Clim. Dyn.*, **18**, 501-517.
- Solomon, S., J. T. Kiehl, B. J. Kerridge, E. E. Remsberg, y J. M. Russell III , Evidence for Nonlocal Thermodynamic Equilibrium in the ν_3 Mode of Mesospheric Ozone, 1986. *Journal of Geophys. Res.*, **91**, 9865-9876.
- Solomon, S. y col., On the depletion of Antarctic ozone, 1986. *Nature*, **321**, 755-758.
- Solomon, S., Kiehl, J. T., Garcia, R. R., Grose, W., Tracer transport by the diabatic circulation deduced from satellite observations, 1986. *J. Atmos. Sci.*, **43**, 1603-1617.
- Solomon, S., Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history, 1999. *Reviews of Geophysics.*, **37**, 275-316.
- Stair, A. T., Jr, R. Sharma, R. M. Nadile, D. J. Baker, C. L. Wyatt and K. D. Barker, Altitude profiles of infrared radiance of O_3 ($9.6 \mu\text{m}$) and CO_2 ($15 \mu\text{m}$), 1974. *Geophys. Res. Lett.*, **1**, 117-118.
- Stair, A. T. Jr, J. C. Ulwick, K. D. Baker y, D. J. Baker, Rocket-borne observations of atmospheric infrared emissions in the auroral region, 1975. *Atmospheres of Earth and the Planets*, p. 335. D. Reidel Dordrecht.
- Stair, A. T. Jr, J. Pritchard, I. Coleman, W. Williamson, J. Rogers y, T. Rawlins, Rocket-borne cryogenic ($10\mu\text{m}$) high-resolution interferometer spectrometer flight HIRIS: auroral and atmospheric IR emission spectra, 1983. *Appl. Optics*, **22**, 1056.

- Stair, A. T., Jr, R. Sharma, R. M. Nadile, D. J. Baker and W. F. Grieder, Observations of limb radiance with cyogenic spectral infrared rocket experiment (SPIRE), 1985. *J. Geophys. Res.*, **90**, 9763-9775.
- Stainforth D.A., y col., Uncertainty in predictions of the climate response to rising levels of greenhouse gases, 2005. *Nature*, **433**, 403-406.
- Steck, T., Methods for determining regularization for atmospheric retrieval problems, 2002. *Appl. Opt.*, **41**, (9), 1788-1797.
- Stiller, G. P., The Karlsruhe Optimized and precise Radiative Transfer Algorithm (KOPRA), 2001. *FZKA 6487, Forsch. Karlsruhe, Germany*.
- Storlaski R. S., y R. J. Cicerone, Stratospheric Chlorine: A possible sink for ozone, 1974. *Canadian Journal of Chemistry*, **52**, (9), 1610.
- Schwartz, R. N, Z. I. Slawsky, K. F. Herzfeld, Calculation of vibrational relaxation times in gases, 1952. *Journal of Chemical Physics*, **10**, 1591.
- Thibault F., Menoux V., Le Doucen R., Rosenmann L., Hartmann J-M, BOulet C., Infrared collision-induced absorption by O₂ near 6.4 μm for atmospheric applications: measurements and empirical modeling *Appl. opt.*, **36(3)**, 563-7.
- Thomas, R. J., Atomic hydrogen and atomic oxygen density in the mesopause region: Global and seasonal variations deduced from solar mesosphere explorer near-infrared emissions, 1990. *J. Geophys. Res.* **95**,16,457-16,476, 1990.
- Tardy, D., C., y B. S. Rabinovitch, Intermolecular vibrational energy transfer in thermal unimolecular systems, 1977. *Chem. Rev.*, **77**, 369-408.
- Tobin, D. C., F. A. Best, P. D. Brown, S. A. Clough, R. G. Dedeker, R. G. Ellingson, R., K. Garcia, H. B. Howell, R. O. Knuteson, E., J. Mlawer, H. E. Revercomb, J. F. Short, F. W. van Delst, V. P. Walden, Downwelling spectral radiance observations at the SHEBA ice station: Water vapor continuum measurements from 17 to 26 micrometer, 1998. *J. Geophys. Res.*, **104**, 2081-2092.
- Toon O. B. y R. P. Turco, Polar stratospheric clouds and ozone depletion, 1991. *Sci. Amer.*, **264**, 69-71.
- TOMS, Total Ozne Mapping Spectrometer (TOMS), <http://toms.gsfc.nasa.gov/>
- Troe, J., Theory of thermal unimolecular reactions at low pressures. I. Solutions of the

- master equation, 1978. *Journal of Chemical Physics*, **66**, 4745-4757.
- Troe, J., Collisional deactivation of vibrationally highly excited polyatomic molecules. I. Theoretical analysis, 1982. *Journal of Chemical Physics*, **77(7)**, 3485-3492.
- Tung, K.K., y J.M. Rodriguez., Are Antarctic ozone variations a manifestation of dynamics or chemistry?, 1986. *Nature*, **322**, 811-814.
- Upschulte, B., L., Green, B., D., Blumberg, W. A. M., Lipson, S. J., Vibrational relaxation and radiative transfer codes under non-local thermodynamic equilibrium conditions, 1994. *Journal of Chemical Physics*, **98**, 2328.
- Ulwick, J. C., K. D. Baker, A. T. Jr. Stair, W. Frings, R. Henning, K. U. Grossman y E. R. Hegblom, 1985. *J. atmos. terr. Phys.*, **47**, 123.
- Van Allen, J. A. and Hopfield, J. J., Preliminary report on atmospheric ozone measurements from rockets, 1952. *Mem. Soc. R. Sci.*, **12**, 179.
- Venkateswaran, S.V., Moore, j. G., and Krueger, A. J., Determination of the distribution of ozone by satellite photometry, 1975. *J. Geophys. Res.*, **66**, 1751.
- Verronen P. T., E. Kyrölä, J. Tamminen, B. Funke, S. Gil-López, M. Kaufmann, M. López-Puertas, T. v. Clarmann, G. P. Stiller, U. Grabowki y M. Höpner, A comparison of night-time GOMOS and MIPAS ozone profiles in the stratosphere and mesosphere, 2005. *Adv. Space. Res.*, aceptado.
- Veryad R. G., y R. A. Ebdon, Fluctuations in tropical stratospheric winds, 1961. *meteorol. Mag.*, **90**, 125-143.
- von Clarmann, T., and G. Echle, Selection of optimized microwindows for atmospheric spectroscopy, 1998. *Appl. Opt.*, **37(33)**, 7661-7669.
- von Clarmann, T., A. Dudhia, D. P. Edwards, B. Funke, M. Höpfner, B. Kerridge, V. Kostov, A. Linden, M. López-Puertas, T. Timofeyev, Intercomparison of radiative transfer codes under non-local thermodynamic equilibrium conditions, 2002. *J. Geophys. Res.*, **107**, ACH 12-1.
- von Clarmann, T., N. Glatthor, U. Grabowski, M. Höpfner, S. Kellmann, M. Kiefer, A. Linden, G. Mengistu Tsidu, M. Milz, T. Steck, G. P. Stiller, D. Y. Wang, H. Fischer, B. Funke, S. Gil-López y M. López-Puertas, Retrieval of temperature and tangent altitude pointing from limb emission spectra recorded from space by the

- Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS), 2003. *J. Geophys. Res.*, **108**, 4736.
- von Clarmann, T. y col., *MIPAS interactive semi-operational level-2 data processing*. In W. L. Smith and Yu. M. Timofeyev, editors, *IRS 2000: Current Problems in Atmospheric Radiation*, 2001. *Deepak Publishing, Hampton, Va, USA*, **A**, 785-788.
- von Rosenberg, C. W., Trainor, D. W., Observations of vibrationally excited O₃ formed by recombination, 1973. *Journal of Chemical Physics*, **59**, 2142.
- von Rosenberg, C. W., Trainor, D. W., Vibrational excitation of ozone formed by recombination, 1973. *Journal of Chemical Physics*, **61**, 2442.
- von Rosenberg, C. W., Trainor, D. W., Excitation of ozone formed by recombination, 1975. *Journal of Chemical Physics*, **63**, 5348.
- Wang, D. Y., G. P. Stiller, T. von Clarmann, H. Fischer, N. Glatthor, U. Grabowski, M. Höpfner, S. Kellmann, M. Kiefer, A. Linden, G. Mengistu Tsidu, M. Milz, T. Steck, S. Wohnsiedler, M. López-Puertas, B. Funke, S. Gil-López, M. Kaufmann, M. L. Koukouli, D. Murtagh, N. Lautié, C. Jiménez, A. Jones, P. Eriksson, J. Urban, J. de La Noë, É. Le Flochmoën, É. Dupuy, P. Ricaud, M. Olberg, U. Frisk, J. Russell III, E. Remsberg, Comparisons of MIPAS/ENVISAT ozone profiles with SMR/ODIN and HALO/UARS observations, 2005. *Adv. Space Res.*, **36**, 927-931.
- Weeks, L. H., and Smith, L. G., A rocket measurement of ozone near sunrise, 1968. *Planet. Space. Sci.*, **16**, 1189.
- West, G. A., y col. The influence of reactant vibrational excitation on the O(³P)+O₃ bimolecular reaction rate, 1976. *Chemical Geophys Letters*, **56**, 488-491.
- West, G. A., Jr., R. E. W., Flynn, G. W., The influence of reactant vibrational excitation on the O(³P)+O₃ bimolecular reaction rate, 1978. *Chem. Phys. Lett*, **56**, 429-433.
- World Meteorological Organization (WMO), Scientific assessment of ozone depletion: 2002, Global Ozone research and Monitoring Project*, 2003. **Report, No. 47**, Geneva, Switzerland.
- Wofsy S. C., y M. B. McElroy, HO_x, NO_x, and ClO_x: Their Role in Atmospheric

- Photochemistry, 1974 *Canadian Journal of Chemistry*, **52**, 1582.
- Yamamoto H., Radiative transfer of atomic and molecular resonant emissions in the upper atmosphere 11. The $9.6\mu\text{m}$ emission of atmospheric ozone, 1977. *J. Geomagn. Geoelect.*, **29**, 153.
- Zhou D. K., M. G. Mlynczak, G. E. Bingham, j. O. Wise, and R. M. Nadile, CIRRIS-1A limb spectral measurements of mesospheric $9.6\mu\text{m}$ airglow and ozone, 1998. *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 643-646.
- Zeninari, V. A., B. A. Tikhomirov, Y. N. Ponomarev, D. Courtois, Photoacoustic measurements of the vibrational relaxation of the selectively excited ozone (v_3) molecule in pure ozone and its binary mixtures with O_2 , N_2 , and noble gases, 2000. *J. of Chemical Phys.*, **112**, 1835.

Apéndice A

Bandas vibracionales del O₃

Tabla A.1: Principales bandas vibracionales del O₃.

Banda	Nivel superior	Nivel inferior	$\tilde{\nu}_0, \text{cm}^{-1}$	A, s^{-1}	Banda	Nivel superior	Nivel inferior	$\tilde{\nu}_0, \text{cm}^{-1}$	A, s^{-1}
1	053	213	563.810	1.160	31	043	033	634.286	0.233
2	223	142	568.843	0.466	32	033	023	634.286	0.699
3	241	024	568.844	0.699	33	302	221	634.287	0.699
4	115	105	578.912	0.233	34	053	043	639.320	0.233
5	016	006	583.946	0.233	35	250	240	639.320	0.233
6	223	213	594.014	0.233	36	411	123	639.320	0.932
7	250	005	598.041	0.233	37	500	141	639.321	1.160
8	251	170	599.048	1.160	38	113	103	640.327	0.233
9	260	114	599.048	1.400	39	123	113	641.837	0.233
10	044	034	599.048	0.233	40	023	013	642.240	0.466
11	015	005	603.075	0.233	41	133	123	644.354	0.233
12	034	024	604.082	0.233	42	142	203	644.355	0.233
13	007	133	609.116	0.233	43	212	202	646.871	0.233
14	303	222	614.150	0.699	44	105	061	649.388	1.630
15	232	222	619.184	0.233	45	340	330	649.388	0.233
16	213	203	619.184	0.233	46	152	142	649.388	0.233
17	401	113	621.701	0.466	47	322	071	649.388	0.466
18	114	104	624.218	0.233	48	240	230	649.388	0.932
19	260	250	624.218	0.233	49	430	420	649.389	0.699
20	080	104	624.218	0.233	50	013	003	650.995	0.233
21	025	015	624.218	0.233	51	241	231	654.422	0.233
22	024	014	624.722	0.466	52	251	241	654.422	0.233
23	025	250	629.252	0.466	53	322	312	654.422	0.233
24	014	004	632.776	0.233	54	340	401	654.422	0.699
25	222	212	633.783	0.466	55	312	302	654.422	0.233
26	510	151	634.286	0.233	56	420	410	654.422	0.466
27	071	231	634.286	0.233	57	132	122	654.423	0.699
28	044	241	634.286	0.932	58	122	112	655.429	0.466
29	124	080	634.286	0.466	59	112	102	655.566	0.233
30	124	114	634.286	0.233	60	034	160	659.456	1.630
61	330	320	659.456	0.233	106	211	130	683.015	1.290
62	411	401	659.456	0.233	107	011	001	684.438	0.233
63	232	052	659.456	1.400	108	070	060	684.625	1.630
64	042	032	659.456	0.932	109	331	321	684.626	0.699

Tabla A.1: Principales bandas vibracionales del O_3 (continuación).

Banda	Nivel superior	Nivel inferior	$\tilde{\nu}_0, \text{cm}^{-1}$	A, s^{-1}	Banda	Nivel superior	Nivel inferior	$\tilde{\nu}_0, \text{cm}^{-1}$	A, s^{-1}
65	510	500	659.456	0.233	110	080	070	684.627	0.233
66	142	132	659.456	0.233	111	210	200	685.024	0.233
67	231	221	659.457	0.233	112	050	040	689.660	1.160
68	140	201	659.579	0.268	113	161	500	689.660	1.400
69	221	211	661.067	0.466	114	180	034	689.661	1.860
70	311	301	661.470	0.233	115	060	050	689.661	1.400
71	022	012	661.787	0.466	116	120	110	690.314	0.466
72	211	201	663.002	0.233	117	110	100	693.125	0.233
73	320	310	663.484	0.466	118	040	030	694.695	0.932
74	410	400	663.987	0.233	119	030	020	694.878	0.699
75	161	151	664.490	0.233	120	020	010	698.342	0.466
76	062	052	664.490	0.233	121	090	015	699.728	2.100
77	032	022	664.490	0.699	122	081	105	699.729	1.860
78	114	240	664.490	1.160	123	010	000	700.931	0.233
79	015	070	664.491	1.860	124	213	033	709.796	0.932
80	151	141	664.491	0.233	125	170	302	734.966	0.932
81	052	042	664.491	1.160	126	152	043	750.069	1.160
82	230	220	664.491	0.699	127	062	330	755.103	0.233
83	012	002	668.216	0.233	128	044	213	775.239	44.300
84	310	300	669.020	0.233	129	204	231	790.340	33.300
85	141	131	669.524	0.932	130	007	006	795.374	77.600
86	081	071	669.525	0.233	131	043	141	810.477	22.200
87	180	170	669.525	0.233	132	115	114	815.511	11.600
88	131	121	670.380	0.699	133	115	080	815.511	55.400
89	121	111	672.275	0.466	134	016	015	825.579	11.600
90	321	311	672.545	0.466	135	016	250	830.613	66.500
91	220	210	672.872	0.466	136	115	015	835.647	0.482
92	111	101	674.455	0.233	137	115	250	840.681	0.482
93	123	320	674.558	0.699	138	006	005	844.708	66.500
94	160	150	674.558	1.400	139	007	142	845.714	44.300
95	061	051	674.559	1.400	140	006	104	845.715	66.500
96	140	130	679.592	0.932	141	501	151	850.749	11.100
97	090	080	679.592	0.233	142	241	033	850.749	44.300
98	071	061	679.592	0.233	143	044	043	850.749	11.600
99	051	041	679.592	1.160	144	240	103	854.273	28.400
100	041	031	679.592	0.932	145	105	005	859.810	0.482
101	170	160	679.592	0.233	146	223	222	860.816	33.300
102	150	140	679.593	1.160	147	105	104	860.817	11.600
103	130	120	679.821	0.699	148	232	231	865.851	11.600
104	021	011	681.413	0.466	149	053	052	870.884	33.300
105	031	021	682.952	0.699	150	124	123	870.885	11.600
151	501	500	875.919	11.600	196	132	131	921.226	22.200
152	080	113	878.436	44.300	197	105	070	921.226	11.100
153	114	113	878.436	11.600	198	142	212	925.756	33.300
154	133	203	880.953	44.300	199	161	160	926.259	11.100
155	250	014	881.457	55.400	200	052	051	926.260	22.200
156	312	005	884.980	0.482	201	203	202	928.272	33.300
157	340	132	885.986	33.300	202	311	310	932.300	11.100
158	312	104	885.987	55.400	203	212	211	933.408	22.200

Tabla A.1: Principales bandas vibracionales del O₃ (continuación).

Banda	Nivel superior	Nivel inferior	$\tilde{\nu}_0$, cm ⁻¹	A, s ⁻¹	Banda	Nivel superior	Nivel inferior	$\tilde{\nu}_0$, cm ⁻¹	A, s ⁻¹
159	322	321	885.987	22.200	204	014	013	933.709	44.300
160	401	122	885.987	33.300	205	103	102	934.954	33.300
161	303	302	885.987	22.200	206	260	160	936.327	0.964
162	034	033	885.987	11.600	207	151	150	936.327	11.600
163	025	024	885.987	55.400	208	231	301	936.328	22.200
164	015	014	886.491	11.600	209	081	080	936.328	11.600
165	124	401	891.021	44.300	210	122	121	937.183	22.200
166	104	103	894.545	44.300	211	301	300	939.850	11.100
167	133	132	896.054	11.600	212	042	041	941.361	22.200
168	204	203	896.055	1.450	213	251	114	941.361	11.100
169	043	042	896.055	0.482	214	401	023	941.361	0.482
170	152	151	896.055	11.600	215	321	320	941.361	11.100
171	213	212	900.585	11.600	216	231	230	946.395	11.600
172	402	330	901.089	22.200	217	202	201	949.539	22.200
173	312	311	904.110	11.600	218	023	022	951.429	33.300
174	402	401	906.123	11.600	219	221	220	951.429	11.100
175	411	410	906.123	11.600	220	241	240	951.429	11.600
176	123	122	906.123	11.600	221	141	140	951.429	11.100
177	222	221	906.124	22.200	222	331	123	951.429	11.100
178	114	014	906.627	0.482	223	071	070	951.430	11.600
179	080	014	906.627	0.482	224	004	003	951.928	44.300
180	071	311	909.144	22.200	225	112	111	954.029	22.200
181	401	400	910.654	11.600	226	061	060	956.463	11.100
182	232	061	911.157	22.200	227	081	015	956.464	11.100
183	500	150	911.157	11.100	228	140	210	959.811	7.900
184	142	141	911.158	11.600	229	131	130	961.497	11.100
185	302	301	911.158	11.600	230	340	033	961.497	0.482
186	104	004	915.185	0.482	231	123	023	961.497	0.482
187	330	400	915.688	11.100	232	032	031	961.497	22.200
188	124	024	916.191	0.482	233	113	013	961.900	0.482
189	024	023	916.191	44.300	234	211	210	963.234	11.100
190	062	061	916.191	11.600	235	331	330	966.531	11.600
191	005	004	916.192	55.400	236	251	250	966.531	11.600
192	113	112	919.715	33.300	237	303	203	966.532	0.482
193	152	500	921.225	22.200	238	121	120	970.938	11.100
194	033	032	921.225	33.300	239	013	012	970.976	33.300
195	302	230	921.225	11.100	240	051	050	971.565	11.100
241	213	042	971.565	33.300	286	241	141	1026.940	0.482
242	133	033	971.565	0.482	287	240	140	1026.940	0.964
243	103	003	972.568	0.482	288	170	070	1026.940	0.482
244	102	101	972.918	22.200	289	501	330	1026.940	2.410
245	223	123	976.599	0.482	290	160	060	1031.973	0.482
246	022	021	979.959	22.200	291	133	104	1031.973	0.964
247	152	052	981.633	0.482	292	501	401	1031.974	0.482
248	303	132	981.633	0.964	293	180	015	1031.974	0.482
249	041	040	981.633	11.100	294	231	202	1033.987	1.450
250	201	200	985.256	11.100	295	131	031	1037.007	0.482
251	250	150	986.667	0.482	296	322	222	1037.007	1.450
252	232	132	986.667	0.482	297	600	151	1037.008	2.890

Tabla A.1: Principales bandas vibracionales del O_3 (continuación).

Banda	Nivel superior	Nivel inferior	$\tilde{\nu}_0, \text{cm}^{-1}$	A, s^{-1}	Banda	Nivel superior	Nivel inferior	$\tilde{\nu}_0, \text{cm}^{-1}$	A, s^{-1}
253	500	051	986.668	0.482	298	430	123	1037.008	1.930
254	003	002	988.197	33.300	299	402	302	1042.041	0.482
255	111	110	988.977	11.100	300	251	500	1042.041	0.964
256	051	121	992.557	13.900	301	231	131	1042.042	0.482
257	223	401	996.735	0.964	302	001	000	1042.084	11.100
258	142	042	996.736	0.482	303	212	112	1043.552	0.964
259	132	032	996.736	0.482	304	411	311	1045.062	0.482
260	031	030	996.736	11.100	305	203	103	1045.565	0.964
261	012	011	999.585	22.200	306	311	211	1045.666	1.450
262	161	061	1001.769	0.482	307	204	104	1047.075	0.482
263	122	022	1006.803	0.482	308	150	050	1047.076	0.482
264	170	240	1006.803	11.100	309	401	301	1047.076	0.482
265	062	410	1006.804	11.100	310	301	201	1047.198	1.450
266	034	070	1006.804	0.482	311	121	021	1049.579	0.482
267	101	100	1007.647	11.100	312	142	113	1049.593	0.964
268	021	020	1008.662	11.100	313	330	301	1052.110	1.930
269	302	202	1008.817	0.482	314	430	330	1052.110	0.482
270	114	150	1011.837	0.964	315	202	102	1052.247	0.964
271	151	051	1011.838	0.482	316	221	121	1052.965	0.964
272	180	080	1011.838	0.482	317	140	040	1057.143	0.482
273	112	012	1013.161	0.482	318	230	130	1057.144	0.964
274	002	001	1015.807	22.200	319	321	221	1057.144	1.450
275	312	212	1016.368	0.482	320	111	011	1058.717	0.482
276	402	231	1016.871	1.930	321	211	040	1060.566	0.087
277	251	151	1016.871	0.482	322	140	111	1060.750	0.174
278	007	080	1016.871	0.964	323	420	320	1062.177	1.930
279	302	131	1016.872	0.964	324	340	240	1062.177	0.482
280	071	212	1021.402	1.450	325	330	230	1062.177	0.482
281	222	122	1021.906	0.964	326	600	500	1062.178	0.482
282	213	113	1024.422	0.482	327	510	410	1062.178	2.410
283	011	010	1025.591	11.100	328	211	111	1064.173	0.964
284	102	002	1025.811	0.482	329	500	400	1066.709	0.482
285	141	041	1026.939	0.482	330	411	240	1067.211	1.450
331	320	220	1067.212	1.450	376	241	221	1313.879	0.233
332	101	001	1068.700	0.482	377	240	220	1313.879	0.233
333	410	310	1071.239	1.930	378	420	400	1318.409	0.233
334	130	030	1072.246	0.482	379	231	211	1320.524	0.233
335	220	120	1072.474	0.964	380	330	310	1322.940	0.233
336	201	101	1075.626	0.964	381	042	022	1323.946	0.233
337	400	300	1076.272	1.930	382	052	032	1323.947	0.233
338	310	210	1076.600	1.450	383	221	201	1324.069	0.233
339	123	230	1077.279	1.450	384	032	012	1326.277	0.233
340	331	231	1082.313	0.482	385	062	042	1328.981	0.233
341	170	141	1082.314	0.964	386	161	141	1328.981	0.233
342	120	020	1087.303	0.482	387	022	002	1330.003	0.466
343	210	110	1089.916	0.964	388	320	300	1332.504	0.233
344	151	400	1091.879	2.410	389	321	301	1334.015	0.233
345	300	200	1092.604	1.450	390	151	131	1334.015	0.233
346	110	010	1095.331	0.482	391	230	210	1337.363	0.233

Tabla A.1: Principales bandas vibracionales del O₃ (continuación).

Banda	Nivel superior	Nivel inferior	$\tilde{\nu}_0$, cm ⁻¹	A, s ⁻¹	Banda	Nivel superior	Nivel inferior	$\tilde{\nu}_0$, cm ⁻¹	A, s ⁻¹
347	200	100	1098.017	0.964	392	141	121	1339.904	0.233
348	100	000	1103.137	0.482	393	131	111	1342.655	0.233
349	331	302	1107.483	1.450	394	121	101	1346.730	0.466
350	062	311	1145.743	1.930	395	081	061	1349.117	0.233
351	044	024	1203.130	0.233	396	180	160	1349.117	0.233
352	223	203	1213.198	0.233	397	170	150	1354.150	0.233
353	025	005	1227.293	0.233	398	071	051	1354.151	0.233
354	034	014	1228.804	0.233	399	061	041	1354.151	0.233
355	232	212	1252.967	0.233	400	160	140	1354.151	0.233
356	024	004	1257.498	0.233	401	331	311	1357.171	0.233
357	124	104	1258.504	0.233	402	220	200	1357.896	0.466
358	260	240	1263.538	0.233	403	051	031	1359.184	0.233
359	043	023	1268.572	0.233	404	150	130	1359.185	0.233
360	053	033	1273.606	0.233	405	140	120	1359.413	0.233
361	033	013	1276.526	0.233	406	041	021	1362.544	0.233
362	222	202	1280.654	0.233	407	090	070	1364.219	0.233
363	123	103	1282.164	0.233	408	031	011	1364.365	0.466
364	133	113	1286.191	0.233	409	021	001	1365.851	0.699
365	250	230	1288.708	0.233	410	080	060	1369.252	0.233
366	023	003	1293.235	0.233	411	130	110	1370.135	0.466
367	430	410	1303.811	0.233	412	070	050	1374.286	0.233
368	021	100	1304.798	9.280	413	060	040	1379.321	0.233
369	152	132	1308.844	0.233	414	120	100	1383.439	0.699
370	340	320	1308.844	0.233	415	050	030	1384.355	0.233
371	251	231	1308.844	0.233	416	040	020	1389.573	0.466
372	322	302	1308.844	0.233	417	030	010	1393.220	0.699
373	132	112	1309.852	0.233	418	020	000	1399.273	0.466
374	122	102	1310.995	0.233	419	016	005	1428.654	2.700
375	142	122	1313.879	0.233	420	115	104	1439.729	2.700
421	044	033	1485.035	2.700	466	131	120	1641.318	2.700
422	223	212	1494.599	2.700	467	032	021	1644.449	2.700
423	025	014	1510.709	2.700	468	061	050	1646.124	2.700
424	124	113	1512.722	2.700	469	223	014	1646.627	2.700
425	114	103	1518.763	2.700	470	211	200	1648.258	5.400
426	015	004	1519.267	2.700	471	051	040	1661.225	2.700
427	034	023	1520.273	2.700	472	121	110	1661.252	5.400
428	232	221	1525.308	2.700	473	022	011	1661.372	5.400
429	053	042	1535.375	2.700	474	041	030	1676.328	2.700
430	213	202	1547.456	2.700	475	111	100	1682.102	8.100
431	133	122	1550.477	2.700	476	012	001	1684.023	8.100
432	043	032	1555.511	2.700	477	213	004	1685.389	2.700
433	024	013	1558.431	2.700	478	260	051	1686.396	2.700
434	322	311	1558.532	2.700	479	031	020	1691.614	5.400
435	152	141	1560.546	2.700	480	115	113	1693.947	11.600
436	123	112	1561.552	2.700	481	232	023	1696.464	2.700
437	312	301	1565.580	2.700	482	021	010	1707.004	8.100
438	222	211	1567.191	2.700	483	016	014	1712.070	11.600
439	411	400	1570.110	2.700	484	222	013	1719.520	2.700
440	113	102	1575.281	2.700	485	011	000	1726.522	2.700

Tabla A.1: Principales bandas vibracionales del O₃ (continuación).

Banda	Nivel superior	Nivel inferior	$\tilde{\nu}_0$, cm ⁻¹	A, s ⁻¹	Banda	Nivel superior	Nivel inferior	$\tilde{\nu}_0$, cm ⁻¹	A, s ⁻¹
441	142	131	1580.682	2.700	486	121	011	1730.992	0.595
442	014	003	1584.704	2.700	487	212	003	1736.732	2.700
443	033	022	1585.715	2.700	488	250	041	1741.770	2.700
444	062	051	1590.750	2.700	489	044	042	1746.804	11.600
445	132	121	1591.606	2.700	490	105	103	1755.362	11.600
446	212	201	1596.410	2.700	491	006	004	1760.900	11.600
447	241	230	1600.817	2.700	492	251	042	1766.940	2.700
448	161	150	1600.817	2.700	493	223	221	1766.940	11.600
449	311	300	1601.320	2.700	494	241	032	1771.974	2.700
450	321	310	1604.845	2.700	495	124	122	1777.008	11.600
451	251	240	1605.851	2.700	496	312	103	1780.532	2.700
452	052	041	1605.852	2.700	497	240	031	1782.042	2.700
453	122	111	1609.458	2.700	498	231	022	1782.042	2.700
454	231	220	1610.886	2.700	499	221	012	1784.372	2.700
455	023	012	1613.216	2.700	500	211	002	1791.521	5.400
456	151	140	1615.920	2.700	501	322	113	1794.627	2.700
457	042	031	1620.953	2.700	502	053	051	1797.144	11.600
458	081	070	1620.955	2.700	503	303	301	1797.145	11.600
459	221	210	1624.301	2.700	504	114	112	1798.151	11.600
460	331	320	1625.987	2.700	505	025	023	1802.178	11.600
461	112	101	1628.484	5.400	506	411	202	1804.191	2.700
462	141	130	1631.021	2.700	507	034	032	1807.212	11.600
463	071	060	1636.055	2.700	508	340	131	1807.212	2.700
464	013	002	1639.192	5.400	509	311	102	1811.376	2.700
465	007	005	1640.082	11.600	510	232	230	1812.246	11.600
511	230	021	1815.606	2.700	556	103	002	1960.765	9.150
512	402	400	1816.777	11.600	557	204	004	1962.260	0.482
513	133	131	1817.280	11.600	558	260	060	1968.300	0.482
514	015	013	1820.200	11.600	559	013	011	1970.561	23.300
515	204	202	1824.327	11.600	560	102	100	1980.565	34.900
516	322	320	1827.348	11.600	561	232	032	1983.403	0.482
517	430	221	1827.349	2.700	562	213	013	1986.322	0.482
518	330	121	1828.204	2.700	563	122	021	1986.762	6.480
519	321	112	1828.355	2.700	564	022	020	1988.621	23.300
520	104	102	1829.499	11.600	565	003	001	2004.004	0.350
521	152	150	1832.382	11.600	566	303	103	2012.097	0.482
522	220	011	1832.528	5.400	567	112	011	2012.746	0.124
523	213	211	1833.993	11.600	568	203	003	2018.133	0.482
524	312	310	1836.410	11.600	569	202	101	2025.165	13.500
525	043	041	1837.416	11.600	570	012	010	2025.176	34.900
526	420	211	1839.027	2.700	571	251	051	2028.709	0.482
527	320	111	1841.023	2.700	572	222	022	2028.709	0.482
528	123	121	1843.306	11.600	573	250	050	2033.743	0.482
529	210	001	1844.094	8.100	574	102	001	2041.618	3.800
530	410	201	1847.607	2.700	575	140	110	2049.727	7.040
531	302	300	1851.008	11.600	576	402	202	2050.858	0.482
532	310	101	1851.994	5.400	577	241	041	2053.879	0.482
533	331	122	1857.552	2.700	578	212	012	2056.713	0.482
534	222	220	1857.553	11.600	579	002	000	2057.891	0.412

Tabla A.1: Principales bandas vibracionales del O₃ (continuación).

Banda	Nivel superior	Nivel inferior	$\tilde{\nu}_0, \text{cm}^{-1}$	A, s^{-1}	Banda	Nivel superior	Nivel inferior	$\tilde{\nu}_0, \text{cm}^{-1}$	A, s^{-1}
535	142	140	1862.587	11.600	580	121	020	2058.241	3.600
536	510	301	1862.587	2.700	581	322	122	2058.913	0.482
537	024	022	1867.620	11.600	582	312	112	2059.920	0.482
538	005	003	1868.120	11.600	583	302	102	2061.064	0.482
539	062	060	1872.654	11.600	584	202	002	2078.058	0.964
540	113	111	1873.744	11.600	585	231	031	2079.049	0.482
541	203	201	1877.811	11.600	586	501	301	2079.050	0.482
542	033	031	1882.722	11.600	587	201	100	2083.273	3.800
543	132	130	1882.723	11.600	588	240	040	2084.083	0.482
544	212	210	1896.642	11.600	589	111	010	2084.308	0.010
545	052	050	1897.825	11.600	590	340	140	2089.117	0.482
546	014	012	1904.685	11.600	591	411	211	2090.728	0.482
547	103	101	1907.872	23.300	592	401	201	2094.274	0.482
548	122	120	1908.121	11.600	593	221	021	2102.544	0.482
549	042	040	1922.994	11.600	594	311	111	2109.839	0.482
550	023	021	1931.388	11.600	595	321	121	2110.109	0.482
551	202	200	1934.795	23.300	596	101	000	2110.784	3.810
552	223	023	1938.096	0.482	597	430	230	2114.287	0.482
553	004	002	1940.125	23.300	598	330	130	2119.321	0.482
554	112	110	1943.006	23.300	599	301	101	2122.824	0.964
555	032	030	1958.233	11.600	600	211	011	2122.890	0.964
601	331	131	2124.355	0.482	609	410	210	2147.839	0.482
602	600	400	2128.887	0.482	610	220	020	2159.777	0.964
603	420	220	2129.389	0.482	611	310	110	2166.516	0.964
604	230	030	2129.390	0.482	612	400	200	2168.876	0.964
605	510	310	2133.417	0.482	613	210	010	2185.247	1.450
606	320	120	2139.686	0.482	614	300	100	2190.621	1.450
607	500	300	2142.981	0.482	615	200	000	2201.154	0.130
608	201	001	2144.326	1.450					