

Radiación en la atmósfera

V – Estructura y composición – Absorción de radiación

Nicolás Casaballe

ncasabal@fing.edu.uy

Universidad de la República

2023



Estructura de la atmósfera

Atmósfera: fluido gaseoso **compresible** que envuelve el planeta

Aproximaciones ocasionales:

- Se suele pensar una atmósfera *en equilibrio* como punto de partida
- Densidad relativamente baja \rightarrow gas ideal

$$pV = nRT \rightarrow p = \frac{nRT}{V} = \left(\frac{Mn}{V}\right) \left(\frac{R}{M}\right) T \rightarrow p = \rho R_s T$$

- Estratificada: solo hay variaciones en la dirección vertical
- Curvatura de la Tierra / modelos de capas planas paralelas
- Equilibrio de fuerzas:

$$dp = -\rho(h)g dh$$

- Regiones isotermas: $T \approx \text{cte.}$
- Regiones adiabáticas:

$$dW = dU (dQ = 0) \leftrightarrow -pdV = c_V mdT \rightarrow \dots \rightarrow \frac{dT}{dh} = -\frac{g}{c_p} := \Gamma$$

PARA PENSAR...

¿Cuál puede ser un orden de magnitud razonable para el gradiente de temperatura (en $^{\circ}K/km$)?

Recordar: línea de Kármán ≈ 100 km

Esperaríamos que la temperatura ¿aumente o disminuya con la altura?
¿Por qué?



Estructura térmica

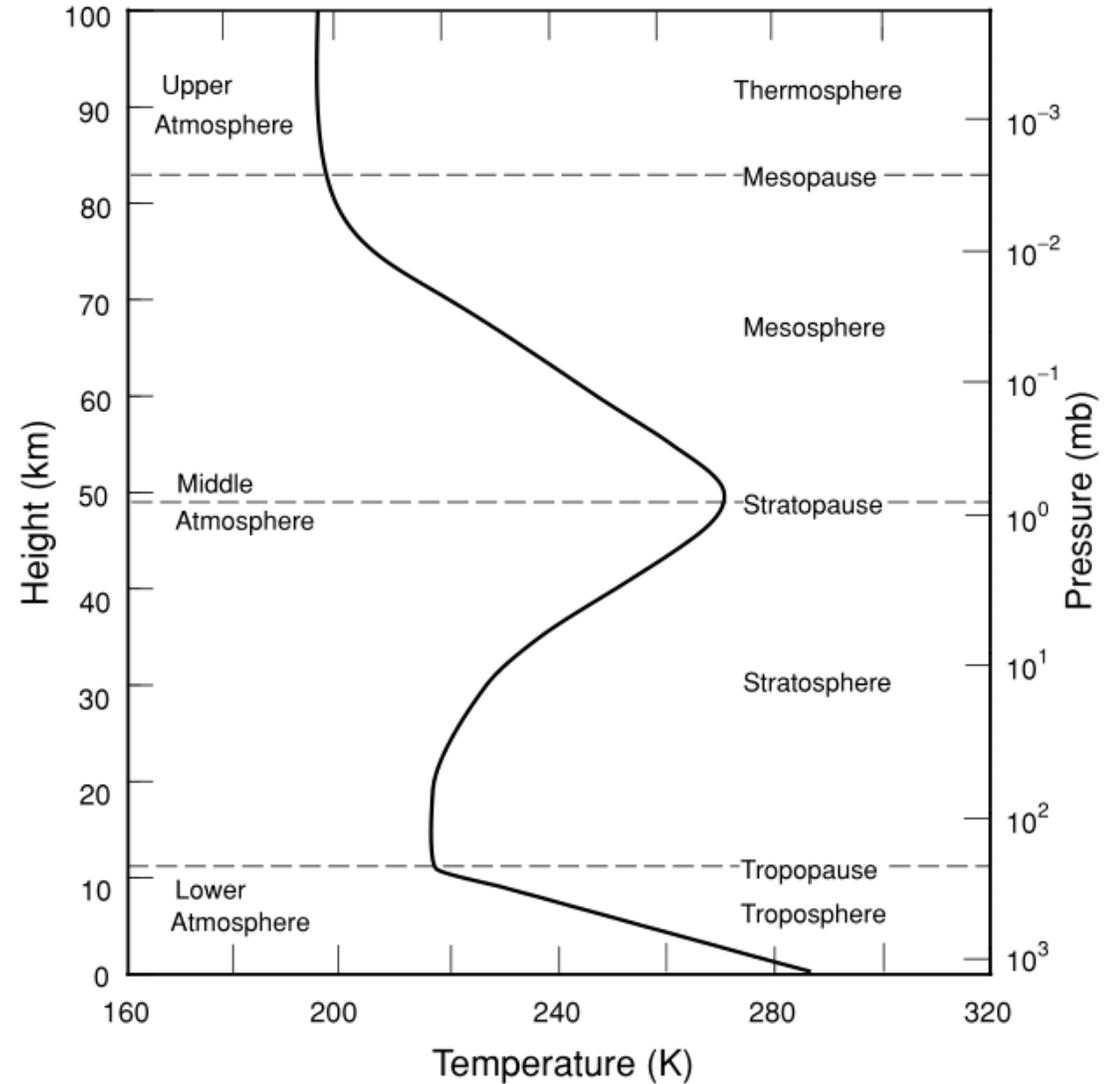
Atmósfera Estándar Internacional (1976) – Aire seco

Capa	Altura geopotencial h_0 (m s.n.m.)	Gradiente térmico Γ (K/km)	Temperatura base T_0 (K)	Presión base p_0 (Pa)
Troposfera	-610,0	-6,5	288,15	108 900
Tropopausa	11 000	0.0	216,65	22 632
Estratosfera	20 000	+1,0	216,65	5474,9
Estratosfera	32 000	+2,8	228,65	868,02
Estratopausa	47 000	0.0	270,65	110,91
Mesosfera	51 000	-2,8	270,65	66,939
Mesosfera	71 000	-2,0	214,65	3,9564
Mesopausa	84 852	0,0	186,87	0,3734

Fórmula barométrica

$$\Gamma \text{ constante: } p(h) = p_0 \left[1 + \frac{\Gamma}{T_0} (h - h_0) \right]^{-\frac{g}{R_s \Gamma}}$$

$$T \text{ constante: } p(h) = p_0 e^{-\frac{g}{R_s T_0} (h - h_0)}$$

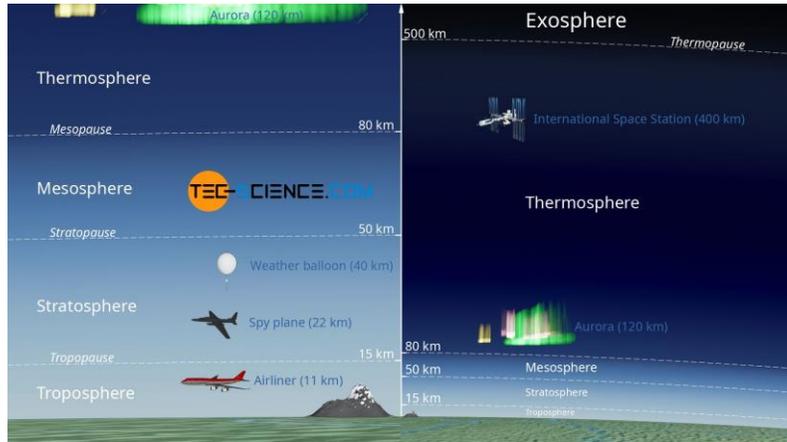


Capas de la atmósfera

- Troposfera:
 - Gradiente de temperatura $\approx 6.5 \text{ K km}^{-1}$
 - Interviene el balance radiativo y el transporte convectivo de energía desde la superficie.
 - Contiene prácticamente todo el vapor de agua y nubes.
- Estratosfera:
 - Aparece una capa isoterma hasta unos 20 km, y luego la temperatura *aumenta* con la altura hasta la siguiente capa.
 - Contiene la capa de ozono. También aparecen aerosoles bastante longevos.
 - Procesos de absorción del flujo solar por O_3 y emisión de flujo infrarrojo por CO_2 .
- Mesosfera:
 - La temperatura decae con la altura en esta capa, aunque no hay una diferenciación física entre la estratosfera y la mesosfera
- Termosfera:
 - Capa superior de la atmósfera, con ‘temperaturas’ entre 500K y 2000K.

Estructura++

Animación:



<https://www.tec-science.com/mechanics/gases-and-liquids/barometric-formula-for-an-isothermal-atmosphere/>

Existen diversos estándares atmosféricos en la actualidad, con diversos propósitos (ISA, ICAO, US-Standard, NRLMSISE-00, etc.). Los valores tienen que considerarse como punto de partida, a lo sumo.

Clasificación alternativa de las regiones de la atmósfera:

- Capa límite planetaria, PBL (desde la superficie hasta cerca de 1 km)
- Atmósfera baja (troposfera)
- Atmósfera media (estratosfera y mesosfera)
- Atmósfera superior (por encima de 80 km)

En la realidad...

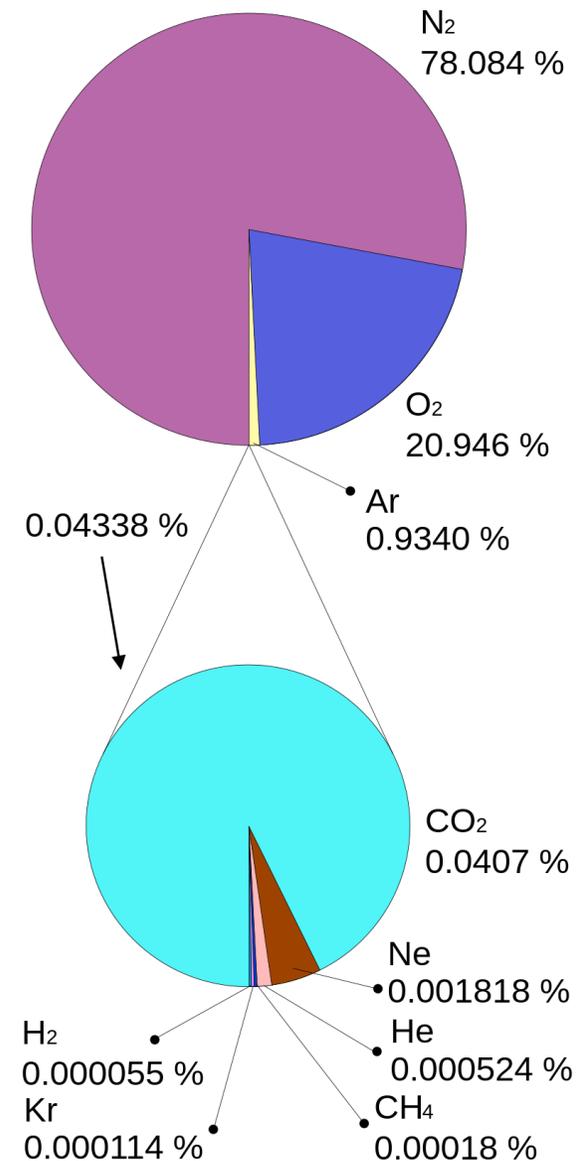
- Los valores fluctúan con la ubicación, el tiempo y la humedad.
- Las transiciones de fase implican un calor latente (p.ej. condensación de H_2O).
- La velocidad del fluido afecta su presión.
- La atmósfera presenta inestabilidades, turbulencias, etc.
- Interconexión entre los procesos de diferentes escalas.
- Efectos globales asociados con la geometría y dinámica planetaria.

Composición química de la atmósfera

Principales constituyentes de la atmósfera (aire seco)

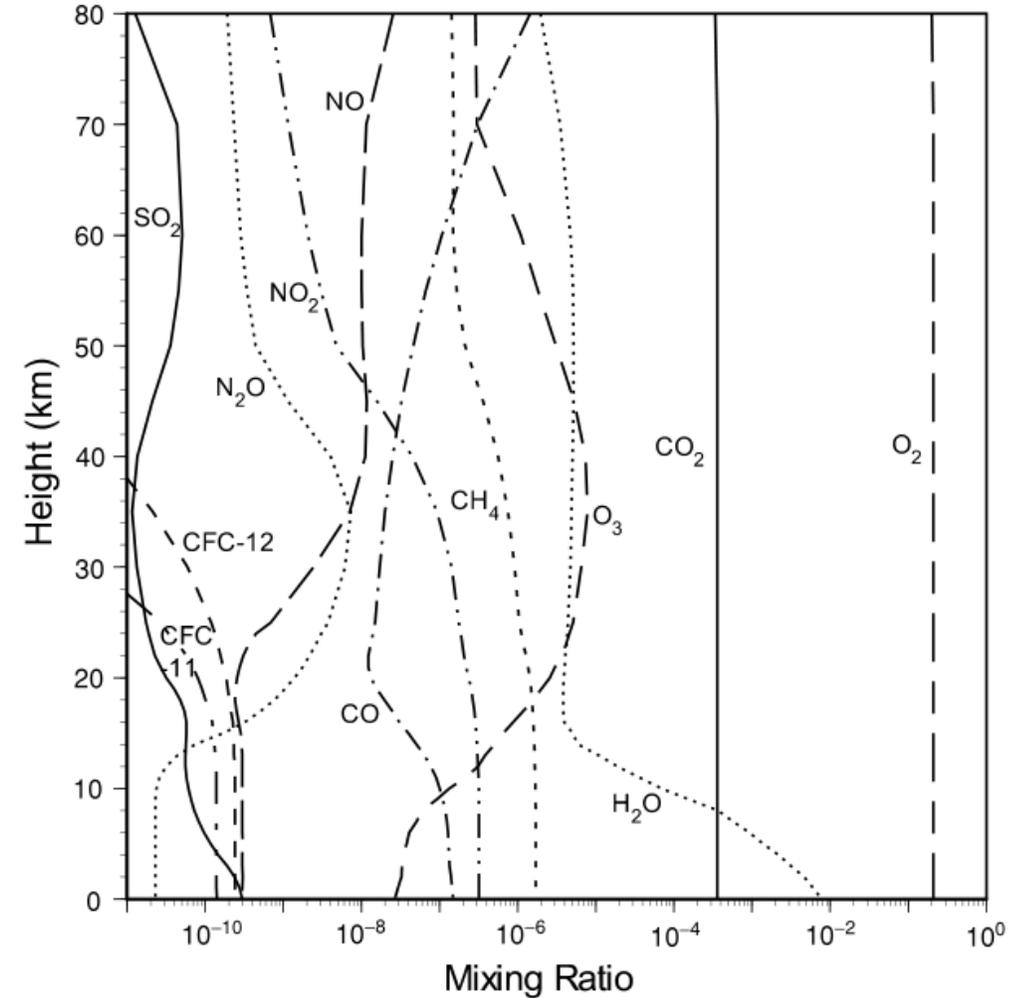
	Gas	ppmv
concentración permanente	Nitrógeno (N ₂)	780.840
	Oxígeno (O ₂)	209.460
	Argón (Ar)	9.340
	Dióxido de carbono (CO ₂) (*)	400
	Neón (Ne)	18,18
	Helio (He)	5,24
	Metano (CH ₄) (*)	1,79
	Kriptón (Kr)	1,14
	Hidrógeno (H ₂)	0,55
	Óxido nitroso (N ₂ O)	0,3
	Xenón (Xe)	0,09
	Monóxido de carbono (CO)	0,1
	concentración variable	Ozono (O ₃)
Dióxido de nitrógeno (NO ₂)		0,02
Yodo (I)		0,01
Amoníaco (NH ₃)		Trazas
...		...
Agua (vapor) (H ₂ O)		0 a 3%

Las proporciones volumétricas de los gases permanentes se mantienen hasta unos 60 km.



Composición química y distribución

- Se ha observado un incremento de los niveles de CO_2 , CH_4 y N_2O producto de diversas actividades antropogénicas.
- El vapor de agua es el mayor elemento radiativo y dinámico de la atmósfera. La concentración de H_2O es altamente variable, y aparece principalmente en la troposfera.
- La concentración de ozono también es muy variable. Aparece principalmente entre ~ 15 km y 30 km. El ozono se crea y destruye continuamente. Controla el flujo de radiación UV en la Tierra.
- Los óxidos de nitrógeno (NO , NO_2) intervienen en varias reacciones químicas. Los NO_x pueden emitirse en la atmósfera en procesos de combustión de combustible fósil.
- Los clorofluorocarbonos (CFC) pueden dañar la capa de ozono.
- El dióxido de azufre puede alcanzar la estratosfera a partir de erupciones volcánicas. Se cree que el SO_2 y otros compuestos sulfúricos son precursores de aerosoles atmosféricos.
- #TO DO: Aerosoles...



Perfiles verticales *representativos* de la tasa de mezcla de algunas especies, para condiciones de latitud media (Liou, Fig. 3.2).

PARA PENSAR...

En la baja y media atmósfera la temperatura nunca supera $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. La temperatura llega incluso a valores por debajo de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

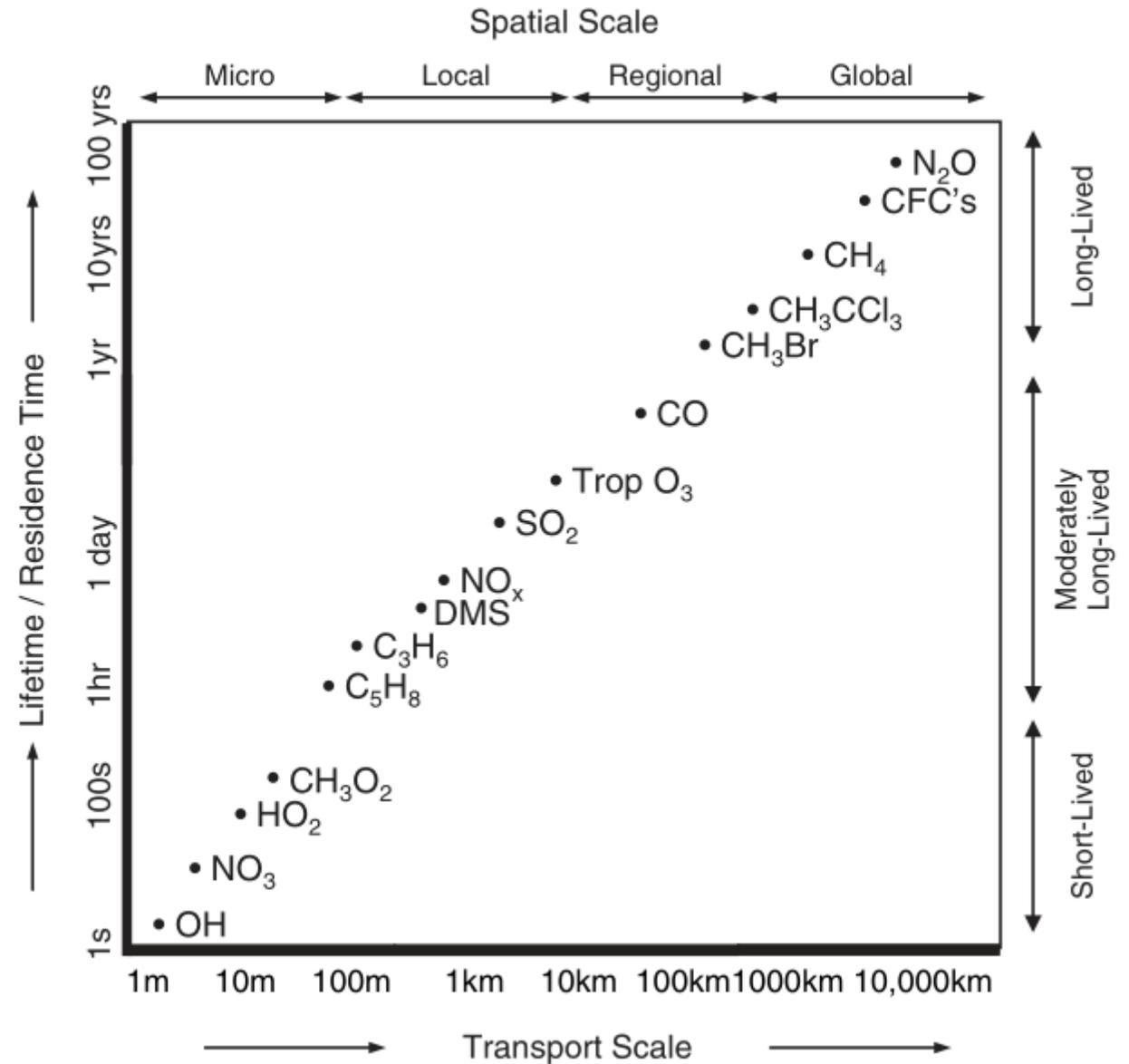
¿Cómo es posible que exista H_2O en forma gaseosa en el aire?

Aunque Venus y Marte tienen varias similitudes con la Tierra, en sus atmósferas no hay oxígeno presente. ¿De dónde proviene el O_2 de la atmósfera terrestre?



Vida media (tiempo de residencia) de gases en la atmósfera

- La atmósfera es un *sistema dinámico*: los gases son **liberados** a la atmósfera o se forman por reacciones químicas, y se **remueven** por degradación química o deposición en la superficie.
- La abundancia de los constituyentes atmosféricos frecuentemente está en un régimen estacionario que depende de la **vida media** del gas en particular.
- La fluctuación de la concentración de un gas en el tiempo y en el espacio también depende de su vida media.
 - Por ejemplo, N_2 , O_2 , o los gases nobles tienen vidas medias de miles de años, y muestran muy poca variación.
- La escala de los **procesos de transporte** en que participan es acorde a su vida media.



RETOMAMOS LUEGO DE UNA PAUSA > - 10:00

- 08:00

- 06:00

- 04:00

- 02:00

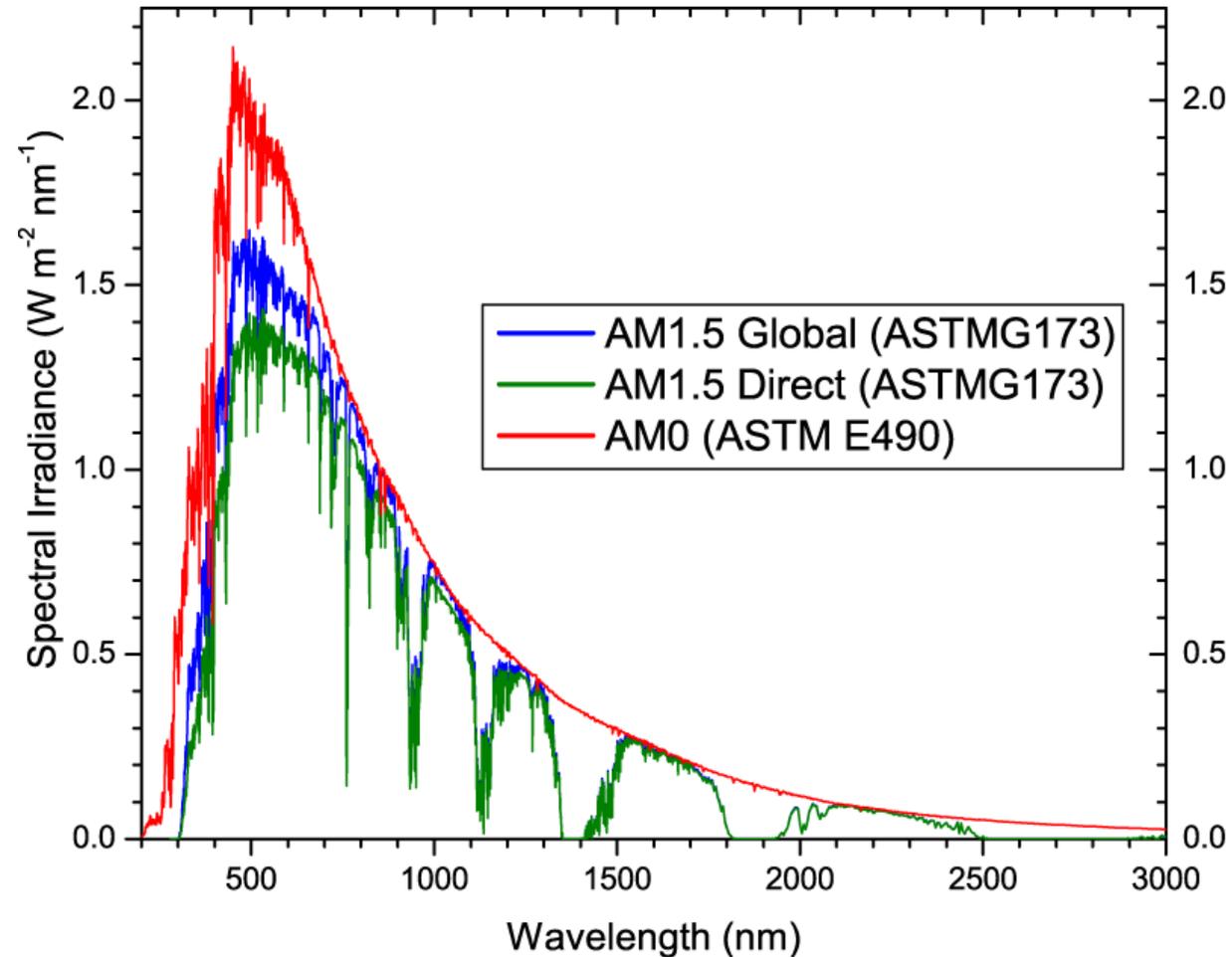
- 00:00



Espectro solar estándar

AM0 Corresponde a la radiación fuera de la atmósfera.

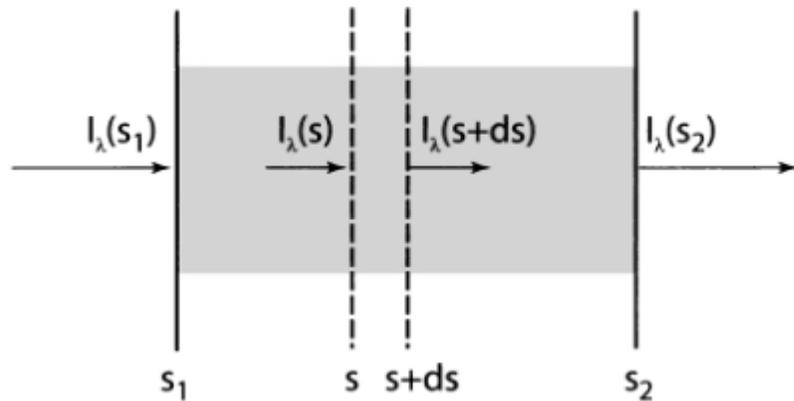
AM1.5 directa y global es la radiación observada en la superficie en ciertas condiciones atmosféricas.



- ¿Por qué el espectro solar no sigue la forma continua de la radiación de un cuerpo negro?
- ¿Dónde está la energía faltante que no llega a la superficie?

Absorción atmosférica

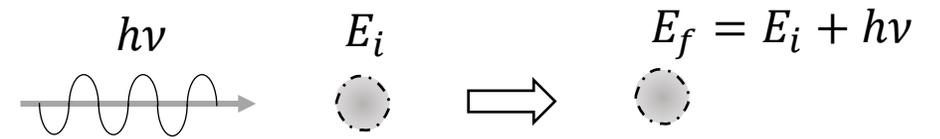
Cuando la radiación pasa a través de un medio, este puede absorber parte de su energía.



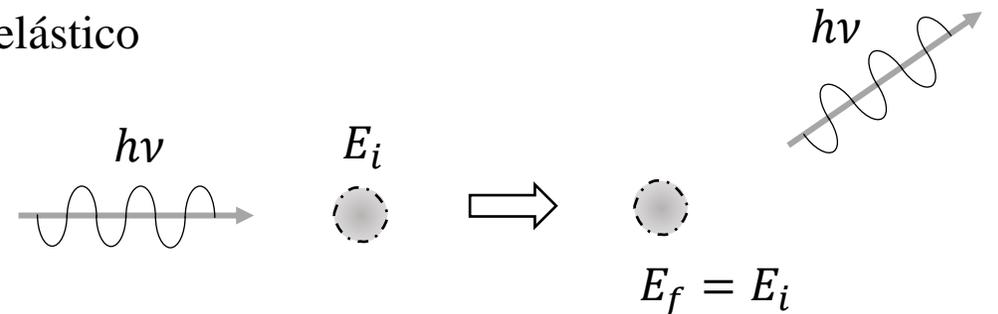
$$dI_\lambda(s) = -I_\lambda(s)\beta_e(s)ds$$

coeficiente de extinción: $\beta_e = \beta_a + \beta_s$

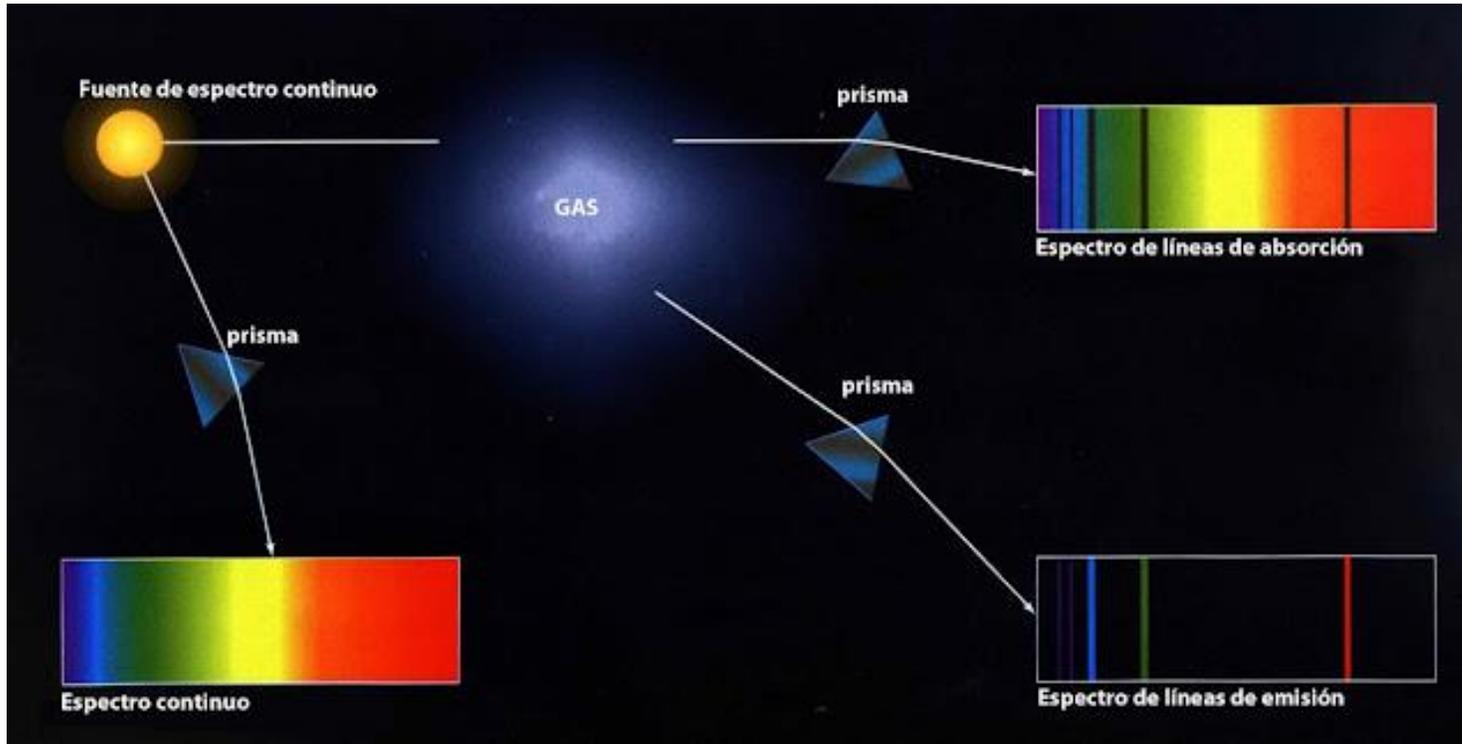
absorción



scattering elástico



Espectros de emisión y absorción



<http://elfisicoloco.blogspot.com/2013/03/ley-de-kirchhoff.html>

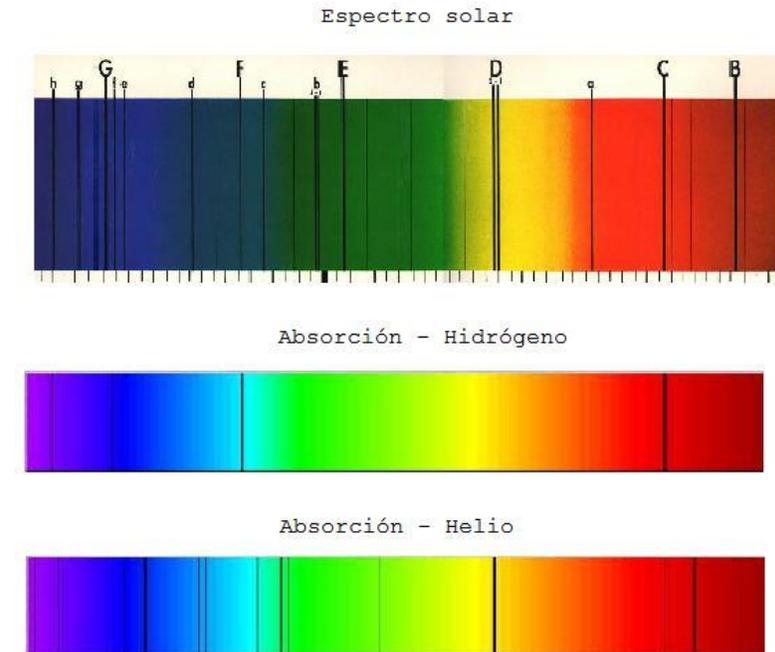
- Un objeto sólido incandescente o un gas denso y caliente, sometido a muy alta presión, emite un espectro continuo de luz.
- Un gas tenue y caliente emite un espectro de líneas brillantes (líneas de emisión) que depende de su composición química.
- El espectro de una fuente de continuo observado a través de un gas más frío muestra líneas oscuras superpuestas (de absorción). El espectro de absorción es el inverso del espectro de emisión del gas.



Joseph von Fraunhofer
(1787-1826)



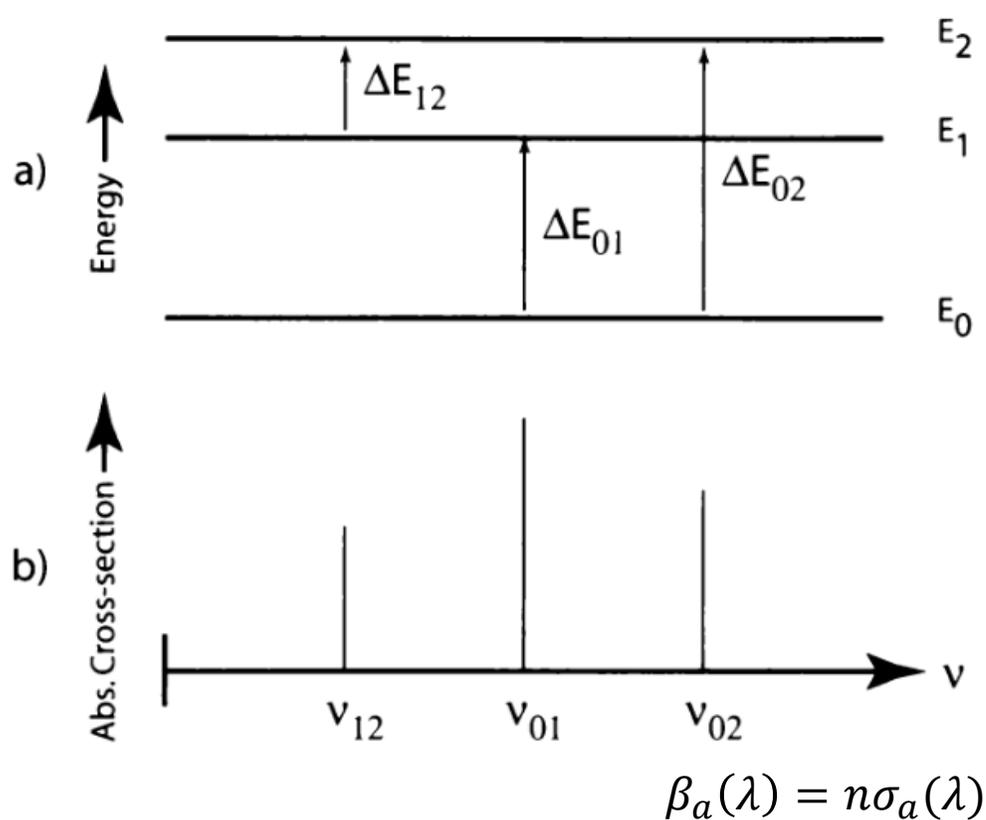
Gustav Kirchhoff
(1824-87)



<https://eltamiz.com/elcedazo/2012/12/09/descubriendo-el-sol-sin-enviar-misiones-espaciales/>

Líneas de absorción y emisión

Mecánica ondulatoria + estados ligados/confinados → cuantización de niveles de energía



W. Petty, Fig. 9.1

Un sistema solo es capaz de absorber un fotón si su energía coincide alguna de las diferencias energéticas entre sus diferentes estados posibles (*).

$$h\nu = E_f - E_i := \Delta E \quad \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{\Delta E}$$

$$\nu_{01} = \frac{\Delta E_{01}}{h}, \nu_{02} = \frac{\Delta E_{02}}{h}, \nu_{12} = \frac{\Delta E_{12}}{h}, \dots$$

(*). Las transiciones energéticas deben respetar reglas de selección adicionales.

Intercambios de energía en la atmósfera

La energía interna de las moléculas aparece en varias formas:

- Energía cinética traslacional de las moléculas
- Energía cinética rotacional de moléculas poliatómicas
- Energía vibratoria de moléculas poliatómicas
- Redistribución de la carga eléctrica (puede causar separación o unión de componentes de la molécula).

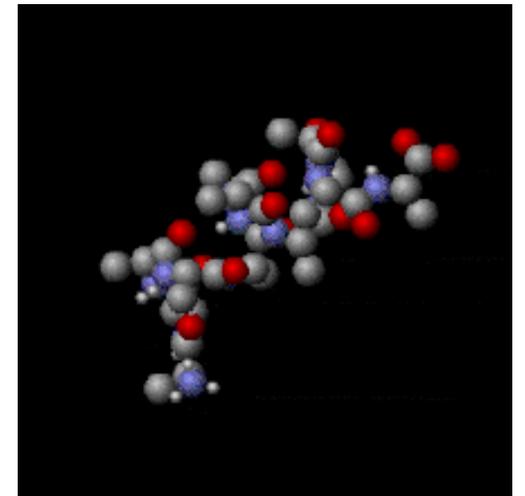
Las **colisiones** entre las moléculas redistribuyen la energía de los estados excitados entre todos los modos disponibles, de tal manera que se reestablece el **equilibrio termodinámico local**, LTE.

La densidad atmosférica en la baja y mediana atmósfera hace que se cumpla el LTE. La energía radiativa absorbida por la atmósfera conduce a un aumento de la temperatura del medio.

Equipartición de la energía: cuando un sistema está en equilibrio termodinámico, cada grado de libertad tiene la misma cantidad de energía media.

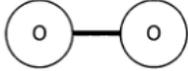
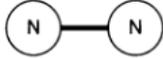
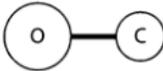
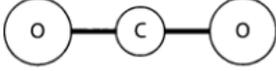
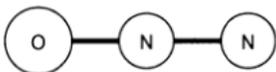
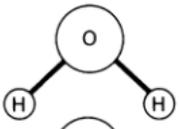
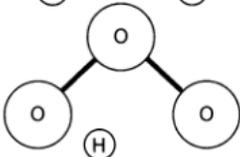
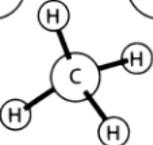
P.ej.: energía cinética media de un gas ideal monoatómico es $E_{cin} = \frac{3}{2} k_B T$

En procesos de *scattering* inelástico y procesos de fotoluminiscencia aparecen fotones de longitud de onda diferentes a la del incidente. Estos procesos tienen poca prevalencia para la radiación solar en la atmósfera baja y media.



https://en.wikipedia.org/wiki/Equipartition_theorem

Espectro rotacional

Molecule	Structure	Permanent Electric Dipole Moment?
Oxygen		linear No (has magnetic dipole moment)
Nitrogen		linear No
Carbon Monoxide		linear Yes
Carbon Dioxide		linear No
Nitrous Oxide		linear Yes
Water		asymmetric top Yes
Ozone		asymmetric top Yes
Methane		spherical top No

La estructura atómica de las moléculas determina los grados de libertad disponibles para las excitaciones vibracionales y rotatorias.

Argumento semiclásico: $E_{rot} = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{1}{2}(\sum_i r_i^2 \delta m_i)\omega^2$

Momento angular cuantizado: $L = I\omega = \hbar\sqrt{J(J+1)}$, $J = 0,1,2, \dots$

$$\rightarrow E_J = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$$

Diferencia de energía entre nivel J y nivel J+1: $\Delta E = \frac{\hbar^2}{I}(J+1)$

Frecuencias:

$$\nu = \Delta E/h = \frac{\hbar}{2\pi I}(J+1) = 2B(J+1)$$

El espectro rotacional consiste en líneas equiespaciadas $\Delta\nu = 2B$.

Según su simetría, la molécula puede tener hasta tres momentos de inercia principales diferentes.

Para que la radiación pueda excitar los modos vibracionales, la molécula debe poseer un momento dipolar eléctrico o magnético.

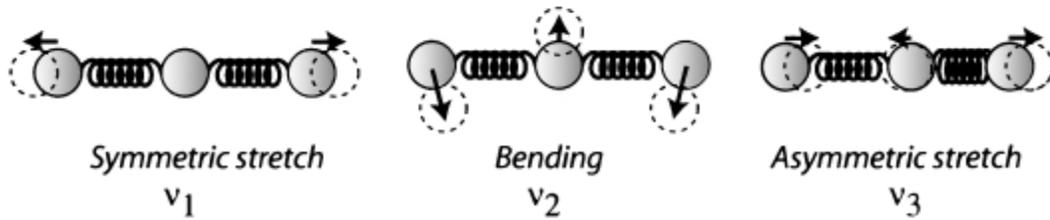
Description	Moments of Inertia	Examples
Monoatomic	$I_1 = I_2 = I_3 = 0$	Ar
Linear	$I_1 = 0; I_2 = I_3 > 0$	N_2, O_2, CO_2, N_2O
Spherical top	$I_1 = I_2 = I_3 > 0$	CH_4
Symmetric top	$I_1 \neq 0; I_2 = I_3 > 0$	NH_3, CH_3Cl, CF_3Cl
Asymmetric top	$I_1 \neq I_2 \neq I_3$	H_2O, O_3

Espectro vibracional

Diatomic (N_2 , O_2 , CO)



Linear triatomic (CO_2 , N_2O)



Nonlinear Triatomic (H_2O , O_3)

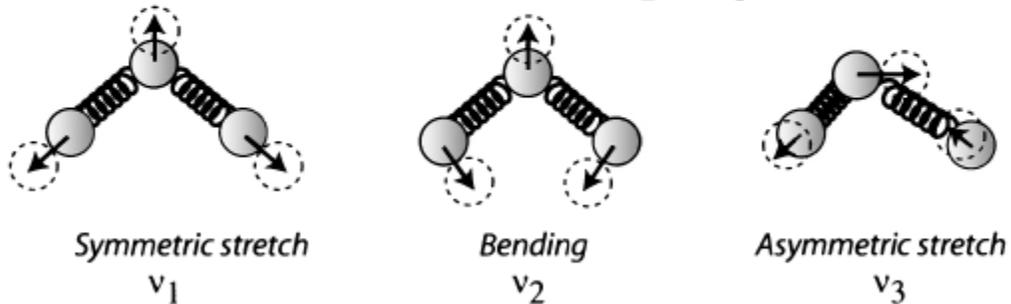


Ilustración de modos normales de vibración para moléculas simples (Petty, Fig. 9.4)

La estructura atómica de las moléculas determina los grados de libertad disponibles para las excitaciones vibracionales y rotatorias.

Consideremos una molécula diatómica:

Argumento semiclásico: representamos la interacción entre átomos mediante una fuerza elástica $F = -k\Delta r$

En el límite clásico la molécula se comporta como un oscilador armónico, en el que la frecuencia de resonancia es $\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/m_*}$.

Las frecuencias del oscilador están cuantizadas:

$$\nu = \left(n + \frac{1}{2}\right) \nu_0, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Los cambios de frecuencia se corresponden con la del fotón absorbido:

$$E_n = h\nu = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_0$$

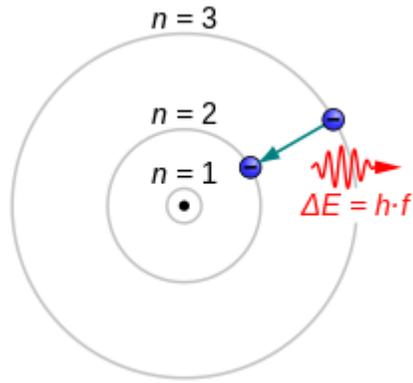
Las transiciones vibracionales en que $\Delta n = \pm N$ conllevan un cambio de energía $|\Delta E_n| = N h \nu_0$

Las transiciones vibracionales típicamente implican energías mayores que las rotacionales, y las líneas de absorción y emisión aparecen en longitudes de onda menores.

Las transiciones rotacionales y vibracionales pueden ocurrir **simultáneamente**.

En general, una molécula con n átomos posee $N = 3n - 6$ modos normales de vibración ($3n - 5$ si es lineal).

Transiciones electrónicas

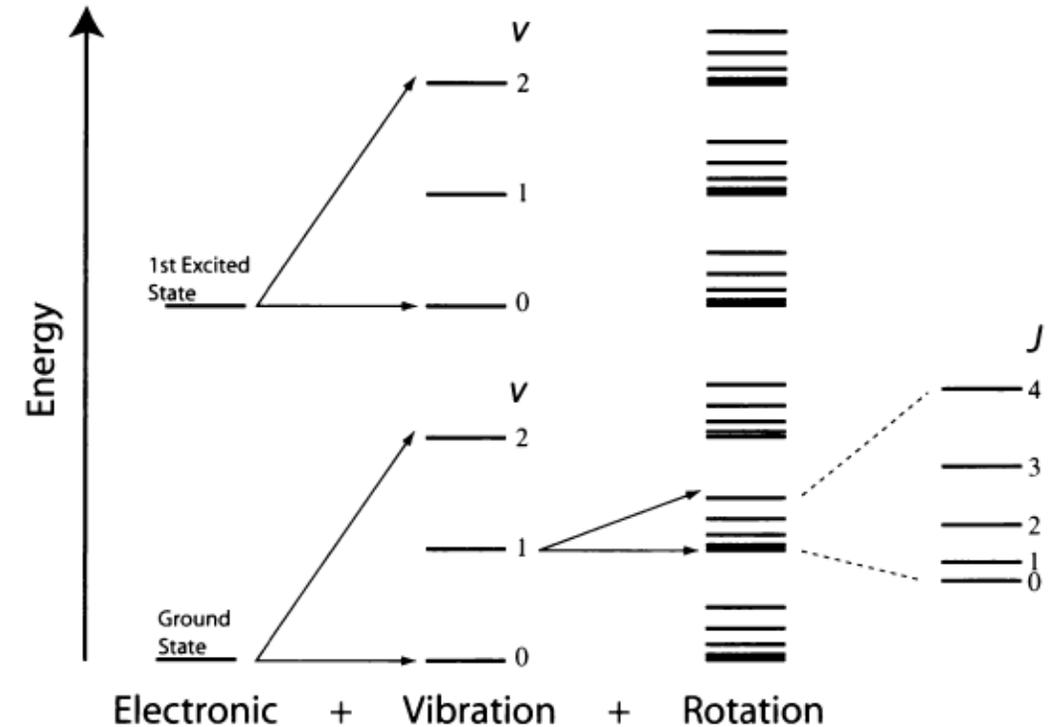


Excitación en el modelo del átomo de Bohr
https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_electron_transition

Los electrones de las moléculas pueden absorber energía para pasar a orbitales superiores. La energía depende de la distancia entre el electrón y el núcleo.

En los procesos de interés para la radiación solar en la atmósfera, solo nos preocupan los electrones en las capas de valencia. Las transiciones entre el estado base y el primer estado excitado están asociadas a longitudes de onda del IR cercano, visibles y UV.

Transiciones de energía combinadas



Petty, Fig.9.5

La combinación de todos los modos de excitación permitidos produce un conjunto de niveles de energía. El espectro de absorción de la molécula queda determinado por todas las transiciones permitidas entre pares de niveles de energía.

PARA PENSAR...

¿Qué sucede cuando hay varios niveles de energía entre los cuales hay una misma diferencia energética ΔE ?

Observar que al calcular un flujo de radiación natural siempre se utiliza un ancho de banda, entre longitudes λ_1 y λ_2 :

$$F(\lambda_1, \lambda_2) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F_\lambda d\lambda$$

¿Cuánta energía es absorbida por una o más líneas espectrales?

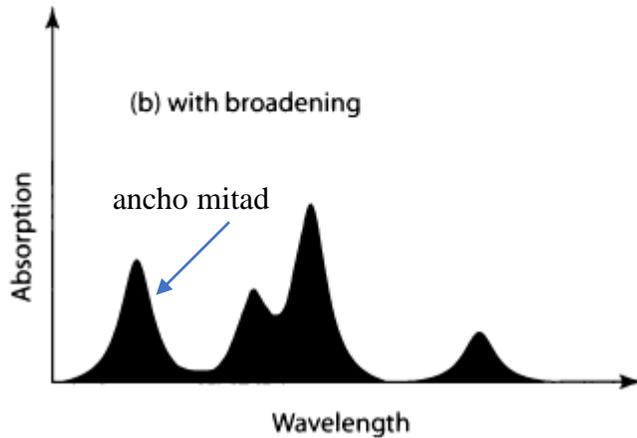
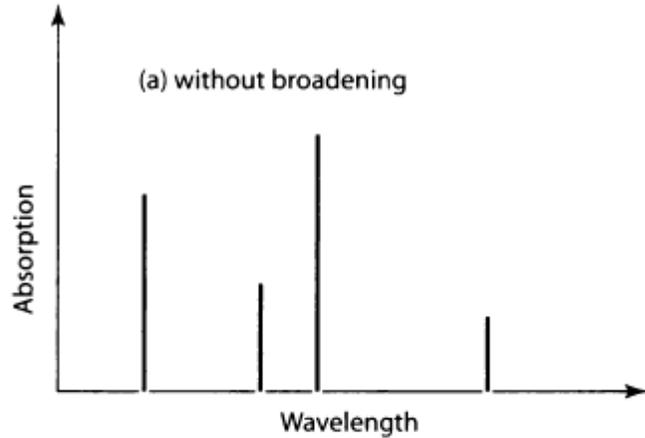


Formas de líneas

Cada línea de absorción abarca en realidad un rango de longitudes de onda.

Hay tres mecanismos que pueden contribuir a la forma de la línea:

- **Ancho de línea natural**, que es consecuencia del principio de incertidumbre cuántico.
 - No es apreciable para el caso de la radiación en la atmósfera.
- **Ensanchamiento por efecto Doppler**, que deviene de la velocidad traslacional de las moléculas.
 - Es el mecanismo principal en la alta atmósfera.
- **Ensanchamiento por presión**, que es consecuencia de las colisiones aleatorias entre las moléculas.
 - Es el mecanismo principal en la baja y media atmósfera.



Efecto del ensanchamiento (Petty, Fig 9.6)

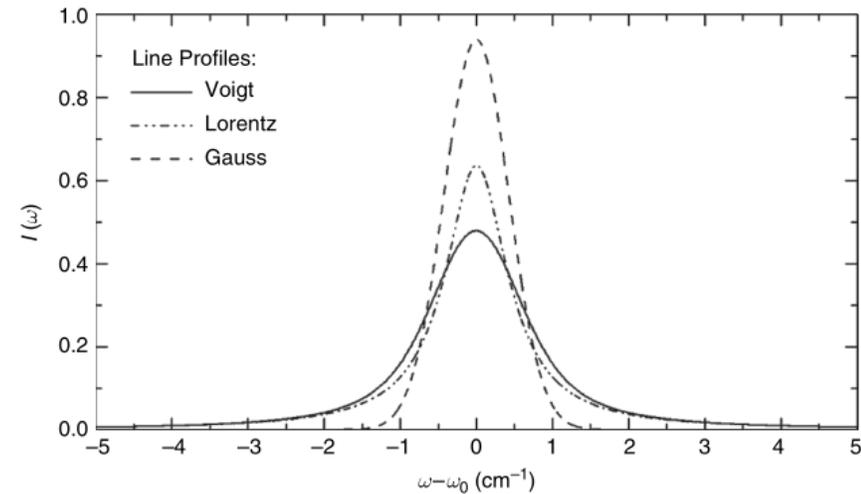
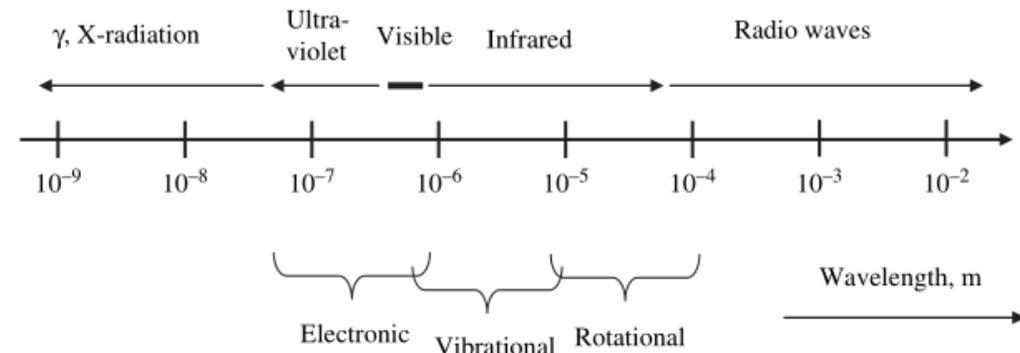


Fig. 3.5. Different line shapes: Lorentz (due to collision broadening), Doppler (due to thermal motion of molecules), and Voigt shape resulting from simultaneous Doppler and collision broadening

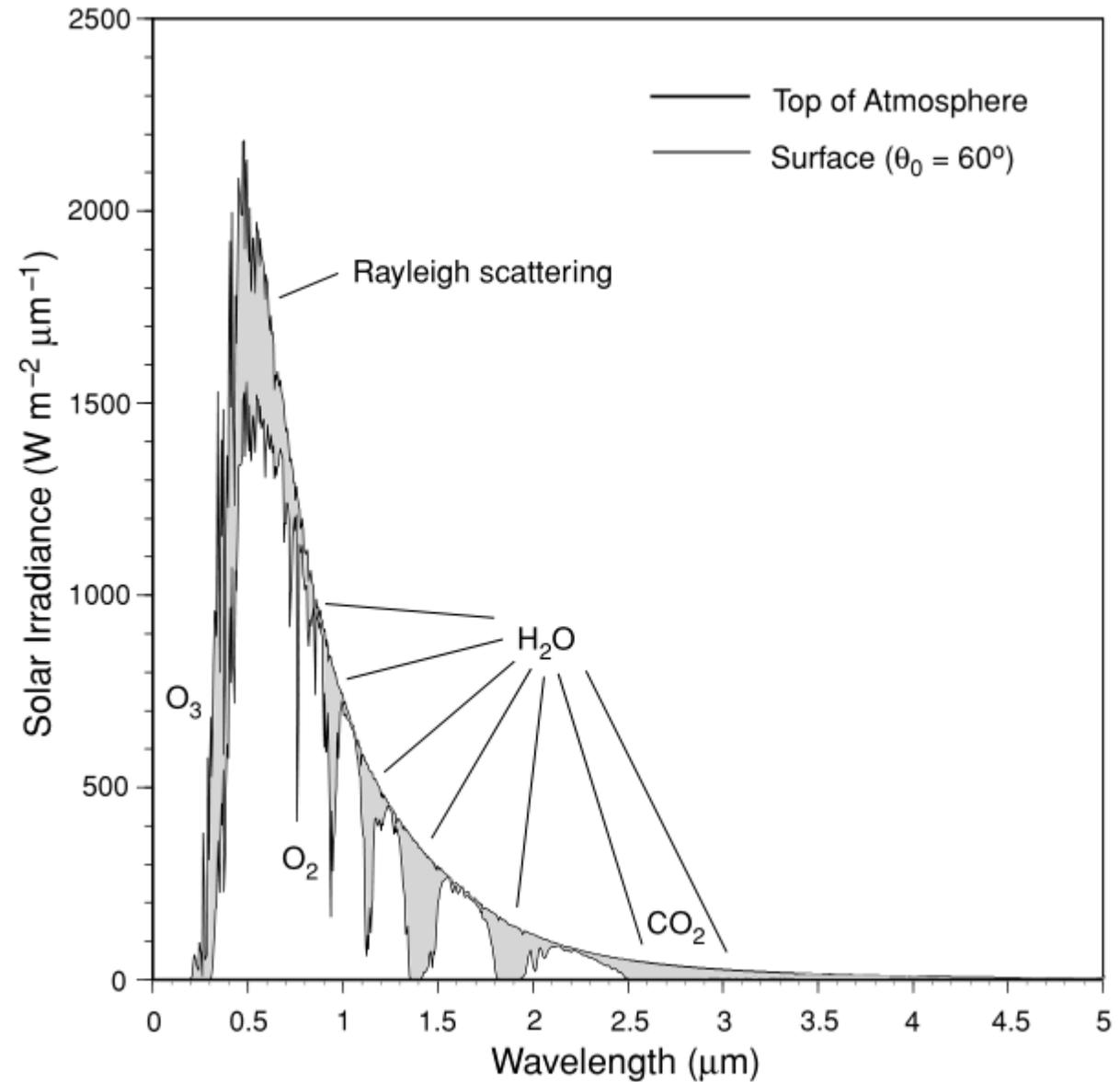
Bandas de absorción solares de gases atmosféricos (Petty, tabla 3.3)

Species	Band (μm)	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	Major transitions
H ₂ O	3.2, 2.7	2500–4500	020, 001, 100
	1.87	4800–6200	110, 011
	1.38	6400–7600	021, 200, 101
	1.1	8200–9400	111
	0.94	10,100–11,300	121, 201, 003
	0.82	11,700–12,700	211
	0.72	13,400–14,600	221, 202, 301
	Visible	15,000–22,600	500, 203
CO ₂	4.3	2000–2400	00 ⁰ 1
	2.7	3400–3850	10 ⁰ 1
	2.0	4700–5200	20 ⁰ 1
	1.6	6100–6450	30 ⁰ 1
	1.4	6850–7000	00 ⁰ 3
O ₃	4.74	2000–2300	101
	3.3	3000–3100	003
	Visible UV	10,600–22,600 29,000–50,000	— —
O ₂	1.58	6300–6350	a←X (0←1)
	1.27	7700–8050	a←X (0←0)
	1.06	9350–9400	a←X (1←0)
	0.76(A) 0.69(B) 0.63(γ)	12,850–13,200 14,300–14,600 14,750–15,900	b←X (0←0) b←X (1←0) b←X (2←0)
O ₂ · O ₂	Visible	7600–30,000	—
O ₂ · N ₂	1.26	7600–8300	—
N ₂ O	4.5	2100–2300	00 ⁰ 1
	4.06, 3.9	2100–2800	12 ⁰ 0, 20 ⁰ 0
	2.97, 2.87	3300–3500	02 ⁰ 1, 10 ⁰ 1
CH ₄	3.83, 3.53 3.31, 3.26	2500–3200	0002, 0101, 0200
	2.37, 2.30		
	2.20	4000–4600	1001, 0011, 0110
	1.66	5850–6100	0020
CO	4.67	2000–2300	1
	2.34	4150–4350	2
NO ₂	Visible	14,400–50,000	—



Tipos típicos de transiciones inducidas por radiación (Platt, Fig. 3.1)

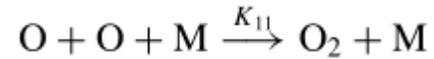
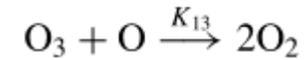
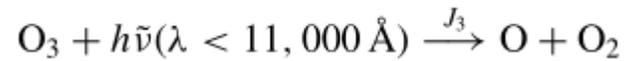
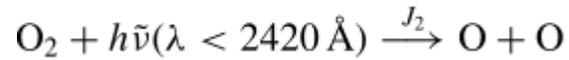
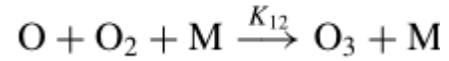
- La radiación solar es absorbida en diferentes bandas espectrales por diferentes gases.
- En la próxima clase vamos a considerar los procesos de *scattering*.
- H_2O y CO_2 presentan bandas de absorción en el IR cercano y lejano.
- O_3 presenta bandas de absorción en el UV.



Ozono y ciclo de Chapman (1930)



Capa de Oso-No, bing image creator.

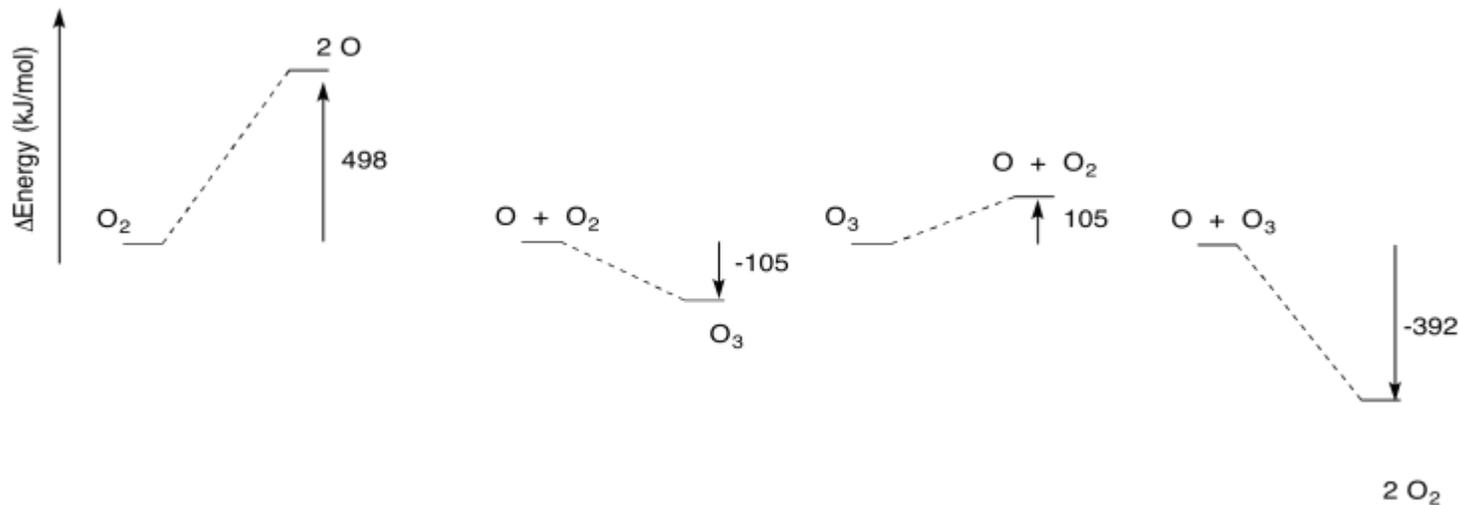


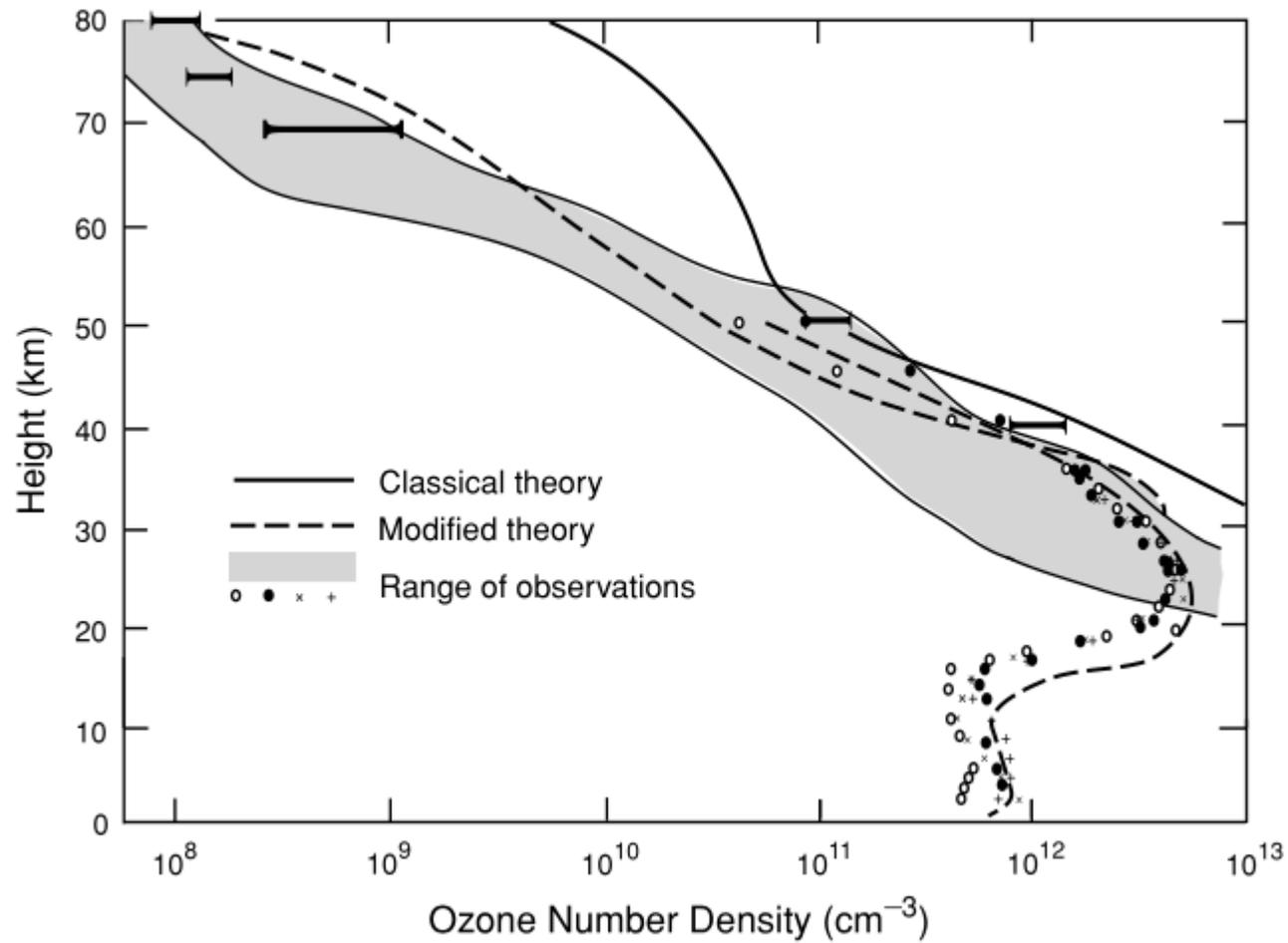
$$\frac{\partial[\text{O}]}{\partial t} = -K_{12}[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] + 2J_2[\text{O}_2] - K_{13}[\text{O}][\text{O}_3] + J_3[\text{O}_3] - 2K_{11}[\text{O}][\text{O}][\text{M}],$$

$$\frac{\partial[\text{O}_3]}{\partial t} = K_{12}[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] - K_{13}[\text{O}][\text{O}_3] - J_3[\text{O}_3],$$

$$J_2(z) = \int_0^{\lambda_1} \sigma_a(\text{O}_2, \lambda) F_{\odot}(\lambda) e^{-\tau(z, \lambda)/\mu_0} d\lambda$$

$$J_3(z) = \int_0^{\lambda_2} \sigma_a(\text{O}_3, \lambda) F_{\odot}(\lambda) e^{-\tau(z, \lambda)/\mu_0} d\lambda$$





Teoría modificada

