

INTENSITÀ DI RIGA DELL'OSSIGENO: ANALISI E STUDI SULL'ATMOSFERA

di G. Di Stefano

L'ossigeno riveste un ruolo primario nella chimica e biochimica dell'ambiente. Attraverso l'indagine spettroscopica, questi aspetti sono studiati all'interno dei fenomeni e dei comportamenti legati alle interazioni tra l'atmosfera e la radiazione solare, prima responsabile della vita sul pianeta. In tale area, le transizioni dette atmosferiche dell'ossigeno molecolare, nel visibile e nell'infrarosso, sono per le loro caratteristiche al centro dell'attività di monitoraggio atmosferico, oltre che una presenza chiave nei modelli globali dell'ambiente e del clima. Poiché la struttura delle transizioni non dipende dall'ambiente circostante, le funzioni caratteristiche dell'ossigeno in particolare sono oggetto del massimo interesse da molti decenni, come riferimento insostituibile nell'interpretazione dei dati atmosferici.

Introduzione

Nel secolo scorso, le indagini sull'atmosfera e l'ambiente hanno visto la spettroscopia dell'ossigeno rivestire un ruolo di chiara preminenza [1]. I tests ottici sull'ossigeno atmosferico hanno fatto parte sin dai primi passi [2] di una stagione di grande crescita scientifica in tutti i campi, svolgendo un ruolo essenziale negli studi sull'ambiente e nel processo di nascita della spettroscopia molecolare. Tale crescita è in realtà in corso tutt'oggi, sostenuta da interessi globali e da una costante proliferazione delle tecniche spettroscopiche impiegate.

Ciò premesso, le grandezze di maggiore utilità in campo spettroscopico sono in generale quelle legate alla struttura intima delle transizioni, in quanto espressione di caratteri riconducibili unicamente alla specie osservata e non al contesto sperimentale. Al di là dell'ovvio valore in sé, infatti, queste grandezze possono avere una funzione di riferimento nelle analisi di sistemi più complessi. Tra i valori di questo tipo sono per lo più disponibili quelli cosiddetti posizionali, cioè espressione dell'energia (o posizione) della riga nello spettro. A causa di una minore sensibilità, infatti, i rispettivi dati sperimentali risultano meno disturbati rispetto a quelli di intensità.

Se affidabili, tuttavia, il maggior interesse spetta alle grandezze strutturali legate alla dis-

tribuzione dell'intensità di riga (dette forza di riga o *Linestrength*), proprio in virtù di una sensibilità non reperibile altrove. In particolare è di massimo rilievo la forza di riga delle transizioni deboli (o "proibite"), poiché è in queste ultime che emergono aspetti e comportamenti, anche fondamentali, altrimenti nascosti.

In realtà, il problema della forza di riga nelle transizioni molecolari deboli ha costituito sin dall'inizio una sfida intellettuale e scientifica formidabile, attinente ad alcuni fondamentali della scienza moderna.

In conseguenza di quanto sopra, lo sviluppo della teoria generale [3] ha richiesto contributi provenienti da aree culturali anche relativamente distanti, in un arco di tempo che si è esteso per diversi decenni avendo mosso i primi passi sin dall'alba degli anni trenta.

Va detto che tali considerazioni sono state concepite in primo luogo proprio in vista di un'applicazione alle transizioni atmosferiche dell'ossigeno.

Attività di ricerca

Studi ed esperimenti sulle due transizioni atmosferiche dell'ossigeno, nel visibile e nel vicino infrarosso, sono di assai ampia attualità anche come elementi essenziali nella modelli-

stica dell' ambiente, ad es. in relazione alla chimica dell' ozono. L'attenzione è soprattutto centrata sull' affidabilità [4] dei dati – di posizione, larghezza ed intensità delle righe - che è resa assai problematica dalla complessità e variabilità del sistema.

Tra le principali applicazioni deve essere menzionata l'interpretazione dei dati provenienti da sorgenti remote, come da satellite o nella tecnica LIDAR, per il monitoraggio dell' atmosfera.

In relazione a quanto sopra, i parametri di riga dell' ossigeno sono diffusamente studiati (per lo più in assorbimento) utilizzando tecniche diverse come pompaggio laser, celle a riflessione multipla accoppiate a sorgenti continue di radiazione, anche con utilizzo di Spettrometri a Trasformata di Fourier (FTS), Spettroscopia Fotoacustica (PAS), Spettroscopia di assorbimento Laser Intracavity (ICLAS), Spettroscopia Cavity Ring Down (CRDS). I dati disponibili relativi alla banda A, nel rosso dello spettro, sono tra l' altro utilizzati negli esperimenti satellitari Europei GOME (*Global Ozone Monitoring Experiment*), SCIAMACHY (*Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Chartography*), o in HRDI (*High Resolution Doppler Instrument*) montato su UARS (*Upper Atmosphere Research Satellite*). In questa grande area di indagine si è sviluppata tra le altre la base dati di assorbimento atmosferico HITRAN [5] (*High-resolution TRANsmission*) per EOS (*Earth Observing Satellite*). In anni recenti l'estensore di questa nota è ricorso ad una tecnica quantitativa [6] ed al relativo metodo analitico per la misura e lo studio dell' emissione della banda A dell' ossigeno [7]. La metodica è stata successivamente applicata [8] a dati di emissione della transizione infrarossa, e per la prima volta [9, 10] anche di assorbimento (HITRAN e altri), per lo studio della forza di riga di entrambe le transizioni atmosferiche dell' ossigeno.

Risultati

La struttura quantitativa delle transizioni è ottenuta attraverso le correlazioni osservate tra le forze di riga dei vari rami rotazionali, poi confrontate con quelle teoriche.

Per la transizione atmosferica nel visibile le funzioni previste per i vari rami nel caso (a-b) intermedio [3] di Hund sono:

$$\begin{aligned} {}^R R(J'') &\propto J'' & {}^R Q(J'') &\propto (J''+1) \\ {}^P P(J'') &\propto (J''+1) & {}^P Q(J'') &\propto J'' \end{aligned} \quad (1)$$

In Fig. 1 è riportata la correlazione tra le forze di riga dei rami ${}^R R$ (\bullet) ed ${}^R Q$ (\circ) per la banda più intensa (nota come banda A), ottenute in emissione [7], ed i relativi andamenti teorici (a-b) [3] e (b) pieno [7] di Hund.

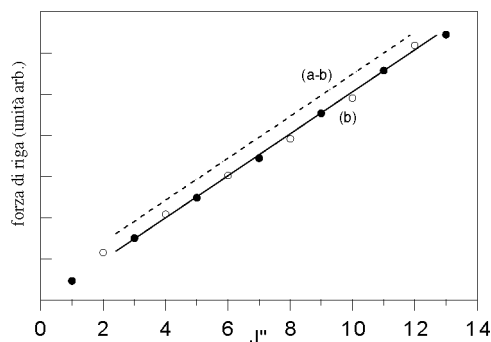


Fig. 1 - Correlazione tra ${}^R R(J'')$ (\bullet) ed ${}^R Q(J'')$ (\circ).

Come si vede chiaramente, i valori sperimentali giacciono sulla stessa retta, e non su due separate da una unità come previsto nelle 1). Il caso intermedio (a-b) di Hund prevede infatti che i valori di ${}^R Q(J'')$ siano posizionati sulla linea tratteggiata di Fig.1. In altri termini, le funzioni sperimentali in Fig.1 hanno una correlazione $\Delta J'' = 0$ anzichè $\Delta J'' = 1$.

Nel caso (b) pieno di Hund, invece, le funzioni teoriche di ${}^P Q(J'')$ ed ${}^R Q(J'')$ delle 1) risultano [7] scambiate tra loro, e quindi in pieno accordo sia con quanto riportato in Fig. 1 che con le restanti correlazioni [7].

Applicando ai dati di assorbimento la tecnica delle correlazioni discriminanti, descritta nel n. [9] della Bibliografia, si ottiene per ^RR (•) ed ^RQ (o) (dati HITRAN) quanto riportato nella Fig. 2.

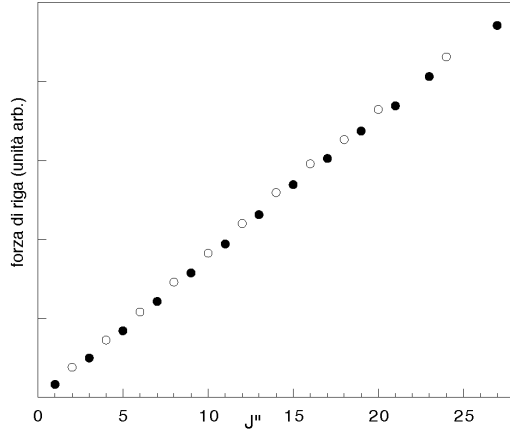


Fig. 2 - Correlazione tra ^RR (J'') (•) ed ^RQ (J'') (o).

Applicando inoltre lo stesso trattamento a vari altri valori di assorbimento [9] (anche delle bande B e γ) si ottengono ulteriori conferme che il caso (b) pieno [7] di Hund definisce la struttura di questa transizione.

La transizione atmosferica nell'infrarosso è più complessa a causa di un maggior numero di rami rotazionali.

Nella Tabella 1, dove per chiarezza di lettura si è scritto J invece di J'', sono riportati in prospetto gli andamenti di tutti i rami sia per il caso intermedio (a-b) che (b) pieno di Hund.

Funzioni della forza di riga di O ₂ (a ¹ Δ _g — X ³ Σ _g ⁻) nei casi di Hund		
ramo	funzione nel caso (a-b) intermedio	funzione nel caso (b) pieno
⁰ P(J)	(J-2)(J-1) / [2(2J+1)]	(J-2)(J-1)(J+1) / [2J(2J+1)]
^P Q(J)	(J-1)(J+2) / [2(J+1)]	(J-1)(J+2) / [2J]
⁰ R(J)	J(J+2)(J+3) / [2(J+1)(2J+1)]	(J+2)(J+3) / [2(2J+1)]
^P P(J)	(J-2)(J-1) / [2J]	(J-2)(J-1) / [2J]
⁰ Q(J)	(J-1)(J+2)(2J+1) / [2J(J+1)]	(J-1)(J+2)(2J+1) / [2J(J+1)]
^R R(J)	(J+2)(J+3) / [2(J+1)]	(J+2)(J+3) / [2(J+1)]
⁰ P(J)	(J-2)(J-1)(J+1) / [2J(2J+1)]	(J-2)(J-1) / [2(2J+1)]
^R Q(J)	(J-1)(J+2) / [2J]	(J-1)(J+2) / [2(J+1)]
^S R(J)	(J+2)(J+3) / [2(2J+1)]	J(J+2)(J+3) / [2(J+1)(2J+1)]

Tabella 1

Come si vede, anche qui le funzioni di ^PQ (J'') ed ^RQ (J'') sono scambiate nei due casi di Hund considerati, ed è quindi possibile diagnosticare quale dei due è in accordo con l'esperimento semplicemente controllando quale di questi rami ha maggiore forza di riga (Fig. 3).

In conclusione, anche la transizione infrarossa indica [8, 10] come sia il caso (b) pieno di Hund, e non quello intermedio, a configurare e determinare i meccanismi ottici dell'attività dell'ossigeno nell'atmosfera.

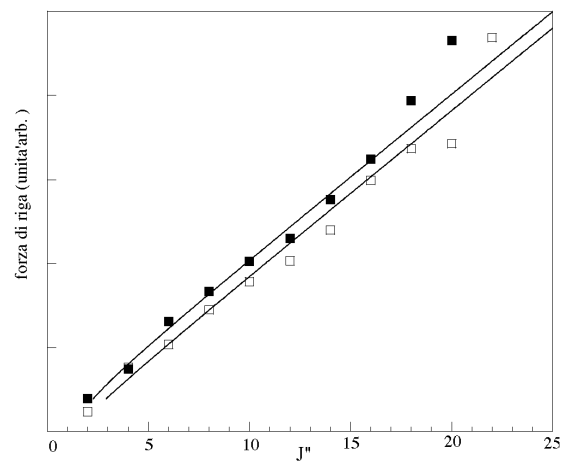


Fig.3 - Correlazione tra ^PQ (J'') (■) ed ^RQ (J'') (□).

PROSPETTIVE FUTURE

La banda A dell'ossigeno (nel rosso) è la più utilizzata [4] per il monitoraggio dell'atmosfera essendo annoverata tra i suoi sistemi più intensi, così come pure in molte altre applicazioni.

Le funzioni che si applicano al caso (b) pieno di Hund, qui riportate, dovrebbero in generale consentire una più accurata analisi dei dati.

La tecnica quantitativa ed i metodi correlativi di analisi dei dati aprono spazi del tutto nuovi all'indagine, in particolare dei comportamenti stato - stato delle specie, oltre che ad un migliore utilizzo delle basi dati di assorbimento ottico.

RICONOSCIMENTI

Al Prof. M. Lenzi per i suoi contributi a questo genere di studi e per il sostegno mora-

le, mai mancato, ed al Sig. A. Ricci per il decisivo apporto tecnico e sperimentale. Ad entrambi soprattutto per la loro amicizia.

GIORGIO DI STEFANO

Giorgio Di Stefano, laureato in Fisica nel 1970, dallo stesso anno si occupa di spettroscopia e fotochimica presso IMIP – CNR, Istituto di Metodologie Inorganiche e dei Plasmi (ex Metodologie Avanzate Inorganiche), dove è attualmente primo ricercatore. A partire dalla fine degli anni '80 ha avviato una linea di ricerca originale sulla spettroscopia dell'intensità di riga nelle transizioni molecolari deboli.

Contatti

Istituto di Metodologie

Inorganiche e dei Plasmi del CNR
90672215 Fax 06 90672238

Via Salaria, km 29,300

00016 Monterotondo (Roma) Tel 06
giorgio.distefano@imip.cnr.it

Bibliografia

- 1) M. W. P. Cann and R. W. Nicholls, *Synthetic Spectrum Calculations with Atmospheric Applications*. Centre for Research in Experimental Space Science. Spectroscopic Report n. 6, York University, Ontario (1974)
- 2) G. H. Diecke and H. D. Babcock, *The Structure of the Atmospheric Absorption Bands of Oxygen*. Proc. Natl. Acad. Sci. (U.S.) Vol. 13 pagg. 670-8 (1927)
- 3) J. K. G. Watson, *Rotational line intensities in $^1S - ^3S$ electronic transitions*. Can. J. Phys. Vol. 46 pagg. 1637-43(1968)
- 4) L. R. Brown, and C. Plymate, *Experimental Line Parameters of the Oxygen A Band at 760 nm*. J. Mol. Spectrosc., Vol. 199, pagg. 166-79 (2000)
- 5) L. S. Rothman, C. P. Rinsland, A. Goldman, S. T. Massie, D. P. Edwards, J. -M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J. -Y Mandin, J. Schroeder, A. Mc Cann, R. R. Gamache, R. B. Wattson, K. Yoshino, K. V. Chance, K. W. Jucks, L. R. Brown, V. Nemtchinov, and P. Varanasi, *The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 edition*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer Vol. 60, pagg. 665-710 (1998)
- 6) G. Di Stefano, and A. Ricci, *Some Experimental Aspects of the Spectroscopy of the Emission Intensity of Simple Radicals*. Appl. Spectrosc. Vol. 11, 1788-93 (1993)
- 7) G. Di Stefano, *Linestrength of the visible oxygen atmospheric transition*. Chem. Phys. Vol. 302, pagg. 243-49 (2004)
- 8) G. Di Stefano, *Linestrength of the 1.27-mm atmospheric transition of oxygen*. Chem. Phys. Vol. 323, pagg. 243-48 (2006)
- 9) G. Di Stefano, *Linestrength of oxygen's atmospheric transitions from absorption data. I. The A, B and g bands*. Chem. Phys. Lett. Vol. 426, pagg. 33-38 (2006)
- 10) G. Di Stefano, *Linestrength of oxygen's atmospheric transitions from absorption data. II. The 1.27-mm transition*. Chem. Phys. Lett. Vol. 426, pagg. 49-52 (2006)