

5. Absorção e espalhamento

De acordo com o estudado em capítulos anteriores:

- O processo de absorção remove energia radiativa do feixe incidente transformando-a em outras formas de energia. Na maioria dos processos atmosféricos, em energia térmica;

- No espalhamento, a energia que incide em uma direção é espalhada ou desviada para outras direções, havendo a produção de radiação difusa.

Tais processos são promovidos por alguns constituintes atmosféricos e dependem de suas características físicas, que podem ser o tamanho da partícula com relação ao comprimento de onda da radiação incidente, de sua composição química, do arranjo dos átomos que compõem as moléculas. No próximo tópico são apresentados os principais constituintes atmosféricos que interagem com a radiação eletromagnética. Antes, um exemplo do papel dos processos radiativos na atmosfera é discutido.

O perfil vertical de temperatura da atmosfera é predominantemente devido a processos radiativos. A Figura 5.1 ilustra o perfil de temperatura médio da Terra, onde é possível observar que a região próxima à superfície apresenta um declínio praticamente linear da temperatura com a altura. Essa região é denominada troposfera e seu perfil de temperatura é devido ao aquecimento radiativo da superfície que transfere calor a camadas mais inferiores da atmosfera. O limite superior dessa região é denominado tropopausa. A causa desse mínimo de temperatura e do aumento de temperatura na região superior, a estratosfera, é devida a processos radiativos, mais precisamente devido à absorção de radiação solar pela camada de ozônio. A região superior de declínio de temperatura aos 50-95 km de altura é denominada mesosfera. Na borda superior da mesosfera, ocorre um segundo mínimo de temperatura, na mesopausa. Novamente, o declínio de temperatura é devido a processos radiativos. Há uma diminuição da concentração do ozônio e um aumento na eficiência de resfriamento radiativo. As baixas concentrações de ozônio nessas altitudes implicam em um aquecimento solar reduzido e o resfriamento radiativo no infravermelho permite que essa região seja significativamente mais fria do que a estratosfera, em particular na mesosfera, a aproximadamente 85 km de altura. É importante observar, porém, que processos dinâmicos também são importantes nessa região. A região acima dos 90 km, a termosfera, é uma região muito quente e tênue devido ao aquecimento

causado pela foto-ionização devido à absorção de radiação UV e raios-X [Thomas e Stamnes, 1999]. É nesta região que se localiza a ionosfera e que torna possível a transmissão de ondas de rádio por refleti-las de volta à superfície da Terra.

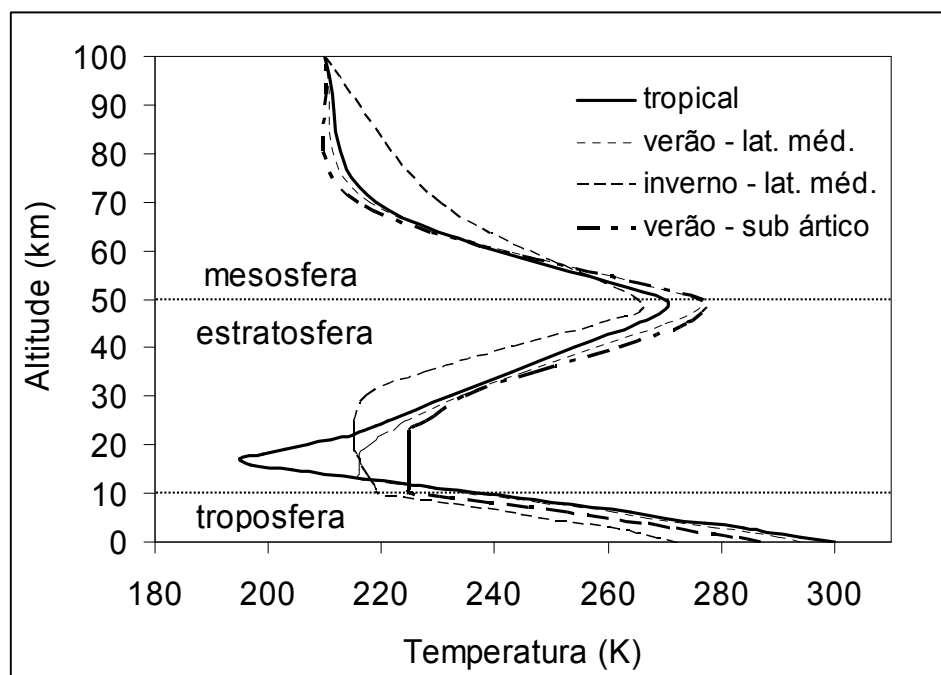


Figura 5.1 – Modelos empíricos de perfis de temperatura padrão para algumas localidades e épocas do ano. Adaptado da biblioteca interna do código de transferência radiativa SBDART (Santa Bárbara DISORT *Atmospheric Radiative Transfer*, Ricchiazzi et al., 1998).

5.1 Constituintes Atmosféricos Relevantes

A atmosfera é composta por um grupo de gases com concentração praticamente constante e um grupo de gases com concentração variável. Praticamente 99% da atmosfera seca é constituída por N_2 e O_2 . Os gases traço importantes para os processos radiativos na atmosfera, também denominados gases do efeito estufa são o vapor d'água (H_2O), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), ozônio (O_3) e os clorofluorcarbonos (CFCs). A atmosfera também contém partículas sólidas e líquidas, que constituem os aerossóis atmosféricos, gotas d'água e cristais de gelo. As concentrações desses constituintes atmosféricos variam significativamente no espaço e no tempo. Por sua

abundância na atmosfera ou devido à importância aos processos radiativos, serão discutidos rapidamente os principais mecanismos que caracterizam o ciclo desses compostos na atmosfera.

5.1.1 Gases

- N_2 : Removido da atmosfera e depositado na superfície pelas bactérias fixadoras de nitrogênio e através dos relâmpagos durante a precipitação. Retorna para a atmosfera por combustão de biomassa e desnitrificação.

- O_2 : Fotossíntese e respiração.

- Vapor d'água: A concentração na atmosfera é variável tanto espacial quanto temporalmente. As maiores concentrações estão próximas ao equador, sobre os oceanos e florestas tropicais úmidas. As menores concentrações são observadas sobre as áreas polares frias e regiões subtropicais desérticas. As várias funções importantes do vapor d'água no planeta: a) redistribuição de energia via calor latente; b) condensação e precipitação, fornecendo água doce essencial para a sobrevivência de plantas e animais; c) aquecimento da atmosfera terrestre através do efeito estufa.

- CO_2 : Nos últimos 300 anos houve um aumento de concentração na atmosfera de mais de 25%. O aumento foi associado à queima de combustíveis fósseis, desmatamento e outras formas de mudanças no uso da terra. O aumento de sua concentração provoca o aquecimento global via efeito estufa. Seu ciclo é majoritariamente via fotossíntese e respiração.

- CH_4 : Importante gás do efeito estufa. Desde 1750 apresentou um aumento maior que 140% em sua concentração na atmosfera. As principais fontes antropogênicas são: cultivo de arroz, animais domésticos herbívoros, cupins, aterros, mineração de carvão e extração de óleo e gás:

a) cultivo de arroz: devido à condição anaeróbica das áreas alagadas;

b) animais herbívoros: processo de digestão;

c) cupins: desmatamento provoca aumento de sua população;

d) depósito de carvão, óleo e gás natural: liberam metano para a atmosfera quando escavados ou perfurados.

5.1.2 Aerossol

O aerossol é definido como partículas sólidas e ou líquidas em suspensão em um meio gasoso. Na atmosfera, o meio gasoso é o próprio ar. A descrição completa das partículas de aerossol atmosférico requer especificação não só de sua concentração, mas também de seu tamanho, composição química, fase (líquida ou sólida) e morfologia (forma das partículas). Tais características dependem basicamente de suas fontes de emissão e dos processos de evolução ou “envelhecimento” na atmosfera. O intervalo de tamanho varia desde aglomerados de moléculas a partículas com raio de algumas dezenas de micrômetros ($\sim 5 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ a $20 \mu\text{m}$).

As principais fontes naturais são ressuspensão de poeira do solo, erupção vulcânica, spray marinho, queimadas, grãos de pólen e reações entre emissões gasosas (processo denominado conversão gás-partícula). Dentre as fontes antropogênicas destacam-se a queima de combustíveis fósseis, processos industriais, poeira de ruas pavimentadas ou não, transporte, queima de biomassa.

O tempo de residência do aerossol na atmosfera varia de alguns dias a uma semana. Durante esse tempo, as partículas sofrem “envelhecimento” que envolvem processos de coagulação, condensação, evaporação, processamento dentro de nuvens. Sua remoção da atmosfera é feita por deposição seca (sedimentação e difusão) e úmida (chuva). Devido ao curto tempo de residência na atmosfera, sua concentração e o tipo (composição química, distribuição de tamanho, forma) são altamente dependentes da fonte emissora.

Elas são importantes nos processos de espalhamento e absorção de radiação solar e na formação de nuvens por atuarem como núcleos de condensação de nuvens. Houve uma intensificação no estudo de seus processos e efeitos, nos últimos anos, por supostamente atuarem contra os gases do efeito estufa, causando resfriamento do sistema terra-atmosfera. Maiores detalhes sobre a composição química, a física dos aerossóis e seus processos de formação, evolução e remoção podem ser obtidos em Seinfeld e Pandis [1998].

5.2 Absorção Molecular

Neste tópico são discutidos os princípios básicos sobre a absorção de radiação pelos gases atmosféricos, de forma a compreender o motivo pelo qual, embora sendo os mais

abundantes compostos gasosos que constituem a atmosfera, N_2 e O_2 não atuam nos processos de absorção e emissão de radiação.

5.2.1 Espectro de absorção (emissão) atômico

Com base no modelo clássico de um átomo, constituído de um núcleo e algumas camadas externas onde orbitam os elétrons, a emissão (absorção) de radiação ocorre somente quando um elétron do átomo sofre transição de um estado com uma determinada energia U_k para outro com energia menor (maior) U_j :

$$\text{- para emissão: } U_k - U_j = h\nu \quad (5.1)$$

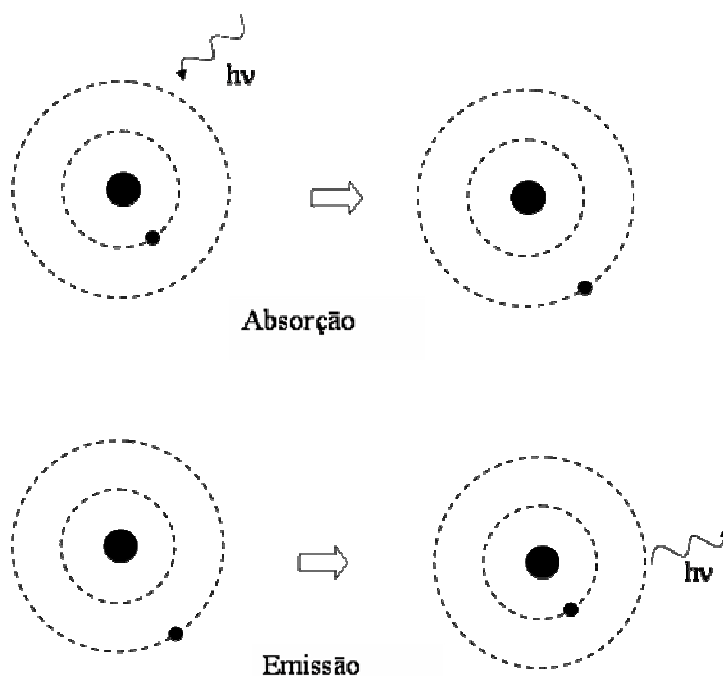


Figura 5.2 – Ilustração esquemática do processo de absorção e emissão de radiação eletromagnética por um átomo.

É importante lembrar que os estados são quantizados, de forma que o elétron sofre transição entre as camadas se houver absorção (emissão) de radiação eletromagnética de determinada frequência. Para o átomo de Hidrogênio, a energia de um nível n é determinada como:

$$U_n = -\frac{Rhc}{n^2} \quad (5.2)$$

onde n é um número inteiro e R é a constante de Ryberg ($=1,092 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ para o hidrogênio). Portanto, só ocorre absorção de radiação por um átomo de hidrogênio se a radiação incidente apresentar número de onda igual a:

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{j^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad (5.3)$$

onde j e k são números inteiros definindo os níveis de energia mais baixo e mais alto, respectivamente. Da mesma forma que o átomo de hidrogênio também só emite radiação cujo número de onda é calculado a partir da expressão 5.3.

5.2.2 Espectro de emissão (absorção) molecular

O espectro de absorção molecular é mais complexo do que o de um átomo porque as moléculas possuem várias formas de energia interna. Dessa forma, três tipos de espectros de absorção/emissão são possíveis:

- 1) linhas bem definidas de largura finita;
- 2) agregados (séries) de linhas denominados bandas espectrais;
- 3) espectro contínuo que se estende por um intervalo largo de comprimento de onda.

A estrutura da molécula, isto é, como os átomos estão “geometricamente” arranjados, é importante para compreender os vários tipos de energia interna. As moléculas podem ser lineares, isto é, os átomos estão arranjados em uma linha, tais como o CO_2 e N_2O . Há moléculas com simetria “esférica” como o CH_4 . Finalmente, há moléculas assimétricas como o H_2O e O_3 . A Figura 5.3 ilustra exemplos de cada tipo de molécula.

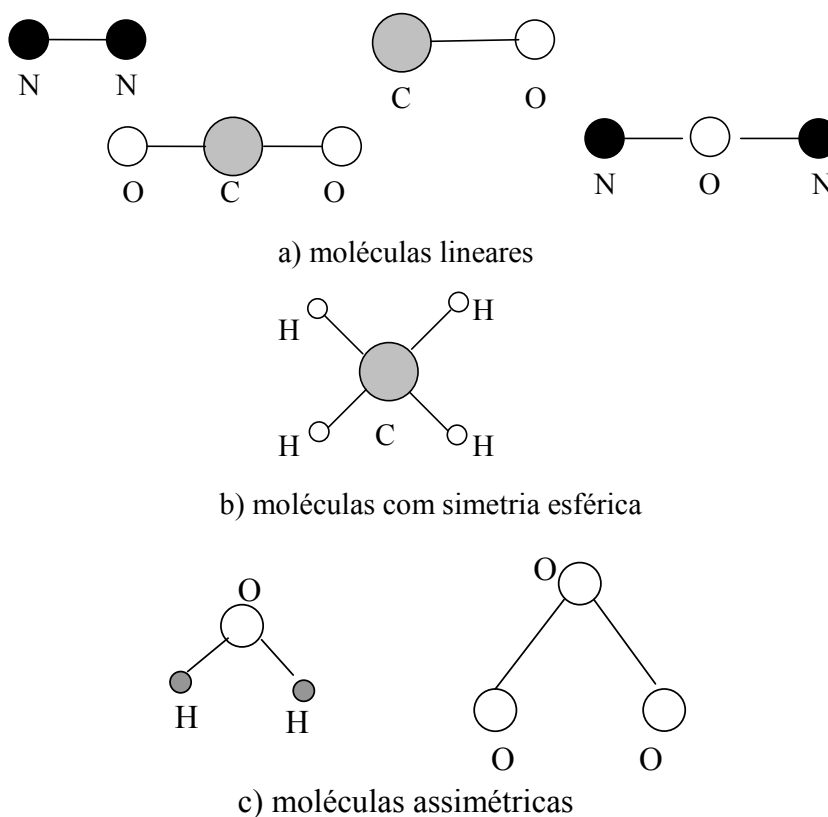


Figura 5.3 – Ilustração esquemática do arranjo geométrico dos átomos em moléculas: a) lineares; b) com simetria esférica; e c) assimétricas.

Em geral, a energia total U de uma molécula pode ser resultante da soma dos seguintes tipos de energia:

$$U = U_{\text{rot}} + U_{\text{vib}} + U_{\text{el}} + U_{\text{tr}} \quad (5.4)$$

- U_{rot} é a energia cinética de rotação. A radiação com energia da mesma ordem de grandeza desse tipo de energia interna se encontra na região espectral do infravermelho longínquo e microondas ($\tilde{\nu} \sim 1$ a 500 cm^{-1} ou $\lambda \sim 10^3$ a $10^5 \mu\text{m}$). Isso significa que, ao absorver radiação cujo comprimento de onda se encontra nessa faixa espectral, a molécula adquire energia interna suficiente para sofrer rotação sobre um eixo que passa pelo seu centro de gravidade.

- U_{vib} é a energia cinética de vibração. Os átomos das moléculas são ligados por certas forças que os permitem oscilar ou vibrar sobre suas posições de equilíbrio ao sofrer perturbação. Por exemplo, ao absorver radiação com número de onda na região espectral do infravermelho ($\tilde{\nu} \sim 500$ a 10^4 cm^{-1} ou $\lambda \sim 2$ a $100 \mu\text{m}$).

- U_{el} é a energia eletrônica, isto é, a energia potencial envolvida nas transições eletrônicas (conforme discutido no tópico 5.2.1 para um átomo). A radiação necessária para esse tipo de processo em uma molécula gasosa típica da atmosfera terrestre abrange a região espectral do ultravioleta e visível ($\tilde{\nu} \sim 10^4$ a 10^5 cm^{-1} ou $\lambda < 0,7$ μm).

- U_{tr} é a energia cinética de translação. Para temperaturas típicas da atmosfera, da ordem de 300K, a troca de energia cinética entre as moléculas durante as colisões envolve valores de energia equivalentes à radiação eletromagnética na região espectral do infravermelho térmico, com número de onda da ordem de 200 a 400 cm^{-1} , isto é, da mesma ordem de grandeza da energia necessária para rotação de uma molécula.

Portanto, vale a relação: $U_{rot} < U_{tr} < U_{vib} < U_{el}$, o que significa que a energia cinética de translação pode influenciar significativamente os níveis de rotação, moderadamente os níveis de translação e de forma não significativa os níveis eletrônicos. Os processos de rotação, vibração e transições eletrônicas das moléculas são eventos quantizados, de forma que U_{rot} , U_{vib} e U_{el} são energias quantizadas, possuindo valores discretos governados por regras de seleção.

Somente as moléculas que possuem momento de dipolo elétrico ou magnético permanente exibem transições radiativas de energia puramente rotacional. Lembrando que um dipolo é representado por centros de cargas positivas e negativas Q separados por uma distância d . O momento de dipolo associado a esses centros de cargas é igual a Qd . Se as cargas estão distribuídas simetricamente implica que não há momento de dipolo permanente e por isso não há atividade radiativa no infravermelho longínquo (não há transições em energia rotacional). Em outras palavras, moléculas cujos átomos são distribuídos simetricamente são transparentes para radiação infravermelha longínqua. O CO_2 , por exemplo, não possui momento de dipolo permanente e, portanto, não possui transição rotacional pura e por isso não apresenta linhas de absorção no infravermelho longínquo e microondas. Entretanto, como ele pode adquirir momento de dipolo oscilante em seus modos vibracionais, ele apresenta bandas de vibração-rotação. Moléculas como CO , H_2O e O_3 exibem espectros puramente rotacionais.

As transições radiativas de energia vibracional requerem uma mudança no momento de dipolo (por exemplo, momentos oscilantes). Dessa forma, moléculas que não apresentam momento de dipolo permanente podem ser induzidas radiativamente a apresentar momento

de dipolo. A Figura 5.4 ilustra um exemplo de como a molécula de CO_2 pode adquirir momento de dipolo. Como $U_{\text{vib}} > U_{\text{rot}}$, as linhas espectrais relacionadas à vibração das moléculas apresentam outras linhas próximas devido à rotação, isto é, há bandas de vibração-rotação. Pela simetria das moléculas de N_2 e O_2 , elas não apresentam linhas de absorção por vibração e/ou rotação, embora sejam os gases mais abundantes da atmosfera.

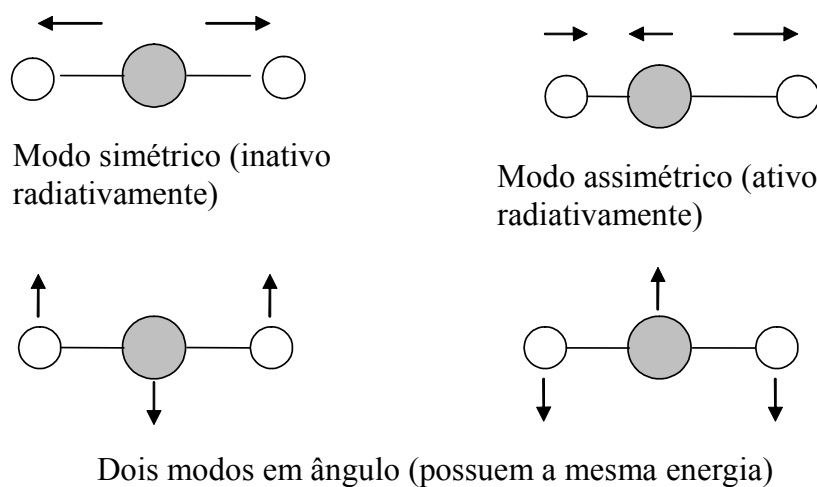


Figura 5.4 – Modos vibracionais da molécula de CO_2 . Os modos de vibração assimétricos permitem que a molécula adquira momento de dipolo. Dessa forma, as linhas de absorção associadas a tais modos, apresentam outras linhas, associadas à energia cinética de rotação, gerando bandas de vibração-rotação.

Nas transições eletrônicas, como foi visto anteriormente, os elétrons se deslocam para níveis de energia mais alta por absorção de radiação e ao retornar a níveis menos energéticos há emissão da energia excedente na forma de radiação. No processo de fotoionização arrancam-se elétrons das moléculas e na fotodissociação ocorre a quebra das moléculas ao absorver radiação. Tanto a fotoionização quanto a fotodissociação produzem espectros de absorção contínuos. Nesses processos, os átomos ou moléculas podem absorver mais energia do que o mínimo necessário para a remoção do elétron ou dissociação da molécula.

5.2.3 Formas das linhas espectrais

Uma linha de absorção é definida por três propriedades principais:

- 1) posição central da linha (ex: frequência central);
- 2) intensidade da linha S;
- 3) fator de forma ou perfil f da linha.

Toda linha tem uma largura natural associada. Esse alargamento natural de uma linha é devido ao Princípio da Incerteza. Uma molécula excitada sofrerá decaimento espontâneo a um estado menos energético com a emissão de um fóton. Cada estado, com exceção do estado fundamental, apresenta uma meia-vida finita e, de acordo com o princípio de incerteza, deve possuir um intervalo finito (estrito) de energias envolvidas [Goody e Yung, 1989]. Comparativamente aos outros efeitos, o alargamento natural é praticamente desprezível.

Na atmosfera, vários processos podem resultar em um alargamento adicional de uma linha espectral:

- colisão entre as moléculas (ou alargamento por pressão). Num processo de colisão, há transferência de energia cinética de translação (energia não quantizada) entre as moléculas absorvedoras e entre moléculas absorvedoras e não absorvedoras de radiação. O alargamento por pressão é fundamental na transferência radiativa na baixa atmosfera onde a pressão é alta e, portanto, a densidade de moléculas é maior, resultando em alta probabilidade de colisão entre elas.

- devido a diferenças nas velocidades térmicas das moléculas (movimentos aleatórios). Esse tipo de alargamento é denominado Doppler;

- combinação dos dois processos.

Esses alargamentos são descritos matematicamente por:

a) perfil de Lorentz, usado para caracterizar o alargamento por pressão:

$$f_L(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) = \frac{\alpha / \pi}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2 + \alpha^2} \quad (5.5)$$

onde $f_L(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)$ é o fator de forma de uma linha espectral, $\tilde{\nu}_0$ é o número de onda da posição central da linha, α é a largura à meia altura da linha, em cm^{-1} (frequentemente denominada de largura da linha). A largura à meia altura do perfil de Lorentz é uma função da pressão P e da temperatura T da atmosfera e pode ser expressa como:

$$\alpha(P, T) = \alpha_0 \frac{P}{P_0} \sqrt{\frac{T_0}{T}} \quad (5.6)$$

onde α_0 é a largura à meia altura de referência para STP (condições padrão de temperatura e pressão): $T_0 = 273\text{K}$, $P_0 = 1013\text{ mb}$. α_0 varia entre 0,01 a 0,1 cm^{-1} para a maioria dos gases atmosféricos radiativamente ativos.

b) Perfil de Doppler é definido na ausência de efeitos de colisão como:

$$f_D(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) = \frac{1}{\alpha_D \sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0}{\alpha_D}\right)^2\right] \quad (5.7)$$

onde α_D é a largura à meia altura:

$$\alpha_D = \frac{\tilde{\nu}_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (5.8)$$

onde c é a velocidade da luz, k é a constante de Boltzmann ($1,3806 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$) e m é a massa da molécula.

O efeito Doppler é resultado dos movimentos randômicos das moléculas. Se a molécula se move com velocidade térmica V e emite a frequência ν_0 , seria como se ela emitisse à frequência:

$$\nu = \nu_0 \left(1 \pm \frac{V}{c}\right) \quad (5.9)$$

onde $V \ll c$.

O alargamento Doppler é importante para altitudes entre 20 a 50 km. As formas dos dois perfis são comparadas na Figura 5.5. A maior diferença está nas “asas” do perfil Doppler, que tende a zero mais rapidamente do que no perfil de Lorentz.

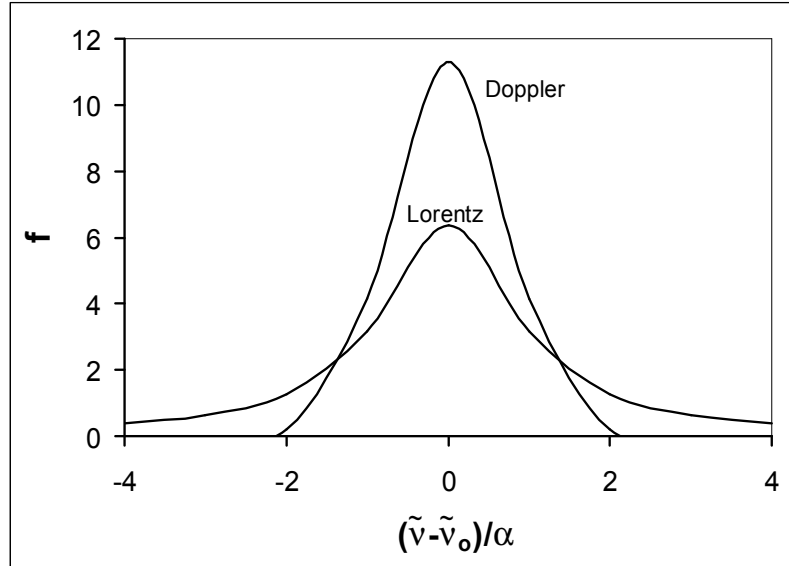


Figura 5.5 – Formas dos perfis de Lorentz e Doppler para os mesmos valores de intensidade e larguras à meia altura.

c) Perfil de Voigt é a combinação dos perfis de Lorentz e de Doppler para caracterizar o alargamento sob condições de baixa pressão (acima de aproximadamente 40km na atmosfera). Nessas altitudes, os processos de colisão e o efeito Doppler não podem ser tratados separadamente:

$$\begin{aligned}
 f_{Voigt}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) &= \int_{-\infty}^{\infty} f_L(\tilde{\nu}' - \tilde{\nu}_0) f_D(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}') d\tilde{\nu}' \\
 &= \frac{\alpha}{\alpha_D \pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(\tilde{\nu}' - \tilde{\nu}_0)^2 + \alpha^2} \exp\left[-\left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}'}{\alpha_D}\right)^2\right] d\tilde{\nu}' \quad (5.10)
 \end{aligned}$$

Sua solução só pode ser obtida numericamente.

5.2.4 Coeficiente mássico e profundidade óptica de absorção

A quantidade de radiação absorvida por um determinado gás em uma determinada região espectral depende do coeficiente de absorção mássico do gás (com unidade de área por massa), que é definido pela posição, intensidade e forma de uma linha espectral:

$$k_{\tilde{\nu}} = S f(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) \quad (5.11)$$

onde S é a intensidade da linha e f o seu perfil:

$$S = \int k_{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} \quad \text{e} \quad \int f(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) d\tilde{\nu} = 1$$

A partir do coeficiente de absorção mássico, outros parâmetros importantes na descrição do processo de absorção de radiação por um determinado gás podem ser determinados:

- seção de choque, que representa a área de absorção efetiva de um elemento diferencial de massa do gás $\rho(z')dAdz'$:

$$\sigma_a(\tilde{\nu}, z') = k_{\tilde{\nu}} \rho(z') dAdz' \quad (5.12)$$

onde $\rho(z')$ é a densidade do gás à altura z' .

- coeficiente linear de absorção, que mede a distância característica na qual a radiação é atenuada (com dimensão de m^{-1} no SI):

$$\beta_a(\tilde{\nu}, z') = N(z') \sigma_a(\tilde{\nu}, z') \quad (5.13)$$

onde $N(z')$ é a densidade numérica de moléculas do gás (número de moléculas do gás por unidade de volume de ar).

- profundidade óptica monocromática de absorção do gás:

$$\tau_a(\tilde{\nu}, z) = \int_{\infty}^z \beta_a(\tilde{\nu}) dz' \quad (5.14)^{10}$$

Exercício 5.1: Ao nível do mar e temperatura igual a 0°C , a largura à meia altura do perfil de Lorentz é igual a $0,08 \text{ cm}^{-1}$ para uma linha de absorção de um determinado gás. A 500 mb e à temperatura $T = -30^\circ\text{C}$, a linha espectral associada a essa absorção será mais larga ou estreita?

5.3 Espalhamento

A grande parte da luz que percebemos com nossos olhos não vem diretamente de suas fontes, mas indiretamente através do processo de espalhamento. Na atmosfera, o espalhamento é causado por moléculas, partículas de aerossol e nuvens contendo gotas e

¹⁰ A profundidade óptica é definida a partir do topo da atmosfera, isto é, $z \rightarrow \infty$. Define-se topo da atmosfera a altura na qual a densidade de moléculas é desprezível, não havendo interação significativa entre os constituintes da atmosfera e a radiação, e por esse motivo, a profundidade óptica é igual a zero no topo.

cristais de gelo. O azul do céu, a coloração branca das nuvens, arco-íris, halos são exemplos de fenômenos gerados por espalhamento de radiação eletromagnética, em particular da região espectral visível. O espalhamento é geralmente acompanhado por absorção. Como citado por van de Hulst [1981], a folha de uma árvore apresenta cor verde porque ela espalha luz verde de forma mais eficiente do que a luz vermelha. A luz vermelha incidente sobre a folha é absorvida, o que significa que essa energia foi convertida para alguma outra forma. A absorção predomina em materiais como carvão, fumaça negra, sendo praticamente ausente em nuvens (na região espectral do visível). Conforme discussão em capítulos anteriores, tanto o espalhamento quanto a absorção removem energia de um feixe de radiação que atravessa um meio, causando atenuação do feixe. Essa atenuação é denominada extinção.

Se num processo de absorção, o fóton ou radiação em determinado comprimento de onda é convertido em outra forma de energia (como a luz vermelha no exemplo da folha), o processo de espalhamento tratado neste curso é aquele no qual a radiação é espalhada ou desviada da orientação original de propagação para uma outra orientação qualquer, sem que o seu comprimento de onda seja alterado. É importante lembrar, porém, que há efeitos de espalhamento como o Raman nos quais a radiação espalhada apresenta comprimento de onda diferente da incidente. Dessa forma, a descrição do processo de espalhamento baseia-se fundamentalmente em determinar a probabilidade da radiação incidente ser desviada para uma orientação qualquer. O padrão de espalhamento não ocorre de forma aleatória, isto é, a distribuição da radiação emergente em diferentes orientações depende de algumas características das partículas que constituem o meio no qual a radiação se propaga. Uma dessas características é a razão entre o tamanho da partícula espalhadora e o comprimento de onda da radiação incidente. Uma partícula muito pequena espalha radiação nas direções frontal e traseira na mesma proporção (Figura 5.6a). À medida que a partícula torna-se maior, a radiação espalhada concentra-se cada vez mais nas direções frontais, apresentando padrões cada vez mais complexos (Figuras 5.6b e 5.6c).

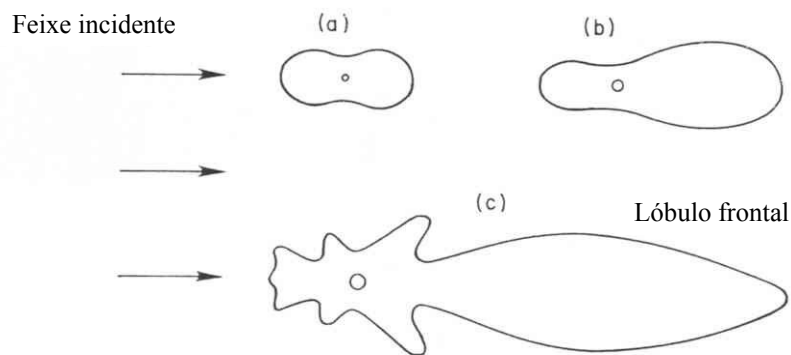


Figura 5.6 – Distribuição angular da radiação espalhada: a) por partículas muito pequenas com relação ao comprimento de onda da radiação incidente; b) por partículas maiores; c) por partículas muito maiores que o comprimento de onda da radiação incidente [Adaptado de Liou, 1980].

A função que descreve matematicamente o padrão angular de espalhamento é denominada função de fase e será representada pela letra P :

$$P(\lambda, \Omega_{in}, \Omega_{esp}) \text{ ou } P(\lambda, \Theta)$$

onde, $\Omega_{in} = (\theta_{in}, \varphi_{in})$ representa as coordenadas da orientação de incidência, $\Omega_{esp} = (\theta_{esp}, \varphi_{esp})$ representa as coordenadas da orientação de espalhamento ou emergente após o espalhamento e Θ é o ângulo de espalhamento (ângulo entre a direção incidente e a direção espalhada). A Figura 5.7 ilustra como é definido o ângulo de espalhamento num plano. As setas indicam as orientações de incidência e de espalhamento da radiação ao interagir com uma partícula, representada pela esfera branca.

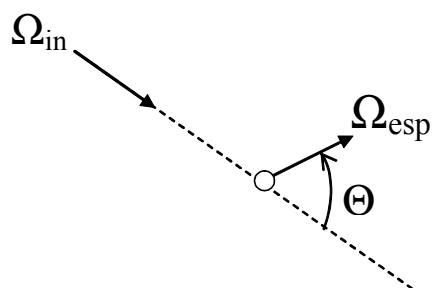


Figura 5.7 – Definição do ângulo de espalhamento Θ em um plano.

Da geometria esférica, obtém-se:

$$\cos\Theta = \cos\theta_{in} \cos\theta_{esp} + \sin\theta_{in} \sin\theta_{esp} \cos(\varphi_{in} - \varphi_{esp}) \quad (5.15)$$

A função de fase é normalizada de tal forma que:

$$\frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} P(\cos\Theta) d\Omega = 1 \quad (5.16)$$

Há basicamente dois modelos matemáticos que descrevem o espalhamento: quando as partículas são muito menores que o comprimento de onda da radiação incidente, o espalhamento é denominado espalhamento Rayleigh ou espalhamento molecular, visto que na atmosfera é promovido basicamente pelas moléculas de N_2 e O_2 por serem as mais abundantes. Para partículas cujo tamanho é comparável ou maior que o comprimento de onda da radiação incidente, o espalhamento é denominado espalhamento Mie. O espalhamento só é observável se o meio no qual a radiação atravessa é não homogêneo. A descrição física se baseia na propagação de uma onda eletromagnética em um meio dielétrico. O campo elétrico cria dentro de cada átomo uma separação de cargas que oscilam à mesma frequência que a onda incidente, isto é, gera um momento de dipolo induzido. A teoria eletromagnética prevê que cargas oscilantes irradiam uma onda eletromagnética com a mesma frequência da frequência de oscilação das cargas. Em geral, essa onda irradiada ou espalhada apresenta uma diferença de fase definida com relação à onda incidente. Dessa forma, a onda espalhada é coerente com a onda incidente. No caso mais simples, ela se propaga como uma onda esférica com o padrão de radiação típico de um dipolo [Thomas e Stamnes, 1999].

5.3.1 Espalhamento Rayleigh

A formulação mais simples de espalhamento descreve a interação da radiação solar com as moléculas e foi desenvolvida por Rayleigh em 1871. O espalhamento Rayleigh se aplica ao estudo do espalhamento de partículas muito menores que o comprimento de onda da radiação incidente (partículas com raio menor que $0,1\lambda$), considerando-a exposta à radiação eletromagnética como um dipolo oscilante. Com esse raciocínio obtém-se a função de fase:

$$P_R(\cos\Theta) = \frac{3}{4}(1 + \cos^2\Theta) \quad (5.17)$$

e os demais parâmetros análogos ao processo de absorção, tais como a seção de choque de espalhamento para uma partícula individual à posição $s = s'$ do caminho óptico¹¹ (Figura 5.8):

$$\sigma_R(\lambda, s') = \frac{24\pi^3}{\lambda^4 N_0^2} \frac{[n^2(\lambda, s') - 1]^2}{[n^2(\lambda, s') + 2]^2} \quad (5.18)$$

onde N_0 é a concentração numérica de moléculas (com unidade de m^{-3} no SI, isto é, número de partículas por volume de ar) às condições padrão de pressão e temperatura; $n(\lambda, s')$ é o índice de refração do ar às condições de pressão e temperatura da posição s' . O coeficiente linear de espalhamento é dado por:

$$\beta_R(\lambda, s') = \sigma_R(\lambda, s') N(s') \quad (5.19)$$

onde $N(s')$ é a concentração numérica de partículas à posição s' do caminho óptico. E, finalmente, a profundidade óptica associada ao espalhamento Rayleigh:

$$\tau_R(\lambda, z') = \int_{\infty}^{z'} \beta_R(\lambda, z'') dz'' \Rightarrow \tau_R(\lambda) \propto \frac{1}{\lambda^4} \quad (5.20)^{12}$$

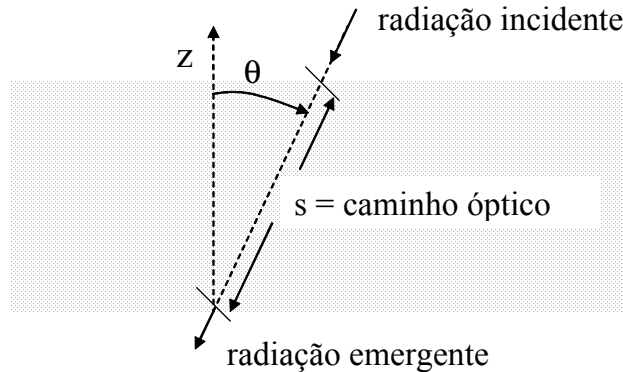


Figura 5.8 – Ilustração do caminho óptico, distância efetivamente percorrida por um feixe de radiação ao atravessar um meio opticamente ativo.

¹¹ define-se caminho óptico como a distância efetivamente percorrida pelo feixe de radiação ao se propagar em um meio.

¹² A profundidade óptica é definida com relação à vertical, isto é, com relação à altura z . Em um caminho óptico s' qualquer, $z' = s' \cos \theta$, onde θ é o ângulo zenital da orientação de propagação do feixe de radiação incidente (vide Figura 5.8). Uma grandeza equivalente, definida em função do próprio caminho óptico, é denominada espessura óptica, mas não será utilizada neste curso para evitar confusão. A definição com relação à vertical torna-se mais conveniente devido à aproximação de atmosfera plano-paralela como será visto no Capítulo 6.

Das equações (5.17) a (5.19) observa-se que o espalhamento Rayleigh apresenta forte dependência espectral, de forma que quanto menor o comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente, maior é a quantidade de energia removida do feixe devido ao espalhamento molecular.

Segundo Fröhlich e Shaw [1980], a profundidade óptica associada ao espalhamento Rayleigh pode ser calculada para cada comprimento de onda como:

$$\tau_R(\lambda) = 1,031 \times 0,00838 \lambda^{-\left(3,916 + 0,074 \lambda + \frac{0,050}{\lambda}\right)} \quad (5.21)$$

A coloração azul do céu é consequência dessa forte dependência espectral. Retornando à equação (4.3), o componente direto da radiação solar sofre maior atenuação quanto maior a profundidade óptica da atmosfera. Em um processo de espalhamento, a radiação é apenas desviada da orientação original, isto é, há produção de radiação difusa. Na região espectral do visível, a luz azul ($\lambda \sim 0,425 \mu\text{m}$) tem comprimento de onda menor que a luz vermelha ($\lambda \sim 0,650 \mu\text{m}$). Conseqüentemente, de acordo com a equação (5.21), a luz azul é da ordem de 5,5 vezes mais espalhada do que a luz vermelha. Dessa forma, a luz azul sofre mais espalhamento que a verde, a amarela e a vermelha, isto é, mais radiação azul é removida do feixe solar direto, aumentando o componente difuso no céu. Por esse motivo, quando observado longe do disco solar, o céu apresenta cor azul. Como a densidade do ar diminui com a altitude, o céu torna-se gradualmente mais escuro até se tornar completamente negro no espaço nas direções opostas ao Sol, visto que quanto menor a densidade, menos espalhamento ocorre. O Sol possui aparência mais brilhante e esbranquiçada quanto mais elevado ele estiver no céu. Quanto mais próximo do horizonte estiver o Sol (nascer ou ocaso), a radiação solar atravessa uma camada mais espessa da atmosfera, havendo maior remoção de radiação do feixe solar direto, resultando na coloração avermelhada do Sol. Embora a radiação violeta ($\lambda \sim 0,405 \mu\text{m}$) tenha comprimento de onda menor que a luz azul, o céu não é violeta porque há muito menos radiação solar disponível nessa faixa espectral. Além disso, o olho humano possui uma resposta muito menor à luz violeta.

Conforme o tamanho das partículas aumenta, menor é a dependência espectral de suas propriedades ópticas. É por esse motivo que a presença de partículas de aerossol pouco

absorvedoras de radiação visível torna o céu esbranquiçado e as nuvens apresentam cor branca.

Exercício 5.2: Prove que a função de fase do espalhamento Rayleigh é normalizada para um quando integrada em todas as orientações.

Exercício 5.3: Prove que o espalhamento Rayleigh é simétrico com relação à direção incidente, isto é, 50% do feixe é espalhado para o hemisfério/região frontal e 50% é espalhado para trás (no hemisfério oposto ao do sentido de incidência). Dica: integre a função de fase em um hemisfério, mostre que a integral não depende da orientação de incidência e que o resultado da integral é sempre igual a 1/2.

5.3.2 Espalhamento Mie

O espalhamento causado por uma partícula esférica de tamanho arbitrário foi descrito analiticamente por Mie em 1908, a partir das equações de Maxwell, deduzindo como ondas eletromagnéticas de comprimento de onda λ são perturbadas ao interagem com esferas homogêneas de raio r . É utilizado para descrever a interação das partículas de aerossol e gotas de nuvens com a radiação eletromagnética, em particular, no espectro solar.

A radiação que atinge e atravessa a partícula gera fenômenos distintos, genericamente denominados espalhamento:

- reflexão e refração: as ondas eletromagnéticas que atingem a superfície da partícula podem ser parcialmente refletidas e parcialmente refratadas. A distribuição angular da luz espalhada depende fortemente da forma (se esférica, cúbica), da composição química e das condições da superfície da partícula (homogênea ou rugosa). Na reflexão, a onda retorna ao meio com o mesmo ângulo da onda incidente com relação à normal à superfície da partícula. A refração é causada pela diferença entre os índices de refração do ar e da partícula.

- difração: desvio da direção retilínea da radiação eletromagnética ao interagir com um obstáculo (fenda ou partícula). O obstáculo atua como uma fonte de radiação. A radiação emergente, com o mesmo comprimento de onda da radiação incidente, pode interferir com esta construtivamente ou não, gerando as franjas de difração (os máximos

são devidos à interferência construtiva e os mínimos à destrutiva). A distribuição angular da radiação espalhada depende apenas da forma e tamanho da partícula. Independe de sua composição química ou índice de refração. É responsável pelo espalhamento frontal (ângulos de espalhamento próximos de zero). Portanto, é responsável pela “deformação” ou anisotropia do padrão angular de espalhamento que aumenta à medida que o tamanho da partícula aumenta.

Resumindo, os parâmetros da partícula necessários para descrever sua interação com a radiação eletromagnética são:

a) $n(\lambda, s') = n_r(\lambda, s') - in_i(\lambda, s')$, que é o índice de refração complexo da partícula. Se $n_i \neq 0$ (parte imaginária) significa que a partícula também absorve radiação.

b) forma, considerada esférica na Teoria Mie.

c) tamanho, através do parâmetro de tamanho $x = 2\pi r/\lambda$, razão entre o perímetro da partícula de raio r e o comprimento de onda λ da radiação incidente.

Então, para partículas de mesmo tamanho e índice de refração:

$$\beta(\lambda, s') = \sigma(\lambda, s')N(s') = [\sigma_e(\lambda, s') + \sigma_a(\lambda, s')]N(s') \quad (5.22)$$

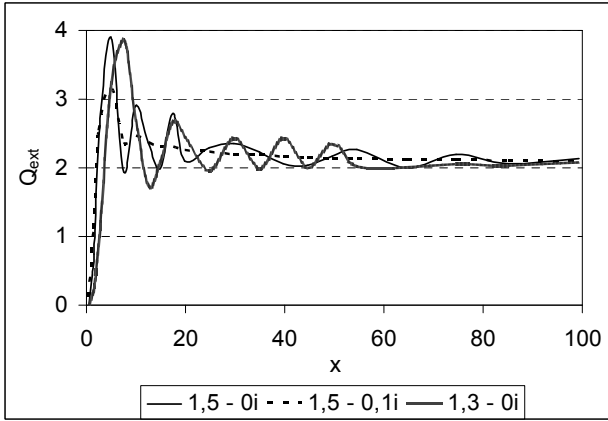
onde $\beta(\lambda, s')$ é o coeficiente linear de extinção (m^{-1}) à posição s' do caminho óptico; $\sigma(\lambda, s')$ é a seção de choque eficaz de extinção (m^2); $N(s')$ é a concentração numérica de partículas (m^{-3}); $\sigma_e(\lambda, s')$ é a seção eficaz de espalhamento (m^2) e $\sigma_a(\lambda, s')$ é a seção de choque eficaz de absorção (m^2):

$$\sigma_e(\lambda, s') = \pi r^2 Q_e \left(\frac{2\pi r}{\lambda}, n(\lambda, s') \right) \quad (5.23 a)$$

$$\sigma_a(\lambda, s') = \pi r^2 Q_a \left(\frac{2\pi r}{\lambda}, n(\lambda, s') \right) \quad (5.23 b)$$

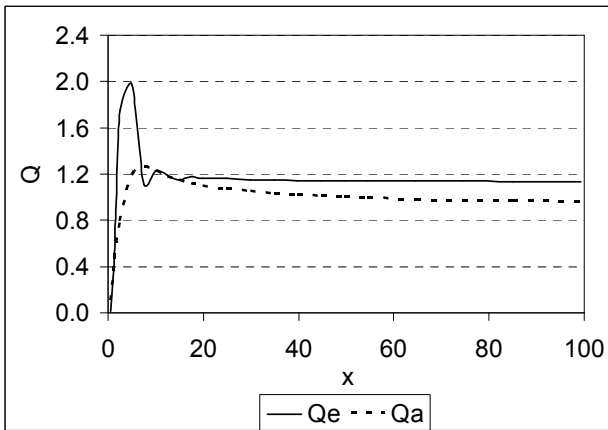
Q_e e Q_a são fatores de eficiência de espalhamento e de absorção, respectivamente. A Figura 5.9 ilustra como o fator de eficiência varia com o parâmetro de tamanho e com o índice de refração da partícula. Note que o fator de eficiência varia significativamente com o parâmetro de tamanho para baixos de x , o que significa que, para partículas muito pequenas, r menor ou da ordem de λ , a dependência espectral é alta. Ao aumentar o parâmetro de tamanho, o fator de eficiência de extinção tende a 2, ilustrando a baixa

dependência (ou seletividade) espectral para partículas muito grandes com relação ao comprimento de onda da radiação incidente, conforme discutido anteriormente.

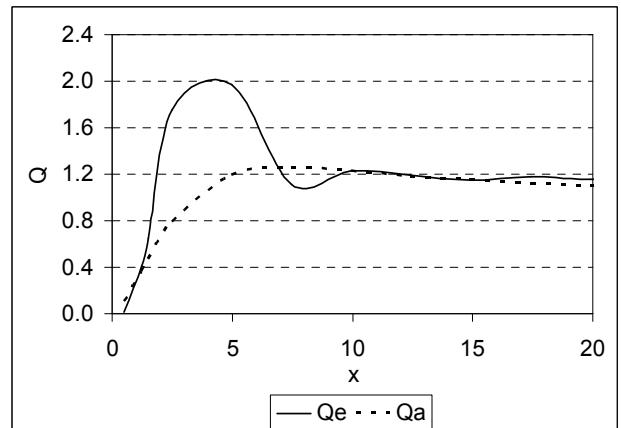


(a)

Figura 5.9 – Fator de eficiência a) de extinção em função do parâmetro de tamanho para partículas esféricas com diferentes índices de refração; b) de espalhamento e absorção para índice de refração igual a 1,5 – 0,1i; c) ampliação do gráfico anterior.



(b)



(c)

Para uma população polidispersa de partículas (diversos tamanhos):

$$N(s') = \int_0^{\infty} n_p(r, s') dr \quad (5.24)$$

onde $n_p(r, s')$ é o número de partículas de raio r por unidade de volume de ar, por intervalo de tamanho (unidades: $N(s')$ em m^{-3} ; r em μm e $n_p(r, s')$ em $m^{-3}\mu m^{-1}$) e representa a função de distribuição de tamanho.

E finalmente, a profundidade óptica de extinção das partículas é determinada a partir da integral:

$$\tau(\lambda, z') = \int_{\infty}^{z'} \beta(\lambda, z'') dz'' \quad (5.25)$$

Como as partículas de aerossol podem além de espalhar, absorver radiação, dependendo do seu índice de refração, torna-se necessário definir um parâmetro que quantifique quanto da radiação atenuada ou extinta devido ao aerossol sofreu espalhamento, isto é, a fração da radiação que foi atenuada por espalhamento ao interagir com as partículas de aerossol. Esse parâmetro é denominado albedo simples e é definido como:

$$\omega_0(\lambda, z') = \frac{\beta_e(\lambda, z')}{\beta_e(\lambda, z') + \beta_a(\lambda, z')} = \frac{\beta_e(\lambda, z')}{\beta(\lambda, z')} \quad (5.26)$$

Pela definição, na ausência de absorção, $\omega_0(\lambda, z') = 1$, isto é o feixe de radiação foi atenuado apenas por eventos de espalhamento. É óbvio que neste caso, então, a parte imaginária do índice de refração das partículas de aerossol nesse comprimento de onda é nula.

Devido à anisotropia da distribuição angular do espalhamento (função de fase), a descrição matemática da função de fase é bastante complexa. Em geral, nos modelos numéricos computacionais que requerem muita precisão, a função de fase é decomposta em funções polinomiais do ângulo de espalhamento, por exemplo, utilizando-se os polinômios de Legendre P_l :

$$P(\cos \Theta) = \sum_{l=0}^{2N-1} (2l+1) \chi_l P_l(\cos \Theta) \quad (5.27)$$

onde o coeficiente de ordem j da expansão é obtido como:

$$\chi_j = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 P_j(\cos \Theta) P(\cos \Theta) d(\cos \Theta) \quad (5.28)$$

Quanto maior o tamanho da partícula, mais complexa é a função de fase, e por isso maior será o número $2N$ de termos da série. Dependendo da complexidade, mais de cem termos podem ser necessários e quanto maior o número de termos, maior é o custo computacional. Para minimizar tal custo, torna-se conveniente utilizar aproximações analíticas para a função de fase que dependam de um único parâmetro que represente o grau de anisotropia ou assimetria da função de fase. Voltando à expansão em Polinômios de

Legendre, o primeiro momento da expansão, comumente representado pelo símbolo g ($= \chi_1 = \langle \cos \Theta \rangle$) e denominado fator de assimetria é utilizado em tais aproximações, sendo que:

$g = 0$ para espalhamento simétrico (espalhamento Rayleigh ou molecular);

$g = 1$ para espalhamento completamente frontal

Quanto maior g , maior o tamanho da partícula com relação ao comprimento de onda λ . Uma das funções analíticas usuais para aproximar a função de fase real das partículas de aerossol com fator de assimetria g é a função de fase de Henyey-Greenstein:

$$P_{HG}(\cos \Theta, g) = \frac{1 - g^2}{(1 + g^2 - 2g \cos \Theta)^{3/2}} \quad (5.29)$$

Conforme discutido anteriormente, o espalhamento molecular apresenta forte dependência espectral. Essa dependência diminui com o aumento do tamanho das partículas com relação ao comprimento de onda da radiação incidente. Dessa forma, a partir de valores da profundidade óptica do aerossol em diferentes comprimentos de onda, pode-se inferir o tamanho médio predominante de partículas de aerossol na atmosfera, a partir do Coeficiente de Ångström, definido como:

$$\alpha(\lambda_1, \lambda_2) = \frac{-\ln[\tau(\lambda_1)/\tau(\lambda_2)]}{\ln(\lambda_1/\lambda_2)} \quad (5.30)$$

Quanto maior α , maior a dependência espectral e por isso menor é o tamanho predominante das partículas, $\alpha \sim 2$ indica predominância de partículas de aerossol da moda fina (aquela com raio menor que $2\mu\text{m}$), $\alpha \sim 0$, indica predominância de partículas da moda grossa. Para a grande parte de tipos de aerossol atmosférico, $1 < \alpha < 2$.

Exercício 5.4: Qual o valor de α no limite de espalhamento Rayleigh?

5.4 O papel das nuvens

As nuvens, que cobrem em média da ordem de 40 a 60% da superfície da Terra, refletem, absorvem e transmitem radiação solar e terrestre, além de também emitir radiação terrestre. As nuvens baixas refletem significativamente a radiação solar enquanto que as nuvens mais altas tendem a reduzir a radiação de onda longa emitida para o espaço, visto que elas absorvem a radiação terrestre e re-emitem à sua temperatura. As nuvens, portanto, desempenham um papel significativo sobre a temperatura do planeta. A reflexão de

radiação solar contribui para resfriar o planeta, visto que menos radiação atinge a superfície da Terra e o aprisionamento de radiação terrestre tende a aquecer o planeta. As gotas de nuvens quentes, ou que contêm água líquida podem ser consideradas esféricas e suas propriedades ópticas podem ser derivadas a partir da teoria Mie. Como o parâmetro de tamanho neste caso é grande, isto é, o tamanho das gotas das nuvens é muito maior que o comprimento de onda no espectro solar, o espalhamento é não seletivo espectralmente nessa região (vide Figura 5.9). Além disso, a eficiência de espalhamento é alta. Como a água em estado líquido não absorve radiação no visível, visto que a parte imaginária do seu índice de refração é muito pequena, as nuvens praticamente não absorvem radiação nessa região espectral. Os modelos incorporam o efeito das nuvens nos processos radiativos da atmosfera a partir de parametrizações envolvendo algumas de suas propriedades. Uma das parametrizações mais simples envolve o conteúdo de água líquida, w , o conteúdo integrado de água líquida, LWP (do inglês, *liquid water path*), e o raio efetivo, r_{eff} , conforme as definições (Liou, 2002):

$$w = \frac{4\pi}{3} \rho \int r^3 n_g(r) dr \quad (5.31)$$

onde ρ é a densidade da água líquida e $n_g(r)$ é a distribuição numérica de gotas (análogo a n_p da equação 5.24).

$$LWP = \int_{base}^{topo} w(z) dz \quad (5.32)$$

$$r_{eff} = \frac{\int r^3 n_g(r) dr}{\int r^2 n_g(r) dr} \quad (5.33)$$

Das equações 5.22, 5.23 e 5.25, pode-se reescrever a profundidade óptica como:

$$\tau_{nuvem}(\lambda, z') = \int_{base}^{topo} \int \pi r^2 Q \left(\frac{2\pi r}{\lambda}, n(\lambda, z'') \right) n_g(r, z'') dr dz'' = \Delta z \int Q \pi r^2 n_g(r) dr$$

Com as definições acima e o valor assintótico de Q para partículas muito grandes, $Q \sim 2$ (Figura 5.9), a profundidade óptica da nuvem é parametrizada como:

$$\tau_{nuvem} = \frac{3}{2\rho} \frac{LWP}{r_{eff}} \quad (5.34)$$

Portanto, por essa aproximação, a profundidade óptica da nuvem aumenta com a quantidade total de água líquida presente na nuvem e diminui com o aumento do seu raio efetivo.

A partir do infravermelho próximo, por outro lado, a absorção torna-se importante devido ao aumento dos coeficientes de absorção da água tanto na fase líquida quanto na forma de vapor. Em média, sobre o espectro solar, as nuvens refletem 74%, absorvem 10%, e transmitem 16% da radiação solar total incidente.

Na janela atmosférica do infravermelho (8,5 a 12,5 μm), como o tamanho das gotas de nuvens é da mesma ordem de magnitude do comprimento de onda, pode-se utilizar a teoria Mie para descrever suas propriedades ópticas. Na ausência de espalhamento, a emissividade espectral das nuvens pode ser aproximada como (Chylek et al., 1992):

$$\varepsilon(\lambda) = 1 - e^{-\beta_a(\lambda)\Delta z} \quad (5.35)$$

onde $\beta_a(\lambda)$ é o coeficiente linear de absorção da nuvem e Δz é a sua espessura geométrica. De 5.13 ou 5.22 e 5.23b, tem-se:

$$\beta_a(\lambda) = \pi \int r^2 Q_a \left(\frac{2\pi r}{\lambda}, n(\lambda) \right) n_g(r) dr \quad (5.36)$$

Da Figura 5.9c, o fator de eficiência de absorção Q_a pode ser escrito como uma função linear de r , para partículas com parâmetro de tamanho entre 0 e 5 (isto é, gotas pequenas):

$$Q_a = a_1 r \quad (5.37)$$

Com essa aproximação e a equação 5.31, obtém-se:

$$\beta_a = \frac{3a_1}{4\rho} w \quad (5.38)$$

Para gotas grandes, Q_a tende assintoticamente à unidade (Figura 5.9b), isto é:

$$Q_a = a_0 \quad (5.39)$$

onde a_0 é uma constante próxima a 1. Com essa aproximação e as equações 5.31 e 5.33, obtém-se:

$$\beta_a = \frac{3a_0}{4\rho} \frac{w}{r_{eff}} \quad (5.40)$$

Dessa forma, quanto mais espessa a nuvem, quanto maior o seu conteúdo de água líquida e quanto menor seu raio efetivo, melhor será a aproximação de corpo negro.

As nuvens cirrus, constituídas por cristais de gelo de várias formas como hexagonal, colunas, impõem maiores dificuldades na obtenção de modelos matemáticos que descrevam suas propriedades ópticas, visto que exigem tratamento matemático que descrevam a interação de radiação com partículas não esféricas.

Como as nuvens não são homogêneas e sua cobertura pode ser parcial, apresentando alta variabilidade espacial e temporal, o estudo de seus efeitos sobre a meteorologia e o clima é bastante complexo. Um exemplo simples observado localmente é que a reflexão pelas laterais de nuvens cumulus pode levar a valores de irradiância, que atinge a superfície, maiores que em condições de atmosfera limpa, em alguns instantes. Vale lembrar também, que além do papel sobre o balanço de radiação do sistema Terra-atmosfera, as nuvens produzem vários fenômenos ópticos, tais como os arco-íris e halos, por espalharem radiação solar.

Exercício 5.5: Ao nível do mar, o índice de refração do ar é aproximadamente 1,000292 para $\lambda = 0,3\mu\text{m}$. Determine o índice de refração a 10 km de altura, para esse comprimento de onda, sabendo que:

$$\delta(z) = \frac{M}{N_0} N(z)$$

onde:

$M = 28,97 \text{ g/mol}$ (peso molecular do ar)

$N_0 = 6,02295 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (número de Avogrado)

$N(z = 0) = 25,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

$N(z = 10 \text{ km}) = 8,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

Em termos práticos: $(n - 1)_{\text{ar}} = \text{constante} \times \delta$